



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***“Estado del arte en la tecnología de pirólisis rápida de biomasa para la
producción de biocombustibles”***

Tesis

Para obtener el título de:

Ingeniero Químico

Presenta:

Arturo Aspiazu Méndez



México D.F

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado

Presidente: **Carlos Guzmán de las Casas**

Vocal: **José Antonio Ortiz Ramírez**

Secretario: **Joaquín Rodríguez Torreblanca**

1er Suplente: **Martín Rivera Toledo.**

2do Suplente: **Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza**

Sitio donde se desarrolló el tema: Torre de Ingeniería, Piso 5, ala sur, C.U. UNAM.

Asesor del tema:

José Antonio Ortiz Ramírez.

Sustentante:

Arturo Aspiazu Méndez

Dedicatoria y Agradecimientos

A mis padres y a mi hermana,

*Quienes me brindaron su apoyo en los buenos y en los malos momentos,
orientaron mis esfuerzos y creyeron en mí.*

A la memoria de todos mis abuelos,

Quienes con el sudor de la frente dejaron marca en este mundo.

A todos amigos,

*Por todos los momentos de felicidad, diversión, tristezas, derrotas y
triunfos que compartimos juntos.*

A todos mis compañeros de clase,

*Con quienes trabajé, estudié y aprendí. También por hacerme enojar y
reír al mismo tiempo.*

A mis maestros y a todos los maestros,

*Elementos fundamentales de mi transformación como persona,
orgullosos debemos de estar de ellos, su trabajo y dedicación.*

A la UNAM,

*Por formarme como una persona libre de pensamiento. Siempre estaré en
deuda con ella y defenderé su honor. Porque me enseñó que debo
esforzarme en ser mejor persona y a ser honesto conmigo mismo. Por
enseñarme a valorar y respetar el esfuerzo de los demás, a abrir mi
pensamiento para poder así escuchar nuevas ideas. Gracias por todo lo
que eres y por todo lo que representas.*

Índice

Objetivos.....	7
Resumen Ejecutivo	7
Introducción.....	7
1.1 Generaciones de los biocombustibles:.....	9
Capítulo 1:	11
Capítulo 1: Panorama general de los procesos Térmicos para la conversión de Biomasa	12
1.1 Combustión.....	12
1.2 Gasificación.....	12
1.3 Pirólisis	12
Capítulo 2:	14
Capítulo 2: Investigación e Instalaciones Industriales a nivel mundial	15
2.1 Universidades e Institutos de Investigación.	15
2.2 Empresas.....	17
Capítulo 3:	20
Capítulo 3: Principios de la pirolisis rápida y productos obtenidos.....	21
3.1 Principios de la Pirólisis:.....	22
3.2 Reacción de pirolisis de biomasa (vegetal) y estados de agregación de la materia.	24
3.3 Ablación.....	25
3.5 Propiedades del líquido pirolítico	25
3.6 Naturaleza química del líquido pirolítico	26
En las tablas 3.4, 3.5 y 3.6, se enlistan las propiedades de otros tipos de fuentes de biomasa, como paja, algas y pasto.	29
3.7 Celulosa, hemicelulosa y lignina.....	29
3.11 Líquido pirolítico y crudos de petróleo Mexicanos.....	33
3.12 Calor de combustión de los combustibles.....	34
Capítulo 4:	36
Capítulo 4: Descripción general de los procesos y reactores para la pirolisis rápida.	37
4.1 Reactores de Pirólisis Rápida:.....	37
4.2 Reactores de lecho fluidizado Burbujeante (RLFB).....	37
4.3 Reactores de lecho Circulante y Transportado (CFB).....	40

4.4 Reactores de cono Giratorio.....	42
4.5 Pirólisis ablativa	43
4.6 Otros sistemas reaccionantes.....	46
4.6.1 Flujo de Arrastre:.....	46
4.6.2 Pirólisis al vacío:.....	47
4.6.3 Reactores de Tornillo giratorio:.....	47
4.6.4 Reactores de Pirólisis Rápida de Lecho Fijo:.....	48
4.6.5 Pirólisis con microondas:.....	48
4.6.6 Hidropirólisis:.....	48
4.7 Transferencia de calor en la pirólisis rápida:.....	49
4.8 Eliminación del Carbón Vegetal:	50
4.9 Recolección de Líquidos:	50
4.10 Productos Secundarios:	51
4.11 Líquido Pirólitico “Biocrudo”.....	51
4.12 Características del Líquido Pirolítico:.....	55
Capítulo 5:	60
Capítulo 5: Refinación del líquido Pirolítico.....	61
5.1 Hidroprocesamiento Moderado.....	62
5.2 Segunda etapa de refinación.....	62
5.3 Refinación física del líquido pirolítico:	64
5.4 Filtración:.....	64
5.5 Solventes:.....	65
5.6 Emulsiones:.....	65
5.7 Refinación catalítica del líquido pirolítico:.....	65
5.7.1 Ceniza natural en la biomasa:.....	65
5.7.2 Refinación para la producción de biocombustibles:	66
5.7.3 Hidrotratamiento:.....	68
5.7.4 Desintegración con Zeolita:	71
5.7.6 Acoplamiento cerrado para la refinación con vapor:	75
5.7.7 Refinación con vapor sin acoplamiento a partir de la volatilización del Líquido Pirolítico:	76
5.7.8 Líquido sin acoplamiento para la Refinación:	76
5.8 Otros métodos para la refinación química del Líquido Pirolítico:.....	76
5.9 Procesamiento en fase acuosa:.....	77

5.10	<i>Desintegración moderada:</i>	78
5.11	<i>Esterificación:</i>	78
5.12	<i>Hidrógeno:</i>	78
5.13	<i>Gasificación para la síntesis de combustibles:</i>	81
5.14	<i>Modelos para el Líquido Pirolítico:</i>	82
5.15	<i>Diagrama de refinación Dynamotive</i>	82
5.16	<i>Coprocesamiento</i>	84
<i>Capítulo 6:</i>		86
<i>Capítulo 6: Seguridad, Salud y medio ambiente</i>		87
6.1	<i>Certificación y Auditorías</i>	87
	<i>Siglas:</i>	88
6.2	<i>Pruebas de Laboratorio</i>	88
6.3	<i>Impacto General</i>	90
6.4	<i>Agricultura Urbana</i>	91
6.5	<i>Disponibilidad de biomasa</i>	91
<i>Capítulo 7:</i>		93
<i>Capítulo 7: Aplicaciones del Líquido Pirolítico</i>		94
7.1	<i>Plantas descentralizadas</i>	94
7.1	<i>Co-combustión:</i>	98
7.2	<i>Biorefinería:</i>	99
7.3	<i>Aplicaciones y demostraciones comerciales:</i>	102
7.3.1	<i>Ensyn</i>	102
7.3.2	<i>Dynamotive</i>	104
7.3.3	<i>Pirólisis móvil:</i>	106
7.3.4	<i>Demostraciones de coprocesamiento</i>	107
<i>Capítulo 8 :</i>		109
<i>Capítulo 8 : Costos de Producción de Líquido Pirolítico</i>		110
8.1	<i>Costo de capital de una planta de Pirólisis Rápida</i>	110
8.2	<i>Costos de Producción</i>	111
<i>Capítulo 9 :</i>		114
<i>Capítulo 9 : Conclusiones</i>		115
<i>Apéndice y bibliografía.</i>		118

Objetivos

- Documentar las características principales de la tecnología de pirólisis rápida.
- Analizar la información disponible para formular una hipótesis sobre el futuro de la pirólisis rápida en el mercado.
- Identificar debilidades, fortalezas y oportunidades.

Resumen Ejecutivo

La producción del líquido pirolítico se lleva a cabo por medio de un proceso térmico llamado **"Pirólisis Rápida"** y las características principales son:

- Temperatura de reacción=500 °C.
- Presión atmosférica.
- Tiempo de reacción = Dos segundos (máximo). Tiempos de residencia en el reactor de 1 a 2 segundos.
- Materia Prima = Biomasa lignocelulósica (origen vegetal).
- Tecnología análoga a la utilizada en los procesos de refinación de petróleo.

Los productos de la refinación del líquido pirolítico son gasolina, diesel y otros productos químicos. Esta tecnología posee ventajas comerciales únicas y promete ser una fuente competitiva de energía sustentable.

Introducción

Este trabajo es una investigación bibliográfica acerca de los avances en el área de investigación y aplicación de la tecnología conocida como **"Pirólisis Rápida"** (Fast Pyrolysis) de biomasa, principalmente para la producción de líquido pirolítico. La refinación de este líquido permite producir otros combustibles, como gasolina, diesel y una gran variedad de productos químicos.

El líquido pirolítico es el producto de la **"Pirólisis Rápida"**, también es llamado bio-crudo (bio-oil). Este término es muy común y surgió debido a que a primera vista este líquido puede confundirse con el crudo de petróleo por su viscosidad y su color. El término bio-crudo no es acertado, debido a que desde un principio las propiedades físicas y químicas del petróleo no son similares, pero los productos derivados son los mismos en muchos casos. La gasolina es un

ejemplo de los productos que se puede obtener con esta tecnología.
(“Grassoline” es el término coloquial empleado para referirse a la gasolina derivada de la pirólisis rápida.)

El líquido pirolítico es considerado como un sustituto potencial del petróleo, tema que se discute más adelante en este trabajo. [1]

La biomasa posee la cualidad de ser transformada en formas de energía más valiosas a través de procesos térmicos, biológicos, mecánicos y/o físicos. Los procesos biológicos generalmente son selectivos, a pesar de que se obtienen buenos rendimientos la gama de productos es reducida. Los productos obtenidos por medio de procesos térmicos donde se utilizan catalizadores inorgánicos tienen tiempos de reacción muy cortos y son usados generalmente para incrementar la su calidad, estos productos son muy complejos y variados, diferenciándose de los productos de procesos orgánicos.

La pirólisis ha sido utilizada durante miles de años para la producción de carbón vegetal, pero el interés en la “pirólisis rápida” no tiene más de 30 años, aproximadamente desde 1980. Las principales características de la pirólisis rápida son: ausencia de oxígeno, una temperatura moderada de 500 °C y tiempos de reacción cortos, aproximadamente dos segundos, el producto principal es un líquido, a diferencia de la pirolisis lenta donde el producto principal es carbón vegetal [2]. Este líquido tiene una gran variedad de aplicaciones, puede ser usado directamente para ciertos propósitos o puede ser procesado para obtener más productos. Proceso del cual se discutirán los detalles en los siguientes capítulos [3,4].

El ser humano practica la producción de carbón vegetal desde hace mucho tiempo atrás, existen indicios de que en el año 1200 A.C. ya se practicaba y es posible que esta actividad sea mucho más antigua. El proceso de producción de carbón vegetal puede llegar a durar días y el único producto de interés era el combustible sólido.



Figura I.1. Fotografías de Hornos para la producción de carbón vegetal, construidos en 1870 por la Modock Consolidated Mining Company.

I.1 Generaciones de los biocombustibles:

Generación	Tabla I.1 (Generaciones de los combustibles). Características				
	Tecnología (Procesos industriales)	Biomasa (Materia Prima)	Fuentes	Productos	% Mercado
<u>1</u>	Esterificación y fermentación.	Para el consumo alimenticio humano. (Comestible)	Maíz, Caña de azúcar, soya, trigo, etc.	Biodiesel y bioetanol	95
<u>2</u>	Esterificación y fermentación.	Celulósica no destinada para el consumo alimenticio humano.	Desperdicios agrícolas y forestales, pasto, madera, etc.	Biodiesel y bioetanol	5
<u>3</u>	Esterificación y fermentación.	Celulósica no destinada para el consumo alimenticio humano.	Algas y Cianobacterias	Biodiesel y bioetanol	-
<u>4</u>	1) Ingeniería Bioquímica, Metabólica y Genética. 2) Hidroprocesamiento o similar a procesos petroquímicos.	Celulósica no destinada para el consumo alimenticio humano.	Pasto, madera, algas, desperdicios agrícolas, hojas, pulpa, etc.	Biogasolina, biodiesel, bioetanol, turbosina, precursores químicos, olefinas, etc.	-

En la tabla I.1 se describe como se han clasificado a los biocombustibles por generaciones, todas estas son consideradas como tecnologías de emisión neutra de Carbono. La principal característica de la primera generación es que la materia prima proviene de fuentes de biomasa que compiten con la industria alimentaria, esta tecnología domina casi en su totalidad el mercado actual de los biocombustibles, además de que ha dado origen a controversias, discusiones y protestas. Estas discordias dieron como resultado el impulso de los biocombustibles de segunda y tercera generación. Los procesos no cambiaron, el cambio se dio en la fuente de la materia prima. Dejando atrás la biomasa de origen vegetal para el consumo humano. La cuarta generación presenta cambios en los procesos industriales y en los productos finales, esto se debe a que existen procesos de refinación. Las primeras tres primeras generaciones se ven limitadas en este aspecto porque después de la esterificación o la fermentación le siguen los procesos de separación, siendo estos la etapa final. Los productos de la pirólisis rápida se consideran como biocombustibles de cuarta generación, a pesar de que no tiene presencia en el

mercado actual (2013), en el futuro será una de las tecnologías más competitivas. En el 2012, la producción de biocombustibles fue de 27.8 mil millones de galones, tres cuartas partes de este total fueron de bioetanol y una cuarta parte se compone de biodiesel.

El carbón o carbón mineral es una roca sedimentaria de color negro, muy rica en carbono y con cantidades variables de otros elementos, principalmente hidrógeno, azufre, oxígeno y nitrógeno, utilizada como combustible fósil. La mayor parte del carbón se formó durante el período Carbonífero (hace 359 a 299 millones de años). Es un recurso no renovable.

El carbón vegetal es un material combustible sólido, frágil y poroso con un alto contenido en carbono (del orden del 80%). Se produce por el calentamiento de madera y residuos vegetales, hasta temperaturas que oscilan entre 400 y 700 °C, en ausencia de aire.

Capítulo 1:

Panorama general de los procesos Térmicos para la conversión de Biomasa

Capítulo 1: Panorama general de los procesos Térmicos para la conversión de Biomasa

Los tres procesos térmicos principales para la conversión de biomasa en productos energéticamente más valiosos son:

- a) Combustión
- b) Gasificación
- c) Pirólisis

1.1 Combustión

La combustión es un proceso que se encuentra dentro de un mercado muy estable. Existen unidades operando en todos los países del mundo, sobre todo en los países que llevan a cabo esfuerzos para resolver problemas medioambientales, sin importar si son países desarrollados o en vías de desarrollo.

1.2 Gasificación

La gasificación ha tenido problemas para poder colocarse firmemente en los mercados, a pesar de que ha demostrado que se trata de un proceso rentable, existen pocas unidades operando. Esto no detiene a los entusiastas que creen firmemente en el potencial de esta tecnología.

1.3 Pirólisis

El proceso de pirólisis no es nuevo, pero una de sus variantes, es decir, la pirólisis rápida de biomasa de origen vegetal, es la tecnología emergente que promete tener una buena inserción en los mercados. Este proceso tiene la finalidad de producir combustibles, calor, energía eléctrica y/o productos químicos. Se creó que del estudio de este proceso se pueden derivar una gran cantidad de soluciones a corto y a largo plazo de problemas relacionados con la contaminación del medio ambiente.

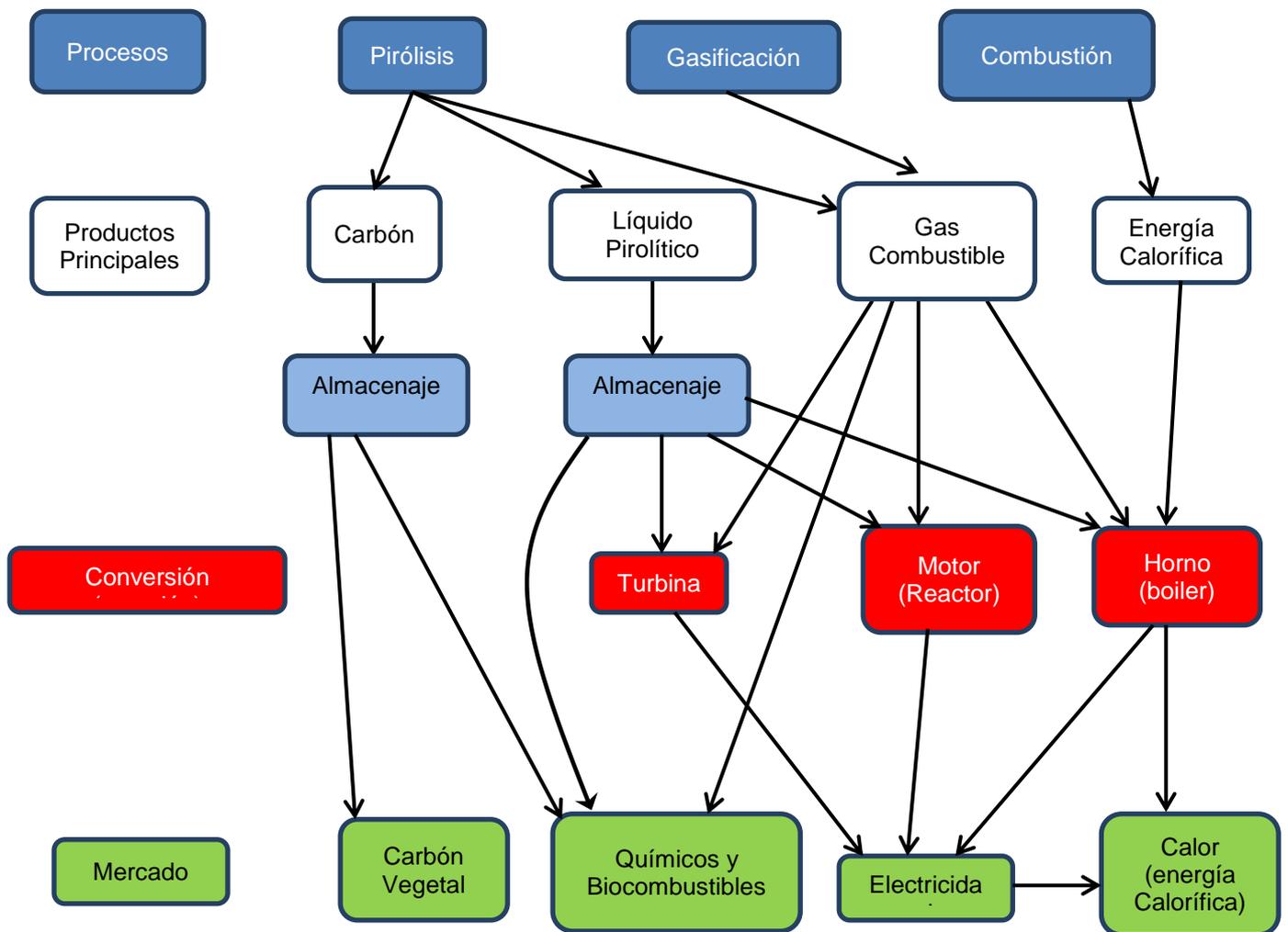


Figura 1.1 Procesos Térmicos y Productos

El diagrama de la figura 1.1 es el resumen de a donde se pueden dirigir cada uno de los productos de los procesos térmicos de conversión de biomasa.

Capítulo 2:

Investigación e Instalaciones Industriales a nivel mundial

Capítulo 2: Investigación e Instalaciones Industriales a nivel mundial

La actividad relacionada con la pirolisis rápida a nivel industrial y en los laboratorios está creciendo considerablemente. La mayor parte de los reactores innovadores han sido desarrollados por instituciones académicas, pero a pesar de los avances se aprecia un falta de cooperación entre los entusiastas porque se encuentran muchos trabajos repetidos, por lo tanto salen a la luz críticas que señalan que se desperdicia dinero y esfuerzo al no encontrar nuevo material en las publicaciones.

Los desarrollos que tienen como objetivo producir líquidos de dos fases inmiscibles, van a la alza. Los desarrollos que tienen como objetivo altos rendimientos de líquidos orgánicos no han incrementado, esto se debe a que es preferible la separación por fraccionamiento que tener un sistema de control muy sofisticado.

2.1 Universidades e Institutos de Investigación.

A continuación en la tabla 2.1 se describe brevemente la institución, la tecnología en la que se enfoca y su capacidad instalada. (Plantas de laboratorio)

Tecnología	Universidad	País	Producción kg/hr
Reactor Lecho Fluidizado	Adelaide	Australia	1
	Aston	Reino Unido	5
	Cirad	Francia	2
	Curtin	Australia	2
	ECN	Holanda	1
	East China U (Shangai)	China	-
	Gent U	Bélgica	0.3
	Guangzou Inst	China	10
	Harbin Institute of Techonology	China	-
	Iowa State	USA	6
	Monash U.	Australia	1
	NREL	USA	10
	PNNL	USA	1
	Shandong U.	China	-
	Shanghai Jiao Tong	China	1
	Shenyang U	China	1
	South East U.	China	1
	Texas A&M	USA	42
	TNO	Holanda	10
	U. País Vasco	España	-
Campinas	Brasil	100	
Maine	USA	0.1	

	Melbourne	Australia	0.1
	Nápoles	Italia	1
	U. Science and Technology	China	650
	Seoul	Corea del Sur	-
	Twente	Holanda	1
	Western Ontario	Canadá	-
	Zaragoza	España	-
	USDA,ARS,ERRC	USA	1
	Viginia Tech.	USA	0.1
	VTT	Finlandia	1
	VTI	Alemania	6
	Zhenjiang	China	3
	Zhengzhou U.	China	2
Reactor Cónico Fluidizado	Anhui U.	China	5
	U. País Vasco	España	-
Lecho Transportado (CFB)	CPERI	Grecia	1
	Guangzhou Inst Energy	China	-
	Birmingham	Reino Unido	-
	Nottingham	Reino Unido	-
	VTT	Finlandia	20
Pirólisis Catalítica Integrada (Cono Giratorio)	BTG	Holanda	10
	Battelle Columbus	USA	1
	PNNL	USA	1
	Technical Munich	Alemania	-
	U Massachusetts-Amhurst	USA	-
	Virginia Tech	USA	3
	TNO	Holanda	30
Reactor Ablativo Centrifugo de Vortex	Technical U.	Dinamarca	-
	Aston U.	Reino Unido	20
	Institute of Engineering Thermophysics	Ucrania	15
	Latvian State Institute	Letonia	0.15
Tornillos Giratorios (Augur or Screw)	Technical U.	Dinamarca	1.5
	Auburn	USA	1
	KIT (FZK)	Alemania	500
	Mississippi State U.	USA	2
	Michigan State U.	USA	0.5
Flujo de Arrastre Radiativo-Convectivo	Texas A&M	USA	30
	CNRS - Nancy U	Francia	-
	Dalian U. of Technology	China	-
	Institute for Wood Chemistry	Letonia	-
Microondas	Shandong UT.	China	0.05
	Academia de Ciencias China	China	-
	National Inst. Advanced Industrial Sci & Tech	Japón	0.1
	Shandong U.	China	0.1
	Technical U. Vienna	Austria	-
U. Malaysia Sarawak	Malasia	0.1	

	U. Minnesota	USA	10
	U. Mississippi	USA	-
	Nottingham	Reino Unido	-
	York	Reino Unido	-
	Washington State-Tricities	USA	1
Reactor de Lecho Fijo	Anadolu U.	Turquía	-
	U. Autónoma de Barcelona	España	-
	U. Science and Technology	China	0.5
Flujo descendente con bolas cerámicas	Shandong UT.	China	110
	U. Kentucky	USA	-
	U. Texas	USA	-
Vacío	Technical U. Compiègne	Francia	-

2.2 Empresas

En la tabla 2.2 se describe brevemente la empresa, la tecnología en la que se enfoca y su capacidad instalada. (Plantas comerciales y semi-comerciales)

Tecnología	Empresa	País	Unidades Construidas	Producción kg/hr
Reactor Lecho Fluidizado	Agritherm	Canadá	2	200
	BiomassEngineering Ltd.	Reino Unido	1	200
	Dynamotive	Canadá	4	8000
	RTI (Canadá)	Canadá	5	20
Reactor Cónico Fluidizado	Ikerlan	España	1	10
Lecho Transportado (CFB)	Ensyn	Canadá	8	4000
	Metso/UPM	Finlandia	1	400
Pirólisis Catalítica Integrada (Cono Giratorio)	BTG	Holanda	4	2000
	BioEcon y Kior	Holanda y USA	-	-
Reactor Ablativo Centrifugo de Vortex	PyTec	Alemania	2	250
Tornillos Giratorios (Augur or Screw)	Abritech	Canadá	4	2083
	Lurgi LR	Alemania	1	500
	Renewable Oil Intl	USA	4	200
Flujo de Arrastre Radiativo- Convectivo	-	-	-	-
Microondas	Carbonscape	Reino Unido y Nueva Zelanda	-	-
	Bioenergy 2020 y	Austria	1	-

	Gmbh			
Reactor de Lecho Fijo	Anhui YinengBio-energy	China	3	600
Flujo descendente con esferas (cerámica)	-	-	-	-
Vacío	Pyrovac	Canadá	1	3500

El país que sobresale a nivel industrial es Canadá, productor del 80 % de los productos de la pirólisis rápida a nivel mundial, también existen instituciones académicas Canadienses, que llevan a cabo investigaciones en este campo, pero es ampliamente superada por la investigación y el desarrollo de la industria privada. Después de Canadá el más entusiasta es China, no solo es notable el esfuerzo y el dinero que ha invertido, sino que también, es quien más ha diversificado sus recursos, están involucrados en la investigación y desarrollo de todos los tipos de reactores de pirólisis conocidos.

Estados Unidos es un país que también cuenta con instituciones académicas trabajando en pirólisis rápida, pero la dirección de estos esfuerzos no parece estar encaminada a proyectos de comercialización. Cabe mencionar que instituciones de muy alto prestigio y que comúnmente están involucrados en los desarrollos más importantes, como Harvard y el MIT, actualmente no muestran interés en este tema, a pesar de que se ha demostrado que esta tecnología tiene un gran potencial.

En América Latina, no hay evidencias de que exista un interés real en lo absoluto, son pocos trabajos los relacionados con este tema. Esta situación debería encender una alarma, porque la región no muestra signos de estar comprometida con el desarrollo de nuevas tecnologías. Todos estos esfuerzos son para que en el futuro existan alternativas para satisfacer las demandas energéticas, América Latina no debe quedarse rezagada y no apostar a una sola opción, no se trata de desplazar a los combustibles fósiles si no de integrar más opciones que agreguen valor.

Se estima que la producción mundial de líquido pirolítico es de 527 ton/día, esto representa el 0.004 % de la producción de crudo de petróleo, para que esta alcance el 1% se debe incrementar 225 veces y para que el líquido pirolítico logre reemplazar al petróleo debe incrementarse 23 mil veces. Dado el hipotético caso de que la pirólisis de biomasa sea la alternativa real y definitiva que sustituya al petróleo, esto implicaría un reto sin precedentes, además de que la tasa de producción de petróleo es mucho más alta que la de producción de líquido pirolítico. Se estima que para el año 2014 se encuentre terminada una planta de pirólisis rápida, la cual se encuentra dentro del complejo de refinación de petróleo "Tesoro Corp", Kapolei, Hawaii. Esta planta será

construida y operada por las empresas UOP y Ensyn. El plan es convertir biomasa en 22,000 gal/año de combustibles de transporte, principalmente gasolina y una pequeña cantidad de diesel. Se contempla como materia prima madera, pasto, algas, desechos agrícolas, papel, pulpa, etc. El proyecto fue financiado por el Departamento de Energía de los EEUU con \$25 millones de Dólares.

Capítulo 3:

Principios de la pirolisis rápida y productos obtenidos

Capítulo 3: Principios de la pirólisis rápida y productos obtenidos

La pirólisis es la descomposición de la biomasa a través de un proceso térmico en ausencia de oxígeno. Las condiciones para la producción de carbón vegetal, gases y líquido pirolítico son las siguientes:

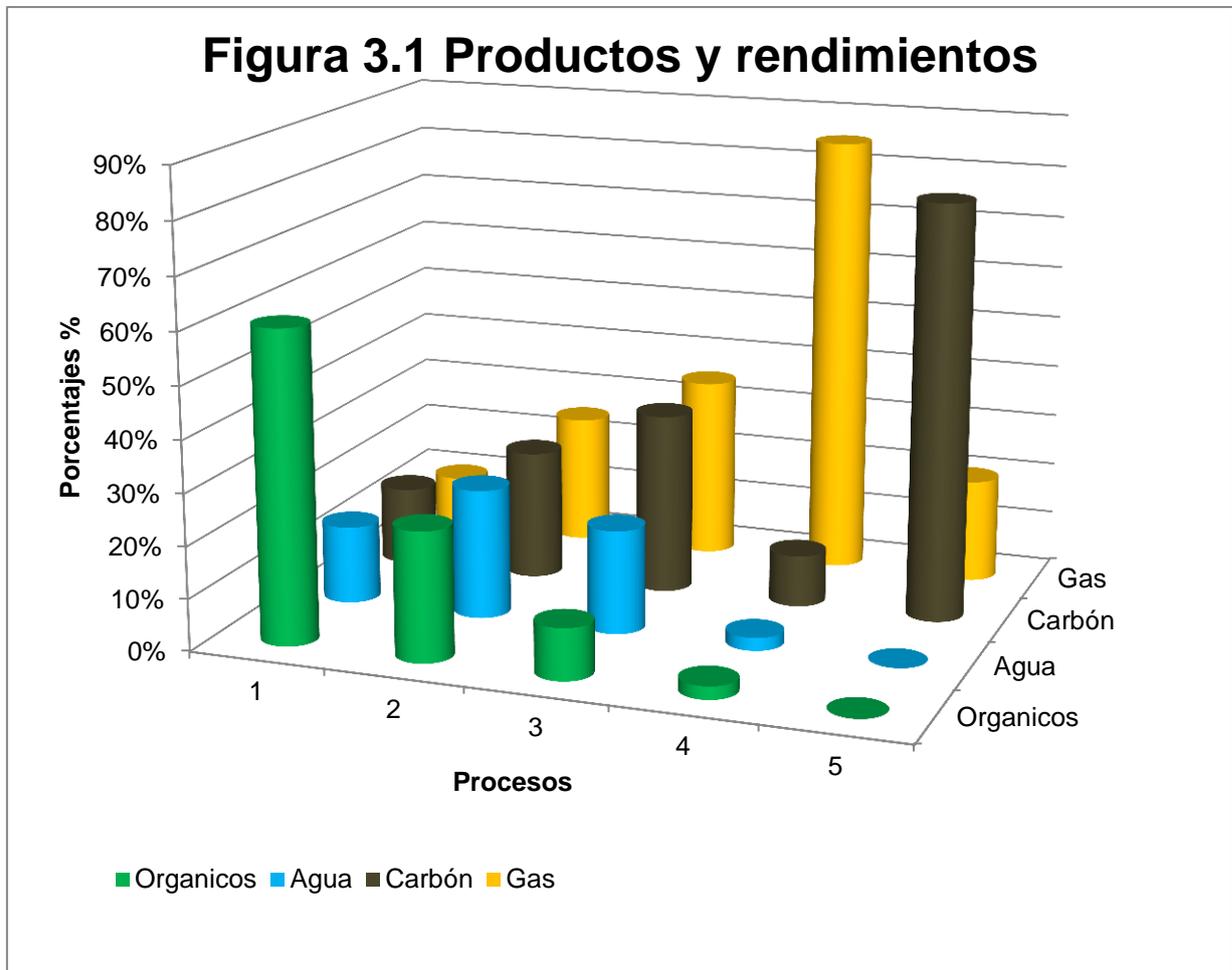
Producto	Temperatura	Tiempos de residencia de vapores
Carbón Vegetal	Baja	Largos
Gases	Alta	Largos
Líquidos	Moderada	Cortos

La tabla anterior señala que para la producción de líquido pirolítico (biocrudo) la temperatura no debe ser muy alta ni muy baja, debe de ser una temperatura óptima y el tiempo de residencia es muy corto, no excede los dos segundos. Si una de estas variables es alterada, se corre el riesgo de obtener otros productos como son el carbón vegetal o gases incondensables. La composición del producto final cambia en función de la temperatura y el tiempo de reacción. En la tabla 3.1 y en la figura 3.1 se muestra la distribución de los productos obtenidos a partir de las distintas modalidades de pirólisis, cambiando las condiciones. El líquido pirolítico es fácil de transportar, almacenar y procesar. Los productos de la refinación del líquido pirolítico son de alto valor agregado.

Tabla 3.1					
Rendimientos en % peso de los principales productos de Pirólisis					
Materia Prima :			Madera		
Modalidad	Temperatura	Tiempos de residencia	Líquido	Sólido	Gas
Rápida	500 °C	1 seg	75%	12%	13%
Intermedia	500 °C	10 - 30 seg	50 % (dos Fases)	25%	25%
Carbonización (lenta)	400 °C	1-2 días	30%	35%	35%
Gasificación	750-900 °C	1-2 días	5%	10%	85%
Torrefacción (lenta)	290 °C	10-60 min	0-5 %	80%	20%

Figura 3.1					
Proceso Pirólisis	1	2	3	4	5
	Rápida	Intermedia	Carbonización	Gasificación	Torrefacción
Orgánicos	60%	25%	10%	3%	0%

Agua	15%	25%	20%	3%	0%
Carbón	15%	25%	35%	10%	80%
Gas	10%	25%	35%	85%	20%



3.1 Principios de la Pirólisis:

En el proceso de pirólisis rápida, la biomasa que se descompone se encuentra principalmente en fase vapor, estos vapores deben ser condensados. La fase líquida tiene un aspecto muy parecido al del crudo de petróleo porque es negro y viscoso, a este líquido se le llama aceite pirolítico (Pyrolysis Oil) o biocrudo, el valor en el mercado de este líquido es aproximadamente la mitad del valor del crudo de petróleo, para obtener buenos rendimientos es necesario que la materia prima no contenga altas cantidades de ceniza.

El líquido pirolítico no es un aceite, tampoco es miscible es hidrocarburos. No es correcto referirse al líquido pirolítico como aceite, a pesar de que muchos autores lo hagan.

Las características principales del proceso para producir líquidos con pirólisis rápida son los siguientes:

- Una rápida transferencia de energía calorífica, es decir, la biomasa debe elevar su temperatura rápidamente para evitar la formación de otros productos. Para llevar a cabo exitosamente este paso la biomasa debe de ser triturada y tener un tamaño de partícula máximo de 3 mm, de este modo el área de intercambio de calor es grande, esto es importante, porque la biomasa tiene una conductividad térmica muy pequeña.
- Ausencia de oxígeno. Es necesaria una atmósfera inerte para que se lleve a cabo la reacción de pirólisis y evitar una combustión. El N_2 es ideal como medio para la reacción, pero también se puede utilizar gases de combustión como CO_2 . El objetivo es evitar explosiones en el proceso.
- 500 °C es la temperatura ideal para la producción de líquidos. Es necesario contar con controles de temperatura eficaces. El nivel de dificultad del proceso es alto, debido a que es un proceso muy rápido.
- Tiempos de residencia de los vapores menores a dos segundos, para evitar reacciones secundarias.
- Remover rápidamente los productos sólidos, como el carbón, esto se debe a que las moléculas de los vapores se pueden descomponer y formar gases incondensables.
- Condensar rápidamente los vapores de la pirólisis.

El intercambio de masa, de calor, los cambios de fase y la cinética de la reacción juegan un papel muy importante. Variables que deben ser tomadas en cuenta seriamente porque la reacción ocurre en menos de dos segundos.

La temperatura es el factor crítico, porque es el más difícil de manejar, fuera del rango de la temperatura óptima se formarían productos no deseados, para tener un mejor control de la temperatura es crucial que el tamaño de partícula de la biomasa sea muy pequeño, uno de los principios más importantes por el cual se rigen todos los reactores de lecho fluidizado.

El biocrudo o líquido pirolítico obtenido es el producto primario, un 75% en peso (en relación a la biomasa alimentada al reactor), El carbón vegetal y los gases incondensables son considerados productos secundarios. Es necesario reiterar que las variables que deben ser consideradas son la temperatura y el tiempo de residencia de los vapores, pero son igual de importantes las siguientes variables: el tipo de biomasa, la cantidad de celulosa en la biomasa, cantidad de ceniza en la biomasa, el método de separación del carbón, la cantidad de agua en la materia prima, entre otras variables.

El proceso de pirólisis rápida incluye un proceso de secado de la biomasa previo a su alimentación al reactor, esto se hace para reducir la cantidad de

agua en el producto final. Un proceso previo a la pirolisis rápida, el cual también es muy importante, es la molienda. El tamaño de partícula de la biomasa debe ser lo más pequeño posible, de esta manera se asegura que la reacción se llevará a cabo rápidamente, pero no es la única ventaja, entre menor sea el tamaño de partícula más eficiente será la separación de sólidos después de la reacción y esto a su vez es ventajoso para la condensación de los vapores porque sin sólidos es más rápido el enfriamiento.

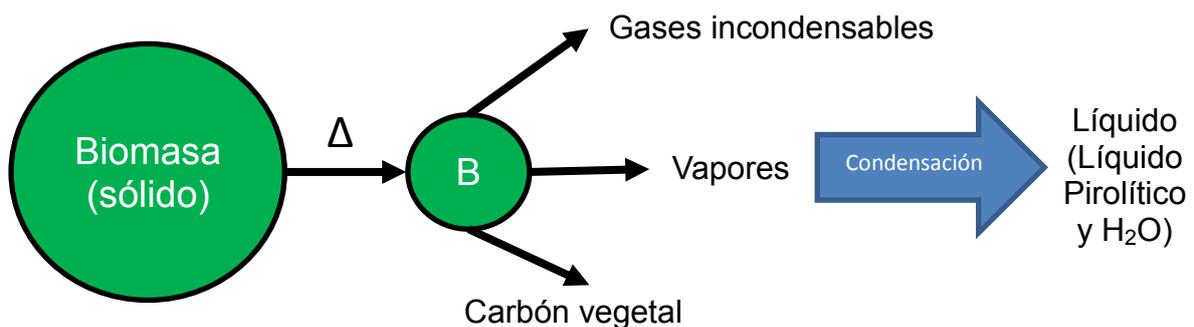
Las características deseables de la biomasa de alimentación son:

- 1) Biomasa de origen vegetal
- 2) Biomasa no comestible para el ser humano
- 3) Altas cantidades de celulosa.

A pesar de estas características, casi cualquier tipo de biomasa (vegetal) puede ser utilizada para la pirolisis rápida. Casi todo el trabajo de investigación se enfocó en gran medida en experimentos con madera, la cual muestra una gran consistencia en sus resultados, hoy en día se estudia más de 100 tipos de biomasa, desde desechos agrícolas como la paja, huesos de aceitunas, cáscara de nuez, sorgo, helechos, varios tipos de plantas herbáceas, desechos forestales como son las cortezas de los árboles, etc.

3.2 Reacción de pirolisis de biomasa (vegetal) y estados de agregación de la materia.

Figura 3.2 Reacción de pirolisis de biomasa (vegetal) y estados de agregación de la materia.



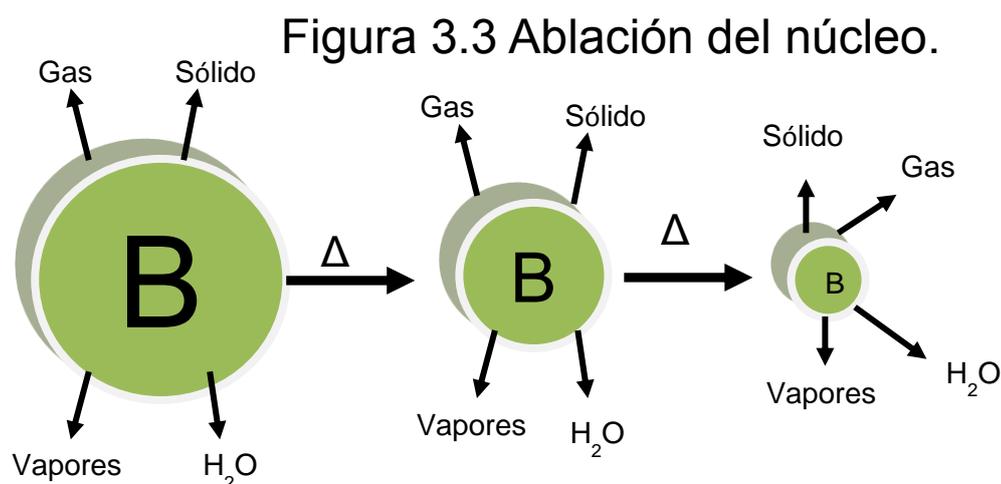
La reacción de pirolisis de biomasa de origen vegetal es una reacción de descomposición termoquímica de la materia orgánica, esta es endotérmica.

Los productos formados son gases incondensables, carbón vegetal y vapores. El producto de la condensación de los vapores es el líquido pirolítico.

3.3 Ablación

Ablación es la remoción de materia de la superficie de un objeto por medio de vaporización, desgaste, fricción u otros procesos erosivos.

La pirolisis rápida es un tipo de ablación. Se puede decir que la biomasa es un núcleo que se desgasta por fricción y procesos térmicos, de manera análoga a los modelos matemáticos de “encojimiento de núcleo” (shrinking core).



3.4 Lignocelulosa

La biomasa seca de origen vegetal es llamada lignocelulosa. Es la materia prima más abundante en el planeta para la producción de biocombustibles. Se compone principalmente de carbohidratos poliméricos, como la celulosa y la hemicelulosa, y por polímeros aromáticos como la lignina.

Sin importar cuál sea el tipo de biomasa que se utilice como materia prima, para la comercialización de los productos se debe tomar en cuenta tres etapas:

- 1) Pretratamiento de la materia prima: Recepción, almacenamiento, preparación, etc.
- 2) Conversión Primaria: Convertir los sólidos en líquido pirolítico, por medio de pirolisis rápida.
- 3) Conversión Secundaria: Procesar el líquido pirolítico para aumentar su valor comercial, convertirlo en productos como energía eléctrica, energía calorífica, biocombustibles o productos químicos.

3.5 Propiedades del líquido pirolítico

Definir las propiedades del líquido pirolítico no es tarea sencilla, debido a que la naturaleza de este material es muy compleja. A pesar de que es posible reproducir las condiciones de operación a la perfección, la naturaleza de la biomasa influye en el resultado final del producto. No solo existen diferencias en los resultados cuando no se utiliza la misma especie de planta, la técnica de cultivo también afecta la composición de la biomasa.

Es común encontrar variaciones en las propiedades físico-químicas del líquido pirolítico, porque desde un principio, no es posible tener una materia prima uniforme. Para algunas aplicaciones las variaciones no tienen consecuencias graves, pero en otros casos es indeseable que se presenten, porque dificultan la operación de los equipos.

3.6 Naturaleza química del líquido pirolítico

Después de una serie de análisis y experimentos se ha determinado que la madera se puede representar con la siguiente fórmula química: $CH_{1.4}O_{0.6}$. Lo que señala esta fórmula es que cerca del 42 % del peso de la madera es oxígeno. Cuando se lleva a cabo la reacción de pirolisis se rompen enlaces de los macropolímeros originales: Celulosa, hemicelulosa y lignina. Durante este proceso la mayor parte del oxígeno es retenido en los componentes del líquido pirolítico. Investigaciones reportan que el contenido del oxígeno en el líquido pirolítico es de 45-50 % en peso [208]. Una ecuación química aproximada que representa al líquido pirolítico es: $CH_{1.9}O_{0.7}$. La diferencia en el contenido de oxígeno de la biomasa y el líquido pirolítico radica en cuando oxígeno forma parte de los productos gaseosos.

Hasta la fecha se han identificado 300 especies químicas que componen al líquido pirolítico y se cree que existen muchas más. Identificar y cuantificar los compuestos que integran al líquido es complicado porque son moléculas con un peso molecular muy alto [209].

Existe una clasificación general que incluye cinco categorías [210]:

- 1) Hidroxialdehidos
- 2) Hidroxicetonas
- 3) Azúcares.
- 4) Ácidos carboxílicos
- 5) Fenoles.

Los compuestos fenólicos están presentes en forma de oligómeros, con un peso molecular de 900 a 2500 g/mol. Los fenoles provienen principalmente de la desintegración de la lignina. [211,212,213].

Existen distintas clasificaciones para los componentes que conforman al líquido pirolítico, a continuación se presenta otra clasificación con más amplitud [214]:

- Ácidos.
- Alcoholes
- Aldehídos
- Ésteres
- Cetonas.
- Fenoles
- Guayacoles
- Siringoles
- Azúcares.
- Furanos.
- Alquenos.
- Compuestos aromáticos.
- Compuestos nitrogenados.
- Compuestos oxigenados.

El líquido pirolítico es una mezcla muy diversa de una gran cantidad de especies químicas, la mayoría se presentan en bajas concentraciones.

El componente que presenta la mayor concentración es el agua, después le siguen la lignina, el hidroxiacetaldehído, ácido acético y fórmico, esta es la razón por la cual el pH del líquido pirolítico es de entre 2 y 3.

En la tabla 3.2 se enlistan algunas propiedades del líquido pirolítico y su composición elemental.

Tabla 3.2 Propiedades y Composición elemental del líquido pirolítico [214].				
Propiedades	Abedul	Pino	Poplar	Varios
Sólidos (% Peso)	0.06	0.03	0.045	0.01-1
pH	2.5	2.4	2.8	2.0-3.7
H ₂ O (% Peso)	18.9	17	16.8	15-30
Densidad (kg/litro)	1.25	1.24	1.2	1.2-1.3
Viscosidad, cSt @ 50°C	28	28	13.5	13-80
LHV (MJ/kg)	16.5	17.2	17.3	13-18
Ceniza (% Peso)	0.004	0.03	0.007	0.004-0.3
C (% peso)	44	45.7	48.1	32-49
H (% peso)	6.9	7	5.3	6.9-8.6
N (% peso)	0.1	0.1	0.14	0.0-0.2
S (% peso)	0	0.02	0.04	0.0-0.05
O (% peso)	49	47	46.1	44-60
Na+K (ppm)	29	22	2	5-500
Ca (ppm)	50	23	1	4-600
Mg (ppm)	12	5	0.7	N/M
Punto de inflamación (°C)	62	95	64	50-100
Punto de congelación (°C)	-24	-19	N/M	(-36) a -9

En la tabla 3.3 se compara el líquido pirolítico de distintas fuentes de biomasa.

Tabla 3.3 Composición de productos de la pirolisis rápida.		
Condiciones	Abeto Blanco	Poplar
Humedad % (Peso)	7	3.3
Tamaño máximo de partícula μm (biomasa)	1000	590
Temperatura de reacción	500	497
Tiempo de residencia	0.65	0.48
% (peso) Productos		
H ₂ O	11.6	12.2
Gases	7.8	10.8
Carbón	12.2	7.7
Líquido Pirolítico	66.5	65.7
Composición del Líquido Pirolítico % (Peso)		
Polisacáridos	3.3	2.4
Azúcares Anhidro	6.5	6.8
Aldehídos	10.1	14
Furanos	0.35	0
Cetonas	1.24	1.4
Alcoholes	2	1.2
Ácidos Carboxílicos	11	8.5
Lignina	20.6	16.2
H ₂ O (Total Arriba)	34.5	34.3

La composición del líquido pirolítico es variable. En la tabla 3.3 se puede apreciar la diferencia en los productos obtenidos cuando se comparan dos fuentes distintas de biomasa. La cantidad de celulosa, la temperatura de reacción, el tamaño de partícula de la biomasa y otros factores, son los que determinan el resultado final, esto hace imposible reportar una composición universal. En la búsqueda de tener un proceso optimizado con los mejores rendimientos, el primer paso es tener una fuente de celulosa homogénea o estándar, es decir, si la cantidad de celulosa en la alimentación cambia los resultados cambiarán. Esta es una tarea de un alto nivel de dificultad pero no es imposible.

Tabla 3.4 Líquido Pirolítico [229]		
Propiedades	Paja (trigo)	Algas
H ₂ O (% peso)	25.7	26.6
HHV (MJ/kg) (bh)	17.6	18.9
HHV (MJ/kg) (bs)	23.7	25.7
pH	3.8	4.3
Densidad @ 40°C (g/ml)	1.15	0.98
Composición elemental (% peso) bs		

C	56.9	59.5
H	5.9	7.2
O	35.2	28
N	1.7	4
S	0.15	0.77
Cl	0.17	0.64
H/C	0.1	0.12
O/C	0.62	0.48

% peso bs	Pasto (switchgrass)	Alfalfa (brote)	Alfalfa (plena flor)	Eucalipto Grandis
C	47.47	53.88	56.84	44.4
H	6.96	8.47	7.86	9.1
N	0.36	4.59	3.73	0
S	-	0.05	0.07	0
O	45.19	32.73	31.3	46.5
Ceniza	0.01	0.28	0.3	0

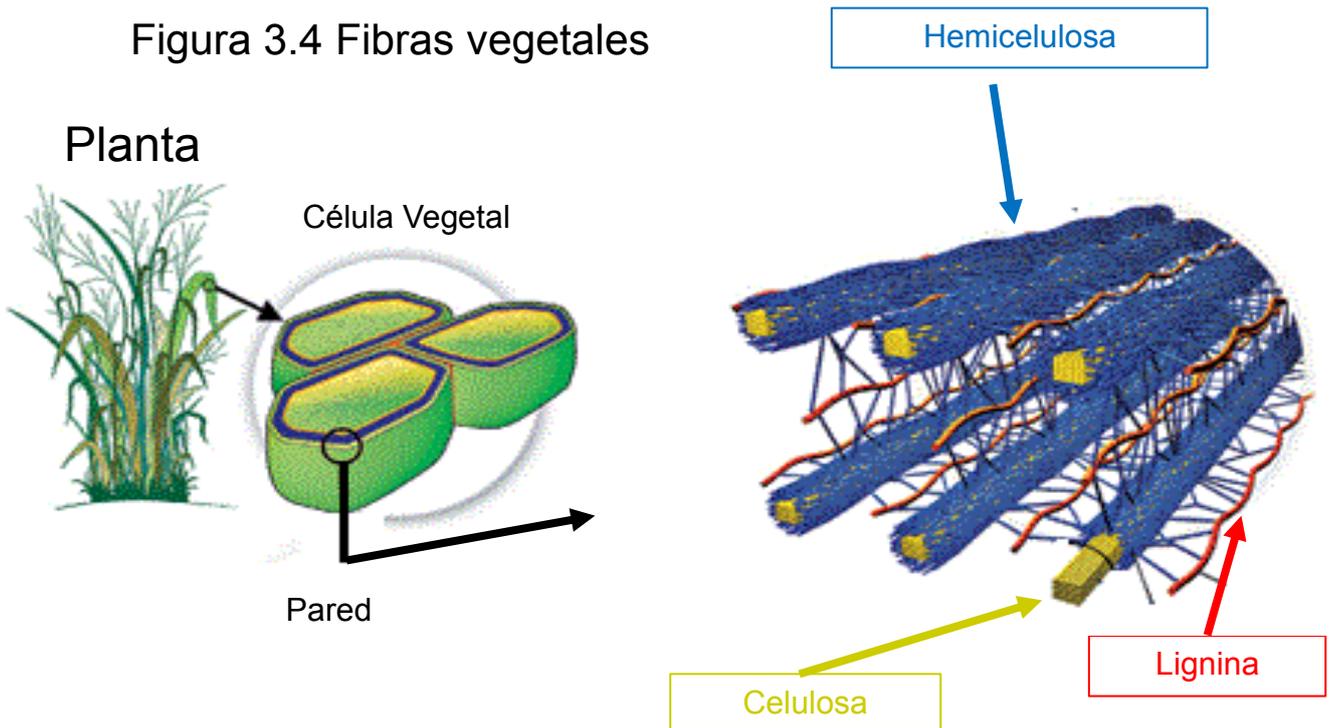
- Base húmeda: bh
- Base seca: bs

Propiedad	Método ASTM	Guayule completo	Bagazo de Guayule
Análisis Elemental en base seca			
C	D5291	69.93	69.97
H	D5291	8.54	7.96
N	D5291	2.92	0.82
S	D4294	0.2	0.07
O	D5291	19.31	21.38
H ₂ O %	Karl-Fisher	2.11	1.44
HHV (KJ/Kg)		30428	30508
Densidad (g/ml)	D4052	1.0904	1.1382
Flashpoint (°C)	D93B	>120	>120
Viscosidad @ 60°C (cSt)	ASTM D445	2472.7	510.3

En las tablas 3.4, 3.5 y 3.6, se enlistan las propiedades de otros tipos de fuentes de biomasa, como paja, algas y pasto.

3.7 Celulosa, hemicelulosa y lignina.

Figura 3.4 Fibras vegetales



El objetivo de la pirolisis rápida es descomponer los polímeros presentes en las paredes de las células vegetales: Celulosa, hemicelulosa y lignina

3.8 Celulosa

La celulosa es un biopolímero compuesto exclusivamente de moléculas de β -glucosa (desde cientos hasta varios miles de unidades). La celulosa es la biomolécula orgánica más abundante ya que forma la mayor parte de la biomasa terrestre.

La celulosa se forma por la unión de moléculas de β -glucopiranososa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico. Al hidrolizarse totalmente se obtiene glucosa. La celulosa es una larga cadena polimérica de peso molecular variable, con fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, con un valor mínimo de $n = 200$.

La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en agua, y originando fibras compactas que constituyen Pared celular de las células vegetales. También tiene dos paredes celulares: La pared celular vegetal se construye de diversos materiales dependiendo de la clase de organismo. En los árboles, la pared celular se compone sobre todo de un polímero de carbohidrato denominado celulosa, un polisacárido, y puede actuar también como almacén de carbohidratos para la célula. En las bacterias, la pared celular se compone de peptidoglicano. Entre las archaea se presentan paredes celulares con distintas composiciones químicas, incluyendo capas S

de glicoproteínas, pseudopeptidoglicano o polisacáridos. Los hongos presentan paredes celulares de quitina, y las algas tienen típicamente paredes construidas de glicoproteínas y polisacáridos. No obstante, algunas especies de algas pueden presentar una pared celular compuesta por dióxido de silicio. A menudo se presentan otras moléculas accesorias integradas en la pared celular. La celulosa es un polisacárido estructural en las plantas ya que forma parte de los tejidos de sostén. La pared de una célula vegetal joven contiene aproximadamente un 40% de celulosa; la madera un 50 %, mientras que el ejemplo más puro de celulosa es el algodón con un porcentaje mayor al 90%

Figura 3.5 Celulosa



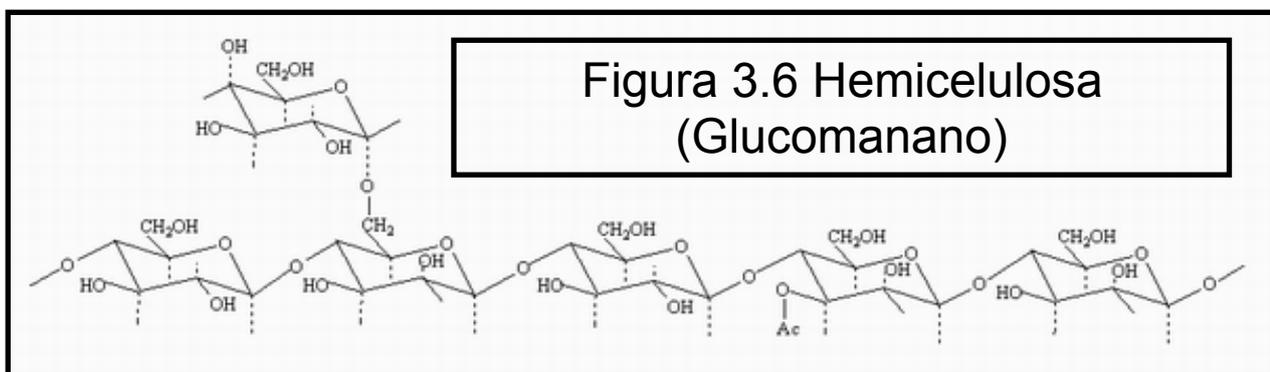
3.9 Hemicelulosa

Las hemicelulosas son heteropolisacáridos (polisacárido compuesto por más de un tipo de monómero), formado, en este caso un tanto especial, por un conjunto heterogéneo de polisacáridos, a su vez formados por un solo tipo de monosacáridos unidos por enlaces β (1-4)(fundamentalmente xilosa, arabinosa, galactosa, manosa, glucosa y ácido glucurónico) , que forman una cadena lineal ramificada. Entre estos monosacáridos destacan más: la glucosa, la galactosa o la fructosa.

Forma parte de las paredes de las células vegetales, recubriendo la superficie de las fibras de celulosa y permitiendo el enlace de pectina.

En la madera del pino insigne, las hemicelulosas, que forman parte de la matriz, junto a la lignina, donde reside la celulosa, representan entre un 27 y un 29% de la misma, mientras que en la corteza solo alcanzan un 15%. Las proporciones de esta molécula varían dependiendo de la edad y variabilidad de las especies cultivadas y mejoradas.

La hemicelulosa se caracteriza por ser una molécula con ramificaciones, como lo es el ácido urónico, capaz de unirse a las otras moléculas mediante enlaces que constituyen la pared rígida que protege a la célula de la presión ejercida sobre esta por el resto de las células que la rodean.



3.10 Lignina

La lignina es un polímero presente en las paredes celulares de organismos del reino Plantae y también en las Dinophytas del reino Chromalveolata. La palabra lignina proviene del término latinolignum, que significa 'madera'; así, a las plantas que contienen gran cantidad de lignina se las denomina leñosas. La lignina se encarga de engrosar el tallo.

La lignina está formada por la extracción irreversible del agua de los azúcares, creando compuestos aromáticos. Los polímeros de lignina son estructuras transconectadas con un peso molecular de 10.000 uma.

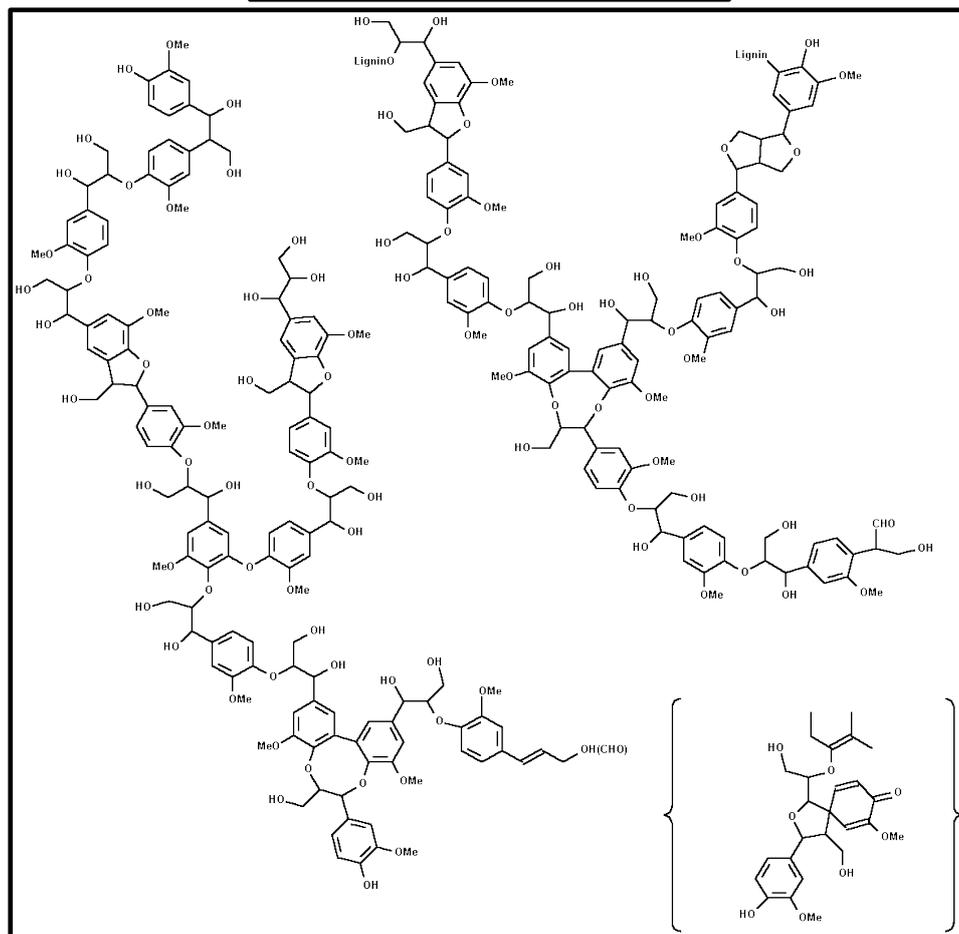
Se caracteriza por ser un complejo aromático (no carbohidrato) del que existen muchos polímeros estructurales (ligninas). Resulta conveniente utilizar el término lignina en un sentido colectivo para señalar la fracción lignina de la fibra. Después de los polisacáridos, la lignina es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal. Es importante destacar que es la única fibra no polisacárido que se conoce.

Este componente de la madera realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas. Por ejemplo, proporciona rigidez a la pared celular. Realmente, los tejidos lignificados resisten el ataque de los microorganismos, impidiendo la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular.

La celulosa es el polímero orgánico más abundante en la naturaleza, después de esta se encuentra la hemicelulosa y la lignina. Existen varios tipos de lignina en la naturaleza.

La lignina, posteriormente será desintegrada en los procesos de refinación, debido a que la lignina es una macromolécula y los productos de mayor valor agregado son moléculas mucho más pequeñas. Grandes cantidades de lignina son deseables para la producción de combustibles de transporte.

Figura 3.7 Lignina



3.11 Líquido pirolítico y crudos de petróleo Mexicanos.

Tabla 3.7 Crudos Mexicanos y líquido pirolítico.				
Propiedades	Líquido Pirolítico (Poplar)	Crudo Maya	Crudo Istmo	Crudo Olmeca
Gravedad °API	-	21.3	33.1	38.7
Tipo	-	Pesado	Ligero	Super Ligero
Densidad (kg/m ³)	1200	1000	870	830

Viscosidad, CSt @ 50°C	13.5	60	4.3	2.4
C (% peso)	48.1	83.96	85.4	85.91
H (% peso)	5.3	11.8	12.68	12.8
N (% peso)	0.14	0.32	0.14	0.07
S (% peso)	0.04	3.57	1.45	0.99
O (% peso)	46.1	0.35	0.33	0.23

En la tabla 3.7 se compara la composición elemental y algunas propiedades de los crudos de petróleo mexicanos con las de líquido pirolítico.

La composición química del petróleo y del líquido pirolítico es muy compleja, por ejemplo, algunos de los componentes del líquido pirolítico son miscibles en agua y otros son miscibles en hidrocarburos, pero en general se podría decir que el líquido pirolítico es polar y por eso es soluble en agua. Generalizando se podría decir que el petróleo es no polar o neutro.

Los crudos pesados se hunden en el agua y como se comentó anteriormente el líquido pirolítico no flota ni se hunde, es soluble en agua. Este es uno de muchos elementos para diferenciar al líquido pirolítico de crudo de petróleo.

La cantidad de oxígeno en el líquido pirolítico es muy alta en comparación con la que se encuentra en el petróleo. La cantidad de carbono en el líquido pirolítico es elevada, pero no se compara con el porcentaje del carbono en el crudo, este es, por lo general, mayor al 80 % (% peso). Otra característica del líquido pirolítico es el bajo contenido de azufre.

3.12 Calor de combustión de los combustibles.

Combustible	HHV MJ/Kg
Hidrógeno	141.8
Metano	55.5
Gas Natural	54
Propano	50.35
Gasolina	47.3
Keroseno	46.2
Petróleo	45.25

Diesel	44.8
Carbón (antracita)	32.5
Carbón vegetal	32
Etanol	29.7
Metanol	22.7
Madera	21.7
Líquido Pirolítico (algas)	20.8
Líquido Pirolítico Guayule	20
Líquido Pirolítico (guayule)	20
Líquido Pirolítico Pasto (switchgrass)	19
Líquido Pirolítico (limpio)	17
Líquido Pirolítico (Eucalipto y árboles)	17
Carbón (lignito)	15

En la tabla 3.8 se comparan los valores de calor de combustión (HHV) de los combustibles más comunes. El líquido pirolítico, el que al quemarlo no forma NO_x ni SO_x , es decir, un líquido pirolítico limpio, presenta un valor promedio de 17 MJ/Kg, pero es variable según sea la fuente de materia prima. Por ejemplo el Guayule presenta un calor de combustión más elevado, pero no es conveniente quemarlo directamente, porque es posible que su combustión forme Óxidos de Nitrógeno.

El potencial más grande como principal fuente de biomasa, lo poseen las algas, pero su combustión emite NO_x y no es conveniente su combustión sin una refinación previa.

Capítulo 4:

Descripción general de los procesos y reactores para la pirolisis rápida.

Capítulo 4: Descripción general de los procesos y reactores para la pirólisis rápida.

4.1 Reactores de Pirólisis Rápida:

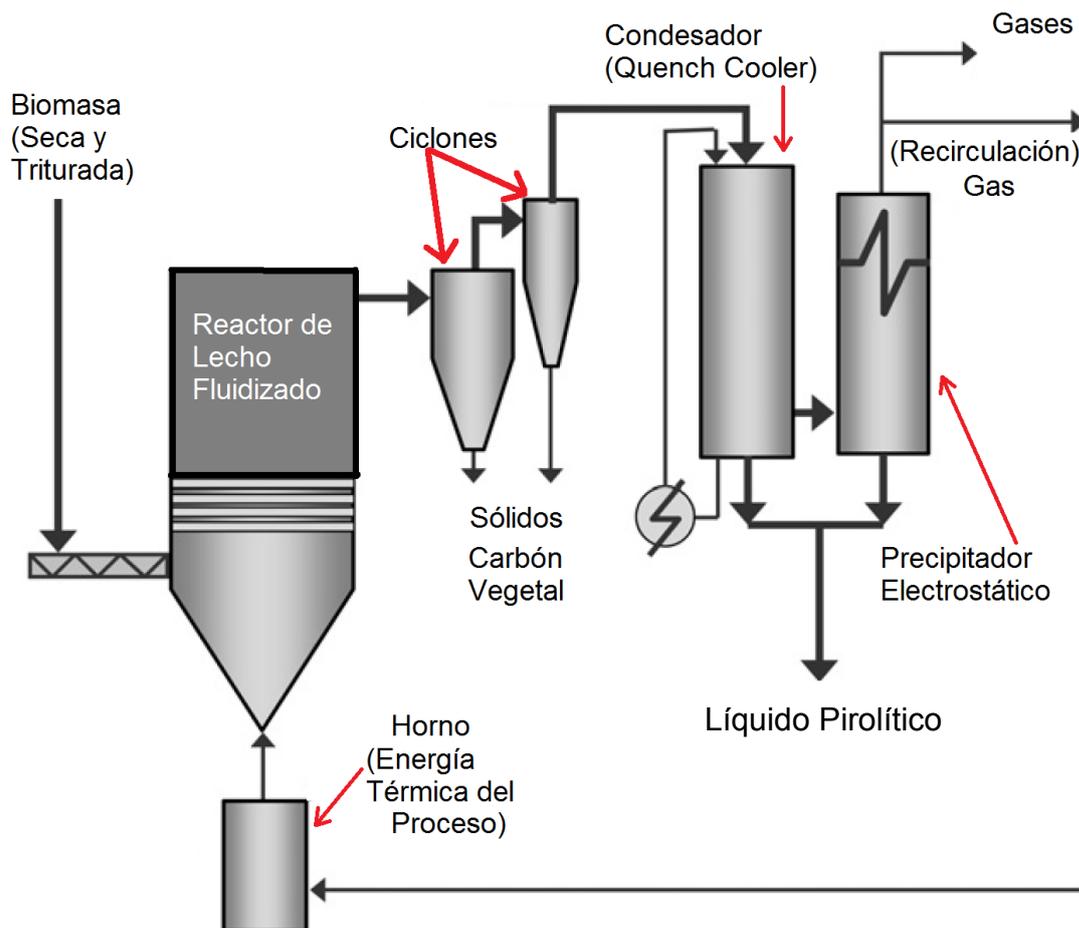
El Corazón de toda planta química es su reactor, sin embargo para un proceso de pirólisis rápida, el costo del reactor tan solo representa aproximadamente el 12 % de total de la inversión inicial.

La mayor parte de las investigaciones se enfocan en probar diferentes configuraciones de reactores para distintos tipos de biomasa, poco a poco, estos esfuerzos están girando la atención hacia el mejoramiento de la calidad del producto y el control del proceso [5,9]. De manera muy general el proceso de pirólisis rápida consiste en la recepción de la biomasa, almacenamiento, secado y molienda, como primer paso. El segundo paso es la reacción química y finalmente como tercer paso la recolección y procesamiento de productos.

4.2 Reactores de lecho fluidizado Burbujeante (RLFB)

Los reactores de lecho fluidizado burbujeante tienen la ventaja de que son producto de un tecnología bien estudiada, su construcción es sencilla, su operación no es compleja, se puede controlar se temperatura sin dificultades y la transferencia de energía es eficiente

La figura 4.1 es el Diagrama de Flujo de Proceso (DFP), en el cual se muestra la configuración típica de un Reactor de “Lecho Fluidizado Burbujeante” que utiliza un precipitador electrostático para la coalescencia y recolección de aerosoles. Un Aerosol es una suspensión compuesta por pequeñas partículas sólidas o líquidas en dispersas en una fase gaseosa.



Pirólisis Rápida con Reactor de Lecho Fluidizado Burbujeante con precipitador Electrostático [Figura 4.1]

La biomasa Celulósica está compuesta, en su gran mayoría, por polímeros orgánicos. Durante el proceso de **pirólisis rápida** se lleva a cabo una reacción de despolimerización, si el fraccionamiento de los componentes orgánicos da como resultado partículas grandes, se forman los llamados aerosoles, los cuales deben ser eliminados o recirculados. Existen configuraciones de reactores con eliminadores de niebla (Demisters), para evitar la aglomeración o coalescencia de aerosoles. Por experiencia se sabe que no son muy eficientes comparados con los precipitadores electrostáticos.

Calentamiento (RLFB)

Existe una gran variedad de vías de calentamiento en los reactores de lecho fluidizado, las cuales han sido muy bien estudiadas. Sin embargo la escala es un factor muy importante, no es lo mismo un proceso a gran escala que un proceso de producción más pequeño, por lo que se debe considerar rigurosamente los métodos de escalamiento.

Los reactores de lecho fluidizado de pirólisis arrojan resultados muy consistentes, tienen altos rendimientos en la producción de líquidos. Comúnmente entre el 70% y el 75% de los productos son líquidos, cuando se trabaja con madera con un pretratamiento de secado. El tamaño de partícula de la materia prima, es muy importante no debe exceder los 2 mm, entre más pequeñas las partículas mayor es el área de intercambio y se alcanzan los resultados esperados eficientemente.

Carbón Vegetal (RLFB)

Como se comentó anteriormente, la pirólisis rápida produce gases, líquidos y sólidos. Cada uno de estos tienen distintos tiempos de residencia dentro del reactor, los sólidos tienen un mayor tiempo de residencia. El carbón vegetal actúa como un catalizador muy efectivo para descomponer las moléculas de los vapores, por lo tanto es necesario remover estos sólidos lo más rápido posible, porque si los vapores se descomponen en moléculas más pequeñas formarán gases incondensables, se debe recordar que el objetivo es producir combustibles líquidos. La separación se lleva a cabo mediante uno o dos ciclones cuidadosamente diseñados para separar los gases, la biomasa, el carbón vegetal y la arena de calentamiento. Es necesario que la operación de este proceso a baja presión, esto es para que el sistema de intercambio de calor y de recolección de líquidos sea eficiente, es más difícil condensar a altas presiones además los equipos son más grandes y costosos.

El carbón vegetal es un producto secundario que representa el 15% en peso del total de los productos, este puede ser utilizado para la producción de energía térmica de proceso por medio de su combustión o se puede vender como cualquier otro producto, pero lo más conveniente es aprovecharlo y reducir costos de operación.

Una gran cantidad del carbón vegetal producido resulta tener la forma y las dimensiones de la biomasa alimentada, esto depende en gran medida a la configuración del reactor y la velocidad de los vapores. La "Piroforicidad" del carbón es una propiedad que debe ser tomada en cuenta, es decir, una reacción de combustión espontánea se lleva a cabo cuando el carbón entra en contacto con el aire, por lo tanto debe ser almacenado en un ambiente inerte cuidadosamente. Con el paso del tiempo los sitios activos en la superficie se oxidan y se pierde esta propiedad.

Instalaciones en producción

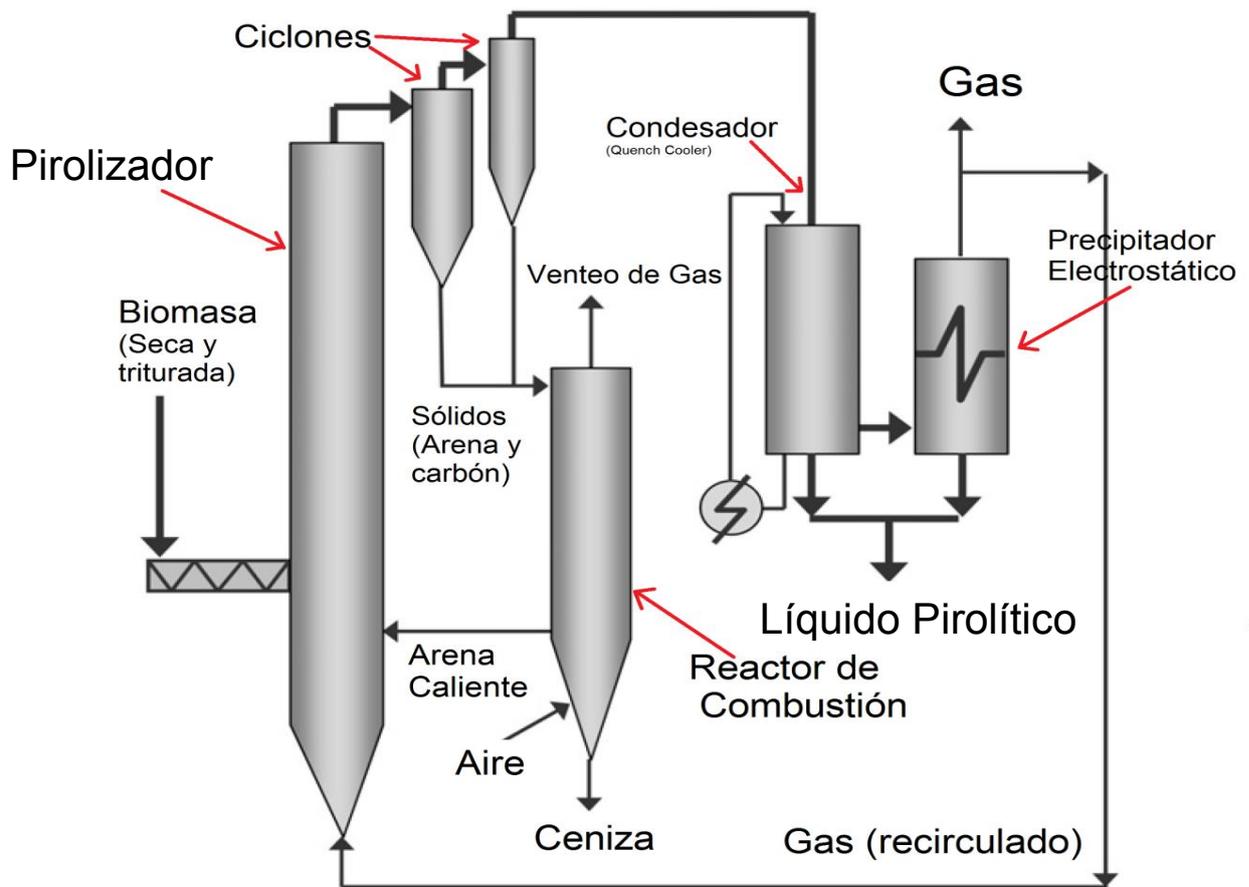
La Universidad Canadiense de Waterloo es pionera en el área de Reactores de reactores de lecho fluidizado burbujeante. Ha mantenido notablemente su liderazgo a través de los años [10,12]. Varias compañías de la industria privada han mostrado interés en los diseños de Waterloo y los han seleccionado para su desarrollo futuro debido a su gran potencial. Por ejemplo la compañía **Union**

Fenosa construyó y operó durante muchos años una planta piloto de 200 kg/hr por muchos años [13].

Existen otras instituciones interesadas en esta área, por ejemplo el RTI (Research Triangle Institute) diseñó una planta piloto de 400 kg/hr, la cual es operada por Dinamotive en Canadá [14], esta empresa ha construido en base al mismo diseño otras dos plantas una de 100 ton/día y otra de 200 ton/día. La construcción de plantas de pirólisis de biomasa no se detiene. Wellman concluyó la construcción de una planta de 250 kg/hr en el Reino Unido [15], también está a punto de concluir un proyecto de Biomass Engineering Ltd de 250 kg/hr, Fortum planea construir una planta de 500 kg/hr de tecnología probada en Finlandia[16,17,18]. La Universidad de Anhui en China ha construido tres plantas de demostración de 600 kg/hr [19], en muchas Instituciones de Investigación y Universidades en todo el mundo se han construido plantas piloto debido a que se construcción y operación son relativamente sencillas.

4.3 Reactores de lecho Circulante y Transportado (CFB)

Los sistemas de lecho transportado y circulante son muy similares a los sistemas de lecho burbujeante descritos anteriormente, pero tiene una característica que los distingue, el tiempo de residencia del carbón vegetal es el mismo que tienen los vapores y los gases, estos tienen una mayor velocidad por lo tanto tienen un efecto de arrastre sobre el carbón vegetal. Esto puede dar como resultado una mayor cantidad de carbón en el biocrudo, se debe gastar más dinero en un sistema más efectivo para remover el carbón vegetal.



[Figura 4.2] Reactor de Lecho Fluidizado Circulante

Figura 4.2 Diagrama de Flujo (DFP) de proceso de un sistema de lecho circulante para pirólisis rápida.

Dependiendo los lechos Circulantes tienen grandes ventajas, una de ellas es que se pueden procesar grandes volúmenes de Biomasa. Sin importar que la hidrodinámica de esta tecnología sea muy compleja, es ampliamente utilizada en la industria petroquímica.

Calentamiento

La energía térmica de proceso es comúnmente producida por la combustión del carbón vegetal para calentar la arena. Como se observa en la figura 4, la arena y el carbón son separados en los ciclones y son dirigidos hacia un reactor de combustión secundario (Reactor de alta temperatura), donde se incinera el carbón y se recicla la arena hacia el pirolizador (Reactor de Baja temperatura).

El control de la temperatura en el reactor de combustión y en el pirolizador es crítico. La temperatura, la transferencia de calor y el flujo de los sólidos determinan si el proceso se lleva a cabo adecuadamente. El fenómeno de transferencia de calor es el gran reto, porque el escalamiento de estos reactores es muy complicado. Por lo tanto, procesar grandes volúmenes es complicado, debido a que el mecanismo de intercambio energía es una mezcla de conducción y convección.

Carbón Vegetal

Todo el carbón vegetal producido se incinera, es decir, la combustión de la materia orgánica se completa hasta su conversión total en cenizas. Por lo tanto, el resultado es que no queda carbón para vender como producto secundario. Una alternativa es separar el carbón en forma de polvos finos, pero no es muy recomendable.

Instalaciones en producción

La planta ENEL en Italia [20,21], produce 650 kg/hr. La planta de Red Arrow Wisconsin, en los Estados Unidos es de 1700 kg/hr y la planta R&D Center Renfrew Canadá de 2000 kg/hr, son ejemplos de plantas de producción de gran escala y todas construidas por Ensyn [22].

4.4 Reactores de cono Giratorio

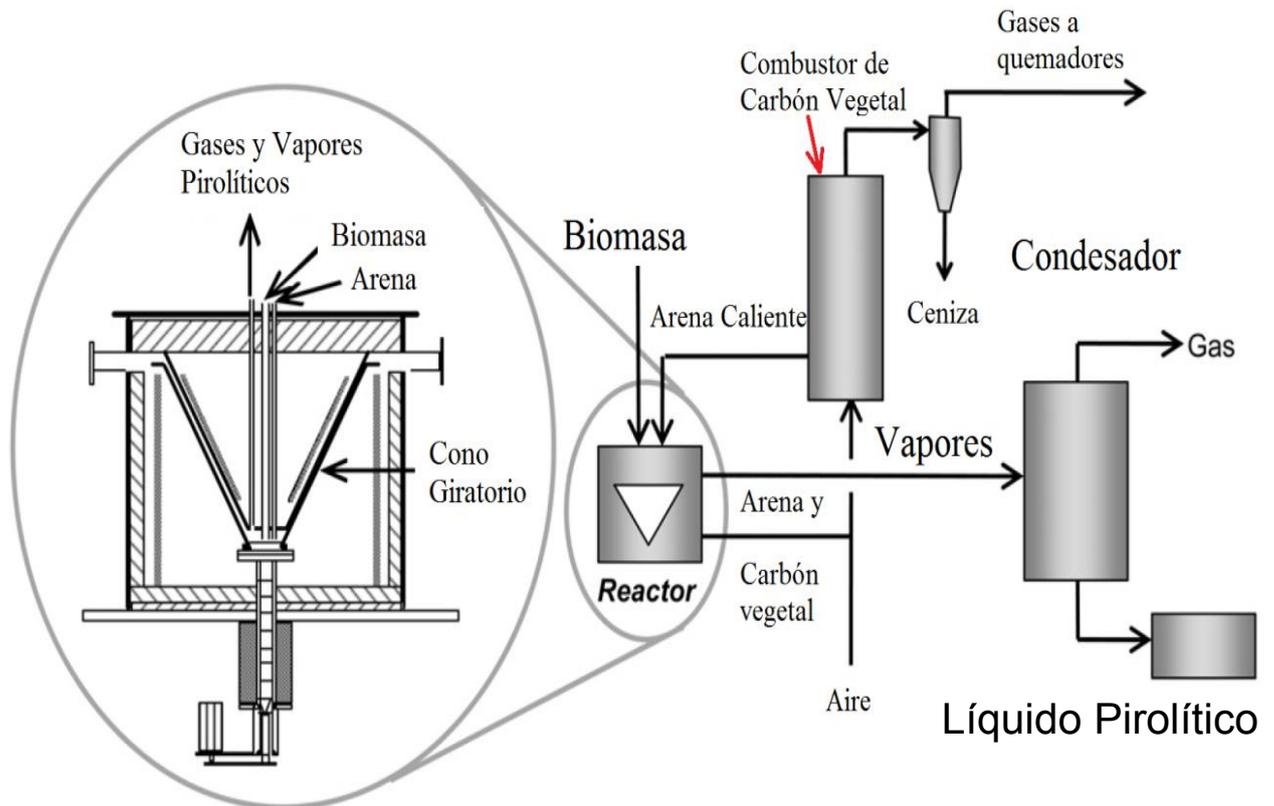
El reactor de cono giratorio fue inventado en la Universidad de Twente [23] y posteriormente mejorado por BTG [24]. El desarrollo de estos reactores es relativamente reciente, la operación es similar a la de un reactor de lecho transportado. La diferencia radica en que el transporte de masa es impulsado por fuerzas centrífugas en lugar de fuerzas convectivas.

Como ejemplos de unidades instaladas totalmente funcionales, se tiene una planta de 250 kg/hr y una versión a escala de la misma de 50 ton/día localizadas en Malasia y construidas en 2005. Una planta de 120 ton/día se encuentra en una etapa de planeación. [25]. En la Figura 4.3 se muestra uno de los primeros prototipos de pirólisis rápida integrada con un reactor de cono giratorio. Las características principales son:

- Centrifugación de 10 Hz, eleva la arena y la biomasa hacia el cono giratorio caliente.
- Los vapores son recuperados y procesados de manera convencional.
- Se lleva a cabo la combustión del carbón vegetal en un reactor secundario para calentar la arena.
- La arena debe ser recirculada hacia el pirolizador.

- Es necesario un sistema de operación más sofisticado, el cuál debe integrar el pirolizador de cono giratorio, el elevador y recirculador de arena y el reactor secundario para la combustión del carbón vegetal.
- Se espera un rendimiento de entre 60 % y 70 % (peso) de líquidos.

Figura 4.3. Diagrama de Flujo de proceso (DFP) de un sistema de Pirólisis Rápida con un Reactor de cono giratorio.



[Figura 4.3] Reactor de Pirólisis de cono giratorio y procesos integrados

4.5 Pirólisis ablativa

La pirólisis ablativa tiene las siguientes características, las cuales la diferencian de los otros procesos:

- El proceso ablativo no depende del tamaño de partícula de la biomasa.
- No depende de la rapidez de la transferencia de energía calorífica.
- En este proceso no se utiliza arena.

Este proceso consiste en desgastar, erosionar y vaporizar la biomasa a través de una superficie caliente, si se ejerce presión y se distribuye de manera homogénea aumenta la eficiencia del proceso.

Por ejemplo, si un trozo de madera está en contacto con una superficie sólida caliente y se mueve continuamente, se forma una fina capa de biomasa en estado líquido y esta a su vez se vaporiza. La madera se mueve mecánicamente, la película aceitosa proporciona lubricación para continuar el proceso indefinidamente.

Los vapores de la pirólisis ablativa son los mismos que se producen en los sistemas de lecho fluidizado, el método para recuperar los vapores es el mismo utilizado en sistemas anteriores.

Las variables más significativas que influyen la rapidez de reacción son la presión, que ejerce la biomasa sobre la superficie y la temperatura del reactor.

Las características principales de la pirólisis ablativa son las siguientes:

- Alta presión entre la pared del reactor y las partículas de biomasa.
- Alto grado de movimiento entre la pared del reactor y la biomasa.
- La pared del reactor no debe superar los 600 °C.

Para este proceso no es necesario triturar la biomasa, el tamaño de partícula es irrelevante, no hay limitaciones en ese aspecto, trozos muy grandes de madera pueden ser útiles.

Este proceso depende más del calor que se suministra al reactor y no del calor que absorben las partículas de biomasa, como en sistemas anteriores.

Carbón Vegetal

Los residuos sólidos son separados a través de ciclos, de manera similar a como son separados en los sistemas de lecho fluidizado, debido que el carbón vegetal que se produce en el proceso ablativo también es un polvo muy fino.

Antecedentes

La mayor parte de las primeras investigaciones en reactores de pirólisis ablativa fueron llevadas a cabo en los laboratorios del CNRS, localizados en Nancy, Francia. En su gran mayoría, fueron experimentos para encontrar relaciones entre presión, temperatura y movimiento. En los laboratorios NREL (National Renewable Energy Laboratory) localizados en Boulder Colorado, se desarrolló un reactor ablativo de vórtice, el cual consiste la aceleración tangencial la biomasa a velocidades supersónicas dentro de un cilindro [26], las partículas que no reaccionaron son recirculadas, los vapores y el carbón vegetal abandonan el reactor de forma axial para posteriormente ser colectados. Con esta tecnología se obtienen, por lo general, rendimientos de entre el 60 % y el 65%.

La Universidad de Aston ha desarrollado un plato para el reactor ablativo en el cual se genera mecánicamente el movimiento y la presión, utilizando un gas de

arrastre. [28]. Los productos líquidos tienen un rendimiento entre el 70% y el 75% (Peso). La Universidad de Aston ha patentado el proceso y ha comenzado la construcción de un nuevo reactor [29]

Otra configuración, en la cual la presión y el movimiento se generan mecánicamente es la desarrollada por PyTec en Alemania [30]. La compañía ha construido y probado una unidad que alimenta hidráulicamente varillas de madera a un reactor de cono giratorio, este es calentado eléctricamente. La recolección de los vapores y líquidos es análoga a los procesos anteriores. Una unidad este tipo de 6 ton/día fue construida en el norte de Alemania en el 2006, la cual se pretende escalar hasta 50 toneladas por día.

Figura 4.4 Diagrama de Flujo (DFP) de proceso de un sistema de pirólisis rápida ablativa de eje horizontal.

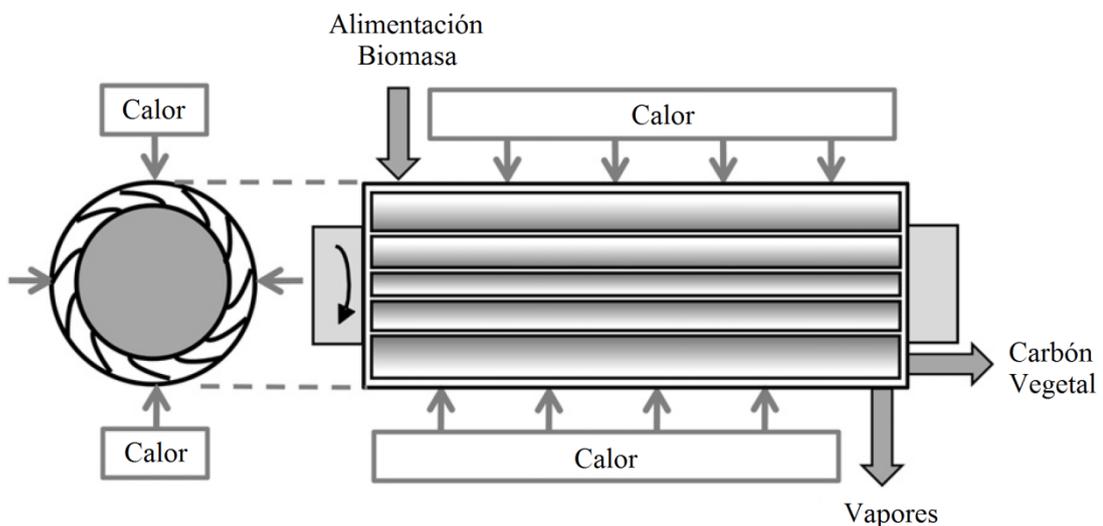
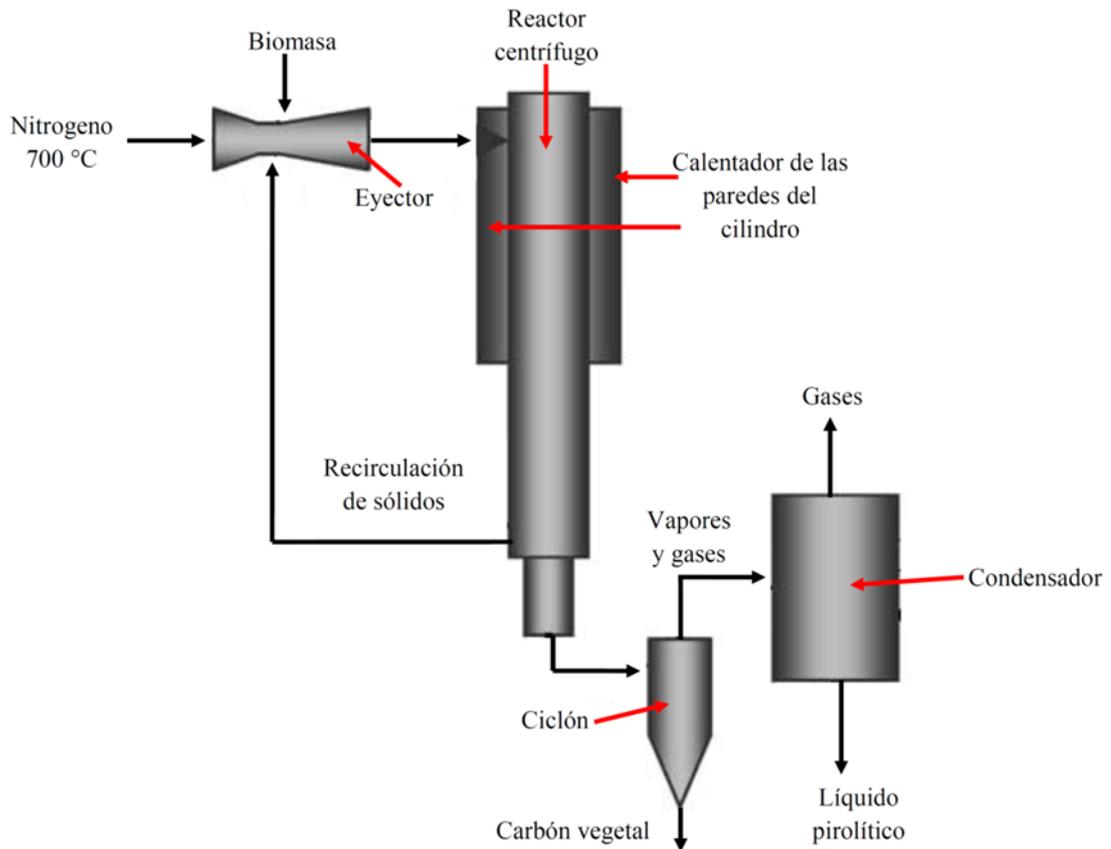


Figura 4.4 Reactor de Pirólisis Rápida Ablativa (Universidad de Aston)

La figura 4.4 es el esquema de un reactor de pirólisis ablativa de eje horizontal desarrollado por la universidad de Aston. Una de las cualidades de este reactor es que este mismo separa el carbón vegetal.

Figura 4.5. Un segundo Diagrama de Flujo (DFP) de proceso de un sistema de pirólisis rápida ablativa de eje vertical.



[Figura 4.5] Reactor de Vórtice NREL

Figura 4.5 Reactor de pirolisis ablative de vórtice. Desarrollado por el NREL (*National Renewable Energy Laboratory*). Este es un reactor de eje vertical.

4.6 Otros sistemas reaccionantes

4.6.1 Flujo de Arrastre:

El proceso de pirolisis con flujo de arrastre, es en principio una tecnología muy simple, pero todos los desarrollos presentan el mismo problema, una transferencia de energía muy poco eficiente entre los gases calientes y las partículas sólidas. Son necesarios flujos gaseosos muy grandes para que se lleve a cabo la transferencia de calor requerida, esto no es conveniente porque implica equipos más grandes y dificultad la recolección de líquidos con baja presión de vapor. Los rendimientos de esta tecnología se encuentran entre el 50 % y el 55% (% Peso) de líquidos en los productos, los cuales están por debajo de los rendimientos de los sistemas de lecho fluidizado, existen unidades instaladas en el Georgia Tech Research Institute [31] y en Egemin [32], pero ninguna de ellas se encuentran en operación. Hoy en día, se llevan a cabo investigaciones sobre este proceso en China.

4.6.2 Pirólisis al vacío:

Desarrollado en Canadá por Pyrovac y la Universidad de Laval, tasa de transferencia de calor hacia la biomasa es mucho menor que la que presentan otros reactores, sin embargo el tiempo de residencia de los vapores es muy similar. La tecnología desarrollada por la Universidad de Laval consta de un horno múltiple, el cual presenta un calentamiento y movimiento horizontal [33]. Este proceso opera a 450 °C y 100 kPa. Los rendimientos de los productos líquidos se encuentran en un rango de entre el 35 % y el 50 % (% Peso) y es muy común que la producción de carbón vegetal sea mayor que la resultante en otros procesos de Pirólisis Rápida. Este proceso es muy complicado y costoso, debido a que el alto-vacío requiere de contenedores y tuberías de grandes dimensiones. Las ventajas comparativas de este proceso son: 1) Es posible procesar biomasa con un tamaño de partícula mayor, es decir, no son necesarios tamaños de partícula tan pequeños como en otras tecnologías. 2) Los productos líquidos presentan una menor cantidad de carbón vegetal, debido a que la velocidad de los gases es menor. 3) Tampoco son necesarios gases de arrastre. Esta tecnología ha estado en desuso por varios años y actualmente no hay información de actividades relacionadas con la pirólisis al vacío.

4.6.3 Reactores de Tornillo giratorio:

En este proceso, el transporte de la biomasa se lleva a cabo de forma mecánica en lugar de hacerlo con fluidos, se utilizan tornillos que se encuentran dentro de un horno, un ejemplo de esta tecnología es la planta de biolíquidos en KIT, [34], la transferencia de calor se puede llevar a cabo mediante esferas de metal, esferas de cerámica o calentamiento externo. La naturaleza de estos reactores mecánicos dificulta que los tiempos de residencia sean cortos, dependiendo del diseño del reactor los tiempos de residencia de los vapores pueden ser de 5 segundos o de hasta 30 segundos. En el KIT (Karlsruhe Institute of Technology), se encuentra un reactor desarrollado por Lurgi LR para pirólisis rápida [35] y también existen desarrollos de procesos de pirólisis intermedia realizados por Haloclean [37]. Otra institución que ha dedicado esfuerzos en esta área, es la Universidad Estatal de Mississippi [36].

Una de las ventajas de los reactores de tornillo es que la alimentación de la materia prima (biomasa) al reactor es muy sencilla, pero la desventaja es que la producción de líquidos es de bajo rendimiento a comparación de los sistemas de lecho fluidizado, esto es debido a los largos tiempos de residencia. Otra desventaja es una cantidad indeseable de carbón vegetal en el líquido, debido a la elevada producción de carbón vegetal. En el KIT se disponen a

maximizar la producción de líquidos con un proceso energéticamente eficiente mediante una mezcla del carbón vegetal y fases orgánicas [35].

4.6.4 Reactores de Pirólisis Rápida de Lecho Fijo:

El proceso de pirólisis mediante reactores de lecho fijo es sumamente complejo. Existen muchos retos y dificultades que aún no se superan, por el momento, solo se han podido construir prototipos en el laboratorio.

4.6.5 Pirólisis con microondas:

Este proceso es fundamentalmente diferente a todas las otras técnicas de pirólisis, debido a que las partículas de biomasa no requieren de fuentes externas de calentamiento, porque este es interno. No hay mucho trabajo de investigación en esta área y se considera que el conocimiento de este tema se encuentra en un nivel muy básico. Para el calentamiento con microondas es necesario contar con componentes de gran constante dieléctrica y un gran factor de pérdida, el agua es un muy buen ejemplo. En este proceso el agua es expulsada rápidamente y la formación de carbón vegetal se inicia debido al calentamiento, el cual es muy rápido, debido a corrientes eléctricas turbulentas. Sin embargo, el proceso de pirólisis con microondas representa un gran desafío, la penetración de ondas es usualmente de entre 1 cm o 2 cm, esto se considera como una desventaja para el escalamiento, por el momento solo son funcionales los reactores de pequeña escala. Una de las ventajas que ofrece este proceso es que existen gradientes térmicos, pero no se cree que pueda lograr éxito industrial. A nivel laboratorio tiene potencial, porque con este es posible examinar varios efectos relacionados con la temperatura. En realidad, no está claro si este proceso pueda ser considerado como un proceso de pirólisis rápida.

4.6.6 Hidropirólisis:

Uno de los objetivos de la refinación de la pirólisis rápida es la disminución de la cantidad de Oxígeno en los productos líquidos en la menor cantidad de pasos posibles. Esto se puede lograr integrando el proceso de pirólisis con el proceso de desintegración catalítica de hidrocarburos, el cual requiere que el reactor sea alimentado con Hidrógeno para que se lleve a cabo una reacción de Hidrogenación.

GTI desarrolló a principios del año 2010 un proyecto de producción de gasolina y diesel a partir de un proceso de hidropirólisis e hidroconversión. [38], GTI también formuló una patente de una tecnología de pirólisis rápida para producir hidrocarburos, alcoholes y otros compuestos oxigenados.[39]

Este concepto lleva consigo algunos requerimientos contradictorios como lo es la necesidad de operar a una alta presión, la cual conlleva a producir grandes cantidades de carbón vegetal y disminuye la producción de líquidos, debido a que una hidrogenación efectiva y eficiente requiere de altas presiones.

4.7 Transferencia de calor en la pirólisis rápida:

El desarrollo de la pirólisis rápida se enfrenta a un gran número de desafíos técnicos, el más significativo de estos es la transferencia de energía térmica en el reactor. La pirólisis es un proceso endotérmico, por lo tanto es necesaria una gran cantidad de calor para elevar la temperatura de la biomasa para que se lleve a cabo la reacción. En el diseño los reactores comerciales de pirólisis se considera la transferencia de energía como una de las características principales, por lo general son diseñados para utilizar el carbón vegetal formado como combustible para el calentamiento del reactor.

El carbón vegetal puede aportar hasta el 75% de la energía requerida en el proceso, los gases combustibles formados pueden aportar hasta un 95% de la energía. Dependiendo de que tipo de biomasa se alimente y también dependiendo del proceso.

Principales métodos para suministrar el calor necesario:

- Superficies de intercambio de calor localizadas en puntos estratégicos del reactor.
- Calentadores de gas de fluidización. En caso de que se trate de un lecho fluidizado. Si la temperatura de este gas es excesiva puede provocar un sobrecalentamiento local, el cual significaría una disminución de la producción de líquidos. A pesar de esto, grandes flujos de gas de fluidización ayudan a resolver problemas de hidrodinámica. El calentamiento parcial con estos gases generalmente resulta satisfactorio y adecuado para la optimización de un proceso energéticamente eficiente.
- El recalentamiento del material del lecho en un reactor secundario, en el caso de los lechos circulantes y los lechos transportados.
- Inyección de aire y combustión, sin embargo esto puede generar zonas calientes que aumentan la desintegración de los líquidos y también contribuir a la formación de alquitranes.

Como se comentó anteriormente, es grande la diversidad de métodos para el proceso de calentamiento, pueden ser utilizados los productos secundarios como el carbón vegetal y el gas, pero también la biomasa fresca puede ser utilizada como combustible, la integración de distintos tipos de combustibles tiene más peso al momento de diseñar los reactores para unidades comerciales cada vez más grandes.

A continuación se enlistan unos ejemplos:

- Combustión del carbón vegetal, total o parcialmente.
- Combustión de los gases combustibles productos de la pirólisis.
- Combustión de biomasa fresca en lugar del carbón vegetal, generalmente donde existen mercados que demandan carbón.
- Gasificación del carbón vegetal y combustión del gas resultante, este se hace cuando se busca tener un mayor control de la temperatura y para evitar problemas como la incrustación y el desgaste en el reactor de combustión del carbón, ocasionada por metales alcalinos.
- Utilizar parte de los líquidos pirolíticos como combustibles.
- Utilizar combustibles fósiles de bajo costo, estos no deben de intervenir en el proceso de pirólisis para no modificar el valor de los productos.

4.8 Eliminación del Carbón Vegetal:

El carbón actúa como un “catalizador” para la desintegración de los vapores de manera tan efectiva y rápida que la eliminación del carbón vegetal es esencial para obtener buenos rendimientos.

El método más común para eliminar el carbón vegetal es mediante ciclones. Sin embargo, es posible que partículas pequeñas pasen a través de los ciclones y de los sistemas de recolección de líquidos llegando hasta el producto final, esto causa problemas de estabilidad y altera la composición de los líquidos pirolíticos acelerando su envejecimiento.

Se han llevado a cabo pruebas exitosas con un método llamado “Filtración con vapor caliente”, el cual es análogo al proceso de purificación en los sistemas de gasificación. [41-44]. Las partículas más finas de carbón pueden formar una pasta pegajosa en los filtros.

La filtración a presión no es ni una alternativa sencilla ni práctica, solo puede remover partículas mayores a 5 μm , además de que se forma muy rápidamente un gel que bloquea los filtros, debido a la compleja interacción entre el carbón vegetal. La modificación de la estructura del líquido con aditivos o solventes como etanol o metanol, logran solubilizar los componentes difíciles de manejar, de esta manera se logran mejoras significativas en la estabilidad de los líquidos.

4.9 Recolección de Líquidos:

Los productos de la pirólisis rápida son principalmente aerosoles, vapores y gases no condensables. Es necesario enfriar rápidamente los vapores para evitar reacciones secundarias entre los vapores condensables y los gases

incondensables, los aerosoles son separados mediante su aglomeración. Un enfriamiento con intercambiadores puede ocasionar que componentes sólidos se depositen en las tuberías y estas queden bloqueadas. Un enfriamiento rápido, a través de un “*Quencher*” es preferible para evitar este tipo de problemas. Los filtros comunes y los eliminadores de niebla no han probado ser tan efectivos como los son los precipitadores electrostáticos, los cuales son los más utilizados tanto a nivel laboratorio como en las unidades comerciales. En los lechos fluidizados burbujeantes y en los reactores de lecho transportado los vapores presentan una presión parcial baja debido a los grandes volúmenes de gas para la fluidización, la cual es importante considerar para el diseño del recolector de líquidos.

4.10 Productos Secundarios:

El carbón vegetal y los gases no condensables son los productos secundarios de la pirólisis rápida, por lo general, contienen el 25% y el 5% de la energía en la alimentación respectivamente. El proceso de pirólisis requiere aproximadamente el 15% de la energía en la alimentación, el carbón es capaz de proveer suficiente energía calorífica. La fuente de calor puede ser el carbón vegetal producido lo que hace de este proceso un sistema autosuficiente. Configuraciones más avanzadas gasifican el carbón para convertirlo en un gas de combustión, este es un combustible más eficiente. Una ventaja es que así se controlan los metales alcalinos del carbón.

En caso de que se presente algún tipo de desperdicio de calor, este puede ser utilizado para el secado de la materia o para cualquier otro equipo instalado que necesite energía calorífica.

Una unidad comercial de pirólisis rápida bien diseñada y bien operada, en principio, solamente emite CO₂ y agua, sin embargo estas siempre deben de estar dentro de los límites permitidos por las leyes o reglamentos locales.

4.11 Líquido Pirólítico “Biocrudo”

Estos son algunos ejemplos de los nombres que recibe el líquido producto de la pirólisis rápida:

- Crudo de Pirólisis
- Líquido Pirólítico
- Aceite Pirólítico
- Biocrudo

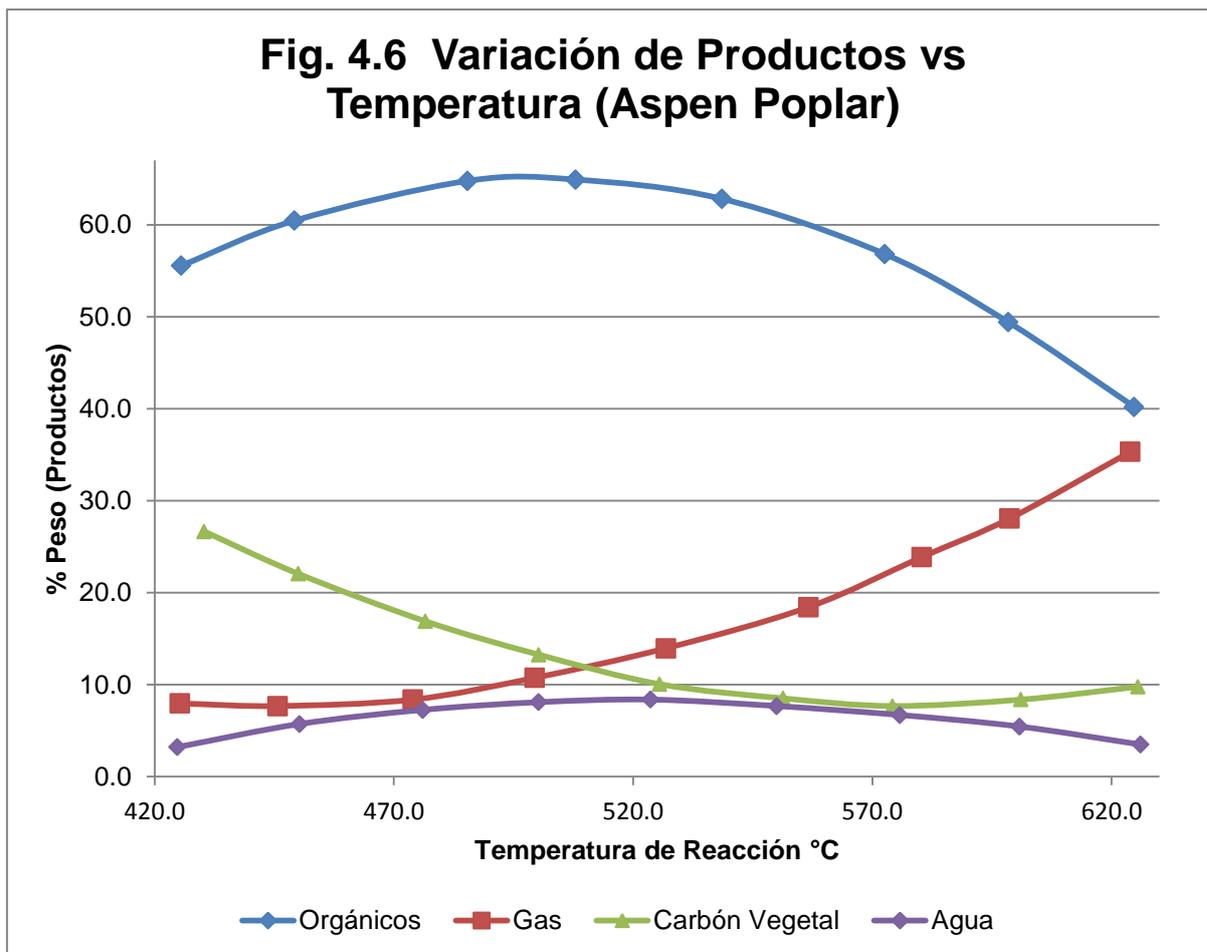
Este líquido es de color café muy oscuro. La composición elemental del líquido pirólítico y de la biomasa es prácticamente la misma. Su composición química está conformada por una mezcla muy compleja de hidrocarburos oxigenados.

La cantidad de agua que forma parte del líquido pirólítico es considerable, parte de esta proviene de la humedad de la biomasa y otra parte es formada por reacciones químicas. Es posible encontrar trazas de carbón vegetal, si no son separados correctamente los productos.

La composición orgánica final del líquido pirólítico es muy variada, esta depende de la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso y de la naturaleza de la biomasa que se utilizó.

En las Figuras 4.6 y 4.7 se muestra la dependencia de la temperatura en relación con cuatro tipos de biomasa.[46]

Temperatura °C	% Peso			
	Orgánicos	Gas	Carbón V.	Agua
430.3	56.8	7.7	26.6	3.9
449.4	60.2	7.5	22.2	5.5
473.7	63.4	8.6	17.0	7.0
496.8	64.8	10.0	13.4	7.9
509.6	64.6	11.7	11.8	8.1
533.5	63.2	14.6	9.5	8.1
560.2	59.2	19.2	8.1	7.6
587.6	52.7	25.3	8.1	6.3
611.2	45.0	31.4	8.4	4.5
624.7	40.2	35.2	9.4	3.0

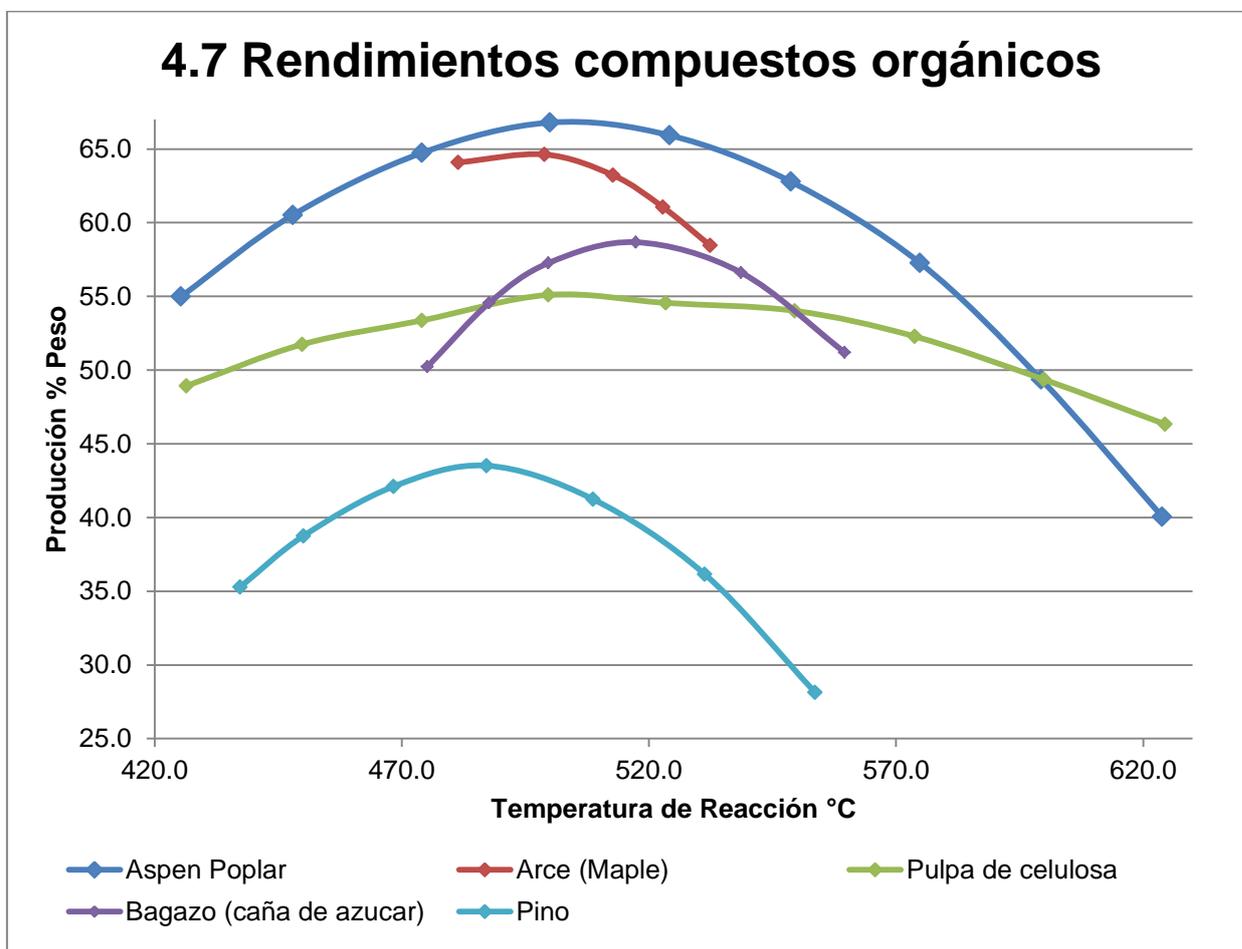


En la gráfica anterior (Gráfica de la Figura 4.6) [46] se muestra como varían los productos en función de la temperatura. El eje de las ordenadas es el porcentaje en peso final de los productos de la reacción de pirólisis. El eje de las abscisas es la temperatura de reacción en grados Celsius. Se observa un punto donde la producción de líquidos orgánicos es máxima, la cual es deseable, pero sí se trata de un proceso autosuficiente, se debe operar a la temperatura adecuada para producir carbón o gas suficiente. El experimento se llevó a cabo con madera como materia prima, específicamente con madera de un árbol llamado “Aspen Poplar”, la cual es una especie que solo habita zonas frías y de altitud elevada, llegan a crecer entre 15 y 30 metros de altura.

Tabla 4.2 (Fig.4.7) [46]

Aspen Poplar		Arce (Maple)		Pulpa de celulosa		Bagazo (caña de azúcar)		Pino	
Temp °C	% (Peso)	Temp °C	% (Peso)	Temp °C	% (Peso)	Temp °C	% (Peso)	Temp °C	% (Peso)
425.3	55.0	481.4	64.1	426.4	48.9	475.2	50.2	437.3	35.3
447.9	60.5	498.9	64.6	449.8	51.7	487.7	54.6	450.1	38.8
474.1	64.7	512.7	63.2	474.1	53.4	499.7	57.3	468.4	42.1
499.9	66.8	522.8	61.1	499.7	55.1	517.4	58.7	487.1	43.5
524.2	65.9	532.4	58.5	523.4	54.6	538.6	56.6	508.7	41.2

548.7	62.8	-	-	549.5	54.0	559.6	51.2	531.3	36.2
574.8	57.3	-	-	573.7	52.3	-	-	553.6	28.1
599.3	49.4	-	-	599.9	49.4	-	-	-	-
623.9	40.1	-	-	624.4	46.3	-	-	-	-



En la Figura 4.7 [46] se observa como varia la producción de componentes orgánicos según sea la fuente de biomasa, en esta gráfica no se presentan datos de carbón vegetal, agua o gases. El eje de las ordenadas es el porcentaje en peso final de los productos orgánicos de la reacción de pirolisis rápida, el eje de las abscisas es la temperatura de reacción en grados Celsius. El árbol “Aspen Poplar” es la materia prima que más orgánicos produce, mientras que el pino es quien arroja los rendimientos más bajos. Los rendimientos en la producción de líquidos orgánicos son similares para la mayoría de las fuentes de biomasa, se observa que los rendimientos máximos se localizan en el rango de temperaturas de entre 480 °C y 520 °C, dependiendo la fuente.

Las distintas especies de pastos tienden a arrojar rendimientos de en 55% y el 60% (% peso) a una temperatura cercana a los 480 °C, estos están estrechamente relacionados con la cantidad de ceniza del pasto.

El líquido es formado después de un enfriamiento rápido, llevado a cabo en un “Quencher”, proceso que ayuda a desactivar reacciones secundarias, también evita la degradación de fibras remanentes de celulosa, hemicelulosa y lignina. El resultado final es un líquido compuesto de muchas especies químicas con atributos inusuales. El líquido pirólítico se clasifica como una micro-emulsión en la que la fase continua es una solución acuosa de productos de las celulosa degradada, esta estabiliza la fase dispersa formada por macromoléculas de lignina degradada. La estabilidad se debe a la formación de puentes de Hidrogeno. Se creó que la inestabilidad y la descomposición de las especies son producto del rompimiento de la emulsión, provocada por el carbón vegetal. Se considera a los asfaltenos en el petróleo como un caso análogo.

4.12 Características del Líquido Pirólítico:

El producto líquido de la pirólisis rápida tiene un poder calorífico (HHV: Higher heating value) cercano a los 17 MJ/kg, cuando el contenido de agua es de 25% (% peso), la cual no puede ser separada. A pesar de que el término “Aceite pirólítico” es muy común, este es inmiscible en fases orgánicas. La composición química del líquido consta de una mezcla muy compleja de compuestos orgánicos oxigenados, tales que agregan valor al producto, los cuales tienen un gran potencial para muchas aplicaciones. Aprovechar todo su potencial significa todo un desafío.

En la tabla 4.3 se enlistan algunas de las propiedades más importantes de este líquido:

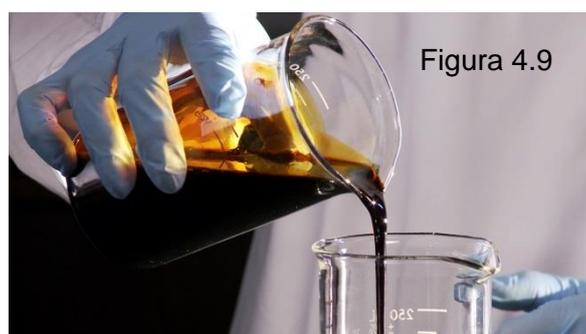
Tabla 4.3 (Derivados de Madera)	
Propiedad	Valor Típico
Contenido de humedad	25%
pH	2.5
Gravedad Específica	1.2
Análisis Elemental	
C	56%
H	6%
O	38%
N	0-0.1%
HHV (25% agua)	17 MJ/kg

Viscosidad (40°C, 25% agua)	40-100 mpa s
Sólidos (carbón vegetal)	0.10%
Residuos de la Destilación al vacío	arriba del 50%

El líquido pirolítico es viscoso, generalmente de un color café oscuro, pero dependiendo de la fuente de biomasa y la modalidad de pirólisis rápida, el color varía, puede llegar a ser completamente negro, negro rojizo , negro verdoso.



Figura 4.8 Diferentes tonalidades de líquido pirolítico. La presencia de partículas de carbón vegetal también tiene influencia en los tonos. La filtración con vapor caliente le da al líquido una apariencia más traslúcida y un color rojizo oscuro, debido a la ausencia de partículas de carbón vegetal. Grandes cantidades de nitrógeno contribuyen a tonos de verde y estos tienden a ser muy oscuros.



Cualquier aplicación que se le quiera dar al líquido pirolítico requiere de muchas consideraciones. En la Tabla 4.4 se encuentran enlistados las características más significativas, cada una de estas con sus causas y efectos.

Tabla 4.4 Características del Líquido Pirolítico.		
Característica	Causa	Efecto
Acidez	Ácidos orgánicos formados por la degradación de biopolímeros	Corrosión en los tanques y en las tuberías
Envejecimiento (Aging)	Activación de reacciones secundarias incluso de polimerización	1) Incrementos de la viscosidad. 2)Potencial separación de fases
Metales Alcalinos	1) La mayor parte de estos los contiene el carbón. 2) Altas cantidades de ceniza en la alimentación. 3) Separación de Sólidos incompleta	1) Envenena catalizadores. 2) Deposición de sólidos. 3) Erosión y Corrosión. 4) Formación de impurezas. 5) Dañan las turbinas.
Carbón vegetal	Proceso de separación ineficiente o incompleto.	1) Envejecimiento del líquido. 2) Sedimentación. 3) Bloquea filtros e inyectores.
Cloro	Contaminantes en la biomasa alimentada	1) Contaminación en el catalizador de purificación.
Color (Tonos)	Desintegración de Biopolímeros y del carbón	Decoloración de algunos productos (Resinas)
Materia prima de alimentación contaminada	Técnicas de cosecha de la biomasa deficientes.	Contaminantes provenientes del suelo que actúan como catalizadores que activan reacciones secundarias
Dificultades en la destilación.	Mezcla reactiva, producto de la degradación de las especies	1) El líquido pirolítico no puede ser destilado (50% como máximo) 2) Reacciones químicas por debajo de los 100 °C. 3) Descomposición significativa por encima de los 100 °C
Alta viscosidad	Mezcla reactiva	1) Altas caídas de presión en los equipos. 2) Eleva costos de operación (Bombas) 3) Atomización pobre
Baja relación H/C	La relación H/C es muy baja	Dificulta la destilación
Materiales incompatibles	Compuestos Aromáticos (Fenoles)	Destrucción de juntas y sellos.
Inmiscible en otros Hidrocarburos	Grandes cantidades de compuestos oxigenados	Dificulta la refinación, porque no se mezcla con ningún hidrocarburo.
Nitrógeno	1) Contaminantes en la biomasa. 2) Proteínas en exceso.	1) Olor desagradable. 2) Envenenamiento de catalizadores de purificación. 3) NOx en la combustión
Grandes cantidades de Oxígeno	Composición de la biomasa	1) Poca estabilidad. 2) Inmiscibilidad con hidrocarburos.
Separación de fases (Fases)	1) Alto contenido de agua. 2) Ceniza en la alimentación.	1) Separación de fases. 2) Mezclado deficiente. 3) Manejo, almacenamiento

Heterogéneas)	3) Mala separación del carbón.	y procesamiento inconsistente.
Olor	Aldehídos y otros compuestos orgánicos volátiles derivados de la hemicelulosa.	Mientras las emisiones no sean tóxicas el olor está en segundo plano.
Sólidos	1) Carbón. 2) Partículas de arena. 3) Partículas contaminantes provenientes de la alimentación.	1) Sedimentación. 2) Erosión y corrosión. 3) Bloquea tuberías.
Estructura	La despolimerización provocada por el rápido enfriamiento de vapores y aerosoles.	1) Susceptibilidad al envejecimiento y al incremento de la viscosidad. 2) Separación de fases.
Sulfuros	Contaminantes contenidos en la biomasa	Envenenamiento del catalizador (Proceso de Purificación)
Sensibilidad térmica	Reacciones químicas incompletas	1) Descomposición y separación de fases irreversible por encima de los 100°C. 2) Incremento irreversible de la viscosidad por encima de los 60°C. 3) Potencial separación de por encima de los 60°C.
Toxicidad	Degradación de biopolímeros	1) Toxicidad para el ser humano muy pequeña. 2) Toxicidad para el medio ambiente es despreciable.
Viscosidad	Depende de la composición química	1) Muy alta. 2) Varía con el tiempo y con la temperatura.
Agua contenida	1) Agua en la alimentación. 2) Reacciones de pirólisis.	1) Efecto complejo sobre la viscosidad y la estabilidad. 2) Incrementa el pH. 3) Afecta la catálisis. 4) Afecta la densidad.

La formación de una sola fase homogénea estable depende de la cantidad de agua contenida en la mezcla, solo es posible que esta fase se forme si la cantidad de agua final se encuentra dentro de un rango de entre el 15% y el 50% (% peso). La estabilidad de esta fase determina como será recuperada y almacenada la mezcla. Una de las especificaciones más importantes es que la humedad de la biomasa de alimentación al reactor no debe de estar por encima del 10%. Es recomendable que la producción de agua a partir de las reacciones de pirólisis no supere el 12% (% peso) de la mezcla.

El líquido pirolítico puede tolerar la adición de cierta cantidad de agua, pero existe un límite de esta antes de que ocurra una separación de fases líquidas, es decir el líquido pirolítico es relativamente soluble en agua. Agregar agua disminuye la viscosidad y la el calor específico de la mezcla, lo cual puede ser muy útil. El agua también reduce el consumo de energía de las bombas y la carga de los intercambiadores de calor. El efecto del agua en el líquido pirolítico es muy complejo, no se da una separación de fases si se agregan solventes como acetona o metanol, pero la gran mayoría de los solventes derivados del petróleo son insolubles en la mezcla. Esto se debe al alto contenido de oxígeno (elemental) que ronda el 35% (%peso). El contenido de

Oxígeno es muy similar al de la biomasa, esto provee una explicación a muchas de las características reportadas. Para disminuir la cantidad de oxígeno en la mezcla son necesarios procesos catalíticos muy complejos, de los cuales se hablará más adelante.

La densidad del líquido pirolítico es muy alta ronda los 1.2 kg/L, comparada con la densidad de la fracción ligera del destilado de petróleo (light fuel oil), la cual ronda los 0.85 kg/L. El líquido pirolítico solo contiene el 42% de la energía que posee el destilado de petróleo. Si se les compara en base a su masa y al volumen el líquido pirolítico contiene el 61% de la energía. Todo esto tiene implicaciones en el diseño y especificación de equipos como las bombas, atomizadores, calentadores y motores.

La viscosidad es muy relevante para las aplicaciones de los combustibles [48]. Dependiendo de qué técnica o tecnología se implemente para la producción de líquido pirolítico la viscosidad de este varía dentro de un rango que va de 25 m²/seg hasta 1000 m²/seg (a 40°C), también depende de qué tipo de biomasa se utilice en la alimentación, del contenido de agua y del tiempo de almacenamiento del líquido pirolítico.

Después de que los vapores del líquido pirolítico han sido condensados, solo algunos de sus componentes pueden formar una fase gaseosa, es decir, el líquido no puede vaporizarse completamente.

No es posible remover agua o destilar fracciones más ligeras fácilmente, debido a que a partir de los 100 °C el líquido reacciona muy rápidamente y forma sólidos, los cuales pueden llegar a representar al el 50% del peso de la mezcla.

Se ha demostrado que el líquido pirolítico puede ser almacenado por años bajo condiciones normales en contenedores de acero inoxidable o de plástico, sin que este sufra ningún tipo de deterioro. Las propiedades que interesan para su estudio y aplicaciones tampoco se alteran. A pesar de esto, se ha observado que el líquido cambia su composición con el tiempo, el más notable de estos cambios es un aumento de la viscosidad. Conforme los desarrollos avanzan, se hacen mejoras en el diseño, proceso y control, se observa una mayor estabilidad de la mezcla, esto significa un producto de mayor calidad y durabilidad.

El envejecimiento del líquido es un fenómeno muy estudiado, este es causado por reacciones secundarias que siguen activas a través del tiempo. El aumento de la viscosidad es una señal de deterioro. Las reacciones pueden detenerse o controlarse mediante el uso de aditivos como metanol o etanol. Existen casos extremos en los que la mezcla se deteriora tanto que ocurre una separación de fases, esto puede ser debido a la presencia de carbón vegetal. [49].

Capítulo 5:

Refinación de líquido pirolítico

Capítulo 5: Refinación del líquido Pirolítico

Resumen

Los objetivos de la refinación del líquido pirolítico son:

- Eliminar los compuestos oxigenados.
- La desintegración de las macromoléculas para obtener moléculas de menor peso molecular.
- Producción de parafinas, naftalenos, hidrocarburos aromáticos y alcanos. (benceno, xileno, tolueno, alquilbenceno, octano, dodecano, etc)

Fig 5.1 Refinación de líquido pirolítico para la producción de combustibles de transporte.

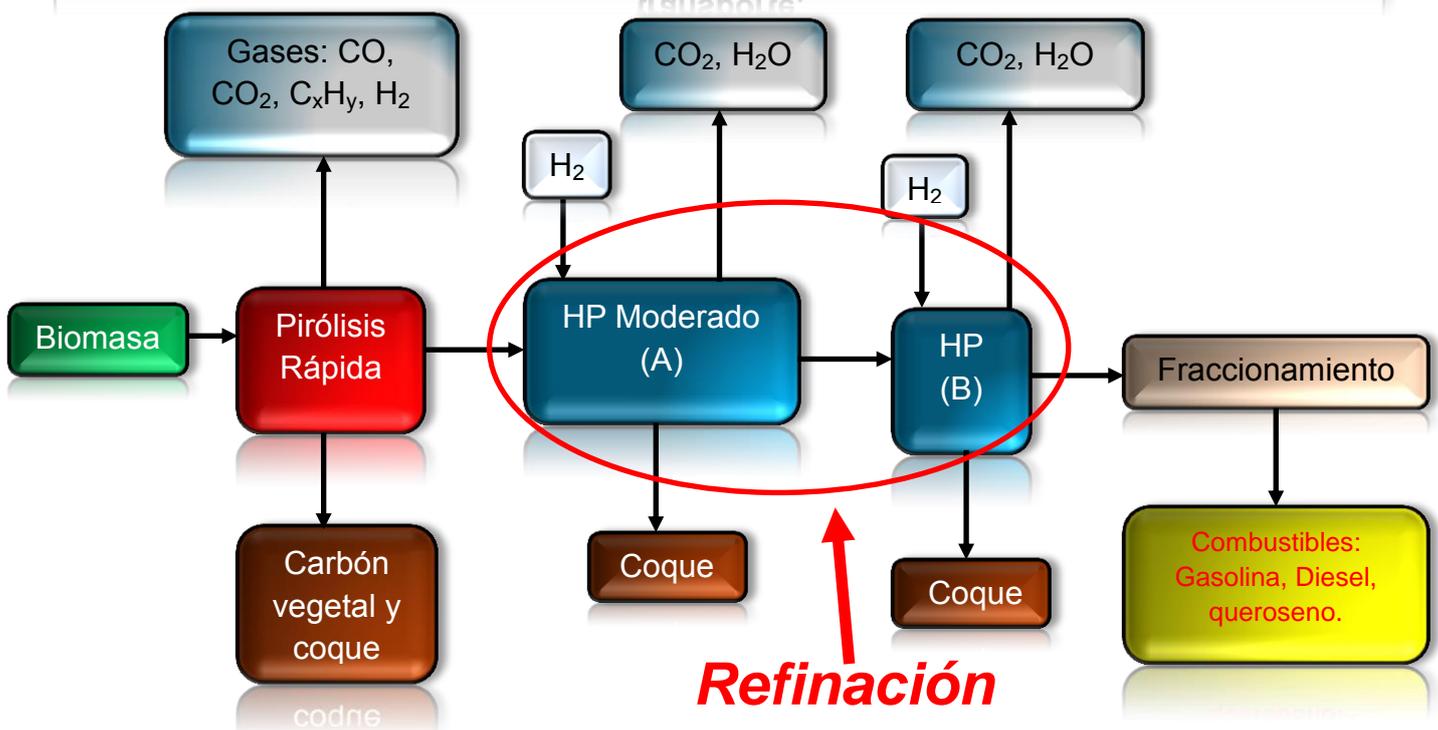


Figura 5.1 Diagrama de refinación de líquido pirolítico para la producción de combustibles de transporte. (HP="Hidroprocesamiento").

Son necesarias dos etapas de hidroprocesamiento para producción combustibles de transporte. En las dos etapas se llevan a cabo reacciones de hidrogenación. En textos escritos en el idioma inglés, es común encontrarse con el acrónimo HDO (Hydrodeoxygenation), término empleado para referirse a

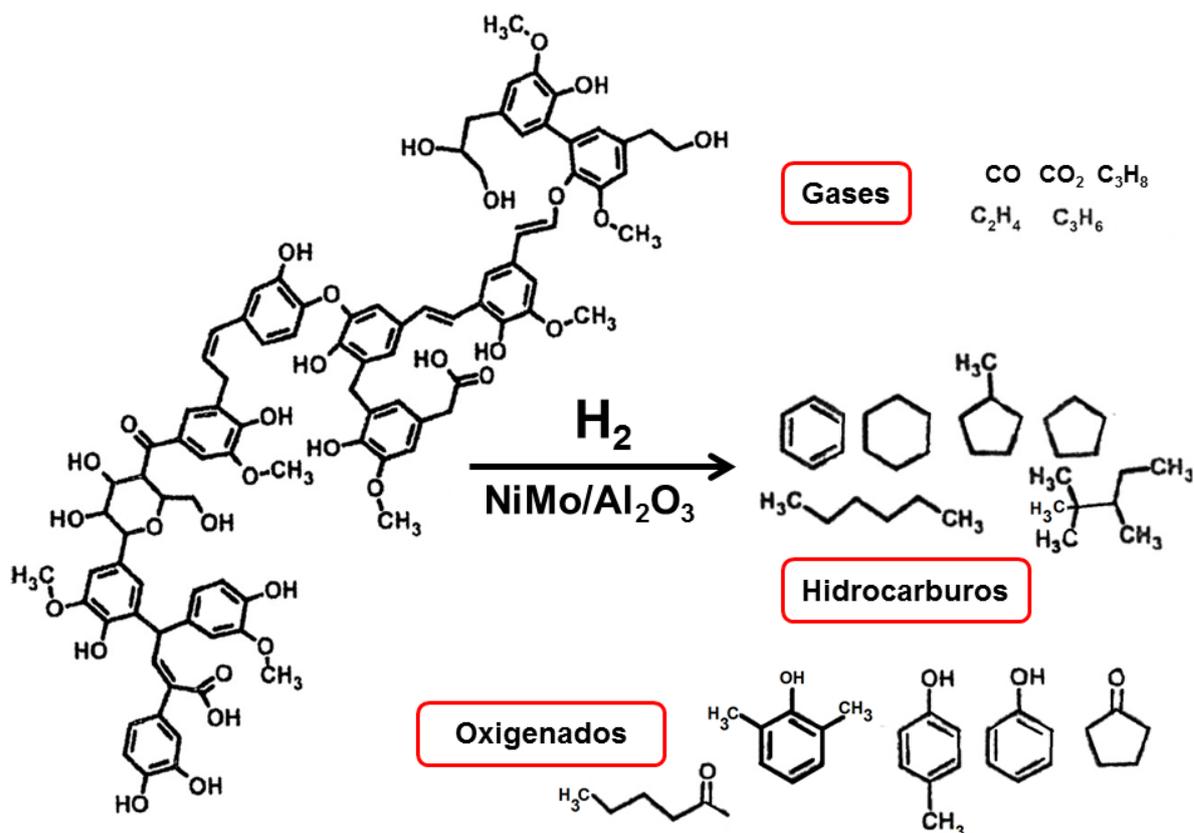
reacciones de hidrogenación que sustituyen átomos de Oxígeno por átomos de Hidrogeno.

5.1 Hidroprocesamiento Moderado

Esta es la primera etapa de la refinación del líquido pirolítico. Se llevan a cabo reacciones de hidrogenación en presencia de un catalizador, pero su función principal es la desintegración de macromoléculas, como la lignina. Esta primera etapa de refinación es necesaria porque dentro del líquido pirolítico se encuentran fibras remanentes de celulosa, lignina y hemicelulosa, es decir, macromoléculas que deben ser degradadas.

Las condiciones para el hidroprocesamiento moderado son: aproximadamente 300 °C, tiempos de residencia cortos (de unos cuantos segundos) y presión atmosférica.[217]. El gas alimentado es 70% N₂ y 30% H₂. En esta etapa solo se remueve entre el 7% y el 15% de oxígeno.

Figura 5.2 Refinación moderada (Desintegración de macromoléculas [218])



5.2 Segunda etapa de refinación

Esta es la etapa donde se lleva a cabo la remoción de Oxígeno. Tienen lugar las reacciones de hidrogenación, con las cuales se elimina el Oxígeno en forma de H_2O , CO y CO_2 . [220,221].

Las condiciones de operación son las siguientes:

- Temperatura: 320 a 450 °C.
- Presión: 5 a 12 MPa.
- Tiempo de residencia de 1 a 2 segundos.

No es sencillo definir las condiciones ideales para refinar el líquido pirolítico. Las condiciones óptimas para la refinación de petróleo son distintas a las condiciones de refinación de líquido pirolítico. Los compuestos oxigenados no superan el 0.5 % (peso) en la composición del crudo de petróleo. La temperatura y la presión se ven afectadas en función del catalizador, las dimensiones del equipo, el tiempo de residencia, la composición del líquido, el flujo másico de alimentación, etc. Los resultados experimentales, después de muchas pruebas, son los instrumentos de decisión para determinar las condiciones.

En la literatura se reportan presiones de hasta 20 MPa y temperaturas que alcanzan los 650 °C. La información en la refinación no es homogénea [222].

Figura 5.3 Segunda etapa de refinación (Reacciones HDO)

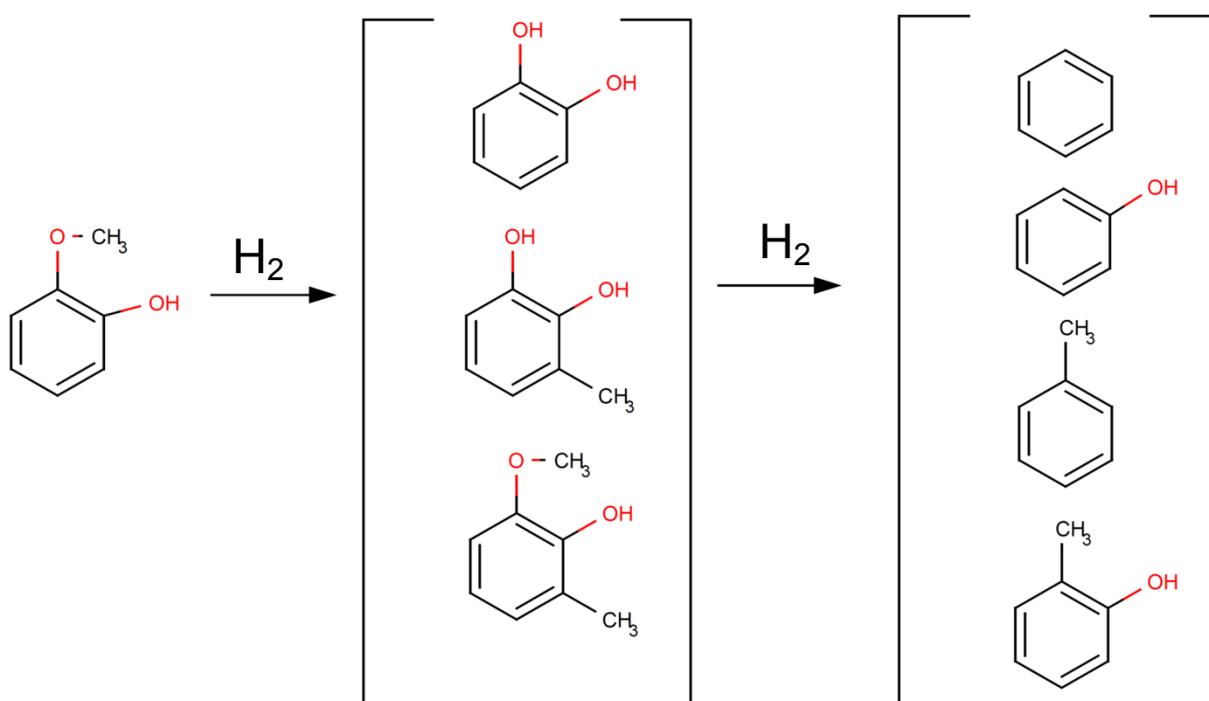


Figura 5.3 Las reacciones de la segunda etapa de refinación básicamente son:

- Deshidratación.
- Hidrogenación.
- Alquilación.

Para la refinación de líquido pirolítico se utilizan equipos análogos a los utilizados en la industria petrolera.

La desintegración de macromoléculas se lleva a cabo en equipos similares a las FCC (Desintegradoras catalíticas de lecho fluidizado). La remoción de oxígeno, se lleva a cabo en equipos similares a los empleados para la hidrodesulfuración, es decir, en equipos de hidrotratamiento.

Las FCC desintegran los compuestos pesados del petróleo a través catalizadores. Actualmente existe un proceso que combina la hidrodesintegración y la desintegración catalítica, utilizado con frecuencia para la refinación de líquido pirolítico [224].

Existen varias formas de refinar el líquido pirolítico: físicamente, químicamente y catalíticamente.

5.3 Refinación física del líquido pirolítico:

El alto contenido de oxígeno, de sólidos, una viscosidad elevada y la estabilidad química son los factores más significativos que afectan la calidad del líquido pirolítico, estos factores también están relacionados con la compatibilidad del líquido con otros combustibles convencionales.

5.4 Filtración:

La filtración con vapor caliente puede reducir el contenidos de ceniza y carbón hasta el 0.01 % (% peso). También reduce el contenido de metales alcalinos a menos de 10 ppm, muy por debajo de los resultados reportados que arrojan los sistemas que utilizan ciclones. Esta filtración eleva la calidad del producto final [57]. Es muy importante remover el carbón a este grado porque actúa como un catalizador que puede degradar el producto y formar gases, reduce los rendimientos del líquido hasta en un 20 %, altera la viscosidad y disminuye el peso molecular promedio de la mezcla. Existe muy poca información disponible acerca de la operación y el desempeño de los filtros de vapor caliente. Se puede decir que operan como los filtros de gas caliente, utilizados en el proceso de gasificación.

Se han demostrado que la filtración con vapor caliente aumenta la tasa de combustión y que disminuye el tiempo de ignición [58]. No se ha demostrado que la filtración con gas caliente sea adecuada después de varias horas de operación.

En esta área se han llevado a cabo muy pocas investigaciones, algunas de las instituciones trabajando en esto son: el NREL [56], VTT y la Universidad de Aston [59], el problema es que sea publicado muy poco.

Filtrar partículas muy pequeñas con tamaños que rondan los 5µm es una tarea sumamente complicada dada la naturaleza físico-química del líquido. Otro inconveniente es que el proceso de filtrado, el cual lleva consigo una caída de presión muy alta, además es necesaria la limpieza de los filtros.

5.5 Solventes:

Los solventes polares han sido utilizados por muchos años para reducir la viscosidad y para homogeneizar los aceites producidos a partir de biomasa y estos también funcionan para el líquido pirolítico. La adición de solventes como el metanol u otros alcoholes tienen un efecto significativo en la estabilidad de la mezcla. Diebold y Czernik [60] encontraron que la tasa de aumento de la viscosidad y el envejecimiento es veinte veces menor si la mezcla agrega metanol en un 10% (peso), por mucho este es el mejor de los aditivos para la estabilidad.

5.6 Emulsiones:

El líquido pirolítico no es miscible en muchos hidrocarburos. Es posible formar emulsiones de diesel y líquido pirolítico con la adición de surfactantes. En CANMET [61] se desarrolló un proceso para formar micro-emulsiones estables en la cual la fase continua es el diesel y la composición del líquido pirolítico es de 5% a 30% (% peso).

En la Universidad de Florencia, en Italia, se trabaja con emulsiones donde la composición del líquido pirolítico puede alcanzar hasta el 95% del peso de la mezcla [62,63]. El propósito es producción de combustibles para motores de combustión interna para el transporte. También es posible utilizarlos en la producción de energía eléctrica. Una de las ventajas es que no es necesaria ninguna modificación en los motores o reactores, es decir las emulsiones son altamente compatibles.

La experiencia en el uso de estos combustibles en motores y en reactores es limitada, pero la corrosión y erosión de los equipos es significativamente menor que cuando se utiliza solo diésel o líquido pirolítico.

5.7 Refinación catalítica del líquido pirolítico:

5.7.1 Ceniza natural en la biomasa:

Antes de entrar al tema de la refinación catalítica del líquido pirolítico es necesario tener en cuenta que la biomasa lleva consigo especies catalíticas inherentes por naturaleza. Entre ellos se encuentran los metales alcalinos, responsables de formar la ceniza natural y son esenciales para el crecimiento

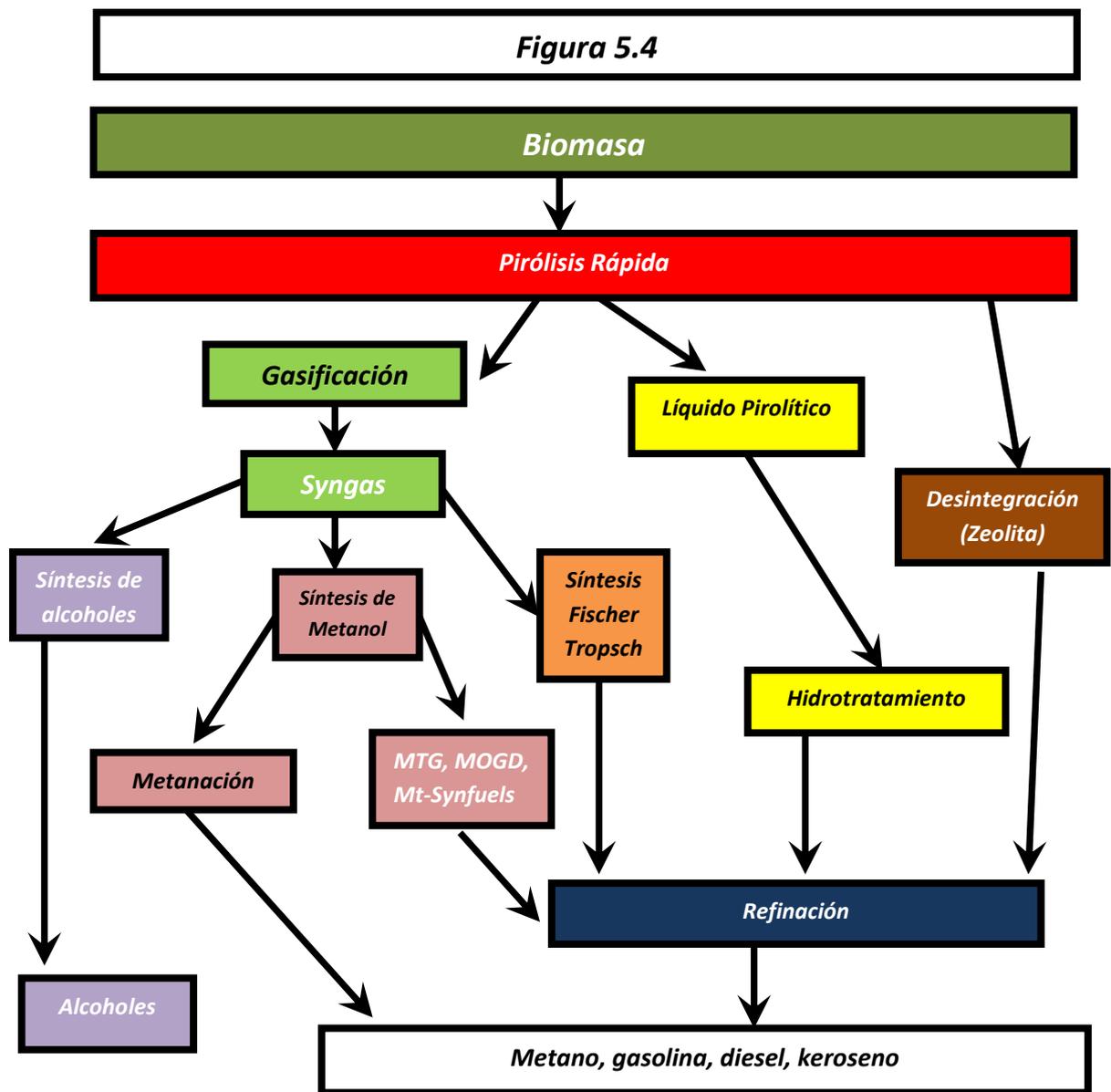
de las plantas debido a que los utilizan para el transporte de nutrientes. El más activo de estos metales es el Potasio, detrás de este se encuentra el Sodio. Los metales son responsables de activar reacciones que degradan los vapores, reducen la producción y calidad de los líquidos, dependiendo de la concentración el efecto puede ser peor que la degradación por carbón natural. La cantidad de ceniza depende del tipo de cultivo y el tiempo de cosecha, de esta manera es como es controlada, pero impedir la formación de ceniza en las plantas no es posible.

Otro método para reducir la cantidad de ceniza es el lavado con agua caliente, en casos extremos, se utiliza el lavado con ácidos en altas concentraciones. Es deseable tener la menor cantidad de ceniza posible pero la desventaja es que se pierde hemicelulosa y celulosa por las condiciones de lavado, lo cual reduce la producción y la calidad del líquido. Si la biomasa es lavada con ácido, este debe ser removido en su totalidad y posteriormente secar la biomasa.

Lavar la biomasa no es una práctica usual, porque en la mayoría de los casos no es conveniente, solo en casos extremos en los que la cantidad de contaminantes es intolerable, entonces es necesario lavarla. La pirólisis rápida produce grandes cantidades de levoglucosan cuando el contenido de ceniza es alto, este es de un alto valor agregado, por lo tanto, si la planta se encuentra cerca de un mercado de levoglucosan representa una ventaja o una oportunidad que puede ser aprovechada.

5.7.2 Refinación para la producción de biocombustibles:

Es posible producir combustibles de transporte convencionales a partir del líquido pirolítico, por ejemplo gasolina, diesel, keroseno, metano y LPG. La producción de estos combustibles requiere del mayor grado de desoxigenación posible y de una refinación convencional, esta puede ser llevada a cabo con un proceso integrado de pirólisis catalítica o por medio de operaciones separadas.



- MTG: Methanol to gasoline=De Metanol a gasolina.
- MOGD: Mobil Olefins to gasoline and distillate: De olefinas a gasolina y destilación, desarrollado por la empresa *"Mobil"*.
- Mt-Synfuels: Methanol to synthetic fuels = De metanol a combustibles sintéticos.

En la figura 5.4 se describe gráficamente los pasos y procesos de la transformación de biomasa en combustibles. Se muestra la diversidad de los productos de la pirólisis rápida y como se llega a ellos. Este esquema es solo un resumen de todas las posibilidades, solo se enfoca en los productos de mayor valor agregado.

Es importante mencionar que existe un interés en refinar el producto en refinerías de petróleo, debido a la compatibilidad del líquido con los procesos petroquímicos, como una decisión estratégica para reducir costos en los equipos.

La integración de corrientes de líquido pirolítico en refinerías ha sido resumida por Huber y Corma [64] de siguiente modo:

- Hidrotratamiento.
- Desintegración catalítica de vapores.
- Gasificación para la producción de syngas (gas de síntesis) y posteriormente la producción de alcoholes.

5.7.3 Hidrotratamiento:

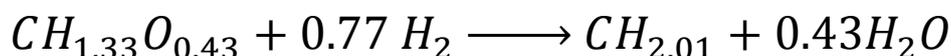
El hidroprocesamiento se deshace del oxígeno en forma de agua por medio de las reacciones catalíticas de los compuestos oxigenados con hidrogeno.

El proceso de Hidrotratamiento no se considera como parte de la pirólisis rápida, además de que este puede llevarse a cabo en una locación remota a la planta de pirólisis, el único requerimiento es estar cerca de una fuente de H₂. [65]

Un proceso típico opera a más de 20 MPa, es decir a altas presiones, y a una temperatura moderada de 400°C. Un Hidrotratamiento completo tiene como producto una mezcla parecida a la nafta de petróleo, la cual requiere de una refinación convencional para producir combustibles de transporte. La refinación puede llevarse a cabo dentro de las instalaciones de un refinaría lejos de las unidades de pirólisis rápida, de este modo se aprovecha el conocimiento, la experiencia y los equipos de otras plantas.

Los rendimientos del tratamiento se encuentran cerca del 25 % en relación al peso y 55% en relación al contenido energético, cuando se compara el producto con la nafta de petróleo.[54]. Cuando el tratamiento se lleva a cabo después de un proceso de gasificación los rendimientos bajan a un 15% en la masa y a 33% en el contenido energético.

La siguiente reacción conceptual describe el proceso de Hidrotratamiento de manera aproximada:



Entre los años de 1980 y 1990 se llevó a cabo un estudio para probar catalizadores, se estudiaron los sulfuros de Cobalto-Molibdeno o de Niquel-Molibdeno, estos deben ser soportados por alumina o por silicato de aluminio, los condiciones del proceso son similares a las de la desulfuración de petróleo. Se presentaron una gran cantidad de problemas relacionados con los soportes de alumina y el silicato de aluminio, se encontró que son muy inestables cuando el contenido de agua en el líquido pirolítico es elevado. Los sulfuros se desprenden del soporte con facilidad, forzando a una resulfuración constante del catalizador. La mayor parte de las investigaciones se llevaron a cabo en el

PNNL, Estados Unidos, por Elliott [66-68] y en la UCL, Louvain la Neuve, Bélgica, por Maggi [69,70]. El área de investigación de catalizadores para la refinación del líquido pirolítico es una de las más estudiadas [52]. El PNNL llevó a cabo en el año 2000 un estudio para la producción de gasolina y diesel [71]. Debido a que los metales de los catalizadores son considerados como preciosos, por su alto valor en el mercado y su disponibilidad, la búsqueda se enfoca en soportes menos susceptibles.

Es notable el esfuerzo de académicos e industriales en la investigación de nuevos y mejores catalizadores.

La compañía UOP en Chicago y el Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) trabajan en conjunto para superar los desafíos científicos y técnicos para el desarrollo de tecnologías de menor costo de operación [72].

Se han desarrollado modelos de componentes para lograr un entendimiento básico del proceso [73] y para evaluar la totalidad de los productos de la destilación.

Los estudios y las pruebas van desde sistemas no estacionarios, batch, hasta procesos con flujos continuos, trabajando la hidrogenación catalítica a temperaturas relativamente bajas, cercanas a los 380 °C, utilizando distintos metales y cambiando condiciones de los procesos para ampliar la gama de productos.

La Universidad de Groningen en Holanda, es una institución activa en el área de investigación de modelado de componentes e hidrogenación de bioaceites y biolíquidos utilizando Carbono de Rutenio [74,75].

Se han estudiado diferentes grados de refinación, desde la remoción parcial de compuestos oxigenados en una sola etapa, hasta un hidrotreamiento de dos o más etapas para una remoción significativa del Oxígeno [76].

La Universidad Técnica de Munich propone un proceso de una etapa de hidrodesoxigenación de fenoles en fase acuosa. Utilizando catalizadores bifuncionales que integran metales para la hidrogenación catalítica, ácidos para la hidrólisis y la deshidratación [77]. Son necesarias grandes cantidades de hidrogeno, el cual puede ser suministrado por una fase acuosa.

En China se llevan a cabo investigaciones de una técnica mucho más compleja, este estudio revela una mejoría significativa en las propiedades de los productos y en los rendimientos de los procesos [78]. Esta técnica integra varios procesos:

- Hidrotreamiento.
- Esterificación de etanol.
- Desintegración supercrítica de etanol utilizando Paladio con soporte de Zirconio y el catalizador SBA15.

Tabla 5.1 Resumen de las organizaciones activas en la investigación en hidrogenación de líquido pirolítico:

Organización	País	Catalizador	Actividad Reportada	Referencia
Dynamotive.	Canadá	-	2009	[79]
East China U. Science and Technology, Shanghai.	China	Sulfurado CoMo-P	2004	[80,81]
East China U. Science and Technology, Shanghai.	China	Pd en ZrO ₂ con SBA15	2009	[78]
Guangzhou Institute of Energy Conversion.	China	NiMo en Al ₂ O ₃	2009	[82]
Groningen University.	Holanda	Ru	2010	[73,83]
IRCELYON CNRS Universidad de Lyon 1	Francia	CoMo/AlO ₃	2008	[84]
Mississippi State U.	USA	NiMo/ γ Al ₂ O ₃	2009	[85,86]
		CoMo/ γ Al ₂ O ₃		
		HZSM-5, SUZ-4		
		Metal Precioso		
Pacific Northwest Laboratory (PNNL)	USA	Pd y Ru	2010	[72,87,88]
REHydrogen	Reino Unido	-	2010	[89]
Estatal de Iowa	USA	-	2009	
Technical U. Munich	Alemania	Pd en C	2009	[76,77]
Jyväskylä y VTT	Finlandia	Ru en C	2003	[90]
U. Kentucky	USA	Pt	2008	[91]
U. Maine	USA	-	2007	[92]
U. Oklahoma	USA	Pd en nanotubos de carbón	2010	[93]
U. Twente	Holanda	Metal precioso	2006	[94]
UOP	USA	Metal precioso	2010	[95,96]

Para hidrogenar las especies orgánicas se necesitan grandes cantidades de H₂. El abastecimiento representa un desafío técnico y económico. Un proceso de gasificación seguido de un proceso de reformación puede suministrar todo el H₂ necesario. Esta configuración puede llegar sumamente ineficiente, si este no se lleva a cabo adecuadamente, porque es necesario gasificar una cantidad extra de biomasa, la cual podría representar un 80% extra. Otro inconveniente es que la reformación se lleva a cabo a altas presiones, lo que provoca que se eleven los costos de operación [69,97].

La desactivación de los catalizadores es un problema que debe ser considerado debido a que se busca que la relación C/H sea la más grande posible.

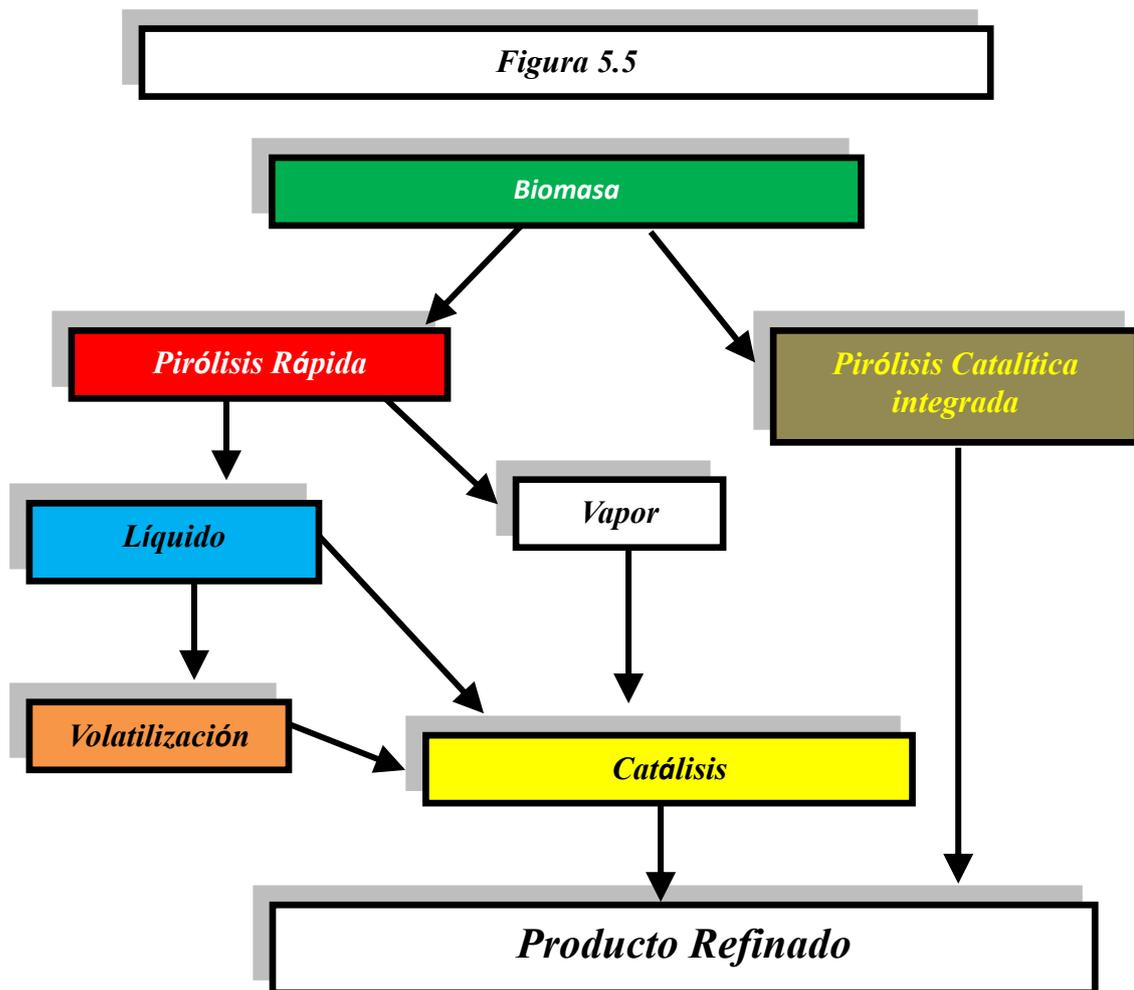
Todos los casos de separación, purificación o transformación de productos requieren una refinación convencional para tener como resultado productos con alto valor en los mercados, todo esto se puede lograr en las instalaciones de refinerías comunes.

5.7.4 Desintegración con Zeolita:

La desintegración catalítica con Zeolitas remueve el oxígeno principalmente de forma de CO_2 , a continuación se presenta la reacción conceptual que resume el proceso:



Las distintas modalidades para la remoción de oxígeno se encuentran resumidas en la figura 5.5



La refinación con Zeolitas puede operar de diversas formas:

- Catalizando líquidos.
- Catalizando vapores.
- Catalizando líquidos y vapores de manera combinada.

Tabla 5.2 Resumen de las organizaciones involucradas en la refinación de líquido pirolítico utilizando zeolita.

Tabla 5.2 Refinación catalítica de líquido pirolítico con zeolita desde 2000				
Organización	País	Catalizador	Última actividad reportada	Referencia
Pirólisis catalítica integrada				
Anadolu University	Turquía	Clinoptilolita, Zeolita natural, ZSM-5, H-Y	2009	[99]
Aston U.	Reino Unido	ZSM-5	2010	-
BioEcon y Kior	Holanda y USA	-	2009	[100]
CPERI	Grecia	MCM-41	2008	[101,102]
East China U. Science and Tecnology, Shanghai	China	HZSM-5	2009	[80,81,103]
Exelus	USA	-	2010	[104]
Georgia IT	USA	Zeolita H-Y	2009	[105]
Michigan State U.	USA	-	2009	[106]
Sichuan U.	China	Na/(Zeolita Y)	2006	[107]
Southeast U. Nanjing	China	FCC	2009	[108]
U. Leeds	Reino Unido	ZSM-5	2000	[109]
U. Massachusetts	USA	ZSM-5	2009	[110,111]
Virginia Tech	USA	ZSM-5, Zr con super ácidos	2009	[112,113]
Combinación Líquido-Vapor				
Aston U.	Reino Unido	ZSM-5	2010	-
East China U. Science and Tecnology, Shanghai	China	HZSM-5	2008	[103]
IST, Kior, Petrobras	Portugal, USA y Brasil	FCC, FCC+ZSM-5, Al-MCM-41, FCC, SBA-15	2009	[114]
U. Science and Tecnology, CPERI, SINTEF	Noruega y Grecia	Al-MCM-41, FCC, SBA-15.	2006	[115]
U. Science and Tecnology of China, Anhui	China	HZSM-5, HY, ZrO ₂ +TiO ₂ , SBA-15, Al/SBA-15	2009	[116,117]
U. of Seoul, U. Kongju, U. Kangwon	Corea del sur	HZSM-5	2010	[118,119]
Líquidos (Volatilización) y vapores de forma independiente				
Universidad del País Vasco	España	HZSM-5, Ni-HZSM-5	2004	[116,120]
Universidad de Pisa	Italia	HZSM-5	2000	[121]
Otros métodos				
Zhejiang U.	China	HZSM-5	2009	[122]

La refinación de líquidos o aceites derivados de la transformación de biomasa con HZSM-5 o con ZSM-5 es la ideal, porque los catalizadores de zeolita tienen

los rendimientos de producción de líquidos más altos, según reportes que emiten las refinerías. Desafortunadamente estos productos tienden a coquizarse fácilmente, tienen un TAN elevado (Total Acid Number) y productos secundarios indeseables tales como CO₂. [98]

- ZSM-5 : “Zeolite Socony Mobil-5”. Catalizador desarrollado por “Mobil Oil Company” en 1976. Se utiliza para catálisis ácida, isomerización y alquilación de hidrocarburos. Es utilizado ampliamente en la industria petroquímica.

5.7.5 Pirólisis Catalítica integrada:

La pirólisis catalítica es producto del interés en mejorar la calidad del líquido pirolítico. En los últimos años se han llevado a cabo un gran número de investigaciones y desarrollos que integran o combinan la catálisis con la pirólisis.

Los sistemas de reacción combinada **“Pirólisis-Catálisis”** han sido estudiados por un gran número de organizaciones académicas y también por empresas con intereses comerciales.

Investigadores de la Universidad de Massachusetts Amhurst trabajan en el desarrollo de un proceso que pirólisis de biomasa en presencia de ZSM-5 para la producción de gasolina, diesel, aceites de combustión, productos químicos renovables como el benceno, tolueno, varios tipos de Xileno, entre otros. Todo esto en un proceso de un solo paso. [109,123]. La tasa de calentamiento y la tasa de alimentación de el catalizador debe ser controlada apropiadamente para mantener la temperatura en un punto óptimo, en el cual los vapores de la pirolisis penetren los poros del catalizador, pero también se debe evitar la descomposición térmica de las especies.

Con un calentamiento moderado el proceso de pirólisis catalítica tarda aproximadamente dos minutos en completarse. El naftaleno y el tolueno son componentes que representan el 25% de la composición de la gasolina, en un proceso de pirólisis de un solo paso se producen grandes cantidades de dichas especies químicas. Todos estos desarrollos traen consigo la invención de nuevos términos, por ejemplo el término **“Grassoline”**, es una expresión curiosa usada frecuentemente por la gente familiarizada con el tema. Acuñada por Matthew Scoggins cuando estudiaba Ingeniería Química en la Universidad estatal de Michigan.

La compañía Anellotech demostró que la producción comercial de **“Grassoline”** es un negocio redituable [124]. Anellotech también comercializa otros productos a parte de la gasolina, como benceno, tolueno y xileno. La idea de un proceso de un solo pasó, es decir, de la pirólisis catalítica integrada nació en la Universidad Técnica de Berlín.

Las compañías BioECon y KIOR han formado una alianza en la cual se pretende explotar la tecnología de pirólisis catalítica integrada [125], muy poca información ha sido revelada, pero se sabe que intentan integrar al proceso nanotubos impregnados con biomasa. Esto es señal de que todavía existen alternativas no exploradas ni estudiadas que puede mejorar el proceso, es decir, en términos generales el desarrollo de esta tecnología se encuentra en una fase temprana [126]. A pesar de que falta mucho camino por recorrer el hecho de que la pirólisis catalítica opere a una temperatura menor a los 230 °C se considera como un éxito [99].

El CPERI en Grecia impulsa muchos proyectos de pirólisis catalítica de biomasa, trabajando principalmente en reactores de lecho fluidizado circulante, utilizando Zeolitas y otros catalizadores porosos.

El desafío con el que deben enfrentarse es lograr una desoxigenación completa [100,101].

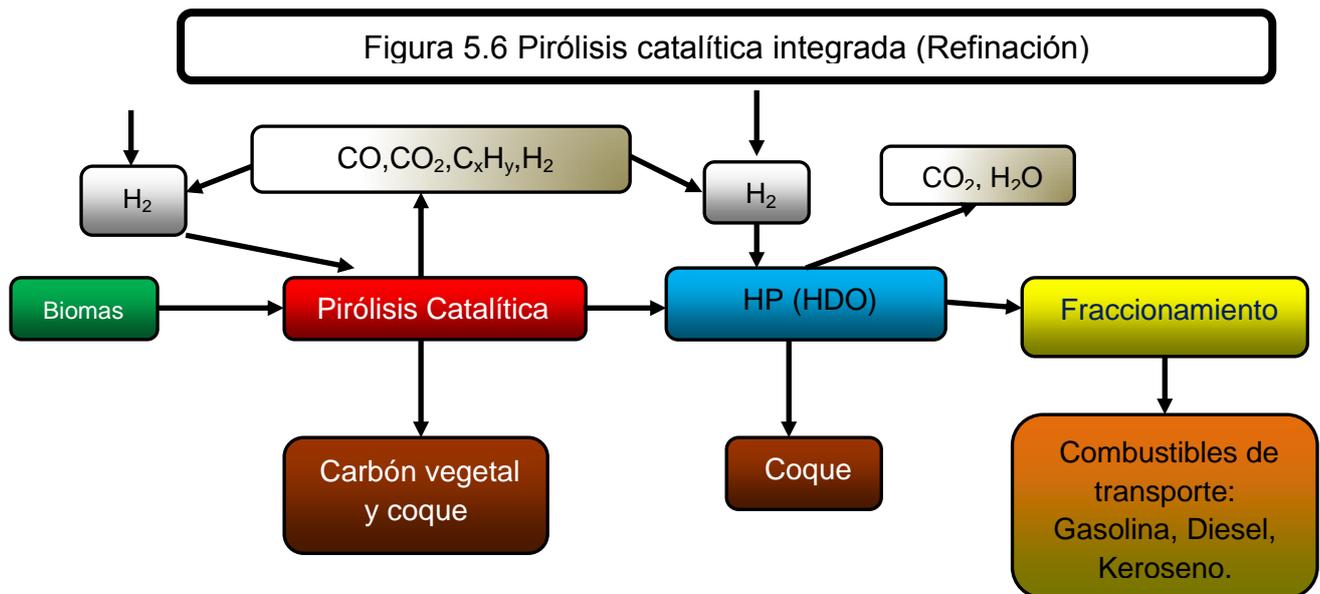
En el Instituto Politécnico de Virginia se desarrolló y se patentó un proceso de pirólisis catalítica fraccionada en un reactor de lecho fluidizado. [111,112].

Exelus desarrolló un proceso termo-catalítico que opera a baja temperatura, menor a 200°C, con un tiempo de residencia grande, aproximadamente 20 minutos, para la producción de gasolina [127]. Este último está lejos de ser considerado como un proceso de pirólisis pero es evidencia de la creciente innovación aplicada en el campo de los biocombustibles.

Otros proyectos, configuraciones y combinaciones de pirólisis catalítica han sido impulsados por muchos laboratorios, pero su éxito es limitado a comparación de los sistemas de pirolisis no catalítica.

Uno de los problemas más comunes al que se enfrentan los desarrolladores, no es un problema técnico, es como se definen los objetivos. No se sabe qué características son las que definen la calidad o la utilidad de un líquido pirólítico, porque lo que puede ser bueno para un investigador o para un productor, no es bueno para otros.

La pirólisis catalítica integrada requiere de catalizadores lo suficientemente robustos para soportar las condiciones de operación, condiciones de temperatura y presión del medio ambiente. El resultado es un bajo grado de flexibilidad en las condiciones de operación, este es un problema que comparten casi todos los sistemas catalíticos sofisticados. La formación de coque también es un problema que representa un desafío, a pesar de que va de la mano con la eliminación de Oxígeno, el catalizador debe ser regenerado constantemente, por lo tanto el diseño del reactor debe incluir un área destinada a la limpieza del catalizador, como en las FCC.



- HP: Hidroprocesamiento.
- HDO: Hidrodesoxigenación.

Figura 5.6 Diagrama del proceso de pirólisis catalítica integrada [215].

La pirólisis catalítica elimina el paso de desintegración moderada, de los sistemas no catalíticos. Las ventajas de este esquema son las siguientes:

- Se maximiza la calidad y la cantidad de biocombustibles.
- Se minimiza el consumo de H_2 .
- Reduce la complejidad del proceso.
- Se optimiza el consumo de energía calorífica.

La técnica pirólisis catalítica integrada es más barata y eficiente que el modelo convencional, pero esta queda fuera del esquema de **“plantas descentralizadas”**, por lo tanto, para fines comerciales es mejor el modelo convencional, si se lleva a cabo un análisis global de la cadena de suministro.

5.7.6 Acoplamiento cerrado para la refinación con vapor:

La desintegración catalítica, en fase vapor, utilizando zeolitas para catálisis ácida, lleva a cabo la desoxigenación por medio de deshidratación y descarboxilación simultánea dando como resultado compuestos aromáticos principalmente [128], todo esto operando a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a presión atmosférica. El oxígeno es removido en forma de CO_2 y CO , mediante la combustión del coque depositado en el catalizador, en un reactor secundario. Esto es un proceso análogo al de las FCC de las refinerías.

El 20 % del peso del producto se compone de compuestos aromáticos que forman parte de la composición de la gasolina [129]. Por último el producto es enviado a un proceso de separación.

Una característica clave de esta modalidad un abastecimiento de hidrógeno suficiente y operar a presión atmosférica. En el NREL se llevan a cabo pruebas de acoplamiento cerrado para la refinación con vapor de los productos de una pirólisis rápida ablativa [130]. Proceso fue modelado técnica y económicamente por IEA Bioenergy Task [119].

La desactivación de las zeolitas catalíticas sigue siendo un problema. Está la solución de una reformación continua a partir de la oxidación del coque. Otra preocupación es la formación de hidrocarburos nocivos, producidos por errores en los cálculos, debido a que el tamaño de las zeolitas no es homogéneo [131]. Los costos de producción son elevados y los productos no son competitivos, si se les compara con los productos derivados del petróleo. Por lo tanto, la investigación en esta área solo se limita al laboratorio, sin intenciones de comercializar [132].

5.7.7 Refinación con vapor sin acoplamiento a partir de la volatilización del Líquido Pirolítico:

Este proceso fue estudiado en la Universidad de Saskatchewan en los años 1990s.[44,45]

5.7.8 Líquido sin acoplamiento para la Refinación:

En la Universidad del País Vasco, se trabaja con un reactor de lecho fluidizado, zeolita catalítica y un líquido especial para el precalentado [108]. Se encontró que la separación de los componentes por medio de un proceso térmico reduce la formación de coque cuando el líquido es refinado. El precalentamiento degrada los productos, lo que genera un potencial bloqueo de tuberías, para evitar esto es necesaria una segunda etapa de refinación.

5.8 Otros métodos para la refinación química del Líquido Pirolítico:

En esta sección no se incluyen métodos físicos de refinación, solo procesos químicos, que no fueron comentados en el hidrotreatmento y en la sección de las zeolitas. Todos estos se encuentran resumidos a continuación en la tabla 5.3

Tabla 5.3 Organizaciones involucradas en la refinación de líquido pirolítico por métodos químicos, con actividad del año 2000 a la fecha.

Tabla 5.3 Organizaciones involucradas en la refinación química del líquido pirolítico				
Organización	País	Método	Última actividad conocida	Referencia
Groningen U.	Holanda	Catálisis ácida y destilación con reacción química	2007	[138]
Guangzhou Institute of Energy Conversion	China	$\frac{40 SiO_2}{TiO_2 - SO_4^{2-}}$ Base sólida $30 K_2CO_3$ $Al_2O_3 - NaOH$	2009	[139,140]
Helsinki U. Technology	Finlandia	Óxido de zinc	2000	[137]
Institute of Chemical Industry of Forest Products, Nanjing	China	Destilación con reacción química	2008	[141]
South China U. Technology	China	Catalizador ácido sólido y de base sólida.	2008	[142]
U. Georgia	USA	Esterificación	-	[143]
U. Kentucky	USA	ZnO, MgO, Zn-Al, Mg-Al y óxidos mezclados	2007	[136]
U. Science and Technology of China, Hefei	China	Líquidos iónicos y catiónicos $C_6(mim)_2 - HSO_4$	2009	[144,145]
U. Science and Technology of China, Hefei	China	$C_{12}A_7 - O$	2006	[146]
U. Wisconsin y U. Massachusetts.	USA	Reformación de fase acuosa, deshidratación, hidrogenación	2009	[135,147]
Zhejiang	China	Catálisis ácida en etanol supercrítico	2008	[148]
Zhejiang	China	Hidrogenación y esterificación con Pt.	2008	[149]

5.9 Procesamiento en fase acuosa:

Este es un enfoque relativamente nuevo, propuesto inicialmente por Dumesic, investigador de la Universidad de Wisconsin. Trabajó en procesos de

producción de hidrogeno y alcanos a partir de soluciones acuosas que contienen hidrocarburos oxigenados, todo esto a través de reacciones de deshidrogenación y deshidratación [133-135]. La mayoría de los componentes del líquido pirolítico son especies oxigenadas y una ventaja es que el líquido pirolítico es soluble en agua.

Las condiciones para la refinación en fase acuosa también son variables. La temperatura operación es de entre 200 y 450 °C, la presión puede ser de 4 a 10 MPa y usualmente se utiliza el Ru/ZrO₂ como catalizador [223].

5.10 Desintegración moderada:

Una de las alternativas de la catálisis con Zeolitas es la desintegración moderada, en la cual se utiliza una base de catalizadores selectivos que solo reaccionan con algunos componentes específicos, esto ayuda a minimizar la formación de coque y la descomposición de vapores que forman gases no condensables. En la Universidad de Kentucky se han realizado pruebas con ZnO, Zn/Al calcinado y Mg/Al con una capa doble de hidróxidos, para la refinación de productos de la transformación de biomasa [137].

5.11 Esterificación:

La esterificación es el proceso por el cual se sintetiza un éster. Generalmente es el compuesto formado por la reacción química entre un ácido carboxílico y un alcohol. El líquido pirolítico es rico en compuestos oxigenados como alcoholes. El oxígeno es removido en forma de agua, producto de la reacción de esterificación.

5.12 Hidrógeno:

Generalmente, la fuente de hidrógeno es la misma biomasa. Este se produce a partir de la gasificación de la biomasa, del carbón o del líquido pirolítico. La gasificación produce gases como el metano, etano, etc. Los gases pasan a un proceso de reformación con vapor, donde se produce el hidrógeno. Por estos medios se produce la cantidad de hidrógeno necesaria que demanda el hidrotratamiento.

Los catalizadores utilizados en la reformación son comúnmente a base de Ni o de metales preciosos.

El Hidrogeno (H₂) es la materia prima fundamental para la refinación del líquido pirolítico. En la actualidad, las refinerías de petróleo son los principales productores y consumidores de hidrogeno, lo utilizan para aumentar el valor y la calidad de sus productos.

Existen métodos como la electrólisis y procesos biológicos para producir H₂, pero el método dominante es la reformación de metano con vapor.

Un resumen del trabajo de investigación se presenta en la tabla 5.4

Tabla 5.4 Organizaciones involucradas en la reformación de Líquido Pirolítico para la producción de Hidrógeno					
Organización	País	Catalizador	Componentes para el modelado.	Última actividad conocida	Referencia
Oxidación parcial no catalítica					
Colorado School of Mines y NREL	USA	-	-	2008	[153]
Siemens	Alemania	-	-	2007	[154, 155]
Reformación en fase acuosa					
U. Pittsburgh	USA	Pt/Al ₂ O ₃	Glicerol, sorbitol y glucosa	2008	[156]
U. Wisconsin	USA	Pd, Pt, Ni, Ru, Rh.	Etanol	2005	[147]
Reformación catalítica con vapor					
Aristotle U. Thessaloniki	Grecia	Ni/olivino	Ácido Acético, Acetona, Etilenglicol	2009	[157, 158]
Aristotle U. Thessaloniki	Grecia	CaO/Al ₂ O ₃ , 12CaO/Al ₂ O ₃ (con Ni, Rh, Ir)	Ácido Acético, Acetona	2008	[159]
East China U. Science and Technology, Shanghai	China	Ni/MgO	-	2008	[160]
East China U. Science and Technology, Shanghai	China	Ni/Al ₂ O ₃	-	2007	[161]
Guangzhou Institute of Energy Conversion	China	-	-	2008	[162]
NREL	USA	Ni/Mg/K en Al ₂ O ₃	-	2002	[163]
NREL	USA	Ni-C11-NK y Ni/Cr Al ₂ O ₃	-	2004	[151, 164, 165]
Queens U. Belfast	Reino Unido	Metales Nobles	-	2005	[166]
Tokyo Institute of Technology Japan y U. Twente	Japón y Holanda	Pt/ZrO ₂	Ácido Acético	2006	[167, 168]
U. del País Vasco	España	NiG-90, Rh-ZDC, 20 NiSi, Ni/αAl ₂ O ₃ , Ni-La ₂ O ₃ /αAl ₂ O ₃ , Ni-Co-La ₂ O ₃ /αAl ₂ O ₃ y Co/ZnO.	Ácido acético	2009	[169]
U. Kentucky	USA	Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/TiO ₂ , Pt/ZrO ₂ , Pt/CeO ₂ , Pt/Ce _{0.7} Zr _{0.3} O ₂ , Rh/Al ₂ O ₃ , Rh/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ y Rh/ZrO ₂ .	-	2007	[170]
U. Patras	Grecia	Ru/MgO/Al ₂ O ₃	Ácido acético	2007	[171]

U. Science and Technology of China, U. Tokyo, Oxy Japan Corporation	China y Japón.	CNTs soportado en Ni	-	2009	[172]
U. Science and Technology of China, U. Tokyo, Oxy Japan Corporation	China	C12A7/15%Mg, 12%Ni/ γ *Al ₂ O ₃ , 1%Pt/ γ -Al ₂ O ₃ .	-	2007	[173]
U. Science and Technology of China. Hefei	China	(Ca ₂₄ Al ₂₈ O ₆₄) ⁴⁺ *4O ⁻ /Mg(C ¹² A ⁷ -Mg)	-	2006	[146]
U. Science and Technology of China. Hefei	China	Ni-Cu-Zn-Al ₂ O ₃	-	2009	[174]
U. Twente	Holanda	Pd,Rh,Ru,Pt,Ni-Al ₂ O ₃ ,CeZrO ₂ ,La ₂ O ₃ .	-	2004	[175]
U. Zaragoza	España	Coprecipitado de Ni-Al	Ácido acético	2005	[176,177]
Reformación catalítica con vapor de dos etapas					
East China U. Science and Technology, Shanghai	China	Dolomita +Ni/MgO	-	2008	[178]
Oxidación parcial no catalítica combinada con reformación catalítica con vapor.					
Colorado School of Mines y NREL	USA	PO _x + 0.5 Rh, Ru, Pt, Pd (Todos soportados en alúmina)	-	2007	[153,179]
Procesos de reformación combinada					
U. Hawaii	USA	CaO	-	2003	[180]
U. Science and Technology of China. Hefei, Oxy Japan Corp.	China	Electroquímica + NiO-Al ₂ O ₃	-	2009	[181-183]
Washington State U.	USA	Plasma + Ni	-	2009	[184]
Desintegración y reformación con vapor					
IRCELYON, UMR-CNRS.	Francia	Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ y Pt/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	-	2008	[185]
Reformación en fase acuosa e hidrodeshidrogenación					
Auburn U.	USA	-	-	2008	[186]

Como se comentó anteriormente la fracción soluble del líquido pirolítico en el agua, puede ser procesada con una reformación con vapor para producir Hidrógeno [150,151].

Generalmente la reformación tiene lugar dentro de un reactor de lecho fluidizado utilizando catalizadores de Níquel comercial, bajo condiciones de operación similares a la reformación de gas natural.

5.13 Gasificación para la síntesis de combustibles:

La idea de plantas químicas que únicamente producen líquido pirólítico está cambiando por la de plantas donde se incluyen procesos de gasificación, se sintetizan combustibles de transporte y la producción de alcoholes (síntesis Fischer Tropsh).

La pirólisis, el transporte, la gasificación de la biomasa y la gasificación del líquido pirólítico son procesos que consumen grandes cantidades de energía y de baja eficiencia, pero esto es compensado económicamente por el valor de los productos en el mercado, se ha demostrado que son competitivos cuando se tiene una buena estrategia de mercadeo [187].

En los últimos años se ha promovido la idea de plantas de gasificación de biomasa a gran escala, de 5 GW o más [188]. Un ejemplo de estas es una localizada a las afueras de la ciudad de Rotterdam, abastecida por biomasa importada, en esta se piensa integrar sistemas para la síntesis de combustibles líquidos, pero existen muchas dificultades técnicas que deben resolverse.

Actualmente, una planta de pirólisis rápida de 100,000 ton/año de biomasa es una realidad técnica y es económicamente viable, lo es también una planta de gasificación de líquido pirólítico. El ejemplo está en plantas de gasificación construidas por Shell y Texaco. Una ventaja es que la alimentación a presión de un líquido es más sencilla que alimentar biomasa sólida, esto disminuye los costos y la calidad de los gases bajo estas condiciones es mucho mayor que la de los gases producidos con biomasa sólida.

Finalmente la producción de entre 50,000 y 200,000 ton/día de combustibles de transporte tiene el potencial de ser un negocio redituable, si se procesa el líquido pirólítico en plantas comerciales instaladas alrededor del mundo que producen de combustibles sintéticos.

Siemens ha probado exitosamente un sistema de gasificación de biolíquidos y lodos de biomasa con inyección de oxígeno presurizado [189,190].

Los combustibles sintéticos más representativos son el biodiesel, biogasolina, bioqueroseno, bio-LPG (gas licuado de petróleo) y el bio-SNG (Gas natural sintético, metano). Estos combustibles son totalmente compatibles con los combustibles convencionales, pueden ser mezclados o ser utilizados de forma independiente. Las nuevas tecnologías producen biocombustibles de mejor calidad y más limpios que los combustibles convencionales.

Se estima que en el mediano plazo, los combustibles producidos a partir de biomasa, pueden ser asimilados por el mercado sin ningún problema. Es muy importante ganarse la confianza de los consumidores, este punto no se considera un problema serio puesto que las normas que aplican para los biocombustibles son muy similares a la de los combustibles convencionales, desde las condiciones de seguridad y operación hasta en la calidad de los productos finales, además ya está establecido que los biocombustibles son más limpios.

5.14 Modelos para el Líquido Pirolítico:

Existen muchas técnicas nuevas para la refinación de líquido pirolítico, el estudio de estas arroja resultados interesantes y alentadores. Uno de estos nuevos métodos es la utilización de mezclas de compuestos que representan al líquido pirolítico. Estas pruebas arrojan datos consistentes y simulan las características del líquido de manera aproximada. La confiabilidad de estas pruebas es limitada, porque realmente no existe ninguna mezcla similar al líquido pirolítico, debido a que este es una mezcla sumamente compleja.

5.15 Diagrama de refinación Dynamotive

Figura 5.7 Refinación de líquido pirolítico Dynamotive

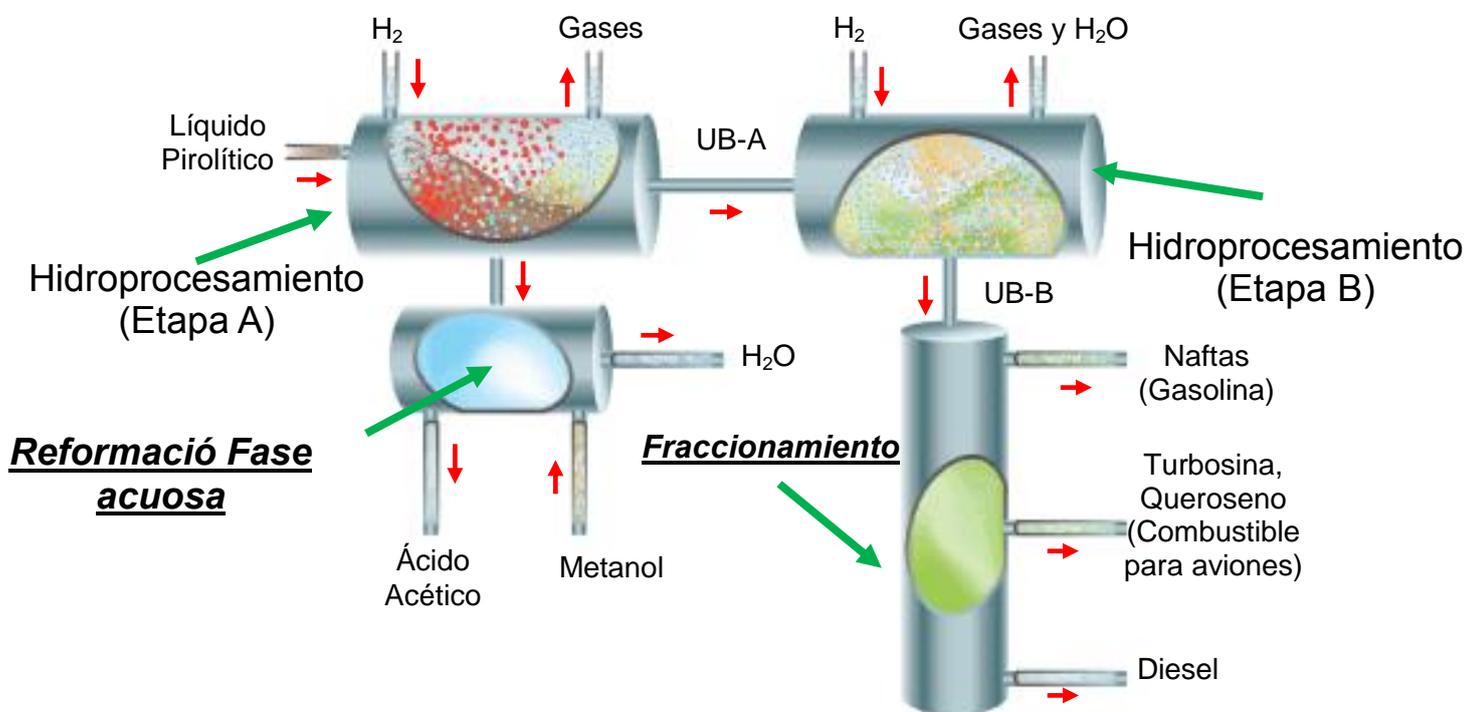


Figura 5.7 Diagrama de Refinación de líquido pirolítico de Dynamotive.

La refinación consta de dos etapas. La primera es la etapa es una refinación moderada para la desintegración de macromoléculas utilizando H_2 . En esta se llevan a cabo varios tipos de reacciones como:

- 1) Hidrogenación.
- 2) Isomerización.
- 3) Aromatización
- 4) Hidrodesintegración.

Se obtienen productos secundarios como metano, etano, propano y butano. También se obtienen productos líquidos como agua, metanol y ácido acético. [203] El producto principal es el UB-A (Upgraded Biooil-A), que significa líquido pirolítico de una etapa de refinación.

La segunda etapa de la refinación es el Hidrotratamiento, donde principalmente se eliminan los compuestos oxigenados.

En esta etapa se llevan a cabo reacciones de Hidrogenación para:

- Producir compuestos saturados como alcanos, sustituyendo un doble enlace Carbono-Carbono, para reemplazarlo un Hidrógeno.
- Reemplazar átomos de Oxígeno, Nitrógeno y Azufre por átomos de Hidrógeno.

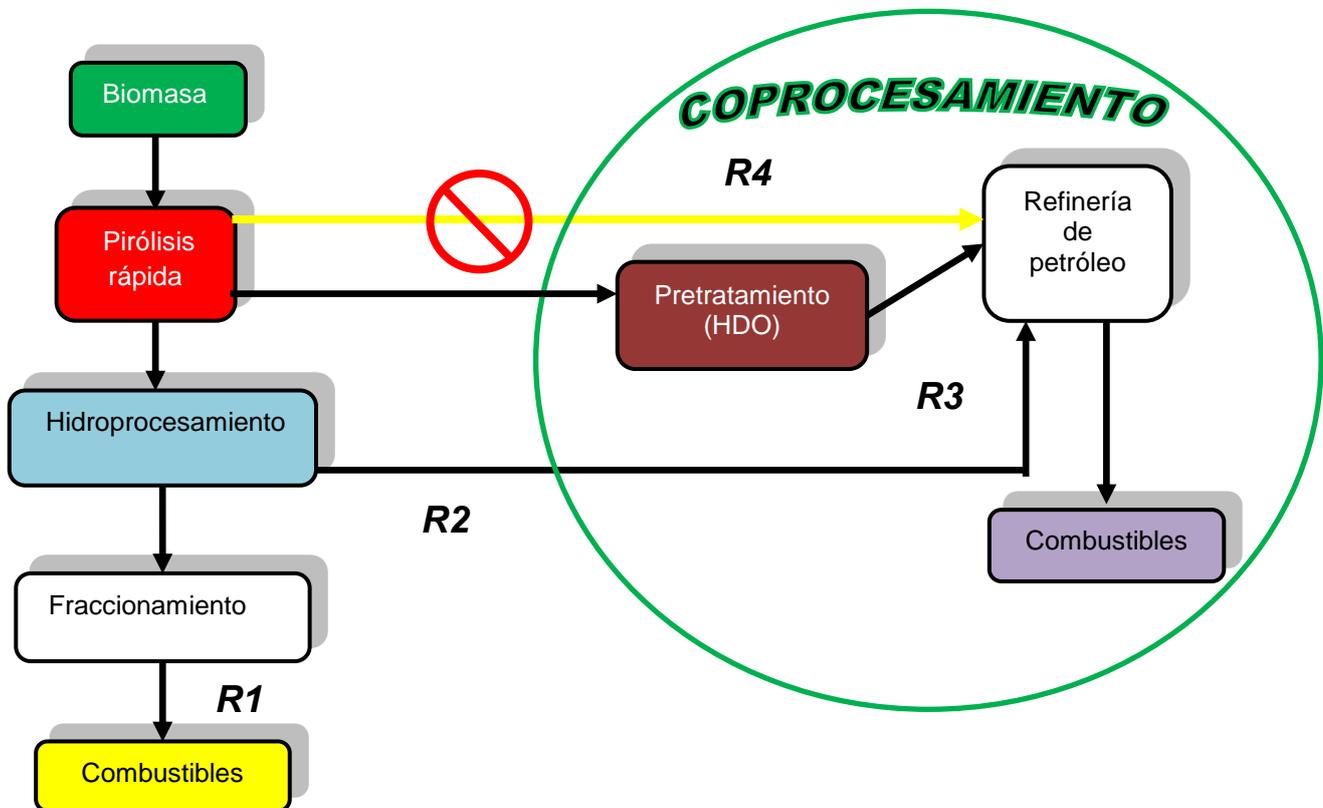
Uno de los productos del hidrotratamiento es el UB-B, que significa “líquido pirolítico de dos etapas de refinación”, este pasa al proceso final de separación donde se obtienen productos como:

- Gasolina
- Combustible para aviones.
- Diesel.

La refinación del líquido pirolítico varía en función del producto final deseado, es decir, que cada empresa tiene su propio proceso de refinación, basado en los objetivos de mercado en el que compete.

5.16 Coprocesamiento

Figura 5.7 Coprocesamiento



Existen varias rutas para producir combustibles de transporte a partir de líquido pirolítico, una de ellas es el coprocesamiento. A continuación se enlistan las diferentes opciones para la refinación del líquido pirolítico:

- 1) R1=Ruta 1: Refinación de líquido pirolítico en una planta diseñada específicamente para esta tarea.
- 2) R2=Ruta 2: El líquido pirolítico recibe cierto grado de procesamiento, es decir, se lleva a cabo la remoción de compuestos oxigenados. Posteriormente el líquido procesado se lleva a una refinería de petróleo donde se llevan a cabo los procesos de separación y terminación.
- 3) R3= Ruta 3: Refinar el líquido pirolítico en unidades de hidroprocesamiento construidas dentro o cerca de una refinería convencional de petróleo. De este modo se le da un pretratamiento al líquido pirolítico y después se mezcla con el crudo. Este concepto permite que las unidades de hidroprocesamiento de líquido pirolítico utilicen los servicios auxiliares de la refinería como son: Electricidad, agua de proceso, agua de enfriamiento, vapor, etc.

En las refinerías de petróleo se producen grandes cantidades de H₂, por lo tanto las unidades de hidroprocesamiento pueden aprovechar este recurso. El coprocesamiento es un concepto ventajoso, porque las unidades de refinación del líquido pirolítico presentan simplificaciones en el diseño, trabajan con los costos de operación de la refinería y aumenta la producción de combustibles de la refinería.

Otra ventaja del coprocesamiento, es el hecho de que no es necesario eliminar todo el oxígeno, una remoción parcial es suficiente para integrar el líquido a la refinería.

- 4) R4=Ruta 4: Procesar el líquido pirolítico directamente en una refinería de petróleo no es posible, es necesario cierto grado hidroprocesamiento o pretratamiento antes mezclarse con el crudo de petróleo.

Una de las razones por lo cual no es conveniente hacerlo es porque el líquido pirolítico no es miscible en el petróleo y porque algunos de los compuestos oxigenados son muy reactivos y pueden llegar a ensuciar o deteriorar los platos de las torres de destilación.

El líquido pirolítico es reactivo a partir de los 100 °C y las temperaturas de las torres de destilación petroleras superan los 300 °C.

La polimerización de sacáridos, debido a las altas temperaturas en las torres de destilación, es uno de los problemas que se ha detectado cuando se lleva a cabo el procesamiento directo del líquido pirolítico. Por eso es importante hacer énfasis en que es necesario un pretratamiento del líquido.

Capítulo 6:

Seguridad, Salud y medio ambiente

Capítulo 6: Seguridad, Salud y medio ambiente

La preocupación por aspectos como el medio ambiente, la salud y la seguridad crecen día a día, afortunadamente las llamadas “tecnologías verdes” continúan desarrollándose y su competitividad aumenta. En el año 2005 se completó un estudio que valora la toxicidad y la ecotoxicidad de los biocombustibles con potencial comercial [50], un segundo estudio evalúa la transportación[51] y un tercer estudio que analiza la biodegradabilidad de estos combustibles [52]. Los resultados son complejos y requieren un análisis más profundo y detallado, pero en términos generales la conclusión de estos estudios es que los biocombustibles no representan riesgo ni para la salud humana, para el medio ambiente y tampoco riesgos de seguridad.

Las tecnologías de biocombustibles son llamadas también “Tecnologías de emisiones neutras de Carbono”, esto significa, la rapidez de emisión de Carbono, producto de la combustión de los biocombustibles, es la misma rapidez con la que los organismos fotosintéticos absorben el Carbono de la atmosfera. Por lo tanto, el balance de carbono es de “Cero”, porque el Carbono se recircula y no se acumula en la atmosfera. Esta es una de las cualidades que ofrece la industria del líquido pirolítico.

6.1 Certificación y Auditorías

El crecimiento de la población y mejorar su calidad de vida es la principal motivación para la creación de iniciativas que aseguren la sustentabilidad de los productos derivados de la biomasa de origen vegetal.

EU RED (European Union’s Directive on Renewable Energy 2009/28/EC) es una de las iniciativas más importantes, esta exige que todos los biocombustibles deben de ser estar certificados a partir del 2012 [205].

La certificación de los biocombustibles incluye los siguientes criterios de sustentabilidad:

- Conservación de la biodiversidad.
- Emisiones de gases de efecto invernadero.
- Conservación y/o Neutralidad de Carbono.
- Derechos de propiedad de la tierra.
- Impacto socio-económico.
- Administración de la biomasa como materia prima.
- Procesos de conversión.
- Procesos de distribución.
- Usos y aplicaciones.

Con el fin de asegurar la sustentabilidad, todos los productores y proveedores de biocombustibles del mercado están obligados a:

- Someterse a auditorias regularmente.
- Inspecciones de toda la cadena de suministro.
- Pruebas de laboratorio de todos sus productos.
- Cumplir con la legislación de la EU RED.
- Dar seguimiento a las normas y estándares:
 - 2BSvs
 - ISCC
 - RSPO.

Todos los productos que se integran al mercado de los biocombustibles deben de cumplir con las normas y especificaciones ASTM, IP, EN, BG (Blended Gasoline), PS (Pipeline specifications). [205] También especificaciones regulatorias de la CARB, EPA y EU (Unión Europea).

Siglas:

- EU RED: European Union Renewable Energy Directive.
- ASTM: American Standard Test Method.
- IP: Intellectual Property
- CARB: California Air Resources Board
- EPA: Environmental Protection Agency.

6.2 Pruebas de Laboratorio

A continuación se enlistan las pruebas a las que se somete la biogasolina antes para su previa certificación.

Tabla 6.1 Pruebas para la biogasolina.					
Examen	Método	Examen	Método	Examen	Método
Números Ácido & Base (Colorimetría)	D974	DHA	D5134, D7629, D6730, D6733, CAN CGSB.	Número de Octanaje más aditivos	D2699, D2700
Números Ácido & Base (Potenciometría)	D664, D2896, D4739	Destilación	D86	Olefinas SFC	D6550
Acidez de destilación residual	D-1093	Prueba Médica	D4952 (D235)	Estabilidad de oxidación	D525
Gravedad API, Densidad y Densidad relativa.	D287, D1298, D4052	Índice de Maniobrabilidad de Gasolina (Calculada)	D4814	Contenido de Oxígeno y Oxigenados	D4815/D5599
Aromáticos, olefinas F.I.A	D1319	Solubilidad de Etanol,	D381	Contenido de Fosforo	D3231

		grado combustible			
Contenido de Arsénico	UOP 296, GF, AA.	Gum Content Potential	D873	PNA (extendido)/PIONA*(PIONA)	Multi-Dimensional al G.C
Contenido de Benceno	D3606	Gum Content Existing Air Jet	D381	PNA*Polynuclear Aromáticos	D5443
Benceno y aromáticos totales (GCMS)	D5769	Calor de Combustión (Calculado)	D1405, D3338	Presión de vapor REID para gasolina	D323
Componentes adicionales fuera del rango del método	D5769 Modificado	Ácido Sulfhídrico	Pruebas de Sulfuro de mercaptano	Prueba de reformulación de Gasolina (RFG US-EPA)	EPA, CARB
Benceno y aromáticos totales	D5580	Contenido de Ploma (g/gal)	D323, D3341	Índice de refracción	D1218
Benceno/Oxígenados usando IR portátil.	D6277, D5845.	Contenido de Ploma (ppb)	Horno de grafito, UOP 350, IP 224	Plata (corrosión), Sulfuro elemental	IP 227
Infrarrojo usando IR portátil	Muestreo y pruebas de campo.	Reactividad (Plomo)	Mobil	Contenido de Sulfuro Oxidante Coulometria	D3120
Índice Bromine	D2710	Pureza MTBE	D5441	Contenido de Sulfuro X-Ray	D4294/D2622
Número Bromine	D1159	Contenido de Manganese (g/gal)	D3831	Contenido de Sulfuro (Hidrogenólisis)	D4045
Total de Cloruros	UOP 588	Sulfuro de Mercaptano	D3227	Contenido de Sulfuro Fluorescencia UV	D5453
Color Saybolt	D156	Ácido Sulfhídrico y Sulfuro de Mercaptano	IP 104, IP 103, UOP 163	Especificación de Sulfuro	D5623
Color Avgas	D2392	Contenido y especificación de Nitrógeno.	D4629, Quimioluminiscencia	Razón Vapor/Líquido	D5188
Color y apariencia	Visual	Prueba de octanaje para gasolina.	ASTM,IP, Supercarga.	Razón Vapor/Líquido (Calculada)	D4814 X2
Corrosión-lámina de cobre	D130	Número de Octanaje RON	D2699	Presión de vapor (Grabner)	D5191, D5191 (EPA), D6378
Prueba de corrosión NACE	TMO172	Número de Octanaje MON	D2700	Presión de vapor, bomba seca	D4953
DCPD (Inyección directa)	GC/MS	R+M/2 Índice Antiknock	D2699+D2700	VOC (calculado)	EPA

6.3 Impacto General

En general, los riesgos relacionados como problemas de salud y emisiones contaminantes son menores a los que presenta la industria petroquímica, además de que se sabe que los biocombustibles se queman más limpiamente.

El futuro de la industria de los biocombustibles es prometedor, se estima que para el año 2020 la producción se duplique. El principal impacto que pueden tener las nuevas tecnologías es en el uso y distribución de recursos como la tierra y el agua. Estos asuntos pueden dar origen a conflictos políticos y problemas ecológicos. Todavía falta mucho trabajo por hacer, muchos desarrollos y mejoras vienen en camino, es una industria relativamente joven en muchos aspectos, pero los desafíos del futuro son grandes y las soluciones que estas tecnologías prometen deben de estar a la altura.

Se estima que para el año 2050 la población mundial será de 9 mil millones de personas, es posible que las emisiones de CO₂ se eleven un 130%, la demanda de energía se duplique, las materias primas llegaran a escasear, algunas a desaparecer y la demanda de petróleo aumentará un 70%. La más grande interrogante es ¿cómo se va a alimentar y a satisfacer las demandas energéticas de las generaciones futuras?

La escasez de materias primas puede provocar una crisis económica, esta a su vez puede llevar a una crisis alimentaria, de esta a una crisis social que lleva a conflictos políticos y guerras. Treinta o cuarenta años es el tiempo que disponen los investigadores, de todas las disciplinas, para generar soluciones y los líderes para implementarlas.

México es un país que cuenta con un clima y condiciones geográficas favorables para el desarrollo la industria de los biocombustibles. Por ejemplo, México cuenta con una zona tropical, zona templada, regiones donde llueve todo el año, etc. El clima de Canadá es extremo, con largas y frías temporadas invernales. Aun así, es Canadá donde la tecnología de pirólisis rápida progresa rápidamente. La buena administración de los recursos es factor crítico para el impulso de las nuevas tecnologías energéticas. Claramente México no ha aprovechado la ventaja que la naturaleza le ofrece.

El éxito comercial de la pirólisis rápida, se debe en gran medida a la reducción de los costos de transporte, instalando las unidades de conversión de biomasa cerca de la fuente. La deforestación y el uso inapropiado del agua y la tierra pueden tener consecuencias negativas para el negocio, porque estas prácticas provocarían que la fuente de materia prima se aleje de las plantas. Se podría decir que es una anomalía, el hecho de que sea más redituable mantener el equilibrio ecológico que depredar los bosques. En el mundo de los negocios

actual es común asociar el crecimiento económico con la destrucción del medio ambiente.

Es posible aumentar los beneficios y reducir aún más los costos, si se integra la “Agricultura Urbana” con la producción de biocombustibles, es decir, edificios con una arquitectura que facilite la producción y recolección de biomasa, es posible lograr un grado de autosuficiencia energética de las ciudades.

6.4 Agricultura Urbana

La agricultura urbana es la práctica de una agricultura con cultivos (i.e. horticultura, forestación), ganados y pesca dentro o en los alrededores del área urbana. La tierra usada puede ser privada, pública o residencial, balcones, paredes o techos de edificios, calles públicas o márgenes y antiguos sotos deforestados de los ríos.

La agricultura urbana se realiza para actividades de producción de alimentos. Contribuye a la soberanía alimentaria y a alimentos seguros de dos maneras: incrementando la cantidad de alimentos disponibles para los habitantes de ciudades, y en segundo lugar provee verduras y frutas frescas para los consumidores urbanos.

La distancia entre el punto de producción hasta el punto de venta puede llegar a ser muy grande. Los alimentos pueden viajar de un continente a otro. Para esto, se requieren grandes cantidades de combustible y por ende una elevada cantidad de emisiones.

Uno de los objetivos principales de la agricultura urbana es disminuir las distancias de transporte al mínimo [227].

Si la agricultura urbana se desarrolla a gran escala, el resultado podría ser un aumento significativo en la disponibilidad de biomasa dentro de las ciudades.

Tal vez, instalar una planta de refinación de líquido pirolítico no sea lo más conveniente, pero contar con unidades de pirolisis rápida dentro de una ciudad sea una opción viable.

La posibilidad de una agricultura urbana a gran escala en combinación con las tecnologías de producción de algas, hace que el cálculo de la cantidad de biomasa disponible sea impreciso.

El objetivo de la agricultura urbana es vender los productos cerca del punto de producto, así es como disminuyen los costos. Baja este mismo principio funcionan las plantas de líquido pirolítico.

6.5 Disponibilidad de biomasa

El “U.S. DOE Biomass study” es un trabajo realizado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos. En el cual se sustenta que en los Estados Unidos se produce al año 1 Gt (giga tonelada) de biomasa de origen vegetal

disponible. En teoría, esto es suficiente para sustituir al petróleo y satisfacer el total de las necesidades energéticas del país [225].

La biomasa tiene el potencial de convertirse en la fuente de energía sustentable más grande a nivel mundial. Teniendo como competidores a las energía solar fototérmica y fotovoltaica.

La producción anual de biomasa de origen vegetal a nivel mundial es equivalente a 4500 EJ (exajoule). En el año 2006 el consumo de energía a escala global fue aproximadamente 450 EJ, es decir, 10% de la producción anual de biomasa [226].

Los cálculos de la disponibilidad de biomasa son imprecisos. Como se comentó anteriormente la agricultura urbana y las tecnologías de producción de algas puede incrementar significativamente la cantidad de biomasa disponible, pero también existe el problema de la desertificación. El cual es un problema muy serio a nivel global.

Capítulo 7:

Aplicaciones del Líquido **Pirolítico**

Capítulo 7: Aplicaciones del Líquido Pirolítico

El líquido pirolítico puede ser sustituto de varios combustibles, por ejemplo, el diesel en muchas aplicaciones estáticas como son los calentadores, hervidores, hornos, motores y turbinas para la producción de energía eléctrica. Aplicaciones de este tipo se han llevado a cabo desde el año 2004.

Uno de los factores que influyen en las aplicaciones del líquido pirolítico no es técnico, se trata de la percepción, este sería un campo abandonado si las proyecciones señalan que el producto no tiene finalidad ni utilidad.

El futuro es incierto pero falta mucho camino por recorrer para ver hasta dónde puede llegar esta tecnología, a continuación se enlistan como ha cambiado la apreciación de este producto:

- Se reconoce el potencial del líquido pirolítico, debido a su alto contenido energético.
- Se considera al líquido pirolítico como uno de los precursores más importantes de los llamados biocombustibles de segunda generación.
- Se reconoce que por medio de la pirólisis rápida se puede producir una amplia variedad de productos de alta calidad y que contribuye al desarrollo y mejoramiento del concepto llamado “Biorefinería”.
- La confianza de los usuarios de biocombustibles para la generación de calor y potencia crece día a día.

7.1 Plantas descentralizadas

En la industria química se busca constantemente aumentar la productividad de las plantas. Una opción es aumentar la capacidad de producción de los equipos. Entre mayor sea el volumen de procesamiento menores son los costos de producción. Esto se logra diseñando equipos más eficientes, optimizando procesos o con el escalamiento, es decir, construyendo equipos de mayores dimensiones.

Los reactores de pirólisis rápida presentan problemas de escalamiento, es decir, es muy complicado aumentar las dimensiones y el volumen de producción. Este problema se resuelve con el concepto de **“Plantas descentralizadas”**.

Si se instalan pequeñas unidades de producción pirolítico se expande el área de recolección y procesamiento de biomasa. El líquido pirolítico se transporta a

una unidad de refinación. De este modo no se aumenta las dimensiones de los reactores pirolíticos pero si el de los reactores de refinación, los cuales son mucho más caros. Un solo reactor de pirolisis rápida limita la capacidad de las unidades de hidropcesamiento, por eso son necesarios varios equipos y que estén bien distribuidos.

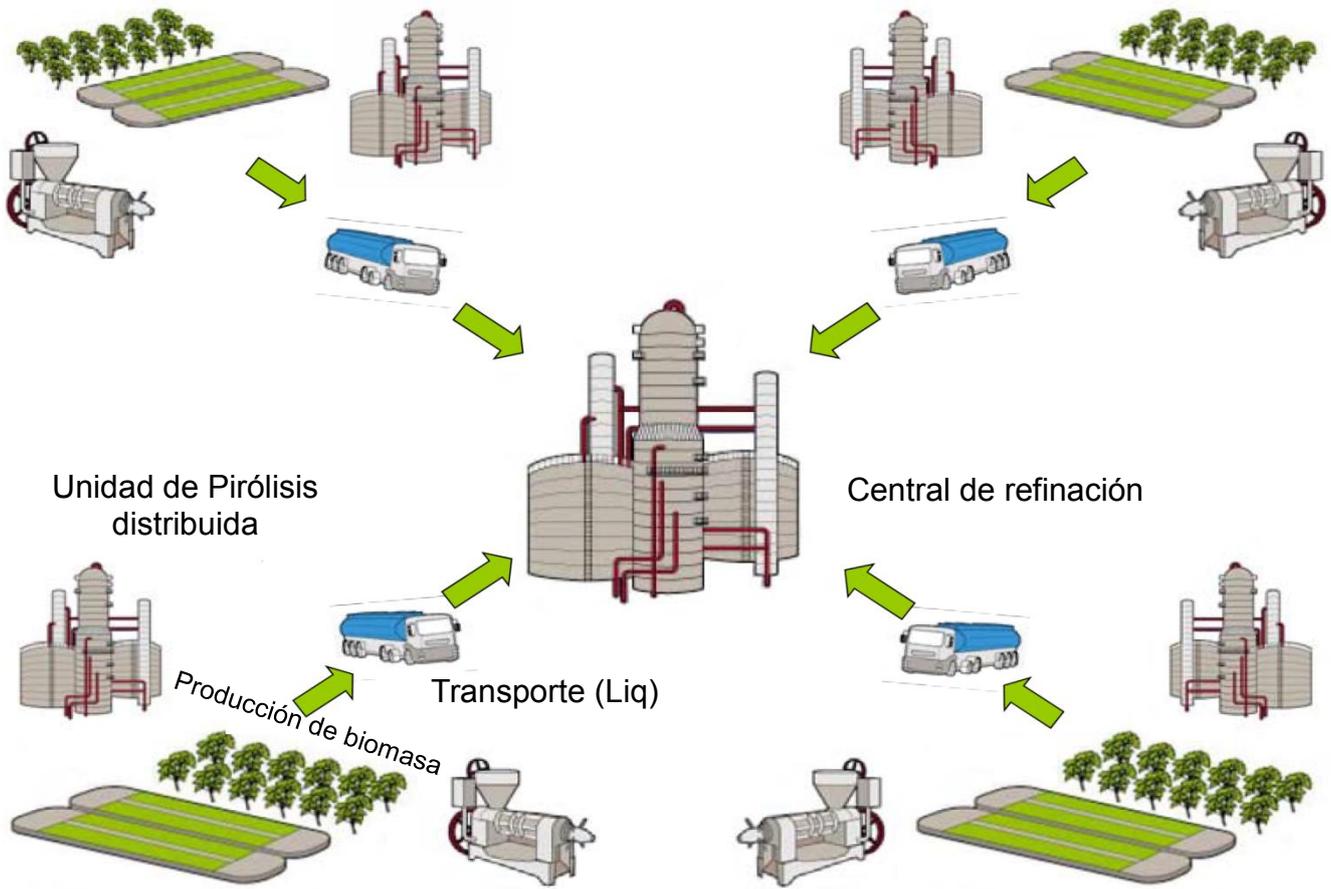
La biomasa es un recurso que se encuentra disperso en la naturaleza y esta debe de ser cosechada y transportada a las instalaciones de conversión. La densidad de la biomasa es muy baja comparada con la densidad del líquido pirolítico. 150 kg/m^3 es la densidad (aparente) promedio de la biomasa y 1250 kg/m^3 es la densidad promedio de líquido pirolítico, el cual es casi 10 veces más denso que la biomasa.

Transportar biomasa es más costoso y requiere una mayor cantidad de vehículos, los cuales deben realizar un mayor número de operaciones.

Producir líquido pirolítico a pequeña escala cerca de la fuente de biomasa y posteriormente transportarlo a las instalaciones de refinación, es una estrategia exitosa ampliamente utilizada en esta industria.

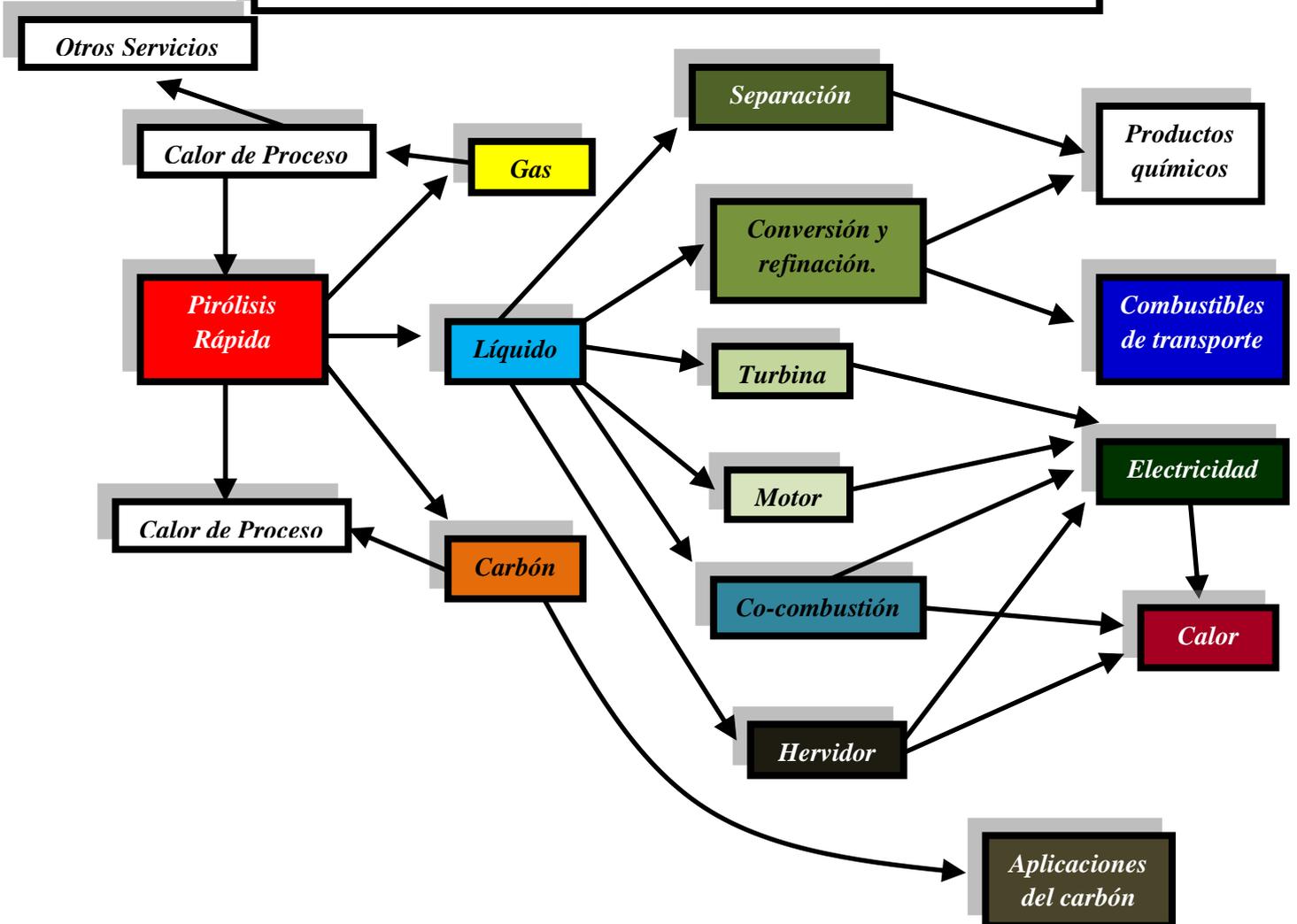
El esquema de plantas descentralizadas disminuye 87% los costos de transporte, disminuye la cantidad de operaciones de los vehículos y facilita su manejo, es más fácil manipular los líquidos que los sólidos. Es claro que es más redituable ubicar estratégicamente pequeñas plantas descentralizadas que transportar la biomasa a una sola central.

Figura 7.1 Plantas descentralizadas



En la figura 7.2 se tiene una descripción gráfica de las posibles aplicaciones de la pirólisis rápida:

Figura 7.2 Aplicaciones de la Pirólisis Rápida



La biomasa de origen vegetal es un recurso natural de que se encuentra distribuido a lo largo de todo el planeta, este debe ser recolectado, transportado y procesado en instalaciones especiales. Debido a que la densidad aparente de la biomasa es muy baja, los costos de transporte son muy elevados las distancias son muy largas, estos no podrían ser compensados ni con su procesamiento a gran escala, también están el factor de gran impacto ambiental que provocaría.

La transformación de biomasa con pirólisis rápida reduce el impacto ambiental y los costos de transporte significativamente porque la densidad (aparente) del líquido pirolítico es diez veces mayor que la densidad aparente de la biomasa. Los costos de transporte se reducen en un 87% cuando es transportado el producto procesado, también reduce el número de operaciones y hace que el manejo del material sea sencillo. El resultado es el concepto de plantas

descentralizadas, es mejor instalar pequeñas plantas de pirólisis rápida, de 100,000 a 300,000 ton/año.

Líquido es el que recorre las distancias más largas y se dirige a una central de procesamiento. KIT y Dynamotive están a favor de producir lodos de líquido pirolítico con carbón vegetal, el inconveniente de esta estrategia es que la energía requerida para el proceso de pirólisis debe provenir de otra fuente.

Las plantas descentralizadas de pirólisis, que transportan líquido pirolítico a centrales de gasificación o de síntesis de combustibles tienen ventajas y desventajas tanto técnicas y económicas resumidas en la tabla 7.1 [178].

Tabla 7.1 Gasificación: Biomasa sólida vs líquido Pirólítico.			
Impacto del Líquido Pirólítico	Costo de capital	Desempeño	Costos de Producción
Costos de transporte	Bajos	Alto	Bajos
Metales Alcalinos	Bajos	Alto	Bajos
Maniobrabilidad	Bajos	-	Bajos
Alimentación del líquido a un gasificador	Bajos	Alto	Bajos
Limpieza requerida	Bajos	Alto	Bajos
Costos de la Pirólisis Rápida	Altos	-	Altos
Eficiencia con el paso adicional	Altos	Bajo	Altos

7.1 Co-combustión:

El co-procesamiento de biomasa con combustibles convencionales es una opción atractiva, principalmente por las ventajas que le confiere el escalamiento, es decir, es posible diseñar unidades de mayor escala, también ayuda a resolver problemas relacionados con la calidad del producto y la limpieza de los equipos.

Dentro de las aplicaciones de la co-combustión con biomasa, está la mezcla de biomasa con carbón mineral para la producción de energía eléctrica, la cual es una práctica muy común. Entre otras aplicaciones está la gasificación de biomasa seguida de un proceso de combustión combinado con gas natural, comúnmente utilizado en hervidores.

En una estación de producción de electricidad en Manitowac, Estados Unidos, se mezcla líquido pirolítico con carbón [191]. Otro ejemplo con la misma mezcla

pero a mayor escala es la operación de una estación operada por Red Arrow [192].

La co-combustión con líquido pirolítico es limpia y eficiente, sin necesidad de alterar la operación de los hervidores y las emisiones cumplen con las normas establecidas. En Holanda, varias estaciones de producción de energía eléctrica volatilizan líquido pirólítico para mezclarlo con gas natural.

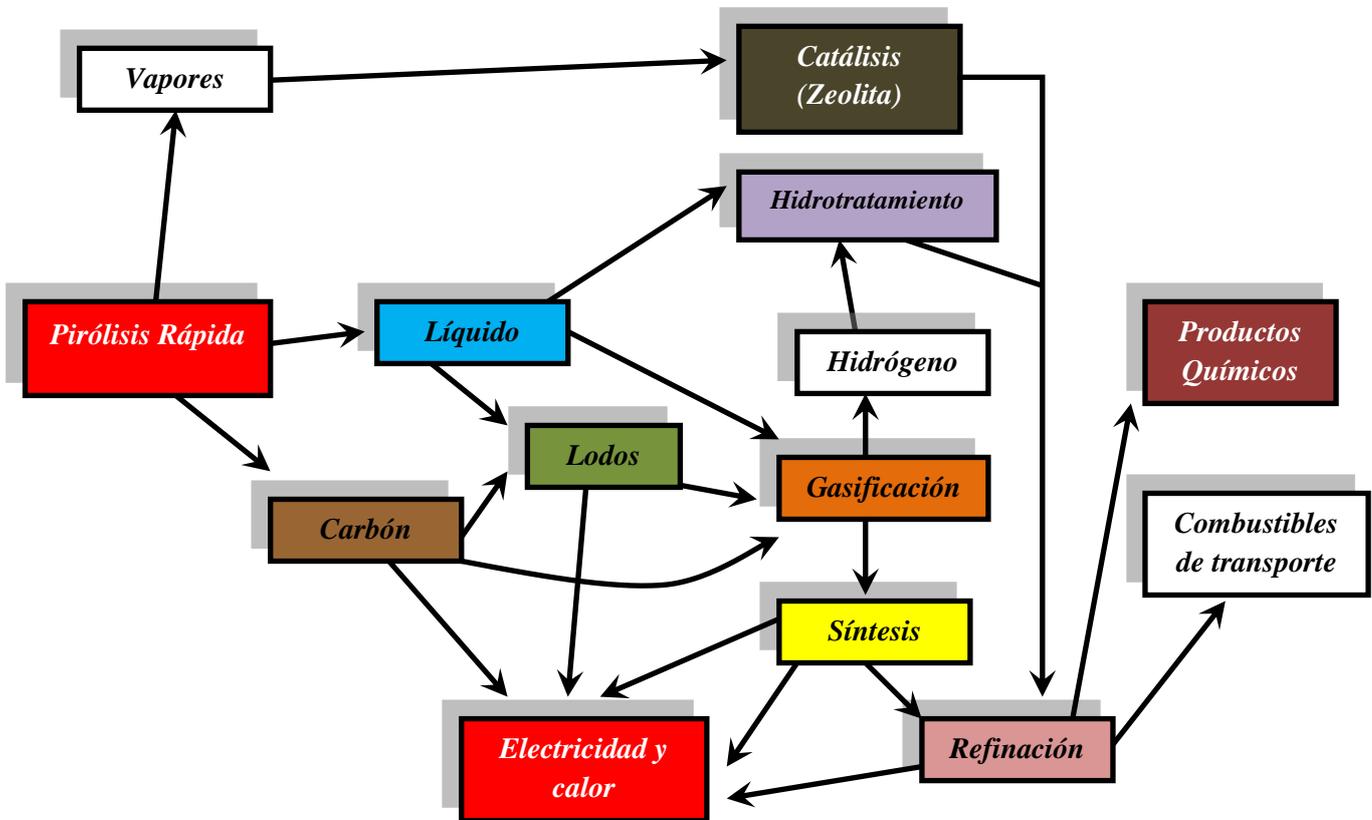
7.2 Biorefinería:

La mayoría de los productos químicos se manufacturan a partir del petróleo. De la producción total petróleo la gran mayoría está destinada a la industria energética y de transporte, aproximadamente un 5% del petróleo es utilizado para la manufacturación de productos químicos, pero el valor agregado de estos es mucho más alto que el de los combustibles.

Un diseño flexible al que permite la manufacturación de productos químicos y no solo la producción de biocombustibles, representa una ventaja económica porque de este modo se puede competir en otros mercados.

En realidad la idea de diversificar y manufacturar otros componentes tiene más sentido en las biorefinerías, porque los productos derivados de la conversión de biomasa son mucho más heterogéneos en su composición química que los derivados del petróleo, por lo tanto, es un desperdicio no considerar esta opción. La figura 7.3 es un esquema de cómo se integra la pirólisis rápida a una biorefinería.

Figura 7.3 Pirólisis Rápida y Biorefinería



La característica clave de una biorefinería es la producción de combustibles, productos químicos y energía todo a partir de biomasa de origen vegetal.

Como se mencionó anteriormente siempre existe la posibilidad de gasificar biomasa para producir syngas (gas de síntesis), una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono para posteriormente sintetizar hidrocarburos, alcoholes y otros productos químicos. Todos estos procesos consumen mucha energía, la cual puede ser suministrada por la biomasa en su totalidad [193].

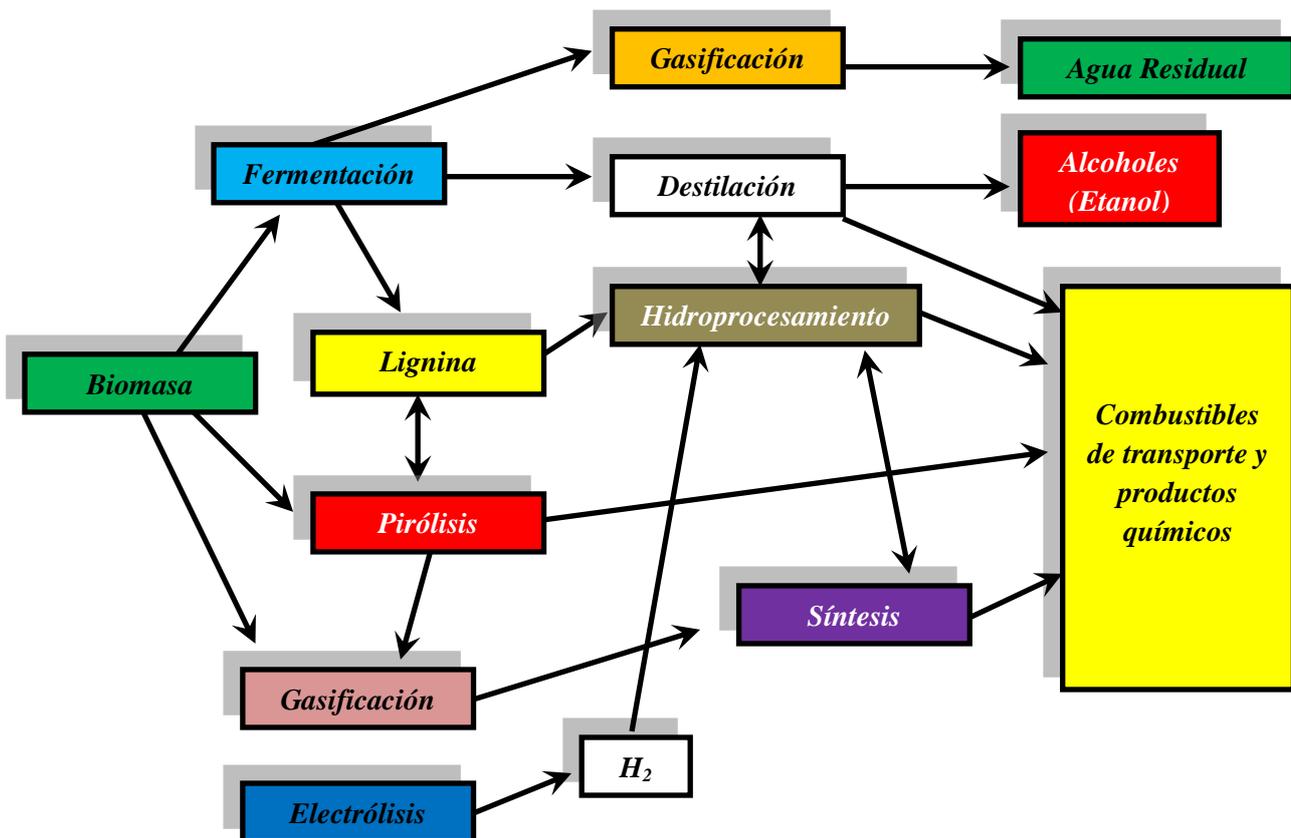
La composición química de la biomasa es empírica y se aproxima de la siguiente manera: $(CH_2O)_n$, esta es distinta a la fórmula química aproximada del petróleo $(CH_2)_n$. Es obvio que en primera instancia los productos derivados de la biomasa son muy distintos a los del petróleo. A pesar de esto la industria química de la biomasa trabaja sobre la misma plataforma sobre la cual opera la industria petroquímica.

La disponibilidad de la biomasa es muy variable, inevitablemente hay regiones que donde es muy escasa y otras donde es muy abundante.

Es probable que la diversidad de los derivados de la biomasa se vean influenciados por la geografía, más de lo que influye la geografía en la industria petroquímica.

En la figura 7.4 se muestra un esquema de cómo se podría integrar un biorefinería con otras tecnologías de conversión en conjunto con la pirólisis rápida.

Figura 7.4 Biorefinería que integra procesos biológicos, electroquímicos y térmicos.



Las biorefinerías no son nuevas, lo que sí es una novedad es el reconocimiento del valor estratégico y económico que estas pueden llegar a tener.

Una biorefinería puede ser definida como una instalación donde se optimizan operaciones relacionadas con la transformación de biomasa para la producción de químicos de alto valor, combustibles, etc.

El desempeño de una biorefinería depende de los costos de operación, el movimiento de los mercados, los rendimientos, del impacto al medio ambiente, aspectos sociales, el tipo de biomasa y muchos otros aspectos, es decir, las biorefinerías son más complejas de lo que aparentan.

El objetivo es optimizar los recursos para maximizar ganancias y otros beneficios, mientras se minimizan desperdicios como lo hacen las empresas competitivas.

7.3 Aplicaciones y demostraciones comerciales:

Las tres empresas que dominan el mercado del líquido pirolítico son: Ensyn, Dynamotive y Pyrovac. Estas tres compañías son de origen Canadiense.

7.3.1 Ensyn

En 2005 Ensyn tomó la decisión de enfocar su negocio en energías renovables. Treinta millones de galones de líquido pirolítico es la producción total aproximada hasta el 2012.

Lista de algunas fuentes de materia prima de alimentación en las instalaciones de Ensyn:

- Madera.
- Pasto.
- Ramas.
- Desechos agrícolas.
- Desechos forestales.
- Desechos orgánicos urbanos.
- Aserrín.
- Pulpa.
- Papel.
- Semillas.
- Algas
- Hojas.

Lista de algunos productos que Ensyn produce y comercializa de manera directa e indirecta:

- Gasolina
- Diesel
- Turbosina (Combustibles para aviones)
- Fármacos (Materia prima para la industria farmacéutica).
- Resinas.
- Saborizantes y otros ingredientes para la industria alimentaria.
- Olefinas (etileno, butileno, butadieno)
- Benceno, tolueno, Xileno, etc.
- Plásticos (Polietileno, polipropileno, poliestireno)

- Poliéster.
- Acrílicos
- Látex
- Etanol
- Espumas estructurales
- Adhesivos.
- Líquido pirolítico.
- Producción de electricidad con turbinas.
- Producción de electricidad con motores de Diesel.

El crecimiento de Ensyn se debe a que esta es una empresa que ha formado alianzas tecnológicas y comerciales. El futuro de esta empresa es brillante, pero es imposible predecir su crecimiento en los próximos diez años. Por ejemplo, en 2009 se creó una nueva empresa llamada “Envergent Technologies”, producto de la alianza entre Ensyn y UOP. UOP/Honeywell es líder mundial en tecnologías de refinación de petróleo, procesamiento de gases y producción petroquímica [204]. A continuación se presenta una lista de los socios, aliados, colaboradores e inversionistas de Ensyn:

- UOP/Honeywell.
- Ivanhoe Energy.
- Chevron Technology Ventures.
- Credit Suisse.
- Impax Asset Management Group PLC.
- Investeco Capital Corp.
- Fibria Celulose S.A. (Brasil)
- Red Arrow Products Company LLC Wisconsin.
- U.S. Department of Energy.
- Gobiernos de: Brasil, Malasia e Indonesia.



Figura 7.5

En la figura 7.5 se observa la fotografía de una unidad de pirólisis rápida de Ensyn que procesa 150 toneladas métricas de biomasa al día.

7.3.2 Dynamotive

Dynamotive es una empresa de pirólisis rápida que comparte similitudes con Ensyn, a diferencia de la competencia, Dynamotive es la mejor implementando el esquema de “plantas descentralizadas”.

Dynamotive es la empresa líder en pirólisis rápida, se enfoca principalmente en la venta de gasolina, diesel, combustible para aviones, carbón vegetal y líquido pirolítico como combustible industrial [203].

Con ayuda de IFPEN, Dynamotive desarrollo un proceso patentado con el cual produce 300 litros de combustibles terminados por cada tonelada de biomasa procesada.

Patentes de Dynamotive.	
#	Número de Publicación
1	WO2012035410 A3
2	US20090253948

De este proceso se obtiene un 35% de naftas (Gasolina), 35% Diesel y 30% combustible para aviones. También es posible almacenar por cuatro años el líquido pirolítico, a diferencia de sus competidores, quienes solo pueden almacenarlo por un periodo máximo de tres meses.

En EEUU, el costo de producción de la gasolina derivada del petróleo es de aproximadamente \$ 3.0 Dólares Americanos por galón (2012), en México es de \$2 Dólares Americanos (2012). Los costos de producción de los combustibles de transporte que produce Dynamotive varían entre \$ 1.82 y \$3.25 Dólares Americanos por galón, según el tipo de biomasa de alimentación, esto le permite a la empresa vender sus productos a precios competitivos similares a productos petroquímicos. (Datos publicados en la página de Dynamotive en el 2013) [201,202].

Figura 7.6 Costos de Producción de Gasolina y Diesel (Pirólisis Rápida)

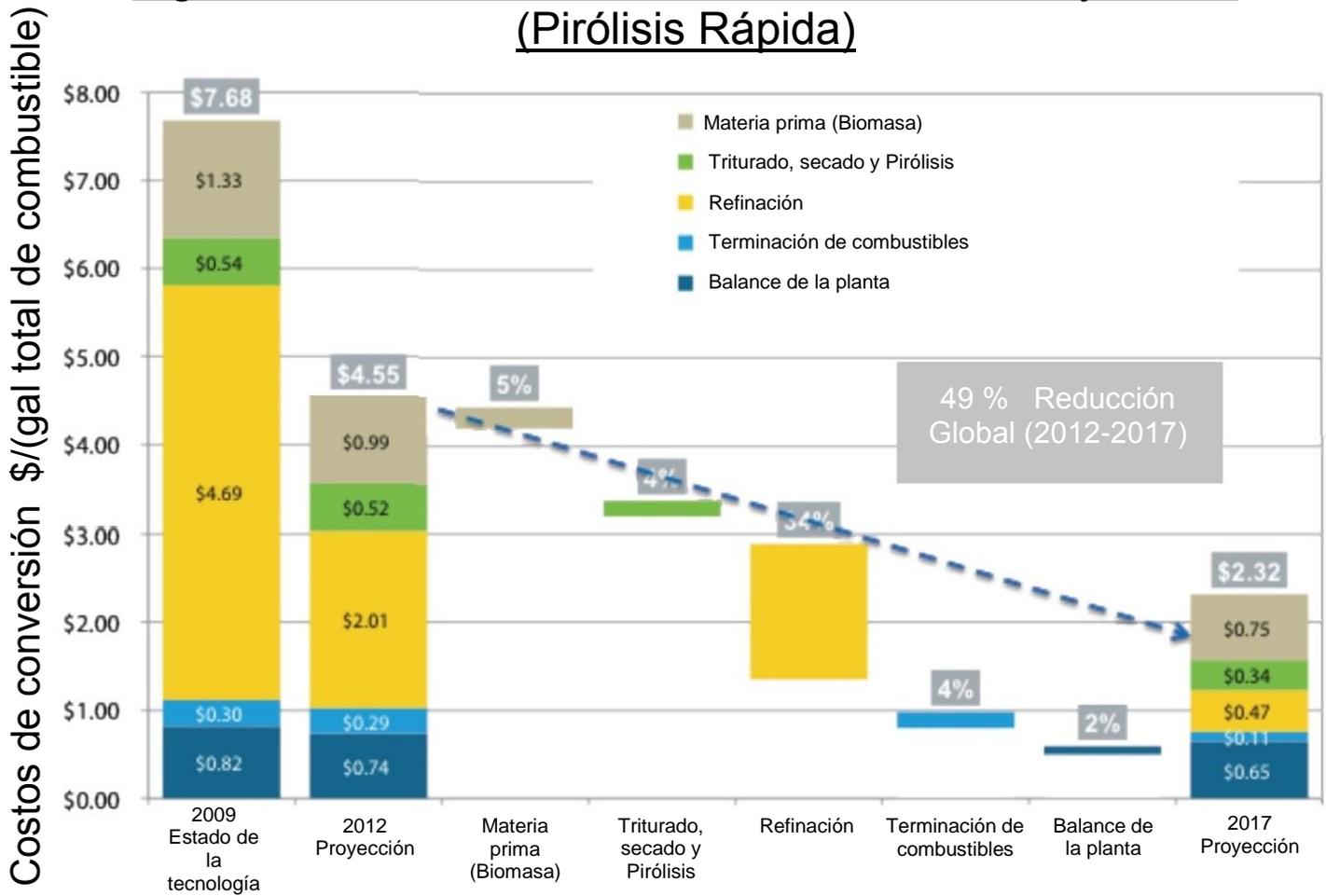


Figura 7.6 Representación gráfica de la evolución de los costos de producción de gasolina y diesel de Dynamotive [216]. Unidades del eje de las ordenadas \$ (Dólares americanos 2012) por galón de combustible.

La empresa tiene proyectada una reducción del 49% de los costos, en un periodo que va del año 2012 al 2017. Es notable la disminución del costo de Refinación, diferenciándose de las otras variables donde la reducción es muy pequeña en comparación.

Dynamotive utiliza los gases no condensables como fuente de energía en sus instalaciones, cubriendo el 95% de los requerimientos energéticos, logrando así la autosuficiencia.

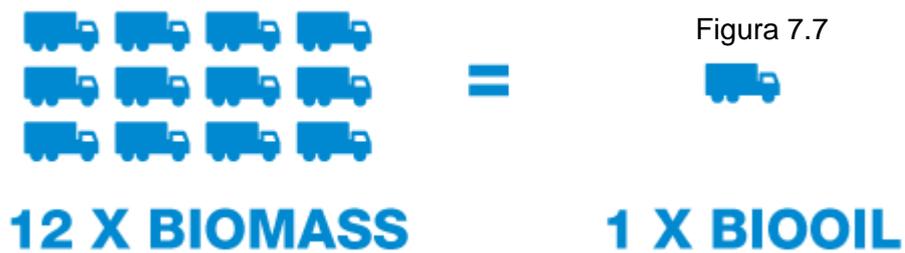


Figura 7.7 Eslogan de Dynamotive.

Dynamotive certifica todos sus productos, una de las más importantes es la certificación “EcoLogo” que emitida por el ECP (Environmental Choice Program). Dynamotive ha dado un paso legal y regulatorio importante para el reconocimiento de los biocombustibles como alternativa real. Bajo este marco legal la empresa asegura que la gasolina, turbosina y el diesel que comercializa son indistinguibles a sus contrapartes derivadas del petróleo.

7.3.3 Pirólisis móvil:

El escalamiento de unidades de pirólisis rápida es muy complicado, construir y operar equipos de grandes dimensiones puede dar como resultado malos rendimientos. Una solución práctica es construir unidades móviles, de este modo se lleva la maquinaria al sitio de recolección, esta estrategia ayuda a disminuir los costos de transporte.

Las unidades de “Pirólisis Móvil” se emplean principalmente para la producción de carbón vegetal. La movilidad es una alternativa ideal, pero todo depende de cual sea el plan de negocios.



Figura 7.8 Unidad de pirólisis móvil que aprovecha desperdicios agrícolas de una campo de caña de azúcar en Australia.



Figura 7.9 Una unidad de pirolisis móvil de tornillos giratorios resguardada en una bodega en Canadá. Esta unidad fue construida por la empresa “Renewable oil International”. Referencia:[197,198,199]

7.3.4 Demostraciones de coprocesamiento

UOP/Honeywell y Tesoro Corp. en Hawaii

Un ejemplo de coprocesamiento de líquido pirolítico en una refinera de petróleo es una planta piloto en construcción en Hawaii dentro de las instalaciones de la compañía Tesoro Corp. Los participantes de este proyecto son: UOP, Ensyn, Tesoro Corp, PNNL, Ambitech, Hawaii BioEnergy, Group 70, Honeywell, Boeing y General Motors.

El objetivo de este proyecto es producir 50 millones de galones de combustibles de transporte anualmente, utilizando cuatro unidades de pirolisis rápida. Se estima que el proyecto generará 1000 empleos permanentes.

La materia Prima serán residuos agrícolas, forestales, madera, cultivos energéticos y algas. Procesará una tonelada de biomasa al día. Se producirá principalmente gasolina pero también producirá diésel y queroseno [233].

Tesoro Corporation y Sapphire Energy.

Tesoro Corp es una de las empresas de refinación de petróleo más grande de los Estados Unidos. Cuenta con 5,700 empleados y siete refinarias con una capacidad total de 66,4000 barriles al día.

Tesoro Corp y Sapphire Energy Inc. han formado una alianza comercial. Actualmente Tesoro Corp. es el principal comprador de la producción de algas de Sapphire ubicada en Nuevo México.

El resultado de la relación comercial es el procesamiento de algas equivalente a 100 barriles de petróleo al día. Estas empresas buscan que la U.S EPA certifique sus productos.

La materia prima proviene de la granja de cultivo de algas de Sapphire. Las instalaciones están ubicadas en Columbus, Nuevo México y son de 300 acres. Cerca de estas instalaciones se encuentra una de las refinerías de Tesoro Corp en Carlsbad, Nuevo México.

Capítulo 8 :

Costos de Producción de Líquido Pirolítico.

Capítulo 8 : Costos de Producción de Líquido Pirolítico.

El costo de capital de una unidad de pirólisis rápida, con un reactor de lecho fluidizado, donde se incluye el pretratamiento de triturado y secado de la biomasa, para la producción de líquido pirolítico el cual es enviado a tanques de almacenamiento, es decir, no considera costos de refinación, se describe con la siguiente ecuación :

8.1 Costo de capital de una planta de Pirólisis Rápida

$$CC = 6.98 * (Bs)^{0.67}$$

CC = Costo de Capital = millones de € (2011)

$$Bs = \text{Flujo másico de biomasa} = \frac{\text{ton}}{\text{hr}}$$

Tabla 8.1 (Figura 8.1) Costo de Capital				
Alimentación Biomasa			Costo de Capital (millones)	
ton/hr	kg/día	ton/año	€ (Euro)	Peso Mexicano
0.00080	19.24	7	0.06	1
0.00226	54.14	20	0.12	2
0.00413	99.16	36	0.18	3
0.00635	152.35	56	0.24	4
0.00886	212.56	78	0.29	5
0.02492	598.10	218	0.59	10
0.07012	1682.95	614	1.18	20
0.13	3082.43	1125	1.76	30
0.20	4735.53	1728	2.35	40
0.77	18591.28	6786	5.88	100
2.18	52312.77	19094	11.76	200
3.99	95814.34	34972	17.65	300
24.08	577891.82	210931	58.82	1000

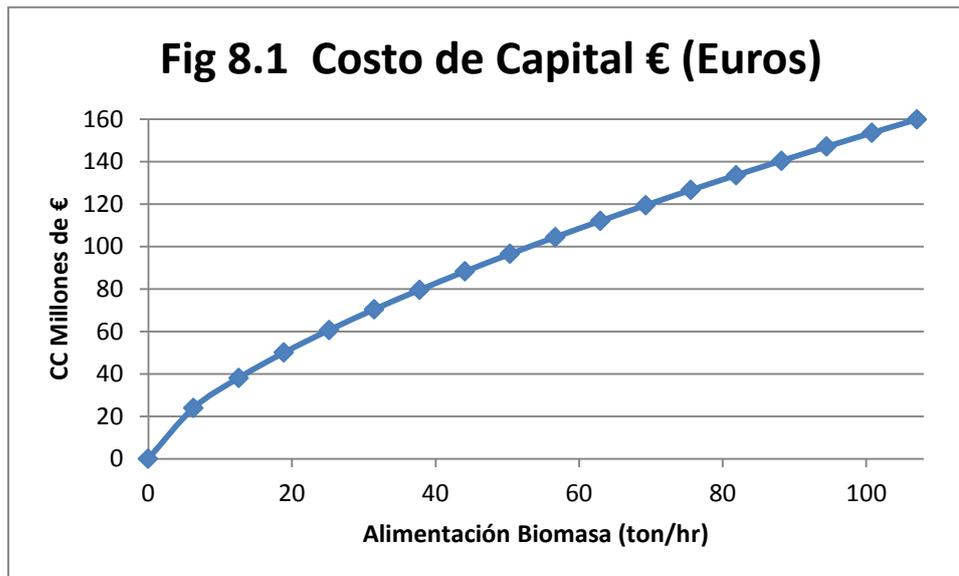


Figura 8.1 Gráfica de “Costo de Capital” donde se observa que el costo se eleva a medida que se eleva la producción de líquido pirolítico, esto se debe a que si se desea aumentar la producción de debe de incrementar el número o la dimensión de los equipos. Maquinaria más grande significa mayor costo. La tendencia de la curva se asemeja a una línea recta, de este modo se observa que el factor de la alimentación de Biomasa es el que más influencia tiene en los costos.

8.2 Costos de Producción

Los costos de producción de líquido pirolítico se calculan con la siguiente ecuación (El proceso de refinación no se encuentra incluido):

$$CP = \frac{1.1 * (B + [16935 * H * F^{-0.33}])}{Y}$$

$$CP = \text{Costo de Producción} = \frac{\text{€ euro (2011)}}{\text{tonelada}}$$

$$B = \text{Costo de secado de la biomasa} = \frac{\text{€ euro (2011)}}{\text{tonelada}}$$

El costo de secado de la biomasa se encuentra dentro de un rango de entre 0 y $80 \frac{\text{€ (euro)}}{\text{ton}}$.

$H = \text{Factor que relaciona costos administrativos} = 0.18 \text{ (Valor por defecto)}$

$$F = \text{Alimentación de biomasa} = \frac{\text{Toneladas}}{\text{año}}$$

$Y = \text{Rendimiento de la producción de Líquido Pirolítico}$

$= 0.75$ (Valor por defecto para madera), 0.60 (Valor por defecto para pastos)

Los cálculos de la tabla siguientes se llevaron a cabo con $Y=0.75$

Costos de secado	euro/ton			
	0	30	50	80
Alimentación Biomasa	CP	CP	CP	CP
ton/año	euro/año	euro/año	euro/año	euro/año
1000	457.5	501.5	530.8	574.8
2500	338.1	382.1	411.5	455.5
3250	310.1	354.1	383.4	427.4
11000	207.4	251.4	280.7	324.7
21000	167.5	211.5	240.8	284.8
31000	147.3	191.3	220.6	264.6
40000	135.4	179.4	208.8	252.8
84250	105.9	149.9	179.2	223.2
167500	84.4	128.4	157.8	201.8
250750	73.9	117.9	147.2	191.2
334000	67.2	111.2	140.6	184.6
417250	62.5	106.5	135.8	179.8
500500	58.8	102.8	132.2	176.2
583750	55.9	99.9	129.2	173.2
667000	53.5	97.5	126.8	170.8
750250	51.5	95.5	124.8	168.8
833500	49.7	93.7	123.0	167.0
1000000	46.8	90.8	120.1	164.1

CP: Costos de producción.

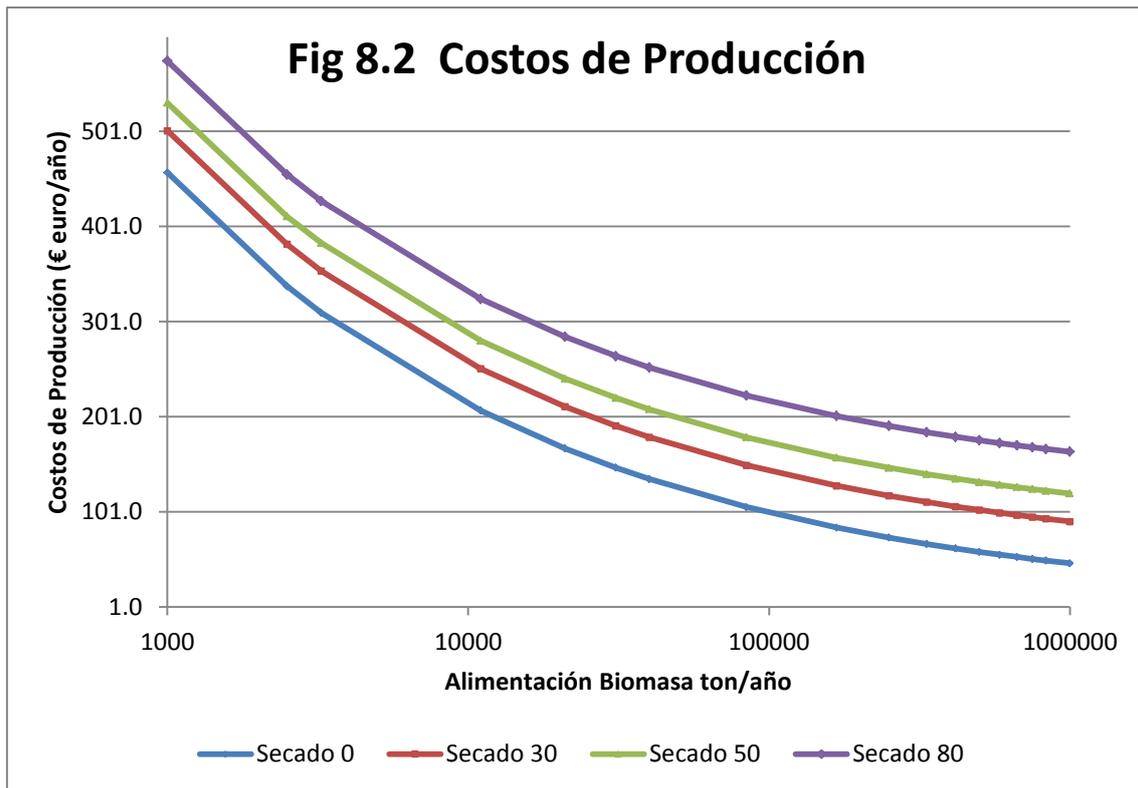


Figura 8.3 Gráfica de los “Costos de Producción” donde se observa claramente que a medida que se aumenta la producción los costos de producción disminuyen. (El eje de las abscisas se encuentra en escala logarítmica)

La tecnología de pirólisis rápida para la producción de biocombustibles, se desarrolla y avanza poco a poco, pero está demostrado que a pequeña escala es una tecnología exitosa, existen plantas comerciales funcionales y operando.

A pesar de todo sigue siendo una tecnología relativamente cara si se le compara con la industria de los combustibles fósiles, los esfuerzos deben continuar para superar los desafíos económicos y técnicos, el objetivo es penetrar los mercados y tener más presencia [195,196].

Capítulo 9 :

Conclusiones

Capítulo 9 : Conclusiones

- Todo el esfuerzo que se ha invertido en investigar y desarrollar la tecnología de pirólisis rápida será en vano si no se aprovecha responsablemente. La tala indiscriminada de árboles y el mal uso de la tierra y el agua, son temas que deben ser prioritarios, porque el descuido de estos puede llegar a tener consecuencias realmente costosas.
- Cuando la industria del líquido pirolítico se integre al mercado y sea parte importante de la economía global, será cuando se defina si su naturaleza es benigna o no, porque su prosperidad depende más equilibrio ecológico que de la explotación del medio ambiente.
- El líquido pirolítico, producto de la pirólisis rápida tiene grandes ventajas como lo son su almacenamiento, transporte y el potencial que tiene para producir una gran cantidad de productos químicos, sustituyendo a los que provienen del petróleo.
- A pesar de las ventajas únicas, es desalentador que las lecciones del pasado no son consideradas, esto se debe los desarrolladores están apresurados por lograr avances significativos y no revisan el trabajo de otros, hace falta más coordinación y trabajo en equipo para que el proceso sea más competitivo.
- Gradualmente se reconoce el potencial del líquido pirolítico, las investigaciones avanzan rápidamente mejorando la calidad del producto, el progreso se observa especialmente en las características que se buscan para la producción de biocombustibles y otras aplicaciones.
- La mayor parte de la investigación a nivel mundial sigue siendo básica y fundamental, mientras que en Canadá existen empresas que crecen a ritmo acelerado.
- Existen áreas de desarrollo limitado, por ejemplo, la utilización de componentes o mezclas para modelar el comportamiento del líquido pirolítico, el cual es una mezcla sumamente compleja y existe la duda de que se logre representarlo de forma adecuada.
- Una de las ventajas comerciales con la que cuenta la tecnología de pirólisis rápida, es que es posible aprovechar la gran cantidad de instalaciones de la industria petroquímica, de este modo la industria de

la pirólisis ahorra tiempo, dinero y esfuerzo en sus operaciones de expansión y crecimiento.

- Después de que la producción de petróleo alcance su pico, las refinerías disminuirán su producción lentamente. Unidades petroleras terminarán sus operaciones y quedarán fuera de servicio o simplemente serán obsoletas. Es posible evitar esto si se logra que la producción de líquido Pirolítico aumente de tal modo que los activos de las refinerías continúen sus operaciones y sigan generando beneficios. Aplicando el concepto de coprocesamiento.
- El área de investigación con el potencial más alto es el área de los sistemas catalíticos. Los cuales son cada vez más complejos y sofisticados. Es necesario avanzar en el escalamiento para demostrar su viabilidad, o estos mismos pueden impulsar mejoras en el escalamiento.
- Gracias a las biorefinerías es posible una optimización de gran amplitud para los procesos y productos derivados de la pirólisis rápida, los sistemas integrados pueden ser la respuesta de muchos problemas, debido a que estos representan una simplificación en la comercialización de los productos.
- La autosuficiencia de la plantas de pirólisis rápida es un objetivo alcanzable, por el momento la mayor parte de estas necesitan de fuentes externas energías para producir calor y potencia, pero es posible que en el futuro esto se haga de manera independiente.
- Los avances y desarrollos en la refinación de petróleo, irónicamente, son de mucha utilidad para el progreso de las tecnologías de producción de biocombustibles. Esto puede significar que las mejoras en la industria del petróleo contribuyen a la consolidación de su potencial sustituto.
- No se trata de buscar una sola técnica o tecnología que reemplace a petróleo. La verdadera solución la problemática relacionada con los combustibles está en la diversificación de tecnologías, es decir, una solución integral. Esta solución no solo incluye desarrollos tecnológicos, también incluye a la *“Agricultura Urbana”*, la *“Arquitectura Verde”*, urbanismo y la planeación.
- Es importante señalar que la sustentabilidad no se basa completamente en la búsqueda de nuevas fuentes de energía, también se debe buscar

disminuir su consumo. No tiene sentido tener sistemas más eficientes si los usuarios desperdician energía.

- El progreso de los biocombustibles de tercera generación resultará sumamente beneficioso para la industria del líquido pirolítico, debido a las mejoras en la disponibilidad de la materia prima.
- Es posible que la integración del líquido pirolítico al mercado sea más rápida de lo que se espera, gracias a todas las ventajas comerciales.

Apéndice y bibliografía.

Referencias del artículo: *“Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading”*, A.V. Bridgwater* Aston University Bioenergy Research Group, Aston Triangle, Birmingham B4 7ET, UK. Editorial Elsevier.

- [1] Czernik S, Bridgwater AV. Overview of application of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels* 2004;18:590e8.
- [2] Koppejan J, van Loo S. Biomass combustion: an overview. In: Bridgwater AV, Hofbauer H, van Loo S, editors. *Thermal biomass conversion*. CPL Press; 2009.
- [3] Bridgwater AV, Maniatis K. The production of biofuels by the thermochemical processing of biomass. In: Archer MD, Barber J, editors. *Molecular to global photosynthesis*. IC Press; 2004. p. 521e612.
- [4] Hofbauer H. Gasification: technology overview. In: Bridgwater AV, Hofbauer H, van Loo S, editors. *Thermal biomass conversion*. CPL Press; 2009.
- [5] Mohan D, Pittman CU, Steele P. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels* 2006;20:848e89.
- [6] Kersten SRA, Wang X, Prins W, van Swaaij WPM. Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 1: literature review and model simulations. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:8773e85.
- [7] Bridgwater AV. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chem Eng J* 2003;91:87e102.
- [8] Bridgwater AV, Czernik S, Piskorz J. The status of biomass fast pyrolysis. In: Bridgwater AV, editor. *Fast pyrolysis of biomass a handbook*, Vol. 2. Newbury, UK: CPL Press; 2002. p. 1e22.
- [9] Bridgwater AV. Fast pyrolysis of biomass. In: Bridgwater AV, Hofbauer H, van Loo S, editors. *Thermal biomass conversion*. CPL Press; 2009. [10] Scott DS, Piskorz J, Radlein D. Liquid products from the continuous flash pyrolysis of biomass. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 1985;24:581e8.
- [11] Scott DS, Piskorz J. The flash pyrolysis of aspen poplar wood. *Can J Chem Eng* 1982;60:666e74.
- [12] Scott DS, Legge RL, Piskorz J, Majerski P, Radlein D. Fast pyrolysis of biomass for recovery of speciality chemicals. In: Bridgwater AV, Boocock DGG, editors. *Developments in thermochemical biomass conversion*; 1997. p. 523e35.
- [13] Cuevas A, Reinoso C, Scott DS. Pyrolysis oil production and its perspectives. In: *Proc. power production from biomass II*, Espoo, March 1995. Espoo: VTT; 1995.
- [14] Robson A. “PyNe newsletter No. 11”, June 2001. ISSN 1470e3521. UK: Aston University; 2001. pp. 1e2.
- [15] McLellan R. “PyNe newsletter No. 10”, December 2000. ISSN 1470e3521. Birmingham UK: Aston University; 2000. p. 12.
- [16] Gust S, Nieminen J-P. Liquefied wood fuel could soon replace heavy oil! *Wood Energy* 2002;6:24e5.
- [17] Fernandez Akarregi R. Ikerlan-IK4 fast pyrolysis pilot plant: bio-oil and char production from biomass, PyNe newsletter 26, 8 10, June 2010, Aston University Bioenergy Research Group, Available on PyNe: www.pyne.co.uk.
- [18] Lehto J, Jokela P, Solantausta Y, Oasmaa A. Integrated Heat, Electricity and Bio-oil, PyNe newsletter 26, 2-3, Aston University Bioenergy Research Group, Available on PyNe: www.pyne.co.uk.
- [19] Zhu X. Biomass fast pyrolysis for bio-oil, Available at, http://www.biomass-asia-workshop.jp/biomassws/05workshop/program/18_Zhu.pdf; see also: Chen Ming-qiang. Fast pyrolysis of biomass in a spout-fluidized bed reactor: analysis of composition and combustion characteristics of liquid product from biomass *Chin J Process Eng* 2006;6(2):192e6.
- [20] Trebbi G, Rossi C, Pedrelli G. Plans for the production and utilisation of bio-oil from biomass fast pyrolysis. In: Bridgwater AV, Boocock DGB, editors. *Developments in thermochemical biomass conversion*; 1997. p. 378e87.
- [21] Rossi C, Graham RG. Fast pyrolysis at ENEL. In: Kaltschmitt MK, Bridgwater AV, editors. *Biomass gasification and pyrolysis*. UK: CPL Scientific Ltd.; 1997. p. 300e6.
- [22] Muller S, Ensyn Technologies, PyNe newsletter 27, 11-12, June 2010, Aston University Bioenergy Research Group, Available on PyNe: website www.pyne.co.uk.
- [23] Prins W, Wagenaar BM. Review of rotating cone technology for flash pyrolysis of biomass. In: Kaltschmitt MK, Bridgwater AV, editors. *Biomass gasification and pyrolysis*. UK: CPL Scientific Ltd.; 1997. p. 316e26.
- [24] Wagenaar BM, Venderbosch RH, Carrasco J, Strenziok R, van der Aa BJ. Rotating cone bio-oil production and applications. In: Bridgwater AV, editor. *Progress in thermochemical biomass conversion*; 2001. p. 1268e80.
- [25] Muggen G. Empyro Project Summary, PyNe newsletter, vd. 27, 3-5, June 2010, Aston University Bioenergy Research Group, Available on PyNe: www.pyne.co.uk.
- [26] Diebold JP, Scahill J. Production of primary pyrolysis oils in a vortex reactor. In: Ratcliffe CT, Suuberg EM, Vorres KS, editors. *Production, analysis and upgrading of oils from biomass (pyrolysis oils from biomass: producing, analyzing and upgrading)*, vol. 32. American Chemical Society; 1987. p. 21e8. 2.
- [27] Le´de´ J, Panagopoulos J, Li HZ, Villermaux J. Fast pyrolysis of wood: direct measurement and study of ablation rate. *Fuel* 1985;64:1514e20.
- [28] Peacocke GVC, Bridgwater AV. Ablative plate pyrolysis of biomass for liquids. *Biomass Bioenergy* 1995;7:147e54.
- [29] Bridgwater AV, Peacocke GVC, Robinson NM. US patent number US 7,625,532.
- [30] Meier D. New ablative pyrolyser in operation in Germany, pp1-3, PyNe newsletter 17, April 2005, Aston University Bioenergy Research Group, UK. Available on PyNe: website www.pyne.co.uk.
- [31] Kovac RJ, O’Neil DJ. The Georgia Tech entrained flow pyrolysis process. In: Ferrero GL, Maniatis K, Buekens A, Bridgwater AV, editors. *Pyrolysis and gasification*. Elsevier Applied Science; 1989. p. 169e79.
- [32] Maniatis K, Baeyens J, Peeters H, Roggeman G. The Egem flash pyrolysis process: commissioning and results. In: Bridgwater AV, Boocock DGG, editors. *Developments in thermochemical biomass conversion*; 1993. p. 1257e64. 1997.
- [33] Yang J, Blanchette D, de Caumia B, Roy C. Modelling, scaleup and demonstration of a vacuum pyrolysis reactor. In: Bridgwater AV, editor. *Progress in thermochemical biomass conversion*; 2001. p. 1296e311.

- [34] Raffelt K, Henrich E, Steinhardt J, Dinjus E. Preparation and characterisation of biomass slurries: a new feed for entrained flow gasification". In: Bridgwater AV, Boocock DGB, editors. Science in thermal and chemical biomass conversion. UK: CPL Press; 2006.
- [35] Henrich E, Dahmen N, Dinjus E. Cost estimate for biosynfuel production via biosyncrude gasification. *Biofuels Bioprod Bioref* 2009;3:28e41.
- [36] Ingram L, Mohan D, Steele P, Strobel D, Mitchell B, Mohammad J, et al. Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils. *Energy Fuels* 2008;22(1):614e25.
- [37] Hornung A, Apfelbacher A, Richter F and Seifert H. "Thermo-chemical conversion of energy crops e Haloclean e intermediate pyrolysis". In: Proceeding of 6th International Congress on Valorisation and Recycling of Industrial Waste (VARIREI, 2007), L'Aquila, Italy; 27e28 June 2007.
- [38] Marker T, Felix L, Linck M. Integrated hydrolysis and hydroconversion process for production of gasoline and diesel fuel from Biomass. *AIChE*; 2009. Extended Abstract.
- [39] USPTO Application #: 20090082604, "Novel process for producing liquid hydrocarbon by pyrolysis of biomass in presence of hydrogen from a carbon-free energy source".
- [40] Antal Jr M, Croiset E, Dai X, DeAlmeida C, Mok WS, Norberg N. High yield biomass charcoal. *Energy Fuels* 1996; 10(3):652e8.
- [41] Diebold JP, Scahill JW, Czernik S, Philips SD, Feik CJ. Progress in the production of hot-gas filtered biocrude oil at NREL. In: Bridgwater AV, Hogan EN, editors. Bio-oil production and utilisation. CPL Press; 1996. p. 66e81.
- [42] Hoekstra E, Hogendoorn KJA, Xiaoquan Wang, Westerhof RJM, Kersten SRA, van Swaaij WPM, et al. Fast pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor: in situ filtering of the vapors. *Ind Eng Chem Res* 2009;48(10): 4744e56.
- [43] Vivarelli S, Tondi G. "Pyrolysis oil: an innovative liquid biofuel for heating The COMBIO Project". In: International Workshop. Bioenergy for a sustainable development, Casino Vin" a del Mar e Chile; 8e9 November 2004.
- [44] Sitzmann J and Bridgwater AV. "Upgrading fast pyrolysis oils by hot vapour filtration". In: Proceeding of 15th European Energy from Biomass Conference, Berlin; 7e11 May 2007.
- [45] Peacocke GVC, Bridgwater AV. Techno-economic assessment of power production from the Wellman Process Engineering and BTG fast pyrolysis processes. In: Bridgwater AV, Boocock DGB, editors. Science in thermal and chemical conversion. CPL Press, ISBN 1-872691-97-8; 2004. p. 1785e802.
- [46] Toft AJ. PhD Thesis, Aston University; 1998.
- [47] Oasmaa A, Peacocke GVC. VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland. A guide to physical property characterisation of biomass derived fast pyrolysis liquids, vol. 450. VTT Publication; 2001; Oasmaa A, Peacocke GVC. VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland. Properties and fuel use of biomass derived fast pyrolysis liquids, vol. 731. VTT Publication; 2010.
- [48] Diebold JP, Milne TA, Czernik S, Oasmaa A, Bridgwater AV, Cuevas A, et al. Proposed specifications for various grades of pyrolysis oils. In: Bridgwater AV, Boocock DGB, editors. Developments in thermochemical biomass conversion; 1997. p. 433e47.
- [49] Diebold JP. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis biooils. In: Bridgwater AV, editor. Fast pyrolysis of biomass, a handbook, vol. 2. UK: CPL Press; 2002. p. 243e92.
- [50] http://ec.europa.eu/energy/renewables/bioenergy/doc/pyrolysis/biotox_publishable_report.pdf [accessed 16.02.11].
- [51] Peacocke GVC. Transport handling and storage of fast pyrolysis liquids. In: Fast pyrolysis of biomass: a handbook, vol. 2. CPL Press; 2002. p. 293e338.
- [52] Blin J, Volle G, Girard P, Bridgwater AV, Meier D. Biodegradability of biomass pyrolysis oils: comparison to conventional petroleum fuels and alternatives fuels in current use. *Fuel* 2007;86:2679e86.
- [53] Maggi R, Elliott D. "Upgrading overview". In: Bridgwater AV, Boocock DGB, editors. Developments in thermochemical biomass conversion. Blackie Academic and Professional; 1997. p. 575e88.
- [54] Bridgwater AV. Production of high-grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. *Catal Today* 1966;29:285e95. [55] Bridgwater AV. Catalysis in thermal biomass conversion. *Appl Catal A* 1994;116:5e47.
- [56] Qi Zhang, Jie Chang, Tiejun Wang, Ying Xu. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Convers Manag* 2007;48:87e92.
- [57] Diebold JP, Czernik S, Scahill JW, Philips SD, Feik CJ. Hotgas filtration to remove char from pyrolysis vapours produced in the vortex reactor at NREL. In: Milne TA, editor. Biomass pyrolysis oil properties and combustion meeting. Boulder, CO: National Renewable Energy Laboratory; 1994. p. 90e108.
- [58] Shihadeh AL. "Rural electrification from local resources: biomass pyrolysis oil combustion in a direct injection diesel engine", PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology; 1998.
- [59] Sitzmann J, Bridgwater AV. "Upgrading fast pyrolysis oils by hot vapour filtration", In: Proceeding of 15th European Energy from Biomass Conference, Berlin; 7e11 May 2007.
- [60] Diebold JP, Czernik S. Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. *Energy Fuels* 1997; 11:1081e91.
- [61] Ikura M, Slamak M, Sawatzky H. "Pyrolysis liquid-in-diesel oil microemulsions". US Patent 5,820,640; 1998.
- [62] Baglioni P, Chiamonti D, Bonini M, Soldaini I, Tondi G. BCO/diesel oil emulsification: main achievements of the emulsification process and preliminary results of tests on diesel engine. In: Bridgwater AV, editor. Progress in thermochemical biomass conversion; 2001. p. 1525e39.
- [63] Baglioni P, Chiamonti D, Gartner K, Grimm HP, Soldaini I, Tondi G, et al. Development of bio crude oil/diesel oil emulsions and use in diesel engines e part 1: emulsion production. *Biomass Bioenergy* 2003;V25:85e99; Baglioni P, Chiamonti D, Gartner K, Grimm HP, Soldaini I, Tondi G, et al. Development of bio crude oil/diesel oil emulsions and use in diesel engines e part 2: tests in diesel engines. *Biomass Bioenergy* 2003;V25:101e11.
- [64] Huber GW, Corma A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass, *Angew Chem Int Ed*, 46, 38; 7184e7201.
- [65] Elliott DC, Baker E. In: Klass D, editor. Energy from biomass and wastes X. IGT; 1983. p. 765e82.
- [66] Baker EG, Elliott DC. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis oils. In: Bridgwater AV, Kuester JL, editors. Research in thermochemical biomass conversion. Elsevier; 1988. p. 883e95.
- [67] Baker EG, Elliott DC. Catalytic hydrotreating of biomass-derived oils. In: Soltes J, Milne TA, editors. Pyrolysis oils from biomass e producing, analyzing and upgrading; 1988. p. 228e40.
- [68] Elliott DC, Neuenschwander GN. Liquid fuels by lowseverity hydrotreating of biocrude. In: Bridgwater AV, Boocock DGB, editors. Developments in thermochemical biomass conversion. Wiley Blackie; 1997. p. 611e21.
- [69] Maggi R, Delmon B. Characterisation of bio-oils produced by pyrolysis". In: Bridgwater AV, editor. Advances in thermochemical biomass conversion, vol. 2. Blackie Academic and Professional; 1994. p. 1086e94.

- [70] Grange P, Laurent E, Maggi R, Centeno A, Delmon B. Hydrotreatment of pyrolysis oils from biomass: reactivity of the various categories of oxygenated compounds and preliminary technoeconomic study. *Catal Today* 1996; 29(1e4):297e301.
- [71] Jones SB, Holladay JE, Valkenburg C, Stevens DJ, Walton CW, Kinchin C, et al. Production of gasoline and diesel from biomass via fast pyrolysis, hydrotreating and hydrocracking: a design case. Richland, Washington 99352: Pacific Northwest National Laboratory; 2009. PNNL-18284.
- [72] UOP press release at: http://www.uop.com/renewables/UOP_Ensyn_Final.pdf.
- [73] Elliott DC, Hart TR. "Catalytic hydroprocessing of chemical models for bio-oil". *Energy Fuels* 2009;23(2):631e7. doi:10.1021/ef8007773.
- [74] Wildschut J, Arentz J, Rasrendra CB, Venderbosch RH, Heeres HJ. Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oil: model studies on reaction pathways for the carbohydrate fraction. *Environ Prog Sustainable Energy* 2009;28(3).
- [75] Wildschut J, Heeres HJ. "Experimental studies on the upgrading of fast pyrolysis oil to liquid transportation fuels". In: Proceedings of the 235th ACS meeting, New Orleans (United States of America); 6e10 April 2008.
- [76] Ardiyanti AR, Venderbosch RH, Heeres HJ. Processproduct studies on pyrolysis oil upgrading by hydrotreatment with Ru/C catalysts. University of Groningen; 2009.
- [77] Zhao C, Kou Y, Lemonidou AA, Li X, Lercher JA. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes. *Angew Chem Int Ed Engl* 2009;48(22):3987e90.
- [78] Tang Zhe, Lu Qiang, Zhang Ying, Zhu Xifeng, Guo Qingxiang. One step bio-oil upgrading through hydrotreatment, esterification, and cracking. *Ind Eng Chem Res* 2009;48(15):6923e9.
- [79] http://www.dynamotive.com/technology/bingo_upgrading/ [accessed 04.01.2011].
- [80] Zhang SuPing, Yan YongJie, Li TingChen, Ren ZhengWei. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresour Technol* 2005;96(5):545e50.
- [81] Zhang SuPing. Study of hydrodeoxygenation of bio-oil from the fast pyrolysis of biomass. *Energy Sources, Part A* 2003; 25(1):57e65. 1556e7230.
- [82] Xu Ying, Wang Tiejun, Ma Longlong, Zhang Qi, Wang Lu. Upgrading of liquid fuel from fast pyrolysis of biomass over the MoNi₂-Al₂O₃ catalysts. *Biomass Bioenergy* 2009;33(8): 1030e6.
- [83] Mahfud FH, Ghijsen F, Heeres HJ. Hydrogenation of fast pyrolysis oil and model compounds in a two-phase aqueous organic system using homogeneous ruthenium catalysts. *J Mol Catal A-Chem* 2007;264(1e2):227e36.
- [84] Bui VN, Toussaint G, Laurenti D, Mirodatos C, Geantet C. Coprocessing of pyrolysis bio-oils and gas oil for new generation of biofuels: hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed. *Catal Today* 2009;143:172e8.
- [85] Steele P. "Past present and future for pyrolytic production of bio-oil", Powerpoint presentation. USA: Mississippi State University; 2009.
- [86] Yu F, Steele P, Gajjala SK, Hassan EB, Mitchell B. Production of hydrocarbons from biomass fast pyrolysis and hydrodeoxygenation. Mississippi State University; 2006.
- [87] Elliott DC, Neuenschwander GG, Hart TR, Hu J, Solana AE, Cao C. Hydrogenation of bio-oil for chemicals and fuels production. In: Bridgwater AV, Boocock DGG, editors. *Science in thermal and chemical biomass conversion*, vol. 2. Speen, United Kingdom: CPL Press; 2006. p. 1536e46.
- [88] US Patent 7425657ePalladium catalyzed hydrogenation of bio-oils and organic compounds.
- [89] See: <http://www.rehydrogen.com/>
- [90] Oasmaa A. PhD thesis, University of Jyväskylä, Finland; 2003.
- [91] Fisk CA, Morgan T, Ji Y, Crocker M, Crocheck C, Lewis SA. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. *Appl Catal A* 2009;358:150e6.
- [92] Wheeler MC. Thermal thrust: thermochemical conversion of woody biomass to fuels and chemicals. University of Maine; 2007.
- [93] Crossley S, Faria J, Shen M, Resasco DE. Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil interface. *Science* 2010;327(5961):68e72.
- [94] Biocoup Newsletter 1 from: http://www.biocoup.com/uploads/media/BIOCOUN_D6.1.7_Newsletter1_01.pdf. [accessed 04.01.2011]
- [95] Holmgren J, Maringangeli R, Nair P, Elliott DC, Bain R. Consider upgrading pyrolysis oils into renewable fuels. *Hydrocarbon Process*; 2008:95e103.
- [96] UOP press release at: http://www.uop.com/renewables/UOP_Ensyn_Final.pdf. [accessed 04.01.2011]
- [97] Cottam M-L, Bridgwater AV. Techno-economic modelling of biomass flash pyrolysis and upgrading systems. *Biomass Bioenergy* 1994;7:267e73.
- [98] Hydrocarbon Publishing. "Future roles of FCC and hydroprocessing units in modern refineries fluid catalytic cracking" <http://www.hydrocarbonpublishing.com/ReportP/fcc.php>. [accessed 04.01.2011]
- [99] Putun E, Uzun BB, Putun AE. Rapid pyrolysis of olive residue. 2. Effect of catalytic upgrading of pyrolysis vapors in a two-stage fixed-bed reactor. *Energy Fuels* 2009;23:2248e58.
- [100] O'Connor P, van der Meij R. Biomass conversion: a sustainable path to clean renewable energy, fuels and chemicals. Vienna; 2007.
- [101] Iliopoulou EF, Antonakou EV, Karakoulia SA, Vasalos IA, Lappas AA, Triantafyllidis KS. Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts. *Chem Eng J* 2007;134(1e3):51e7.
- [102] Lappas AA, Bezergiannia S, Vasalos IA. Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes. *Catal Today* 2008;145(1e2):55e62.
- [103] Hong-yu Li, Yong-jie Yan, Zheng-wei Ren. Online upgrading of organic vapors from the fast pyrolysis of biomass. *J Fuel Chem Technol* 2008;36(6):666e71.
- [104] <http://www.exelusinc.com/biofuels.shtml> [accessed 04.01.2011]
- [105] Jun Huang, Wei Long, Agrawal PK, Jones CW. Online upgrading of organic vapors from the fast pyrolysis of biomass. "Effects of acidity on the conversion of the model bio-oil ketone cyclopentanone on HeY zeolites". *J Phys Chem C* 2009;113(38):16702e10.
- [106] Saffron CM. "The pyrolysis of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals: mechanisms, upgrading, and economics", Progress Review Report 2009, CRIS number: 0217112. Project no. MICL02190.
- [107] Qi WY, Hu CW, Li GY, Guo LH, Yang Y, Luo J, et al. Catalytic pyrolysis of several kinds of bamboos over zeolite NaY. *Green Chem* 2006;8(2). ISSN: 1463-9262:183e90.
- [108] Zhang Huiyan, Xiao Rui, Wang Denghui, Zhong Zhaoping, Song Min, Pan Qiwen, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass in a fluidized bed with fresh and spent fluidized catalytic cracking (FCC) catalysts. *Energy Fuels*; 2009.

- [109] Williams PT, Nugranad N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy* 2000; 25(6):493e513.
- [110] Carlson TR, Vispute TP, Huber GW. *Chem Sus Chem* 2008; 1:397.
- [111] Carlson TR, Tompsett GA, Conner WC, Huber GW. Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks. *Top Catal* 2009;52(3):241e52.
- [112] Agblevor FA, Besler-Guran S. Fractional pyrolysis of biomass for high value products. Abstract from ACS Fuel Chemistry Division Preprints 2002; 47(Suppl. 1): 375 Orlando.
- [113] Agblevor FA. "Fractional catalytic pyrolysis of biomass", US Patent 2009/0165378.
- [114] Grac,a I, Ramo"a Ribeiro F, Cerqueira HS, Lam YL, de Almeida MBB. Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil. *Appl Catal B* 2009;90(3e4):556e63.
- [115] Adam J, Antonakou E, Lappas A, Stocker M, Nilsen MH, Bouzga A, et al. In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater* 2006;96(1e3):93e101.
- [116] Valle B, Gayubo AG, Atutxa A, Alonso A, Bilbao J. Integration of thermal treatment and catalytic transformation for upgrading biomass pyrolysis oil. *Int J Chem Reactor Eng* 2007;5:A86.
- [117] Qiang Lu, XiFeng Zhu, WenZhi Li, Ying Zhang, DengYu Chen. On-line catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis products. *Chin Sci Bull* 2009;54(11).
- [118] Park Hyun Ju, Heo Hyeon Su, Yim Jin-Heong, Jeon Jong-Ki, Ko Young Soo, Kim Seung-Soo, et al. Catalytic pyrolysis of Japanese larch using spent HZSM-5. *Korean J Chem Eng* 2010;27(1):73e5.
- [119] Park Hyun Ju, Dong Jong-In, Jeon Jong-Ki, Yoo Kyung-Seun, Yim Jin-Heong, Min Sohn Jung, et al. Conversion of the pyrolytic vapor of radiata pine over zeolites. *J Ind Eng Chem* 2007;13(2):182e9.
- [120] Gayubo AG, Aguayo AT, Atutxa A, Aguado R, Olazar M, Bilbao J. Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 Zeolite. II. Aldehydes, ketones, and acids. *Ind Eng Chem Res* 2004;43(11):2619e26.
- [121] Vitolo S, Bresci B, Seggiani M, Gallo MG. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading/regenerating cycles. *Fuel* 2001;80(1):17e26.
- [122] Peng J, Chen P, Lou H, Zheng X. Catalytic upgrading of biooil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol. *Bioresour Technol* 2009;100(13):3415e8.
- [123] Huber GW, Bale B. *Sci Am* 2009;299:50.
- [124] Regalbuto JR. Cellulosic biofuels: do we get gasoline? *Science* 2009;325(5942):822e4. doi:10.1126/science.1174581.
- [125] KIOR, <http://www.kior.com/> [accessed 04.01.2011].
- [126] Jonietz E. Oil from wood, <http://www.technologyreview.com/Energy/19694/page2/>; 2007.
- [127] CEP. See also progress report at: <http://www.reeis.usda.gov/web/crisprojectpages/218857.html>; 2004 [accessed 03.01.2011];
- See also, <http://livingston.patch.com/articles/turningsawdust-into-gasoline> [accessed 03.01.2011].
- [128] Chang C, Silvestri AJ. *Catalysis* 1977;47:249.
- [129] Diebold JP, Beckman D, Bridgwater AV, Elliott DC, Solantausta Y. IEA technoeconomic analysis of the thermochemical conversion of biomass to gasoline by the NREL process. In: Bridgwater AV, editor. *Advances in thermochemical biomass conversion*. Blackie; 1994. p. 1325e42.
- [130] Diebold JP, Scahill JW. Conversion of wood to aromatic gasoline with zeolite catalysts. *Energy Prog* 1988;8(1):59e65.
- [131] Williams PT, Horne PA. Characterisation of oils from the fluidised bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading. *Biomass Bioenergy* 1994;7:223e6.
- [132] Bridgwater AV, Cottam M-L. Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading. *Energy Fuel* 1992;6(2):113e20.
- [133] Cortright RD, Davda RR, Dumesic JA. *Nature* 2002;418.
- [134] Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. *Angew Chem Int Ed* 2003;43.
- [135] Huber GW, Dumesic JA. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catal Today* 2006;111:119e32.
- [136] Fisk C, Crofcheck C, Crocker M, Andrews R, Storey J, Lewis Sr S. Novel approaches to catalytic upgrading of biooil. Paper number 066035. American Society of Agricultural and Biological Engineers; 2006 [ASAE Annual Meeting].
- [137] Nokkosmaki MI, Kuoppala ET, Leppamaki EA, Krause AOI. Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide. *J Anal Appl Pyrolysis* 2000;55:119e31.
- [138] Mahfud FH, Melin-Cabrera I, Manurung R, Heeres HJ. Biomass to fuels: upgrading of flash pyrolysis oil by reactive distillation using a high boiling alcohol and acid catalysts. *Process Saf Environ Prot* 2007;85(5):466e72.
- [139] Zhang Qi, Chang Jie, Wang TieJun, Xu Ying. Upgrading biooil over different solid catalysts. *Energy Fuels* 2006;20(6): 2717e20.
- [140] Zhang Qi, Wang TieJun, Wu Chuangzhi. "Upgrading bio-oil by catalytic esterification". In: *Proceedings of ISES World Congress 2007, (Vol. 1eVol. V)*; 2009.
- [141] Junming Xu, Jianchun Jiang, Yunjuan Sun, Yanju Lu. Bio-oil upgrading by means of ethyl ester production in reactive distillation to remove water and to improve storage and fuel characteristics. *Biomass Bioenergy* November 2008;32(11): 1056e61.
- [142] Chang J. "A novel upgrading process for biomass pyrolysis oil over solid acid and solid base catalysts". In: P-83 2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry, 14e19 September 2008, Russia.
- [143] Das KC, Hilten R, Bibens B, Kastner JR. "Production of higher quality bio-oils by in-line esterification of pyrolysis vapor", University of Georgia Research Foundation.
- [144] Xiong Wan-Ming, Zhu Man-Zhou, Deng Li, Fu Yao, Guo Qing-Xiang. Esterification of organic acid in bio-oil using acidic ionic liquid catalysts. *Energy Fuels* 2009;23(4): 2278e83.
- [145] Deng Li, Fu Yao, Guo Qing-Xiang. Upgraded acidic components of bio-oil through catalytic ketonic condensation. *Energy Fuels* 2009;23(1):564e8.
- [146] Pan Yue, Wang Zhao-xiang, Kan Tao, Zhu Xi-feng, Li Quanxin. "Hydrogen production by catalytic steam reforming of bio-oil, naphtha and CH4 over
- [147] Dumesic JA. "Catalysis in biomass conversion: hydrogen and alkanes from biomass-derived molecules", Biomass Conversion Schuit Lecture in Catalysis, Friday, March 11, 2005, University of Wisconsin.
- [148] Peng Jun, Chen Ping, Lou Hui, Zheng Xiaoming. Upgrading of bio-oil over aluminum silicate in supercritical ethanol. *Energy Fuels* 2008;22(5):3489e92.

- [149] Tang Yang, Yu Wanjin, Mo Liuye, Lou Hui, Zheng Xiaoming. One-step hydrogenation/esterification of aldehyde and acid to ester over bifunctional Pt catalysts: a model reaction as novel route for catalytic upgrading of fast pyrolysis biooil. *Energy Fuels* 2008;22(5):3484e8.
- [150] Wang D, Czernik S, Montane D, Mann M, Chornet E. Biomass to hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming of the pyrolysis oil or its fractions. *IEC Res* 1997; 36:1507e18.
- [151] Czernik S, French R, Feik C, Chornet E. Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes. *IEC Res* 2002;41: 4209e15.
- [152] Mann MK, Spath PL, Kadam K. "Technical and economic analysis of renewables-based hydrogen production". In: Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Germany; 1996.
- [153] Marda JR, Dean AM, Czernik S, Evans RJ, French R, and Ratcliff M. "Intermediate temperature catalytic reforming of bio-oil for distributed hydrogen production". ACS Spring Meeting; 2008.
- [154] Volkmann D. "Update on technology and projects", Gasification Technologies Conference, Washington DC; 2004.
- [155] Morehead M. "Siemens gasification and IGCC update", Gasification Technologies 2008, Washington DC; 2008.
- [156] Bo Liu. Catalytic generation of hydrogen and chemicals from biomass derived polyols, University of Pittsburgh, PhD; 2008.
- [157] Kechagiopoulos PN, Voutetakis SS, Lemonidou AA, Vasalos IA. Hydrogen production via reforming of the aqueous phase of bio-oil over Ni/olivine catalysts in a spouted bed reactor. *Ind Eng Chem Res* 2009;48(3):1400e8.
- [158] Kechagiopoulos PN, Voutetakis SS, Lemonidou AA, Vasalos IA. Hydrogen production via steam reforming of the aqueous phase of bio-oil in a fixed bed reactor. *Energy Fuels* 2006;20(5):2155e63.
- [159] Ekaterini CV, Lemonidou AA. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts. *Appl Catal A* 2008;351(1):111e21.
- [160] Wu C, Sui M, Yan Y-J. A comparison of steam reforming of two model bio-oil fractions. *Chem Eng Technol* 2008;31(12): 1748e53.
- [161] Ceng Wu, Yong-jie Yan, Ting-chen Li, Wei Qi. Preparation of hydrogen through catalytic steam reforming of bio-oil. *Chin J Process Eng* 2007;7(6):1114e9.
- [162] Chang-Feng Yan. "Hydrogen production from bio-oil aqueous fraction via both steam reforming and CO₂ adsorption". In: 17th World Hydrogen Energy Conference 15e19 June 2008, Brisbane, Australia.
- [163] Richard French, Kimberly Magrini-Bair, Stefan Czernik, Yves Parent, Marc Ritland and Esteban Chornet. "Fluidizable catalysts for hydrogen production from steam reforming biomass pyrolysis products", Fuel Chemistry Division Preprints, Boston; 2002, 47(2), 759.
- [164] Czernik S, Evans R, French R. Hydrogen from biomass production by steam reforming of biomass pyrolysis oil. *Catal Today* 2007;129:265e8.
- [165] Czernik S, French R, Feik C, Chornet E. Production of hydrogen from biomass-derived liquids. In: Bridgwater AV, editor. Progress in thermochemical biomass conversion. Oxford, UK: Blackwell; 2001.
- [166] Rioche C, Kulkarni S, Meunier FC, Breen JP, Burch R. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. *Appl Catal B* 2005;61:130e9.
- [167] Takanabe K, Aika K, Seshan K, Lefferts L. Sustainable hydrogen from bio-oil-steam reforming of acetic acid as a model oxygenate. *J Catal* 2004;227(1):101e8.
- [168] Takanabe K, Seshan K, Lefferts L, Aika KIK. Hydrogen production via steam reforming of biomass derived oxygenates: mechanistic aspects over Pt based catalysts. *Nippon Kagakkai Koen Yokoshu* 2006;86(1):123.
- [169] Valle B, Remiro A, Vicente J, Gayubo AG, Aguayo AT, Bilbao J. "Catalyst selection for hydrogen production by steam catalytic reforming of biomass pyrolysis liquid"; 2009
- [170] Crofcheck C, "Novel catalytic approaches for bio-oil upgrading". KREC/GOEP Final Progress Report; 2007.
- [171] Basagiannisa AC, Verykios XE. Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured Ru/MgO/Al₂O₃ catalysts. *Catal Today* 2007;127(1e4):256e64.
- [172] Hou Tao, Yuan Lixia, Ye Tongqi, Gong Lu, Tu Jing, Yamamoto Mitsuo, et al. Hydrogen production by lowtemperature reforming of organic compounds in bio-oil over a CNT-promoting Ni catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(22):9095e107.
- [173] Xiang Wang Zhao, Dong Ting, Yuan LiXia, Kan Tao, Feng Zhu Xi, Torimoto Youshifumi, Masayoshi Sadakata, Li Quan Xin. Characteristics of bio-oil-syngas and its utilization in fischer-tropsch synthesis. *Energy Fuels* 2007;21(4):2421e32.
- [174] Gong Feiyan, Ye Tongqi, Yuan Lixia, Kan Tao, Torimoto Youshifumi, Yamamoto Mitsuo, et al. Direct reduction of iron oxides based on steam reforming of biooil: a highly efficient approach for production of DRI from bio-oil and iron ores. *Green Chem* 2009;11:2001e12. doi:10. 1039/b915830h.
- [175] Prins Wand Kersten SRA. "Efficient and clean production of electricity from biomass via pyrolysis and hydrogen utilizing fuel cells", Budapest, 16e17 October 2003.
- [176] Galda'mez JR, Garcí'a L, Bilbao R. Hydrogen production by steam reforming of bio-oil using coprecipitated Ni-Al catalysts. Acetic acid as a model compound. *Energy Fuels* 2005;19(3):1133e42.
- [177] Arauzo J. Hydrogen from catalytic steam reforming of biooil in a bench scale fluidized bed. In: Proc. Bioenergy-II: fuels and chemicals from renewable resources. Intercontinental Hotel Rio; 2009.
- [178] Wu C, Huang Q, Sui M, Yan Y, Wang F. "Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a two-stage fixed bed reactor system. *Fuel Process Technol* 2008;89(12):1306e16.
- [179] Evans RF, Marda JR, Czernik S, Dean AM, French R, and Ratcliff MA. "Distributed reforming of bio-oil for hydrogen production". In: The 234th ACS National Meeting, Boston, MA, August 19e23; 2007.
- [180] Kinoshita CM, Turn SQ. Production of hydrogen from bio-oil using CaO as a CO₂ sorbent. *Int J Hydrogen Energy* 2003; 28(10):1065e71 (7).
- [181] Yuan Li-xia, Ye Tong-qi, Gong Fei-yan, Li Quan-xin. Properties of catalyst and reforming of bio-oil. *Chin J Chem Phys* 2009;22(1):34e40.
- [182] Ye Tongqi, Yuan Lixia, Chen Yaqiong, Kan Tao, Tu Jing, Zhu Xifeng, et al. High efficient production of hydrogen from biooil using low-temperature electrochemical catalytic reforming approach over NiCuZnAl₂O₃ catalyst. *Catal Lett* 2009;127:323e33.
- [183] Yuan Lixia, Chen Yaqiong, Song Chongfu, Ye Tongqi, Guo Qingxiang, Zhu Qingshi, et al. Electrochemical catalytic reforming of oxygenated-organic compounds: a highly efficient method for production of hydrogen from bio-oil. *Chem Commun*; 2008:5215e7. doi:10.1039/b810851j.

- [184] Wemlinger E, Pedrow P, Garcia-Perez M, Ha Su, Marin- Flores O, Pitts M. Atmospheric pressure cold plasma applied to steam reforming of small oxygenated molecules from bio-oil. IEEE International Conference on Plasma Science e Abstracts, 2009. ICOPS; 2009.
- [185] Geantet C, Guilhaume N. Hydrogen production from biomass. Montpellier: Vanatrop; 2008.
- [186] Gopakumar ST, Ravindran H, Adhikari S, Gupta RB, Fasina O. Simultaneous reforming and hydrodeoxygenation of bio-oil for liquid fuels production. AIChE; 2009. Paper162037.
- [187] Bridgwater AV. Technical and economic assessment of thermal processes for biofuels. Report to NNFFCC. UK: COPE Ltd, www.copeltd.co.uk; 2009. Available at:
- [188] Calis HPA, Haan JP, Boerrigter H, van der Drift A, Peppink G, van den Broek R, et al. Preliminary techno-economic analysis of large-scale synthesis gas manufacturing from imported biomass. In: Bridgwater AV, editor. Proceedings of pyrolysis and gasification of biomass and waste. Strasbourg: CPL Scientific Press; 2002. 2003.
- [189] Morehead H. Siemens gasification and IGCC update. Washington, DC: Gasification Technologies; 2008.
- [190] Volkmann D. "Update on technology and projects". In: Gasification Technologies Conference, Washington DC; 2004.
- [191] Freel BA, Graham RG, Huffman DR. Commercial aspects of rapid thermal processing (RTPTM). In: Bridgwater AV, Hogan E, editors. Bio-oil production and utilization. Newbury UK: CPL Press; 1996. p. 86e95.
- [192] Sturzl R. The commercial co-firing of RTPTM bio-oil at the Manitowoc Public Utilities power generation station. available at: <http://www.ensyn.com>.
- [193] Kamm B, Gruber PR, Kamm M. vols. 1 and 2. In: Biorefineries industrial processes and products, vol. 1. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 2006. p. 45.
- [194] vols. 1 and 2. In: Kamm B, Gruber PR, Kamm M, editors. Biorefineries e industrial processes and products, vol. 2. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 2006. p. 312.
- [195] Bridgwater AV, Czernik S, Piskorz J. An overview of fast pyrolysis technology. In: Bridgwater AV, editor. Progress in thermochemical biomass conversion. Blackwell; 2001. p. 977e97.
- [196] Bridgwater AV, Toft AJ, Brammer JG. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. Sustainable Renew Energy Rev 2002;6:181e248.
- [197] http://communications.uwo.ca/com/western_news/stories/waste-to-fuel_machine_near_market_ready_20081204443355/
- [198] <http://news.sciencemag.org/sciencenow/2010/11/a-greener-way-to-make-plastic.html>
- [199] <http://www.biochar-international.org/projects/BiGchar>
- [200] <http://biomassmagazine.com/articles/2070/sustainability-of-biofuels-future-generations>
- [201] <http://www.aaronmchugh.com/2012/09/13/what-goes-into-the-cost-of-a-gallon-of-gasoline/>
- [202] <http://www.eluniversal.com.mx/finanzas/93210.html>
- [203] <http://www.dynamotive.com/>
- [204] <http://www.ensyn.com/>
- [205] <http://www.intertek.com/petroleum/testing/gasoline/>
- [206] <http://www.intertek.com/green/biofuels-sustainability-auditing/>
- [207] Piskorz, J. et al. In Pyrolysis Oils from biomass, Soltes, E.J. Milne, T.A., Eds., ACS Symposium Series 376, 1988.
- [208] Oasmaa, A.; Czernik, S. "Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils – State-of-the-Art for End Users." *Energy & Fuels*; Vol. 13, 1999; pp 914-921.
- [209] Soltes, E.J.; Elder, T.J. "Pyrolysis," Goldstein, I.S., ed. *Organic Chemicals from Biomass*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1981; p. 63.
- [210] Piskorz, J.; Scott, D.S.; Radlien, D, "Composition of Oils Obtained by Fast Pyrolysis of Different Woods," Soltes, E.J.; Milne, T.A., eds. *Pyrolysis Oils from Biomass: Producing Analyzing and Upgrading*. Washington, DC: ACS Symposium Series 376, ACS, 1980; pp. 167-178.
- [211] Meier, D.; Schottze, B. "Fast Pyrolysis Liquid Characteristics," Kaltschmitt, M.; Bridgewater, A.V., eds. *Biomass Gasification and Pyrolysis, State of the Art and Future Prospects*. CPL Scientific Newbury, 1997; pp. 431-441.
- [212] Diebold, J.P. *A Review of the Toxicity of Biomass Pyrolysis Liquids Formed at Low Temperatures*. NREL/TP-430-22739. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, 1997.
- [213] Milne, T.A.; Agblevor, F.; Davis, M.; Deutch, S.; Johnson, D. "A Review of the Chemical composition of Fast Pyrolysis Oils," Bridgewater, A.V.; Boocock, D.G.B., eds. *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. London: Blackie Academic & Professional, 1997; pp. 409-424.
- [214] Large Scale Pyrolysis Oil Production: A technology assessment and Economic Analysis. Autor: M. Ringer, V Putsche and J Scahill. Technical Report NREL/TP-510-37779. November 2006.
- [215] RTI International (Research Triangle Institute) Catalytic Biomass Pyrolysis Technology Development for advanced biofuels production. Auburn University. June 15, 2012.
- [216] DOE Office of Biomass program – Biofuels Design Cases by Zia Haq (April 24, 2012)
- [217] (a) T. Nimmanwudipong, R.C. Runnebaum, D.E. Block, B.C. Gates, *Energy & Fuels* 25 (2011) 3417; (b) S. Nimmanwudipong, C. Aiden, J. Lu, R.C. Runnebaum, K.C. Brodwater, N.D. Browning, D.E. Block, B.C. Gates, *Catalysis Letters* 142 (2012) 1190.
- [218] J. Horáček, F. Homola, I. Kubicková, D. Kubicka, *Catalysis Today* 179 (2012) 191.
- [219] (a) E. Furimsky, *Applied Catalysis* 199 (2000) 147; (b) E.F. Iliopoulou, S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, A. Delimitis, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis, *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012) 281; (c) A. Gopalratnam, *Chemical Engineering Progress* (March) (2011) 35.
- [220] R.J. French, J. Stunkel, R.M. Baldwin, *Energy & Fuels* 25 (2011) 3266.
- [221] R.J. French, J. Hrdlicka, R.
- [222] Hydroprocessing challenges in biofuels production. Edward Furimsky IMAF Group, 184 Marlborough Avenue, Ottawa, Ontario, Canada K1A 8G4.
- [223] L. Chen, Y. Zhu, H. Zheng, C. Zhang, Y. Li, *Applied Catalysis* 411/412 (2011) 95.
- [224] <http://www.google.com/patents/US4426276>
- [225] http://www1.eere.energy.gov/biomass/biomass_2012.html
- [226] Global Potential of Sustainable biomass for energy. Svetlana Ladanai and Johan Vinterbäck SLU, Institutionen för energi och teknik Report 013 Swedish University of Agricultural Sciences ISSN 1654-9406 Department of Energy and Technology Uppsala 2009
- [227] Urban agricultura, poverty, and food security: Empirical evidence from a sample of developing countries. Food Policy, Volume 35, Issue 4, August 2010, Pages 265-273 Alberto Zezza, Luca Tasciotti

- [228] Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading A.V. Bridgwater Aston University Bioenergy Research Group, Aston Triangle, Birmingham B4 7ET, UK.
- [229] FLASH PYROLYSIS PROPERTIES OF ALGAE AND LIGNIN RESIDUE Trung Ngoc Trinh #, Peter A. Jensen#, Hanne Risbjerg Sørensen□, Kim Dam-Johansen#, Søren Hvilsted# # Department of Chemical Engineering and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, Denmark.
- [230] Chemical Composition of Bio-oils Produced by Fast Pyrolysis of Two Energy Crops Charles A. Mullen and Akwasi A. Boateng.
- [231] Fast pyrolysis of guayule shrub and bagasse Colleen McMahan¹, Kwesi Boateng², Charles Mullin² Katrina Cornish³ United States Department of Agriculture Agricultural Research Service
- [232] Fast Pyrolysis of Eucalyptus grandis Jan-Erns Joubert, Marion Carrier, Ralph Stahl, Johannes Hansie Knoetze, Department of Process Engineering, University of Stellenbosch, Private Bag X1, Matieland, 7602, South Africa.
- [233] DOE/EE-0826 • December 2012 Jim Rekoske. James.Rekoske@uop.com