

Pirólisis rápida de lignina comercial

Santiago Martínez del Olmo

Máster en Ingeniería Química



MÁSTERES
DE LA UAM
2017 - 2018

Facultad de Ciencias



MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2017-18

Trabajo Fin de Master

Pirólisis rápida de lignina comercial

Autor: Santiago Martínez del Olmo

Director: Patricia Pizarro de Oro

Colaborador/es: Sergio Jiménez Sánchez

Índice

1.	Resumen.....	1
2.	Introducción	2
2.1.	Biomasa lignocelulósica	2
2.1.1.	Composición de la biomasa lignocelulósica	2
2.2.	Lignina.....	4
2.2.1.	Tipos de lignina.....	4
2.2.2.	Procesos termoquímicos para la transformación de la lignina.....	5
2.2.3.	Pirólisis rápida de lignina	6
3.	Objetivos	9
4.	Metodología	10
4.1.	Reactivos y disolventes	10
4.2.	Acondicionamiento de la lignina	10
4.3.	Instalación experimental.....	11
4.3.1.	Equipo para la pirólisis.....	11
4.3.2.	Procedimiento experimental.....	12
4.4.	Análisis de la lignina y sus productos de reacción	12
4.4.1.	Composición molecular de los gases	12
4.4.2.	Análisis elemental	13
4.4.3.	Contenido en agua del bio-oil	13
4.4.4.	Compuestos del bio-oil.....	13
4.4.5.	Compuestos volátiles y cenizas.....	14
4.4.6.	Poder calorífico superior	14
5.	Resultados y discusión	15
5.1.	Caracterización de la lignina	15
5.2.	Estudios de la pirólisis rápida de lignina	19
5.2.1.	Reproducibilidad	19
5.2.2.	Estudio térmico	22
5.2.3.	Impregnación con sodio	27
5.2.4.	Lavado ácido	32
6.	Conclusiones y recomendaciones.....	38
7.	Bibliografía.....	39
8.	Apéndice.....	42

8.1.	Cenizas y análisis elemental del char	42
8.2.	Estructura molecular de los compuestos del bio-oil.....	43

1. Resumen

Con la alta competitividad de los combustibles fósiles y el problema que estos suponen para el medio ambiente, las biorrefinerías necesitan reducir los precios de los biocombustibles que comercializan mediante el aprovechamiento de sus residuos. En este marco, se plantea la pirólisis de la lignina generada en estas fábricas y en las plantas productoras de papel.

Este Trabajo de Fin de Máster se centra en la pirólisis de lignina con la finalidad de generar compuestos químicos de alto valor añadido en lugar de biocombustibles, pues la producción de estos es muy costosa debido a la alta cantidad de oxígeno que contienen y que es necesario eliminar para poder combinarse con los combustibles fósiles.

El proceso de investigación se ha desarrollado en el Instituto IMDEA Energía en un reactor de lecho fijo a escala laboratorio, al que se ha alimentado una lignina comercial suministrada por *Sigma Aldrich*. Las reacciones de pirólisis se hicieron en atmósfera de nitrógeno y a presión atmosférica, obteniéndose 3 fracciones, una sólida (char), otra líquida (bio-oil) y otra gaseosa, siendo el bio-oil el producto del que se pretenden extraer los compuestos químicos y por tanto la fracción que se desea maximizar.

Para incrementar este producto, se ha realizado un estudio térmico entre 450 y 750°C con el fin de encontrar la temperatura óptima de pirólisis. Y posteriormente para mejorar la descomposición térmica de la lignina y aumentar en mayor proporción el contenido de bio-oil se han analizado dos pretratamientos: una impregnación con sodio al 20% y al 100% en peso, y un lavado con ácido nítrico al 1, 2 y 5% en peso. Previamente se repitió tres veces la pirólisis de la lignina a 500°C para verificar la reproducibilidad de las reacciones.

La caracterización de la lignina se hizo mediante un análisis elemental y una termogravimetría. Y para los productos de pirólisis se usaron varias técnicas: cromatografía de gases, cromatografía de gases acoplada a una espectrometría de masas, contenido en agua (Karl-Fisher), termogravimetría y análisis elemental.

En cuanto a los resultados obtenidos, se puede concluir que el rango de temperaturas óptimas para la pirólisis oscila entre 500-650°C. La impregnación con sodio no mejora la producción del bio-oil porque aumenta la presencia de cenizas en el char. En cambio, el lavado con ácido nítrico mejora la descomposición térmica de la lignina, reduce las cenizas que esta contiene y aumenta la cantidad de compuestos químicos de alto valor añadido presentes en el bio-oil.

2. Introducción

2.1. Biomasa lignocelulósica

En un contexto energético, la biomasa puede considerarse como la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, que no ha sufrido cambios profundos en su composición y que es utilizable como fuente de energía. Esta materia orgánica principalmente es de origen agrícola o forestal, pero también puede provenir de las aguas residuales, lodos de depuradora, residuos sólidos urbanos y otros residuos industriales [1]. En el caso de la biomasa lignocelulósica la materia orgánica de la que proviene es de residuos forestales y agrícolas. El interés del uso de la biomasa como recurso energético se debe a [2-5]:

- Es la materia orgánica más abundante en la Tierra y además es barata, pues procede de residuos agrícolas y forestales.
- Contribuye al mantenimiento de los bosques y al reciclaje de los residuos agrícolas.
- En la producción de biocombustibles, éstos son de segunda generación, pues no compiten con el mercado alimenticio, como en el caso del maíz y la caña de azúcar.
- Además de generar energía (en forma de calor o electricidad) y biocombustibles, también se pueden producir variedad de compuestos químicos, polímeros, materiales y fibras naturales.

2.1.1. Composición de la biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica se compone principalmente por holocelulosas (polisacáridos de elevado peso molecular) y lignina. Los dos polímeros más importantes de las holocelulosas son la celulosa y la hemicelulosa y junto con la lignina van a estar en distinta proporción en función del tipo de biomasa empleada [2, 3, 6-8].

- Celulosa: es el componente estructural básico de las paredes celulares de las plantas. Es un polisacárido formado por más de 3.000 unidades de D-glucosa y está presente en la madera en cantidades de un 40-50% (porcentaje en peso de materia seca), en las plantas entorno a un 30% y en el algodón un 80-95% (fuente más pura de celulosa). Es el compuesto orgánico natural más abundante, comprendiendo más del 50% de todo el carbono presente en la biomasa vegetal.
- Hemicelulosa: es el segundo polímero más abundante en la biomasa lignocelulósica, después de la celulosa. Es un polímero heterogéneo que está presente entre un 15-35% en la biomasa vegetal y puede contener pentosas: xilosa (monómero principal) y

arabinosa principalmente; hexosas: glucosa, galactosa y manosa; y/o ácidos urónicos: ácido glucurónico, primordialmente. Variando su proporción en función del tipo de planta. Su función consiste en mantener unidas la celulosa, la lignina, y los demás constituyentes de la planta.

- **Lignina**: representa el 15-30% de la biomasa lignocelulósica y es el componente estructural principal de las plantas, confiriéndoles su estructura mecánica (mantiene unidas las fibras celulósicas mediante enlaces covalente a los xilanos de la hemicelulosa), la resistencia al estrés ambiental y a la descomposición microbiana. Su composición molecular es heterogénea, pues está formada por 3 monómeros de alcohol fenilpropílicos distintos: el p-hidroxifenil, el guayacil- y el siringil-, derivados del alcohol p-cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico, respectivamente. Siendo su proporción distinta según el tipo de biomasa e incluso diferente entre los distintos tejidos de una misma planta.

En la Figura 1, se puede observar las estructuras químicas de estos 3 polímeros:

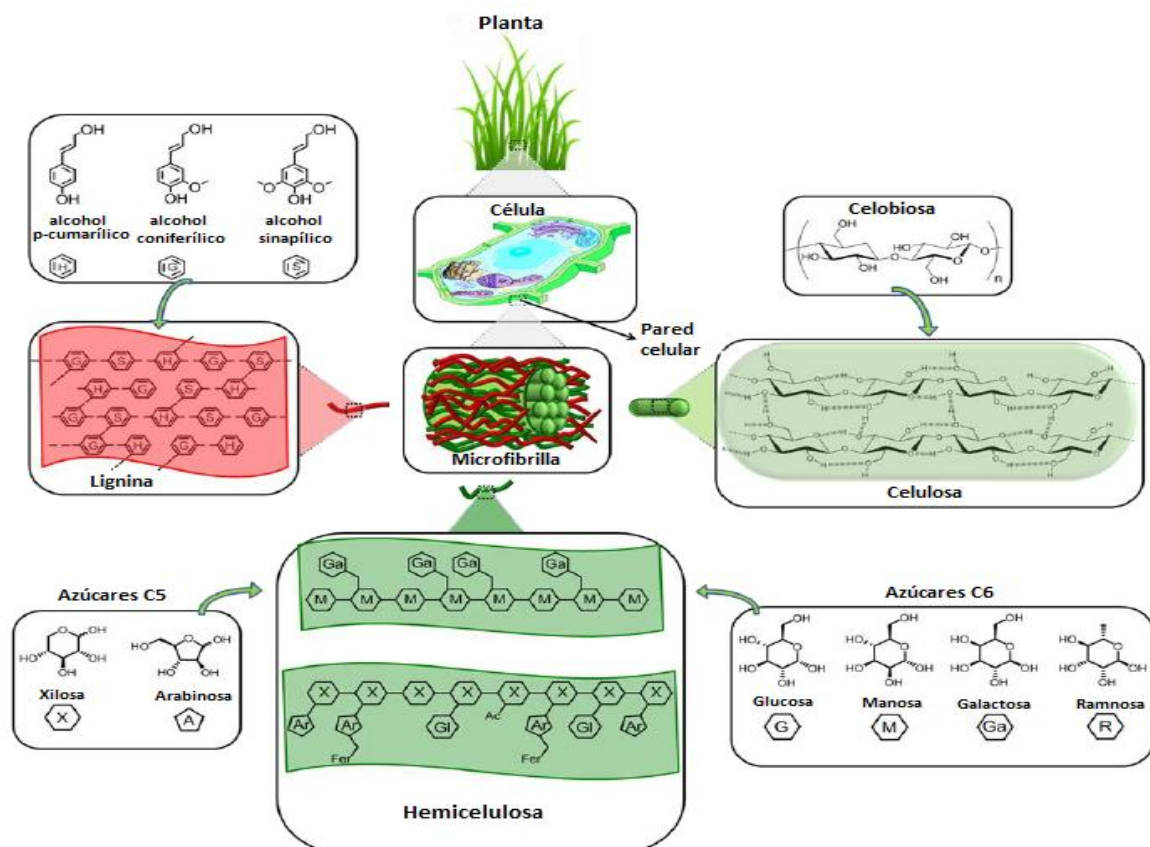


Figura 1. Estructura química de los polímeros que forman la biomasa lignocelulósica [3].

2.2. Lignina

Actualmente, la lignina se obtiene a partir del licor negro, un producto de desecho que contiene entre un 35 y 45 % de lignina, generado en las industrias productoras de pulpa de papel y en las biorrefinerías que emplean como materia prima biomasa lignocelulósica. La producción global de lignina oscila entre 40 y 50 millones de toneladas anuales [9,10], pero al ser un residuo, sólo el 2% de la lignina producida se destina para crear productos comerciales, principalmente dispersantes, aglutinantes, adhesivos o antioxidantes en plásticos y caucho. El resto se aprovecha para la generación vapor o electricidad mediante su combustión, como consumo interno en las plantas de procesamiento donde se genera [10, 11].

Debido a la necesidad de reducir los precios en los productos generados y eliminar la gestión de los residuos de la lignina, las plantas productoras de papel y las biorrefinerías pretenden aprovechar esta materia prima para la producción de biocombustibles y productos de alto valor añadido (productos de química básica y fina y polímeros principalmente).

2.2.1. Tipos de lignina

La clasificación de las distintas ligninas producidas es la siguiente (Figura 2) [10]:

- Ligninas con azufre: se emplean compuestos azufrados para la separación de la lignina de la biomasa lignocelulósica. Existen 2 tipos:
 - *Ligninas sulfonadas*: se usa una disolución acuosa de SO_2 a la que se le añade una base, como puede ser calcio, magnesio, sodio o amoníaco para la separación. De manera que se consigue una lignina con un elevado peso molecular, útil para aplicaciones industriales como surfactante, agente dispersante y adhesivos.
 - *Lignina Kraft*: el proceso Kraft utiliza NaOH y Na_2S para conseguir la separación. La lignina obtenida va a contener menos azufre (1-2%) que las anteriores y una elevada concentración de grupos hidroxifenólicos.
- Ligninas libres de azufre: la separación de la lignina se realiza mediante disolventes que no contienen azufre.
 - *Lignina organosolv*: la extracción de la lignina se realiza mediante una disolución acuosa de etanol, ácido fórmico o ácido acético. De esta forma, se obtiene una lignina de alta calidad, muy similar a la lignina natural.

- *Lignina soda*: mediante un proceso de hidrólisis, se consigue separar la lignina del resto de la biomasa (se suele aplicar en la paja y el bagazo de cultivos como el trigo). El resultado es una lignina sin modificaciones estructurales.

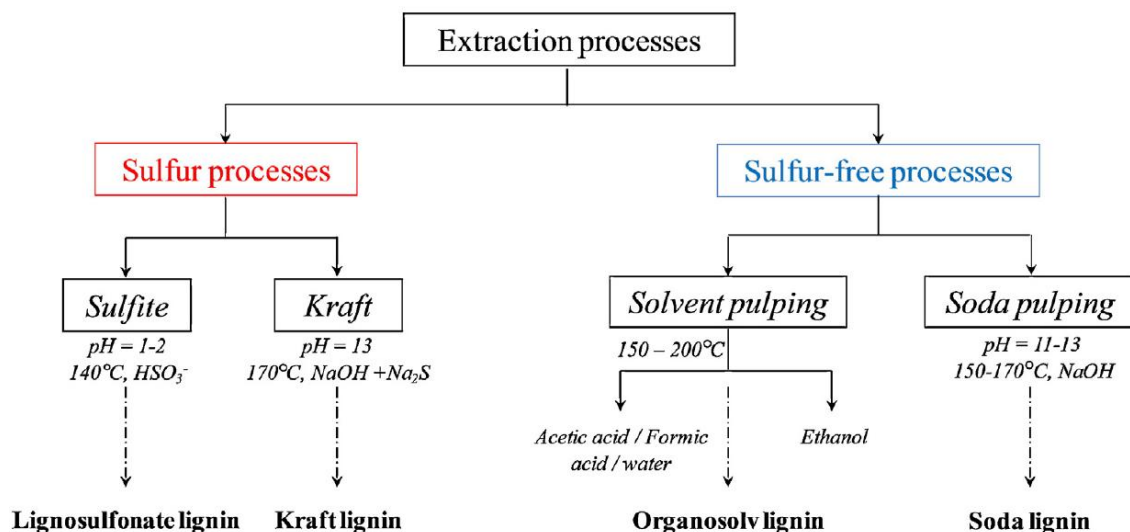


Figura 2. Procesos de extracción de la lignina [10].

2.2.2. Procesos termoquímicos para la transformación de la lignina

Las principales vías para la transformación de la lignina en biocombustibles y/o productos químicos son la gasificación y la pirólisis [12]:

- Gasificación: es un proceso termoquímico que consiste en la descomposición térmica de la biomasa en una atmósfera pobre en oxígeno (emplea O₂, H₂O o aire como agente gasificante) a altas temperaturas (entorno a los 1.000°C), obteniéndose como producto principal un gas combustible conocido como gas de síntesis o syngas (con una composición química rica en CO y H₂), el cual se puede emplear para producir energía eléctrica o calorífica en motores y turbinas, o para generar productos químicos, fertilizantes, biocombustibles (síntesis de Fischer-Tropsch) e hidrógeno [13].
- Pirólisis: consiste en la descomposición térmica de un sólido orgánico por efecto de la temperatura (300-600 °C) en atmósfera inerte y presión atmosférica, obteniéndose tres productos:
 - *Fracción sólida (char)*: contiene residuos carbonosos (80-90%) y cenizas.
 - *Fracción líquida (bio-oil)*: mezcla compleja de compuestos orgánicos hidrocarbonados, siendo los compuestos aromáticos los principales. De este bio-oil se pretende obtener biocombustibles y/o compuestos químicos.

- *Fracción gaseosa*: es una mezcla de hidrocarburos ligeros (1-4 átomos de carbono), junto con CO₂, CO, H₂ y pequeñas cantidades de H₂S.

Según la materia prima alimentada, la temperatura, la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia, se consigue variar la proporción de estas fracciones [14, 15].

2.2.3. Pirólisis rápida de lignina

La intención de la pirólisis de lignina al igual que la de biomasa lignocelulósica, es maximizar la producción de la fracción líquida o bio-oil, pues es de la que se pueden obtener biocombustibles y compuestos químicos. Variando la temperatura y tiempo de residencia de operación, la presencia del bio-oil cambiará, como se puede apreciar en la Figura 3 [15].

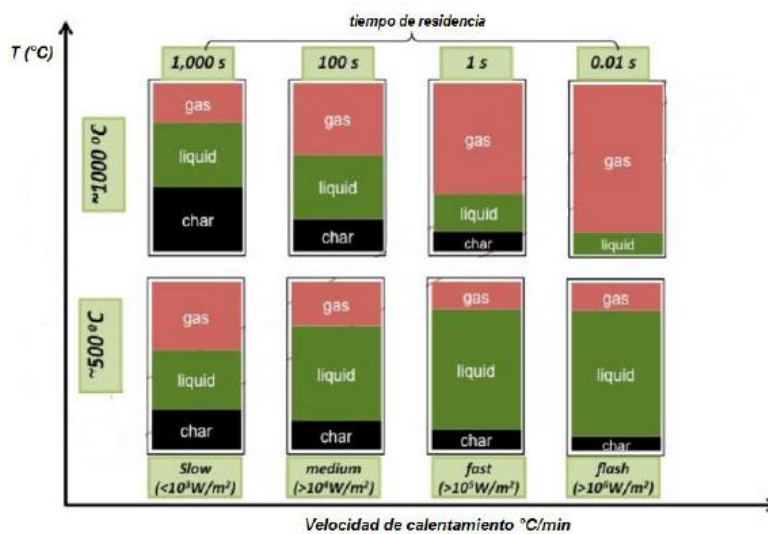


Figura 3. Proporción de los productos de la pirólisis de biomasa lignocelulósica [16].

Las condiciones de operación óptimas (para maximizar la producción de bio-oil) de la pirólisis de lignina coinciden con las de la biomasa lignocelulósica, siendo el rango de temperatura de 450-650 $^{\circ}\text{C}$, tiempos de residencia bajos (inferiores a 2 segundos), elevadas velocidades de calentamiento, y tamaños de partícula pequeños (entre 0,5 y 2 mm) para una buena transmisión de calor [15, 17]. Debido a estos tiempos de residencia tan bajos, la pirólisis se denomina pirólisis rápida.

A pesar de tener algunos parámetros en común la pirólisis de lignina con la pirólisis de biomasa lignocelulósica, también existen diferencias [17, 18]:

- Las proporciones de las distintas fracciones, ya que la cantidad de bio-oil en las condiciones óptimas de operación es de un 40% (p/p) (en el mejor de los casos), mientras que si se emplea biomasa lignocelulósica, ésta puede llegar al 70% (p/p).

Esto se debe a dos causas: el bajo punto de fusión de la lignina, el cual favorece la aglomeración durante la pirólisis; y la presencia de grupos metoxilo en la lignina, los cuales polimerizan rápidamente para transformarse en char.

- La fracción orgánica del bio-oil procedente de la lignina (80% aproximadamente) tiene más compuestos fenólicos que el de la biomasa lignocelulósica (50%), debido a la estructura fenólica de la lignina.
- El contenido en agua del bio-oil de la lignina (8-15%) es inferior al procedente de la biomasa lignocelulósica (15-30%), pues las reacciones de deshidratación suceden principalmente en la celulosa y la hemicelulosa.
- El porcentaje de compuestos ácidos del bio-oil de la lignina es de 0,3-0,9% (p/p), mientras que el de la biomasa lignocelulósica oscila entre 7-12% (p/p), pues la hemicelulosa de la biomasa puede presentar hasta un 10% de sustituyentes aceto, los cuales se transforman en ácido acético mediante el craqueo de estos grupos.
- Debido al alto contenido de agua y ácidos, el poder calorífico del bio-oil de la pirólisis de biomasa es de 16-19 MJ/kg, mientras que el de la lignina oscila en 30 MJ/kg.

La elevada presencia del char en la pirólisis de lignina en comparación con la pirólisis de biomasa lignocelulósica, está llevando en la actualidad, a realizar pretratamientos ácidos y básicos e impregnaciones de compuestos alcalinos que permitan reducir la producción de char y mejorar la descomposición térmica de la materia volátil de la lignina, para maximizar la generación de bio-oil [19-21].

Este bio-oil no puede combinarse directamente con los combustibles convencionales, pues su composición química contiene demasiado oxígeno (Figura 4), lo que hace que la relación H/C sea baja en comparación con éstos y además habría que mejorar otras propiedades (acidez y viscosidad). Para poder mezclarse, se tendría que someter el bio-oil a un tratamiento de hidrodesoxigenación catalítica (HDO), para eliminar los grupos oxigenados. El problema de esta reacción es que necesita elevadas cantidades de H_2 , lo que supone un encarecimiento del proceso de producción y por tanto un coste elevado del bio-oil en el mercado [17].

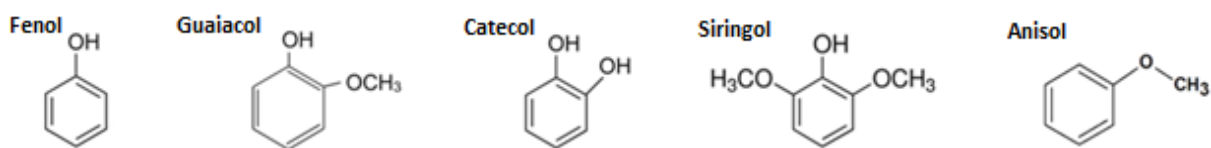


Figura 4. Principales familias de compuestos que componen el bio-oil.

Una solución a este problema, es orientar la producción de bio-oil para generar compuestos básicos (building-blocks) como el fenol, BTX (benceno, tolueno y xileno) y compuestos químicos específicos como la vanilina y los derivados fenólicos (guaiacoles, catecoles,...), los cuales darían unos ingresos elevados, como se puede apreciar en la Figura 5 [18]. Para ello, se están realizando estudios de pirólisis catalítica, principalmente con zeolitas (ZSM-5, FAU, BEA y USY), de tal forma que se consiga maximizar la producción de los compuestos comentados anteriormente [17-19, 22, 23].

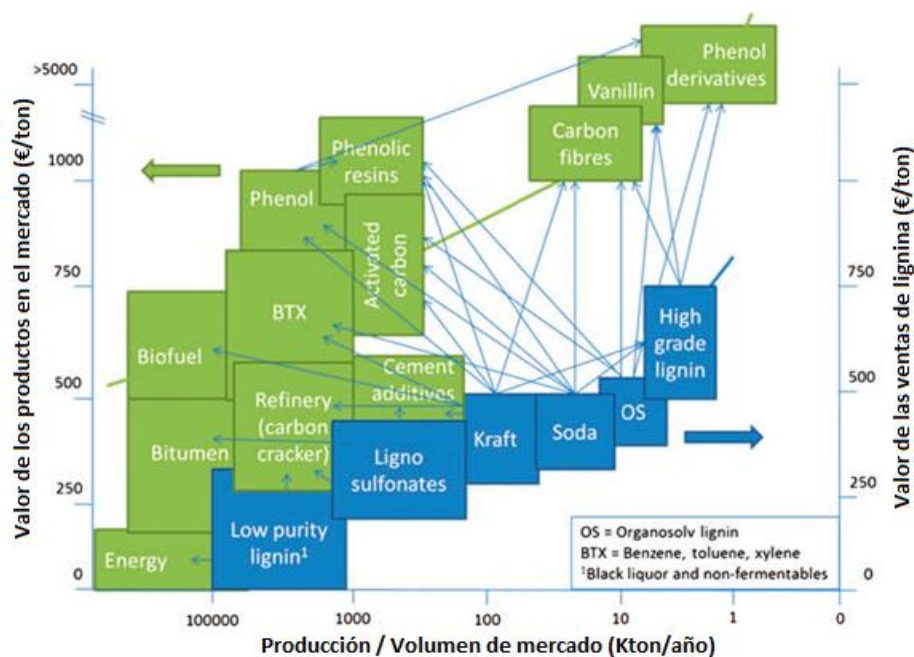


Figura 5. Producción, valor económico y posibles productos de las distintas ligninas comercializadas [18].

3. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es el estudio del proceso de pirólisis rápida de la lignina, con la finalidad de aprovechar sus productos para generar compuestos químicos de alto valor económico.

Debido a la baja competencia en precios que tienen los biocombustibles procedentes de biomasa lignocelulósica con los combustibles procedentes de recursos fósiles, las biorrefinerías deben abaratar sus costes de producción. De esta manera surge el aprovechamiento de la lignina (actual desecho en biorrefinerías y fábricas productoras de papel), para producir biocombustible y compuestos químicos mediante la pirólisis rápida, lo que implica además una ventaja, al eliminar la gestión de residuos de lignina.

Para optimizar este proceso se va a realizar un estudio térmico de la pirólisis rápida y una vez conocida la temperatura óptima, se analizará cómo influye una impregnación con sodio en dos proporciones diferentes (1/5 y 1/1, gramos de NaOH/gramos de lignina) y un lavado ácido de la lignina con HNO_3 a tres concentraciones distintas (1, 2 y 5%), pues según la bibliografía, estos pretratamientos mejoran la productividad de la pirólisis de lignina [19-21]. Pero previamente, para conocer la reproducibilidad de estos ensayos, es necesario repetir 3 veces la pirólisis de lignina a 500°C.

Los parámetros que se van a analizar para saber si una reacción es mejor que otra son:

- Porcentaje de bio-oil en base libre de agua (bio-oil*).
- Cantidad de los compuestos químicos principales que contiene este bio-oil*: este parámetro está relacionado con el anterior, pues cuanto mayor sea la proporción de bio-oil*, mayor será la cantidad de compuestos químicos. Pero se le dará mayor prioridad a los compuestos aromáticos monocíclicos (fenoles, guaiacoles, catecoles, siringoles y anisoles) y menor a los aromáticos policíclicos (naftalenos, antracenos y fenantrenos), pues estos últimos tienen menos aplicaciones en el mercado, son precursores de la generación de char y además son perjudiciales para el medio ambiente [12].
- Char y fracción gaseosa: cuanto más presencia tengan estos productos en la pirólisis de lignina, peor será la reacción llevada a cabo, pues el rendimiento másico del bio-oil disminuye.

4. Metodología

4.1. Reactivos y disolventes

Los reactivos y disolventes usados en el presente trabajo son:

- Materia prima: lignina en polvo con bajo contenido en azufre (4% en peso), procedente del proceso Kraft-alcálico y suministrada por *Sigma Aldrich*.
- Disolventes: para el lavado ácido se emplea ácido nítrico al 65% (p/p) de la casa comercial *Scharlau*, y para la impregnación de Na, se utiliza NaOH granulada suministrada por *Sigma Aldrich*.

4.2. Acondicionamiento de la lignina

Antes de alimentar la lignina al reactor se le realizan los siguientes pasos:

- Peletizado: como la lignina comercial se encuentra en polvo, ésta debe ser peletizada entre un tamaño de partícula de 0,4 y 1 mm, con la finalidad de que la pérdida de carga en el reactor no sea elevada. Para ello, la lignina se introduce en una prensa hidráulica a 8 toneladas de presión durante 2 minutos. Posteriormente, con ayuda de un mortero y unos tamices se obtiene el tamaño de partícula deseado.
- Lavado ácido: en el caso de aplicar un pretratamiento ácido, se introduce en un erlenmeyer de 1 litro, 40 gramos de lignina en una disolución de agua mili-Q con HNO_3 a la concentración deseada en una relación de 1 gramo de lignina por 20 mL de disolución. Esta disolución se mantiene agitando entre 200 y 300 rpm a una temperatura de 40 °C durante 2 horas. Después, se filtra y se lava la lignina con agua hasta pH neutro en un kitasato con büchner, para separarla de la disolución. Por último, la lignina filtrada se deja secar en una estufa, para peletizarla una vez seca.
- Impregnación: en el caso de impregnar la lignina con NaOH, el proceso es idéntico que el lavado ácido, excepto que en lugar de lavar la lignina con agua, la disolución se introduce en un rotavapor para evaporar el disolvente.



Figura 6. Equipos empleados (de izq. a der.): prensa hidráulica, mortero, tamiz, kitasato con büchner y rotavapor.

4.3. Instalación experimental

4.3.1. Equipo para la pirólisis

La instalación experimental (Figura 7) está constituida por los siguientes elementos:

- Reactor de lecho fijo de acero inoxidable 316, con un diámetro interior de 15 mm y una longitud de 480 mm.
- Tanque de almacenamiento de la lignina conectado con una válvula (V2) a la zona superior del reactor.
- Válvula (V1) conectada al tanque de almacenamiento por la que pasa una corriente de nitrógeno para arrastrar la lignina hacia el reactor y generar una atmósfera inerte durante la reacción.
- Dos controladores de flujo, para regular el caudal de nitrógeno alimentado.
- Dos hornos controlados por cuatro termopares (dos externos que controlan la temperatura de la pared del horno, y dos internos que permiten controlar la temperatura de la reacción).
- Cuatro borboteadores en un baño de hielo y agua a 4°C para condensar el bio-oil.
- Filtro de perclorato de magnesio al final de la línea para evitar que la humedad entre al cromatógrafo de gases.

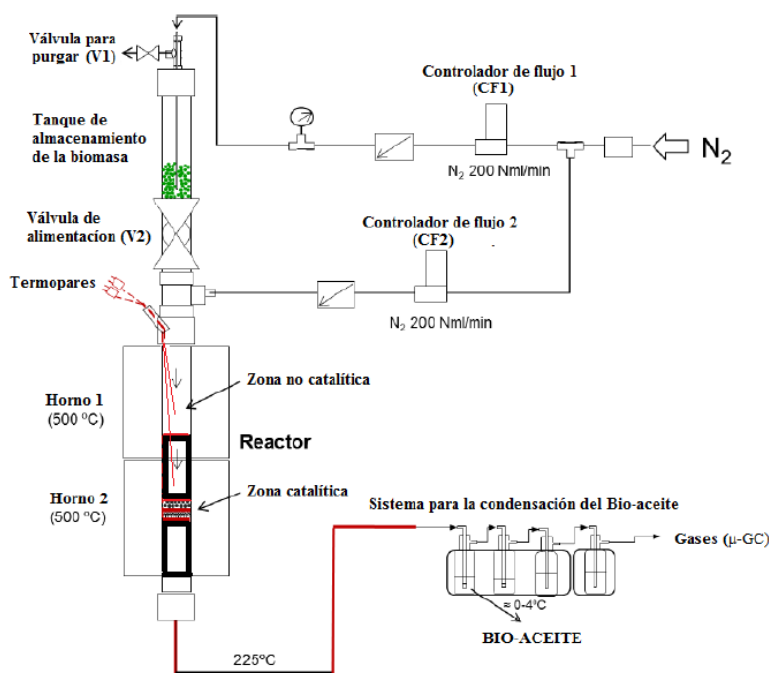


Figura 7. Esquema de la instalación (izquierda) [24] e instalación real (derecha).

4.3.2. Procedimiento experimental

Una vez acondicionada la lignina, se introducen cuatro gramos (por experimento) al tanque de alimentación y dentro del reactor se coloca secuencialmente: un soporte para posicionar el catalizador (en el caso de que la reacción sea catalítica) en el medio de la zona catalítica (Figura 7); dos mallas metálicas (una encima y otra debajo del catalizador); y otro soporte con una malla metálica encima donde se depositará la lignina. Posteriormente, se inertiza el reactor con un flujo de nitrógeno de 100 mL/min durante media hora aproximadamente. En ese mismo tiempo, los hornos alcanzan la temperatura deseada.

Cuando la instalación está montada y las condiciones de operación son las deseadas (presión atmosférica y temperatura deseada), se abre la válvula (V2) para que la lignina caiga al reactor y se produzca la pirólisis rápida. Dentro del reactor se va a formar el char que quedará sobre la primera malla metálica (en la zona no catalítica) y una fase gaseosa correspondiente a los vapores de pirólisis, que pasa por la zona catalítica (en este caso como no se emplea ningún catalizador, este se sustituye por lana de vidrio) debido a la corriente de nitrógeno introducida por la parte superior del reactor, todo ello con un tiempo de residencia de 3 segundos. A la salida del reactor, la parte condensable (bio-oil) se recoge en los borboteadores, los cuales se encuentran a una temperatura próxima a los 4°C, mientras que los gases incondensables se recuperan en una bolsa de polivinilo de 2 litros durante todo el tiempo de reacción (10 minutos). Transcurrido este tiempo se para la reacción, se recogen los productos y se analizan.

4.4. Análisis de la lignina y sus productos de reacción

A continuación se van a desarrollar los distintos análisis que se han realizado para determinar las propiedades de la lignina y sus productos [24].

4.4.1. Composición molecular de los gases

El análisis de la fase gaseosa de la reacción (almacenado en la bolsa) se hace mediante un cromatógrafo de gases (*Agilent 490 micro-GC*) previamente calibrado para los siguientes compuestos: H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 y C_4H_8 . El equipo usa argón como gas portador para arrastrar la inyección de la muestra hacia dos columnas de cromatografía rellenas con la fase estacionaria. El tiempo de retención de las distintas moléculas depende de su tamaño y de la afinidad que éstas tienen con la fase estacionaria. Al final del proceso, las moléculas son identificadas con un detector de conductividad térmica.

4.4.2. Análisis elemental

Este análisis se utiliza para conocer la cantidad de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno (este último se calcula por diferencia), presente en las distintas muestras de char, bio-oil y lignina. Para ello previamente se necesita un calibrado mediante unos patrones que permitan calcular la cantidad de estos elementos. El funcionamiento del equipo *Thermo Scientific FLASH 2000 OEA* es el siguiente:

Primero se pesa la muestra y se introduce en una cápsula de estaño. Posteriormente se produce la combustión de la muestra a 900°C en atmósfera rica en oxígeno. Los NO_x y el SO₃ generados, se reducen a N₂ y SO₂ mediante cobre electrolítico. Estos últimos, junto con el CO₂ y el H₂O formado en la combustión inicial, se envían a una columna cromatográfica para ser analizados cuantitativamente con un detector térmico.

4.4.3. Contenido en agua del bio-oil

El porcentaje de agua que contiene el bio-oil de la pirólisis de lignina se realiza mediante una valoración de Karl-Fischer. Esta valoración consiste en una volumetría, cuyo valorante es una disolución formada por yodo, una base (generalmente piridina) y dióxido de azufre, contenidos en una bureta y disueltos en un alcohol. Como el valorante no es una sustancia estándar, debe de calibrarse antes de cada valoración con *Hydranal-water*, una disolución que contiene un 1% (p/p) de agua.

El equipo empleado es un *METTLER TOLEDO V20 Volumetric KF Titrator* y está constituido por un vaso (aislado para que no entre la humedad) y dos electrodos (un generador y un detector). En el vaso se encuentra el valorante, de tal forma que al añadir la muestra de bio-oil, el agua que ésta contiene, reacciona con el yodo hasta agotarlo. Entonces, el electrodo generador aplica una diferencia de potencial para que se produzca yodo y en función de la electricidad producida, se calcula el contenido en agua de la muestra.

4.4.4. Compuestos del bio-oil

La identificación de los compuestos que constituyen el bio-oil se lleva a cabo con un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS). El modelo es el *Bruker Scion SQTM 436-GC*, que contiene una columna BR-5 compuesta por 5% de difenil y 95% dimetilpolisiloxano, con una longitud de 30 metros y un diámetro interno de 0,25 mm.

Antes de introducir la muestra de bio-oil en el equipo, es necesario diluirla con etanol en una proporción en peso de 1/25. Una vez preparada la disolución, ésta se deja en el carrusel para

que sea inyectada. Realizada la inyección, la disolución se vaporiza en el cromatógrafo para que un flujo de gas la lleve a una columna cromatográfica y la haga pasar a través de una fase estacionaria, de tal forma que según la afinidad de los compuestos de la disolución hacia la fase estacionaria, saldrán de la columna en distintos tiempos. A continuación de la columna cromatográfica, se encuentra el espectrómetro de masas, donde las moléculas de los compuestos se rompen mediante impulsos electromagnéticos. Estos fragmentos de moléculas pasan por un campo magnético, de tal forma que en función de la relación masa/carga, se producen distintas desviaciones en el camino al detector y de manera semicuantitativa se conoce la proporción de cada compuesto presente en el bio-oil.

4.4.5. Compuestos volátiles y cenizas

Para conocer la cantidad de materia volátil presentes en el char y la lignina, se ha utilizado una técnica termogravimétrica que permite detectar la pérdida de peso de una muestra en función de la temperatura y del tiempo. El equipo empleado ha sido un *NETZSCH STA 449 F3 Jupiter* con el siguiente programa: la muestra (30 mg) se calienta hasta 110°C con una rampa de 10°C/min; luego se mantiene la temperatura a 110°C durante 30 minutos; posteriormente se vuelve a calentar con la misma rampa hasta 900°C; y por último se mantiene durante 7 minutos una isoterma a 900°C. Durante el proceso se emplea un caudal de argón de 100 mL/min.

Para conocer la cantidad de cenizas de las distintas ligninas (con y sin pretratamientos), se ha empleado una mufla con el mismo programa, pero en este caso las muestras introducidas han sido de 10 gramos aproximadamente. Se ha usado esta técnica en lugar de la termogravimetría, porque se manipulan cantidades más grandes para que los resultados obtenidos tengan un menor error.

4.4.6. Poder calorífico superior

Para determinar el poder calorífico superior de las diferentes muestras de lignina, se ha empleado la siguiente ecuación [25]:

$$HHV \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 0,3491 \cdot C + 1,1783 \cdot H + 0,1005 \cdot S - 0,1034 \cdot O - 0,0151 \cdot N - 0,0211 \cdot A$$

Ecuación 1. Cálculo del poder calorífico superior.

Donde C, H, S, O, N y A son el tanto por uno en peso de carbono, hidrógeno, azufre, oxígeno, nitrógeno y cenizas de las muestras.

5. Resultados y discusión

En este apartado se va comentar cómo se caracterizó la lignina y, sobre todo, se va a explicar los resultados obtenidos en los estudios de la pirólisis rápida de la lignina (reproducibilidad, estudio térmico, impregnación con sodio al 20 y 100% en peso y, por último, el pretratamiento con ácido nítrico al 1,2 y 5% en peso). Los parámetros empleados para realizar el seguimiento de las reacciones (rendimientos máxicos, composición elemental,...) han sido normalizados con respecto a la masa inicial de lignina alimentada al reactor.

5.1. Caracterización de la lignina

La lignina empleada en los estudios de pirólisis ha sido suministrada por *Sigma Aldrich* en forma de polvo, proveniente del proceso Kraft-alcálico de la producción de papel y con un contenido del 4% en peso de azufre.

Antes de proceder con los ensayos de pirólisis, es necesario analizar la lignina para interpretar y predecir el comportamiento cuando se produzca la reacción. En primer lugar, se muestra en la Tabla 1, la cantidad de materia volátil (materia que se descompone por efecto de la temperatura), cenizas y carbono fijo (calculado por diferencia entre la lignina inicial y la suma de las demás fracciones) de las distintas ligninas introducidas al reactor, tanto las que no han experimentado ningún pretratamiento, como las que han sido lavadas con ácido nítrico.

Las ligninas que se han impregnado con sodio no se incluyen en la Tabla 1 porque al añadirse el sodio aumenta tanto el contenido en cenizas como el de materia volátil, llegando a ser el porcentaje de carbono fijo negativo, cuyo valor es ilógico, pues la proporción total de cenizas y materia volátil supera el 100%. El valor del contenido volátil aumenta debido a que el sodio acelera la descomposición de la materia orgánica [20]. Y el contenido de las cenizas también asciende porque el sodio reacciona con el oxígeno formando óxido de sodio (Na_2O) y carbonato de sodio (NaCO_3), los cuales se consideran cenizas, pues sus temperaturas de ebullición son superiores a las del análisis (900°C) [21].

Tabla 1. % en peso de las distintas fracciones de cada lignina.

Tipo de lignina	% en peso de las fracciones en base seca			
	Humedad	Materia volátil	Cenizas	Carbono fijo
Sin pretratamiento	10,39	54,19	17,70	28,11
Lavada al 1% HNO_3	10,39	48,84	6,91	44,25
Lavada al 2% HNO_3	10,39	49,82	3,92	46,26
Lavada al 5% HNO_3	10,39	53,60	3,38	43,02

En la Tabla 1, se puede observar que el lavado ácido elimina de forma efectiva el material inorgánico (cenizas), pues con tan sólo un 1 % de HNO_3 , el contenido de cenizas se reduce en más de la mitad, llegando a alcanzar un mínimo en torno al 4% de cenizas, a partir de ahí, mayores concentraciones de ácido (como el lavado al 5%) ya no ejercen un efecto tan notable. El lavado ácido no aumenta la presencia de materia volátil, pero va conseguir una mejor descomposición térmica de ésta, generando una mayor cantidad de bio-oil [17]. En cuanto, al carbono fijo, éste va a aumentar con el incremento de la concentración del lavado ácido debido a la disminución de las cenizas.

También se ha estudiado en la Tabla 2 la composición elemental (carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno) en base libre de agua y el poder calorífico superior (PCS, Ecuación 1) de cada una de las ligninas. En cuanto al porcentaje en peso del oxígeno, éste se ha calculado por diferencia entre el total de lignina menos el porcentaje del resto de elementos y de las cenizas (este cálculo se aplicará posteriormente en el análisis elemental del char). Hay que destacar, que la lignina impregnada con sodio va a sufrir variaciones en los resultados del análisis elemental con respecto a la lignina sin impregnar, por ello se ha recalculado su composición elemental y poder calorífico, sin tener en cuenta la presencia de sodio.

Tabla 2. Composición elemental y poder calorífico de cada lignina.

Lignina	% en peso de cada elemento					PCS (MJ/kg de biomasa seca)
	C	H	N	S	O	
Sin pretratamiento	51,27	4,35	0,60	0,56	25,53	20,06
Impreg. al 20% Na	58,42	4,98	0,17	1,13	17,61	24,55
Impreg. al 100% Na	71,35	6,01	0,27	0,09	4,58	31,52
Lavada al 1% HNO_3	56,18	4,89	1,04	1,62	29,37	22,33
Lavada al 2% HNO_3	57,60	4,94	1,00	1,62	30,93	22,79
Lavada al 5% HNO_3	57,92	4,89	1,07	1,97	30,77	22,91

En la Tabla 2, se puede apreciar que las ligninas impregnadas disminuyen su porcentaje en oxígeno con el aumento de la concentración de sodio, resultado que se compensa con un incremento en la cantidad de carbono, lo que implica un aumento del poder calorífico. Esto se debe a que la mayor parte del oxígeno inicial de la lignina se elimina en forma de NaCO_3 y en Na_2O , compuestos que se integran en las cenizas [20, 21].

En cuanto a las ligninas lavadas con ácido nítrico, su composición elemental y poder calorífico son muy parecidos y sólo su contenido en carbono y oxígeno aumentan ligeramente, ya que la reducción de las cenizas cada vez es mayor (extraídas junto con el

HNO₃ mediante el lavado con agua en el kitasato). Por esta disminución, el poder calorífico aumenta con la concentración del lavado. En lo que respecta a la lignina sin pretratar, tiene un menor porcentaje de carbono y de oxígeno en comparación con las ligninas lavadas con ácido nítrico, debido a un mayor contenido en cenizas, lo que conlleva un poder calorífico más bajo.

El último análisis de caracterización de las distintas ligninas que se ha hecho, son las curvas de variación de la masa en función de la temperatura (TG) y su derivada (DTG) en una atmósfera inerte de argón, las cuales se recogen en la Figura 8.

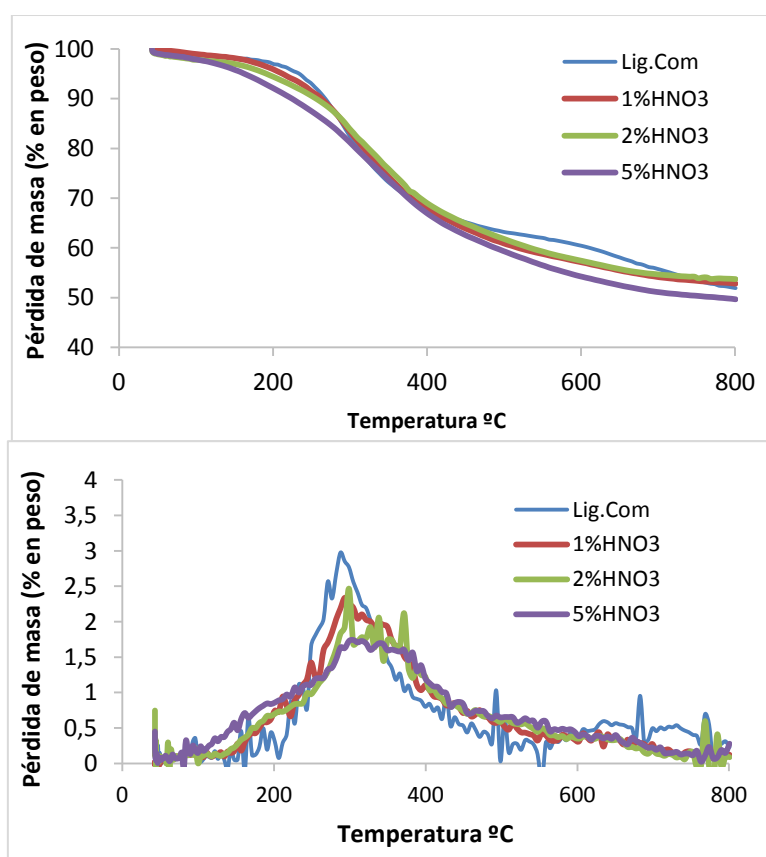


Figura 8. TG (arriba) y DTG (abajo) de la lignina comercial sin lavar y lavada al 1, 2 y 5% en HNO₃.

Como se puede apreciar en la TG, la pérdida de masa de la lignina es muy baja en comparación con la biomasa lignocelulósica [6, 16], pues a 800°C el porcentaje teórico de lignina que se va a aprovechar para obtener bio-oil es del 48%, lo que implica que la formación de char mediante la pirólisis va a ser elevado. Observando la DTG, la mayor pérdida de masa se produce entre 200 y 550°C, por lo que el rango óptimo para hacer un estudio térmico de la pirólisis de lignina es entre 450 y 750°C, pues antes de 450°C es cuando se ha conseguido disminuir la mayor proporción másica de lignina y desde 750°C en adelante, la pérdida de masa es prácticamente nula.

En la Figura 8 también se puede observar que la pérdida de masa de una lignina con o sin pretratamiento es prácticamente similar. La única diferencia se encuentra a partir de 600°C, donde la lignina sin pretratar sufre una segunda descomposición térmica, más leve que la producida entre 200 y 550°C debido a la gasificación de los catecoles. Este proceso no surge en las ligninas lavadas, pues la generación de catecoles se produce a temperaturas más bajas y la gasificación va aumentando progresivamente con el incremento de la temperatura [12].

En cuanto a la lignina impregnada con Na, la TG y DTG se muestran en la Figura 9, donde se aprecia un descenso de peso inicial a causa de la humedad que contiene la muestra. También se ve que la pérdida de masa para la lignina con una impregnación del 20% (0,2 gramos de NaOH por gramo de lignina) es más constante en comparación con la lignina sin impregnar, llegando a un valor de pérdida de peso semejante a 750°C. Este efecto se aprecia con mayor proporción en la TG de la lignina que tiene una impregnación del 100% (1 gramo de NaOH por gramo de lignina), pues la pérdida de masa es muy baja, llegando a eliminarse solo el 33% a 750°C. Esto se debe al aumento de la presencia del sodio en la lignina, el cual se va a recuperar junto al char [20].

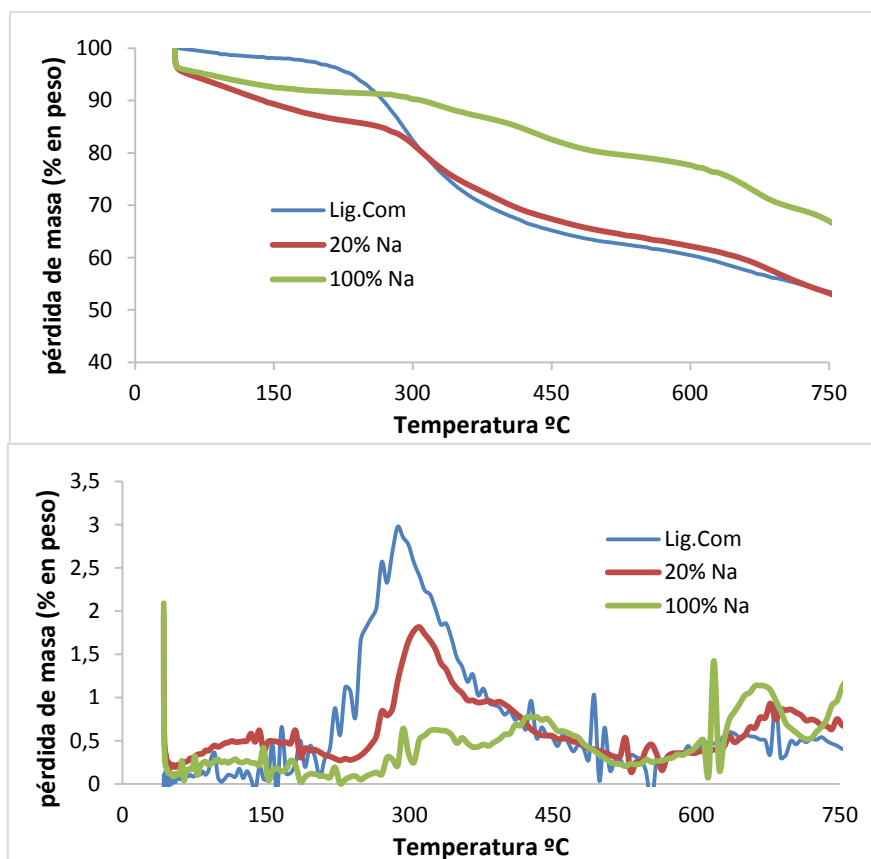


Figura 9. TG (arriba) y DTG (abajo) de la lignina comercial con y sin impregnación de Na.

5.2. Estudios de la pirólisis rápida de lignina

5.2.1. Reproducibilidad

Antes de empezar a realizar el estudio térmico de la pirólisis de lignina, es necesario confirmar que los ensayos realizados pueden ser reproducibles. Para ello se ha repetido tres veces la misma reacción térmica a 500°C y se han analizado varios parámetros. Cabe destacar que se ha hecho una media de los tres ensayos en cada uno de los parámetros estudiados para poder utilizarla posteriormente en el estudio térmico.

- ***Fracciones de pirólisis***

El primer análisis que se ha realizado, corresponde a la distribución de las distintas fracciones de la pirólisis de lignina (Figura 10), donde se denota que las reacciones de pirólisis térmica de la lignina son reproducibles, pues la desviación estándar máxima se encuentra en el agua y es de 0,85% (porcentaje en peso con respecto al total de los productos de pirólisis) y la mínima de un 0,49% en los gases. También se corrobora el elevado rendimiento del char como se había explicado en la introducción, siendo el valor medio de 68,2% para la pirólisis a 500°C.

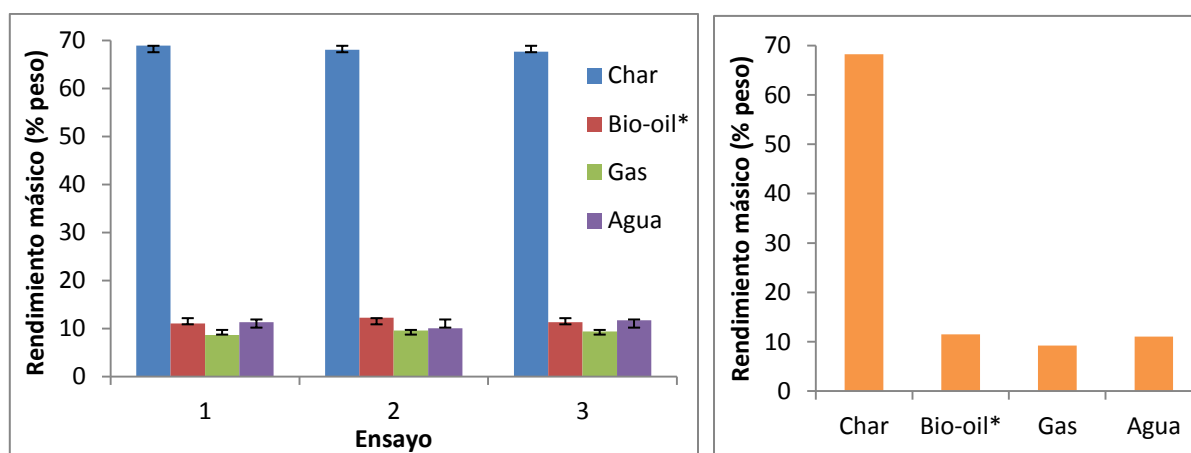


Figura 10. Distribución de las fracciones de pirólisis con desviaciones estándar en cada ensayo (izquierda) y su valor medio (derecha) en el estudio de reproducibilidad.

- ***Análisis de los gases***

El porcentaje de gases con respecto al total se presenta en la Figura 11, en la cual se aprecia que la mayor influencia de los gases generados en la reacción de pirólisis corresponde al CO₂, mientras que la más pequeña se debe al H₂ y oscila entre 0,0012 y 0,0019% (al ser un valor tan bajo, apenas se ve en la figura). En cuanto a los hidrocarburos formados en la pirólisis a 500°C entre 1 y 4 carbonos (C1-C4) están el etano, etileno, propano y propileno. Aparte de

todo esto, se vuelve a confirmar la reproducibilidad de las reacciones, pues las desviaciones en los resultados son bajas, siendo el valor más alto el del CO₂ con casi un 0,4% (p/p) del rendimiento másico total.

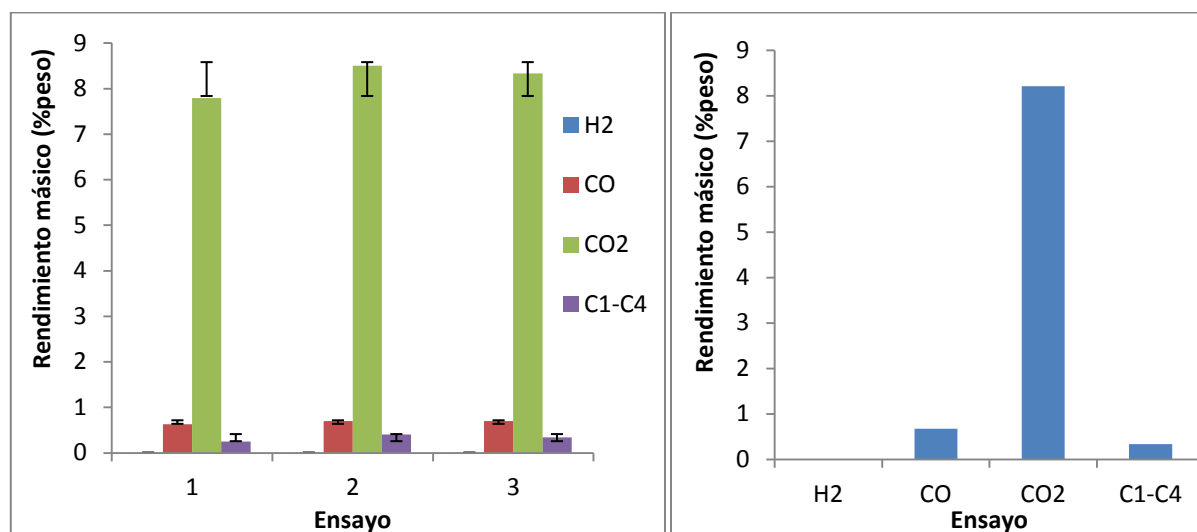


Figura 11. Composición gaseosa con desviaciones estándar en cada ensayo (izquierda) y su valor medio (derecha) en el estudio de reproducibilidad.

• Caracterización del char

Para la caracterización del char, se ha realizado la Tabla 3, donde se recogen las diferentes fracciones que conforman el char y su composición elemental. Como puede apreciarse (en el apéndice hay un gráfico con el contenido en cenizas y análisis elemental del char), los resultados de las 3 fracciones que constituyen el char y de la composición elemental son prácticamente iguales, lo que verifica la reproducibilidad de los ensayos de pirólisis. Sólo se observan variaciones notables en la composición de azufre y nitrógeno, porque su presencia en el char es tan baja que al equipo le resulta complicado dar un valor preciso.

Tabla 3. % peso de las diferentes fracciones y composición elemental del char en el estudio de reproducibilidad.

Ensayo	Materia volátil	Cenizas	Carbono fijo	C	H	N	S	O
1	38,78	26,41	34,81	65,93	3,27	0,29	0,00	4,10
2	38,58	27,20	34,22	65,02	2,98	0,07	0,00	4,73
3	36,17	27,48	36,35	65,97	3,33	0,02	0,04	3,16
Media	37,84	27,03	35,13	65,64	3,19	0,13	0,01	4,00
Desviación estándar	1,45	0,55	1,10	0,54	0,19	0,14	0,02	0,79
Lignina comercial	53,60	3,38	43,02	51,27	4,35	0,60	0,56	25,53

Si se comparan las distintas fracciones del char con las de la lignina, se puede apreciar que la cantidad de materia volátil en el char es inferior, pues la materia volátil de la lignina se aprovecha para la producción de bio-oil. En cuanto al contenido de cenizas, la presencia en el char es mayor porque todas las cenizas presentes en la lignina acaban depositadas en él, y al tener menos masa que la lignina alimentada al reactor, su proporción es mayor. Por último, de los análisis elementales, se puede destacar que en el contenido en carbono del char es mayor que el de la lignina, porque este elemento es el que más resiste el efecto de la temperatura; y en cuanto al oxígeno su presencia en el char es menor porque previamente se ha descompuesto para aprovecharse en la generación de gases y bio-oil [12, 17].

- **Caracterización del bio-oil***

En este apartado se va comprobar la reproducibilidad en la composición elemental del bio-oil* (bio-oil en base libre de agua) y en la presencia de las principales familias de compuestos que lo constituyen. En la Figura 12, se observa que los resultados de la composición elemental del bio-oil* son reproducibles, pues la desviación estándar máxima con respecto de la media es de 2,88% y se encuentra en el carbono. También se puede ver que el bio-oil* tiene un elevado porcentaje de oxígeno, lo que dificulta su uso directo como biocombustible, para poder emplearlo habría que realizar un proceso de hidrodesoxigenación [18].

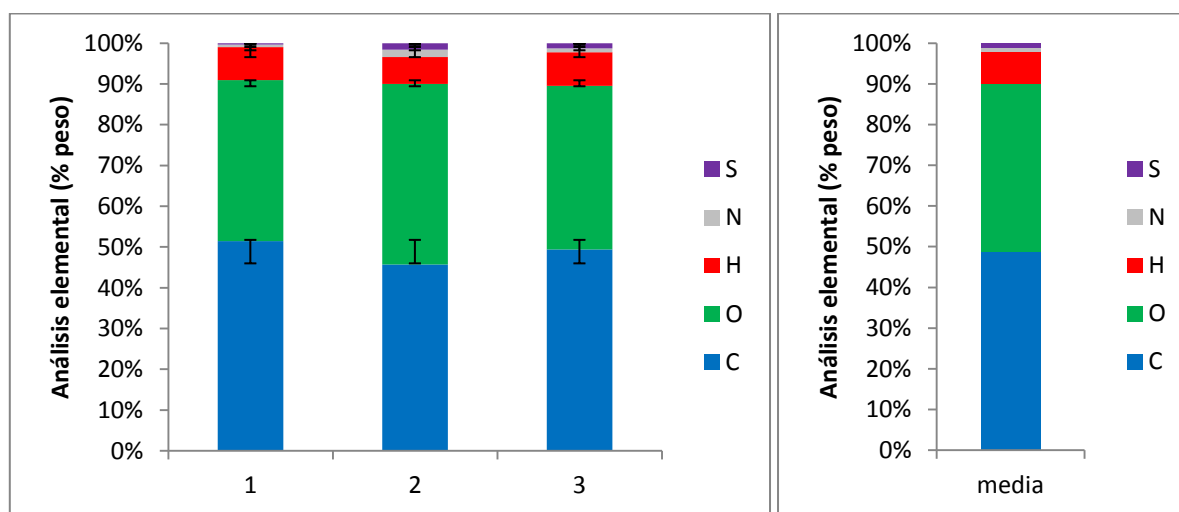


Figura 12. Composición elemental del bio-oil* con desviaciones estándar en cada ensayo (izquierda) y su valor medio (derecha) en el estudio de reproducibilidad.

Para analizar la proporción de las familias de compuestos orgánicos principales que integra el bio-oil*, se ha empleado el equipo GC-MS (cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas) y dado que el bio-oil está constituido por una fase orgánica y otra

acuosa, se ha hecho una media ponderada de los compuestos orgánicos presentes en ambas fases. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 13.

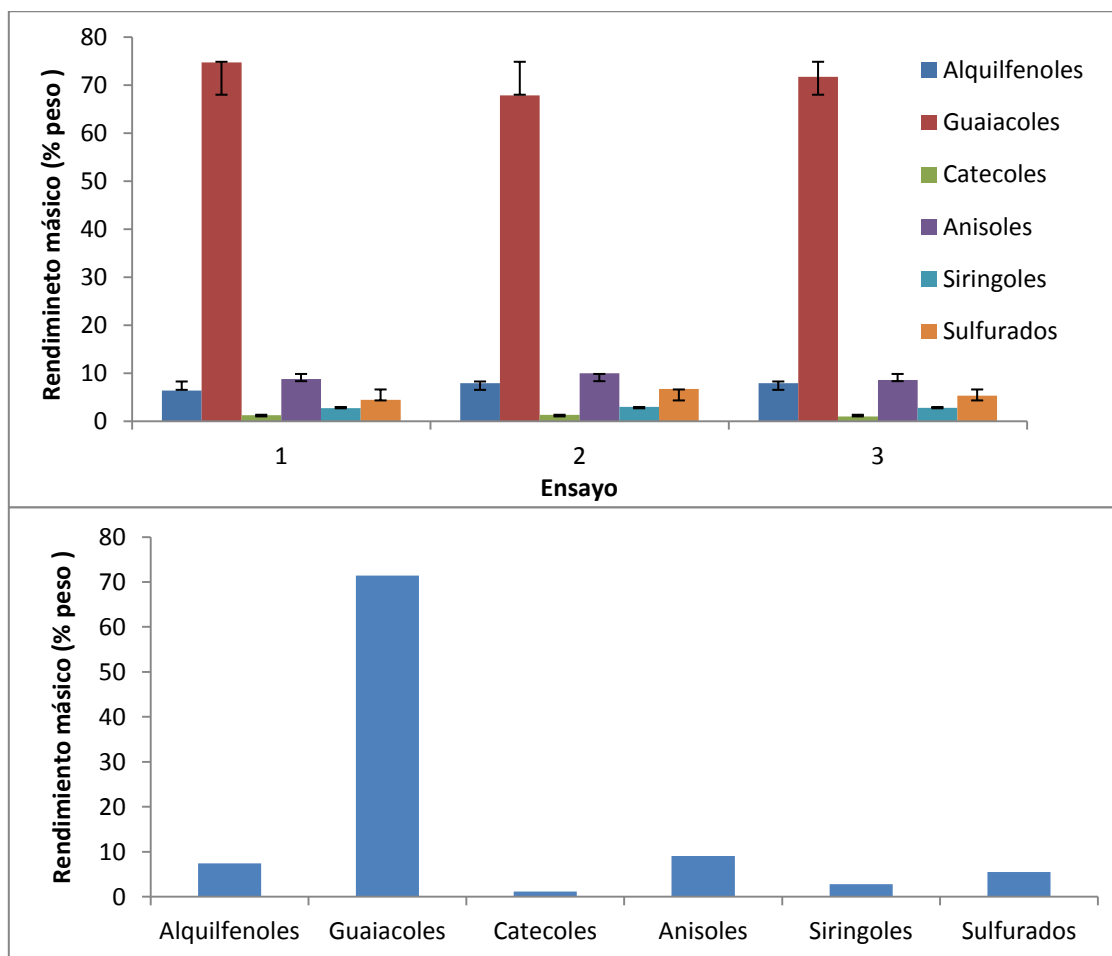


Figura 13. Familia de compuestos orgánicos presentes en el bio-oil* con desviaciones estándar en cada ensayo (arriba) y su valor medio (abajo) en el estudio de reproducibilidad.

Los compuestos que conforman el bio-oil* pueden ser reproducibles, pues la desviación estándar máxima corresponde a la familia de los guaiacoles, y es de un 3,43%, siendo ésta la que mayor presencia tiene. Cabe destacar que a causa del 4% de azufre que contiene la lignina comercial, el bio-oil* también va a presentar compuestos azufrados, en este caso el porcentaje es de un 5,46% de media.

5.2.2. Estudio térmico

Una vez comprobado que las reacciones de pirólisis son reproducibles en cada uno de los distintos productos obtenidos, se procede a optimizar la temperatura de operación. Para ello se ha escogido un rango de temperaturas entre 450 y 750°C, como se ha comentado en el apartado de caracterización de la lignina, con una variación de 50°C entre las reacciones realizadas y posteriormente se han analizado los siguientes parámetros.

- **Fracciones de pirólisis**

En la Figura 14, se presenta la distribución de las fracciones de la pirólisis de lignina a diferentes temperaturas. Es preciso comentar que los balances de materia han cerrado con un error inferior al 5% (p/p). y para realizar los cálculos se han escogido los valores normalizados con respecto a la masa inicial de lignina alimentada al reactor.

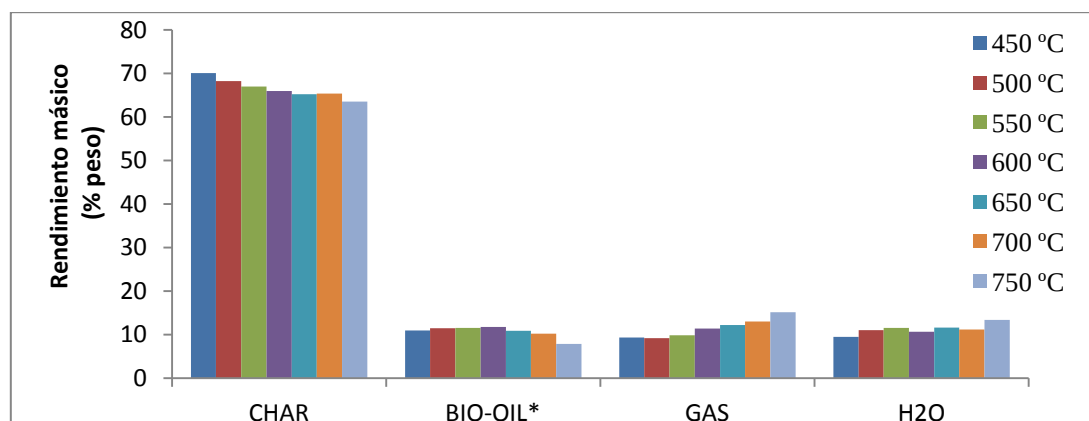


Figura 14. Influencia de la temperatura sobre el rendimiento de las fracciones de pirólisis térmica de la lignina.

De la Figura 14 se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Con el aumento de la temperatura, el rendimiento del char se reduce en un 6,56%. Esto se debe a que su incremento promueve la ruptura de los enlaces que conforman la lignina, produciéndose más cantidad de vapores de pirólisis [17].
- La formación de bio-oil* tiene una tendencia parabólica, pues el aumento del bio-oil* en las temperaturas más bajas se justifica por el descenso del char, mientras que la disminución a elevadas temperaturas es porque se favorecen las reacciones de deshidratación, desoxigenación y craqueo de los vapores de pirólisis. De esta forma, se consigue un rendimiento máximo de bio-oil* de 11,82% (p/p) a 600°C.
- En cuanto al rendimiento de los gases incondensables de pirólisis, se aprecia que aumenta con la temperatura, pues su incremento fomenta las reacciones de desmetoxilación, desmetilización, desoxigenación (descarboxilación, descarboxilación y deshidratación) y craqueo de los vapores de pirólisis.

- **Análisis de los gases**

Los gases que se han producido en las diferentes reacciones se recogen en la Figura 15. Como se ha comentado anteriormente, la presencia de los gases aumenta a la vez que lo hace la temperatura, siendo las reacciones de desoxigenación las que más presencia tienen, en especial la descarboxilación, pues la proporción de CO₂ con respecto a los gases generados

está entre un 80,6-90,3% (p/p). En cuanto a los hidrocarburos generados, el aumento se da tanto en los compuestos saturados (parafinas) como insaturados (olefinas).

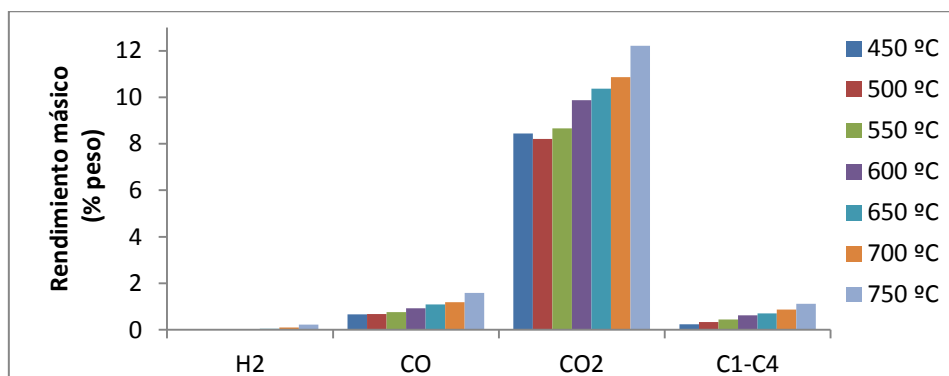


Figura 15. Composición gaseosa en el estudio térmico.

• Caracterización del char

La distribución de las distintas fracciones que constituyen el char y su análisis elemental, se recogen en la Tabla 4 (en el apéndice hay un gráfico con el contenido en cenizas y análisis elemental del char), donde se observa que tanto las distintas fracciones que conforman el char como la composición elemental de este, no sufren grandes cambios en todo el estudio térmico (disminuye ligeramente el contenido de cenizas y aumenta el porcentaje de carbono entre 450 y 600°C). Estos resultados no son muy lógicos, pues un incremento de la temperatura de pirólisis, aumenta la descomposición térmica de la materia volátil de lignina, la cual se aprovecha para generar bio-oil*, y por consiguiente la materia volátil del char debe disminuir y el carbono fijo aumentar. En cuanto a los resultados del análisis elemental y de las cenizas, estos son fiables, pues el char está constituido principalmente por cenizas y compuestos carbonosos. El contenido en cenizas del char debe ser el mismo porque la masa de lignina empleada en cada ensayo es siempre igual y todas las cenizas quedan retenidas en él, y el porcentaje de carbono debe ser elevado porque es el elemento más refractario [17].

Tabla 4. % peso de las diferentes fracciones y composición elemental del char en el estudio térmico.

Tª reacción (°C)	Materia volátil	Cenizas	Carbono fijo	C	H	N	S	O
450	38,20	25,32	36,48	67,28	3,47	0,10	0,05	3,78
500	37,84	27,03	35,13	65,64	3,19	0,13	0,01	4,00
550	38,34	23,90	37,76	69,01	3,05	0,17	0,24	3,63
600	40,72	23,33	35,95	68,81	3,08	0,21	0,32	4,26
650	40,60	23,33	36,07	68,83	2,83	0,18	0,15	4,68
700	40,12	24,21	35,67	68,74	2,60	0,11	0,28	4,07
750	38,21	23,86	37,93	68,61	2,88	0,27	0,37	4,01

- **Caracterización del bio-oil***

Para hacer un estudio del bio-oil* obtenido en cada reacción de pirólisis, se va a analizar la composición elemental y la cantidad de los principales compuestos (con una presencia en el bio-oil* superior al 5% (p/p) en alguna de las reacciones) que lo constituyen.

De la composición elemental del bio-oil* (Figura 16) no parece seguir una tendencia clara, con concentraciones de carbono y de oxígeno variando en el intervalo de 45-58% (p/p) y 30-46% (p/p) respectivamente. Pero se puede determinar que los distintos bio-oil* están constituidos prácticamente por estos elementos, lo que supone una elevada presencia de compuestos aromáticos oxigenados como guaiacoles, fenoles, siringoles, catecoles y anisoles.

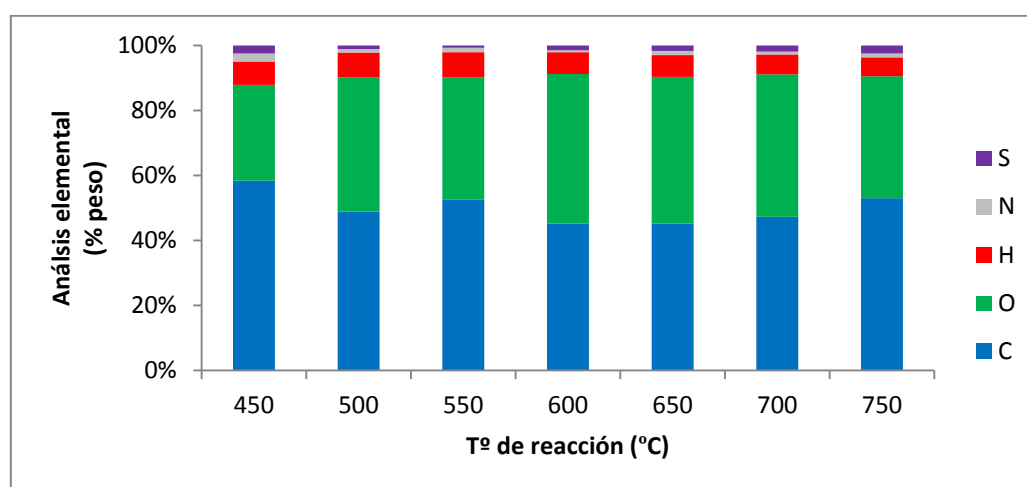


Figura 16. Composición elemental del bio-oil* en el estudio térmico.

En lo que respecta a la cantidad de los compuestos principales que conforman el bio-oil*, ésta se ha podido calcular a través del porcentaje que representa cada compuesto en el bio-oil* (calculando el área bajo la curva de los picos característicos que proporciona el equipo GC-MS) y la masa del bio-oil*. Los resultados se muestran en la Figura 17, donde se observa que los compuestos principales son guaiacoles, vanilina, apocinina y un (en el apéndice se especifica la estructura molecular de estos compuestos). También cabe destacar que un aumento de la temperatura (principalmente cuando ésta es elevada) implica una disminución de la cantidad de estos compuestos, pues a altas temperaturas (entre 600 y 700°C) los guaiacoles se transforman en hidrocarburos aromáticos policíclicos (naftalenos, antracenos y fenantrenos principalmente), en coque y gases (CH_4 , CO , CO_2 y H_2), siendo estos últimos los productos principales. En cuanto a los siringoles, el efecto térmico tiene las mismas consecuencias que en los guaiacoles pero en una mayor proporción [12]. Este hecho, permite corroborar el aumento de la fracción gaseosa a elevadas temperaturas (Figura 14).

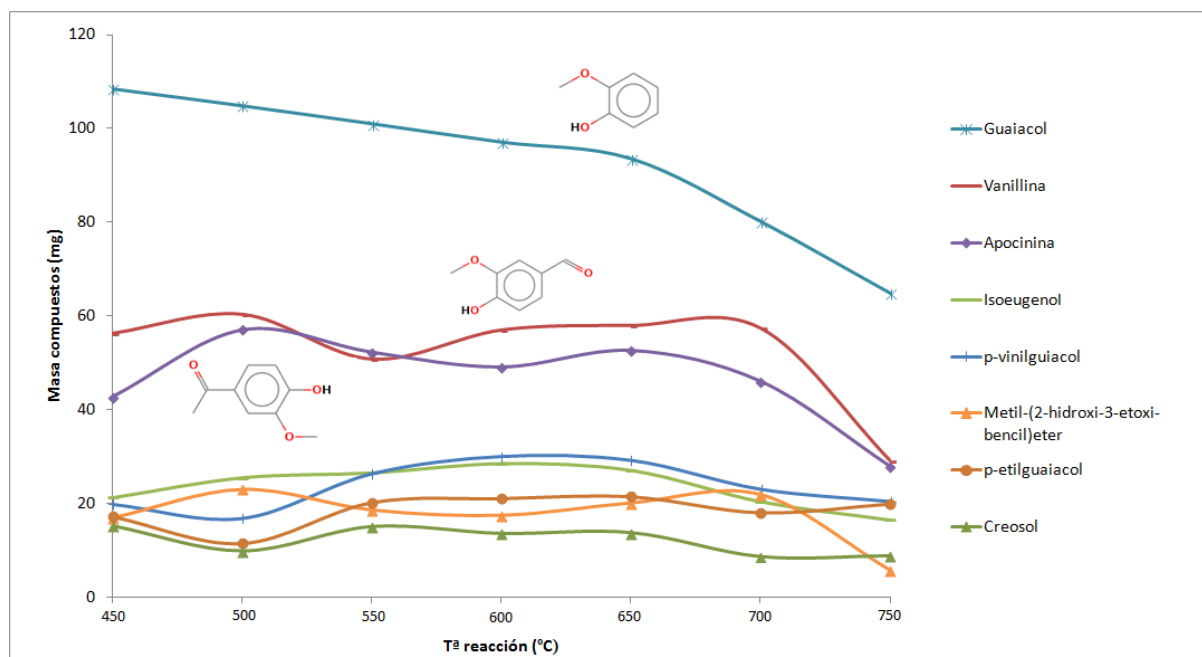


Figura 17. Cantidad de los compuestos principales del bio-oil* en el estudio térmico.

De los compuestos químicos generados, el siringol y los guaiacoles se emplean como sustancias aromatizantes para la alimentación, pero los que más aplicaciones abarcan son el isoeugenol y el guaiacol, pues además se pueden utilizar para fabricación de perfumes, medicina (como antiséptico, analgésico o expectorante) y para la síntesis de vanilina [26].

En cuanto a la apocinina, sus aplicaciones se centran en la industria alimenticia como saborizante y en el sector de la investigación médica, pues se está estudiando como posible fármaco para combatir la artritis, el asma y enfermedades intestinales [26].

Por último, la vanilina (segundo compuesto con mayor presencia), es el compuesto con mayor valor añadido en el mercado (10-15 \$/kg) de los presentes en el bio-oil [27]. Se emplea principalmente (75%) como saborizante en la industria alimenticia ya que aporta el sabor característico de la vainilla natural. También se usa en productos de cuidado personal como aromatizante y en el sector farmacéutico para sintetizar fármacos que combaten el Parkinson y la hipertensión [28].

Como el guaiacol y la vanilina son los compuestos que mayor concentración presentan y los que más aplicaciones tienen en el mercado con un alto valor económico, se puede determinar que el aprovechamiento de la lignina mediante el proceso de pirólisis puede ser de vital interés para las biorrefinerías y las industrias productoras de papel.

Agrupando en la Figura 18 todas las cantidades de los principales compuestos de cada reacción, se demuestra que el mejor rango de temperaturas para llevar a cabo la pirólisis de lignina es entre 500 y 650°C, pues es donde los rendimientos de bio-oil* y la cantidad de compuestos principales son más elevados, representando un 66,2 y 72,18% (p/p) del bio-oil* total (309 y 316 mg respectivamente). Este rango de temperaturas también coincide con otros artículos ([17, 19]) como las temperaturas óptimas de pirólisis.

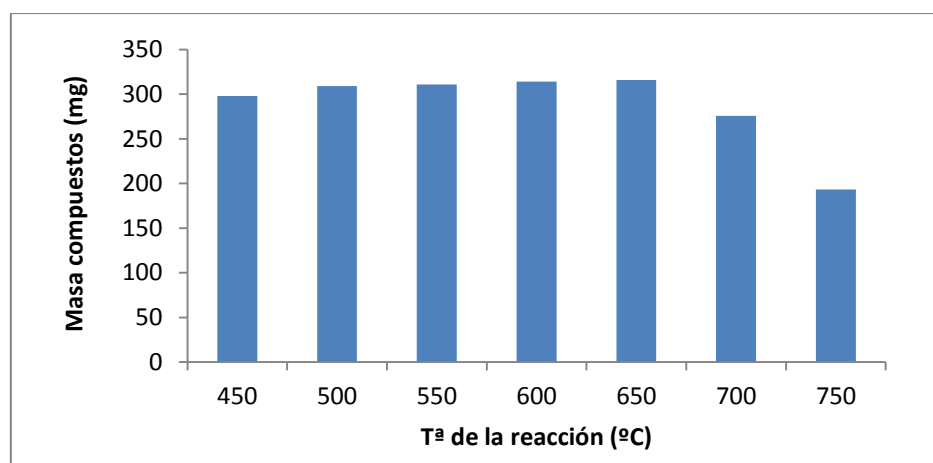


Figura 18. Cantidad total de los compuestos principales del bio-oil* en el estudio térmico.

Para posteriores ensayos de pirólisis térmica con lignina pretratada, se empleará una temperatura de operación de 650°C, pues a esta temperatura se consigue la mayor cantidad de compuestos principales que forman el bio-oil* y además el rendimiento másico de este es elevado.

5.2.3. Impregnación con sodio

Dado que el char de las reacciones térmicas anteriores, contenía aún un porcentaje importante de materia volátil, se buscó en bibliografía un pretratamiento que incrementase la descomposición térmica de esta materia volátil presente en la lignina para incrementar la producción de bio-oil*. De esta forma se encontró que la impregnación de la lignina con sodio supone un incremento del 17% en la formación de materia volátil durante la pirólisis de lignina [20]. Así que se trató la lignina en relaciones 1/5 (20%) y 1/1 (100%) en peso con NaOH, posteriormente se le extrajo el agua con un rotavapor para que el sodio se quedase distribuido homogéneamente en la lignina y por último se hicieron los ensayos de pirólisis a una temperatura de 650°C. Los resultados se muestran a continuación.

- *Fracciones de pirólisis*

La distribución de las fracciones de pirólisis para las ligninas impregnadas y la lignina sin impregnar, se visualiza en la Figura 19. Dado que las ligninas impregnadas contienen sodio, es necesario comparar el rendimiento del bio-oil* y del agua con respecto a la cantidad de lignina inicial empleada en los tres ensayos realizados.

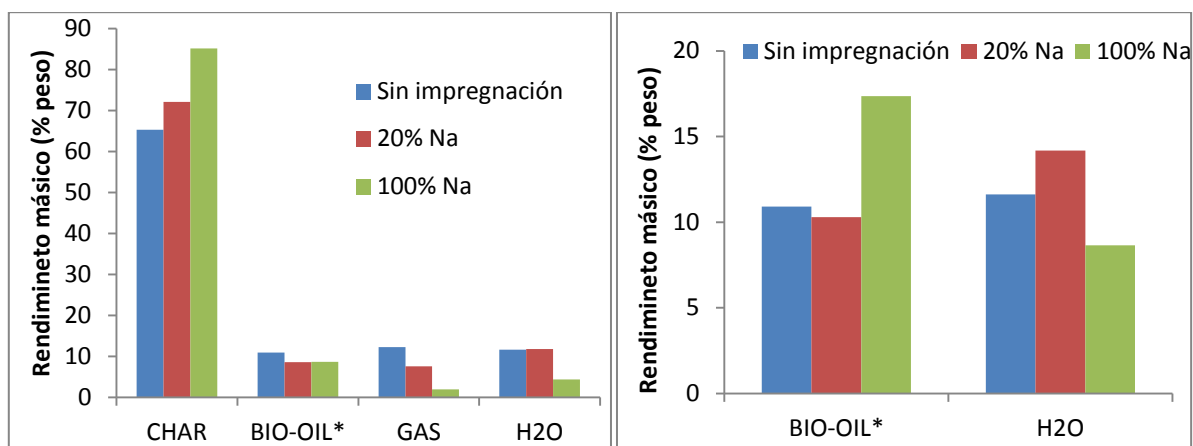


Figura 19. Distribución de las fracciones de pirólisis con respecto a la cantidad de lignina impregnada (izquierda) y presencia de bio-oil* y agua con respecto a la cantidad de lignina antes de ser tratada (derecha).

La proporción de char con respecto a la lignina alimentada aumenta conforme la impregnación de sodio es mayor. Esto se justifica porque el sodio a altas temperaturas reacciona con el oxígeno y el carbono presente en la lignina transformándose en óxido de sodio y carbonato de sodio (Na_2O y Na_2CO_3). Estos compuestos como tienen temperaturas de ebullición superiores a las de reacción (pues las temperaturas de fusión son de 1.275°C y 856°C respectivamente [26]), se quedan en el char en forma de cenizas [20, 21]. También hay que destacar que la formación de gases disminuye con el aumento de la cantidad de sodio impregnado, pues el sodio no favorece las reacciones de descarbonilación ni descarboxilación de los compuestos aromáticos del bio-oil, ya que el oxígeno presente en estos compuesto se emplea para producir Na_2O y Na_2CO_3 [21].

En cuanto al rendimiento del bio-oil* y del agua, es mejor estudiarlo en base a la cantidad de lignina inicial alimentada, ya que si se comparan estos valores con respecto a la biomasa alimentada al reactor, se está teniendo en cuenta la cantidad de sodio impregnada, lo que supone una reducción del rendimiento del bio-oil* en las ligninas impregnadas con respecto a la que no ha recibido la impregnación. De esta manera, se aprecia que una concentración de sodio elevada no favorece la deshidratación de los gases de pirólisis, por el mismo motivo que sucede en la formación de gases, lo que implica un aumento del rendimiento del bio-oil*. En

principio, este resultado supone una ventaja, pero es necesario analizar los compuestos por los que está constituido el bio-oil*.

- *Análisis de los gases*

Los gases producidos en las tres reacciones se recogen en la Figura 20, donde se corrobora la disminución de su rendimiento con el aumento de la impregnación, sobre todo en el CO₂, que es el compuesto principal, el cual tiene un porcentaje de 10,36% en la pirólisis de la lignina sin impregnar y si ésta es impregnada con sodio al 100%, su presencia es de tan solo 0,03%. En los demás compuestos, como su proporción es tan baja, cualquier mínimo error experimental o variación en el equipo de análisis supone un cambio en la tendencia teórica, como sucede en el H₂, CO y en los hidrocarburos entre 1 y 4 carbonos.

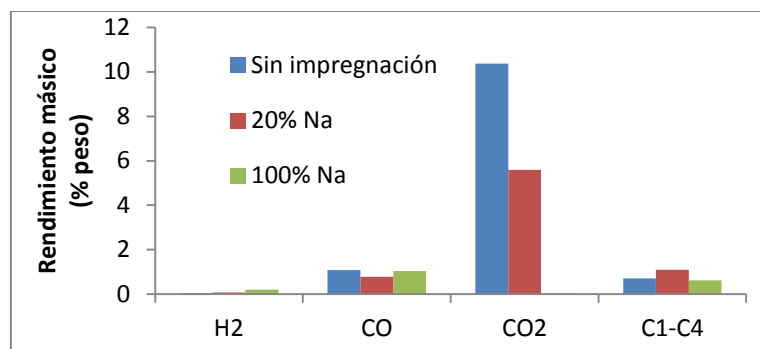


Figura 20. Composición gaseosa en el estudio de impregnación.

- *Caracterización del char*

La composición elemental del char junto con las cenizas se muestra en la Figura 21. En este caso no se analiza la cantidad de materia volátil del char por lo comentado en el apartado de caracterización de la lignina.

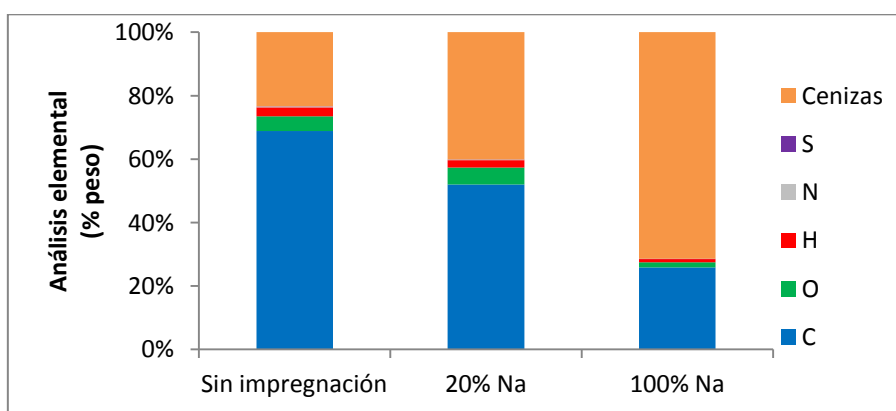


Figura 21. Composición elemental y cenizas del char en el estudio de impregnación.

Debido a la generación de Na_2O y Na_2CO_3 , el porcentaje de oxígeno y principalmente de carbono (pues es el elemento principal del char) disminuyen drásticamente con el aumento de la impregnación de sodio, pues estos elementos pasan a formar parte de los compuestos que integran las cenizas.

- **Caracterización del bio-oil***

Al igual que para el estudio térmico, la caracterización del bio-oil* se va a realizar mediante el análisis de la composición elemental y la cantidad de los compuestos principales. En la Figura 22, se presentan los resultados del análisis elemental.

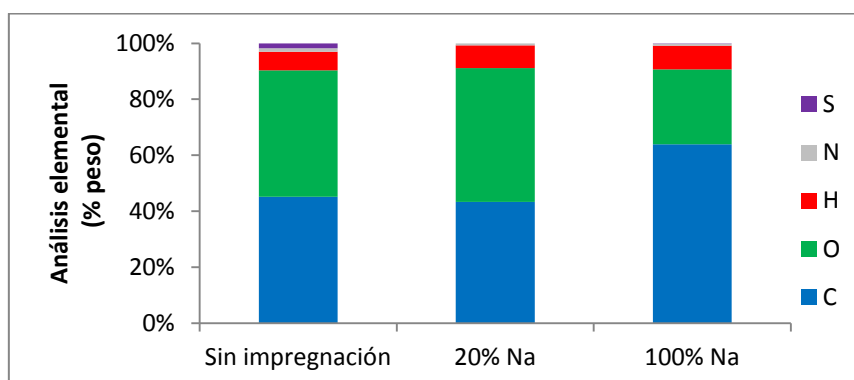


Figura 22. Composición elemental del bio-oil* en el estudio de impregnación.

Como se observa en la figura, una impregnación elevada de la lignina implica una reducción severa del contenido en oxígeno del bio-oil* debido a la formación de Na_2O y Na_2CO_3 . Esta disminución del oxígeno se compensa con un aumento del porcentaje de carbono, pues es el elemento con mayor presencia en la lignina y además su pérdida en el bio-oil* es inferior que la del oxígeno, pues sólo reacciona con el sodio para formar carbonato de sodio y en proporción tres veces inferior a la del oxígeno.

Las concentraciones de los compuestos principales de los bio-oil* se representan en la Figura 23 (en el apéndice aparecen las estructuras químicas de los compuestos), donde se puede apreciar que el bio-oil* de una lignina impregnada con una cantidad de sodio moderada (20%) genera principalmente compuestos fenólicos (m-cresol y o-xilenol) y guaiacoles (guaiacol, p-etilguaiacol y creosol), llegando a mejorar la producción de los primeros en comparación con una lignina sin impregnar [20].

En cambio el bio-oil* de una lignina impregnada con una cantidad de sodio elevada produce también compuesto fenólicos en mayor proporción que una lignina no impregnada, pero su producto principal es un fenantreno, un HAP (Hidrocarburo Aromático Policíclico), el cual no

conviene que esté presente en el bio-oil*, porque es perjudicial para el medio ambiente y además es precursor en la formación de char [12].

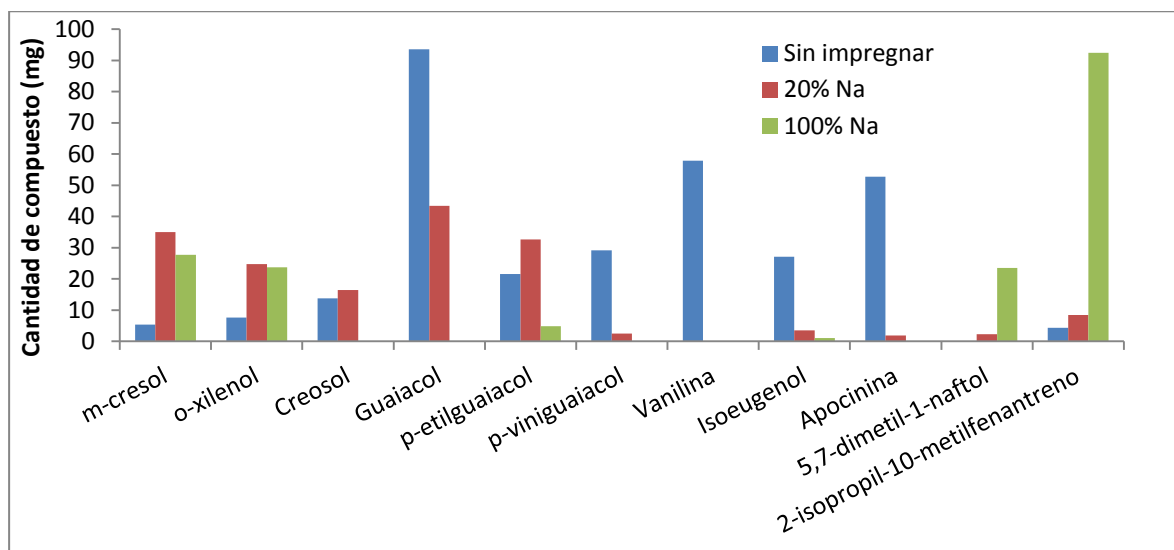


Figura 23. Cantidad de los compuestos principales del bio-oil* en el estudio de impregnación.

El incremento de los compuestos fenólicos en los bio-oil* de las lignina impregnadas se debe a la transformación del guaiacol (disminuye en comparación con la lignina sin impregnar) en estos compuestos (Figura 24). Por este motivo, la presencia de compuestos como la vanilina, la apocinina y el isoeugenol es mínima, ya que estos derivan también de guaiacol [12].

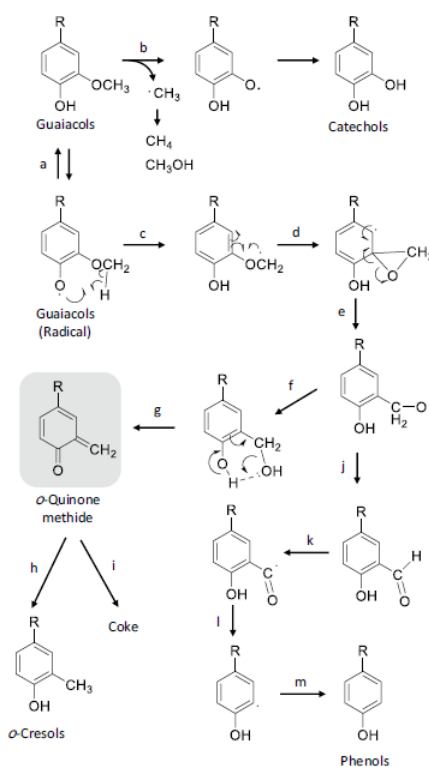


Figura 24. Mecanismo de reacción para la conversión de guaiacoles en fenoles [12].

Estos compuestos fenólicos (m-cresol y o-xilenol) se utilizan como desinfectantes y el m-cresol además se emplea como compuesto intermedio para la fabricación de colorantes, plásticos y antioxidantes [29].

En cuanto a la drástica concentración de HAP's en el bio-oil* procedente de la lignina impregnada con un 100% de sodio, ésta se justifica por la escasa cantidad de oxígeno del bio-oil* y la elevada temperatura de reacción. Ambas condiciones generan que los compuestos aromáticos se adhieran, formando naftalenos y fenantrenos [12].

Agrupando las concentraciones de los compuestos principales en la Figura 25, se observa que la impregnación con sodio, no es un pretratamiento favorable, pues a pesar de mejorar el rendimiento del bio-oil* (en base a la lignina empleada inicialmente), la cantidad de compuestos generados es inferior a la obtenida a partir de la lignina sin impregnar. Además, en el caso de que la impregnación sea elevada, los productos generados son indeseables.

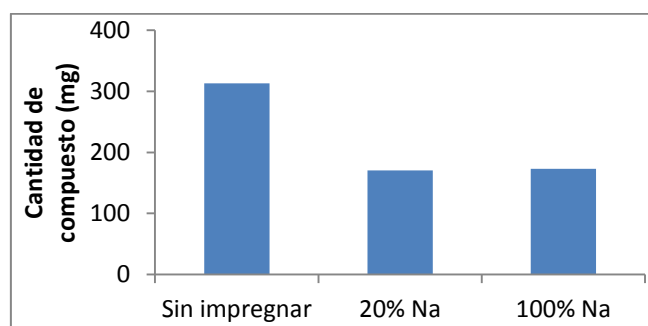


Figura 25. Masa total de los compuestos principales del bio-oil* en el estudio de impregnación.

Una posible mejora de este pretratamiento, sería estudiarlo con unos porcentajes de impregnación menor, para saber si se consigue aumentar la producción de compuestos fenólicos y de guaiacoles; o combinar este pretratamiento con una pirólisis catalítica donde el catalizador tenga una selectividad hacia estos compuestos.

5.2.4. Lavado ácido

Ya que la impregnación con sodio no mejora la productividad del bio-oil en la pirólisis de lignina, se ha probado otro pretratamiento, en este caso un lavado ácido, pues estudios bibliográficos demuestran que el lavado ácido elimina las cenizas de la lignina y mejora la descomposición térmica y la producción de compuestos aromáticos con grupos hidroxilo y metoxilo, es decir, aumenta la presencia de guaiacoles sencillos, fenoles y catecoles [17, 19]. Hay que destacar que estos estudios bibliográficos realizan el lavado ácido con HCl, pero en este estudio se va a emplear HNO₃ porque la disolución de HCl hidrolizaba la lignina por

completo y posteriormente no se podía filtrar porque ésta no se separaba de la disolución ácida. En cambio con HNO_3 si era posible, porque su pH es menos ácido.

Para este estudio, se van hacer tres ensayos de pirólisis de una lignina lavada al 1,2 y 5% (p/p) de HNO_3 a 650°C , pues fue la temperatura óptima del estudio térmico y también coincide con la empleada en bibliografía [19]. Los resultados obtenidos se van a comparar con la pirólisis de lignina sin lavar a la misma temperatura.

- *Fracciones de pirólisis*

La distribución de los productos de pirólisis en cada ensayo se representa en la Figura 26.

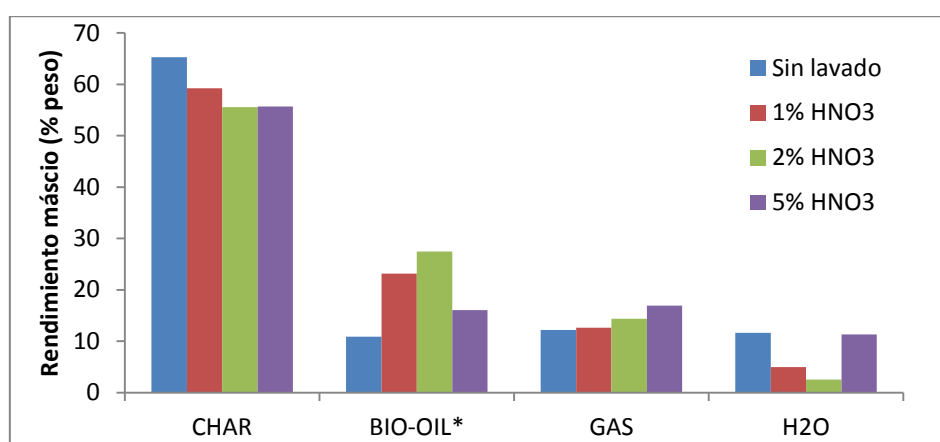


Figura 26. Distribución de los productos de pirólisis en el estudio del lavado ácido.

De la figura se pueden extraer varias tendencias [17, 19]:

- Elevar la concentración del lavado ácido supone una reducción del char porque se disminuye el contenido en cenizas de la lignina. Con un 1% de HNO_3 se eliminan más de la mitad de las cenizas, alcanzándose un valor mínimo (en torno al 4%) con un lavado al 2%, pues al 5% el valor del char y de las cenizas es semejante al anterior.
- Aumenta el bio-oil*, porque el lavado ácido reduce el contenido de char y mejora la descomposición térmica de la lignina, generando mayor cantidad de materia volátil que se transforma en bio-oil. En cambio, un lavado con una elevada concentración de HNO_3 , favorece la deshidratación, reduciendo la producción de bio-oil*.
- Un incremento de la fase gaseosa, pues al eliminar las cenizas con el lavado se promueven las reacciones de descarbonilación, descarboxilación y de producción de hidrocarburos ligeros.
- El contenido de agua del bio-oil desciende con el aumento de la concentración de HNO_3 . Esto se debe a que los compuestos inorgánicos presentes en las cenizas actúan

como catalizadores en la deshidratación de los vapores de pirólisis, y como son eliminados con el lavado ácido, la presencia de agua disminuye. En cambio, un lavado con una concentración alta de HNO_3 aumenta la presencia de agua, debido a que la lignina ha sufrido una mayor hidrólisis.

- **Análisis de los gases**

Como se ha comentado anteriormente, un aumento de la concentración ácida del lavado promueve las reacciones de descarbonilación (producción de CO), descarboxilación (producción de CO_2) y la generación de hidrocarburos ligeros. Estos efectos se pueden comprobar en la Figura 27, donde la mayor presencia corresponde al CO_2 .

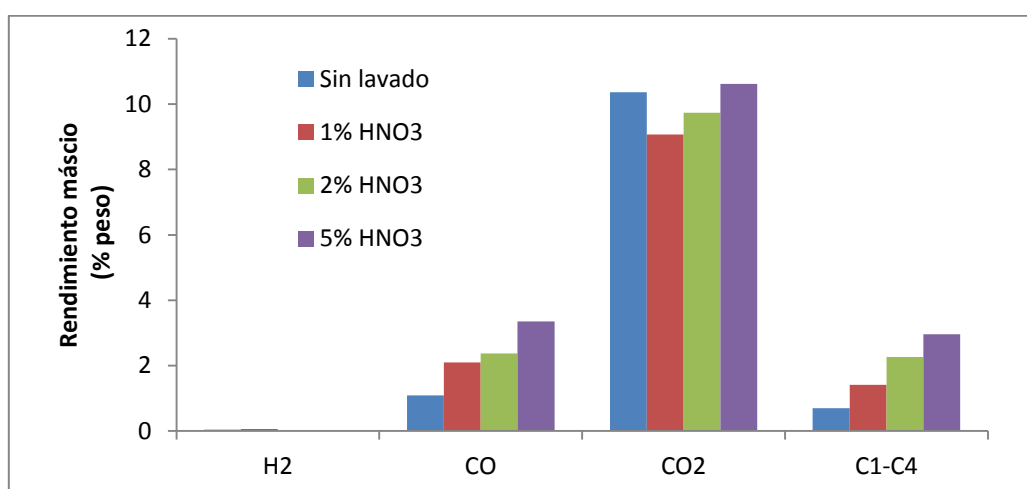


Figura 27. Composición gaseosa en el estudio del lavado ácido.

- **Caracterización del char**

Las distintas fracciones del char, junto con el análisis elemental, se recogen en la Tabla 5 (en el apéndice hay un gráfico con el contenido en cenizas y análisis elemental del char).

Tabla 5. % peso de las diferentes fracciones y composición elemental del char en el estudio del lavado ácido.

Ensayo	Materia volátil	Cenizas	Carbono fijo	C	H	N	S	O
Sin lavado	40,60	23,33	36,07	68,83	2,83	0,18	0,15	4,68
1% HNO_3	29,74	12,39	57,87	76,28	2,62	1,09	0,23	7,39
2% HNO_3	29,04	6,44	64,52	78,99	3,09	1,08	0,12	10,29
5% HNO_3	23,62	6,8	69,58	78,82	1,90	0,30	0,18	12,01

Comparando las fracciones del char, se ratifican los resultados bibliográficos [17, 19], pues el contenido en materia volátil se ha reducido en casi un 17% (en el mejor de los casos) y las cenizas también han disminuido de forma drástica, pues con un lavado al 2% de HNO_3 , se ha

conseguido reducir su presencia casi 4 veces. En cuanto al análisis elemental, el contenido en carbono y oxígeno aumenta, porque disminuye la presencia de cenizas. Además el porcentaje de carbono también asciende por el incremento del carbono fijo.

- **Caracterización del bio-oil***

Analizando la composición elemental de los bio-oil* obtenidos en estos ensayos (Figura 28), se aprecia el incremento de oxígeno, debido a que el lavado ácido aumenta la generación de grupos hidroxilo y metoxilo unidos a un anillo bencénico. Pero si el lavado tiene una alta concentración de HNO_3 , el contenido de oxígeno se va a reducir severamente porque la reacción de deshidratación va a tener una elevada importancia.

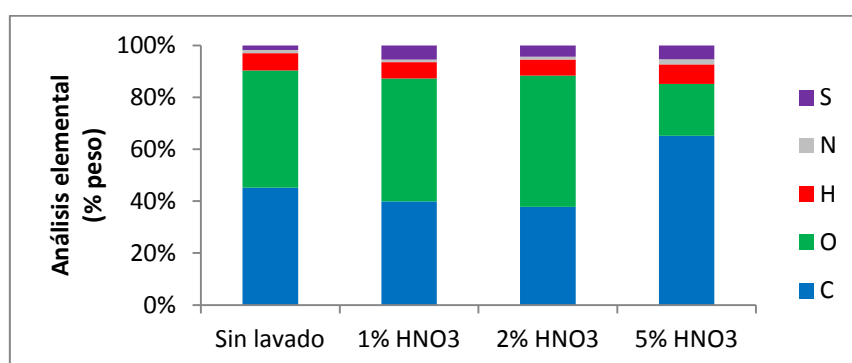


Figura 28. Composición elemental del bio-oil* en el estudio del lavado ácido.

También hay que destacar el aumento del porcentaje de azufre en las reacciones con la lignina lavada. Ésto se debe a que la disolución oxidante y ácida generada con el HNO_3 para lavar la lignina, convierte sus compuestos azufrados (principalmente tioles) en compuestos condensables a temperatura ambiente (dimetiltetrasulfuro entre otros) que posteriormente se recogen junto al bio-oil. En cambio, en la pirólisis de lignina sin tratar, el azufre que contiene se elimina en forma de H_2S y SO_2 , recuperándose en la fase gaseosa [19].

En cuanto a la cantidad de los productos principales que contiene el bio-oil* de estas reacciones, ésta se recoge en la Figura 29 (en el apéndice aparecen las estructuras químicas de los compuestos). En ella se aprecia que los bio-oil* procedentes de una lignina lavada con HNO_3 , contienen una mayor concentración de guaiacoles sencillos (guaiacol, p-etilguaiacol y creosol) y de catecoles, pues los lavados ácidos promueven la formación de compuestos con grupos hidroxilo y metoxilo [17, 19]. En cambio, la vanilina, apocinina y el p-vinilguaiacol disminuyen su presencia en el bio-oil* porque además de tener estas ramificaciones, la vanilina posee un grupo aldehído, la apocinina una cetona y el p-vinilguaiacol una

terminación vinílica, y estos últimos enlaces no se favorecen con el lavado. La generación de estos compuestos se justifica también por el mecanismo de reacción presente en la Figura 24.

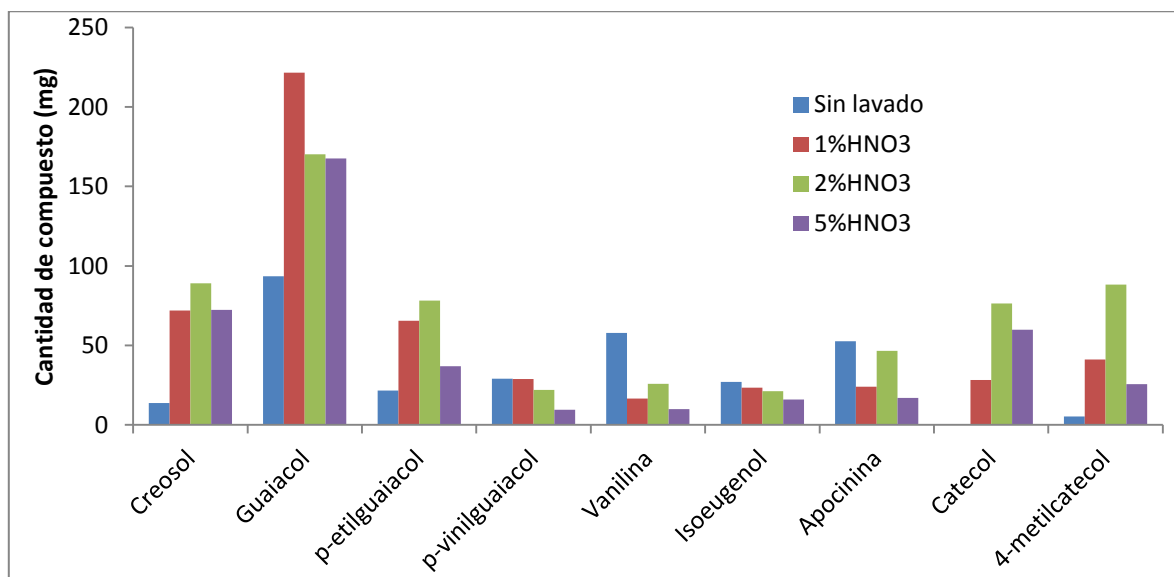


Figura 29. Masa de los compuestos principales del bio-oil* en el estudio del lavado ácido.

De los compuestos del bio-oil* procedente de la lignina lavada, se puede comentar que:

- Una concentración baja de lavado ácido (1%), es escasa para poder producir compuestos con dos grupos hidroxilo como los catecoles, y por tanto se consigue aumentar significativamente la producción de guaiacol, pues este compuesto está formado únicamente por un benceno, un grupo hidroxilo y otro metoxilo.
- Una concentración moderada (2%), es suficiente para generar catecoles. Al producir estos compuestos que contienen dos grupos hidroxilo, se reduce la cantidad de guaiacol en comparación con un lavado al 1%.
- Por último, un lavado a una concentración elevada (5%) favorece la reacción de deshidratación como se ha comentado anteriormente y por tanto el contenido del bio-oil* es inferior, por consiguiente la cantidad de los compuestos principales también lo es. Pero a pesar de esto, sigue siendo superior a la cantidad de los compuestos del bio-oil* procedente de una lignina sin lavar.

De los compuestos generados, cabe destacar el aumento del catecol. Este compuesto tiene buenas aplicaciones en el mercado (llegándose a producir más de 20.000 toneladas anuales), pues es un precursor de pesticidas, y además se puede emplear como aromatizante en perfumes [26].

Recopilando las masas de los compuestos principales en la Figura 30, se observa que el lavado al 2% de HNO_3 es el que más cantidad de compuestos principales genera, siendo ésta de 617,7 mg, lo que supone un 61,1% del bio-oil* total.

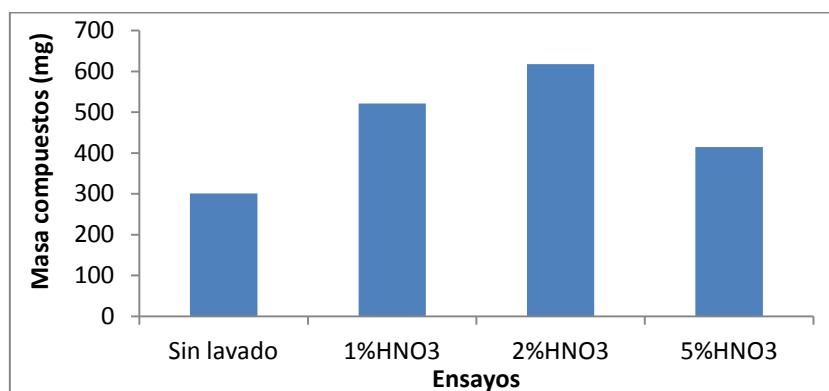


Figura 30. Masa total de los compuestos principales del bio-oil* en el estudio del lavado ácido.

Como conclusión a este estudio, se puede decir que un pretratamiento ácido de la lignina es muy conveniente porque consigue aumentar la producción de bio-oil* y los productos por los que está constituido tienen diversas aplicaciones en el mercado. Centrándose en una concentración de ácido específica, se prefiere un lavado con una concentración de HNO_3 al 2%, pues el incremento en el rendimiento de bio-oil* es de un 16,58% (p/p), más del doble, ya que la presencia de bio-oil* procedente de la pirólisis (a la misma temperatura) de lignina sin lavar es de un 10,91% (p/p) de la lignina introducida al reactor.

6. Conclusiones y recomendaciones

De los resultados obtenidos a partir de los distintos ensayos realizados, se puede extraer las siguientes conclusiones:

- Las reacciones de pirólisis de lignina son reproducibles, pues tras analizar los resultados de las reacciones, las desviaciones estándares son bajas, inferiores al 4%.
- Con el estudio térmico, se determina que el rango óptimo de temperaturas para la pirólisis de lignina es entre 500-650°C, pues es donde se consigue maximizar el rendimiento del bio-oil* y la cantidad de compuestos principales que lo conforman, los cuales tienen diversas aplicaciones en el mercado como la vanilina y el guaiacol con un valor económico elevado.
- La impregnación de la lignina con sodio aumenta notablemente la cantidad de cenizas en el char, pues el sodio reacciona con el oxígeno y el carbono presente en la lignina, generando compuestos inorgánicos (Na_2O y Na_2CO_3).
- La impregnación con sodio, a pesar de mejorar el rendimiento del bio-oil* en base a la lignina inicial, no genera una cantidad de compuestos en el bio-oil* superior a la de la lignina sin impregnar. Además, si la impregnación es elevada, se forman compuestos precursores del char y perjudiciales para el medio ambiente (HPA's).
- El lavado con ácido nítrico de la lignina supone una mejora en la producción de bio-oil*, pues se consiguen eliminar las cenizas presentes en la lignina, se mejora la descomposición térmica de ésta y se potencia la presencia de compuestos fenólicos, catecoles y guaiacoles.
- El lavado ácido tiene un óptimo en un 2% de HNO_3 , pues a concentraciones más bajas, no se consigue eliminar demasiadas cenizas (la mitad aproximadamente) ni generar muchos compuestos en el bio-oil* y a concentraciones elevadas se favorecen la reacción de deshidratación, descendiendo la producción de bio-oil* drásticamente.

Como recomendaciones para mejorar la pirólisis de lignina se puede citar: el empleo de zeolitas (ZSM-5, FAU y BEA) como catalizadores, para aumentar la producción de bio-oil* y dirigir la reacción de pirólisis hacia compuestos que tengan amplias aplicaciones en el mercado, como son el fenol y los BTX (*building-blocks*); estudiar otros pretratamientos de la lignina (con sales fórmicas) para mejorar el rendimiento del bio-oil*; y mejorar el aprovechamiento del char (aparte de emplearlo como fuente de energía), por ejemplo para producir carbón activo o negro de humo.

7. Bibliografía

- [1] http://www.appa.es/04biomasa/04que_es.php# [en línea]. [Citado 3 Diciembre 2017].
- [2] Lignocellulose-Based Chemical Products (chapter 17), Bioenergy Research: Advances and Applications. de Jong, E., Gosselink, R.J.A., s.l.: Avantium Chemicals, Amsterdam, Netherlands, 2014, pp. 277-313.
- [3] Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. Isikgor, F.H., Becer, C.R., s.l.: Polymer Chemistry, 2015, Vol. 6, Issue 25, 7, pp. 4497-4559.
- [4] <http://www.sostenibilidad.com/energias-renovables/que-es-y-como-functiona-la-biomasa/> [en línea]. [Citado 3 Diciembre 2017].
- [5] <http://www.plantasdebiomasa.net/tipos-de-biomasa.html> [en línea]. [Citado 3 Diciembre 2017].
- [6] Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. Limayem, A., Ricke, S.C., s.l.: Progress in Energy and Combustion Science, 2012, Vol. 38, Issue 4, pp. 449-467.
- [7] Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. Anwar, Z., , M., Irshad, M., s.l.: Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 2014, Vol. 7, Issue 2, pp. 163-173.
- [8] Quantitative insights into the Fast Pyrolysis of Extracted Cellulose, Hemicelluloses and Lignin. Carrier, M., Windt, M., Ziegler, B. et al. s.l.: ChemSusChem, 2017, Vol. 10, Issue 16, pp. 3212-3224.
- [9] <http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php> [en línea]. [Citado 3 Diciembre 2017].
- [10] Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. Laurichesse, S., Avérous, L., s.l.: Progress in Polymer Science, 2014, Vol 39, Issue 7, pp. 1266-1290.
- [11] Valorization of steam-exploded wheat straw through a biorefinery approach: Bioethanol and bio-oil co-production. Tomás-Pejó, E., Feroso, J., Herrador, E., Hernando, H., Jiménez-Sánchez, S., Ballesteros, M., González-Fernández, C., Serrano, D.P., s.l.: Fuel, 2017, Vol. 199, pp. 403-412.
- [12] Lignin pyrolysis reactions. Kawamoto, H. s.l.: Journal of Wood Science, 2017, Vol. 63, Issue 2, pp. 117-132.
- [13] <http://www.gasification-syngas.org/applications/gasification-overview/> [en línea]. [Citado 3 Diciembre 2017].

- [14] <https://www.britannica.com/science/pyrolysis> [en línea]. [Citado 3 Diciembre 2017].
- [15] Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. Kan, T., Strezov, V., Evans, T.J. s.l.: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, Vol. 57, pp. 126-1140.
- [16] <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/537> [en línea]. [Citado 3 Diciembre 2017].
- [17] Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters. Fan, L., Zhang, Y., Liu, S, et al. s.l.: Bioresource Technology, 2017, Vol. 241, pp. 1118-1126.
- [18] Lignin pyrolysis for profitable lignocellulosic biorefineries. De Wild, P.J., Huijgen, W.J.J., Gosselink, R.J.A. s.l.: Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2014, Vol. 8, Issue 5, pp. 645-657.
- [19] Optimization of reaction condition of catalytic fast pyrolysis of pretreated lignin over zeolite for production of phenol. Ma, Z., Ghosh, A., Asthana, N., van Bokhoven, J. s.l.: ChemCatChem, 2017, Vol. 9, Issue 6, pp. 954-961.
- [20] The influence of alkali and alkaline earth metals on char and volatile aromatics from fast pyrolysis of lignin. Dalluge, D.L., Kim, K.H., Brown, R.C. s.l.: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, Vol. 127, pp. 385-393.
- [21] The use of calcium hydroxide pretreatment to overcome agglomeration of technical lignin during fast pyrolysis. Zhou, S., Brown, R.C., Bai, X. s.l.: Green Chemistry, 2015, Vol. 17, Issue 10, pp. 4748-4759.
- [22] Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis. Ma, Z., Troussard, E., Van Bokhoven, J.A., s.l.: Applied Catalysis A: General, 2012, Vol. 423-424, pp.130-136.
- [23] In-situ catalytic upgrading of bio-oil derived from fast pyrolysis of lignin over high aluminum zeolites. Kurnia, I., Karnjanakom, S., Bayu, A., s.l.: Fuel Processing Technology, 2017, Vol 167, pp. 730-737.
- [24] Pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica para la producción de bio-aceite. Jiménez García, S. Trabajo Fin de Master, 2015, Madrid, Universidad Autónoma de Madrid/Universidad Rey Juan Carlos.
- [25] A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. Channiwala, S. A. and Parikh, P. P. s.l.: Fuel, 2002, Vol. 81, Issue 8, pp. 1051-1063.
- [26] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> [en línea]. [Citado 3 Diciembre 2017].

- [27] Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. Rinaldi, R., Jastrzebski, R., Clough, M.T., s.l.: Angewandte Chemie - International Edition, 2016, Vol 55, Issue 29, pp. 8164-8215.
- [28] <https://www.foodsweeteners.com/applications-and-uses-of-vanillin/> [en línea]. [Citado 3 Diciembre 2017].
- [29] <https://www.textoscientificos.com/quimica/aromaticos/uso-industrial-3> [en línea]. [Citado 3 Diciembre 2017].

8. Apéndice

8.1. Cenizas y análisis elemental del char

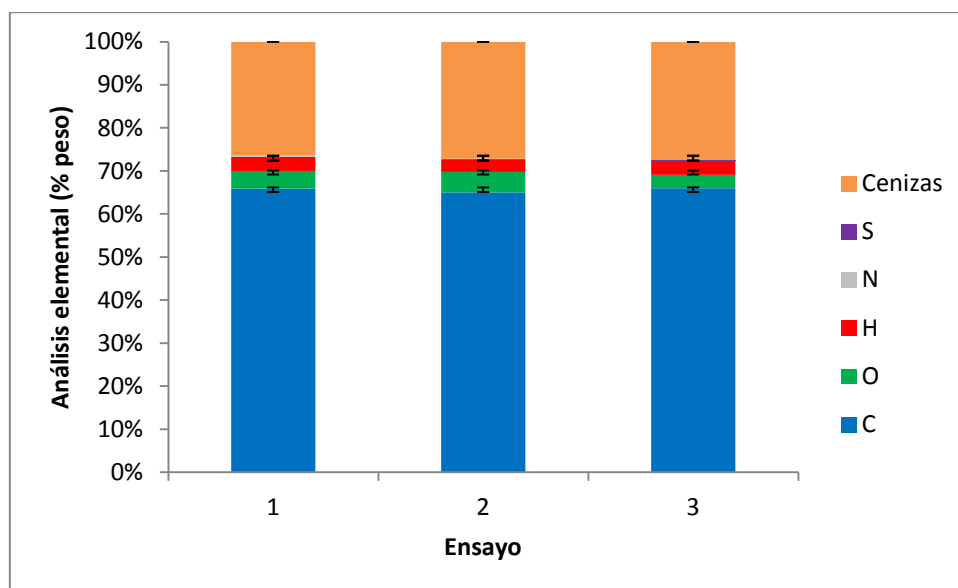


Figura 31. Composición elemental y cenizas del char en las reacciones de reproducibilidad.

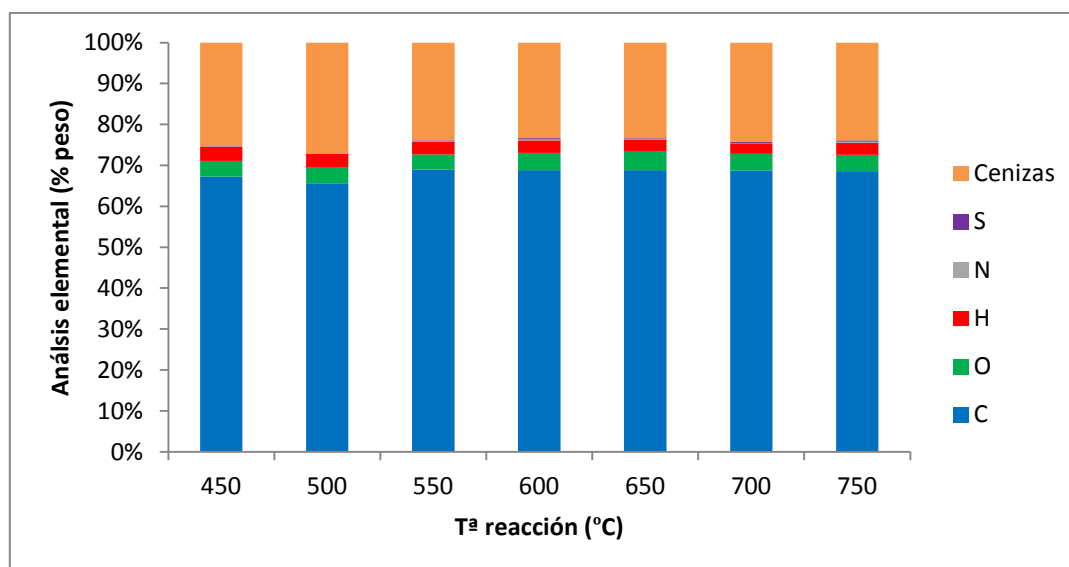


Figura 32. Composición elemental y cenizas del char en el estudio térmico.

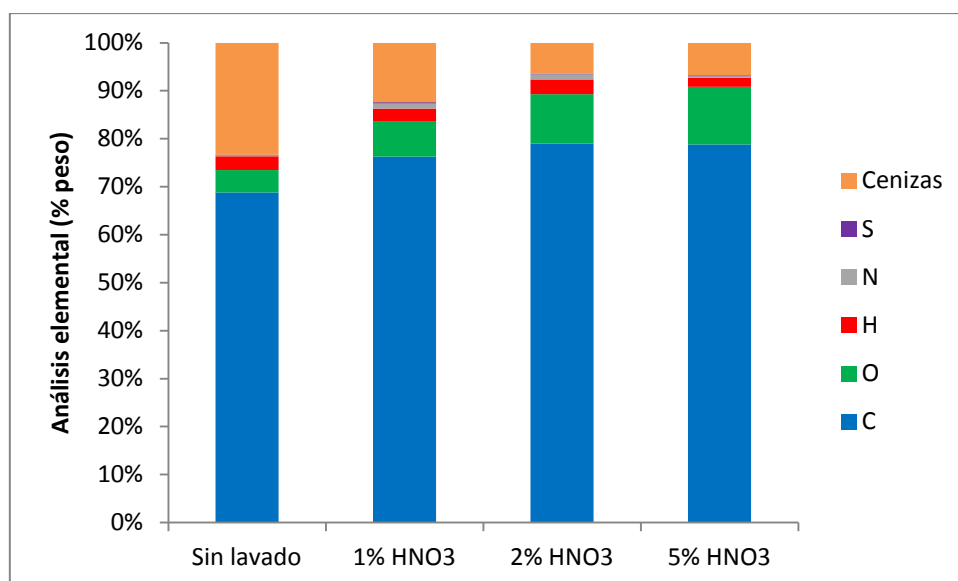
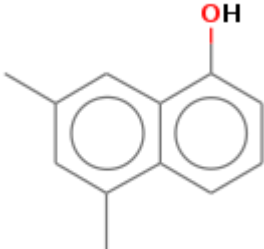
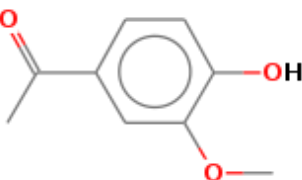
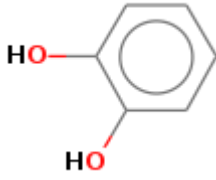
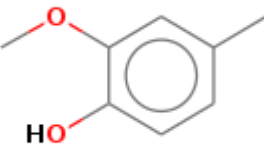
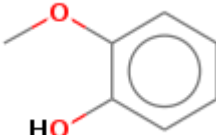
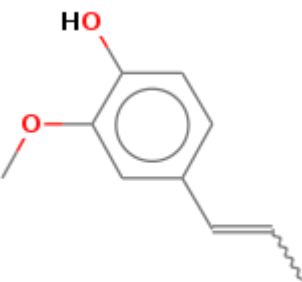
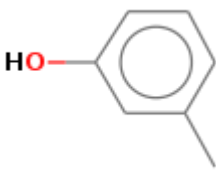


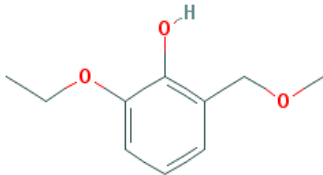
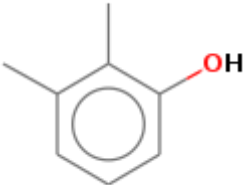
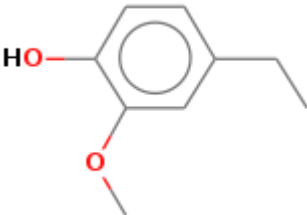
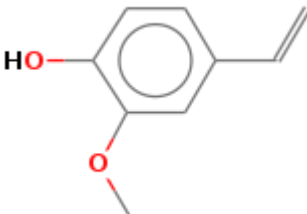
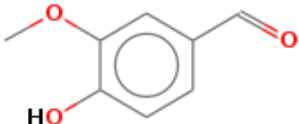
Figura 33. Composición elemental y cenizas del char en el estudio del lavado ácido.

8.2. Estructura molecular de los compuestos del bio-oil

Las estructuras moleculares de los compuestos principales que constituyen el bio-oil* de las distintas reacciones de pirólisis de lignina son [26]:

Compuesto	Familia	Estructura molecular	T ^a de ebullición (°C)
2-isopropil-10-metilfenantreno	Fenantreno		390-394
4-metilcatecol o 4-metil-1,2-benzenodiol	Catecol		251

5,7-dimetil-1-naftol	Naftaleno		301
Apocinina, acetovanilona o 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)etanona	Guaiacol		298
Catecol o 1,2-bencenodiol	Catecol		245
Creosol o 2-metoksi-4-metilfenol	Guaiacol		220
Guaiacol o 2-metoxifenol	Guaiacol		205
Isoeugenol o 2-metoksi-4-(1-propenil)fenol	Guaicol		266
m-cresol o 3-metilfenol	Fenol		203

Metil-(2-hidroxi-3-etoksi-bencil)éter o 2-etoksi-6-(metoximetil)fenol	Siringol		275
o-xilenol o 2,3-dimetilfenol	Fenol		218
p-etilguaiacol o 4-etil-2-metoxifenol	Guaiacol		234-236
p-vinilguaiacol o 2-metoksi-4-vinilfenol	Guaiacol		224
Vanilina o 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehido	Guaiacol		285