TESIS DE LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

2022

111

Olga Sanahuja Parejo

Estrategias de bajo coste para la producción de bio-aceites derivados de la pirólisis de biomasa lignocelulósica

Director/es

García Martínez, Tomás
Callén Romero, María Soledad

http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis

ISSN 2254-7606

Prensas de la Universidad
Universidad Zaragoza

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Universidad Zaragoza
1542

Tesis Doctoral

ESTRATEGIAS DE BAJO COSTE PARA LA PRODUCCIÓN DE BIO-ACEITES DERIVADOS DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

Autor

Olga Sanahuja Parejo

Director/es

García Martínez, Tomás
Callén Romero, María Soledad

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2022

Repositorio de la Universidad de Zaragoza – Zaguan http://zaguan.unizar.es

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA

ESTRATEGIAS DE BAJO COSTE PARA LA PRODUCCIÓN DE BIO-ACEITES DERIVADOS DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

TESIS DOCTORAL

OLGA SANAHUJA PAREJO

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA

ESTRATEGIAS DE BAJO COSTE PARA LA PRODUCCIÓN DE BIO-ACEITES DERIVADOS DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

Memoria presentada en el marco del programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente para optar al grado de Doctor en la Universidad de Zaragoza por:

TESIS DOCTORAL

OLGA SANAHUJA PAREJO

DIRECTORES

TOMÁS GARCÍA MARTÍNEZ

MARÍA SOLEDAD CALLÉN ROMERO

Zaragoza 2022

Los doctores **D. Tomás García Martínez** y **Dña. María Soledad Callén Romero**, Investigador Científico y Científica Titular del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas,

CERTIFICAN

Que la presente memoria de Tesis Doctoral titulada:

"**ESTRATEGIAS DE BAJO COSTE PARA LA PRODUCCIÓN DE BIO-ACEITES DERIVADOS DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA**".

Correspondiente al trabajo realizado por la Licenciada en Químicas Dña. Olga Sanahuja Parejo, ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) de acuerdo con el proyecto de Tesis Doctoral aprobado a fecha de 29 de marzo de 2017 por el órgano responsable del programa de doctorado al que se encuentra adscrita, autorizando así su presentación como compendio de publicaciones.

Y para que así conste, firman este certificado en Zaragoza, a 15 de Marzo de 2022.

Fdo: Dr. Tomás García Martínez Fdo: Dra. Maria Soledad Callén Romero

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de tesis, Tomás y Marisol por acogerme bajo vuestras alas y brindarme la oportunidad de trabajar con vosotros, además, de la dedicación que habéis mostrado sobre todo en estos últimos meses.

En segundo lugar, a todo mi Grupo de Investigaciones Medioambientales por todos los buenos momentos y enseñanzas que hemos compartido. En especial, a todos aquellos que han estado compartiendo conmigo cada día en la nave vieja, tanto risas como confidencias y machetes. A mis compañeros en las paradas del café y las comidas, por los buenos y absurdos momentos compartidos haciendo que mi estancia en el instituto fuese vista como la gran familia. A Isabel, Pepe, Araceli, Sergio y Alberto por todo el apoyo moral, por compartir momentos fuera y dentro del instituo y porque aquí quedará plasmado que tenemos una comida pendiente. A mis compañeras de despacho, Sandra, Clara y Laura que, aunque no os quería en el despacho, al final algo habréis logrado para ablandarme y estar en mis agradecimientos. También, a todo el personal del ICB, aunque no os pueda nombrar uno a uno, gracias por vuestros consejos y ayudas a lo largo de estos años.

Por último, a las personas más importantes para mí. A mis padres por hacerme como soy, apoyándome, aconsejándome y ser un ejemplo a seguir en la vida. A mi hermano para lo bueno y para lo malo. A Carlos, por estar siempre ahí, por entender mi extraña mente y por el apoyo incondicional durante estos 25 años que esperemos sean muchos más, sobre todo ahora al lado de la fiera.

A toda mi familia

"*En la vida no se trata de esperar a que pase la tormenta, sino de aprender a bailar bajo la lluvia*". Vivian Greene

RESUMEN

El uso de la biomasa lignocelulósica está suscitando un gran interés en los últimos años, ya que mediante su procesado es posible obtener productos de alto valor añadido potencialmente complementarios y/o sustitutivos a aquellos obtenidos a partir de los combustibles fósiles. Este hecho supondría una reducción significativa del impacto medioambiental provocado a partir de la explotación y utilización de estos últimos. Entre todos los procesos existentes para el tratamiento de la biomasa, en los últimos años está destacando la pirólisis (tratamiento térmico), cuyo desarrollo está avanzando de forma considerable ya que se trata de un proceso capaz de producir biocombustibles líquidos en un solo paso y de una manera relativamente sencilla. La flexibilidad de este proceso ha permitido desarrollar no sólo plantas a gran escala, sino también unidades a pequeña escala capaces de procesar de forma efectiva pocas toneladas de biomasa por día y producir un bio-aceite con elevada densidad energética, si se compara con la biomasa de partida, permitiendo reducir los costes asociados tanto al manejo como al transporte de la biomasa hasta la biorrefinería.

En este contexto, esta memoria aborda la problemática medioambiental originada por la necesaria reducción del uso de combustibles fósiles. Junto con el aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica y, en concreto, residuos agrícolas, se busca dar una solución a la problemática de la disposición y valorización energética de ciertos residuos de alto impacto medioambiental como son los neumáticos fuera de uso y los envases plásticos. De esta forma, el desarrollo de una tecnología basada en la pirólisis de ambas materias para la producción de biocombustibles alternativos a los combustibles fósiles, no sólo contribuiría a reducir costes y a solucionar problemas en el tratamiento de los residuos plásticos, sino también a incrementar la seguridad en el suministro. Estos biocombustibles deberían poseer unas propiedades fisicoquímicas apropiadas para ser utilizados en las actuales infraestructuras y poder ser considerados un vector energético de carácter renovable. Desafortunadamente, el alcance de la tecnología actual es limitado y solo se pude llegar a producir un bio-aceite con un alto contenido de oxígeno, baja estabilidad, bajo poder calorífico y, sobre todo, no estandarizable y con una muy limitada aplicabilidad como combustible. De este modo, se hace necesario buscar procesos que permitan mejorar sus propiedades.

En este sentido, a lo largo de esta memoria se han planteado varias estrategias de mejora orientadas a reducir el contenido de oxígeno de los bio-aceites y aumentar su poder calorífico y estabilidad, pudiendo diferenciarse entre estrategias in situ, las cuales estarán basadas en la copirólisis de residuos agrícolas con residuos poliméricos donde también se evaluará la incorporación de catalizadores de bajo coste y estrategias ex situ, donde se valorará el craqueo catalítico de los vapores de bio-aceite utilizando zeolitas bifuncionales con porosidad jerarquizada. En ambos casos, el objetivo será la producción de biocombustibles de alta calidad y que puedan utilizarse directamente en las actuales infraestructuras. Para el desarrollo de esta tesis se han utilizado diferentes instalaciones experimentales que comprenden desde reactores de lecho fijo a escala laboratorio para los procesos de pirólisis y craqueo catalítico, hasta una planta piloto de pirólisis con un reactor de tipo tornillo sin fin, que ha permitido obtener resultados representativos del proceso para su posible escalado a nivel industrial.

Este trabajo de investigación ha mostrado que mediante el proceso de copirólisis catalítica, es posible producir bio-aceites de calidad mejorada, encontrándose efectos sinérgicos en el rendimiento a líquidos, el contenido en agua, el contenido de oxígeno y el poder calorífico de los bio-aceites, demostrándose que estos efectos son resultado de la interacción entre los radicales liberados por ambas materias primas durante el proceso de calentamiento. Significativamente, estos biocombustibles presentan una mezcla perfecta con gasolina hasta proporciones de un 10% en peso. Del mismo modo en los estudios de craqueo catalítico de vapores, se ha demostrado una mejora en los bio-aceites obtenidos tanto en términos de desoxigenación, como en el aumento en el contenido de aromáticos. También se ha demostrado que un adecuado balance y distribución de los diferentes puntos activos (acidez Brønsted y acidez Lewis) así como una estructura porosa adecuada, permite obtener catalizadores bifuncionales donde se producen reacciones en cascada que permiten obtener bio-aceites mejorados con un alto grado de desoxigenación y una alta concentración en compuestos aromáticos de un solo anillo. Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral confirman el potencial de ambas estrategias de mejora para la obtención de un bio-aceite que pueda considerarse un vector energético de carácter renovable.

Lista de publicaciones

El presente trabajo de investigación bajo el título de "Estrategias de bajo coste para la producción de bio-aceites derivados de la pirólisis de biomasa lignocelulósica" se presenta en formato de Tesis Doctoral por compendio de publicaciones, según art.20 del Capítulo III del Reglamento sobre Tesis Doctorales de la Universidad de Zaragoza, que entró en vigor el 1 de Septiembre de 2020.

Esta Tesis es un compendio de 5 publicaciones como artículos científicos con una unidad temática, publicados en diferentes revistas de ámbito internacional y cuyas referencias completas se incluyen a continuación:

Artículo I: O. Sanahuja-Parejo, A. Veses, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García. Drop-in biofuels from the co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene. *Chemical Engineering Journal* (2018), 377:120246. Categoría JCR: Engineering, Chemical. Clasificación: 4/147. Factor de impacto 13.273 y posición Q1.

Artículo II: A. Veses, O. Sanahuja-Parejo, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García. From laboratory scale to pilot plant: Evaluation of the catalytic co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene wastes with CaO. *Catalyst Today* (2020), 379:87-95. Categoría JCR: Engineering, Chemical. Clasificación: 19/143. Factor de impacto 6.766 y posición Q1.

Artículo III: O. Sanahuja-Parejo, A. Veses, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García. Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres for the production of drop-in biofuels. *Energy Conversion and Management* (2018), 171: 1202-1212. Categoría JCR: Energy & Fuels. Clasificación: 10/114. Factor de impacto 9.790 y posición Q1.

Artículo IV: O. Sanahuja-Parejo, A. Veses, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García. Ca-based Catalysts for the Production of High-Quality Bio-Oils from the Catalytic Co-Pyrolysis of Grape Seeds and Waste Tyres. *Catalyst* (2019), 9(12):992. Categoría JCR: Chemistry, Physical. Clasificación: 67/162. Factor de impacto 4.146 y posición Q2.

Artículo V: Sanahuja-Parejo O., Veses A., López J.M., Callén M.S., Solsona B., Richards N., Taylor S.H., García T. Insights into the production of upgraded biofuels using Mg-loaded mesoporous ZSM-5 zeolites. ChemCatChem (2020), 12:5236–5249. Categoría JCR: Chemistry, Physical. Clasificación: 50/162. Factor de impacto 5.686 y posición Q2.

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS.....I

RESUMEN.....III

LISTA DE PUBLICACIONES.....IV

1 INTRODUCCIÓN. 1

1.1 ESTADO DEL ARTE. 1
1.2 BIOMASA.....15
1.3 TIPOS DE PROCESADO DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA. 19
1.4 PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS. 30
1.4.1 BIOCHAR. 30
1.4.2 GAS NO CONDENSABLE. 31
1.4.3 BIO-ACEITE. 32
1.5 MEJORA DEL BIO-ACEITE. 36
1.5.1 MEJORAS FÍSICAS DEL BIO-ACEITE. 37
1.5.2 MEJORAS QUÍMICAS DEL BIO-ACEITE. 37
1.5.2.1 ESTRATEGIAS *EX-SITU*. 38
1.5.2.1.1 CATALIZADORES PARA EL CRAQUEO CATALÍTICO DE LOS VAPORES DE LOS ACEITES. 40
1.5.2.2 ESTRATEGIAS *IN-SITU*. 44
1.5.2.2.1 PIRÓLISIS CATALÍTICA. 44
1.5.2.2.2 COPIRÓLISIS BIOMASA-PLÁSTICOS. 53
1.5.2.2.3 COPIRÓLISIS CATALÍTICA. 66

2 ANTECEDENTES DEL GRUPO. 75

2.1 MEJORAS IN SITU. 75
2.2 MEJORAS *EX SITU*. 76
2.2.1 SELECCIÓN DE MATERIALES. 78

3 OBJETIVOS. 83

4 EXPERIMENTAL. 89

4.1 MATERIAS PRIMAS ALIMENTADAS. 89
4.1.1 BIOMASAS Y RESIDUOS PLÁSTICOS. 89
4.1.2 TRANSPORTADORES DE CALOR/CATALIZADORES. 90
4.2 INSTALACIONES. 94
4.2.1 TERMOGRAVIMETRÍA. 94
4.2.2 REACTOR DE LECHO FIJO. 94
4.2.3 PLANTA PILOTO (TORNILLO SIN FIN). 96
4.2.4 REACTOR LECHO FIJO (CRAQUEO CATALÍTICO). 99
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. 101
4.3.1 CARACTERIZACIÓN MATERIAS PRIMAS. 101
4.3.1.1 ANÁLISIS ELEMENTAL E INMEDIATO. 101
4.3.1.2 PODER CALORÍFICO. 102
4.3.1.3 ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-OES). 102
4.3.2 CARACTERIZACIÓN DEL BIO-ACEITE. 103
4.3.2.1 ANÁLISIS ELEMENTAL E INMEDIATO. 103
4.3.2.2 PODER CALORÍFICO. 103
4.3.2.3 ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-OES). 103
4.3.2.4 CONTENIDO DE AGUA. MÉTODO KARL-FISCHER (KF). 103
4.3.2.5 NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL (TAN). 103
4.3.2.6 PH. 104
4.3.2.7 VISCOSIDAD. 104
4.3.2.8 DENSIDAD. 104

4.3.2.9 Cromatografía gases/masas (GC/MS). 104
4.3.2.10 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). 105
4.3.3 Caracterización del gas no condensable. 105
4.3.3.1 Cromatografía de gases. 105
4.3.4 Caracterización del sólido. 106
4.3.5 Caracterización de catalizadores. 107
4.3.5.1 Difracción de rayos X (XRD). 107
4.3.5.2 Isotermas de adsorción/desorción. 107
4.3.5.3 Quimisorción de amoníaco y desorción a temperatura programada (TPD). 108
4.3.5.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). 109
4.3.5.5 Resonancia magnética nuclear (MAS RMN). 109
4.3.5.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS). 110
4.3.5.7 Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier por reflectancia difusa (DRFTIR). 110
4.3.5.8 Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). 111

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN. 115

5.1 Estrategias *in situ* de bajo coste para la producción de bio-aceites derivados de la pirólisis de biomasa lignocelulósica 115
5.2 Estrategias *ex situ* para la producción de bio-aceites derivados de la pirólisis de biomasa lignocelulósica. 161

6 CONCLUSIONES 177

6.1 Mejora *in situ* por copirólisis catalítica. 177
6.2 Mejora *ex situ* por craqueo catalítico de los vapores del bio-aceite. 181

7 PUBLICACIONES 185

7.1 PUBLICACIÓN 1 187
7.2 PUBLICACIÓN 2 207
7.3 PUBLICACIÓN 3 229
7.4 PUBLICACIÓN 4 255
7.5 PUBLICACIÓN 5 289

8 BIBLIOGRAFIA. 313

9 ANEXO I: ESTUCTURAS ZEOLÍTICAS Y SU PROPIEDAD DE INTERCAMBIO. 339

ÍNDICE FIGURAS

Fig. 1. Mezcla de la energía primaria desde 2017 hasta 2020 en: a) nivel mundial y b) en España. 3
Fig. 2. Contribución de energías renovables al mix energético primario español entre 2017-2019. 4
Fig. 3. Consumo de energía final por fuentes en España entre 2017-2019. 5
Fig. 4. Consumo de energía final (%) por sectores en España entre: a) 2017, b) 2018 y c) 2019. 7
Fig. 5. Consumo por tipo de carburante en el transporte en España hasta junio de 2021 8
Fig. 6. Principales componentes de la biomasa lignocelulósica.....19
Fig. 7. Esquema general del mecanismo del proceso de pirólisis de biomasa. 22
Fig. 8. Bio-aceite. 33
Fig. 9. Estructuras de diferentes tipos de plásticos. 54
Fig. 10. Esquema de planta piloto antes de la modificación.....76
Fig.11. Curvas experimentales de: a) TGA, b) derivadas termogravimétricas (DTG) a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min para GS, PS, PET, PP, HDPE y NFU y c) predicción DAEM para una rampa de 1000 °C/min para GS, PS, PET, PP, HDPE y NFU. 79
Fig. 12. Método de activación e introducción de magnesio en la zeolita ZSM-5 a humedad incipiente. 92
Fig. 13. Reactor lecho fijo.....95
Fig. 14. Planta piloto.....98
Fig.15. Lecho fijo para el craqueo catalítico de los vapores del bio-aceite.....100
Fig. 16. Mecanismos de mejora del bio-aceite a través de la copirólisis catalítica de GS/PS utilizando CaO como catalizador 131
Fig.17.Estudio de la compatibilidad del bio-aceite derivado de la copirólisis catalítica de GS/PS (80/20) utilizando CaO como catalizador obtenido en la planta piloto equipada con un tornillo sin fin con gasolina y diésel: a) combustibles convencionales (gasolina y diésel), b) mezcla de un 5 % vol. de bio-aceite con los combustibles convencionales y c) mezcla de un 5 % vol. de bio-aceite con los combustibles convencionales después de filtrar. 132
Fig. 18. Mecanismos de mejora del bio-aceite a través de la copirólisis catalítica de GS/NFU utilizando CaO como catalizador 149
Fig.19. Estudio de la compatibilidad del bio-aceite derivado de la copirólisis catalítica de GS/NFU (80/20) utilizando CaO como catalizador, obtenido en la planta piloto equipada con un tornillo sin fin con gasolina y diésel: a) combustibles convencionales (gasolina y diésel), b) mezcla de un 10 % vol. de bio-aceite con los combustibles convencionales y c) mezcla de un 10 % vol. de bio-aceite con los combustibles convencionales después de filtrar. 159
Fig. 20. Principales mecanismos de mejora de los vapores de bio-aceite utilizando zeolitas ZSM-5 cargas con Mg.....174
Fig.21. Esquema de construcción de diferentes estructuras zeolíticas a partir del tetraedro básico. 340

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1. Comparación de las propiedades fisicoquímicas de los combustibles fósiles y los derivados de fuentes renovables. 14
Tabla 2. Poder calorífico superior e inferior de diferentes combustibles gaseosos. 32
Tabla 3a. Estudios de pirólisis catalítica desarrollados por diferentes grupos de investigación internacionales. 49
Tabla 3b. Estudios de pirólisis catalítica desarrollados por diferentes grupos de investigación internacionales. 50
Tabla 4a. Estudios de copirólisis desarrollados por diferentes grupos de investigación internacionales. ..64
Tabla 4b. Estudios de copirólisis desarrollados por diferentes grupos de investigación internacionales. ..65
Tabla 5a. Estudios de copirólisis catalítica desarrollados por diferentes grupos de investigación internacionales. 70
Tabla 5b. Estudios de copirólisis catalítica desarrollados por diferentes grupos de investigación internacionales. 71
Tabla 6. Análisis inmediato y elemental de la biomasa lignocelulósica (uva) y de los plásticos (PS, NFU, PP, HDPE y PET) utilizados en esta tesis. 90
Tabla 7 Principales resultados de rendimientos de productos y fase orgánica, de la composición del gas no condensable y de las propiedades de la fase orgánica obtenidos en la copirólisis de GS/PS ((80/20), (60/40), (90/10), (95/5)) en un reactor de lecho fijo. 120
Tabla 8. Principales resultados de rendimientos de productos y fase orgánica, de la composición del gas no condensable y de las propiedades de la fase orgánica obtenidos en la copirólisis y copirólisis catalítica con CaO (1:1) para las mezclas ((80/20), (60/40), (90/10), (95/5)) de GS con PS en una planta piloto equipada con tornillo sin fin. 126
Tabla 9. Principales resultados de rendimientos de los productos y fase orgánica, composición del gas no condensable y propiedades de la fase orgánica obtenidos de la copirólisis para las mezclas ((80/20), (60/40), (90/10), (95/5)) de GS con NFU en una planta piloto equipada con tornillo sin fin. 135
Tabla 10. Principal composición de la fase orgánica obtenida por GC/MS producida en la copirólisis para las mezclas ((80/20), (60/40), (90/10), (95/5)) de GS con NFU en una planta piloto equipada con tornillo sin fin. 137
Tabla 11. Principales resultados de rendimientos de productos y fase orgánica, composición del gas no condensable y propiedades de la fase orgánica obtenidos en la copirólisis catalítica de GS con NFU (80/20) utilizando diferentes ratios alimentación/CaO ((3:1), (2:1), (1:1) y (1:2)) en una planta piloto equipada con tornillo sin fin. 138
Tabla 12. Principal composición de la fase orgánica obtenida por GC/MS producida en la copirólisis catalítica de GS con NFU (80/20) utilizando diferentes ratios alimentación/CaO ((3:1), (2:1), (1:1) y (1:2)) en una planta piloto equipada con tornillo sin fin. 141
Tabla 13. Principales resultados de rendimientos de productos y fase orgánica, composición del gas no condensable y propiedades de la fase orgánica obtenidos de la copirólisis catalítica con CaO (1:1) para las mezclas ((80/20), (60/40), (90/10), (95/5)) de GS con NFU en una planta piloto equipada con tornillo sin fin. 143
Tabla 14. Principal composición de la fase orgánica obtenida por GC/MS producida en la copirólisis catalítica con CaO (1:1) para las mezclas ((80/20), (60/40), (90/10), (95/5)) de GS con NFU en una planta piloto equipada con tornillo sin fin. 146
Tabla 15. Resultados de las principales propiedades de los catalizadores calcáreos obtenidos por diferentes técnicas de caracterización (ICP-EOS, BET, TPD-NH_3, TPD-CO_2)....152
Tabla 16. Principales resultados de rendimientos de productos y fase orgánica y de las propiedades de la fase orgánica obtenidos en la copirólisis catalítica con CaO (1:1) de diferentes procedencias para las mezclas (80/20) de GS con NFU en una planta piloto equipada con tornillo sin fin. 153
Tabla 17. Principal composición de la fase orgánica obtenida por GC/MS producida en la copirólisis catalítica con CaO (1:1) de diferentes procedencias para las mezclas (80/20) de GS con NFU en una planta piloto equipada con tornillo sin fin. 158
Tabla 18. Parámetros importantes de la caracterización de las diferentes zeolitas....166
Tabla 19. Principales resultados de la mejora del bio-aceite por craqueo catalítico con zeolitas bifuncionales jerarquizadas....170

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

LISTADO DE ACRONIMOS

BTX	Benceno, Tolueno, Xileno
CC	Craqueo catalítico
CE	Consejo europeo
COM	Comunicación de las comunidades europeas
COV	Compuestos orgánicos volátiles
COVID-19	Enfermedad por coronavirus 2019
CTL	Carbón a líquido
DAEM	Modelo de distribución de energías de activación
DRFTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier por reflectancia difusa
DTG	Derivada termogravimétrica
EDX	Espectroscopía de rayos X de energía dispersada
EFAL	Especies AlO_4^- externas a la red
FCC	Craqueo catalítico en lecho fluidizado
GC/MS	Cromatografía de gases/espectrometría de masas
GLP	Gas licuado del petróleo
GNL	Gas natural licuado
GS	Semillas de uva
HAPs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
HDO	Hidrodesoxigenación catalítica a alta presión
HDPE	Polietileno de alta densidad
HDS	Hidrodesulfuración
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
IC	Índice cetano
ICP-OES	Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo
IM	Índice metano
IO	Índice octano
KF	Método Karl-Fischer
LDPE	Polietileno de baja densidad
LOD	Límite de detección
MAS-RMN	Resonancia magnética nuclear
MCM-41	Mobil Composition Matter número 41

LISTADO DE ACRONIMOS

MTG	Proceso de metanol a gasolina
NFU	Neumáticos fuera de uso
PC	Poder calorífico
PCI	Poder calorífico inferior (KJ/Kg)
PCS	Poder calorífico superior (KJ/Kg)
PET	Tereftalato de polietileno
PM	Peso molecular (Kg/mol)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PUR	Poliuretano
PVC	Cloruro de polivinilo
RAE	Real academia española
RSU	Residuos sólidos urbanos
TAN	Número de acidez total
TCD	Detector de conductividad térmica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
TG-MS	Termogravimetría-espectrometría de masas
TMS	Trimetilsilano
TPD	Desorción a temperatura programada
TRL	Nivel de desarrollo tecnológico
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
ZSM-5	Zeolita Socony Mobil-5 (tipo marco MFI de 5)

LISTADO DE ABREVIATURAS

A_B	Área bajo la curva en los sitios Brønsted
A_L	Área bajo la curva en los sitios Lewis
C_B	Centros ácidos Brønsted (μmol/g)
C_L	Centros ácidos Lewis (μmol/g)
D	Diámetro de la pastilla (cm)
Et CO_2	Emisiones teóricas de CO_2 (g/KWh)
G	Gas
Inf.	Inflamabilidad (% vol)
L	Líquido
Lc	Licuado
m	Masa de la pastilla (g)
RSD	Desviación estándar relativa (%)
S_{BET}	Área superficial calculada aplicando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (m^2/g)
S_{MESO}	Área de la superficie mesoporosa (m^2/g)
T_{ai}	Temperatura de autoignición (°C)
T_{eb}	Temperatura de ebullición (°C)
Tep	Toneladas equivalente de petróleo
V_{ads}	Volumen adsorbido
V_{MESO}	Volumen de mesoporos (cm^3/g)
V_{MICRO}	Volumen de microporos (cm^3/g)
ε_B	Coeficiente de extinción molar para los sitios Brønsted
ε_L	Coeficiente de extinción molar para los sitios Lewis
ρ	Densidad (Kg/m^3)
μ	Viscosidad (cSt)

INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN.

1.1 Estado del arte.

La utilización de energía es indispensable en el desarrollo social y económico de la sociedad a nivel mundial, y se asume que actualmente, ese suministro energético se obtiene de forma mayoritaria de recursos convencionales como el carbón, el petróleo, el gas natural y la energía nuclear. Debido a la progresiva y elevada demanda energética, el agotamiento de los combustibles fósiles va a ser progresivo y creciente en los próximos 30 años [1, 2], lo que llevará asociado un aumento de su precio. Además, los combustibles fósiles son los principales responsables de las emisiones de CO_2 que están provocando el calentamiento global por efecto invernadero, así como de otros muchos contaminantes que perjudican seriamente a la salud de nuestro planeta. Las desventajas que presentan las fuentes de energía no renovables o derivadas de los combustibles fósiles son:

- Contaminan.
- Su cantidad es limitada.
- Generan dependencia exterior, ya que España no es productor.
- Generan residuos.
- Utilizan para su transformación tecnologías o recursos exteriores.

Además de estas razones de gran importancia, habría que añadir que la mayor seguridad energética, el impulso de las nuevas tecnologías y una mayor conciencia medioambiental de los consumidores, deberían ser los motores que permitieran la implementación de un nuevo modelo energético más sostenible en nuestra sociedad futura [2]. Obviamente, esta sustitución debe ser progresiva, debiéndose acudir en la medida de lo posible a fuentes de energía renovables. En este sentido, la incertidumbre generada alrededor del sector energético a nivel mundial junto al rol crucial de la energía en el desarrollo de la sociedad, hacen que se estén desarrollando políticas energéticas alrededor de tres premisas: la seguridad de suministro, la preservación del medio ambiente y la competitividad económica.

Para cumplir dichas premisas de la política energética la mayoría de los países aplican principalmente dos tipos de estrategias:

- La promoción del ahorro y la mejora de la eficiencia energética.
- El fomento de las energías renovables, las cuales presentan una serie de ventajas que son:
    - Son fuentes de energía limpias.
    - Son inagotables.
    - Son propias de cada país.
    - No generan residuos a largo plazo.
    - Equilibran los desajustes interterritoriales

De este modo, los modelos energéticos nacionales están potenciando el uso de fuentes de energía renovables, hecho que se pone de manifiesto con el aumento progresivo del uso de estas a nivel mundial y nacional, como puede observarse en la **figura 1**. No obstante, la fuente de energía primaria más consumida sigue siendo el petróleo tanto a nivel mundial (con valores próximos al 33 %) como nacional (con valores próximos al 44 %). El segundo lugar dentro del mix energético mundial lo ocupa el carbón, seguido por el gas natural y ya en un cuarto lugar encontramos las renovables, siendo el último puesto para la energía nuclear (**figura 1a**). El consumo del carbón se ha mantenido durante los últimos cuatro años (próximo al 27 %), mientras que el consumo del petróleo ha sufrido una ligera tendencia descendente, que se ha ido compensando con un aumento del 5.6 % en el consumo de gas natural y de un 21.1 % en energías renovables [3–5]. En 2020 hubo una caída drástica del consumo energético mundial, un 4.5 %. Este descenso en el consumo energético se ha vinculado al confinamiento, la pausa de la actividad económica y las restricciones de movilidad derivadas de la COVID-19. Así, puede observarse una mayor caída del consumo del petróleo respecto a años anteriores (5.5 %) alcanzando un consumo de 31.2 %, pero manteniendo de igual forma la primera posición en el mix mundial. En 2020, significativamente, se empezó a hacer evidente un crecimiento importante de la participación de las fuentes de energía renovables en el mix energético mundial, alcanzando un 12.6 % [4].

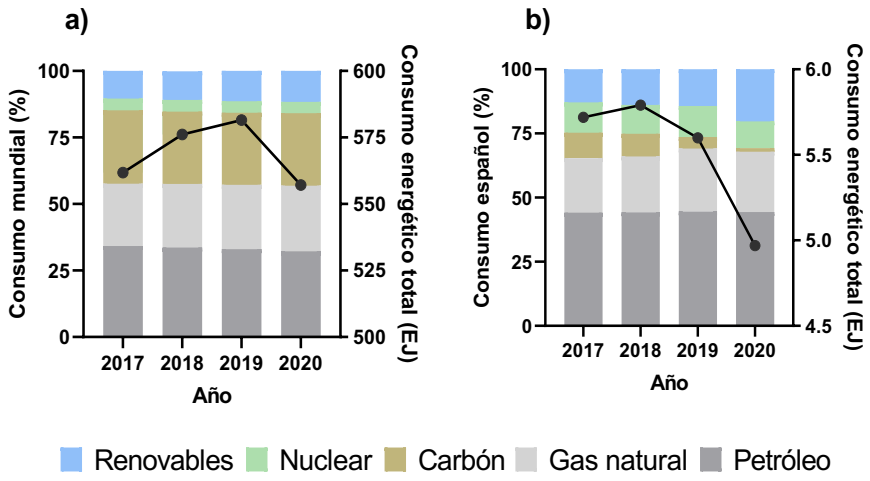

Fig. 1. Mezcla de la energía primaria desde 2017 hasta 2020 en: a) nivel mundial y b) en España.

En España, en los últimos años, se sigue la misma tendencia que a nivel mundial en cuanto al consumo energético (**figura 1b**), pero en nuestro caso la segunda posición es ocupada por el gas natural seguido de las energías renovables y la nuclear, ocupando la última posición el carbón. Esta última posición del carbón evidencia el abandono del uso de este, que en los cuatro últimos años se ha reducido un 85.9 %. Este descenso se ha visto compensado por el aumento en el consumo de gas natural de un 10.3 % y de fuentes renovables de un 57.4 % entre los últimos cuatro años. También hay que mencionar que, al igual que a nivel mundial, el consumo energético nacional disminuyó por motivos pandémicos en el año 2020.

El aumento en el uso de renovables pone de manifiesto el avance de la política energética nacional hacia un modelo más sostenible, siendo el uso de éstas clave para reducir de forma eficaz las emisiones de gases efecto invernadero (sobre todo CO_2), al contribuir en mayor medida al balance energético nacional, disminuyendo nuestra dependencia del petróleo y diversificando las fuentes de suministro por el uso de productos autóctonos.

Algunas de estas fuentes renovables ya compiten con las energías convencionales, así destacan, la energía eólica, la energía hidráulica y la energía solar térmica, el resto como la biomasa, los biocarburantes y la solar fotovoltaica aún requieren cierta promoción y desarrollo tecnológico.

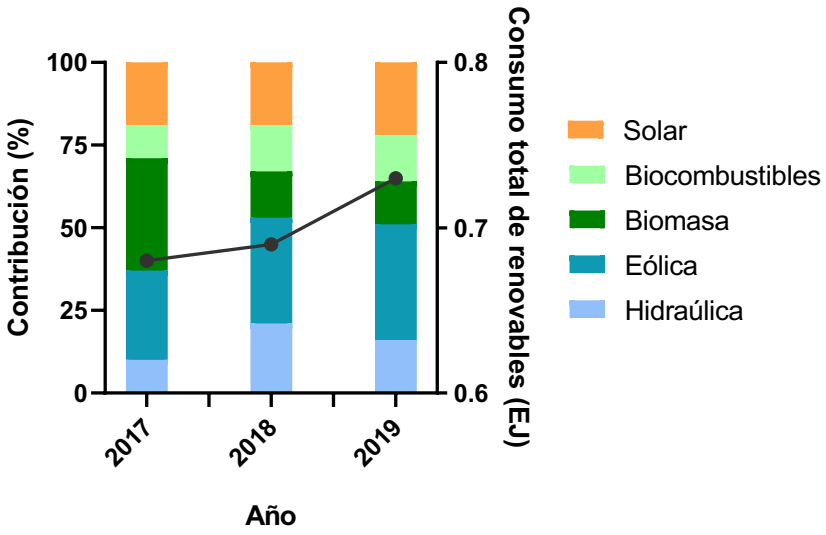

Fig. 2. Contribución de energías renovables al mix energético primario español entre 2017-2019.

La contribución en el mix energético primario de este tipo de energías renovables en España depende de las condiciones climatológicas de cada año, tal y como puede observarse en la **figura 2** para dicha contribución entre 2017 a 2019. Se puede ver que ha habido un aumento en la contribución de la energía hidráulica en nuestro país, debido a que han sido años climatológicamente e hidráulicamente positivos para su utilización [5]. Ha habido en términos generales, un aumento de energía eólica (29.6 %) y solar (15.8 %), que compensaban las fluctuaciones de la energía hidráulica, y un descenso del 58.8 % de biomasa desde 2017 hasta 2019. Esta menor contribución de biomasa no solamente se debió a una mayor producción de energía hidráulica, sino que también se asoció a la menor producción de biomasa, por lo que el autoabastecimiento de la misma disminuyó [6].

Todas estas fuentes de energía primaria son convertidas o transformadas en fuentes de energía secundaria o energía final, para ser utilizadas directamente. Las formas más habituales de consumo energético son la electricidad, el calor y el transporte. Más de la mitad del consumo energético final procede de fuentes fósiles y de la electricidad, como puede observarse en la **figura 3**. La electricidad supone alrededor del 25 % del consumo energético final, el resto de fuentes secundarias, supone alrededor de un 75 % del consumo. Entre 2017 y 2019, la evolución en el consumo de energía final no ha sufrido casi variaciones. Los productos petrolíferos

suponen un 50 % del consumo final y este porcentaje se ha incrementado ligeramente con el tiempo, lo que se ha asociado a un aumento en el consumo de combustibles de transporte. También se puede ver la tendencia descendente en el consumo final del carbón como ya se evidenciaba en el mix de energía primaria. El gas natural también ha sufrido un ligero aumento que se ha asociado a un mayor consumo en el sector industrial.

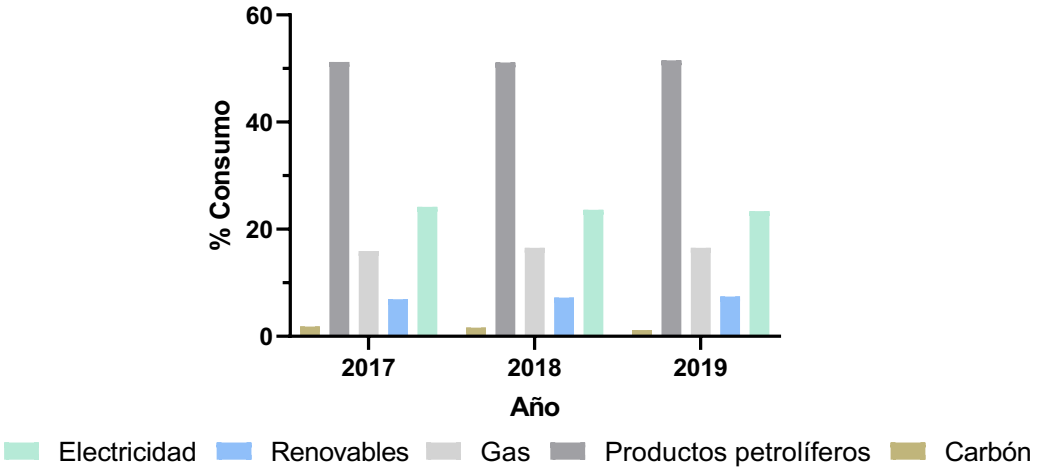

Fig. 3. Consumo de energía final por fuentes en España entre 2017-2019.

Estas enormes cantidades de presencia fósil en nuestro sistema energético indican que, en España sólo alrededor de un cuarto de la energía que se consume es la que se produce en el propio país, el resto hay que importarlo a precios elevados y que le cuestan a España cada año miles de millones de euros. Esta dependencia exterior es insostenible ya que se basa sobre todo en productos derivados del petróleo, además de que esta importación puede abocar a problemas de suministro energético y afectar a la economía del país. Este hecho se hace más patente en este año 2022 en el que se están produciendo aumentos sin precedentes en el precio de la electricidad, ya no solo derivados de la demanda con las olas de frío y calor, que producen picos difíciles de abastecer, sino también por el aumento en el precio del gas y por el impuesto de emisiones de CO_2, que obviamente tienen un mayor peso en el precio final de la electricidad cuando los combustibles fósiles deben compensar la demanda que las renovables y la nuclear no alcanzan para abastecer.

Como ya se ha mencionado, para poder reducir el consumo energético se deben optimizar recursos y mejorar la eficiencia energética. Además, hay que transformar y descarbonizar nuestro sistema energético actual haciéndolo más sostenible, de manera que se aumente el consumo de renovables (eólica, hidráulica, biocombustibles, …). En este sentido la Comisión Europea ha fijado un objetivo consistente en el desarrollo de una economía energética competitiva y eficiente utilizando recursos de bajo carbono para 2050 (CE, 2011a), esperando poder aumentar el uso de fuentes de energía renovables hasta alcanzar entre el 55-75 % del consumo final bruto de la energía.

El uso de instalaciones que transforman las fuentes renovables en energía eléctrica es un hecho en nuestro país, entre ellas encontramos, centrales de biomasa, centrales hidroeléctricas, aerogeneradores, colectores solares térmicos e instalaciones fotovoltaicas. La electricidad generada en España utilizando instalaciones basadas en fuentes renovables, ha tomado mayor importancia en los últimos años. De este modo, hay que destacar que en 2019 en España se generaron aproximadamente 97900 GWh de potencia a partir de renovables, valor que aumentó un 12.8 % en 2020, alcanzando una potencia de 110450 GWh. En 2020 la cobertura de renovables en electricidad supuso un 40 % (eólica y solar), mientras que los combustibles fósiles fueron un 28.9 %, la nuclear un 23 % y el resto de renovables un 8.1 %. En los primeros seis meses de 2021 la mitad de la electricidad generada en nuestro país fue de origen renovable, alcanzando 65563 GWh. La eólica ha supuesto durante este periodo un incremento del 23.7 % respecto a 2020 y la hidráulica ha generado para el mismo periodo 19314 GWh. Así se pone de manifiesto que las tecnologías renovables han evitado la importación de millones de toneladas de equivalente en petróleo (tep) de combustibles fósiles en los últimos años con el ahorro económico asociado y la mejora que supone a nivel medioambiental.

Como se ha venido discutiendo, el uso de renovables en la generación de electricidad ya es un hecho, pero aun así hay que mejorar ciertos aspectos como son:

- Desarrollo de interconexiones internacionales.
- Mejora en la generación, distribución y almacenaje.
- Desarrollo de herramientas de predicción de posibles fluctuaciones.
- Adaptaciones tecnológicas de los generadores.

Por otro lado, se ha mencionado que la energía térmica es otro modo de consumo energético. En este caso el uso de energías renovables térmicas (biomasa, biogás, geotermia o solar térmica) también constituye otra vía para evitar la importación y el gasto económico que suponen el uso de combustibles fósiles (gas natural, gasóleo para calefacción y gases licuados de petróleo). En nuestro país la biomasa es la fuente de energía renovable más consumida en el sector térmico cubriendo demandas anuales próximas al 90 % del total, seguida de la solar térmica (7.4 %), biogás (1.3 %) y geotermia (0.4 %).

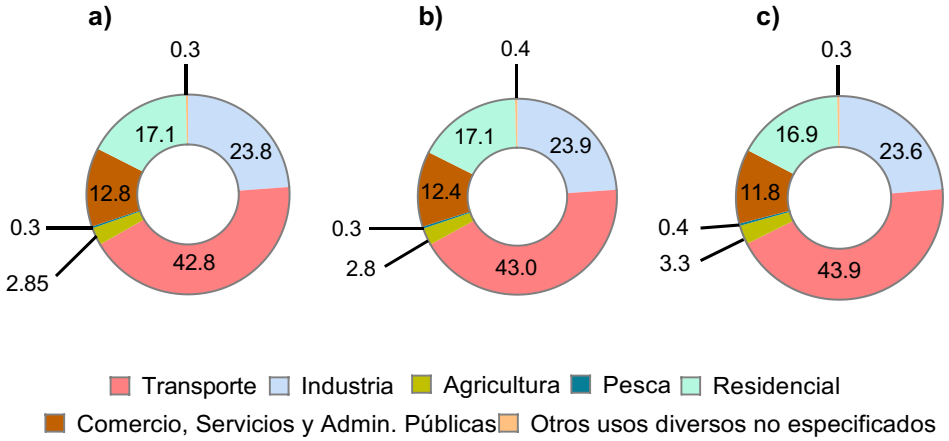

Fig. 4. Consumo de energía final (%) por sectores en España entre: a) 2017, b) 2018 y c) 2019.

En cuanto a la demanda de energía final por sectores, el transporte es el sector de mayor consumo energético (40-45 %) como puede verse en la **figura 4**. Esta demanda creciente de consumo de energía en el transporte deriva de una mayor movilidad de pasajeros y mercancías, sobre todo en el transporte por carretera (turismos y camiones), alcanzando prácticamente el 60 % del consumo total. También el aumento en el porcentaje de transporte lleva asociado el problema medioambiental de emisiones contaminantes.

El transporte consume diferentes combustibles según se utilicen desplazamientos por carretera, ferrocarril, aviación y navegación. Así, el 94 % del consumo en el transporte por carretera procede de productos derivados del petróleo. Los combustibles derivados del petróleo más utilizados son: el gasóleo, la gasolina y el queroseno. En España en los primeros seis meses de 2021, se han consumido alrededor de 2518 Kt de gasóleo, 576 Kt de fuel oil, 541 Kt de gasolinas, 427 Kt de queroseno y 112 Kt de GLP. En

la **figura 5** puede observarse que el gasóleo ha alcanzado hasta julio de 2021 el 68 % del consumo, seguido por el fuel oil (13 %), la gasolina (10.9 %), el queroseno (5 %), el GLP (3.2 %) y en menor medida el biodiésel (0.03 %) [7].

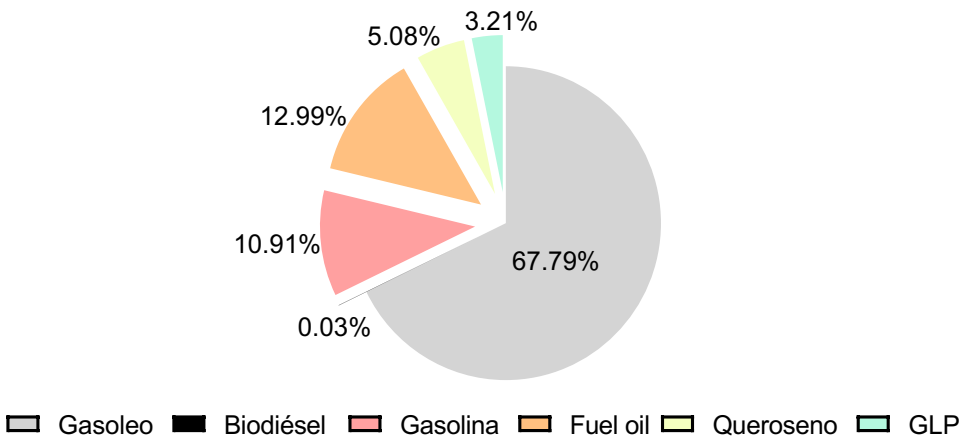

Fig. 5. Consumo por tipo de carburante en el transporte en España hasta junio de 2021.

En el caso del transporte, aun se hace difícil poder usar una energía sostenible que permita sustituir a los derivados del petróleo (gasóleo, gasolina y queroseno) en las actuales condiciones de uso, es decir, combustibles baratos y de alta calidad para su uso en motores y que se puedan almacenar de manera estable a temperatura y presión atmosférica. No obstante, las mejoras que se plantean para el modelo energético asociado al transporte se basan en diferentes actuaciones, que son:

- Cambio en el modo de uso: pasar de transporte motorizado a medios más sostenibles como caminar, usar la bicicleta y transporte colectivo, sobre todo en áreas urbanas y metropolitanas.
- Cambio a un uso racional de los medios de transporte: conducción más eficiente, gestión eficiente de la flota y promoción de viajes compartidos o diseño de vehículos que consuman menos carburante.
- Desarrollo de nuevos sistemas de propulsión (hidrógeno y electricidad).
- Desarrollo de combustibles alternativos (biocombustibles, gas natural, GLP).

Todas estas mejoras se han establecido y regulado en diferentes normativas europeas y nacionales, para paliar las emisiones y disminuir la dependencia energética de los combustibles fósiles. Estas normativas relativas a la mejora en el transporte y la tendencia hacia una mayor empleabilidad de la bioenergía son [8–12]:

- El Plan de Acción Europeo de la Biomasa (COM (2005) 628 final), hacia una política energética, integrada y coherente, y responde de forma especial a la necesidad de promover las fuentes de energía renovables. En él se señalan tres sectores en los que el recurso a la biomasa debería ser prioritario: la producción de calor, la producción de electricidad y los transportes.
- La Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, con el objetivo obligatorio para cada Estado Miembro de alcanzar una cuota mínima de un 20 % de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía para 2020. También, se concretaba un objetivo para el sector del transporte, obligando a cada Estado Miembro a obtener una cuota mínima del 10 % de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final de energía para todos los tipos de transporte en 2020.
- La Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, en relación con las especificaciones de la gasolina, el diésel y el gasóleo. Se introduce un mecanismo para controlar y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.
- La Directiva 2009/73/CE sobre normas comunes para el mercado interior de gas natural (y derogando la Directiva 2003/55/CE), es clara en las obligaciones de los Estados miembros de permitir un acceso no discriminatorio a la red de tuberías de gas natural al biogás y al gas obtenido a partir de la biomasa.
- El Real Decreto 1597/2011, de 4 de noviembre, por el que se regulan los criterios de sostenibilidad de los biocombustibles y bio-líquidos. El Sistema Nacional de Verificación de la Sostenibilidad establece la definición de biocombustible como “combustible líquido o gaseoso utilizado para el transporte, producido a partir de la biomasa” y los criterios de sostenibilidad que deben cumplir estos, es decir, reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y protección de tierras de elevado valor en cuanto a biodiversidad o tierras con elevadas reservas de carbono.

- En 2015 se publicó la Directiva 2015/1513 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 9 de septiembre de 2015, relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo, y al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables.
- La propuesta de la Comisión Europea de noviembre de 2016 de una Directiva revisada sobre energías renovables (COM (2016) 767 final) que incluye criterios de sostenibilidad actualizados para biocombustibles utilizados en el transporte y bio-líquidos, combustibles sólidos y gaseosos de biomasa utilizados para calor y energía.
- La UE está adoptando medidas para aumentar el uso de biocombustibles avanzados en todo tipo de transporte. En 2017 se publicó la Comunicación de la Comisión COM (2017) 652 para potenciar un mayor uso de los combustibles alternativos. Es un Plan de acción sobre la infraestructura para los combustibles alternativos.
- La Directiva (UE) 2018/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo de 11 de diciembre de 2018 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, eleva el objetivo obligatorio de energía procedente de fuentes renovables hasta un 32 % en el consumo final bruto de energía y hasta un 14 % en el consumo final de energía para todos los tipos de transporte, ambos en el horizonte temporal a 2030. En este sentido, adquieren especial relevancia los biocombustibles.

Respecto al uso del gas natural en el transporte, este tiene ciertas ventajas como son: el menor coste del combustible, de los equipos y su mantenimiento, la mayor eficiencia y la menor cantidad de emisiones contaminantes. Significativamente, el gas natural puede usarse en motores de combustión interna Otto (gasolina) con ligeras modificaciones. No obstante, las emisiones netas de gases efecto invernadero en estos vehículos no están claras comparadas con el diésel, ya que las menores emisiones de CO_2 por combustión del gas se compensan con las fugas del metano. Su almacenaje en el transporte es difícil por su baja densidad. Para ser un sustituto de los combustibles fósiles tendría que desligarse del precio del petróleo y todavía tiene que alcanzar un mayor desarrollo tecnológico.

Otros candidatos que se están postulando para sustituir a los derivados del petróleo en el transporte son la electricidad mediante el empleo de baterías, el hidrógeno mediante el uso de pilas de combustible, los carburantes sintéticos, y los biocarburantes o biocombustibles.

Los vehículos eléctricos obtienen su energía de las pilas de combustible, de baterías o de la red eléctrica. Ya está establecida esa tecnología en los ferrocarriles y se ha demostrado su alta eficiencia, su disminución en los costes y la nula emisión de gases. En cuanto al uso de las baterías, si bien su uso se está haciendo cada vez más popular, sus prestaciones están limitadas por su baja capacidad de almacenamiento energético en relación con su tamaño y su peso. Esto hace que solo sean realmente una solución en vehículos que realicen trayectos de poca distancia, ya que todavía no existe una red de carga rápida que pueda permitir una movilidad tal y como la conocemos hasta el momento con los vehículos basados en combustibles fósiles. Además, conviene mencionar que se trata de una tecnología con un mayor coste inicial y un menor tiempo de vida. Pese a estos inconvenientes, parece ser la tecnología por la que está apostando el mercado. Por otro lado, las pilas de combustible generan electricidad a partir de hidrógeno. El hidrógeno, considerado como un vector energético, no está libre en la naturaleza por lo que, la energía necesaria para su obtención sería mayor que la energía que produciría. En cuanto a su consumo frente a los fósiles presenta ciertas ventajas: no emite gases efecto invernadero, no contamina y se usa eficientemente en pilas de combustible. Sin embargo, su tecnología todavía está en proceso de estudio y sería necesario reducir su coste, aumentar su vida útil y escala en el uso, así como su accesibilidad final por el usuario.

Los combustibles sintéticos derivan del gas natural licuado (en plantas gas-to-liquid (GLP)), del carbón (coal-to-liquid (CTL)) o incluso de la biomasa. El uso de combustibles sintéticos no implicaría modificaciones de los actuales motores, ni de las infraestructuras de distribución. Las tecnologías que emplean son ampliamente conocidas para poder implementarlas a corto plazo [13]. El GLP y el CTL requieren fuentes de carbono fósil, lo que supondría continuar con las emisiones de CO_2 a la atmósfera, por lo que se hace necesario para su desarrollo el estudio de tecnologías más eficientes que además incorporen la captura del CO_2. En ambos casos se trata de un

proceso indirecto, en el que tanto el carbón como el gas natural o la biomasa pasan por una etapa intermedia donde reaccionan con vapor de agua a alta temperatura para reformarse en gas de síntesis (syngas = CO + H_2). Este syngas se transforma a hidrocarburos líquidos principalmente por dos rutas [13]:

- Fischer-Tropsch: el gas reacciona a presiones y temperaturas elevadas en presencia de un catalizador sólido (Fe, Co), es decir una hidrogenación catalítica de CO, en la que se obtiene un amplio abanico de hidrocarburos lineales de diferentes pesos moleculares. Estos hidrocarburos son de bajo octanaje, por lo que posteriormente deben ser convertidos en hidrocarburos ramificados mediante isomerización. Así los nuevos hidrocarburos son combustibles de muy buena calidad análogos a los producidos en las refinerías, pero con la ventaja de que apenas poseen contenido en azufre y, en el caso del diésel, con un buen índice de cetano.
- Proceso de metanol a gasolina (MTG): el gas de síntesis se transforma en metanol para posteriormente producir gasolina. Concretamente, el metanol se transforma en olefinas que posteriormente sobre un catalizador zeolítico se convierten en hidrocarburos con 5 o más carbonos (rango de la gasolina) y aromáticos. Una posibilidad interesante desde un punto de vista medioambiental, aunque en vías de desarrollo por su alto coste para la producción de metanol, podría consistir en la hidrogenación catalítica del CO_2 capturado en los gases emitidos por centrales térmicas o incluso de la atmósfera. Este proceso se llevaría a cabo mediante un catalizador basado en un óxido de Cu y Zn y además requeriría del uso de energía renovable para obtener hidrógeno a partir de la disociación electrolítica del agua.

En los últimos años los combustibles derivados directamente de la biomasa (biocombustibles), también se están estudiando como una alternativa verde a los combustibles de origen fósil en el transporte. Los dos más importantes y consumidos a nivel mundial son: el bioetanol y el biodiésel. Con ellos se reducen las emisiones de contaminantes y gases efecto invernadero. Además, son una energía renovable y limpia, y se pueden utilizar las actuales infraestructuras, se reduce el uso del petróleo y otras fuentes no renovables, se reduce la desertización y la erosión, producen empleo y se reducen las importaciones de combustibles, aumentando la competitividad con otros países y disminuyendo costes públicos. Pero hay que tener en cuenta que para su

obtención el proceso industrial es más caro y menos desarrollado que los modelos actuales, por lo que su comercialización a corto plazo está siendo difícil.

Se denomina bioetanol al etanol obtenido mediante la fermentación de materia vegetal (remolacha, caña de azúcar, trigo, maíz, cebada o cualquier tipo de residuo vegetal). Su empleo en motores de combustión interna se realiza de dos formas, bien mezclado con gasolina en diferentes proporciones (25 % de alcohol + 75 % de gasolina que es el más común), bien puro (95 % de etanol) en vehículos adaptados. En España existen varias plantas de fabricación de bioetanol, con una capacidad total de producción instalada de alrededor de 330.000 Tm.

El biodiésel normalmente se compone de éster metílico o alquílico de ácidos grasos. Se suele usar en motores de compresión mezclado en diferentes proporciones. En su síntesis se obtienen ésteres metílicos y glicerina como subproductos en una proporción que varía en función de la composición química del aceite de partida. La reacción requiere el empleo de un catalizador básico, como hidróxido o metóxido de potasio, que una vez finalizada la reacción hay que neutralizar y separar de la mezcla resultante. Este biocombustible puede utilizarse solo o bien mezclado en proporciones variables con gasóleo convencional. En coches se suele usar el 5 % de biodiésel, pero en autobuses se puede alcanzar la cifra del 30 %. Si los motores están modificados se puede alcanzar la cantidad del 100 %.

En la **tabla 1** se resumen las propiedades fisicoquímicas del biogás, los biocombustibles y el hidrógeno, comparadas con las de los derivados del petróleo o de fuentes no renovables.

Tabla 1. Comparación de las propiedades fisicoquímicas de los combustibles fósiles y los derivados de fuentes renovables.

PROPIEDADES	COMBUSTIBLES FÓSILES					COMBUSTIBLES DERIVADOS DE RENOVABLES			
	Gasolina	Gasoil	Gas natural	GLP		Biocombustibles		Biogás	Hidrógeno
				Propano	Butano	Biodiésel	Etanol		
Motor /modificación	Otto/-	Diésel/-	Otto/si	Otto/si	Otto/si	Diésel/no	Otto/si	Otto/si	Otto/si
Composición	$C_{7,18}H_{13,1}O_{0,1}$	$C_{13,15}H_{24,6}$	CH_4 + otros	C_3H_8	C_4H_{10}	$C_{18,7}H_{34,9}O_2$	C_2H_6O	$CH_4 + CO_2$ + otros	H_2
PM (Kg/mol)	0.0992	0.1824	0.016	0.044	0.058	0.291	0.046	0.0264	0.002
Estado	L	L	Lc G	Lc G	Lc G	L	L	G	Lc G
PCI (MJ/Kg)	43.53	42.69	48-71	46.38	45.71	37.7	26.8	15.33	119.88
ρ (Kg/m³)	705-770	840-890	450 0.69	510 2.02	580 2.68	875-900	794	1.23	70.8 0.089
IM	25-40	-	85	32	52	-	70	133.3	0
IO	90-100	-	130	95	108	-	120	162.53	73
IC	-	40-60	-	-	-	47-56	-	-	-
μ a 40 °C (cSt)	-	3.2	-	-	-	3.5-4.5	-	-	-
T_{ai} (°C)	500	200-400	560-580	480	420	> 100	423.8	700	570
T_{eb} (°C)	30-205	180-370	-162	-42	-6.2	-	78.3	-	-252.7
Inf. (% vol)	1-7.6	0.7-5	4.5-15.1	2.37-9.50	1.83-8.42	-	4.3-19	-	4.0-75.0
E_f CO_2 (g/KWh)	271.87	270.74	174.27	233.17	239	272.97	257.4	189.11	0

En resumen, es indudable la necesidad de realizar un cambio en el modelo energético y de movilidad de la sociedad. Cambio que necesitará del desarrollo de nuevas tecnologías y el aprovechamiento sostenible de recursos renovables, entre las que el uso y aprovechamiento de la biomasa (o residuos) como fuente de energía renovable para la producción de biocombustibles, debe jugar un papel fundamental, tal y como se muestra a continuación.

1.2 Biomasa.

La biomasa según la RAE se define como "Materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía". La Directiva (UE) 2018/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 11 de diciembre de 2018, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, define la biomasa como "la fracción biodegradable de los productos, residuos y desechos de origen biológico procedentes de actividades agrarias, incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal, de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos, incluidos los residuos industriales y municipales de origen biológico".

La biomasa como fuente de energía se lleva utilizando desde hace millones de años. Podríamos decir que la generación cero de combustibles sería el uso de la biomasa como leña, paja, rastrojos de cultivos, estiércol y carbón vegetal. La biomasa empezó a ser procesada a finales del siglo XIX para producir combustibles. Si bien fue a finales del siglo XX cuando se empezó a utilizar como recurso energético, siendo desde entonces su crecimiento, desarrollo y expansión dependientes del proceso de globalización a nivel mundial. Pero el verdadero boom para el nacimiento de los primeros mercados actuales de biocombustibles fue la primera crisis petrolífera de 1973 [14], cuando el petróleo se encareció enormemente, y afectó a todos los países del mundo, principalmente a aquellos países sin reservas petrolíferas o que no producían suficiente de este recurso energético, entre los que se incluía España.

Como se ha mencionado anteriormente, el aumento progresivo de la demanda de energía conlleva una creciente demanda de combustibles y, por tanto, una disminución de los recursos fósiles. En consecuencia, en las últimas décadas, se están buscando alternativas para generar combustibles a partir de fuentes renovables y que tengan menor impacto en el medioambiente (menos emisiones de gases efecto invernadero) que los combustibles fósiles [15]. Debido a esta búsqueda de energía más limpia y menos contaminante, la biomasa, emerge como una de las fuentes de energía renovable más atractiva, ya que los residuos forestales y agrícolas se producen en cantidades suficientemente grandes en todo el mundo, y su elevado contenido energético es gestionado sin los problemas que tienen otras fuentes renovables como el sol y el viento, que dependen de las condiciones meteorológicas para su explotación. Además, el uso de esta fuente de energía renovable puede favorecer la independencia energética de los países no productores de petróleo como España. En particular, el uso de la biomasa lignocelulósica residual resulta interesante porque puede utilizarse como materia prima a nivel local y regional, proporcionando así un mercado potencial para los subproductos de los cultivos agrícolas, generando empleo y contribuyendo también a la gestión sostenible de los bosques. Por último, desde el punto de vista medioambiental y, en comparación con los combustibles fósiles, el uso de la biomasa lignocelulósica supone una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, debido a su carácter casi neutro en emisiones de CO_2 [16]. En este sentido, se ha venido desarrollando diferentes generaciones de combustibles a partir de biomasa de diferente origen (biocombustibles). Estás son [17, 18]:

- **Primera generación:** son combustibles obtenidos a partir de materias primas agrícolas. Este tipo de combustibles se obtenían por métodos más limpios que los combustibles fósiles, pero generaban problemas socio-económicos, ya que se destinaban terrenos y alimentos a la producción de la materia prima necesaria para producirlos, por lo que el precio de estos alimentos aumentó. Los biocombustibles se producen utilizando tecnologías convencionales como la fermentación, la transesterificación y la digestión anaerobia. Se obtiene principalmente, etanol, metanol, n-butanol, biodiésel y biogás. Su procesamiento es fácil y tiene baja emisión de gases efecto invernadero. Su uso y producción están en fase de aplicación avanzada, aunque habría que reducir costes de producción, optimizar el

balance energético, mejorar los rendimientos energéticos de los motores de combustión e incrementar su porcentaje en la mezcla con los combustibles fósiles.

- **Segunda generación:** son combustibles obtenidos a partir de residuos o materias primas agrícolas no destinadas al uso alimentario. En este sentido se habla de la biomasa lignocelulósica procedente de residuos agrícolas y forestales. Su producción es más compleja que para los de primera generación, destacando la sacarificación-fermentación, la pirólisis y la gasificación, eventualmente, junto a un proceso Fischer-Tropsch. Se obtiene etanol, metanol, gas de síntesis, biodiésel, 2,5-dimetilfurano (DMF), bio-aceites o combustibles líquidos sintéticos. Hoy por hoy su producción se limita a plantas experimentales, innovadoras y de menor capacidad que las empleadas con los de primera generación. El desarrollo de las tecnologías de producción abarataría los costes que todavía son poco competitivos económicamente. Además, se emiten más gases de efecto invernadero que en los procesos usados con combustibles de primera generación.
- **Tercera generación:** son los obtenidos a partir de materias vegetales no alimenticias de crecimiento rápido y con una alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos, por lo que se les denomina "cultivos energéticos". Entre estos vegetales están los pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido, y las algas verdes y verde-azules. Los procesos de obtención de biocombustibles se encuentran en fase de desarrollo, sin embargo, se ha logrado producir biodiésel y etanol a nivel planta piloto. Presentan la ventaja de fijar el CO_2 de forma rápida, pero siguen necesitando terrenos para su cultivo, excepto en el caso de las algas, que por otro lado, pueden llevar a procesos de eutrofización de las aguas.
- **Cuarta generación:** son biocombustibles producidos a partir de bacterias genéticamente modificadas, que utilizan fuentes de carbono o CO_2 como alimento. En esta generación de combustibles es la bacteria la que realiza toda la producción del biocombustible. Esta generación de biocombustibles es teórica, en ella se ve la posible ruta de síntesis del etanol a partir de CO_2, sin embargo, depende totalmente de la información genética de una bacteria artificial y puede tener limitaciones termodinámicas importantes. El proceso de producción combina métodos termodinámicos con tecnologías de captación y almacenamiento de carbono, reduciendo las emisiones de gases efecto invernadero.

Ante esta situación, este trabajo se ha centrado en el uso de biomasa lignocelulósica residual debido a que es el tipo de biomasa que presenta mayor potencial para su incorporación al mercado energético actual en un corto plazo de tiempo. La biomasa lignocelulósica se compone de: celulosa, hemicelulosa, lignina, extractivos y materia mineral, cuyo porcentaje variará según el tipo de biomasa residual. En la **figura 6** puede visualizarse de manera esquemática los principales componentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa, lignina), cuyas principales características y contribución al peso total son [16, 17, 19, 20]:

- 10-40 % en peso de hemicelulosa. Es aleatoria y de composición heterogénea. Está compuesta por varias pentosas, hexosas y ácidos urónicos como unidades básicas.
- 25-50 % en peso de celulosa. Polisacárido lineal, unido fuertemente por un enlace β-1,4-glucósido, pero también por fuerzas Van der Waals y puentes de hidrógeno. Los grupos OH se enlazan por puentes de hidrógeno.
- 15-40 % en peso de lignina. Es el segundo compuesto orgánico más abundante de la naturaleza. Es insoluble en agua, ópticamente inerte, complejo aromático y biopolímero amorfo de propil-fenol. Constituida por tres componentes básicos alcohólicos que son el p-hidroxifenilo, guayacil y siringil, que se unen por enlaces C-O y C-C, a proporciones variables que dependen de la unidad lignocelulósica. Es crucial en la reticulación de la celulosa y hemicelulosa dando rigidez a la estructura 3D de las paredes celulares. Almacena el 40 % de la energía de la biomasa lignocelulósica.

Además de los componentes básicos de la biomasa también se puede encontrar en su composición [17]:

- 0-15 % en peso de extractivos: materiales estructurales que se pueden extraer por solventes (agua, etanol, acetona, benceno y tolueno) como compuestos tipo ácidos grasos, azúcares simples, ceras y esteroles.
- 1-25 % en peso de minerales inorgánicos: residuo inorgánico resultante de la combustión completa de la biomasa, que comprende principalmente Na, K, Ca, Mg, Si y Fe.

La relación de los componentes orgánico/inorgánico varía con los tipos de biomasa, el ambiente de crecimiento y tiempo de cosecha.

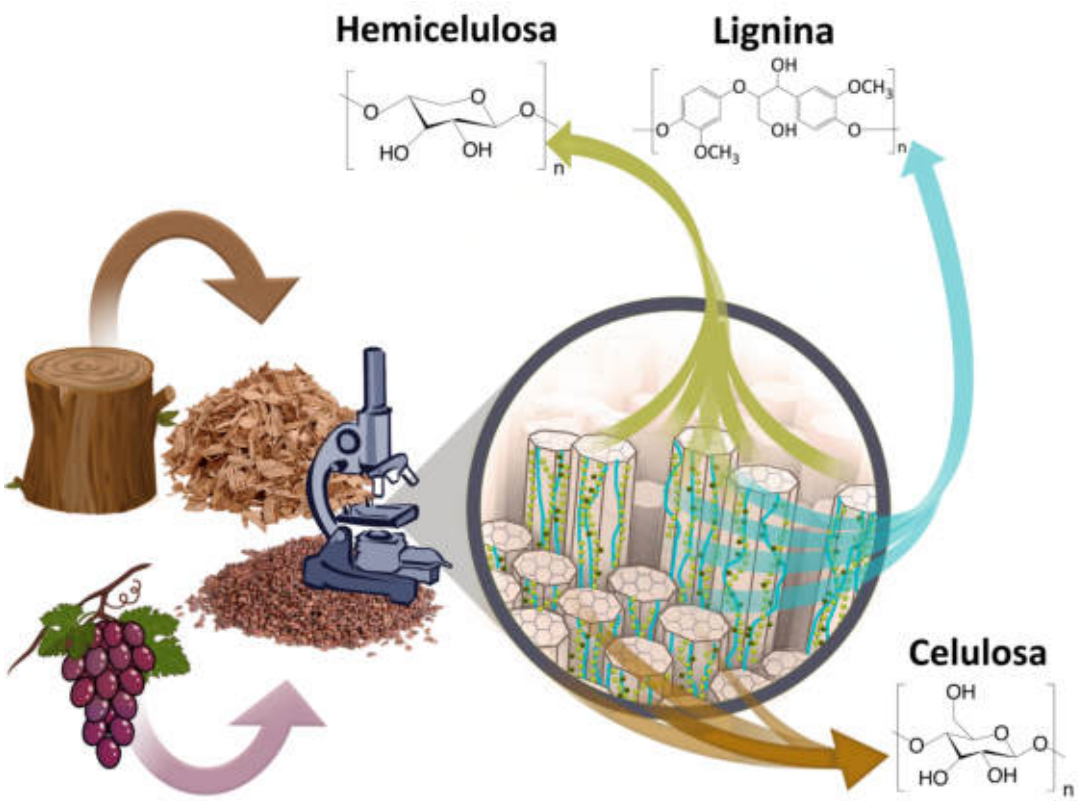

Fig. 6. Principales componentes de la biomasa lignocelulósica.

1.3 Tipos de procesado de la biomasa lignocelulósica.

La biomasa es una fuente de energía renovable que debe hacerse hueco entre las otras fuentes de energía renovable como son: solar, eólica, … Se puede obtener energía de la biomasa por diferentes tecnologías ya existentes, todas ellas dependientes de la materia prima (tipo y cantidad), la energía necesaria para su conversión, y las necesidades económicas y legales. Estas tecnologías se resumen en [20, 21]:

- **Físicas:** Se modifican las propiedades del material aplicando energía mecánica, separación y limpieza, densificación, molienda y extracción. Con ellas se obtienen diferentes compuestos (como almidón, celulosa, hemicelulosa, lignina, proteínas, ...) que permiten producir diferentes bioproductos (productos químicos, piensos, …) y biocombustibles (astillas, pellets, biocarburantes).
- **Bioquímicos**: donde la biomasa lignocelulósica se hidroliza para eliminar la lignina y convertir la celulosa y hemicelulosa en azúcares más simples, que posteriormente se fermentan para dar bioetanol. Se obtienen rendimientos muy bajos de productos.

- **Termoquímicos**: se transforma la biomasa a través de cambios de temperatura. Hay diferentes tipos de procesos termoquímicos que permiten producir calor, electricidad o biocombustibles:
    - **Pirólisis**: degradación térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno, obteniéndose tres productos: sólido, líquido y gas, que pueden utilizarse directamente como combustibles para la producción de calor y/o electricidad.
    - **Gasificación**: degradación térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno, a temperaturas superiores a la de pirólisis, obteniéndose gas de síntesis, constituido principalmente por CO, CO_2, CH_4 e H_2.
    - **Combustión**: degradación térmica de la biomasa en atmósfera oxidante, obteniéndose cenizas, CO_2 y H_2O. Se utiliza principalmente para la obtención de calor y/o electricidad.
    - **Licuefacción**: degradación térmica de biomasa a temperatura baja y elevada presión, obteniéndose hidrocarburos líquidos que pueden utilizarse como biocombustibles.

De todos ellos me gustaría destacar los procesos termoquímicos por la alta relevancia que están alcanzando en los últimos años y, entre ellos, la pirólisis, ya que representa la oportunidad de obtener biocombustibles (líquidos, sólidos y gaseosos) o incluso productos químicos de calidad razonable a partir de una fuente renovable. Además, se ha demostrado que este proceso puede llegar a ser más respetuoso con el medioambiente [16, 22].

En particular, la pirólisis de biomasa lignocelulósica está recibiendo un renovado interés en los últimos años, ya que tiene potencial para proporcionar una opción viable de transformar una gran variedad de residuos de biomasa, como los urbanos, agrícolas o forestales, en productos de valor añadido de forma rentable y descentralizada [17, 23, 24]. Es muy interesante en este tipo de tecnología la posibilidad de utilizar unidades de producción a pequeña escala, capaces de densificar eficazmente unas pocas toneladas de biomasa al día, lo que podría reducir los altos costes asociados a la manipulación y al transporte de la biomasa hasta la biorrefinería o el usuario final, debido a su baja densidad energética y su baja concentración espacial.

En un proceso de pirólisis, la biomasa se trata en una atmósfera no oxidante, normalmente a temperaturas entre 400 °C y 700 °C [25, 26]. Como resultado, se obtienen tres fracciones: una fracción sólida también llamada carbón vegetal (biochar o char); una fracción gaseosa (gases no condensables) y una fracción líquida también llamada bio-aceite (bio-oil) [16, 27, 28]. Los rendimientos de los productos finales del proceso de pirólisis dependerán del tipo de materia prima utilizada, del diseño del proceso y de las condiciones operacionales.

Así, según estas condiciones de operación se distinguen tres tipos de pirólisis diferentes [29]:

- **Pirólisis lenta o *slow pyrolysis***: cuando se pretende obtener como producto mayoritario el residuo sólido (char). En este caso se obtienen rendimientos bajos de líquido (entre 30-35 % en peso). En esta tecnología la temperatura de reacción se fija entre 400-700 °C, la velocidad de calentamiento entre 0.1-1 °C/s y se utilizan largos tiempos de residencia de los gases (>30 min).
- **Pirólisis rápida o *fast pyrolysis***: cuando se pretende obtener como producto mayoritario el líquido. En este caso las condiciones experimentales varían respecto a la pirólisis lenta, es decir, la temperatura de reacción varía entre 400-650 °C, la rampa de calentamiento es de aproximadamente 100 °C/s y el tiempo de residencia de los gases <2 s. Se produce un calentamiento rápido y posterior enfriamiento rápido que hace que condense la fracción liquida sin que se produzcan reacciones secundarias, que puedan afectar negativamente al rendimiento de líquido. Se alcanzan rendimientos a líquido próximos al 50 % en peso.
- **Pirólisis ultra-rápida o *flash pyrolysis***: Es una vía prometedora para la obtención de bio-aceites, ya que se obtienen rendimientos superiores, incluso cercanos al 70 % en peso. Este tipo de pirólisis tiene lugar en el mismo rango de temperaturas que las anteriores, si bien se utilizan rampas de temperatura muy elevadas (1000 °C/s) y tiempos de residencia de los gases muy cortos <0.5 s.

En cada tipo de pirólisis se utilizan diferentes tamaños de partícula de la materia alimentada, que son, entre 5-50 mm, entre 2-5 mm y <2 mm, para la pirólisis lenta, rápida y ultra-rápida, respectivamente, característica importante que también influye en los costes asociados al proceso.

En la **figura 7** podemos observar un esquema general del mecanismo del proceso de pirólisis. Este mecanismo engloba diferentes reacciones endotérmicas y exotérmicas de los principales componentes estructurales de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina)[15, 19].

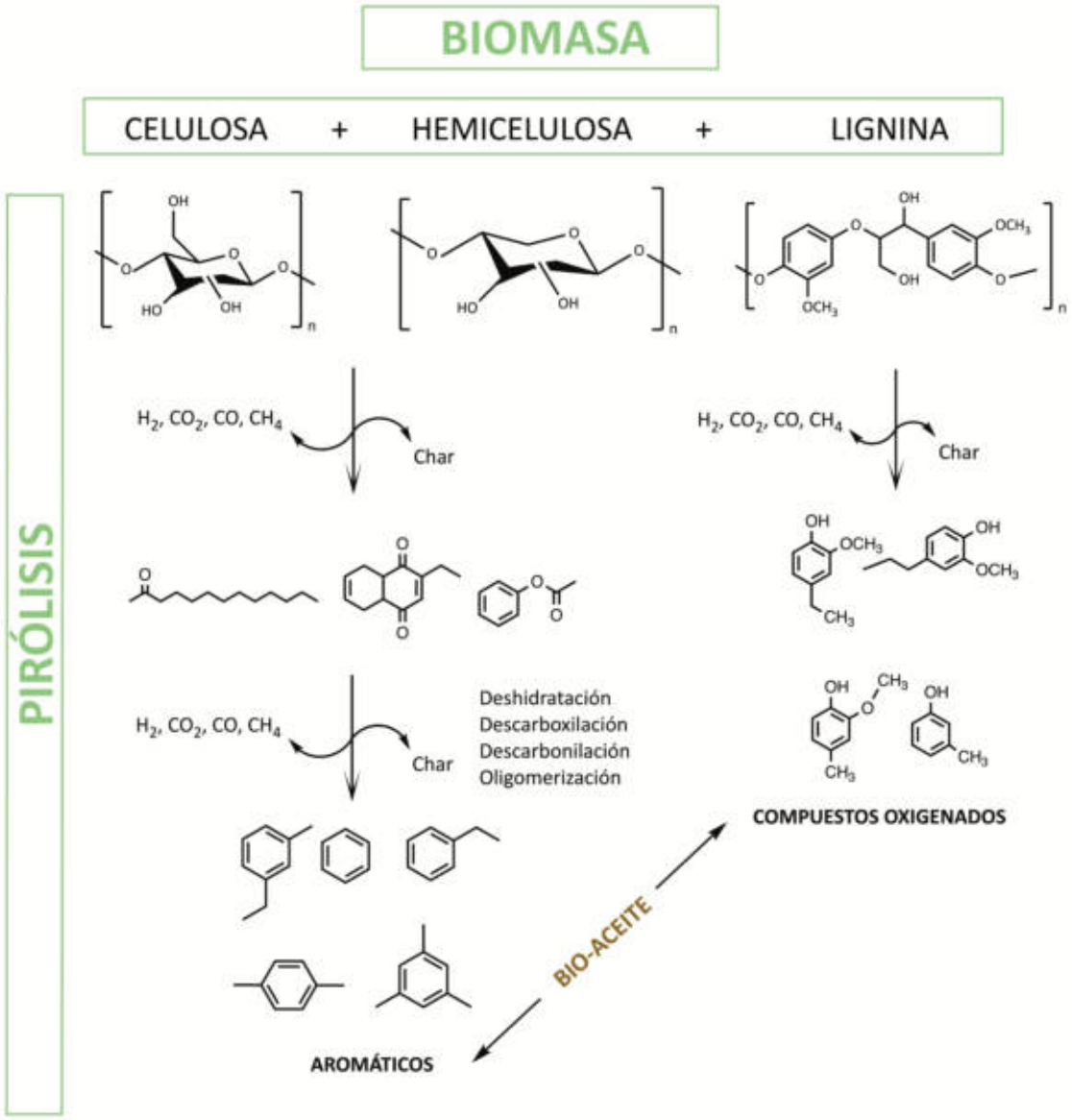

Fig. 7. Esquema general del mecanismo del proceso de pirólisis de biomasa.

Estas reacciones involucran la rotura de enlaces químicos dentro de los polímeros que componen la biomasa, liberando volátiles y dando lugar a reacciones de reorganización dentro de la matriz del residuo (mecanismos primarios). Después de formarse, algunos volátiles son inestables y pueden sufrir conversiones adicionales (mecanismos secundarios). Dentro de los mecanismos primarios tenemos [20]:

- **Formación de char**: se favorece por reacciones de reordenamiento molecular, liberando agua y gas no condensable. Se obtiene un producto con estructura policíclica aromática.
- **Despolimerización**: rotura de enlaces entre los monómeros y posterior estabilización de los nuevos extremos de la cadena polimérica. Son moléculas condensables que suelen aparecer en la fracción líquida.
- **Fragmentación**: rotura de enlaces covalentes presentes en la estructura, resultando un gas no condensable y diversos compuestos orgánicos de cadena corta condensables a temperatura ambiente.

Los mecanismos secundarios se basan en el craqueo y la recombinación [20]. El **craqueo** supone la rotura de enlaces químicos dentro de los compuestos volátiles dando lugar a moléculas de bajo peso molecular. La **recombinación** se basa en la combinación de volátiles que da lugar a moléculas de mayor peso molecular, que en ocasiones no son volátiles a la temperatura de reacción.

El desarrollo de esta tecnología ha puesto de manifiesto que las variables fundamentales del proceso de pirólisis que afectan al rendimiento y a la calidad de los productos son:

- **Tipo, composición y propiedades fisicoquímicas de la biomasa**: la pirólisis de los diferentes componentes de la biomasa da lugar a la producción de distintos tipos de productos, por lo que este parámetro es de gran importancia. La alta diversidad en los componentes de la biomasa dependiendo del tipo utilizado, hacen que la estandarización del proceso y de los productos se dificulte en gran medida. De forma general, la celulosa contribuye principalmente a la producción de líquido tras su pirólisis debido a su descomposición en carbohidratos y agua. La hemicelulosa, tiene menor rendimiento a líquido que la celulosa, favoreciendo la producción de char y gas en condiciones de pirólisis. La pirólisis de la lignina da lugar fundamentalmente a la producción de char y líquido, el cual está formado mayoritariamente por compuestos fenólicos. Los extractivos generan líquido y gas principalmente [19]. Finalmente, las cenizas se concentran principalmente en el char después del proceso de pirólisis. Hay que tener en cuenta que la composición de las cenizas puede afectar significativamente al proceso de pirólisis y a la distribución de los productos, dado

que esta materia inorgánica puede actuar como catalizador de craqueo, reduciendo el rendimiento a líquido [30]

En cuanto a las propiedades fisicoquímicas de la biomasa, la materia volátil es la fracción que se libera como compuestos orgánicos condensables y no condensables en condiciones de pirólisis. La humedad está asociada a la presencia de agua ligada física y químicamente. La cantidad de humedad es un parámetro que debe ser controlado, ya que está estrechamente relacionado con la cantidad final de esta en el bio-aceite (valores inferiores al 10 % en peso se consideran habitualmente aceptables para los procesos de pirólisis) [31]. Por lo tanto, las unidades de secado deben integrarse en las instalaciones de pirólisis, lo que aumenta las necesidades energéticas del proceso completo. Por último, el carbono fijo es la materia orgánica que queda después de que la humedad y la materia volátil de la biomasa se hayan desvolatilizado [32], convirtiéndose en el componente predominante del producto sólido, junto a las cenizas.

El tamaño, forma y orientación de las partículas de biomasa también afecta a los productos finales. Por ello, partículas grandes generan gradientes de temperatura mayores y tiempos de residencia suficientemente largos de los volátiles como para permitir reacciones secundarias, que favorecen la formación de char. Las partículas de forma esférica producen menores rendimientos de char, necesitando menores tiempos de conversión que las de forma de losa o cilíndricas [21], ya que la biomasa conduce muy poco el calor y requiere la existencia de gradientes de temperatura entre las partículas para así aumentar la transferencia de calor [33].

- **Temperatura de reacción**: se trata de un parámetro importante y se ha observado que el rendimiento a líquido se maximiza entre 400-550 °C, dependiendo del tipo de biomasa [33], [34]. De forma general se observa que, a temperaturas superiores a 600 °C, si bien se favorece una mayor conversión de la biomasa, también se promueven las reacciones secundarias de recombinación y craqueo, por lo que aumenta la producción de gas y char con la correspondiente reducción en el rendimiento del bio-aceite. El empleo de temperaturas superiores a 700 °C no se recomienda en este tipo de procesos ya que junto a un menor rendimiento a líquidos, aumenta significativamente el contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en el bio-aceite, debido a que se promueven reacciones

secundarias de descarbonilación y deshidratación de los volátiles, empeorando la calidad de los condensados [27].

- **Tiempo residencia vapores**: es el tiempo medio de permanencia de una molécula de volátil en el reactor. Los tiempos de residencia que favorecen la formación de líquido son < 2 s. Tiempos mayores favorecen las reacciones secundarias de recombinación y craqueo, aumentando la formación de char y gas [16].
- **Rampa de temperatura**: directamente relacionada con el tiempo que tarda la biomasa en llegar a la temperatura de reacción. Este es el parámetro que diferencia más claramente el tipo de proceso de pirólisis utilizado (lenta, rápida o flash). Velocidades elevadas favorecen la despolimerización de la biomasa, disminuyendo el tiempo de residencia de volátiles en el interior de la partícula. De esta forma, se evitan reacciones secundarias de craqueo de los gases condensables, reduciendo la producción de gas y aumentando la de líquido [20].
- **Tipo de reactor**: los principales reactores empleados en el proceso de pirólisis son: lecho fijo, lecho fluidizado, lecho circulante, lecho burbujeante, "spouted bed", ablativo, conos rotatorios, ciclónicos, tornillo sin fin y microondas. Los reactores de **lecho fijo** [35] son los pirolizadores más antiguos. Se les suministra calor para realizar el proceso a través de una fuente externa o por combustión parcial de la biomasa. El producto sólido permanece en el reactor tras el proceso de pirólisis y los productos gaseosos son arrastrados a la salida del reactor por un gas portador. Simple, fiable y probado para la combustión, se requieren tamaños de partícula relativamente uniformes y con contenido de finos bajo para evitar problemas de arrastre. Trabajan con elevada conversión de carbono, elevados tiempos de residencia de sólidos, baja velocidad de gas y bajo arrastre de cenizas. Los reactores de **lecho fluidizado** [35] se llevan utilizando décadas en la industria de procesos químicos y del petróleo. Este tipo de reactor es el más popular en la pirólisis flash, debido a su buen transporte térmico que favorece una rápida transferencia de calor, buen control de la reacción, bajo tiempo de residencia de los gases y elevada superficie de contacto entre el fluido y el sólido por unidad de volumen del lecho. El tiempo de residencia del sólido y el vapor se controla con el flujo fluidizante. En estos reactores, el vapor se enfría rápidamente con un sistema de condensación, dando lugar a un bio-aceite de alta calidad y con un rendimiento hasta un 70 % en peso de

biomasa en base seca. Sin embargo, se requieren partículas de biomasa de pequeño tamaño para una alta transferencia de calor, lo que hace necesario un pretratamiento adicional que contribuye significativamente a los costes totales de operación. Además, la elevada velocidad relativa entre el fluido y el sólido favorecen reacciones de arrastre de partículas sólidas que son recogidas junto a la fracción líquida. Existen diferentes tipos: burbujeante y circulante. En el lecho fluidizado burbujeante [35] la operación y la construcción es más simple. Los tiempos de residencia de los gases oscilan entre 0.5-2 s y el tamaño de la partícula se recomienda que sea menor a 2-3 mm. En este sistema hay que tener en cuenta que el lecho de char puede actuar como catalizador de las reacciones de craqueo de los gases producidos, por lo que se debe retirar y así maximizar el rendimiento al producto líquido. Por otro lado, el lecho fluidizado circulante [35] es similar al burbujeante en cuanto a las características, excepto en que los tiempos de residencia son menores para el char y los vapores. Utilizan una elevada velocidad de gas por lo que puede encontrarse una mayor cantidad de char en el bio-aceite por arrastre. Pese a que se obtienen elevados rendimientos, la hidrodinámica es mucho más compleja por lo que su operación en instalaciones sencillas se dificulta. Los reactores **"Spouted bed"** [36] son una modificación de los reactores de lecho fluidizado, en los que el gas se introduce por una boquilla algo por encima del lecho. Las partículas se fluidizan en una región por encima de la tobera, mientras que, en la parte inferior los sólidos circulan por el tubo. Se suele usar este tipo de reactores cuando no se consiguen regiones homogéneas y estables de flujo, como en el caso de partículas no esféricas y sistemas con polidispersión o de dispersión fina, por lo que es apropiado cuando se usan partículas grandes, gruesas y de tamaño no uniforme. Presentan tasas de transferencia de calor y masa elevadas, y los sólidos se mezclan bien. Tiene un excelente rendimiento para la pirólisis flash de biomasa con alimentación continua. Los reactores **ablativos** [35] consiguen la transferencia térmica a través de una capa fundida en la superficie caliente del reactor y el proceso se realiza en ausencia de gas fluidizante. Se presiona la biomasa contra la pared del reactor mecánicamente, el material es derretido y el aceite residual se evapora. No requiere excesiva molienda y permite tamaños de partícula mayores que en otros reactores (> 20 mm). Es más complejo por su mecánica y posee menos economía de

escala que otros reactores. El escalado es una función lineal de la transferencia térmica por ser un sistema de superficie controlada. Hay varios tipos: vortex y disco giratorio. En los de tipo vortex, la biomasa es arrastrada por un gas inerte caliente (vapor o N_2) y entra en el reactor tangencialmente. La biomasa es forzada por una fuerza centrífuga a deslizarse por la pared del reactor a elevada velocidad. Se obtienen rendimientos de líquido de hasta el 65 % en peso. Los del tipo disco giratorio, operan bajo presión y transfieren el calor desde la superficie caliente. La biomasa se ablanda y vaporiza con el disco giratorio. Depende del área superficial, no requiere gas inerte y el equipamiento es menor. Los reactores de **cono rotatorio**, producen la transferencia de calor por la mezcla intensa de biomasa y partículas de un material inerte caliente (arena) mediante una mezcla mecánica [35]. Ambos materiales se introducen por la base del cono y por fuerza centrífuga ascienden hacia la boca del cono, se desbordan y los vapores de pirólisis se dirigen al condensador. El char y la arena van a un combustor donde la arena se calienta antes de ser introducida otra vez en la base del cono con biomasa fresca. Es un sistema más complejo que los anteriores, pero se obtienen elevados rendimientos de bio-aceite. Una ventaja de su diseño es, que es posible realizar una mezcla intensa sin necesidad de utilizar un gas portador inerte, y el tamaño del equipo necesario aguas abajo es mínimo. Los reactores **ciclónicos** [37], son sistemas ciclónicos con un filtro integrado de gas caliente. La biomasa y un portador de calor se introducen en el ciclón y son transportados por vapores reciclados del proceso. Por fuerza centrífuga, las partículas se mueven hacia abajo a la periferia del ciclón, al bajar la biomasa se seca, se calienta y se desvolatiliza. Los tiempos de residencia del gas en el reactor son de 0.5-1 s por lo que son apropiados para realizar una pirólisis flash. Los vapores van rápidamente al centro del ciclón y salen por el filtro rotatorio. El gas y el char pueden utilizarse para calentar el portador de calor y el gas. Es compacto y de bajo coste y permite obtener rendimientos de líquido alrededor del 70 % en peso. En este sistema, se integra el reactor y la unidad de filtrado de partículas del bio-aceite, lo que permite reducir costes. El proceso tiene lugar en pocos segundos a unos 500 °C y a presión atmosférica. En los reactores de **tornillo sin fin o Auger** [35], la biomasa se mueve a través de un tubo caliente, libre de oxígeno por medio de un tornillo. Trabaja a temperaturas entre 400-700 °C que permiten la desvolatilización de la

biomasa. Tienen un diseño simple, que permite su funcionamiento con bajos flujos de gas, y muestran una alta reproducibilidad y estabilidad [19, 35, 38]. Un factor que limita la ampliación del uso de los reactores de Auger es la transferencia de calor debido al uso de calefacción externa. Sin embargo, las tasas de calentamiento pueden mejorarse significativamente utilizando materiales portadores de calor entre los que se han utilizado arena, bolas de acero inoxidable o incluso minerales baratos con propiedades catalíticas, como ilmenita, sepiolita, bentonita, atapulgita, calcita y dolomita [39, 40]. El tiempo de residencia de los sólidos se controla mediante las revoluciones del tornillo, mientras que el tiempo de residencia de los gases depende en gran medida del grado de llenado del reactor, que a su vez depende de la cantidad de sólido alimentado (biomasa y portador de calor), el caudal de gas inerte, las revoluciones del tornillo y la geometría del reactor. Finalmente, los reactores de **microondas** [35] transfieren la energía por interacción de moléculas o átomos usando un lecho calentado por microondas, el cual se abastece de electricidad. Es rápido y ha demostrado ser eficaz para recuperar productos químicos útiles de la biomasa, ya que tienen una trasferencia de calor eficiente. Además, el control exponencial del calentamiento y la actividad química mejorada reducen la formación de especies indeseables.

Pese a todas estas alternativas existentes, es necesario mencionar que la gran mayoría de los estudios realizados con estos sistemas está limitada al estudio en escala laboratorio, bajo condiciones de operación ideales y utilizando pequeñas cantidades de biomasa, siendo muy limitados los estudios en escalas relevantes. No obstante, me gustaría concluir este apartado diciendo que son los reactores de lecho fluidizado y de tornillo sin fin los que están despertando un mayor interés para su potencial aplicación comercial, debido a su mayor robustez y control de la operación [25].

Para preparar la biomasa y mejorar la eficiencia del proceso de pirólisis, se han planteado diferentes pretratamientos a la biomasa que tienen una influencia directa en las propiedades de los productos. Estos procesos deberían ser optimizados cuidadosamente, ya que esta nueva etapa requiere costes adicionales. Hay cinco categorías de pretratamientos [16]:

- Físicos

- Térmicos
- Químicos
- Biológicos
- Combinaciones de los anteriores

Los físicos se basan sobre todo en la molienda o trituración para reducir el tamaño de las partículas y así promover la transferencia de masa y calor durante el proceso y, reducir de este modo la formación de char y el craqueo de vapores. Otro método físico es la extrusión generando pellets para aumentar así la densidad energética y disminuir el contenido de humedad. Además, los métodos físicos facilitan la alimentación en el reactor [16].

Los métodos térmicos se basan en el secado para eliminar la humedad y mejorar la densidad energética. Además, del propio proceso de secado para la eliminación de la humedad a temperaturas del orden de los 120 °C, también se encuentra la torrefacción (200-300 °C), que permite eliminar totalmente el contenido de agua y reducir parcialmente el contenido de oxígeno en la biomasa. Dentro de estos métodos también encontramos la explosión de vapor, que consiste en exponer a la biomasa a vapor saturado entre 1.5-5 MPa y 150-260 °C durante 5 min en un recipiente cerrado, seguido de una rápida despresurización que provoca la explosión de la biomasa. Se rompen los enlaces de los carbohidratos y se alteran las propiedades físicas de la lignocelulosa. También encontramos otros métodos no convencionales dentro de los térmicos, como es el ultrasonidos, que mejora la digestión anaeróbica [16].

Los métodos químicos consisten en digerir o lavar la biomasa de forma oxidativa con agua oxigenada, diferentes tipos de ácidos (los más usados son HNO_3, HCl, H_2SO_4) o diferentes tipos de bases (las más usadas son NaOH, $Ca(OH)_2$, KOH, NH_3). El método oxidativo con una suspensión de peróxido de hidrógeno en agua degrada parcialmente la hemicelulosa y elimina la lignina. Con los ácidos concentrados, la lignina y la hemicelulosa se solubilizan, y con los ácidos diluidos, la lignina se redistribuye. Por otro lado, también se puede conseguir la rotura de la estructura de la lignina con el tratamiento con bases [16]. Finalmente, con el tratamiento con ácidos también se pretende eliminar la materia mineral de biomasa, ya que puede aportar metales a los

bio-aceites en el proceso de pirólisis, afectando a sus posibles aplicaciones, así como acelerar su envejecimiento. Estos métodos también se utilizan para eliminar la posible presencia de metales alcalinos o alcalinotérreos que pueden promover reacciones secundarias que favorezcan la formación de char, ya que dichos metales pueden actuar como catalizadores durante la reacción de pirólisis.

Los métodos biológicos son más lentos que los anteriores, requieren un menor consumo energético y son más respetuosos con el medio ambiente. Se suelen usar para favorecer el proceso de formación de biogás. Suelen usarse hongos o enzimas ya que favorecen el almacenamiento y conservación de la biomasa. Los hongos o enzimas degradan la lignina y la celulosa, y en menor medida la hemicelulosa. Suelen realizarse a temperatura ambiente durante varias semanas [16].

1.4 Productos de la pirólisis.

Como se ha mencionado en el apartado **1.2** de esta tesis, los productos resultantes del proceso de pirólisis son tres: sólido o char, líquido o bio-aceite y gas no condensable. A continuación, mostraré las principales características y aplicaciones de estos productos:

1.4.1 Biochar.

El sólido o char (carbón vegetal) se obtiene por descomposición directa de la biomasa [16] y se compone principalmente de carbono (53-96 % en peso) y cenizas, como resultado de la fracción mineral presente en la biomasa inicial. El biochar presenta poderes caloríficos con rangos entre 20-36 MJ/Kg y con rendimientos en el proceso de pirólisis entre 30-90 % en peso. Como se ha mencionado anteriormente, la composición del char y su rendimiento, dependerán del origen y, por tanto, de la composición de la biomasa y de las condiciones de reacción. Así, por ejemplo, biomasas ricas en lignina, producirán una mayor cantidad de char durante la pirólisis. El tamaño de partícula utilizado también es un factor que influye. Así, partículas grandes favorecen la formación de char a partir de las reacciones secundarias de los vapores. El efecto de la velocidad de calentamiento y la temperatura de pirólisis también influyen en su rendimiento, si son elevadas disminuyen el rendimiento de sólido, lo que se explica con una mayor descomposición primaria de la biomasa a temperatura más alta y una menor cantidad

de reacciones secundarias. Por lo que, para una alta producción de char, debe seleccionarse una baja temperatura y velocidad de calentamiento [41].

Hoy en día el char presenta numerosos usos conocidos. Se trata de un material poroso con unas características químicas específicas, que lo hacen atractivo para ser utilizado en diferentes aplicaciones medioambientales, principalmente tras un proceso de activación en el que se puede obtener carbones activados con diferentes propiedades fisicoquímicas. Estos materiales han demostrado tener una gran eficiencia para el tratamiento de aguas residuales o contaminadas, haciendo de filtro para retener metales pesados o contaminantes químicos, así como, para reducir la emisión de gases en las chimeneas industriales. En otro sector totalmente diferente como es el ganadero se utiliza para reducir olores y para el tratamiento de los estiércoles [42]. En los últimos años ha tomado más interés la aplicación directa de este material sin proceso de activación para la mejora de la calidad del suelo de cultivos. En primer lugar, el uso de char en suelos puede modificar su pH ocasionando cambios que mejoren su manejo. Además, puede aumentar la disponibilidad de nutrientes, mejorar la capacidad de intercambio catiónico de su estructura y aumentar su porosidad, favoreciendo el hábitat microbiano y aumentando la actividad biológica de los suelos de cultivo [43]. Obviamente, el char puede utilizarse como combustible, ya sea para la producción de electricidad o para la generación de energía térmica, por ejemplo, en procesos de gasificación y pirólisis para autoabastecer el proceso [44]. Debido a su menor contenido en S y N, tiene la ventaja de que su combustión produce menores emisiones de SO_x y NO_x comparadas con las producidas por los carbones minerales convencionales.

1.4.2 Gas no condensable.

El gas no condensable o biogás se compone principalmente de CO, CO_2, H_2 y CH_4, y cantidades mucho menores de hidrocarburos ligeros tales como, el etano, etileno, propano, propileno y diferentes butanos, así como, amoniaco [45, 46]. El poder calorífico [15, 47] es inferior al de otros combustibles gaseosos como puede observarse en la **tabla 2**.

Tabla 2. Poder calorífico superior e inferior de diferentes combustibles gaseosos.

COMBUSTIBLES GASEOSOS	PCS (MJ/Kg)	PCI (MJ/Kg)
Gas pirolítico (biogás)	24.2	21.3
Gas natural licuado (GNL)	52.2	49.4
H_2	141.7	121
CH_4	55.5	50.1
Etano	51.9	47.8
Propano	50.3	46.3
Butano	49.5	45.7
Gas natural refinería	50.9	46.8
Gas ciudad	28.0	26.0

Fuente: Resolución de la Secretaría de Estado de Energía del 27 de diciembre de 2013.

El gas de pirólisis puede utilizarse, previo exhaustivo tratamiento de limpieza, bien para ser quemado directamente y aportar energía térmica al proceso, o bien para ser utilizado en motores de combustión interna o turbinas de gas para generar electricidad. En la práctica, su aplicación se reduce básicamente a satisfacer los requerimientos energéticos del proceso de pirólisis (térmicamente por la combustión del gas para calentar el reactor compensando la demanda energética) [16].

1.4.3 Bio-aceite.

El bio-aceite es el producto de pirólisis más valioso. Es un líquido de color ámbar oscuro (**figura 8**), corrosivo y constituido por compuestos orgánicos polares (aproximadamente 70-80 % en peso) y agua (aproximadamente entre 15-30 % en peso). Su composición química es muy compleja ya que se compone de una mezcla de más de 400 compuestos, que incluyen: ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, especies aromáticas, carbohidratos poliméricos y compuestos derivados de la lignina. Este producto presenta una serie de cualidades que son [16, 19]:

- No inflamable, no destilable, de volatilidad limitada.
- Térmicamente no estable
- Poder calorífico entre 15-20 MJ/Kg generalmente inferior a la mitad del de los combustibles fósiles (~ 40 MJ/Kg).
- Elevada densidad, en el rango de 1.15-1.25 Kg/m^3.
- Inestable y envejece con el tiempo durante el almacenamiento, de manera que aumenta su viscosidad y disminuye su volatilidad.

- Ácido (pH 2.5-3.5). Esta acidez lo hace corrosivo y acelera su degradación (aumento de la viscosidad) por reacciones de polimerización y oligomerización, lo que provoca dificultades durante el almacenamiento y el transporte.
- Puede contener sólidos en forma de partículas finas de carbón y cenizas (en el rango de 0.1-1 % en peso).
- Elevado contenido de oxígeno (35-40 % en peso).
- Elevada viscosidad.
- Inmiscible en los hidrocarburos fósiles.

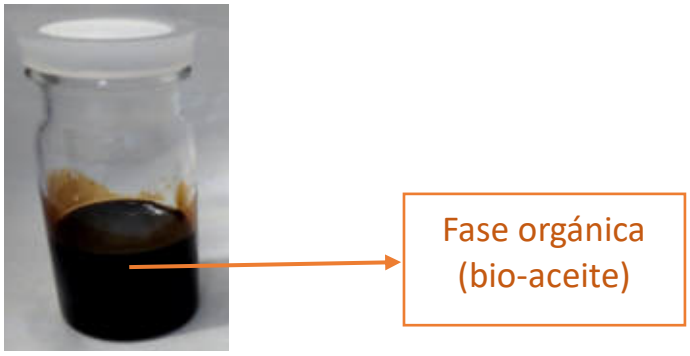

Fig. 8. Bio-aceite.

Este combustible derivado de biomasa presenta una alta acidez, baja estabilidad, elevado contenido de oxígeno y elevada viscosidad, que hacen que su transporte y almacenaje resulte difícil. Estas propiedades del bio-aceite también dan lugar a varios problemas importantes durante su uso como combustible en equipos estándar construidos para la combustión de combustibles derivados del petróleo, como calderas, motores y turbinas de gas [48]. En concreto, la escasa volatilidad, la alta viscosidad, la tendencia a la coquización y la elevada corrosividad son, probablemente, los problemas más significativos que han limitado hasta ahora sus aplicaciones a nivel comercial. Además, el uso de diferentes materias primas, de distintos tipos de reactores, así como de variados sistemas de recuperación, hace que se den diferencias apreciables en las propiedades físicas y químicas del bio-aceite y, por lo tanto, en su comportamiento durante la combustión. Esta falta de estandarización en la calidad de los aceites dificulta aún más su aplicación a gran escala [48]. Todos estos problemas, hacen que los bio-aceites no puedan ser considerados actualmente como un vector energético de carácter renovable. Sin embargo, en comparación con los combustibles tradicionales de biomasa

(generación cero y primera generación de biocombustibles), el bio-aceite de segunda generación presenta una oportunidad mucho mejor para la producción sostenible de energía, ya que se dispone de una mayor variedad de materias primas que no son utilizadas para alimentación y además, pueden frenar la deforestación; no requieren el uso de agroquímicos para su producción; pueden ser derivados de la biomasa procedente de desechos industriales o de consumo humano, y a largo plazo, pueden abaratar los costes de producción además de disminuir las emisiones de gases efecto invernadero. Por estos motivos se están realizando esfuerzos en la investigación y el desarrollo de la producción y aplicación del bio-aceite para la generación de calor y para la generación de electricidad, así como su uso como combustible para el transporte [48].

Actualmente, cabe destacar que la aplicación de los bio-aceites se limita básicamente a la sustitución de los combustibles pesados en calderas u hornos (estáticos) [48–51] donde el bio-aceite tiene varias ventajas en cuanto a su uso como combustible ya que presenta unas menores emisiones de CO_2, NO_x y SO_x. Otras posibles aplicaciones todavía no demostradas a nivel comercial podrían ser la utilización del bio-aceite en motores o turbinas. Por un lado, los motores diésel ofrecen una alta eficiencia (hasta el 45%) en la generación de energía y también pueden adaptarse al proceso de producción combinada de calor y electricidad. Los motores de velocidad media y baja son conocidos por su flexibilidad de combustible y pueden funcionar con combustibles de baja calidad como los bio-aceites [48]. Concretamente, en la combustión en motores diésel, aunque el bio-aceite presenta ciertas limitaciones como son, la dificultad de ignición (resultante de su bajo poder calorífico y su elevado contenido en agua), la corrosividad (acidez) y la coquización (compuestos térmicamente inestables) [48], parece posible llegar a superar estos problemas con el uso de mejores materiales para los sistemas de inyección. Por otro lado, se podría plantear utilizar el bio-aceite en turbinas de gas. Estas turbinas se utilizan en diferentes aplicaciones, destacando, el accionamiento de generadores de energía eléctrica y el suministro de energía a las aeronaves. Aunque en la actualidad la mayoría de las turbinas de gas funcionan con destilados de petróleo o combustibles gaseosos, podrían ser diseñadas para poder quemar cualquier tipo combustible [48]. Es decir, las turbinas de gas podrían ser modificadas o rediseñadas para acomodar algunas de las propiedades inusuales de los

aceites de pirólisis de biomasa. Estas modificaciones deberían realizarse teniendo en cuenta los efectos de las propiedades físicas y químicas de los bio-aceites sobre la atomización, la eficiencia de la combustión, la formación de hollín y las emisiones de gases y partículas. Como en el caso de los inyectores de motores diésel, también son muy importantes las cuestiones de compatibilidad de los bio-aceites con los materiales utilizados en los sistemas de manejo del combustible (corrosión) y en los rotores (erosión, corrosión alcalina en caliente) [48].

El bio-aceite también puede utilizarse para la producción de productos químicos que se usan en la industria química y en la vida cotidiana y que actualmente se producen mayoritariamente a partir de combustibles fósiles. Debido a que estos productos presentan precios elevados, su producción y separación a partir de bio-aceite, utilizando métodos de separación como la destilación y la extracción con solventes [49], puede ser competitiva. De hecho, el 5 % de la producción total de bio-aceite se usa para fabricar productos químicos [31]. Por ejemplo, la fase acuosa del bio-aceite es rica en ácidos orgánicos como el acético, que se puede utilizar como biocida para controlar las plagas de hongos [49]. También se está estudiando la producción de plásticos biodegradables, ya que el bio-aceite puede fraccionarse en diferentes productos químicos como etanol, xilosa, ácido acético, etileno, fenoles, estireno, etc., algunos de los cuales podrían considerarse monómeros de los citados plásticos.

Además de las aplicaciones aquí mencionadas existen otras como, ser utilizado como materia prima para la producción de hidrógeno, de materiales carbonosos, de aglutinante, de electrodos o como ligante en el asfalto debido a su característica renovable y a su bajo contenido en azufre (casi nulo) y en nitrógeno (0.5 % en peso), entre otras aplicaciones diversas [49].

No obstante, si bien existen grandes expectativas respecto al futuro uso de los bio-aceites como biocombustibles, todavía hay muchos retos que superar antes de que pueda aplicarse a gran escala como sustitutivo de los combustibles convencionales, entre ellos [48]:

- El coste del bio-aceite, que es entre un 10-100 % superior al del combustible fósil.

- La disponibilidad del material sigue siendo un problema, y hay suministros limitados para las pruebas.
- La falta de normas para el uso y la distribución del bio-aceite y su calidad impiden un uso más amplio.
- Se requiere un trabajo considerable para caracterizar y estandarizar estos líquidos y desarrollar una gama más amplia de aplicaciones energéticas.
- La incompatibilidad del bio-aceite con los combustibles convencionales y, por lo tanto, la necesidad de sistemas de manipulación de combustible específicos.
- Los usuarios no están familiarizados con el bio-aceite.
- Los problemas de salud y seguridad ambiental deben ser estudiados y corregidos.
- La pirólisis como tecnología no goza de una buena imagen.

Si bien todos estos problemas son de gran importancia, es obvio que el problema más importante que dificulta la incorporación inmediata al mercado de los aceites de pirólisis de biomasa es, que no son miscibles con los combustibles convencionales. Esto hace que sea absolutamente necesario desarrollar procesos de mejora que permitan incorporar un pequeño porcentaje de los mismos con los combustibles convencionales, tal y como se hace actualmente con el biodiésel o el bioetanol con el diésel y la gasolina, respectivamente. Su uso como combustible “drop-in” sería muy ventajoso porque no requeriría una costosa adaptación de las instalaciones actuales, y supondría un primer paso hacia la implantación de un nuevo modelo de movilidad basado en biocombustibles.

1.5 Mejora del bio-aceite.

La baja calidad que presenta el bio-aceite como combustible y todos los problemas negativos asociados a su uso, han llevado a la conclusión de que la calidad del bio-aceite debe mejorarse mediante diferentes estrategias antes de que pueda utilizarse eficazmente como combustible para el transporte. Por este motivo, en las últimas décadas se han postulado varias estrategias prometedoras para mejorar las propiedades del bio-aceite. Estas estrategias de mejora [15] se basan generalmente en tratamientos físicos (como la filtración de los vapores calientes, la extracción con disolventes y la formación de una emulsión) y en tratamientos químicos (como la esterificación, la

pirólisis catalítica, la copirólisis, y el coprocesamiento del bio-aceite en instalaciones de craqueo catalítico (FCC)), siendo estos últimos tratamientos los más extendidos.

1.5.1 Mejoras físicas del bio-aceite.

La filtración de vapores en caliente es uno de los métodos físicos más comunes para la mejora del bio-aceite, en el que los vapores se filtran antes de su condensación, bien en tamices cerámicos o metálicos [52]. De este modo, se puede eliminar una cantidad considerable de partículas, presentando una eficiencia en la separación mayor que con los separadores de ciclón convencionales [53]. Además, la extracción con disolventes es otro método de mejora física. En este proceso, el bio-aceite se trata con disolventes polares como el metanol para alterar su viscosidad y mejorar su estabilidad en el almacenamiento. Con este método también se pueden extraer sustancias químicas valiosas, lo que supone una ventaja económica de este método de mejora [54].

Otra tecnología física para mejorar el bio-aceite es producir una emulsión con otros tipos de combustible, como el gasóleo o el biodiésel, con la ayuda de tensioactivos como agentes emulsionantes. De este modo, se puede obtener una emulsión estable que presenta propiedades mejoradas para su utilización como combustible en comparación con el bio-aceite original [15, 55, 56], reduciendo la viscosidad, la corrosividad y el contenido de agua y simultáneamente, aumentando su poder calorífico [57, 58]. Como desventajas de este método habría que mencionar el elevado coste de los tensioactivos y el elevado consumo energético del proceso [59].

1.5.2 Mejoras químicas del bio-aceite.

En general, los métodos de mejora química (catalítica) pueden dividirse en dos grupos [60, 61]: i) *ex situ* (los producidos después del proceso de pirólisis, donde no hay contacto directo entre la biomasa y el catalizador), e ii) *in situ* (los producidos durante el propio proceso de pirólisis, donde la biomasa y los catalizadores y/o materias alimentadas conjuntamente están en contacto directo). Ambas estrategias pueden adaptarse a los sistemas de pirólisis existentes [33, 61–63].

1.5.2.1 Estrategias *ex-situ*.

Dentro de las estrategias *ex-situ*, destacan la esterificación, la hidrodesoxigenación a alta presión (HDO) [28, 64] y el craqueo catalítico (CC) [28, 64].

La esterificación catalítica permite mejorar el bio-aceite transformando los ácidos orgánicos en sus correspondientes ésteres. En los últimos años, el uso de catalizadores ácidos sólidos para convertir ácidos orgánicos como el ácido fórmico, el ácido propanoico y el ácido acético en ésteres se ha incrementado notablemente. El bio-aceite resultante tras la esterificación mejora sus propiedades como combustible [65]. Sin embargo, la separación de los alcoholes utilizados en la esterificación es uno de los problemas asociados a este método.

La HDO también se ha evaluado como una vía para obtener combustibles de alta calidad y a un precio equivalente a los actuales combustibles. La HDO es un proceso complicado que requiere un equipo complejo, un catalizador de alto rendimiento e H_2 a presión. Esta ruta conduce a la desoxigenación parcial del bio-aceite mediante la eliminación de moléculas de agua y CO_2 [30]. Los catalizadores utilizados para el proceso son los tradicionales de hidrodesulfuración (HDS) como Co-MoS_2/Al_2O_3, o catalizadores basados en metales nobles soportados, como por ejemplo Pd sobre materiales carbonosos. Sin embargo, existe el importante problema de que los tiempos de vida del catalizador no superan las 200 h [66] ya que, se produce un bloqueo de los sitios activos debido a la deposición de carbono. No obstante, se está desarrollando una gran investigación en este proceso que pueda conducir en el futuro al desarrollo de materiales y procesos de alta eficiencia [67–69]. En este sentido, el desarrollo de catalizadores, la comprensión de los mecanismos de formación de coque, la determinación de la cinética de mejora de los aceites, la elucidación del mecanismo por el que el azufre actúa como fuente de desactivación, la utilización de menores presiones de trabajo y la incorporación de fuentes sostenibles de hidrógeno; son algunas de las áreas más importantes que tienen que ser investigadas antes de poder llegar a una comercialización del proceso.

Por otro lado, el CC es un proceso en el que las moléculas de alto peso molecular se descomponen en moléculas de bajo peso molecular, con la eliminación del oxígeno de los componentes del bio-aceite en forma de agua, CO y CO_2. Este proceso de mejora suele realizarse en reactores de lecho fijo o fluidizado, y también hace uso de catalizadores de alto rendimiento (normalmente zeolitas hechas a medida) [28]. El CC se basa en el proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) diseñado para la industria del refinado de petróleo, que es una parte esencial del proceso que transforma el petróleo crudo pesado en compuestos ligeros, incluyendo el gas licuado de petróleo (GLP) y los combustibles para el transporte. En el proceso de FCC los catalizadores específicos a base de zeolita han demostrado ser muy eficaces. Desafortunadamente, los catalizadores de la FCC han mostrado un rendimiento limitado para la mejora *ex situ* de los bio-aceites, principalmente debido a su rápida desactivación y a su limitada regeneración, incluso en condiciones de coprocesado. Por lo tanto, deberían desarrollarse catalizadores a medida para la mejora de los bio-aceites [70, 71]. Además, existe una restricción general en el contenido de hidrógeno del bio-aceite que da lugar a una baja relación H/C del producto, ya que en este proceso no se suministra hidrógeno adicional. En general, el producto procedente del craqueo con zeolita es todavía de baja calidad, con poderes caloríficos aproximadamente un 25 % inferiores a los obtenidos a partir del petróleo crudo [72]. No obstante, el craqueo catalítico con zeolitas especialmente diseñadas está permitiendo obtener prometedores resultados de desoxigenación. De hecho, se ha demostrado que no solamente se puede obtener un biocombustible de segunda generación que puede ser mezclado directamente en bajas proporciones (hasta un 10 % en volumen) con combustibles convencionales, como la gasolina, sino que también dicha mezcla puede ser utilizada con éxito en un motor de gasolina, presentando un correcto funcionamiento y reduciéndose las emisiones contaminantes a la atmósfera [73]. Desafortunadamente, los rendimientos del proceso todavía son bajos y necesitan ser mejorados para su incorporación a los procesos industriales.

1.5.2.1.1 Catalizadores para el craqueo catalítico de los vapores de los aceites.

Existe una alta diversidad en cuanto al tipo de catalizadores que se han utilizado para llevar a cabo la mejora catalítica de los vapores de la pirólisis. Estos catalizadores son utilizados para llevar la reacción por el camino deseado y obtener así productos compatibles con combustibles convencionales con una mayor eficiencia. De forma general, los catalizadores utilizados son de dos tipos diferentes: ácidos o básicos [74]. Generalmente, los catalizadores básicos, como el MgO, generan un mayor rendimiento a líquidos, pero menores tasas de desoxigenación. Por otro lado, mientras los catalizadores básicos favorecen las reacciones de descarboxilación de ácidos para dar lugar a cetonas, los catalizadores ácidos favorecen la formación de compuestos aromáticos mediante la promoción de reacciones de deshidratación, descarbonilación, craqueo y aromatización, entre otras. Este tipo de reacciones tienen lugar principalmente en los sitios ácidos fuertes (sitios Brønsted) y genera BTX (benceno, tolueno y xileno) [74]. Sin embargo, esta acidez fuerte es un parámetro a controlar con suma cautela, ya que valores altos pueden contribuir a la formación de HAPs, que son compuestos no deseados en el bio-aceite y que además son precursores de la formación de coque en la superficie del catalizador, desactivándolo [74]. Como se ha mencionado anteriormente, los catalizadores ácidos más estudiados y utilizados para el craqueo catalítico han sido las zeolitas. Las zeolitas son minerales del grupo de los aluminosilicatos, son cristalinas e hidratadas, que tienen presente en su estructura tridimensional microporosa metales alcalinos y alcalinotérreos. La fórmula empírica general de una zeolita podría resumirse en:

$$M_{2/n}O.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$$

Donde:

M: es un catión de intercambio de valencia n

x: es el número de átomos de aluminio y toma valores entre 2 y 10

y: es el número de átomos de silicio y toma valores entre 2 y 8.

La estructura tridimensional de las zeolitas se compone de una estructura elemental constituida por una disposición tetraédrica TO_4 de cationes Si^{4+} y cationes Al^{3+} (T también puede ser por ejemplo Fe, B, …) que están rodeados por aniones de oxígeno (O^{2-}). Cada oxígeno conecta a dos cationes (Si y Al) y es compartido por dos tetraedros, dando lugar a la estructura 3D [75]. Más información sobre las estructuras zeolíticas puede consultarse en el **Anexo I**.

Como se ha mencionado anteriormente, la acción de las zeolitas en el proceso de desoxigenación del bio-aceite, tiene lugar mediante reacciones de craqueo, descarbonilación, descarboxilación, hidrocraqueo, HDO e hidrogenación [24]. Este comportamiento depende de:

- **Ratio Si/Al:** esta ratio influye en la densidad de sitios ácidos Brønsted precursores de la formación de aromáticos y olefinas, además del carácter hidrofílico. Estos sitios ácidos catalizan reacciones de rotura de enlaces C-O y C-C [33]. También se promueve la oligomerización, que es responsable de la formación de depósitos carbonosos que desactivan el catalizador y penalizan la eficiencia del proceso. Efecto que se hace más relevante cuanto menor es la ratio Si/Al. Por ello, ratios Si/Al intermedios 15-45 en zeolitas tipo ZSM-5 son óptimos en la formación de BTX (bencenos, toluenos y xilenos), permitiendo alcanzar mayores tasas de desoxigenación y teniendo lugar menores deposiciones de coque. Optimizar la fuerza y la densidad de los sitios ácidos es clave para maximizar el rendimiento y calidad del bio-aceite, así como minimizar la formación de coque.
- **Incorporación de metales/óxidos metálicos:** Si se introduce una segunda fase catalítica (metales u óxidos metálicos) a las zeolitas (generando catalizadores bifuncionales) se puede llegar a controlar de una forma más eficaz la selectividad de los productos finales. Así, la combinación de la acidez Brønsted inherente en la zeolita, con nuevos puntos con acidez Lewis aportados por la incorporación de los metales, ha demostrado ser eficiente en la mejora del bio-aceite a través de reacciones tipo cascada [71, 76, 77]. En los últimos años se han desarrollado diferentes métodos para incorporar estas especies en las zeolitas, siendo la más empleadas la impregnación húmeda [78], la impregnación a humedad incipiente [79] y el intercambio iónico [80]. Dependiendo del tipo del metal u óxido de metal

incorporado podemos influir en la desoxigenación del bio-aceite, o incluso en la obtención de ciertos productos de interés. Así, especies como el hierro (Fe), el titanio (Ti), el vanadio (V) y el wolframio (W) son oxófilos y tienen afinidad por los grupos C=O y C-O, por lo que activan la hidrogenación y la hidrogenólisis de estos enlaces. En concreto, la presencia de estos cationes de intercambio hace que los catalizadores tiendan a tautomerizar fenoles en aromáticos, que son desoxigenados a través de cetonas intermedias, sin tener lugar una saturación de los anillos aromáticos [76]. Por otro lado, la incorporación entre 1-10 % en peso de metales de transición como níquel (Ni) o cobalto (Co) a las zeolitas [81] hace que estas zeolitas presenten capacidad de producir H_2 en los sitios metálicos, favoreciéndose las reacciones de HDO-deshidratación de fenoles y, por lo tanto, produciendo también bio-aceites ricos en aromáticos [80, 82]. Por otro lado, se ha observado que el paladio (Pd) interactúa fuertemente con anillos aromáticos causando la hidrogenación de los mismos. Por lo tanto, se puede concluir, que la incorporación de estos u otros elementos metálicos en las zeolitas, ya sea en las posiciones de intercambio o como nanopartículas (en el interior de los canales o soportadas en la superficie externa), permite modificar sensiblemente los mecanismos de mejora de los bio-aceites, pudiéndose obtener bio-aceites de mejor calidad con una mayor eficiencia.

- **Red microporosa:** su presencia puede limitar el proceso de mejora de los bio-aceites por las bajas tasas de transferencia de masa de las moléculas a los puntos activos. Una adecuada accesibilidad de la red favorece la formación de compuestos monoaromáticos (BTX) ya que, mientras tamaños de poro pequeños favorecen la formación de CO, CO_2 y coque, tamaños de poro grandes favorecen la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y, eventualmente, coque. Así, lo ideal, sería utilizar zeolitas con un tamaño de poro medio y que presenten una estructura cristalina con espacio interno e impedimento estérico moderado, tipo ZSM-5. De esta forma, se han logrado obtener mayores rendimientos de aromáticos, a la vez que se limita la formación de coque [63].
- **Tamaño del cristal:** también relacionado con la difusión, por lo que es otro parámetro que afecta a la composición y producción del bio-aceite, ya que las partículas cristalinas pequeñas o en forma de láminas tienen una menor resistencia

para la difusión de las moléculas hasta los puntos activos que las de mayor tamaño de cristal, así como una mayor densidad de puntos activos accesibles. Además, se ha podido observar que zeolitas con un tamaño de cristal pequeño presentan una mayor resistencia a la desactivación por deposición de coque, ya que no solo los reactivos tienen un menor camino para difundir hasta los puntos ácidos, sino que los productos de reacción también pueden evacuarse con mayor rapidez de los canales de la zeolita.

- **Jerarquización porosa:** esta característica se puede lograr preferentemente mediante la disolución selectiva de alguno de los constituyentes estructurales de la zeolita (Si o Al). Para ello, normalmente se utilizan ácidos o bases fuertes junto con agentes complejantes. Con la jerarquización se permite obtener una porosidad adicional intracristalina que facilita la difusión de las moléculas hasta los puntos activos. Los métodos más usados para modificar el tamaño de poro son:
    - **Desaluminización**: normalmente se aplica a zeolitas de baja relación Si/Al, tratándolas bien con ácidos, o bien con un tratamiento hidrotermal con vapor, dando lugar a la formación de mesoporos. Mediante este proceso, se ha observado que se produce una mejora en la difusión y accesibilidad de los productos a los centros activos de la zeolita, aumentando la eficiencia del proceso y disminuyendo la formación de coque [83]. La desaluminización de zeolitas para producir jerarquización, presenta una serie de problemas que son: la estructura tiende a hacerse amorfa; se aumenta la relación Si/Al por lo que se pierde a la vez centros ácidos Brønsted; genera cavidades que no suelen estar conectadas entre sí, por lo que no se crea un sistema mesoporoso real y la difusión en la estructura solo se ve mejorada en una pequeña extensión [84].
    - **Desilanización**: consiste en la hidrólisis del enlace Si-O-Si mediante un tratamiento básico normalmente con NaOH. En este proceso se elimina Si de la estructura zeolítica, generando un sistema de mesoporos conectados y manteniendo la cristalinidad. Además, mediante este proceso se ha visto que se aumenta la relación de sitios ácidos activos, mejorando la difusión y las propiedades catalíticas de las zeolitas [85, 86].

Pese a los grandes esfuerzos que se ha hecho en el desarrollo de diferentes zeolitas para llevar a cabo la mejora *ex situ* de los bio-aceites, se acepta de manera general que estos materiales todavía presentan graves problemas de eficiencia y estabilidad, principalmente debido a la alta deposición de coque en su superficie junto con una regeneración poco eficiente. Todo esto hace que todavía sea necesario buscar nuevas soluciones ingeniosas que involucren distintos tipos de acciones, las cuales pueden ir desde la modificación de las propiedades de los materiales zeolíticos conocidos (optimización de la fuerza y distribución de la ácidez, incorporación de nuevos puntos activos, desarrollo de mesoporosidad, entre otras) hasta el desarrollo de nuevas zeolitas.

1.5.2.2 Estrategias *in-situ*.

Las estrategias *in situ* son la que tienen lugar en el seno de la reacción. Estas estrategias requieren una menor inversión de capital y ofrecen mejores beneficios técnicos que las *ex-situ*, dado que se pueden alcanzar mayores eficiencias.

1.5.2.2.1 Pirólisis catalítica.

La estrategia de mejora *in situ* más popular es la pirólisis catalítica, en la que el proceso de desvolatilización de la biomasa se realiza en presencia de un catalizador [60–62]. En un proceso de pirólisis catalítica suele obtenerse una menor cantidad de producto líquido (50 % en peso) comparada con la pirólisis convencional, pero una buena elección del catalizador permite obtener bio-aceites sensiblemente mejorados. Un líquido pirolítico obtenido por mejora catalítica suele tener dos fases diferenciadas: una fase acuosa, que comprende principalmente agua, polisacáridos, ácidos orgánicos, hidroxiacetona, hidroxiacetaldehído, furfural y pequeñas cantidades de guaiacoles [87]; y una fase orgánica, que comprende compuestos oxigenados (ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas, alcoholes, ésteres, furanos, derivados del azúcar y fenoles, entre otros) [48, 88], hidrocarburos alifáticos y aromáticos [89]. Estas dos fases son fácilmente separables, lo que permite obtener productos valiosos de ambas y mejorar la economía del proceso. Por ejemplo, diferentes productos químicos industriales como el levoglucosano, el hidroxiacetaldehído o el furfural, pueden recuperarse mediante la extracción con disolventes de la fase acuosa. También, el reformado catalítico con vapor

de la fracción acuosa se está considerando como una ruta interesante para la producción de H_2 renovable, que puede ser utilizado *in situ* en procesos de mejora de la fase orgánica mediante HDO. Como las diferentes rutas de aplicación de la fase acuosa no son el objetivo de este trabajo, se puede encontrar más información en las siguientes referencias [90, 91].

Por otro lado, la fase orgánica constituye el bio-aceite mejorado cuyas características dependerán de los diferentes parámetros del proceso de pirólisis. Así, el proceso de pirólisis catalítica no sólo se ve afectado por los mismos factores que condicionan la pirólisis convencional y que he mencionado anteriormente (temperatura de reacción, tiempo de residencia de gases y sólidos, velocidad de calentamiento, propiedades fisicoquímicas de la biomasa, tipo de reactor), sino también por otros dos nuevos factores de gran importancia como son la relación biomasa-catalizador y el tipo de catalizador. La selección del catalizador debe realizarse siguiendo ciertas pautas [92] como son: una alta actividad en la producción de compuestos no oxigenados; resistencia a la desactivación por coquización, sinterización o envenenamiento (por los materiales presentes en la composición de la biomasa, ya que la materia mineral (metales) se va acumulando progresivamente en el catalizador, causando el deterioro de su actividad) [33]; estabilidad y reutilización; resistencia mecánica; bajo coste y amplia disponibilidad. Por ello, la investigación actual se centra en la búsqueda de nuevos catalizadores que puedan cumplir estos criterios.

La pirólisis catalítica de los bio-aceites se ha estudiado en diferentes niveles de desarrollo tecnológico (TRL) desde microreactores (TRL 2) a plantas piloto (TRL 5-7). A escala de microreactores destaca el uso del análisis termogravimétrico (TGA) para estudiar el proceso desde un punto de vista fundamental de manera sencilla, barata y eficaz. La TGA se ha utilizado para determinar el comportamiento de los materiales (biomasa y catalizadores, y sus mezclas) en condiciones isotérmicas y no isotérmicas, así como, para determinar los diferentes parámetros cinéticos. Es interesante destacar que la TGA de la biomasa lignocelulósica muestra, en general, dos rangos de descomposición que están relacionados con sus principales constituyentes: 150-350 °C para la descomposición de la celulosa y la hemicelulosa, y 250-500 °C para la descomposición de la lignina. Un ejemplo interesante del papel del catalizador en la pirólisis de biomasa

utilizando el TGA fue mostrado por Nishu et. al. [93], que estudiaron la pirólisis catalítica de la celulosa extraída de la paja del arroz utilizando zeolita modificada con álcali como catalizador. La proporción biomasa-catalizador utilizada fue de 1:4. Estos autores observaron que el uso de catalizadores disminuyó ligeramente la temperatura necesaria para la desvolatilización completa de la paja de arroz. En una línea similar, Lei et al [94]. estudiaron la descomposición térmica de la celulosa en presencia de níquel dispersado en una zeolita HZSM-5, concluyendo que la presencia de níquel también reducía la temperatura de desvolatilización de la celulosa. Sin embargo, también pudieron observar que la velocidad de desvolatilización se ralentizaba en el transcurso de la reacción por la formación de coque en la superficie del catalizador. Otros resultados interesantes a esta escala se recogen en la T**abla 3**.

En la bibliografía de los últimos años también se pueden encontrar centenares de estudios de pirólisis catalítica de distintas mezclas de biomasa y catalizador desarrollados en una escala TRL 3 - 4, como un paso más hacia su desarrollo a nivel industrial. Una pequeña muestra de ellos se recoge en la **Tabla 3**. En estos estudios se ha podido obtener información sobre la influencia de diferentes parámetros del proceso para diferentes tipos de biomasa, como la temperatura, el tipo de reactor, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia de los sólidos y de los gases y la relación biomasa/catalizador, tanto en el rendimiento como en la composición de los productos de la pirólisis. En este proceso e independientemente del tipo de catalizador, se ha podido observar que la relación biomasa-catalizador es un primer factor importante, ya que se debe asegurar un contacto óptimo entre ambos materiales. Mientras que una relación biomasa-catalizador elevada promueve reacciones de craqueo excesivas que conducen a la formación de compuestos aromáticos policíclicos pesados, una relación biomasa-catalizador insuficiente apenas mejora la calidad de los líquidos [82, 95, 96]. Por lo tanto, se hace necesario buscar un adecuado balance en la ratio biomasa/catalizador, que permita obtener los compuestos deseados.

Por otro lado, estos estudios reflejan que existe una gran variedad en cuanto al tipo de catalizadores empleados, siendo los más recurrentes las zeolitas y en concreto la tipo ZSM-5 [97–99], si bien también se ha estudiado el uso de sílices mesoporosas, como la SBA-15 [100–102] y la MCM-41 [103–105]; de óxidos metálicos alcalinos y

alcalinotérreos, como el CaO y el MgO [38, 106]; de óxidos metálicos de diferentes metales de transición, como Co, Ni, Cu y Ga [27, 76]; de varios minerales de bajo coste [74, 82, 95, 96, 107–111] o incluso de mezclas de varios de estos catalizadores [71, 109]. Tal y como acabo de mencionar, los catalizadores más utilizados para este proceso son las zeolitas tipo ZSM-5 debido a que estas zeolitas tienen un equilibrio preciso de la distribución y fortaleza de los sitos ácidos; una estructura microporosa con dimensiones adecuadas para inhibir la formación de moléculas grandes, que eventualmente pueden conducir a la formación de coque; y una elevada porosidad y conectividad de los poros que favorece tanto la difusión de los reactivos a los sitios activos en el interior de la estructura cristalina, como la evacuación de los productos. Significativamente, se ha podido comprobar que la tasa de desoxigenación de la zeolitas tipo ZSM-5 puede mejorarse con éxito mediante diferentes estrategias, como son la incorporación de diferentes sitios activos metálicos: Ni, Co, Ga y Mg, entre otros [110] y/o el desarrollo de mesoporosidad [71]. Sin embargo, la estabilidad y ciclabilidad de estos materiales basados en la zeolita ZSM-5 todavía es muy limitada [111, 112]. Los principales problemas que se han observado son, por un lado, la formación de coque durante la reacción y, por otro lado, el envenenamiento, sinterización y perdida de cristalinidad de las estructuras zeolíticas durante los procesos de regeneración necesarios para compensar su alto coste. Estos procesos se han planteado realizar mediante una calcinación *ex situ* junto con el biochar originado durante la pirólisis, a semejanza de lo que se realiza en procesos FCC, dando lugar a una pérdida irreversible de la eficiencia de los catalizadores debido tanto a la deposición de cenizas en los puntos activos del catalizador, como a la baja estabilidad hidrotermal de las estructuras zeolíticas.

Por otro lado, también existe un gran número de estudios en la literatura [113, 114] relacionados con la pirólisis rápida y catalítica de biomasa usando catalizadores que no están basados en zeolitas. Un ejemplo interesante de ellos son los experimentos realizados por Chong Y. Y. et. al. en un reactor de lecho fijo [115]. Estos autores estudiaron el efecto de diferentes catalizadores (CaO, MgO y ZnO) en la pirólisis de biomasa lignocelulósica, pudiendo observar que los tres catalizadores influían positivamente en las propiedades del bio-aceite, si bien fue el material CaO el que mostró los efectos más favorables en cuanto a la reducción de la acidez. Así, mientras

que el pH del bio-aceite obtenido con MgO y ZnO era de 3.5 para el caso del CaO fue de 3.9. Además, el número de acidez total pasó de 64.6 mgOH/g a 38 mgOH/g, muy inferior a la obtenida para el resto de los catalizadores que se mantuvo entre 55 y 60 mgOH/g. Otro trabajo interesante es el desarrollado por Chen X. et. al. [116], quienes compararon las prestaciones de diferentes catalizadores (Al_2O_3, CaO, MgO, CuO, Fe_2O_3, NiO, ZnO, ZrO_2, TiO_2, HZSM-5 y MCM-41) en la pirólisis catalítica de biomasa en un reactor de lecho fijo. Estos autores observaron que mientras con el uso del CaO, el oxígeno del bio-aceite se eliminaba en forma de CO_2, los otros catalizadores lo eliminaban en forma de agua. También observaron que el CaO, NiO y Al_2O_3, mostraban un rendimiento de bio-aceite menor, lo que era una consecuencia directa del mayor rendimiento en la desoxigenación del mismo.

Similarmente, cabe destacar el uso de minerales de bajo coste, como sepiolita, bentonita, atapulgita, ilmenita, calcita y dolomita. Dentro de estos materiales, mientras que los catalizadores ácidos, como la bentonita, promovían la desoxigenación y la aromatización del bio-aceite a través de reacciones tipo Diels-Alder, oligomerización y aromatización; los catalizadores básicos, como la calcita y la dolomita, mejoraban la desoxigenación del bio-aceite a través de reacciones de cetonización de ácidos, condensación aldólica y transferencia de hidrógeno, minimizando así la acidez de los bio-aceites y potenciando la formación de hidrocarburos. Conviene concluir que, si bien el uso de materiales de bajo coste ha demostrado notables mejoras en las propiedades fisicoquímicas de la fracción orgánica, dando como resultado un bio-aceite con menor acidez, menor contenido de oxígeno, mayor poder calorífico y mejor estabilidad en el almacenamiento, lo que demuestra el potencial de este tipo de materiales; todavía no se satisfacen los requerimientos necesarios para que pueda realizarse su mezcla directa con combustibles convencionales, necesitándose para ello, la realización de estrategias de mejora adicionales [117].

Tabla 3a. Estudios de pirólisis catalítica desarrollados por diferentes grupos de investigación internacionales.

CATALIZADOR	BIOMASA	RATIO B:C	T (°C)	REACTOR	RESULTADOS	REF.
Al_2O_3	Miscanthus giganteus	10-100 % en peso	500	Lecho fijo (TRL 3)	Con el aumento de la cantidad de catalizador se aumentó el gas y se disminuyó el sólido manteniéndose el rendimiento de líquido en valores próximos al experimento no catalítico.	[118]
TiO_2 $TiOSO_4$ TiN MoN GaN VN	Celulosa	0:4	500	Pyro-probe (TRL 2)	El $TiOSO_4$ favorecía la formación de levoglucosenona. No hubo efecto catalítico claro para el TiO_2. GaN, el TiN y el VN promovieron la formación de compuestos de furfural, pero no se ha identificado ningún efecto catalítico claro para el MoN. El rendimiento del furfural con GaN aumentó 1,6 veces más que sin catalizador.	[119]
Cu/ZSM-5 Ni/ZSM-5 Cu-Ni/ZSM-5	Pino	1:3	600	Horno de oro de imagen infrarroja (TRL 2)	El catalizador bimetálico presentó la mayor desoxigenación (0,11% de fenoles y 0,33% de ácidos), y favorecía la producción de hidrocarburos alifáticos (49,34%), mientras que la combinación de catalizadores monometálicos favorecía la producción de hidrocarburos aromáticos (18,87%).	[120]
CeO_2	Brezo Álamo Ciprés Bagazo	-	400	TG-MS (TRL 2)	El bagazo presentó mayor rendimiento de cetonas (33.68 %).	[121]

Tabla 3b. Estudios de pirólisis catalítica desarrollados por diferentes grupos de investigación internacionales.

CATALIZADOR	BIOMASA	RATIO B:C	T (°C)	REACTOR	RESULTADOS	REF.
Ni/ZSM-5 **Ga/ZSM-5**	Pino	1:1 1:1 1:1.4	500	Pyro-probe (TRL 2) Lecho fijo (TRL 3) Lecho fluidizado (TRL 5)	Ga mejoró la formación de hidrocarburos aromáticos, el Ni disminuyó la formación de coque y aumentó el rendimiento de gas. Buena concordancia cualitativa con respecto a los rendimientos de bio-aceite, hidrocarburos, gas ligero y coque en todas las escalas, a pesar de las diferencias inherentes a las configuraciones y los métodos de análisis de los productos.	[122]
Cu/C activo **Fe/C activo** **Ni/C activo**	Corteza de palma	1:8	550	Lecho fijo (TRL 3)	Mayor actividad catalítica para la conversión de especies oxigenadas con un 15% de carga de Ni. La producción de HAPs aumentaba con la carga de Ni. El catalizador de Ni permitió operar hasta en 5 ciclos de forma estable. Rendimiento de líquido 60.1%.	[123]
(Ni, Fe, Cu, Zn y Mo)/γ-Al_2O_3	Pino	1:1	550	Lecho fijo (TRL 3)	Mejora en la actividad catalítica al añadir los sitios metálicos activos. Todos mostraron actividad en la desoxigenación, convirtiendo compuestos oxigenados de elevado contenido en oxígeno en fenoles, metil-fenoles e hidrocarburos, produciendo CO y CO_2. El Ni presentó el mayor potencial de desoxigenación dando al bio-aceite un poder calorífico de 31.41 MJ/Kg.	[124]
FCC **$LiCO_3$** **$NaCO_3$** **Cenoesferas**	Cáscara de almendras	1:10 2:10	500	Lecho fijo (TRL 3)	Bio-aceite con menor acidez. Todos aumentaron el rendimiento y la calidad del bio-aceite, pero las cenoesferas (residuos de centrales eléctricas de carbón) resultaron ser las más eficaces.	[125]

El siguiente paso en el escalado del proceso de pirólisis catalítica hacía su aplicación industrial sería su validación en TRL 5 o superiores. Es decir, realizar experimentos en un entorno relevante para su posterior aplicación industrial. Ciertas empresas como, Anellotech [126] y el Gas Technology Institute (GTI) [127-129] ya han intentado llevar a cabo proyectos relacionados con el proceso de pirólisis catalítica a escala de demostración, e incluso a escala comercial, con distintos grados de eficacia. Como es de esperar a esta escala, es una tarea difícil la obtención de información específica sobre los rendimientos de los productos, la calidad del bio-aceite y las cuestiones operativas. Además, empresas como ABRI-TECH (Canadá) [130], PYREG (Alemania) [131] y BIOGREEN-ETIA (Francia) [132], y diferentes grupos de investigación como EBRI (Universidad de Aston), IKFT-KIT (Alemania) y nuestro grupo de investigación dentro del ICB-CSIC (España) están desarrollando tecnologías basadas en la pirólisis catalítica de biomasa a una escala relevante para la industria, TRL 5 y 7. El objetivo de estas empresas y grupos de investigación ha sido demostrar a escala piloto que la pirólisis catalítica puede ser una tecnología rentable para la valorización de la biomasa [117, 133–139]. Estos estudios han permitido estudiar la influencia que tienen los diferentes parámetros del proceso. Un ejemplo interesante es el estudio realizado por Dayton D.C. et. al. [138] sobre el efecto de la temperatura de pirólisis de una planta piloto de lecho fluidizado burbujeante con una alimentación nominal de 1 tonelada al día y utilizando γ-Al_2O_3 como catalizador en proporción biomasa/catalizador (1:10) , en el rendimiento del bio-aceite y su composición. El bio-aceite obtenido se componía principalmente de metoxifenoles y fenoles, pero a temperaturas superiores a 500 °C había una mayor concentración de monofenoles e HAPs. También se observó una disminución desde el 15 % al 1 % en volumen de levoglucosano con el aumento de la temperatura. En presencia del catalizador, también observaron que a medida que se aumentaba la temperatura de reacción, se obtenía un bio-aceite rico en compuestos fenólicos y con menor contenido de oxígeno, llegando hasta un valor de 24 % en peso de oxígeno entre 450-600 °C. Estos autores también demostraron que el catalizador podría ser regenerado a partir de su combustión junto al char en un reactor de lecho fluidizado circulante [140]. Los resultados de este estudio están en concordancia con los resultados obtenidos previamente en nuestro grupo de investigación. En estos estudios, como punto de partida, se realizó la pirólisis catalítica de pino en un reactor Auger a

escala planta piloto a diferentes temperaturas y diferentes proporciones de catalizador/biomasa (3:1, 1:1, 1:2 y 1:3) utilizando como catalizadores materiales de base calcárea [139]. Estos estudios permitieron optimizar la temperatura de reacción en 450 °C y la ratio catalizador/biomasa en 1:3, ya que el resto de las proporciones además de presentar un menor rendimiento de líquido, favorecían reacciones secundarias que daban lugar a la formación de un alquitrán muy pesado, el cual se amontonaba en las tuberías de la planta piloto afectando a su funcionamiento. Dentro de los minerales de base calcárea, se evaluaron dos catalizadores diferentes, CaO y CaO·MgO, y en ambos casos se obtuvieron bio-aceites mejorados. Mientras que la acidez y el contenido de oxígeno disminuyeron, tanto el pH como el poder calorífico aumentaron con respecto a la prueba no catalítica. También se demostró que los materiales basados en CaO no sólo capturaban el CO_2, sino que también promovían reacciones de deshidratación de compuestos fenólicos. Así, se encontró que los compuestos fenólicos con elevado contenido de oxígeno (creosol, guaiacol) disminuían, formándose compuestos con menor contenido de oxígeno (cresol y fenol). Posteriormente, en la misma planta piloto, se evaluó la influencia de diferentes materiales de bajo coste en el proceso de mejora *in situ* de los bio-aceites (sepiolita, bentonita, atapulgita y red mud) [117]. De nuevo, se llevó a cabo una optimización de diferentes variables experimentales, como la temperatura y la relación catalizador/biomasa, observando que temperaturas del orden de los 450°C daban lugar a un mayor rendimiento a líquidos mejorados. Sin embargo, en todos los catalizadores, excepto sepiolita, fue necesario utilizar una mayor proporción de catalizador a biomasa (3:1) que con los sorbentes calcáreos (1:3) para apreciar una mejora significativa de las propiedades del bio-aceite. De forma destacable, con todos los catalizadores se observó una reducción de la viscosidad del bio-aceite en un experimento de envejecimiento acelerado, mejorando así su estabilidad en el almacenamiento a largo plazo, mejora que fue más relevante para el caso de la atapulgita y del red mud. Estos catalizadores también aportaron al bio-aceite una disminución de la acidez y del contenido de oxígeno, así como un aumento del poder calorífico. Además, se pudieron observar distintas reacciones de desoxigenación del bio-aceite. Así, hubo una disminución en el contenido de esteres entre el 27-39 % mientras que los BTX aumentaron alrededor del 24-32 %. El red mud disminuyó los ácidos, los furanos y las cetonas pero aumentó la cantidad de poliaromáticos en el bio-aceite,

compuestos no deseables tanto desde un punto de vista de calidad de los bio-aceites, como desde un punto de vista medioambiental. Finalmente, también me gustaría destacar los resultados obtenidos previamente en el grupo demostrando la viabilidad de un proceso integrado en dos etapas para la producción de bio-aceites mejorados a partir de la pirólisis catalítica de biomasa de pino de forma autotérmica y eficiente. En la primera etapa, se realizaba la pirólisis catalítica en un reactor Auger usando CaO como transportador de calor con propiedades catalíticas. Posteriormente, en una segunda etapa, se realizaba la combustión del char en presencia del CaO en un reactor de lecho fluidizado, de forma que se le proporcionaba al transportador de calor la energía necesaria para realizar una nueva etapa de pirólisis [133]. Se establecieron las condiciones óptimas para cada etapa en 450 °C y 800 °C, respectivamente. La temperatura óptima de combustión del char se fijó desde un punto de vista medioambiental, ya que se detectaron menores emisiones de hidrocarburos poliaromáticos mientras que las emisiones de NO_x se mantuvieron por debajo de los límites establecidos por la legislación. En las condiciones designadas, se llevaron a cabo varios ciclos de pirólisis-combustión en los que se constató una moderada desactivación del catalizador por carbonatación parcial del mismo. Este hecho hizo necesaria la incorporación de una purga y una entrada de CaO fresco para mantener la calidad del bio-aceite en el proceso integrado, pero que debido al bajo coste de estos materiales, apenas penalizaba la eficiencia del mismo.

1.5.2.2.2 Copirólisis biomasa-plásticos.

Otra estrategia de mejora *in situ* que ha recibido especial atención en las últimas décadas es la incorporación de materiales libres de oxígeno, como son los polímeros de desecho, en el proceso de pirólisis de la biomasa. Es bien sabido que el aumento de la población, la creciente urbanización y la rápida industrialización han dado lugar a varios problemas medioambientales críticos provocados por el hombre. Uno de los principales problemas medioambientales es la gestión de los residuos sólidos urbanos (RSU), especialmente en las ciudades y las zonas urbanas. En la actualidad, la generación de RSU es de unos 2 billones de toneladas al año, de los cuales un 33 % no se gestiona de manera segura para el medio ambiente. La generación de estos residuos se espera que aumente hasta los 3.4 billones de toneladas en 2050 en todo el mundo [141]. Los RSU

se componen de una amplia gama de fracciones de residuos que incluyen residuos orgánicos, como frutas, verduras y residuos de alimentos, y residuos inorgánicos, como plásticos, vidrio y piezas de metal, entre otros. Las fracciones de residuos plásticos constituyen una parte importante de las fracciones inorgánicas de los RSU. En todo el mundo, los residuos plásticos representan el 12 % del total de los RSU [141]. Los residuos de plástico en los RSU incluyen principalmente botellas, bolsas, material de embalaje, contenedores, vasos y tapas, por nombrar algunos. Los residuos plásticos, como fracción de los RSU, suponen una grave amenaza medioambiental debido a su naturaleza no biodegradable y recalcitrante. Los plásticos debido a sus múltiples aplicaciones se han convertido en un material presente en la sociedad humana en general. Su uso es excesivo y su gestión y eliminación inadecuadas, por lo que están teniendo un impacto negativo en el medio ambiente, la vida vegetal, la fauna y la flora, así como para los seres humanos. Los residuos de plástico consisten principalmente en polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietilentereftalato (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliuretano (PUR) y cloruro de polivinilo (PVC). Las estructuras de las diferentes unidades repetitivas de los polímeros pueden verse en la **figura 9**.

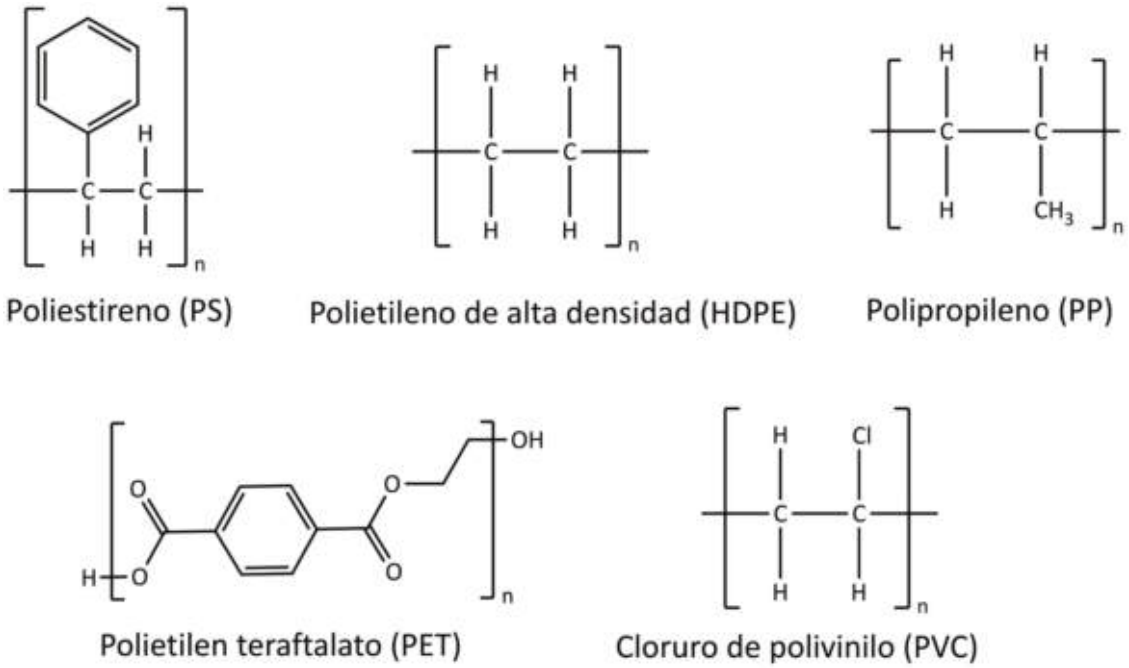

Fig. 9. Estructuras de diferentes tipos de plásticos.

El aprovechamiento de este tipo de materiales de desecho es de gran interés, por ejemplo, en 2018 se recogieron para su tratamiento en Europa unos 17,8 millones de toneladas métricas de plásticos al final de su vida útil, de los cuales el 42 % se reciclaron (mecánicamente principalmente), el 39,5 % se utilizaron para la recuperación de energía y el 18,5 % acabaron en los vertederos [142, 143]. Por lo tanto, la respuesta que se está dando a este problema medioambiental que supone la gestión de los residuos se basa principalmente en la incineración y el reciclaje mecánico [144]. Mientras la incineración contribuye negativamente a la contaminación mediante emisiones nocivas y tóxicas, los principales inconvenientes del reciclado mecánico son sus elevados costes económicos y la baja calidad de los productos finales, especialmente cuando no se utilizan flujos procedentes de recogidas selectivas, lo que pone de relieve el papel clave que deben desempeñar los procesos avanzados de clasificación y limpieza previa para un reciclado mecánico eficaz. Además, solo se puede considerar una tecnología adecuada para materiales termoplásticos, pero no para plásticos termoestables o elastómeros, dado que sólo los primeros pueden ser recalentados y modelados para su nueva aplicación.

Los retos globales del desarrollo sostenible en relación con la gestión de los residuos plásticos, la energía limpia y el uso eficiente de los recursos pueden abordarse simultáneamente mediante la producción de líquidos de alto valor a partir de la pirólisis de residuos poliméricos. A diferencia de los biocombustibles derivados de la pirólisis de biomasa, estos líquidos pueden tener propiedades de combustible similares a las de los combustibles fósiles, sobre todo en el caso de la pirólisis de poliolefinas [145], en las que la ausencia de oxígeno, junto con su alto contenido en carbono (60-90 % en peso) e hidrógeno (4.5-14.5 % en peso), hace que no sean necesarios otros procesos de mejora [146], produciendo en condiciones óptimas, líquidos con altos valores de poder calorífico (40 MJ/Kg). Por lo tanto, existe el potencial de producir aceites líquidos de alta calidad y ricos en compuestos compatibles con los combustibles estándar mediante la pirólisis de estos polímeros [145, 146]. De forma similar a la pirólisis de biomasa, los plásticos de desecho necesitan ser tratados térmicamente a temperaturas que oscilan entre 500 °C y 700 °C [147]. En este punto conviene mencionar que si bien estas conclusiones son apropiadas para el tratamiento de corrientes puras de plásticos de desecho, el tratamiento de las mezclas de residuos conlleva un mayor número de

problemas, no sólo asociados a la propia operación del proceso, sino también con las características de los aceites, donde un alto contenido de metales (procedentes de las tintas) o cloruros (del tratamiento del PVC) son trabas para su aplicación directa en procesos de combustión o como materia prima en refinerías.

Durante la pirólisis de los plásticos de desecho, la desvolatilización tiene lugar a través de mecanismos radicales (iniciación, propagación y terminación), dando lugar a un alto rendimiento de líquido (superior al 80 % en peso). Obviamente, los procesos de pirólisis catalítica también se han estudiado para los polímeros de desecho, para los que las zeolitas son de nuevo los catalizadores más utilizados. Un ejemplo de pirólisis catalítica de plásticos fue estudiado por Durmuş et. al [148], que estudiaron la descomposición térmica del PP utilizando zeolitas Beta, Mordenita y ZSM-5 como catalizadores. Al igual que en el caso de la celulosa, demostraron que la presencia de la zeolita en el proceso también disminuía la temperatura de desvolatilización del PP y que había una menor pérdida de masa resultante de la acumulación de coque en la superficie y en los poros de las zeolitas. En estas condiciones de pirólisis, se suelen obtener menores rendimientos a aceites con un mayor contenido en aromáticos, probablemente relacionados con el hecho de que las zeolitas promueven significativamente el craqueo de grandes moléculas alifáticas y olefinas y su posterior aromatización [149] junto con la formación de gases ligeros, como ya se ha mencionado a lo largo de esta memoria.

A todos estos residuos plásticos que es necesario tratar, también es necesario añadir los neumáticos fuera de uso (NFU), ya que su producción anual a nivel mundial es de alrededor de 1.500 millones de unidades, lo que representa aproximadamente 17 millones de toneladas de NFU [150] y, además, su tasa de producción sigue creciendo a medida que aumenta rápidamente su demanda en los países en desarrollo. Por lo tanto, es necesario poner en marcha vías de valorización respetuosas con el medio ambiente para resolver los problemas ambientales asociados a la gestión inadecuada de los neumáticos al final de su vida útil [151], donde la necesidad de fuentes alternativas de energía y combustible para reducir la dependencia de los combustibles fósiles supone un aliciente definitivo en el interés renovado que ha surgido en los últimos años para la valorización termoquímica de los NFU.

Aunque la composición de los neumáticos varía según la aplicación, están compuestos principalmente por diferentes cauchos (natural, butadieno y el estireno-butadieno); así como negro de carbón, cuyos contenidos se sitúan en el rango del 60-65 % para los primeros y entre el 25-30 % de peso para el segundo [152]. Los NFU se caracterizan por su notable contenido energético; de hecho se reportan valores superiores a 30 MJ/Kg [153–158], debido a su alto contenido de carbono entre el 75-80 %. Además, los NFU presentan un contenido de hidrógeno entre el 6-8 % y de azufre entre el 1-2,5 % [152].

Ante el grave problema medioambiental que supone el reciclado de los neumáticos fuera de uso, se han planteado diferentes vías de gestión, siendo las más comunes el vertido, la reutilización directa, el recauchutado y la valorización material y energética. El equilibrio entre estas opciones no es sencillo y ha evolucionado considerablemente en las últimas décadas debido a las restricciones impuestas por las reglamentaciones para la eliminación de NFU en los vertederos. Aunque el recauchutado de NFU es una alternativa de reutilización directa, esta opción puede aplicarse solamente por un número limitado de veces y en unidades determinadas, ya que puede entrañar problemas de seguridad y rendimiento, especialmente a altas velocidades [152]. Otra opción de reutilización de los NFU radica en su utilización en diferentes aplicaciones de ingeniería civil, como las que implican la fabricación de hormigón [159, 160] y asfalto [161, 162] o la pavimentación de parques infantiles y campos de deporte artificiales. Cabe señalar que el uso de NFU en algunas de estas aplicaciones está condicionado por los riesgos para la salud asociados a la liberación de compuestos orgánicos volátiles (COV) y de HAPs [152]. Por otro lado, el alto contenido energético de los NFU también ha impulsado su utilización en diferentes aplicaciones energéticas mediante su combustión directa, especialmente en los hornos de cemento o en las industrias papeleras [163]. Sin embargo, la combustión de los NFU se ve obstaculizada por las emisiones peligrosas que se producen, siendo los HAPs especialmente preocupantes por su carácter cancerígeno [164].

Para gestionar los NFU, las rutas termoquímicas pueden jugar un papel relevante, reduciendo el impacto ambiental asociado a su valorización y permitiendo la producción de un producto de alto valor añadido. Concretamente, la pirólisis es un proceso eficiente

y ecológico que permite producir combustibles y productos químicos así como negro de carbón a partir de los NFU [152]. Además, la versatilidad de este proceso permite valorizar conjuntamente los NFU y otros residuos, como la biomasa [165–167], el carbón [168], los plásticos [169], el aceite de cocina [170] y las microalgas [171, 172]. La pirólisis de los NFU se lleva a cabo comúnmente a temperaturas del orden de los 450-600°C y bajo atmósfera inerte, siendo los principales productos el aceite de pirólisis de NFU y el negro de carbón [152]. El interés por el líquido de pirólisis como combustible radica en su alto poder calorífico, superior al de los neumáticos originales, es decir, en el rango de 35-45 MJ/Kg [152] . Sin embargo, los contenidos altos de azufre de alrededor de 1 % en peso es un primer inconveniente para su utilización directa [152]. Además, este líquido derivado de la pirólisis de NFU, presenta una elevada complejidad química, que comprende un gran rango de compuestos entre los que se podría destacar aromáticos, nafténicos, alifáticos o compuestos sulfurados, pero de forma particular, también presenta un elevado contenido de poliaromáticos, lo que también dificulta en gran medida su posible aplicación directa como combustible [173].

El éxito comercial de la pirólisis de los NFU está condicionado por la calidad de la corriente de productos, es decir, la selectividad del proceso. De hecho, el interés surgido en realizar la pirólisis catalítica radica en su capacidad de producir una distribución de productos más estrecha que la de la pirólisis térmica y, por lo tanto, de mejorar el rendimiento de los productos de alto valor añadido [152]. Así pues, en la literatura se ha propuesto la utilización de catalizadores en la pirólisis de NFU como CaC_2 [174], MgO [175], ZSM-5 [176], zeolita Y ultraestable (USY) [177], zeolita Cu/HBeta [178], $MgCl_2$ [179], $Ca(OH)_2$ [180] y zeolita natural [181], con los siguientes objetivos principales: aumentar el rendimiento del líquido de pirólisis, producir selectivamente productos químicos de interés como olefinas ligeras o aromáticos, reducir el contenido de azufre en el líquido o aumentar del contenido de H_2 en el producto gaseoso.

Por lo tanto, se puede concluir que tanto la pirólisis de corrientes puras de plásticos de desecho como la de NFU permite obtener unos aceites de naturaleza altamente compatible con los combustibles convencionales. Este hecho hizo que se plateara el tratamiento de las mezclas de biomasa con plásticos de desecho como una posible estrategia de mejora en la calidad de los bio-aceites. En este sentido, hay que

mencionar, en primer lugar, que los líquidos obtenidos de la pirólisis de biomasa y de residuos plásticos o NFU son completamente inmiscibles debido a su diferente polaridad (polar para la biomasa y no polar para el polímero). Por lo tanto, una simple estrategia de mezcla para mejorar las características del bio-aceite no es viable. Sin embargo, una estrategia de copirólisis para la formación de un nuevo bio-aceite mejorado a través de la interacción de los radicales liberados por ambas materias primas durante el proceso de desvolatilización, ha resultado ser una solución adecuada a este problema, siendo un enfoque prometedor tanto para incrementar la eficiencia del proceso como para mejorar *in situ* las propiedades del bio-aceite como combustible. Al mismo tiempo, la adición de residuos plásticos o NFU a los procesos de pirólisis de biomasa, no sólo contribuiría a mitigar los problemas medioambientales asociados a su gestión [28], sino que también podría contribuir a reducir los costes de procesamiento y a resolver los problemas relacionados con la disponibilidad de biomasa. Desde un punto de vista operacional, varios estudios [87, 152, 182–184] ya han demostrado que la co-alimentación de residuos plásticos con biomasa mejora significativamente la calidad de los aceites pirolíticos. La mejora del bio-aceite mediante esta estrategia se reflejó en la formación de una fracción orgánica con mejores propiedades (menor contenido en oxígeno, mayor contenido en compuestos de valor añadido, principalmente hidrocarburos cíclicos y aromáticos) y un mayor poder calorífico [145]. El mecanismo de mejora se asoció, de forma general, con el hecho de que los residuos plásticos podían actuar como donantes de hidrógeno para potenciar las reacciones de hidrodesoxigenación e hidrocraqueo de los bio-aceites [87, 182, 183].

Concretamente, los estudios de copirólisis, al igual que sucede con los de pirólisis catalítica de biomasa, se han realizado en diferentes TRL. A escala de microreactores también se ha utilizado la TGA. Sin embargo, conviene mencionar que esta técnica puede presentar varias limitaciones cuando se utilizan muestras heterogéneas como son las mezclas biomasa/residuos plásticos o directamente los RSU [185], que contienen numerosos componentes, incluyendo celulosa, hemicelulosa, lignina, PE, PP, PVC y PET. En estas mezclas la correcta identificación de los diferentes componentes puede verse limitada debido al solapamiento de las curvas de desvolatilización. Se puede considerar que, en forma de componentes individuales, la celulosa se degrada en el rango de

temperaturas de 260-400 °C, la lignina a 150-750 °C y el PVC a 250-550 °C [185], el PP a 400-500 °C [185], el PET a 375-500 °C [185], el PE a 450-550 °C [185], el PLA a 315-375 °C [186], el PS a 300-500 °C [184], y los NFU a 450-550 °C [152]. Curiosamente, los perfiles de desvolatilización de los componentes aislados muestran que existe una ventana operativa en la que algunas de estas materias primas se desvolatilizan simultáneamente, por lo que su degradación térmica podría dar lugar a interacciones entre los compuestos liberados en condiciones de copirólisis [187]. En esta línea, tenemos los resultados de Hameed et al. [188], quienes estudiaron el comportamiento térmico de la biomasa y de diferentes materias primas como lodos, carbón y plásticos. Estos autores observaron la presencia de una zona común en la que podían coexistir los volátiles, lo que en condiciones de reacción podría dar lugar a interacciones entre los radicales liberados de estos materiales. Además, Akancha et. al. determinaron los parámetros óptimos de reacción mediante TGA para obtener la máxima conversión en la copirólisis de salvado de arroz y PP [189]. Se estudiaron diferentes parámetros de reacción, como la temperatura, la velocidad de calentamiento y la proporción de cada material en la mezcla, concluyendo que 550 °C y una relación biomasa-plástico de desecho de 1:3 eran las condiciones óptimas del proceso de copirólisis. De forma similar, Alam et. al. [190] estudiaron la desvolatilización de bambú y LDPE. De manera significativa, propusieron que podría haber interacciones radicales entre los volátiles liberados de ambas materias primas, y que las interacciones se potenciarían con una alta proporción de residuos de plástico en la mezcla con biomasa. Mientras que la desvolatilización de la celulosa y la hemicelulosa no se vio modificada de forma significativa por la presencia del LDPE, se observó que los radicales liberados durante la desvolatilización del LDPE podían reducir la descomposición de la lignina (405-800 °C) a temperaturas que oscilaban entre los 395 °C y los 530 °C. Finalmente, Önal et. al. [191] también utilizaron el TGA para definir la temperatura óptima para la copirólisis de cáscaras de almendra y HDPE, asegurando la conversión completa de ambas materias primas a 550 °C.

A escala laboratorio (TRL 2-4) también existe un gran número de estudios en la literatura relacionados con la copirólisis de biomasa con plásticos de desecho. De hecho, se puede encontrar información muy interesante sobre los principales aspectos de este proceso en diferentes revisiones [177-179]. En estas revisiones, cabe destacar varios trabajos interesantes [147, 149, 183, 195, 196] a escala de TRL 2-4 para procesos de copirólisis en los que el PP, el HDPE, el LDPE, el PS y los NFU son los polímeros más utilizados como promotores de las prestaciones de los bio-aceites. Todos estos trabajos, así como los que se recogen en la **tabla 4**, han mostrado que la selección del tipo de mezcla y las condiciones de operación no son cuestiones de poca importancia, dado que estas variables del proceso tienen que ser optimizadas con el objetivo de obtener un bio-aceite mejorado que sea el resultado de las interacciones producidas entre los radicales producidos durante la desvolatilización de ambas materias primas [28]. Un ejemplo de ello fue reportado por Brebu et al. [195] sobre la copirólisis de polímeros plásticos (PE, PP y PS) y mezclas de biomasa (astillas de pino) (50/50) en un reactor de lecho fijo a 500 °C. Estos autores observaron que, si bien los rendimientos del producto líquido eran siempre superiores al 60 % en peso, alcanzando el 69,7 % en peso en el caso de la mezcla con PS, la copirólisis producía tres fases diferentes: acuosa, orgánica y alquitrán. Mientras los compuestos polares oxigenados se distribuían entre las fases acuosa y el alquitrán, la fase orgánica estaba compuesta predominantemente por hidrocarburos cuya naturaleza dependía del tipo de polímero alimentado. El PE produjo hidrocarburos saturados e insaturados; el PP produjo hidrocarburos ramificados que iban desde dímeros hasta heptámeros del PP; y el PS produjo monómeros, dímeros y trímeros de estireno; todos ellos similares a los obtenidos de la pirólisis de los plásticos de desecho individuales. Hecho claramente relacionado con que no se había producido interacción entre los componentes de la mezcla. Por otro lado, una selección correcta del tipo de mezcla y las condiciones de operación fueron reportadas por Suriapparao et al. [196]. Estos autores estudiaron la adición de PS a cinco tipos diferentes de biomasa (cáscaras de cacahuete, bagazo, cáscara de arroz, *Prosopis jusliflora* y serrín de madera mixta) en un reactor de microondas, corroborando que una correcta estrategia de mejora basada en la copirólisis daba lugar a mayores rendimientos de un bio-aceite con una única fase orgánica y rico en aromáticos con un alto poder calorífico (38-42 MJ/Kg), especialmente cuando se utilizaba serrín y cáscara de arroz. También observaron que la

viscosidad del bio-aceite era notablemente inferior a la obtenida mediante la pirólisis rápida convencional de las biomasas. De forma similar, el trabajo de Akancha et al. [189] sobre la copirólisis de cáscara de arroz y PP en un reactor de lecho fijo, demostró que la copirólisis permitía no solo obtener mayores rendimientos de líquido (utilizando una mezcla 1:3 de PP y biomasa), sino que también se obtenía un bio-aceite con una mayor concentración de compuestos alifáticos en el líquido final, mejorando así su calidad. Conclusiones semejantes en la mejora del bio-aceite mediante copirólisis fueron obtenidas por otros grupos de investigación, como Abnisa F. et. al. [183, 197] y Shadangi K. P [182]. En muchos de estos casos, se propuso la incorporación de altas cantidades de plástico de desecho para mejorar en mayor medida la calidad de los bio-aceites. No obstante, es conveniente decir que la elección de una proporción razonable de plástico de desecho también desempeña un papel crucial en este proceso, no solo desde el punto de vista de su sostenibilidad, sino también desde el punto de vista técnico [134, 198], ya que la presencia de cantidades significativas de distintos contaminantes, como azufre y cloruro procedentes de la formulación de los polímeros; metales procedentes de las tintas; o los hidrocarburos poliaromáticos procedentes de la propia pirólisis de los residuos plásticos, podría aumentar considerablemente, reduciéndose significativamente la calidad de los bio-aceites y haciendo necesario la incorporación de procesos de mejora adicionales [87, 134, 189, 196]. Un ejemplo interesante de la importancia de la relación entre biomasa y residuos plásticos se ha llevado a cabo en un estudio previo de mi grupo de investigación [134] en el que se valoró la influencia que tenía tratar diferentes proporciones de pino con NFU (60/40, 80/20 y 90/10) en dos instalaciones diferentes (lecho fijo de escala laboratorio y una planta piloto con un tornillo sin fin), para estudiar la efectividad de un posible escalado del proceso. Significativamente, en todos los casos se obtuvo un líquido con una única fase, con contenido de oxígeno, acidez y densidad menores a las obtenidas con el líquido de la pirólisis de pino. Además, estas características se veían mejoradas sinérgicamente cuando se utilizaba una proporción intermedia de neumático en la mezcla, especialmente en el reactor de tornillo sin fin. Por otro lado, proporciones mayores de NFU conllevaban un incremento significativo en la cantidad de azufre e hidrocarburos poliaromáticos en los bio-aceites. De forma similar, Stančin H. et. al. [198] observaron que, aunque la incorporación de una proporción elevada de PS (75 % en peso) a la

pirólisis de serrín daba lugar a mayores rendimientos de líquido, estas condiciones generaban una mayor cantidad de hidrocarburos poliaromáticos.

Aunque sólo hay unos pocos estudios a escala piloto para la copirólisis de biomasa y polímeros, además de los llevados por nuestro grupo de investigación, como el anteriormente mencionado y el que se mostrará en esta memoria, los resultados de los limitados estudios han sido prometedores. A escala TRL 5-7 destaca el trabajo de Johansson et al. [199], los cuales investigaron la copirólisis de biomasa (abeto y pino) y residuos plásticos (cables plásticos, rechazos de papel y la fracción ligera de la trituradora) en una planta piloto provista de un reactor ciclónico. Obtuvieron los mejores resultados con los rechazos de papel y pino, dando lugar a una reducción de compuestos oxigenados y, por tanto, un bio-aceite de mejor calidad, así como más estable, evidenciando la sinergia entre ambos materiales. Por lo tanto, se puede concluir que si bien se han encontrado resultados muy interesantes en el estudio de procesos de copirólisis de biomasa y plásticos, es necesario seguir investigando para escalar el proceso y, de esta forma poder aprovechar la relación sinérgica observada entre la biomasa lignocelulósica y los plásticos (o NFU) para generar un bio-aceite con mejores propiedades, facilitando su potencial uso futuro como combustible a escala comercial [200].

Tabla 4a. Estudios de copirólisis desarrollados por diferentes grupos de investigación internacionales.

BIOMASA	PLÁSTICO	B/P	REACTOR	T (°C)	CONCLUSIONES	REF.
Pino	NFU	1/3 1/1 3/1	Spouted bed (TRL 2)	500	El rendimiento de líquido disminuía cuanto mayor era el % de NFU mientras que el del char aumentaba. También disminuía el contenido de oxígeno y agua. Es un aceite monofásico pero la tasa de sólido aumenta por lo que debe ser eliminado por otros procesos.	[167]
Cáscara de arroz	NFU	8/2 4/6 2/8	Py-GC/MS (TRL 2)	500	Al aumentar la relación H/C, disminuye la producción de HAPs mientras que aumenta la formación de olefinas. Proporción óptima 4/6	[165]
Bagazo	NFU	1/3 1/1 3/1	Lecho fijo (TRL 3)	500	Aumento del rendimiento de líquido con el aumento de la cantidad del NFU en la mezcla, alcanzando el máximo para la ratio 1/3, y obteniéndose un poder calorífico de 41 MJ/Kg para el bio-aceite.	[201]
Cascara palma	LDPE	1/1	Lecho fijo (TRL 3)	520	Presencia de efecto sinérgico entre ambos materiales, con reducción del contenido de oxigenados en el bio-aceite (por descarboxilación de ácidos y descarbonilación de carbonilos y azúcares) y aumento del contenido de hidrocarburos alifáticos.	[202]
Semillas Mahua	PS Guantes nitrilo	1/4 1/9 1/2.3	Lecho fijo (TRL 2)	550	La mezcla 1/4 presentó el máximo rendimiento a líquido 44 % con el nitrilo y 46% con el PS. Se apreció una mejora del bio-aceite en términos de disminución de la viscosidad, el contenido de oxígeno y la humedad y un aumento en el poder calorífico, el contenido de C y la acidez. El bio-aceite se componía principalmente de aromáticos, ácidos, fenoles, ésteres y éteres, con una reducción en el contenido de parafínicos.	[203]

Tabla 4b. Estudios de copirólisis desarrollados por diferentes grupos de investigación internacionales.

BIOMASA	PLÁSTICO	B/P	REACTOR	T (°C)	CONCLUSIONES	REF.
Pino	PS HDPE PP	1/1	Auger (TRL 4)	450	Se obtuvo un mayor contenido de C e H en el bio-aceite, un contenido menor de oxígeno, mayor poder calorífico y menor viscosidad, acidez y agua.	[204]
Sauce	PLA	10/1 3/1 1/1 1/2	Lecho fijo (TRL 3)	450	La mezcla 1/2 mostró la mayor sinergia, que se evidenció con un menor contenido en agua en el bio-aceite.	[205]
Madera	PP	1/1	Lecho fijo (TRL 3)	500	El bio-aceite fue mejorado con un contenido mayor en C e H, menor contenido en agua y mayor poder calorífico.	[206]
Roble rojo	HDPE	4/1	Lecho fluidizado	525-675	Interacciones entre ambos materiales positivas, obteniendo un bio-aceite con un poder calorífico de 36.3 MJ/Kg. Se formó menos char y se incrementó la formación de furanos, ácidos y agua en comparación con el bio-aceite de la pirólisis del roble rojo.	[207]

1.5.2.2.3 Copirólisis catalítica.

Debido al hecho de que los procesos de pirólisis, pirólisis catalítica y copirólisis no han llegado a producir un bio-aceite con las características requeridas para ser considerado un bio-combustible, la copirólisis catalítica de biomasa y residuos plásticos ha surgido recientemente como un enfoque muy prometedor para la producción de bio-aceites con una mayor relación H/C, una mayor densidad energética del combustible y un menor contenido de compuestos oxigenados, ya que se trata de un proceso relativamente sencillo utilizando únicamente un solo paso. Esta estrategia de mejora dual implica la incorporación simultánea de catalizadores y residuos plásticos en el proceso de pirólisis de la biomasa en una única instalación, lo que se traduce en una menor inversión de capital y unos costes energéticos más bajos [200].

Varios autores han abordado el potencial de los procesos de copirólisis catalítica para la producción de bio-aceites de alta calidad, hecho que se evidencia con el aumento significativo de las publicaciones sobre este tema en los últimos años. En general, se acepta que los principales parámetros del proceso, como la temperatura, la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia del gas y el vapor, junto con la selección de una proporción óptima entre la biomasa, el polímero de desecho y el catalizador, son cruciales y deben estudiarse cuidadosamente desde la escala de laboratorio hasta instalaciones de planta piloto, allanando el camino hacia el desarrollo de procesos de copirólisis catalítica comerciales.

De forma similar a los trabajos desarrollados para los diferentes componentes de las mezclas [93, 94, 208], la TGA también se ha utilizado, aunque de forma bastante limitada, para estudiar la desvolatilización de mezclas biomasa/residuos plásticos en presencia de diferentes catalizadores [148, 209]. Como ejemplo, Kim Y. M. et. al. [210] estudiaron dos tipos de aluminosilicatos (microporoso (HZSM-5) y mesoporoso (Al-MCM-41)) en la copirólisis catalítica de álamo amarillo y HDPE. Demostraron que una gran cantidad de catalizador HZSM-5 (10/1) reducía significativamente la temperatura de descomposición del HDPE, de modo que la desvolatilización del álamo amarillo y del HDPE se solapaba en el rango de 350-450 °C, mientras que su descomposición simultánea no podía observarse sin el catalizador. Zhang et. al. [211] hallaron resultados

similares para la copirólisis catalítica de serrín de abeto Douglas y LDPE utilizando ZSM-5 como catalizador. Estos autores también observaron que la adición de catalizador disminuía la temperatura de descomposición de la mezcla biomasa/plástico, desplazando el pico correspondiente a la desvolatilización del LDPE a temperaturas más bajas y, de este modo, favoreciendo su descomposición térmica simultánea [212]. Estos resultados son muy interesantes dado que demuestran que la incorporación de catalizadores a la copirólisis aumenta el número de posibles mezclas que pueden ser tratadas para obtener bio-aceites mejorados.

Hasta la fecha, la mayoría de los estudios de copirólisis catalítica se han realizado a escala laboratorio, como puede verse resumido en la **tabla 5**. En estos estudios se han valorado distintos tipos de catalizadores y mezclas biomasa/residuo plástico para la producción de bio-aceites de calidad mejorada y han dejado patente el alto potencial que tiene esta estrategia dual. Un efecto interesante fue el observado por Lin et. al. [213] en la copirólisis de madera de álamo y HDPE (50/50) utilizando zeolita HZSM-5 como catalizador (proporción 1:1). Demostraron que la incorporación de plásticos en la mezcla de alimentación además de mejorar la calidad de los bio-aceites, permitía reducir la formación de coque en las zeolitas. Hecho que era uno de los problemas más importantes de cara a la incorporación de zeolitas a este tipo de procesos. Lin et al. [214] informaron de otro enfoque para tratar este grave problema operacional, en el que se logró una menor formación de coque durante la copirólisis catalítica de rastrojo de maíz/HDPE (50/50), mediante la impregnación con potasio de ZSM-5. En este caso se observó que la adición de potasio promovía la formación de alquenos e hidrocarburos monoaromáticos, mientras que inhibía la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos como precursores del coque.

En este contexto, cabe señalar que ninguno de estos trabajos aportó datos relevantes sobre la estabilidad del catalizador en condiciones de operación cíclica que implica la regeneración del mismo, lo que debería evaluarse cuidadosamente ya que se siguió observando la formación de coque. Obviamente, el ensuciamiento y la sinterización podrían ser muy importantes durante las etapas de regeneración en la que se produce la combustión del char en presencia de la zeolita. Por este motivo, se puede concluir que el futuro de las zeolitas en los procesos de pirólisis catalítica de biomasa

parece bastante limitado, a menos que se desarrollen materiales y/o procesos novedosos que eviten estos problemas operativos de suma importancia. Por otro lado, Cao et al. [215] compararon el rendimiento de dos sólidos basados en sílices mesoporosas (SBA-15, MCM-41) frente a la zeolita ZSM-5 ácida para la copirólisis de mezclas de biomasa y polímeros de desecho en un reactor de lecho fijo. Curiosamente, observaron que los materiales de sílice mesoporosa daban mejores resultados, en particular el SBA-15, ya que permitía obtener bio-aceites mejorados con un menor contenido de oxígeno, densidad y viscosidad. Estos autores observaron que las sílices mesoporosas podían descomponer eficazmente los compuestos de alto peso molecular en otros más pequeños, hecho que no se producía con ZSM-5 debido a las limitaciones de difusión de los compuestos de gran tamaño a los sitios activos ácidos internos. Otra alternativa interesante para este proceso ha consistido de nuevo en utilizar óxidos metálicos alcalinos y alcalinotérreos como catalizadores. En este sentido, Ryu et al. [128] evaluaron el rendimiento de catalizadores basados en MgO en la copirólisis de biomasa/HDPE en un reactor de lecho fijo. Se seleccionaron tres soportes diferentes (carbón activado, Al_2O_3, ZrO_2) para la impregnación de MgO, siendo el carbón activado el soporte que obtuvo el mayor rendimiento en un bio-aceite rico en aromáticos.

Similarmente, Mohamed et al. [129] también encontraron efectos positivos cuando se impregnó CaO o BaO sobre red mud, observando que la incorporación de estos óxidos metálicos aumentaba significativamente la tasa de desoxigenación del bio-aceite. Una vez más, hay que señalar que en estos estudios faltan datos sobre la estabilidad de estos catalizadores en las condiciones del proceso. Sin embargo, el red mud es un residuo altamente disponible de la industria del aluminio, que probablemente elimine la necesidad de una etapa de regeneración, reduciendo la complejidad técnica de este paso sin incrementar costes. Por lo tanto, se puede concluir que, aunque se está avanzando en estrategias de síntesis muy interesantes para el desarrollo de catalizadores más activos y estables, todavía se necesitan datos relevantes sobre la estabilidad del catalizador, la ciclabilidad y los costes de operación para poder incorporarlos al proceso de forma eficiente. Por último, me gustaría mencionar que apenas se encuentran en la literatura estudios de copirólisis catalítica a escala planta piloto, por lo que se hace necesario seguir investigando en este sentido para poder

optimizar los parámetros del proceso a escalas mayores [200], tal y como se mostrará en esta memoria para distintas mezclas de biomasa con residuos plásticos tales como NFU y PS.

Tabla 5a. Estudios de copirólisis catalítica desarrollados por diferentes grupos de investigación internacionales.

BIOMASA	PLÁSTICO	CATALIZADOR	A:C	T (°C)	REACTOR	CONCLUSIONES	REF.
Lignina	PS PE PP	γ-Al_2O_3 FCC LOSA-1	1:1	600	Lecho fluidizado (TRL 3)	El catalizador mejoró el rendimiento y la selectividad por el xileno siguiendo el orden: LOSA-1 > FCC > γ-Al_2O_3. PE + LOSA-1 presentó el máximo rendimiento aromáticos (29.9 %) y olefinas (14 %).	[216]
Cáscara de nuez	PP PS	FCC	1:10	510	Cuarzo (TRL 2)	Máximo rendimiento de olefinas con el PP (73 %) y máximo rendimiento de aromáticos con PS (82 %). Disminución de compuestos oxigenados por descarbonilación y descarboxilación.	[217]
Papel	HDPE PP PET	Co-CeO_2- Al_2O_3	1:1	800	Lecho fijo (TRL 3)	Aumento del rendimiento líquido con la proporción de plástico en la mezcla. El rendimiento del catalizador aumentó con la carga de cobalto, aumentando el H_2 en el gas al 47 % en peso.	[218]
Cáscara de arroz	PVC	MgO $MgCO_3$	1:1	600	Lecho fijo (TRL 3)	Bio-aceite con mayor contenido en hidrocarburos >35 % en peso y menor contenido en ácidos (<2 % en peso).	[219]
Tallo maíz	PS	HZSM-5	1:1	500	Lecho fijo (TRL 3)	Rendimiento máximo de bio-aceite con un 66.5 % en peso, constituidos por 80.1 % de hidrocarburos monoaromáticos.	[220]
Madera	PS	HZSM-5	1:1	600	Py-GC/MS (TRL 2)	Temperatura óptima para la mayor producción de hidrocarburos (60.5 %) y menor producción de oxigenados fue 600 °C, ya que a temperaturas superiores se producían reacciones secundarias.	[221]
Cáscara de arroz	Plástico invernadero	HZSM-5/MCM-41	1:2	600	Py-GC/MS (TRL 2)	Mayor contenido en hidrocarburos en el bio-aceite que con la zeolita ZSM-5 sola. Reducción en el contenido de ácidos, furanos y cetonas comparado con el experimento no catalítico.	[222]

Tabla 5b. Estudios de copirólisis catalítica desarrollados por diferentes grupos de investigación internacionales.

BIOMASA	PLÁSTICO	CATALIZADOR	A:C	T (°C)	REACTOR	CONCLUSIONES	REF.
Álamo	HDPE	ZSM-5	1:1	500	Py-GC/MS (TRL 2)	El catalizador modificado con ácido H_2SO_4 presentó un mejor rendimiento catalítico en términos de mayor producción de olefinas (56.20-59.70 %) y más alcanos (23.29-25.96 %) que con la zeolita sin tratar (49.53% y 21.18 % respectivamente). La zeolita tratada con H_2SO_4 0.5 M presentó la mayor desoxigenación y selectividad por los hidrocarburos (93.18 %).	[223]
Celulosa	PE	HZSM-5	1:4	650	Py-GC/MS (TRL 2)	Bio-aceite con mayor contenido en alcanos y aromáticos por reacción de Diels-Alder y menor contenido de oxigenados del 92.8 % al 28.3 %.	[224]
Celulosa	PP	HZSM-5 H-β	1:3	550	Py-GC/MS/TCD/FID (TRL 2)	HZSM-5 presentó una mayor producción de hidrocarburos aromáticos que la H-β, debido a su elevada acidez y su estructura porosa. Rendimiento de BTX del 33.4 %.	[225]
Celulosa	PP	Ni-MCM-41	1:10	650	Py-GC/MS (TRL 2)	Máximo rendimiento catalítico con 25 % en peso de Ni, presentando menos oxigenados (13.5 %) y mayor producción de hidrocarburos (84.6 %), debido a reacciones Diels-Alder y descarboxilaciones.	[226]
Cascara cacahuete	LDPE	Zeolita natural H-zeolita natural	4:1	550	Lecho fijo (TRL 3)	Disminución del contenido de oxigenados hasta 1.5% con un aumento de aromáticos y alifáticos. También se obtuvo un bajo contenido de agua (2 % en peso) lo que supuso una reducción del 90 % en peso respecto del bio-aceite de la pirólisis de biomasa.	[227]

ANTECEDENTES

2 ANTECEDENTES DEL GRUPO.

2.1 Mejoras in situ.

Este grupo de investigación ha tenido una larga trayectoria en procesos de mejora del bio-aceite como se ha ido indicando a lo largo de este escrito. Los resultados que se han obtenido han sido prometedores y en línea con los resultados de otros grupos de investigación a nivel internacional. En los últimos años, se ha confirmado el potencial del proceso de pirólisis catalítica de biomasa (astillas de pino) usando materiales de bajo coste, tales como CaO o minerales naturales [117, 139], así como de la copirólisis de biomasa con polímeros de desecho (astillas de pino/NFU) [134]; para la producción de bio-aceites mejorados. En estos estudios, se obtuvieron bio-aceites que presentaban menor acidez, menor contenido en oxígeno, mayor contenido en aromáticos ligeros y mayor estabilidad a lo largo del tiempo que los obtenidos mediante pirólisis convencional, tal y como hemos ido comentando en la memoria. Para ello se utilizó una instalación a escala planta piloto, provista de un tornillo sin fin que permitía la alimentación en continuo de 10 kg/h de biomasa. Esta planta piloto consistía en diferentes partes: el sistema de alimentación (1), constituido por una tolva con su correspondiente tornillo sin fin; (4) el reactor, de tornillo sin fin que estaba calentado por hornos eléctricos (5); el sistema de recogida de sólidos (7), donde se recogía el char y los transportadores de calor; el sistema de recogida de líquidos (9), que constaba de un condensador (8) y tres expansores (10); y el sistema de combustión de los gases no-condensables, que constaba de una cámara de combustión para quemar el gas no aprovechable (12), como puede verse en la **figura 10**. Esta instalación presentó resultados muy interesantes para llevar a cabo el proceso de pirólisis catalítica y copirólisis, lo que nos hizo plantear su modificación para poder realizar los experimentos de copirólisis catalítica usando transportadores de calor con propiedades catalíticas, dando lugar a la planta piloto utilizada en esta tesis y descrita en el apartado **4.2.3** de esta memoria.

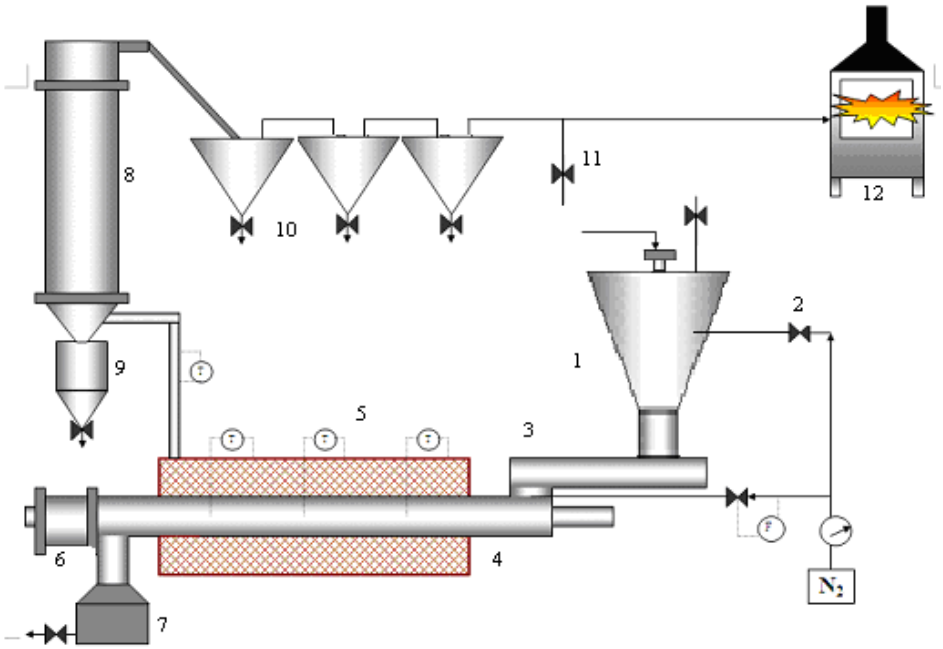

Fig. 10. Esquema de planta piloto antes de la modificación.

2.2 Mejoras *ex situ*.

Otra de las líneas de investigación desarrolladas en este Grupo ha consistido en el estudio de la mejora de los bio-aceites mediante un proceso *ex situ* de craqueo catalítico de sus vapores usando zeolitas basadas en estructuras ZSM-5. Este proceso se estudió como una segunda etapa del proceso de mejora de bio-aceites, planteándose su utilización en las actuales infraestructuras de las refinerías, hasta donde se podría transportar fácilmente los bio-aceites producidos en pequeñas unidades de pirólisis catalítica cerca de los puntos de generación.

Como punto de partida, dado que en la bibliografía las zeolitas tipo ZSM-5 habían demostrado ser las más eficaces para llevar a cabo este proceso, se planteó la posibilidad de usar zeolitas ZSM-5 en las que se había generado mesoporosidad mediante un proceso de desilanización. Se desarrollaron una serie de catalizadores tipo zeolitas ZSM-5 con porosidad jerarquizada con diferentes propiedades ácidas y estructurales, de forma que se pudieron establecer relaciones entre la estructura y la actividad de los catalizadores en el proceso de desoxigenación *ex situ* de los bio-aceites [228]. Los resultados obtenidos indicaron que el grado de desoxigenación del bio-aceite estaba estrechamente relacionado tanto con el grado de desarrollo de la mesoporosidad, como con la densidad y localización de los sitios ácidos de Brønsted. De

hecho, se pudo demostrar como la formación de compuestos aromáticos de un solo anillo, aumentaba linealmente con la concentración de centros Brønsted en la superficie externa y/o en las paredes de los mesoporos, y que esta se producía principalmente a partir de reacciones de descarbonilación de compuestos fenólicos. Además, también se evaluó la actividad del catalizador tras la realización de cuatro ciclos de craqueo catalítico/regeneración (combustión *ex situ* en mufla). Los resultados mostraron que mientras la producción de aromáticos disminuía de manera progresiva en los primeros dos ciclos del estudio, esta se mantenía constante a partir del tercer ciclo. Este hecho se asoció con una disminución inicial de la acidez Brønsted accesible en la superficie mesoporosa, ya que las propiedades estructurales de las zeolitas no se veían modificadas en gran medida a lo largo de la operación cíclica.

Dentro de esta línea de investigación de mejora *ex situ* de los vapores de bio-aceites, también se valoró de forma paralela el papel que jugaba la presencia de diferentes especies metálicas incorporadas tanto en zeolitas tipo ZSM-5 microporosas comerciales [80], como en zeolitas tipo ZSM-5 con porosidad jerarquizada preparadas en nuestro laboratorio mediante la desilanización de zeolitas comerciales [78]. En primer lugar, se estudió la incorporación de diferentes especies metálicas tales como Cu, Mg, Ga, Sn y Ni, en una zeolita comercial ZSM-5 (Si/Al=40). La incorporación de estos elementos se realizó mediante el proceso de impregnación húmeda fijando un 1 % de carga nominal. La presencia de estos elementos metálicos permitió obtener, de forma general, un bio-aceite con menor contenido de oxígeno, en el que se producía un aumento de su poder calorífico y una disminución de su acidez. Además, se consiguieron mejoras sustanciales en otras propiedades físicas de los bio-aceites como son la densidad y viscosidad del líquido, lo que también favorecía su uso como biocombustible. Como cabía esperar, se observaron diferentes mecanismos de mejora de los bio-aceites dependiendo del tipo de elemento metálico incorporado. De hecho, mientras la fracción aromática se vio maximizada al utilizar las zeolitas en las que se incorporaba Ga, Ni y Sn; el grado de desoxigenación máximo se alcanzó con el material en el que se había impregnado Mg. En este último caso, se pudo determinar que este proceso era llevado a cabo principalmente mediante reacciones de descarboxilación de ácidos con aldehídos

para dar cetonas que tenían lugar en los puntos ácidos Lewis formados por la presencia de Mg^{2+} en las posiciones de intercambio.

Los resultados positivos que se habían encontrado tanto con zeolitas ácidas con porosidad jerarquizada, como con zeolitas microporosas impregnadas con diferentes elementos metálicos, llevó a plantear el uso de zeolitas ZSM-5 con porosidad jerarquizada e impregnadas con elementos metálicos como el siguiente paso de la investigación. De nuevo, se utilizó un proceso de impregnación húmeda fijando un 1 % de carga nominal para la incorporación de diferentes elementos metálicos como Cu, Ni, Sn y Mg. Como cabía esperar, la combinación de estas dos estrategias permitió incrementar sensiblemente el grado de desoxigenación de los bio-aceites. Sin embargo, esta mayor tasa de desoxigenación no estaba relacionada con una mayor formación de compuestos aromáticos con un anillo como ocurría en el caso de las zeolitas ácidas (protónicas), sino a la formación de compuestos orgánicos con un menor contenido en oxígeno que los compuestos de partida. De nuevo, la zeolita impregnada con Mg dio lugar al bio-aceite con la mayor tasa de desoxigenación (42% en peso) y la menor acidez, observándose que el Mg promovía las reacciones de cetonización (descarboxilación) de ácidos con aldehídos para producir cetonas sobre los sitios ácidos Lewis creados por Mg^{2+} en las posiciones de intercambio, al igual que se observaba en zeolitas microporosas. Estos resultados son los que han dado pie a la investigación que mostraré en esta memoria, en la que se ha buscado optimizar las propiedades de zeolitas de porosidad jerarquizada tipo ZSM-5 e impregnadas con Mg, de forma que, simultáneamente, se puedan alcanzar tanto altas tasas de desoxigenación, como dar lugar a altos rendimientos a compuestos aromáticos de un anillo. Para ello se hace necesario que en los materiales diseñados se dé un balance y distribución adecuados de los centros ácidos Brønsted y Lewis.

2.2.1 Selección de materiales.

Previo a la experimentación del proceso de copirólisis catalítica en la nueva planta piloto, el grupo realizó experimentos en la TGA para poder disponer de un modelo cinético del proceso de copirólisis de mezclas biomasa y plásticos aplicando un modelo de distribución de energías de activación (DAEM) [169]. A partir de los resultados

obtenidos en la termobalanza a dos rampas de calentamiento diferentes (5 y 10 °C/min), este modelo permitió predecir qué mezclas de biomasa y plásticos podían dar lugar a interacciones entre los distintos componentes en condiciones de rampas de calentamiento del orden de las observadas en procesos de pirólisis flash (1000 °C/min). Además, permitió determinar qué temperaturas eran necesarias para una desvolatilización completa de las materias primas en condiciones de proceso.

En primer lugar, se realizaron las TGA de los componentes puros hasta 800 °C en atmósfera inerte para distintos tamaños de partícula, pesos de muestra y flujos de gas, que permitieron identificar las condiciones de control cinético. Una vez fijadas estas condiciones, se realizaron experimentos para cada materia prima seleccionada (semillas de uva como biomasa y PP, PS, PET, HDPE y NFU como residuos plásticos) a 5°C/min y 10 °C/min. Estos experimentos ya evidenciaron que la desvolatilización de la biomasa y los residuos plásticos, podría no coincidir dentro de un rango de temperaturas común en condiciones de pirólisis flash. Hecho que quedó confirmado cuando se utilizó DAEM para predecir el comportamiento de los diferentes componentes para una rampa de calentamiento de 1000°C/min. Tal y como se observa en la **figura 11**, mientras que algunos plásticos como los NFU y el PS tenían una amplia zona térmica de coincidencia con la biomasa, el PET, el HDPE y el PP presentaban una zona más limitada, casi nula. De este modo, solamente NFU y PS parecían ser buenos candidatos para el proceso de copirólisis.

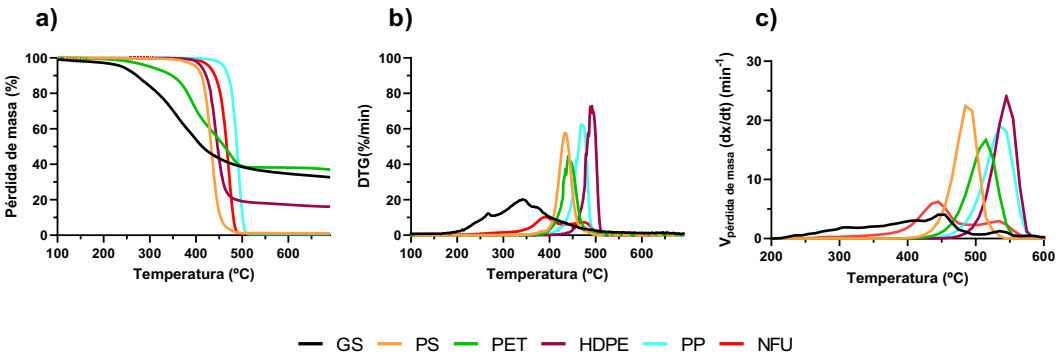

Fig.11. Curvas experimentales de: a) TGA, b) derivadas termogravimétricas (DTG) a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min para GS, PS, PET, PP, HDPE y NFU y c) predicción DAEM para una rampa de 1000 °C/min para GS, PS, PET, PP, HDPE y NFU.

Para confirmar esta conclusión, el estudio se repitió utilizando diferentes mezclas de biomasa/plástico (80/20 en porcentaje en peso) en lugar de los componentes puros. Satisfactoriamente, el modelo también demostró una alta capacidad para predecir la desvolatilización de las diferentes mezclas, por lo que se pudo predecir su comportamiento para una velocidad de calentamiento de 1000 °C/min. En este caso, la pérdida de masa para la mezcla GS/NFU tuvo lugar principalmente en el mismo rango de temperaturas que el de las GS solas. En cuanto al resto de los plásticos sólo la desvolatilización del PS coincidió con la desvolatilización de las GS, aunque la temperatura necesaria para una desvolatilización completa de la mezcla era mayor que la observada para los componentes puros. Por otro lado, la temperatura de descomposición del PET, el PP y el HDPE se encontraba fuera del rango de temperaturas en las que se producía la pirólisis de las GS. Por lo tanto, estos resultados nos llevaron a la conclusión de que solamente se podría esperar la presencia de interacciones radicales con las GS para los NFU y el PS y, por lo tanto, son estas mezclas las que presentarían una mayor probabilidad de conducir a la obtención de un bio-aceite con propiedades mejoradas. La aplicación del modelo, también nos permitió concluir que la conversión completa en el proceso de copirólisis flash de las mezclas se alcanzaba a una temperatura ligeramente inferior a 600 °C, lo que determinó el rango de condiciones de operación en el que se debería estudiar el proceso en ausencia de catalizador. Similares estudios serán mostrados en esta memoria para fijar la temperatura de operación en condiciones de copirólisis catalítica.

OBJETIVOS

3 OBJETIVOS.

A lo largo de esta tesis se ha hecho mención sobre el potencial del bio-aceite como vector energético en diferentes aplicaciones y sus problemas de aplicación debido a sus características (elevado contenido de oxígeno, acidez, …). De este modo, el objetivo principal de esta tesis consiste en el desarrollo de procesos de mejora del bio-aceite, que permitan su producción a partir de biomasa lignocelulósica con unos parámetros de calidad y estabilidad adecuados para que pueda ser considerado como un vector energético de carácter renovable.

En este contexto, los dos objetivos secundarios de esta tesis son:

1. Desarrollar una estrategia sencilla y de bajo coste que pueda ser implementada *in situ* en procesos de pirólisis de biomasa lignocelulósica que lleven a la producción de bio-aceites de calidad mejorada y que sean estables durante su almacenamiento y transporte. Esta estrategia de mejora del bio-aceite se basa en la incorporación conjunta de residuos plásticos y transportadores de calor con propiedades catalíticas a la pirólisis de biomasa. De forma destacable, el estudio se desarrollará en diferentes niveles de desarrollo tecnológico (TRL 2, TRL 3-4 y TRL 5), de forma que se pueda valorar su posible escalado a nivel industrial. Para obtener este objetivo secundario se plantearon los siguientes objetivos específicos:
    - Adaptar los estudios termogravimétricos al proceso de copirólisis catalítica de biomasa con plásticos para identificar qué residuos plásticos y catalizadores pueden actuar como promotores en la calidad de los bio-aceites, así como establecer el rango de temperaturas apropiado para el proceso.
    - Realizar la puesta a punto de un nuevo reactor de tornillo sin fin, TRL 5, donde se pueda realizar de forma reproducible la copirólisis catalítica de mezclas biomasa con plásticos, usando transportadores de calor para suministrar la energía al proceso.
    - Determinar las condiciones óptimas del proceso de copirólisis catalítica de biomasa con plásticos en un reactor tipo tornillo sin fin, donde se usan

transportadores de calor con propiedades catalíticas para proporcionar la energía al proceso. Se tendrán en cuenta diferentes parámetros tales como: i) el mayor rendimiento a líquidos; ii) la mayor calidad de los bio-aceites en términos de menor contenido de oxígeno, menor acidez y mayor poder calorífico.

- Seleccionar en el reactor de escala planta piloto TRL 5 qué catalizadores de bajo coste presentan unas mejores prestaciones como transportadores de calor con propiedades catalíticas
- Determinar el mecanismo de mejora de la calidad de los bio-aceites en condiciones de copirólisis catalítica de biomasa y residuos plásticos usando catalizadores de bajo coste como transportador de calor con propiedades catalíticas.

2. Desarrollar una estrategia *ex situ* de mejora mediante el craqueo catalítico de los vapores de bio-aceites que pueda ser implementada en procesos que podrían aprovechar las infraestructuras actuales de las refinerías y que lleven a la producción de unos bio-aceites ricos en compuestos de alto interés como son los aromáticos con un solo anillo. Este proceso *ex situ* de craqueo catalítico de vapores del bio-aceite se llevará a cabo en un reactor de lecho fijo TRL 3 usando zeolitas tipo ZSM-5 especialmente diseñadas para esta propuesta. Para obtener este objetivo secundario se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar catalizadores bifuncionales basados en zeolitas tipo ZSM-5 con porosidad jerarquizada e impregnadas con magnesio que presenten un adecuado balance y distribución de los diferentes puntos activos (acidez Brønsted y acidez Lewis) para la producción de compuestos aromáticos de un solo anillo.
- Caracterizar los catalizadores en profundidad mediante distintas técnicas complementarías entre sí, de forma que se pueda determinar con exactitud las propiedades texturales y ácidas de las zeolitas.
- Establecer una relación inequívoca entre la actividad catalítica y la estructura de los catalizadores sintetizados.

- Determinar el mecanismo de mejora de los bio-aceites mediante catalizadores bifuncionales basados en zeolitas ZSM-5 con porosidad jerarquizada e impregnados con Mg.

EXPERIMENTAL

4 EXPERIMENTAL.

4.1 Materias primas alimentadas.

Para la realización de esta tesis, se han utilizado biomasa lignocelulósica de origen agrícola (semillas de uva) disponible de forma asequible en las inmediaciones de Aragón.

4.1.1 Biomasas y residuos plásticos.

La biomasa de origen agrícola utilizada en todos los experimentos tanto a escala laboratorio como a escala TRL-5, se obtuvo del área nordeste de España. Las semillas de uva (*vitis vinífera*) presentaban tamaño de partículas entre 3-4 mm, y fueron previamente secadas a 105 °C usando los métodos estándares de secado, para reducir el contenido de humedad (< 2 % en peso) y poder ser usadas directamente.

También se utilizaron como materia prima diferentes tipos de residuos de carácter plástico, tales como poliestireno (PS), polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP), polietileno de alta densidad (HDPE) y los neumáticos fuera de uso (NFU). Los NFU fueron proporcionados por una empresa de reciclado de neumáticos española (Gesneuma S.L.) con una granulometría entre 2-4 mm, con un contenido de humedad menor al 0.9 % en peso y sin acero ni malla de textiles. El resto de los plásticos fueron proporcionados por ACTECO Productos y Servicios S.L. y obtenidos del empaquetamiento de comida. También presentaba contenidos de humedad menores a 1 % en peso y con un tamaño de partícula entre 3-4 mm.

En la siguiente **tabla 6** pueden apreciarse las propiedades de la biomasa y de cada residuo plástico utilizado. En esta tabla queda evidente que los residuos plásticos son ricos en carbono (85-97 % en peso) e hidrógeno (7-8 % en peso) con un contenido de oxígeno que puede considerarse insignificante, excepto en el caso del PET, lo que les permite alcanzar valores caloríficos más altos que la biomasa (próximos a 40 MJ/Kg).

Tabla 6. Análisis inmediato y elemental de la biomasa lignocelulósica (uva) y de los plásticos (PS, NFU, PP, HDPE y PET) utilizados en esta tesis.

ANALISIS INMEDIATO	GS	PS	NFU	PP	HDPE	PET
Humedad (% en peso)	6.3	0.5	1.1	0.2	0.1	0.4
Cenizas (% en peso)	65.1	99.0	62.5	21.9	0.0	0.1
Materia volátil (% en peso)	24.3	0.2	28.2	78.1	100.0	89.2
Carbono fijo (% en peso)	4.3	0.3	8.1	0.0	0.0	10.3
ANALISIS ELEMENTAL						
C (% en peso)	53.9	97.9	84.6	85.4	85.5	62.7
H (% en peso)	6.6	8.3	7.7	14.5	14.5	4.4
N (% en peso)	2.2	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0
S (% en peso)	0.1	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0
O[a] (% en peso)	32.4	0.0	4.3	0.0	0.0	32.8
PCS (MJ/Kg)	22.1	41.0	36.8	43.1	46.1	26.2
PCI (MJ/Kg)	20.5	39.3	35.1	41.6	43.8	22.6

[a]: calculado por diferencia desde el análisis elemental.

C: carbono, H: hidrógeno, N: nitrógeno, S: azufre y O: oxígeno.

PCS: poder calorífico superior

PCI: poder calorífico inferior

4.1.2 Transportadores de calor/catalizadores.

Se utilizaron diferentes tipos de catalizadores o transportadores de calor según el proceso de mejora del bio-aceite obtenido, que se realizó vía *in situ* o vía *ex situ*. Para la mejora *in situ* se utilizaron transportadores de calor de bajo coste basados en sorbentes calcáreos como la dolomita calcinada (CaO·MgO) y la calcita calcinada (CaO). Como inerte se utilizó la arena (SiO_2).

La arena fue proporcionada por SYCA (Comercial Sílices y Caolines de Aragón S.L.) y tamizada a un tamaño de partícula entre 300-600 μm. La dolomita (58 % CaO, 36 % MgO) fue proporcionada por Calcinor S.A. Se utilizó calcita de tres procedencias diferentes, una proporcionada por la Universidad de Stuttgart (Alemania), otra suministrada por Carmeuse Europe y una tercera proporcionada por Calcinor S.A. Tanto la dolomita como las calcitas fueron tamizadas para obtener una distribución de tamaños de partícula entre 300-600 μm y calcinadas previamente a los experimentos a 900 °C.

Los catalizadores para el proceso de mejora *ex situ* fueron las zeolitas, que fueron suministradas por Zeolyst International en forma amónica (NH_4-ZSM-5). Para los experimentos se utilizaron zeolitas ácidas microporosas y de porosidad jerarquizada, obtenidas en un proceso de síntesis en el laboratorio [71]. También se les incorporaron diferentes proporciones de Magnesio (1 y 5 % en peso), por el método de incorporación de impregnación a humedad incipiente. En el siguiente diagrama de flujo (**figura 12**) se pueden observar los diferentes procesos de síntesis seguidos para obtener las diferentes zeolitas.

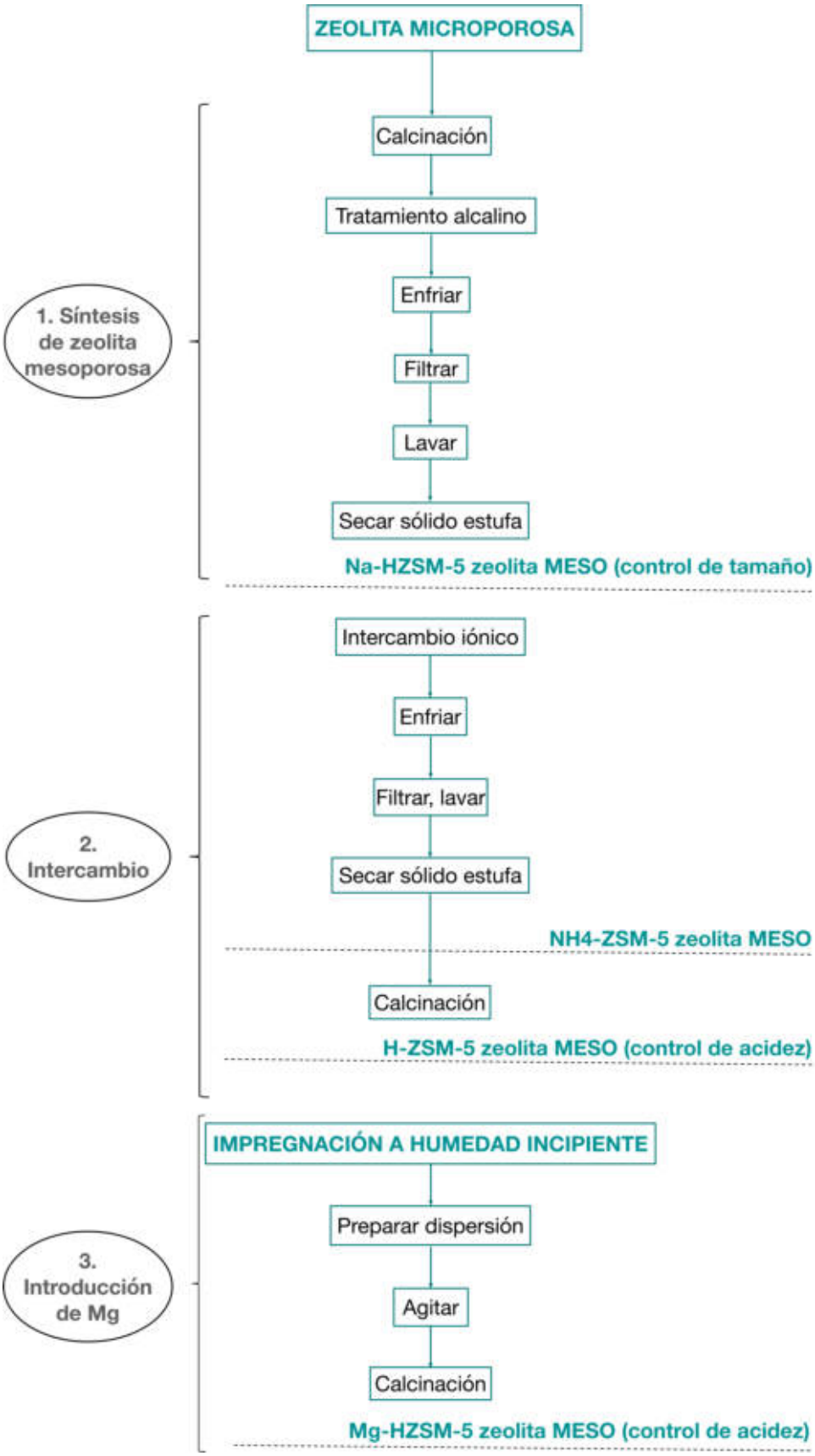

Fig. 12. Método de activación e introducción de magnesio en la zeolita ZSM-5 a humedad incipiente.

Todos estos procesos son detallados a continuación:

- **Tratamiento térmico:** las zeolitas ácidas microporosas se obtuvieron a partir de la zeolita ZSM-5 amónica en su forma ácida, por medio de una calcinación de 6 h a 450 °C con aire estático utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min.
- **Tratamiento alcalino:** para obtener las zeolitas de porosidad jerarquizada, se tomaron estas zeolitas microporosas y se les aplicó un tratamiento alcalino con NaOH para disolver parte del silicio de la red zeolítica y extraerlo de la estructura dando lugar a tamaños de poro mayores y convirtiéndolas en zeolitas mesoporosas. Una vez obtenida la zeolita en forma ácida, por cada 1 g de zeolita se usaron 30 ml de NaOH (0.2 M) para generar la mesoporosidad. Para ello, se mantuvo la mezcla a 65 °C agitando durante 30 min. Pasado ese tiempo, se introdujo la disolución en un baño de hielo durante 10 min para a continuación ser filtrada en un filtro de celulosa (ϕ_{poro}=2.5 μm y ϕ_{filtro}=45 mm) y, posteriormente lavada con agua destilada hasta alcanzar el pH neutro. Después del filtrado, se seca el sólido en estufa a 105 °C toda la noche, obteniendo la zeolita en la forma Na-HZSM-5.
- **Intercambio iónico:** para volver a la zeolita en su forma ácida. Se realizaron dos intercambios consecutivos con NH_4NO_3 1 M, a 80 °C y agitando durante 24 h (12 cm^3/g de zeolita). Se añadieron 100 ml de nitrato amónico por gramo de zeolita. Después, se deja enfriar la zeolita gradualmente hasta temperatura ambiente, se filtra en un filtro de celulosa (ϕ_{poro}=2.5 μm y ϕ_{filtro}=45 mm) y se lava con agua destilada para eliminar el exceso de NH_4NO_3 no intercambiado. Seguidamente se deja secar en estufa 80 °C toda la noche y se repite el procedimiento para el segundo intercambio. Tras los dos intercambios, la zeolita se volvió a encontrar en su forma amónica NH_4-ZSM-5. Finalmente, la muestra seca se calcinó en la estufa a 450 °C durante 6 h con una rampa de 5 °C/min y se obtuvo zeolita en la forma ácida H-ZSM-5 con porosidad jerarquizada.

La incorporación del metal magnesio se consiguió por el método:

- **Impregnación a humedad incipiente:** se disolvió la sal de Mg (nitrato de magnesio sólido (99 % de Sigma Aldrich) para conseguir 1 y 5 % en peso de carga del metal) en un volumen determinado calculado a partir del volumen de poros de la zeolita (obtenido del análisis textural de la misma) y posteriormente, se añadió la zeolita.

Se agitó durante a temperatura ambiente toda la noche. El sólido resultante se calcinó en una mufla a 450 °C durante 6 h utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min en aire, para eliminar los nitratos.

4.2 Instalaciones.

4.2.1 Termogravimetría.

Los estudios termogravimétricos se llevaron a cabo en una termobalanza Netzsch Libra F1 Thermobalance. Todos los experimentos se realizaron con flujo constante de N_2 de 50 ml_N/min en un reactor con diámetro interno de 13 mm. El aparato presentó una sensibilidad de 0.1 μg. Las muestras fueron previamente secadas, molturadas y tamizadas para obtener tamaños de partícula menores a 250 μm. Las muestras se depositaron en un crisol de alúmina formado por un pequeño lecho fijo con una masa inicial de aproximadamente 10 mg. Los experimentos de semillas de uva, poliestireno, NFU, sus mezclas y sus mezclas con catalizador, se realizaron a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min hasta alcanzar la temperatura final de 700 °C. La fracción de masa restante se calculó según la **ecuación 1**:

$$x = \frac{M(t)}{M_0} \quad (1)$$

donde M_0 es el peso inicial de la muestra a 150 °C y M(t) el peso de la muestra en el tiempo.

4.2.2 Reactor de lecho fijo.

Los experimentos pirolíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable (52,5 cm de longitud y 5 cm de diámetro interior), como se observa en la **figura 13**. El reactor fue diseñado específicamente para llevar a cabo los experimentos de pirólisis cuya principal peculiaridad es la inclusión de un pistón móvil vertical. De esta manera, es posible calentar la zona de reacción hasta la temperatura deseada y, una vez alcanzada dicha temperatura, es posible introducir la muestra en la zona de reacción. De esta manera, es posible alcanzar mayores velocidades de calentamiento, las cuales serían requeridas para la desvolatilización conjunta de varias materias primas.

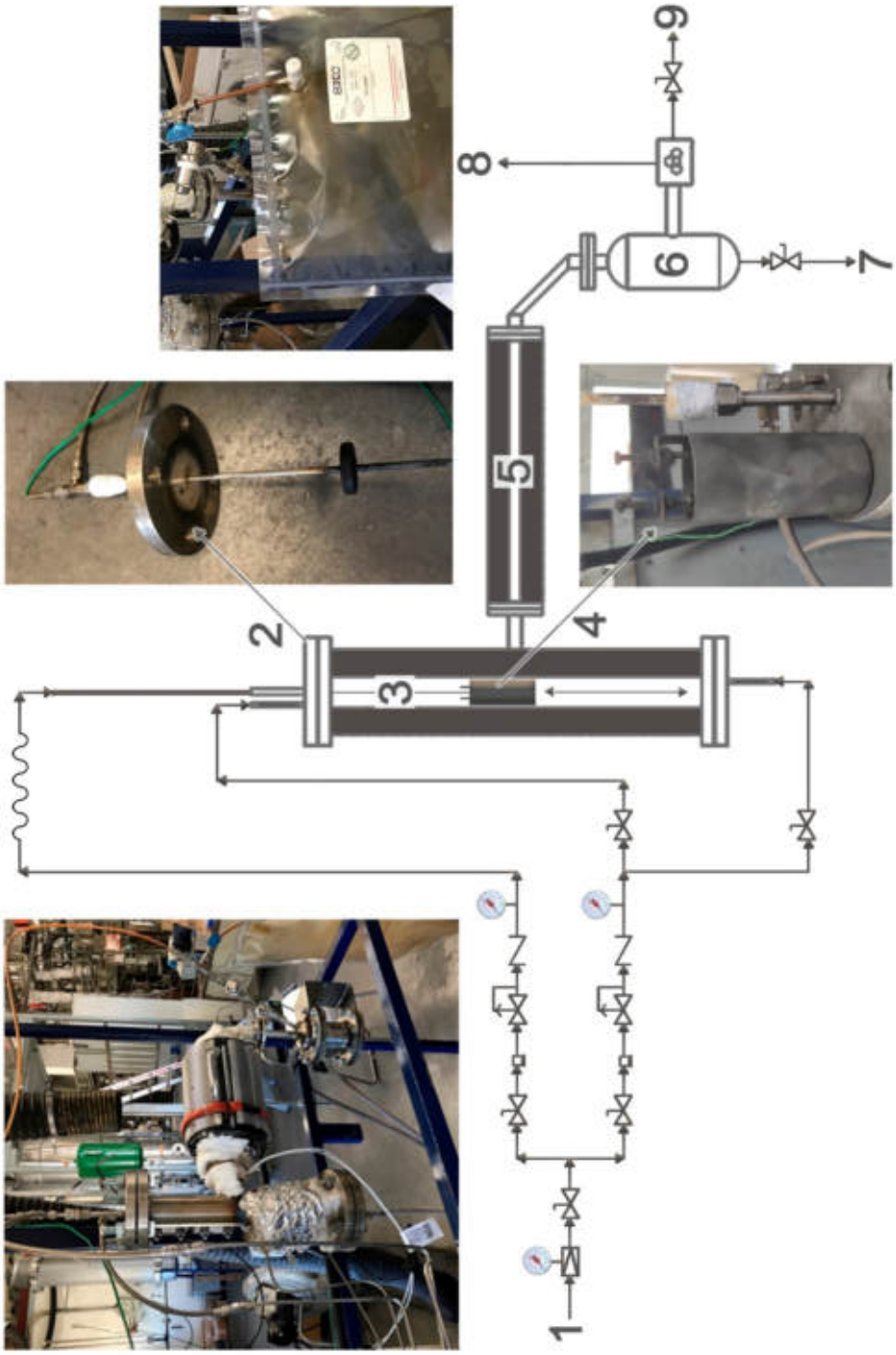

Fig. 13. Reactor lecho fijo

A la hora de llevar a cabo los ensayos, se pirolizaron muestras de 35 g insertadas en un liner (3) utilizando N_2 como gas portador (300 ml/min) (1) que era conducido directamente a la salida de gases durante el calentamiento (9). Una vez alcanzada la temperatura de pirólisis, la muestra se introdujo en la zona de reacción (4) produciéndose su calentamiento con una velocidad de unos 100 °C/min hasta la temperatura final de pirólisis. El tiempo de reacción necesario para garantizar la total desvolatilización del material se fijó en 30 min. La fracción condensable de gas (7) se recuperó mediante un condensador (equipado con un serpentín interior por el que se hacía circular un fluido térmico a 3 °C) (6) y la fracción no condensable se recogió en una bolsa de muestreo (25L) (8) durante el tiempo de duración del proceso para su posterior análisis. Esta instalación también disponía de un reactor de craqueo térmico o catalítico secundario para posibles experimentos (5).

4.2.3 Planta piloto (tornillo sin fin).

Los experimentos en TRL-5 se llevaron a cabo en una planta piloto equipada con un reactor de tornillo sin fin que funciona a presión atmosférica. Se utilizó N_2 como gas portador inerte. En la **figura 14** se muestra un diagrama de flujo simplificado que representa el proceso de esta planta piloto. Esta planta es capaz de procesar hasta aproximadamente 20 kg/h de alimentación. El sistema de alimentación consiste en cuatro tolvas independientes (1-4) con agitación para evitar la formación de bóvedas, cada una con una capacidad aproximada de 25 kg de material. Una tolva se utilizó para alimentar la biomasa, otra para alimentar los residuos plásticos, y las otras dos para alimentar el inerte y el catalizador en caliente respectivamente. También consta de un tornillo sin fin (5) que arrastra los materiales hacia el final del reactor, hasta la zona de caída de sólidos donde son recogidos en un depósito (6).

El reactor está rodeado por tres resistencias eléctricas independientes que proporcionan la energía necesaria para que el proceso de pirólisis se lleve a cabo. El producto convertido sale continuamente del reactor por gravedad en la parte final del mismo. El gas pirolítico producido se enfría en un condensador (7) provisto de un serpentín interior por el que circula agua corriente, y que enfría el gas hasta unos 25-35 °C. El gas no condensable sale del condensador por la parte superior y pasa por tres

expansores (11-13) antes de recoger una muestra en una bolsa de muestreo (2 L) (8) y finalmente pasa a un quemador (9). El producto líquido se recoge en un depósito (10) en la parte inferior del condensador y de cada uno de los expansores. La planta piloto también cuenta con un sistema de control y adquisición de datos para supervisar las principales variables del proceso como el caudal de gas, frecuencia de los tornillos, la presión (mediante cuatro transductores de presión) y la temperatura (mediante 10 termopares) situados en diferentes lugares.

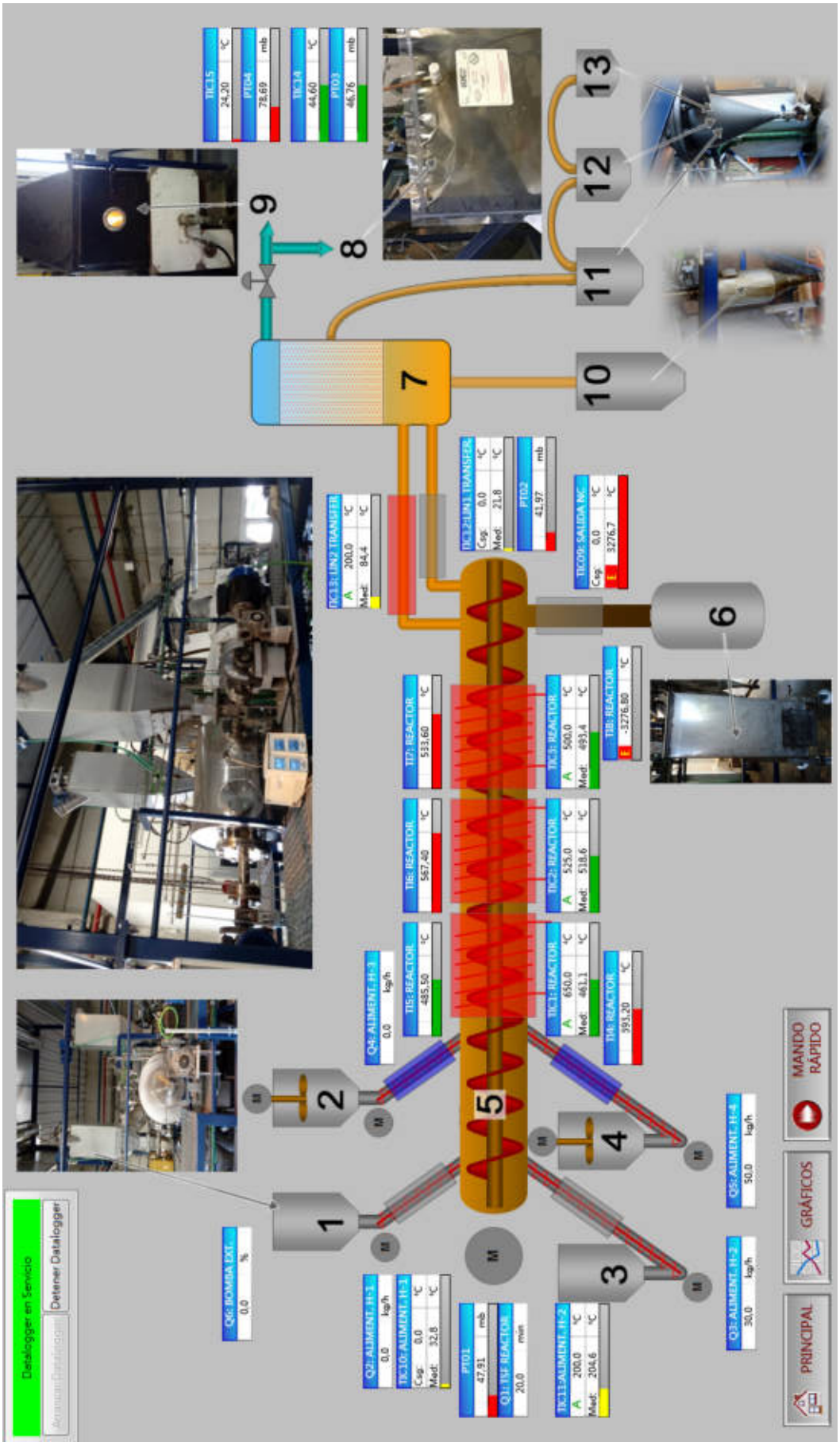

Fig. 14. Planta piloto.

4.2.4 Reactor lecho fijo (craqueo catalítico).

Los experimentos de mejora catalítica se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de escala laboratorio (4) a presión atmosférica utilizando N_2 como gas portador como se puede observar en la **figura 15**. El proceso catalítico se llevó a cabo a una temperatura de 450 °C, utilizando 0.5 g de catalizador y una velocidad espacial del gas 5 h^{-1}. Esta temperatura se controló mediante un termopar (3) haciendo contacto con la parte superior del lecho del catalizador. Se alimentaron 5 ml/h de bio-aceite crudo (1) durante 2 h con una jeringa (2) y la fracción volátil resultante se hizo pasar por una trampa de hielo (5) donde se recuperaron los líquidos (7). Los gases no condensables se recogieron en una bolsa de muestreo de 2 L (6) para su posterior caracterización y se calculó el rendimiento de gas correspondiente a partir de la composición de la muestra de gas. Los demás subproductos adquiridos se agruparon en diferentes fracciones. En primer lugar, los líquidos recuperados en el condensador consistían en dos capas inmiscibles, una orgánica y otra acuosa, fácilmente separables mediante centrifugación. El rendimiento de cada fracción líquida se determinó gravimétricamente. En segundo lugar, el residuo sólido consistía en una mezcla de carbón, alquitrán y coque. La formación de carbón es inherente a la configuración del reactor e incluye la fracción sólida depositada en la parte superior, que se evaluó gravimétricamente. El alquitrán es la porción soluble en acetona determinada gravimétricamente mediante la evaporación del disolvente tras el lavado de la superficie del tubo interior, y el coque se calculó mediante la diferencia de peso antes y después de calcinar el catalizador utilizado en aire estático a 600 °C durante 2 h, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. El rendimiento sólido total se calculó como la suma de carbón, alquitrán y coque. El balance de masas se determinó como la suma de las fracciones acuosa, orgánica, sólida y gaseosa, obteniéndose siempre valores superiores al 95 %. Se realizaron tres repeticiones para cada catalizador, mostrando rendimientos líquidos, sólidos y gaseosos similares, con un error experimental inferior al 5.0 %.

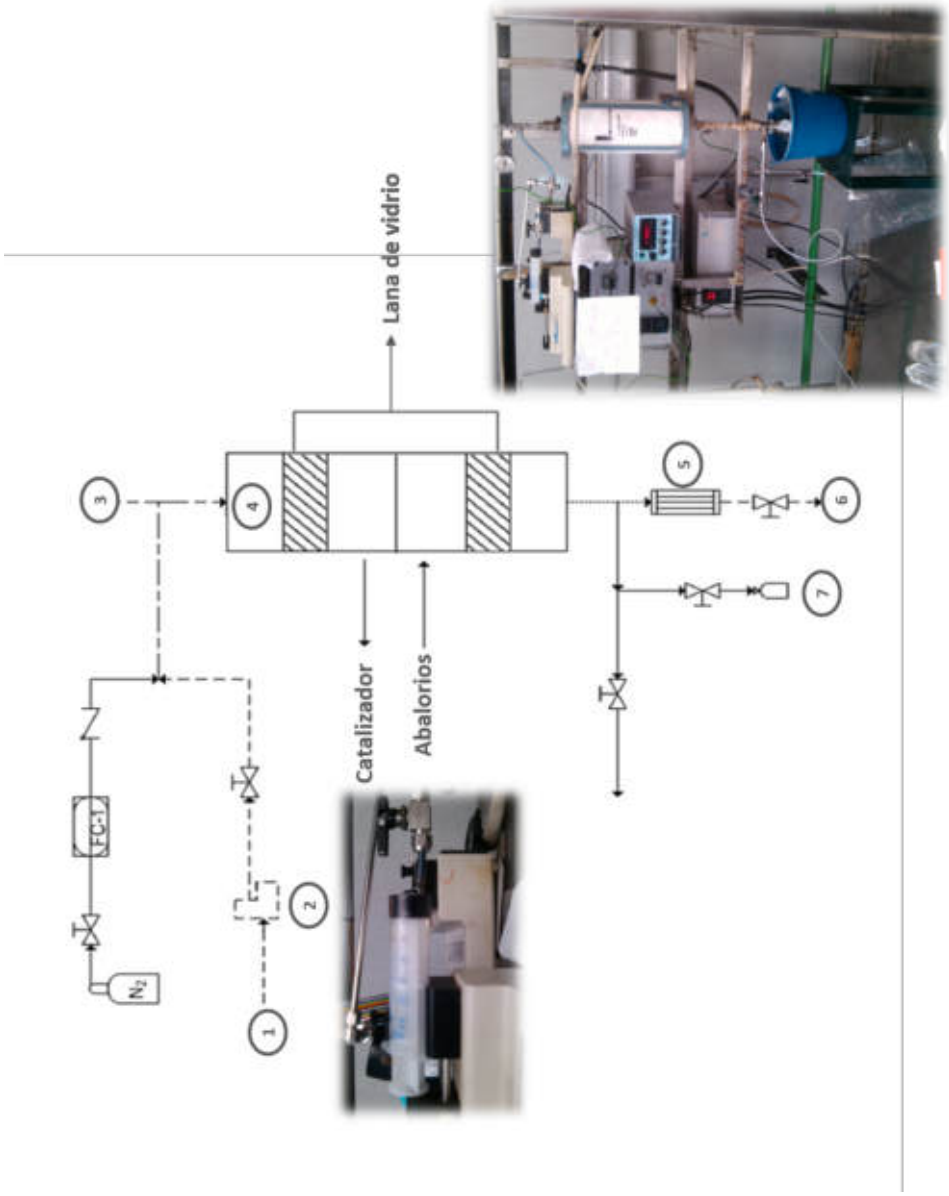

Fig.15. Lecho fijo para el craqueo catalítico de los vapores del bio-aceite.

4.3 Técnicas de caracterización.

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización para los diferentes materiales utilizados y los productos obtenidos.

4.3.1 Caracterización materias primas.

4.3.1.1 Análisis elemental e inmediato.

La materia prima de partida fue caracterizada mediante análisis elemental en un analizador Thermo flash 1112, según UNE EN 5104, determinando el oxígeno por diferencia. Se realizaron tres análisis por muestra, aceptando valores con un intervalo de confianza de ± 0.3 %.

Esta técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura de 1000 °C. Tras la combustión, los diferentes productos son transportados mediante un gas portador y, selectivamente separados en columnas específicas para luego ser desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica (TCD) que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Por otro lado, el análisis Inmediato es el conjunto de ensayos mediante los cuales se determinan los porcentajes de humedad, cenizas y materia volátil de una muestra. La determinación de cada porcentaje se realiza según la norma UNE-EN ISO 18134:2016 para la humedad, UNE-EN ISO 18122:2016 para la cuantificación de cenizas y UNE-EN ISO 18123:2016 para la materia volátil. El carbono fijo se determinó por diferencia. Se realizaron 2 análisis por muestra y se aceptaron los valores cuya repetitividad fuese:

- Humedad: ± 0.2 %
- Cenizas: ± 0.2 %
- Volátiles: ± 3 %

4.3.1.2 Poder calorífico.

El poder calorífico de un combustible representa la cantidad de calor generada por la combustión completa de una unidad de masa de dicho combustible en un recipiente cerrado. El poder calorífico fue determinado con una bomba calorimétrica IKA C-2000 siguiendo el procedimiento estándar español (UNE) UNE 164001 EX. Se realizaron dos análisis por muestra, y se consideran aceptables aquellos valores cuya diferencia sea < 121 KJ/Kg.

4.3.1.3 Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

La ICP-OES se utilizó para la determinación cuantitativa de los elementos que componen cada muestra o material. Es una técnica de análisis multielemental que utiliza una fuente de plasma de acoplamiento inductivo para producir la excitación de los electrones a niveles de energía superiores. Tras dicha excitación, los electrones regresan a su estado original, emitiendo luz con una longitud de onda característica para cada elemento. La intensidad de la luz emitida es proporcional al número de átomos del elemento presente.

En el ICP-OES se realizaron 3 medidas por muestra, para ello se utilizó un espectrofotómetro ICP-OES Xpectroblue-EOP-TI FMT26 (Spectro) que permite la determinación del contenido atómico de la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango de concentraciones cuantificables, desde porcentajes elevados hasta ppm, trabajando según las Normas ISO, ASTM, UNE correspondientes. Las muestras se calcinan a 815 °C durante 4h, las cenizas se diluyen en $Li_2B_4O_7$ y se hacen dos fusiones en la mufla a 950 °C. El residuo resultante se digiere en HCl 5 % en volumen durante 1h a 150 °C. Posteriormente se filtra y se realizan las medidas. Este equipo presenta un LOD de 0.1 % cuando la fusión se realiza con $Li_2B_4O_7$.

4.3.2 Caracterización del bio-aceite.

El líquido obtenido tras el proceso pirolítico presentaba dos fases bien diferenciadas y fácilmente separables con una previa centrifugación, conservando para la caracterización la fase orgánica (bio-aceite).

4.3.2.1 Análisis elemental e inmediato.

Se determinó el análisis inmediato y elemental del bio-aceite del mismo modo que en el aparatado **4.3.1.1.** de esta tesis.

4.3.2.2 Poder calorífico.

Se determinó el poder calorífico del bio-aceite del mismo modo que en el aparatado **4.3.1.2.** de esta tesis.

4.3.2.3 Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

Se determinó el % de cada elemento en la muestra del bio-aceite del mismo modo que en el aparatado **4.3.1.3.** de esta tesis.

4.3.2.4 Contenido de agua. Método Karl-Fischer (KF).

El contenido de agua de las muestras líquidas se determinó por el método Karl-Fischer (Crison Titromatic) según la norma ASTM E203-96. Dicho método se basa en distintas valoraciones analíticas a partir de las cuales se consigue hallar la cantidad de humedad de la muestra. Como disolvente se utiliza Aquagent Solvent CM (Scharlau) y como agente valorante una solución de HYDRANAL-titrant 5 (Sigma-Aldrich).

4.3.2.5 Número de acidez total (TAN).

El número de acidez total (TAN) mide la cantidad de ácido presente en el bio-aceite expresándolo a través de la cantidad de hidróxido de potasio en miligramos necesaria para neutralizar los ácidos en un gramo de bio-aceite. El TAN se determinó mediante una valoración (Mettler Toledo T50) en la cual la muestra, unos 0.1-0.2 g se disuelve en 60 ml de disolvente (mezcla de etanol y dimetil éter en relación 1:1) y es valorada con una disolución de hidróxido de potasio en etanol. En la disolución se encuentra

sumergido un electrodo el cual se conecta a un voltímetro. La lectura del medidor (mV) se representa frente al volumen de valorante añadido y el valor final se obtiene del punto de equivalencia de la curva obtenida. Se realizan dos medidas por muestra y se aceptan valores con una desviación estándar relativa de ± 1 %.

4.3.2.6 pH.

El pH de las muestras se llevó a cabo por medio de un electrodo (Mettler Toledo) con electrolito líquido (3 mol/l KCl). El electrodo se sumerge en la muestra hasta que se estabiliza el valor del pH. Se realizaron dos medidas y se aceptaron valores con desviación relativa de ± 0.1 %.

4.3.2.7 Viscosidad.

La viscosidad de las muestras se determinó utilizando un viscosímetro Brookjield LVDV-E. La medida se realiza a 40 °C y el valor obtenido se mide en cP tras un mínimo tiempo de estabilización de la muestra de 30 min.

4.3.2.8 Densidad.

La densidad de las muestras se determinó por gravimetría utilizando una pipeta o una jeringa y pesando una cantidad precisa y controlada de muestra. Dicha medición se realiza a temperatura ambiente (alrededor de 25 °C).

4.3.2.9 Cromatografía gases/masas (GC/MS).

La composición química de la fase orgánica se determinó mediante cromatografía gases/masas utilizando un cromatógrafo de gases Varían CP-3800 conectado a un espectrómetro de masas Saturn 2200 de trampa iónica. Para ello, se utilizó una columna capilar CP-Sil 8 CB, bajo sangrado: 5 % fenilo, 95 % dimetilpolisiloxano, (60 m de longitud, 0.25 mm de $\phi_{interno}$, 0.25 µm espesor). El proceso llevado a cabo se explica a continuación. La temperatura inicial del horno es de 40 °C y se mantiene durante 4 min para seguidamente calentarlo con una rampa de 4 °C/min hasta alcanzar los 300 °C. Dicha temperatura se mantiene durante 16 min y el flujo de columna (Helio) se mantiene a un caudal de 1 ml/min. Las temperaturas del inyector, el detector y la línea de transferencia se fijan en 280 °C, 200 °C y 300 °C respectivamente y la cantidad de la

muestra inyectada corresponde a 1 μL (1:25 % en peso de muestra: disolvente, siendo el disolvente una mezcla 1:1 de CH_2Cl_2:C_2H_5OH) en modo Split (25:1). Dicha muestra se inyecta con un retraso del disolvente de 7.5 min. El espectrómetro de masas opera en modo de ionización de electrones en un rango de 35-550 m/z. Se realiza un estudio cualitativo de las muestras mediante la identificación de cada pico según la librería NIST2011 y se lleva a cabo un estudio semi-cuantitativo basado en el área relativa de cada compuesto de acuerdo con el ión m/z mayoritario. Cada muestra se analiza por duplicado y los resultados mostrados son la media resultante. Los diferentes compuestos se clasifican por familias obteniéndose una RSD < 15 %.

4.3.2.10 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Los principales grupos funcionales presentes en la composición del bio-aceite se determinaron por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro Bruker Vertex 70. Para ello, se depositaron 50 µl de bio-aceite en una cubeta de muestra IR de cristal desechables (soporte de muestra sustrato KBr) con una apertura de 15 mm suministrada por International Crystal Laboratories. Para el análisis se utilizó una fuente Globar y un detector de sulfato de triglicina dopado con L-alanina deuterada para la configuración MIR (4000-400 cm^{-1}), y una fuente halógena y un detector de arseniuro de indio y galio para las condiciones NIR (9000-4000 cm^{-1}). Cada espectro se adquirió en modo de transmisión utilizando 32 barridos y una resolución espectral de 2 cm^{-1}. Los datos espectrales se importaron del software OPUS y se llevó a cabo la Variación Normal Estándar (SNV), ya que este método de pretratamiento de los datos permitió obtener un rendimiento óptimo del modelo.

4.3.3 Caracterización del gas no condensable.

4.3.3.1 Cromatografía de gases.

La caracterización de los gases no condensables se ha realizado por cromatografía de gases usando dos equipos, uno para gases permanentes y otro para hidrocarburos ligeros y compuestos con azufre. Para el análisis de los gases permanentes se ha utilizado un cromatógrafo de gases modelo 450-GC de Bruker equipado con un loop de inyección de 1 ml, 2 columnas empaquetadas y un detector de conductividad térmica (TCD). Las columnas empaquetadas son de acero inoxidable y 0.32 cm de diámetro. Se

utilizó una hayesep Q de 180 cm de longitud y una molsieve 13x 80/100 de 1 m de longitud. El cromatógrafo trabaja a temperatura constante de 60 °C y un flujo de Ar de 30 ml/min. El tiempo del programa cromatográfico es de 10 min y la temperatura del detector 200 °C. En este sistema se analizan H_2, CH_4, CO_2, C_2H_4, C_2H_6, O_2, N_2 y CO.

Para el análisis conjunto de hidrocarburos ligeros y compuestos de azufre se utilizó un cromatógrafo de gases modelo Clarus 590 de Perkin Elmer equipado con un puesto de inyección Split/splitless, dos columnas capilares y dos detectores (FID para hidrocarburos y FPD para compuestos con azufre). Para los hidrocarburos ligeros se usa una columna capilar Alumina Chloride PLOT de 30 m de longitud y 0.32 mm de diámetro. Esta columna está conectada al detector FID y permite separar y cuantificar (con los patrones adecuados) hidrocarburos ligeros con C_1 a C_5. Para los compuestos con azufre se usa una columna capilar Rt-Silica bond PLOT de 60 m de longitud y 0.32 mm de diámetro. Esta columna está conectada al detector FPD y permite separar y cuantificar (con los patrones adecuados) compuestos que contienen azufre, en nuestro caso, COS, H_2S, CS_2 y CH_4S. El inyector trabaja a 250 °C, el detector FID a 250 °C y el FPD a 300 °C, mientras que el horno de columnas está programado. El programa es: temperatura inicial de 40 °C durante 2.5 min, calentamiento a 5 °C/min hasta una temperatura de 90 °C y posterior calentamiento a 15 °C/min hasta los 180 °C que se mantienen durante 4.5 min. El gas de arrastre es He a una presión inicial de 9 psi durante 16 min aumentando posteriormente hasta 18 psi.

4.3.4 Caracterización del sólido.

Para llevar a cabo la caracterización de la fracción sólida se llevaron a cabo diferentes técnicas analíticas. La determinación del poder calorífico, el análisis elemental y el inmediato sigue el mismo proceso descrito en la sección **4.3.1.1.** y **4.3.1.2.** para la caracterización de las materias primas.

4.3.5 Caracterización de catalizadores.

4.3.5.1 Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos. La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ, de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La muestra dispersa los rayos X en direcciones e intensidades determinadas dependiendo de los electrones asociados a los átomos presentes en la estructura. Esto da lugar a la señal de difracción del sólido que es el reflejo de su estructura cristalina y es característica de cada sustancia. Una vez realizados los análisis con esta técnica, los resultados se cotejan con la base de datos y comparando las informaciones se deduce el compuesto y/o su estructura. Estos datos están recogidos en bases de datos del "Joint Committee on Powder Difraction Standard". Los análisis se han realizado en un difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series II. Este equipo está dotado de una fuente rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo. Las condiciones del análisis fueron un rango de medida de 5 °- 80 °, con una velocidad de escaneo de 1 °/min, temperatura del laboratorio 25 °C y una fuente de radiación de Cu-K_α con una longitud de onda de 0.1541 nm.

4.3.5.2 Isotermas de adsorción/desorción.

Para observar los cambios producidos en la porosidad se pueden emplear distintos métodos relacionados con la capacidad de adsorción del sólido. La adsorción consiste en la acumulación de un material (adsorbato) sobre una superficie (adsorbente). La cantidad adsorbida de un gas en un sólido depende de las características del sólido, de la presión de equilibrio del gas y la temperatura.

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica), el volumen y la distribución de tamaño de poros. Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas (N_2, CO_2, hidrocarburos, etc..) a temperatura constante (-196 °C para N_2, 0 °C para CO_2, etc.), obteniéndose así la isoterma de adsorción. Dicha isoterma posee una forma

determinada que permite la clasificación del material según su porosidad de acuerdo con la IUPAC. La isoterma puede determinarse gravimétricamente (se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra, como consecuencia de la adsorción, a cada presión relativa de gas) y/o volumétricamente (la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de una ecuación de estado para gases y líquidos a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción). El área superficial, así como el volumen y distribución de tamaño de poro puede obtenerse a partir del adecuado análisis de las isotermas de adsorción, para lo cual se han desarrollado diversos métodos.

La fisisorción de N_2 se realizó mediante un analizador de adsorción de gas Quantachrome Autosorb. La adsorción se llevó a cabo a -196 °C, y antes de las medidas de adsorción, las muestras se desgasificaron *in situ* en condiciones de vacío (4 mbar) a 250 °C durante 4 h. En este trabajo se han utilizado el método BET, para obtener la superficie específica total S_{BET}, el método t-plot para hallar el volumen de microporos (V_{MICRO}) y la superficie específica de mesoporos. El volumen de mesoporos (V_{MESO}) se ha calculado aplicando la siguiente ecuación: $V_{MESO} = V_{ads}$ a $P/P_{0\text{-}0.99} – V_{MICRO}$.

4.3.5.3 Quimisorción de amoníaco y desorción a temperatura programada (TPD).

La acidez de las muestras se determinó mediante un TPD de amoníaco (NH_3). El número de ácidos presentes en la estructura determina la cantidad de amoníaco adsorbida. Cuanto mayor sea el número de ácidos mayor será la cantidad de NH_3 retenida. Según el tiempo al que van apareciendo los picos se relacionará con un tipo de ácido más o menos fuerte según bibliografía, y según la intensidad y amplitud de los mismos se calculará la cantidad.

El equipo del que se dispone es un analizador Micrometrics Pulse Chemisorb 2700 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Cuando la muestra reacciona con el gas, se produce un cambio en la composición del gas y, como resultado, cambia la conductividad térmica del mismo. El detector registra el cambio en la cantidad de electricidad requerida para mantener constante la temperatura del filamento. El

software del equipo convierte las señales eléctricas a datos físicos significativos tales como el volumen adsorbido, volumen y concentración del gas.

Las cantidades de muestra utilizadas durante el ensayo fueron de aproximadamente 0.2 g. Para eliminar las posibles impurezas superficiales, las muestras se trataron con un flujo de Ar a 500 °C durante 6 h, seguido de una saturación a 150 °C utilizando un flujo de 5 % en volumen de NH_3 en Ar. La mezcla de gases se volvió a cambiar a Ar y la muestra se purgó a 125 °C durante 30 min. Los perfiles del TPD se registraron posteriormente bajo un flujo de 30 cm^3 STP/min de He, desde 50 °C hasta 600 °C utilizando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

4.3.5.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La caracterización morfológica y estructural de las muestras se realizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y en un TEM de alta resolución (HRTEM), utilizando un microscopio FEI Field Emission Gun (FEG) TECNAI G2 F20 S-TWIN operado a 200 kV. La distribución de la composición se determinó mediante espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) del propio microscopio. Las muestras de polvo sintetizadas se trataron por sonicación en etanol absoluto durante unos minutos, y una gota de la suspensión resultante se depositó sobre una película de carbono soportada en una rejilla de cobre, que posteriormente se secó.

4.3.5.5 Resonancia magnética nuclear (MAS RMN).

La resonancia magnética nuclear nos permite obtener información estructural de los materiales. Los espectros de MAS RMN de estado sólido de ^{1}H, ^{27}Al y ^{29}Si se registraron en un imán Bruker AVANCE 400WB y un espectrómetro ASCEND III HD con una intensidad de campo magnético de 9.4 T. La frecuencia de resonancia utilizada para cada núcleo fue, ^{1}H 400 MHz, ^{27}Al 104.23 MHz y ^{29}Si 79.47 MHz. Las muestras en polvo se introdujeron en un rotor de circonio con un diámetro exterior de 4.0 mm. Los espectros se obtuvieron a una velocidad de giro de 10 kHz, con un retardo de reciclado de 2 s para el ^{1}H, 0.2 s para el ^{27}Al y 20 s para el ^{29}Si. Se utilizó Adamantano como referencia para el desplazamiento químico de ^{1}H, nitrato de aluminio para el ^{27}Al y tetrametilsilano (TMS) para el ^{29}Si.

4.3.5.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Esta técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X nos permite obtener información sobre la composición química de varias superficies materiales hasta 1-2 nm de profundidad e incluso el estado de oxidación y si contiene un determinado elemento.

Las mediciones de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizaron en un espectrómetro de fotoelectrones Kratos Axis ultra DLD utilizando una fuente de rayos X de Mg-K_α no monocromática (hv=1253.6 eV). Se utilizó un analizador de transmisión de energía de 50 eV para las pruebas se muestreo y de 20 eV para las pruebas específicas. Las energías de enlace se referenciaron al pico C_{1s} de la contaminación carbonosa de origen, que se supone que tiene una energía de enlace de 284.6 eV. Los datos XPS se analizaron con el software CasaXPS. El ajuste de los picos de los espectros se realizó utilizando un conjunto de envolventes mixtas gaussianas-lorentzianas.

4.3.5.7 Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier por reflectancia difusa (DRFTIR).

La combinación de la DRFTIR con el uso de moléculas sonda de carácter básico, generalmente piridina, permite obtener información acerca del tipo de centros ácidos presentes en los materiales. A partir de su desorción a incrementos de temperatura crecientes y el análisis de la intensidad de sus bandas de vibración, es posible determinar la fortaleza de los centros activos. La espectroscopia infrarroja por transformación de Fourier (FTIR) de la piridina adsorbida se realizó en un espectrómetro Bruker IFS 66 (650 - 4000 cm^{-1}, 2 cm^{-1} de resolución óptica, acumulación de 32 escaneos). Las pastillas autosoportadas de catalizador (5 ton cm^{-1}, 30 mg, 1 cm^2) fueron colocadas en una celda catalítica con una cúpula con ventanas de ZnSe. Se desgasificaron a vacío (10^{-3} mbar) durante 4 h a 420 °C, antes de adsorber la piridina a temperatura ambiente. Las moléculas gaseosas y débilmente adsorbidas fueron desorbidas posteriormente por evacuación a 150 °C durante 60 min. A continuación, la muestra se calentó bajo un flujo de N_2 a diferentes temperaturas de desorción (150, 250 y 350 °C). Se recogieron los espectros de cada material a estas temperaturas. Las concentraciones totales de sitios de ácidos de Brønsted y de los sitios ácidos de Lewis se calcularon (**ecuaciones 2 y 3**)

[229] a partir del área de la banda de piridina adsorbida a 1545 y 1454 cm^{-1}, utilizando un coeficiente de extinción molar previamente determinado de 1.67 cm/μmol y 2.22 cm/μmol.

$$C_B = \frac{A_B * \pi * D^2}{\varepsilon_B * m * 4} \quad (2)$$

$$C_L = \frac{A_L * \pi * D^2}{\varepsilon_L * m * 4} \quad (3)$$

Donde: C_B y C_L es la concentración de centros ácidos Brønsted y Lewis respectivamente, ε_B y ε_L son los coeficientes de extinción molar de los centros ácidos Brønsted y Lewis respectivamente, m la masa de la pastilla del material y D el radio de la misma.

4.3.5.8 Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

Se determinó el % de magnesio en cada catalizador del mismo modo que en el aparatado **4.3.1.3.** de esta tesis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 Estrategias in situ de bajo coste para la producción de bio-aceites derivados de la pirólisis de biomasa lignocelulósica

El objetivo de estos estudios fue evaluar la influencia de los parámetros más relevantes del proceso de copirólisis catalítica en los rendimientos y en la calidad del bio-aceite obtenido. Concretamente, en la realización de estos estudios se llevó a cabo la copirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica (GS) y dos tipos de residuos plásticos (PS y NFU), elegidos previamente a partir del estudio de la desvolatilización de estos materiales por medio del análisis por TGA, tal y como se ha comentado en el apartado **2.2.1**. Se propuso como catalizador el CaO, seleccionado no sólo por ser de bajo coste, sino también por su elevada capacidad calorífica, que permitía una buena transferencia de calor entre los materiales de la alimentación, y porque podía ser un material interesante para su uso en procesos cíclicos, debido a su estabilidad estructural y su resistencia mecánica. Inicialmente, estos estudios de copirólisis catalítica se realizaron en un reactor de lecho fijo de escala laboratorio (descrito en el apartado **4.2.2.** de esta tesis). Posteriormente, una vez fijadas las condiciones óptimas, se llevó a cabo el escalado del proceso en una planta piloto equipada con un reactor de tornillo sin fin operando en continuo (descrito en el apartado **4.2.3.** de esta tesis).

Como cabía esperar, en cada experimento de pirólisis se obtuvieron tres tipos de productos: gas, líquido y sólido. El líquido obtenido de cada experimento presentaba dos fases diferenciadas (acuosa y orgánica), que fueron separadas por centrifugación y posterior decantación. Partiendo de la premisa que la fase orgánica del líquido obtenido del proceso de pirólisis es el producto de mayor potencial para su uso como biocombustible, los estudios se centraron en maximizar su rendimiento y mejorar sus propiedades, para que fuese estable tanto en su manipulación como en su almacenamiento. Por este motivo, la fase orgánica fue caracterizada para conocer su composición con la técnica del GC-MS y también se caracterizaron sus propiedades fisicoquímicas. El gas no condensable se estudió por GC y, finalmente, también se estudiaron las propiedades del char para poder valorar sus posibles aplicaciones. Se hizo una comparación de los resultados experimentales y los teóricos obtenidos por la regla

de mezclas en todos los casos, lo que permitió evaluar los posibles efectos sinérgicos entre los materiales, suponiendo que no hay interacción química entre las dos materias primas en la desvolatilización. Los resultados reportados fueron realizados por triplicado y fueron aceptados cuando presentaban errores menores al 5 %.

Para conseguir el objetivo fijado se ha seguido el siguiente proceso experimental para cada mezcla seleccionada. En primer lugar, en un reactor de lecho fijo, se estableció la temperatura óptima del proceso. Posteriormente, se estudió la influencia que tenía la presencia de diferentes proporciones de plástico en la alimentación con el fin de encontrar la ratio óptima para la mezcla biomasa/plástico. A continuación, se analizó tanto la influencia de la introducción de un catalizador de bajo coste de tipo calcáreo, como de su proporción respecto al caudal de material alimentado, con el objetivo de encontrar la relación óptima alimentación/catalizador. Una vez analizados estos datos, se evaluaron en la planta piloto de tipo tornillo sin fin las variables del proceso que se consideraron más relevantes e innovadoras, las cuales dependieron del tipo de mezcla estudiada, así como, la influencia de las propiedades químicas y estructurales del material de CaO utilizado.

En términos comparativos, se exponen brevemente los principales resultados de la pirólisis y pirólisis catalítica con CaO (Calcinor S.A.) para las GS, el PS y los NFU, como componentes individuales obtenidos en el reactor de lecho fijo. Para las GS, el proceso in situ de mejora catalítica condujo a un menor rendimiento en la fase orgánica (56.0 % en peso) en el bio-aceite comparado a la pirólisis no catalítica de GS (61.1 % en peso), y también dio lugar a un rendimiento de gas significativamente menor, pasando de un 23.9 % en peso a un 14.0 % en peso. Este hecho se relacionó con la absorción parcial de CO_2 por parte del material calcáreo (CaO), que promovía simultáneamente la formación de H_2 a través de la reacción de desplazamiento del vapor de agua. Este mayor contenido de hidrógeno (49.9 % en peso) parecía desempeñar un papel clave en la producción de bio-aceite mejorado, ya que no sólo se favorecían reacciones de hidrodesoxigenación para la formación de aromáticos a partir de compuestos fenólicos, sino también la producción de olefinas e hidrocarburos cíclicos mediante reacciones de hidrocraqueo e hidrogenación. Por último, se observó un papel catalítico adicional del CaO, dado que se produjo un ligero aumento del número de cetonas, que podría ser debido a una

descarboxilación de los vapores a través de una reacción de cetonización ácida sobre los sitios básicos del CaO.

Por otro lado, la adición de CaO tuvo una influencia menor en la pirólisis de los residuos poliméricos en términos de rendimiento de líquido, resultados que coincidían tanto en el caso del PS como del NFU. Notablemente, con ambos residuos se obtuvo una mayor concentración de hidrógeno en la fracción gaseosa (pasando de un 33.7 % en peso sin catalizador a un 41.1 % en peso con catalizador en el caso del PS y de un 28.9 % en peso sin catalizador a un 35.3 % en peso con catalizador en el caso de los NFU), probablemente asociada a la promoción de las reacciones de craqueo de hidrocarburos ligeros, al reducirse simultáneamente estos compuestos. Esta promoción de las reacciones de craqueo también fue observada claramente en la composición de la fracción líquida para el caso del PS, donde se observó una significativa reducción de las moléculas de despolimerización (monómeros, dímeros y trímeros de estireno como principales componentes del aceite en los procesos de pirólisis rápida no catalítica), mientras que aumentaba la producción de monoaromáticos (benceno, tolueno y xilenos).

Adicionalmente, la incorporación de CaO en el caso de los NFU promovió de forma significativa las reacciones de hidrociclización de las parafinas lineales, lo que condujo al aumento de los hidrocarburos cíclicos en los aceites de NFU. De este modo, se pudo observar que la pirólisis catalítica de GS, PS y NFU usando CaO como catalizador mejoraba apreciablemente las características de los aceites para su uso como combustibles, en concordancia con estudios previos reportados en la literatura [139, 230, 231]. Todos estos datos se tomaron como base para evaluar los posibles efectos sinérgicos producidos por una estrategia dual basada en la copirólisis de mezclas de plástico/biomasa con transportadores de calor con y sin propiedades catalíticas.

Los resultados más relevantes mostrados en los cuatro artículos que forman parte del bloque de estrategias *in situ* de bajo coste para la producción de bio-aceites derivados de la pirólisis de biomasa lignocelulósica, se muestran a continuación.

Artículo I: O. Sanahuja-Parejo, A. Veses, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García (2019) Drop-in biofuels from the co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene. *Chemical Engineering Journal* 377:120246. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.183

En este artículo, se recogen los resultados más relevantes obtenidos para la copirólisis de GS y PS en un reactor de lecho fijo en el que se evalúan distintas proporciones de la mezcla GS y PS (entre 5-40 % en peso de PS). Una vez ya mostrados los resultados obtenidos para la pirólisis y pirólisis catalítica de los materiales individuales (GS y PS), comentaré los obtenidos en la copirólisis de GS y PS utilizando diferentes mezclas para ver la posible existencia de efectos sinérgicos (**artículo I**).

En estos experimentos hubo un aumento significativo en el rendimiento del líquido (mayor cuanto mayor era el porcentaje en peso del PS en la mezcla, alcanzando un 51 % y un 62 % en peso para las proporciones de 20 % y 40 % en peso de PS respectivamente) y, por tanto, el rendimiento del gas no condensable y del sólido sufrían un descenso proporcional (**tabla 7**). En el caso del gas, no sólo se reducía su formación cuando aumentaba la cantidad de PS en la mezcla, sino que también aumentaba la diferencia respecto a la cantidad esperada teóricamente. Además, el contenido de H_2 sufría un ligero aumento a bajas cantidades de PS en la mezcla (5 % en peso), mientras que con las relaciones 80/20 y 60/40 disminuía en comparación con el obtenido de la pirólisis de GS. Estos valores eran menores que los esperados teóricamente. También se observó que el CO disminuía respecto al valor teórico con las proporciones de PS de 20 y 40 % en peso en la mezcla de alimentación, mientras que con un bajo contenido de PS aumentaba ligeramente respecto a los valores teóricos. Por otro lado, el CO_2 siguió la tendencia esperada teóricamente (disminución de su contenido a mayores cantidades de PS en la mezcla). A su vez, se observó una disminución considerablemente mayor en los hidrocarburos C_2-C_4 respecto a lo esperado teóricamente. Los valores de poder calorífico superior para este gas se mantuvieron en el rango de 16-20 MJ/Nm^3.

Tabla 7 Principales resultados de rendimientos de productos y fase orgánica, de la composición del gas no condensable y de las propiedades de la fase orgánica obtenidos en la copirólisis de GS/PS ((80/20), (60/40), (90/10), (95/5)) en un reactor de lecho fijo [232].

Alimentación	Rendimientos (% peso)				Composición $G_{no\ condensable}$ (% vol.)		Características $F^{e}_{org.}$	
	$L^{a,b}$	$S^{a,c}$	$G^{a,d}$	$F^{e}_{org.}$	H_2	CO_2	O(% peso)[f]	PCS(MJ/Kg)[g]
GS/PS (95/5)	40/41	31/32	26/23	30/26	21	35	14	18
GS/PS (90/10)	42/43	31/30	25/23	32/28	22	34	13	20
GS/PS (80/20)	51/47	27/27	20/22	41/32	20	40	7.7	17
GS/PS (60/40)	62/56	21/20	15/20	53/43	20	39	6.3	16

[a] **Valores experimentales/Valores teóricos.**

[b] **Rendimiento de líquido.**

[c] **Rendimiento de sólido.**

[d] **Rendimiento de gas no condensable.**

[e] **Fase orgánica.**

[f] **Contenido de oxígeno de la fase orgánica.**

[g] **Poder calorífico superior de la fase orgánica.**

La fase orgánica del líquido de pirólisis se veía incrementada alcanzando valores entre el 30 % y el 50 % en peso con la adición de PS, siendo maximizada para las mezclas biomasa/PS (80/20 y 60/40). Cabe destacar que se observó un efecto sinérgico positivo en el rendimiento a líquido y de la fase orgánica, al obtenerse valores ligeramente superiores a los esperados teóricamente (**tabla 7**). Por otro lado, partiendo de que el contenido de oxígeno en el bio-aceite de pirólisis de GS era de 14 % en peso, estos efectos sinérgicos también se vieron reflejados en una reducción del oxígeno en la fracción orgánica mayor a la esperada teóricamente. Valores de desoxigenación que se situaron próximos al 50 % en el caso de mayores proporciones de PS en la mezcla de alimentación ((80/20) y (60/40)).

Como era deseado, la composición del bio-aceite derivado de la copirólisis de las mezclas de GS/PS presentaba una naturaleza química diferente al obtenido de la pirólisis de GS (mayoritariamente compuesto de fenoles, ésteres metílicos de ácidos grasos y otros compuestos oxigenados), y más similar a los obtenidos a partir de la pirólisis de PS (mayoritariamente compuestos derivados de la despolimerización del PS y aromáticos). De este modo, los experimentos en condiciones de copirólisis permitieron obtener un bio-aceite mejorado en un solo paso, sobre todo en el caso de las mezclas con 20 % y 40

% en peso de PS. En estos casos, se observó que la interacción entre los radicales liberados por ambas materias primas reducía sinérgicamente los compuestos fenólicos que eran desoxigenados a compuestos aromáticos de un solo anillo.

Estos datos fueron confirmados tras el estudio por FTIR de la fase orgánica del bio-aceite. Por un lado, se observó que, para bajas proporciones de PS (5 % en peso), el espectro presentaba características similares al derivado de la pirólisis de GS, donde bandas características de la vibración de grupos O-H (fenoles) y bandas C=O y C-O procedentes de la existencia de ácidos grasos, ácidos carboxílicos y esteres predominaban, mientras que las bandas correspondientes a los monómeros del estireno características de la despolimerización de PS estaban prácticamente ausentes. Por otro lado, con el aumento del contenido de PS en la mezcla, el espectro presentaba más similitudes con el obtenido para el bio-aceite de la pirólisis del PS. Así, destacó la presencia de bandas de estiramiento C-H y bandas C=C y C-H fuera de plano asociadas a aromáticos. Cabe destacar sobre todo los resultados observados para la mezcla con 20 % en peso de PS, donde se vio la mayor intensidad en las bandas de C-H a 3000 cm^{-1} correspondientes a aromáticos. En resumen, con el aumento de la cantidad de PS en la alimentación, se obtenía un bio-aceite que era más rico en aromáticos (tolueno, etilbenceno y compuestos derivados del estireno) en el que a su vez se reducía el contenido de fenoles y otros compuestos oxigenados como los ácidos grasos presentes en el bio-aceite de pirólisis de GS.

Al comparar la composición del gas con la composición de la fase orgánica del líquido de pirólisis se pudieron deducir los mecanismos de reacción adicionales que se creaban durante el proceso de copirólisis. Así, la reducción de la concentración de H_2 superior a la teórica al aumentar la proporción de PS, parecía estar ligada a la promoción de las reacciones de hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos para formar aromáticos, dando como resultado un consumo mayor de hidrógeno. Las tendencias a bajas proporciones de PS en el aumento del rendimiento del CO respecto al teórico, podía estar relacionada con el hecho de que se producían reacciones de descarbonilación de fenoles. Reacciones que se veían desfavorecidas a altas cargas de PS por la prevalencia de las reacciones de hidrodesoxigenación de fenoles. Finalmente, la reducción de hidrocarburos C_2-C_4 respecto a los valores teóricos se asoció a que se

estaban favoreciendo las reacciones de oligomerización de estos compuestos generando compuestos aromáticos. Todas estas reacciones que conducían a una mejora de la calidad de los bio-aceites estaban más favorecidas cuanto mayor era la cantidad de PS en la mezcla. Sin embargo, mientras la mejora obtenida era importante hasta cargas del 20 % en peso, mayores cargas (40 % en peso) producían una mejora poco significativa.

De este modo, se consideró que la proporción GS/PS (80/20) era la elección más razonable desde un punto de vista técnico y económico, ya que su uso proporcionaba resultados suficientemente buenos en la calidad del bio-aceite (mayor contenido de aromáticos y elevada desoxigenación). Además, esta proporción permitía obtener un bio-aceite mejorado sin necesidad de utilizar mayores cantidades de PS en la mezcla de alimentación, lo que podía ser importante desde un punto de vista logístico.

Artículo II: Veses A, Sanahuja-Parejo O, Navarro MV, López JM, Murillo R, Callén MS, García T (2021) From laboratory scale to pilot plant: Evaluation of the catalytic co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene wastes with CaO. *Catalysis Today* 379:87-95. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.054

Si bien la estrategia seguida para la mejora de los bio-aceites en el **artículo I** había dado lugar a unos resultados muy interesantes, se decidió explorar el potencial de la copirólisis catalítica de GS y PS usando CaO (Calcinor S.A.) como catalizador de bajo coste, como una versión mejorada de estrategia in situ para la obtención de biocombustibles de segunda generación, cuyos resultados principales fueron reflejados en el **artículo II**. Con este trabajo también se mostró el potencial del proceso de copirólisis catalítica para su posible escalado a nivel industrial, dado que el estudio se desarrolló en una planta piloto TRL 5 tipo tornillo sin fin (reactor Auger). El artículo recoge los resultados con las mezclas de GS/PS al 10 y 20 % en peso de PS, utilizando CaO como catalizador, ya que fueron las condiciones que condujeron a los resultados más interesantes. Estos estudios fueron llevados a cabo con una ratio de alimentación/catalizador de 2, elegida por maximizar el grado de desoxigenación de la fase orgánica, ya que una mayor cantidad (> 2) daba lugar a la formación de alquitrán y, por tanto, a problemas de operación, mientras que una menor cantidad de catalizador (< 2) no alcanzaba altas tasas de desoxigenación. Este catalizador fue seleccionado en base a resultados previos del grupo de investigación y que han sido explicados en el apartado **1.5.2.2.1.** de esta memoria.

Lo primero que se realizó fue el análisis termogravimétrico en condiciones de copirólisis catalítica para estudiar la posible interacción entre los materiales y poder establecer la temperatura de reacción. Para ello, se utilizó una mezcla de GS/PS (80/20) utilizando CaO como catalizador en proporción 1:1 (mezcla alimentación/catalizador). Se observaron diferencias entre las curvas obtenidas experimentalmente y las calculadas aplicando la regla de las mezclas, en dos zonas de desvolatilización diferentes. En concreto, en el rango de temperaturas entre 350-400 °C y a temperaturas superiores a 600 ° C. En el rango de temperaturas bajas, donde tenía lugar principalmente la descomposición de las GS, se observó una reducción en la pérdida de masa que, además, se desplazaba ligeramente a menores temperaturas en comparación con el experimento de copirólisis de GS/PS sin catalizar. Este hecho se explicó en base a la presencia de reacciones de hidratación y carbonatación del CaO a partir del H_2O y del CO_2 generados en la pirólisis del GS. Por otro lado, la mayor pérdida de masa experimental observada a temperaturas superiores a 600 °C podía relacionarse directamente con la calcinación

del $CaCO_3$, el cual se descomponía en CaO y CO_2, dando lugar a una rápida disminución de peso y la aparición de un pico nuevo de pérdida de masa respecto al experimento no catalítico. Además de estas diferencias, hay que mencionar que la desvolatilización de ambas materias primas en presencia de CaO coincidían en un amplio rango de temperaturas. De este modo, tal y como se mostrará a continuación, se podía esperar que ocurrieran interacciones entre los componentes derivados de las desvolatilización de las GS, los radicales obtenidos por la descomposición térmica del PS y el CaO, dando lugar a la formación de un bio-aceite mejorado. Finalmente, 550 °C parecía ser la temperatura óptima para llevar a cabo el proceso de copirólisis con el fin de garantizar una conversión completa de ambas materias primas y fue la temperatura seleccionada para llevar a cabo toda la campaña experimental.

Después de los análisis por TGA, se pasó a realizar la experimentación en reactor de lecho fijo y, posteriormente, en la planta piloto de tipo Auger. De estos resultados, en primer lugar, habría que comentar que si bien los datos obtenidos en ambas instalaciones presentaban tendencias comparables en cuanto a los mecanismos observados para la mejora de los bio-aceites, sí que se daban diferencias significativas en el rendimiento a cada una de las fracciones. Concretamente, se evidenció un aumento general del rendimiento a líquido en planta piloto. Por ejemplo, este aumento fue aproximadamente de un 10 % para el caso de la pirólisis de GS (42.5 % en peso en reactor Auger frente a 38.8 % en peso en lecho fijo) y de un 15 % para el caso del PS (93.8 % en peso en la planta piloto frente a un 82 % en peso en lecho fijo). Hecho que parecía estar relacionado con la utilización de un transportador de calor en el reactor Auger (condiciones de pirólisis rápida), lo que favorecía la transferencia de calor a las partículas, incrementando la producción de líquidos. Además, también se pudo observar que este tipo de configuración también mejoraba el contacto entre las materias primas y el catalizador, potenciándose en mayor medida las reacciones de mejora del bio-aceite respecto al reactor de lecho fijo. Por lo tanto, en esta sección me centraré en la discusión de los resultados obtenidos para la copirólisis de GS y PS en el reactor tipo Auger, tanto en presencia como en ausencia de catalizador. Resultados cuya descripción y discusión detallada se recogen en el **artículo II**.

En condiciones de copirólisis en la planta piloto se pudo observar que para las mezclas de GS/PS (90/10) y (80/20) se obtenían rendimientos a líquidos mayores cuanto mayor era el contenido de PS en la mezcla de alimentación. En presencia de catalizador, estos rendimientos (46 % en peso con un 20 % en peso de PS) eran ligeramente menores a los obtenidos en ausencia de catalizador (51.5 % en peso con 20 % en peso de PS) (**tabla 8**). Las proporciones de fase orgánica a fase acuosa obtenidas seguían las tendencias esperadas. Se observó que un aumento de la carga de PS aumentaba la primera, mientras que el uso del catalizador aumentaba la segunda, ya que el CaO favorecía las reacciones de deshidratación.

Tabla 8. Principales resultados de rendimientos de productos y fase orgánica, de la composición del gas no condensable y de las propiedades de la fase orgánica obtenidos en la copirólisis y copirólisis catalítica con CaO (1:1) para las mezclas ((80/20), (60/40), (90/10), (95/5)) de GS con PS en una planta piloto equipada con tornillo sin fin [233].

Alimentación	Rendimientos (% peso)				Composición $G_{no\ condensable}$ (% vol.)		Características $F^d_{org.}$	
	L[a]	S[b]	G[c]	F^d_{org}	H_2	CO_2	O(% peso)[e]	PCS(MJ/Kg)[f]
GS	43	31	23	16	16	35	12	36
PS	94	0	2.5	94	24	0	0	42
GS/PS (90/10)	44	30	25	24	16	35	9	37
GS/PS (80/20)	51	25	23	36	170	36	2	40
GS/PS (90/10):CaO	44	32	16	22	33	10	2	40
GS/PS (80/20):CaO	46	30	16	27	33	9	1	41

[a] **Rendimiento de líquido.**

[b] **Rendimiento de sólido.**

[c] **Rendimiento de gas no condensable.**

[d] **Fase orgánica.**

[e] **Contenido de oxígeno de la fase orgánica.**

[f] **Poder calorífico superior de la fase orgánica.**

Por el contrario, el rendimiento a sólido se redujo al aumentar la cantidad de PS en la mezcla, siendo este rendimiento mayor en los experimentos catalíticos a misma carga de PS. Esta tendencia en el rendimiento a sólido se asoció al efecto de captura de CO_2 por parte del catalizador, como se ha mencionado anteriormente. Prueba de ello es que, aunque el rendimiento total del sólido fue más alto en presencia de catalizador, hay que puntualizar que estos valores incluían tanto el CO_2 absorbido en el CaO en forma de carbonato ($CaCO_3$), como el coque depositado sobre la superficie del catalizador.

Productos que se formaban durante el proceso de copirólisis catalítica y cuya cuantificación se realizó mediante TGA. La sustracción de estas cantidades permitió obtener el rendimiento real a char durante estos experimentos, que fue bastante comparable al obtenido en condiciones de copirólisis en ausencia de catalizador.

El rendimiento del gas disminuyó al aumentar la carga de PS en los experimentos no catalíticos y se mantuvo en valores similares para ambas mezclas en presencia de CaO. Mientras en ausencia de catalizador se obtenían valores del 25.1 % y el 22.9 % en peso en el caso de las mezclas de copirólisis 90/10 y 80/20, respectivamente, estos valores eran menores para las respectivas mezclas (16.0 % y 16.3 %) en los experimentos catalíticos (**tabla 8**). Este gas obtenido de ambas mezclas presentó un alto contenido en H_2, mayor cuanto mayor era el porcentaje de PS en la mezcla de alimentación (32.6 % volumen para la mezcla 90/10 y 33.2 % en volumen para la mezcla 80/20). Este aumento en el contenido de H_2, se asoció a que la presencia de CaO no solo promocionaba las reacciones de craqueo térmico de los volátiles liberados durante la pirólisis de PS, sino que también favorecía la reacción de desplazamiento de vapor de agua. Como consecuencia, el contenido de H_2 aumentaba, llegando a duplicarse respecto a la pirólisis de GS (15.6 % en volumen) y la copirólisis no catalítica (16 y 16.7 % en volumen para las mezclas con 10 y 20 % en peso de PS respectivamente). Además, independientemente de la cantidad de PS en la mezcla, la presencia de catalizador dio lugar a un aumento del contenido de CH_4, que alcanzó para las dos mezclas un valor de 22.7 % en volumen. Por otro lado, se apreció una considerable reducción del contenido de CO_2, el cual fue asociado a la capacidad de captura del CaO. Esta reducción era mayor cuanto mayor era el contenido de PS en la mezcla de alimentación (9.6 y 8.7 % en volumen para un 10 y un 20 % en peso de PS respectivamente). Como resultado, se obtuvo un gas con un poder calorífico inferior próximo a 32 MJ/Nm^3 y que podría ser utilizado para cubrir los requisitos energéticos del proceso.

De forma general, se produjo una mejora de las propiedades fisicoquímicas de la fracción orgánica tras el proceso de copirólisis sin y con catalizador. Significativamente, incluso en ausencia de catalizador, se alcanzaron valores de contenido en oxígeno por debajo de 2 % en peso en el experimento con un 20 % en peso de PS. De este modo, la tasa de desoxigenación alcanzada fue notablemente superior a la alcanzada en el

reactor de lecho fijo y mostrada en el **artículo I** (7.7% en peso). Estos resultados demostraban que la utilización del reactor tipo tornillo sin fin también mejoraba la interacción entre los radicales de los volátiles liberados a partir de las dos materias primas, promoviendo el proceso de desoxigenación del bio-aceite. En la copirólisis catalítica se observó una mayor reducción del contenido de oxígeno, la cual fue más evidente cuanto mayor era la cantidad de PS en la mezcla, alcanzando contenidos de oxígeno menores al 1 % en peso en el caso de la mezcla GS/PS (80/20), por lo que esta proporción parecía ser suficientemente eficaz para reducir en gran medida el contenido de oxígeno del bio-aceite.

Otra mejora significativa en las propiedades del bio-aceite fue la disminución del contenido de agua en la fase orgánica, ya que se partió de un contenido del 5 % en peso para el caso de las GS y con la copirólisis y la copirólisis catalítica, ese contenido fue reducido por debajo del 2 y el 1 % en peso, respectivamente. Esta disminución del contenido de agua tanto en la copirólisis como en la copirólisis catalítica era más evidente cuanto mayor era el contenido de PS en la mezcla de la alimentación y mayor a la esperada teóricamente.

El pH también fue otra propiedad que presentaba valores que se podrían considerar compatibles con el uso de estos bio-aceites como biocombustibles. Significativamente, conviene destacar que se partía de un pH = 8 para el bio-aceite de la pirólisis de GS. Singularidad que hacía a las GS un material interesante para producir biocombustibles líquidos a partir de su pirólisis. Este pH ligeramente básico era asociado a la presencia de compuestos nitrogenados en la forma de aminas, que daban lugar a valores altos de pH comparados con los obtenidos en bio-aceites usando otros tipos de biomasa lignocelulósica (pH=3-4). En este punto sería interesante mencionar que se hace todavía necesario evaluar cómo afecta la presencia de estos compuestos nitrogenados a sus prestaciones como biocombustible, tanto en términos de eficiencia de la combustión, como de las emisiones contaminantes de compuestos nitrogenados producidas. Mientras los valores de pH se reducían ligeramente en ausencia de catalizador al aumentar el porcentaje de PS en la mezcla, tal y como era teóricamente esperado, el pH sufrió un ligero aumento con la introducción de CaO en la alimentación.

Este hecho se asoció a la descarboxilación de los ácidos grasos derivados de la biomasa en condiciones de copirólisis catalítica.

Posteriormente, se analizó la fase orgánica de cada experimento por GC-MS para estudiar su composición. En el caso del experimento de copirólisis de las mezclas sin catalizador, la fase orgánica se hizo más rica en estireno y sus derivados. Además, se detectaron cantidades considerablemente menores de diferentes compuestos oxigenados tales como fenoles o ácidos grasos. Esta tendencia se hizo más evidente tanto con el aumento del contenido de PS en la mezcla de alimentación, como con la incorporación de catalizador. Al incorporar el CaO a la mezcla, se obtuvo una cantidad de aromáticos ligeramente superior a la obtenida en los experimentos no catalíticos, lo que se asoció a que se favorecían las reacciones Diels-Alder entre los volátiles liberados de la desvolatilización de ambas materias primas. Este aumento en la concentración de aromáticos estaba en línea con la diminución de fenoles y ésteres, por lo que se postuló que la producción extra de H_2 obtenida a partir del craqueo térmico del PS en presencia de CaO, era la que potenciaba la desoxigenación de los compuestos oxigenados derivados de la biomasa, favoreciendo la formación de aromáticos. Por otro lado, también se observó que la presencia de CaO en las mezclas de GS y PS favorecía la formación de cetonas lineales. Este hecho se relacionó con la presencia de reacciones de cetonización de ácidos grasos sobre los sitios básicos en la superficie del CaO. En resumen, se pudo concluir que una estrategia combinada de mejora in situ de los bio-aceites en la que se incorporaba PS y CaO a la pirólisis de GS daba lugar a un efecto sinérgico en la mejora de sus propiedades, el cual quedaba patente en la obtención de un bio-aceite más desoxigenado y más rico en aromáticos que el esperado teóricamente.

Todos estos datos indicaron que la obtención de bio-aceites mejorados en un reactor tipo Auger mediante una estrategia de copirólisis catalítica de GS y PS con CaO como catalizador de bajo coste, seguía diferentes mecanismos de reacción, los cuales se recogen de forma esquemática en la **Figura 16**. Por un lado, se muestran los productos mayoritarios obtenidos de la degradación térmica de la biomasa. Primero, la celulosa y la hemicelulosa presente en las GS da lugar a la producción mayoritaria de compuestos oxigenados (esteres y cetonas principalmente). Segundo, la lignina, que es el principal

componente de la biomasa, es la principal fuente de fenoles y compuestos aromáticos en el bio-aceite. Por último, también se obtiene una cantidad relevante de ácidos grasos, como compuestos característicos de este tipo de biomasa. Significativamente, la incorporación de CaO al proceso de pirólisis de GS da lugar a una producción extra de H_2, dado que se favorece la reacción de desplazamiento del vapor de agua por absorción del CO_2. Por otra parte, la pirólisis de PS sucede mediante un mecanismo de rotura aleatoria y de rotura de final de cadena, en el que se producen principalmente compuestos derivados del estireno, hidrógeno y radicales libres, que pueden transformarse en hidrocarburos mediante reacciones de transferencia de H_2.

De este modo, en condiciones de copirólisis catalítica, se puede postular que el efecto sinérgico observado en la copirólisis de GS con PS en presencia de CaO se debe a la disponibilidad de una mayor cantidad de H_2, el cual favorece reacciones de hidrodesoxigenación de los compuestos oxigenados procedentes de la desvolatilización de la biomasa, potenciándose la formación de compuestos de alto interés para su uso como biocombustible (aromáticos). Además, el reactor tipo Auger también promueve otras reacciones de desoxigenación de los bio-aceites en condiciones de copirólisis catalítica, tal y como ocurre en la pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica. Así, el buen contacto existente entre el catalizador y los volátiles procedentes de la descomposición de la biomasa, no solo favorece las reacciones de deshidratación y descarboxilación de diferentes tipos de compuestos oxigenados, debido a la alta capacidad de absorción de H_2O y CO_2 por parte del CaO, sino también la formación de cetonas lineales mediante reacciones de cetonización de ácidos grasos sobre los sitios básicos de la superficie del catalizador.

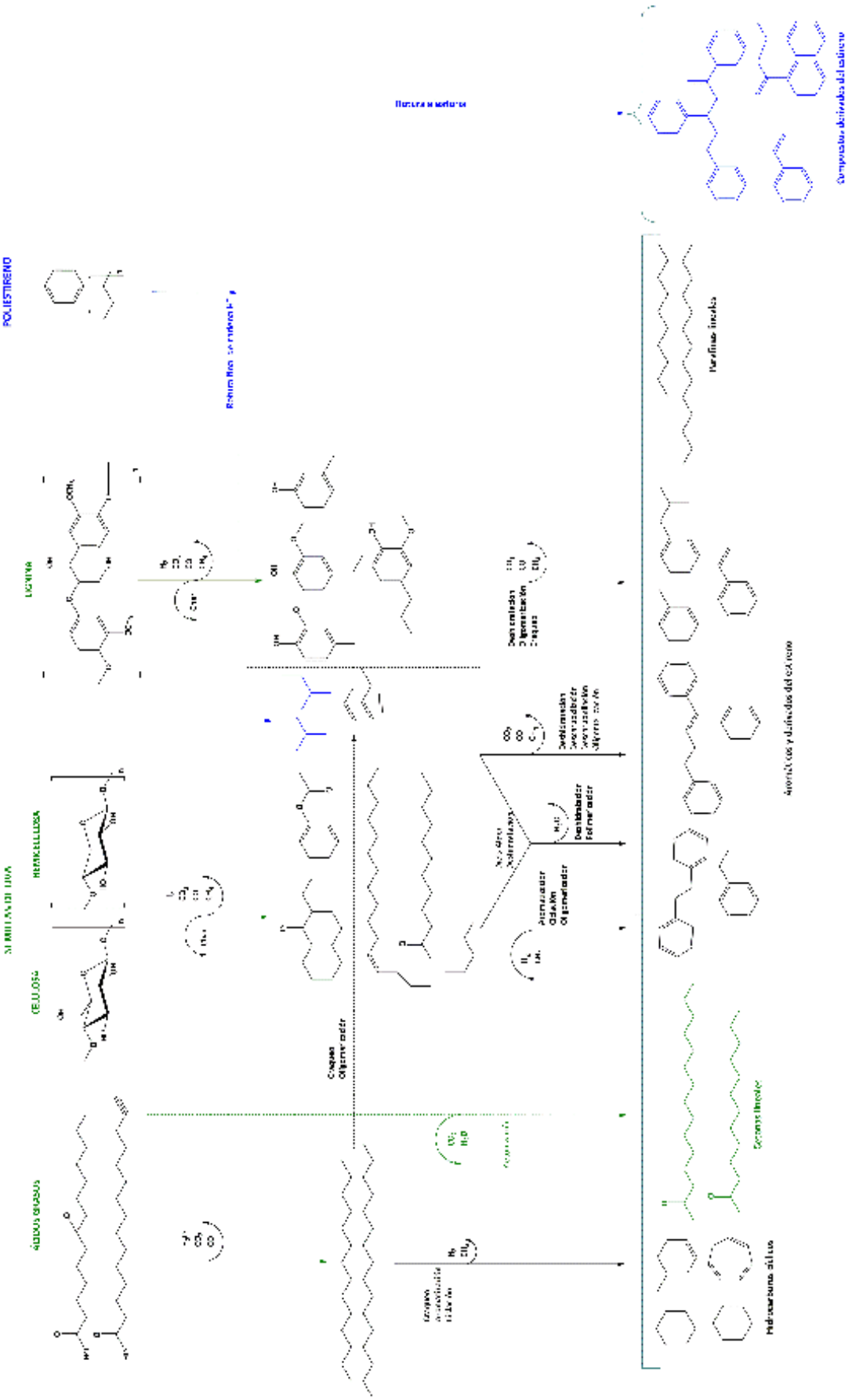

Fig. 16. Mecanismos de mejora del bio-aceite a través de la copirólisis catalítica de GS/PS utilizando CaO como catalizador

Significativamente, se ha podido demostrar que estos bio-aceites obtenidos en el proceso de copirólisis catalítica de GS/PS tanto en la planta piloto como en el reactor de lecho fijo, son altamente compatibles con los combustibles convencionales, mostrando una perfecta mezcla entre ambos como se puede observar en la **figura 17**. De este modo, la copirólisis catalítica de GS y PS podría identificarse como una solución sencilla y fiable para la producción de biocombustibles "drop-in" en un solo paso.

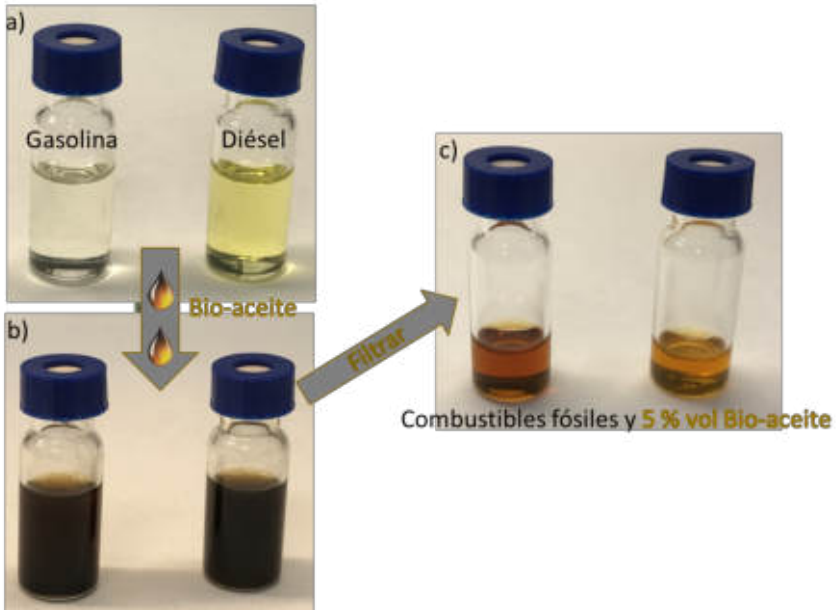

Fig.17.Estudio de la compatibilidad del bio-aceite derivado de la copirólisis catalítica de GS/PS (80/20) utilizando CaO como catalizador obtenido en la planta piloto equipada con un tornillo sin fin con gasolina y diésel: a) combustibles convencionales (gasolina y diésel), b) mezcla de un 5 % vol. de bio-aceite con los combustibles convencionales y c) mezcla de un 5 % vol. de bio-aceite con los combustibles convencionales después de filtrar.

Finalmente, respecto al char obtenido tras la copirólisis catalítica, este presentó un poder calorífico inferior de 28 MJ/Kg, el cual fue constante para todos los experimentos, ya que la pirólisis del PS no produjo residuos sólidos. Este producto podría ser adecuado para su uso como combustible debido a su bajo contenido de azufre (0.09 % en peso) y cenizas (10.46 % en peso), ayudando a suplir las necesidades energéticas del proceso endotérmico de la pirólisis.

Artículo III: O. Sanahuja-Parejo, A. Veses, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García (2018) Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres for the production of drop-in biofuels. *Energy Conversion and Management* 171:1202-1212. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.053

Como se ha comentado en la **sección 2.3**, los estudios preliminares de TGA también habían mostrado el gran potencial que presentaban los NFU para ser utilizados en el proceso de copirólisis. Estos estudios permitieron determinar que, aunque la desvolatilización de los GS comenzaba a una temperatura más baja que la de los NFU en la pirólisis individual de cada material, existía un gran solapamiento de las curvas de ambos, ya que la desvolatilización de ambas materias primas coincidía entre 200 °C y 550 °C, aproximadamente. Esto sugería que los radicales liberados durante el proceso de pirólisis de ambas materias primas podían coexistir dentro de este rango de temperaturas, y que probablemente se producirían interacciones entre ellos que pudieran conducir a la formación de una única fase orgánica. Por otra parte, 550 °C parecía ser la temperatura óptima para llevar a cabo el proceso de copirólisis con el fin de garantizar una conversión completa de ambas materias primas y fue la temperatura seleccionada para esta campaña experimental.

Dicho esto, se decidió realizar los estudios de copirólisis y de copirólisis catalítica de GS/NFU en el reactor de lecho fijo, cuyos principales resultados se encuentran resumidos en el **artículo III**, de los cuales a continuación se describirán los más relevantes.

En los procesos de mejora por copirólisis y copirólisis catalítica se utilizaron diferentes mezclas GS/NFU (entre 5-40 % en peso de NFU) para estudiar la influencia de esta variable sobre las propiedades de los bio-aceites obtenidos. Como en el caso del PS, también se evaluó la posible existencia de efectos sinérgicos comparando los resultados experimentales con los teóricos calculados con la regla de mezclas. En la incorporación de NFU a la pirólisis de GS, los rendimientos de líquido, sólido y gas se mantuvieron comparables a los valores obtenidos para las GS y similares a los esperados teóricamente. En el caso de la composición del gas no condensable, se observaron diferencias significativas según el contenido de NFU en la mezcla de alimentación. Se pudo ver que con todas las mezclas el contenido de H_2 y CH_4 aumentaba ligeramente respecto al obtenido de la pirólisis de GS (18.1 y 12.8 % en volumen), donde el mayor contenido de H_2 fue obtenido para la mezcla de 20 % en peso de NFU (22 % volumen) y el mayor contenido de CH_4 para la mezcla de 40 % en peso de NFU (15.5 % volumen), siendo estos valores ligeramente superiores a los esperados teóricamente. Por otro

lado, se observó una disminución en el contenido de CO y CO_2 respecto al obtenido en la pirólisis de GS (38.8 % en volumen), el cual era más notorio con el aumento del contenido de NFU en la mezcla de alimentación (**tabla 9**). A bajas cargas de NFU (5 y 10 % en peso) los valores de CO fueron ligeramente inferiores a los esperados teóricamente, mientras que en el CO_2 coincidían con los esperados. Por otro lado, con 40 % en peso de NFU, el contenido de CO y CO_2 del gas no condensable coincidía con los valores esperados. Por último, la mezcla con 20 % en peso de NFU el contenido de CO y CO_2 fue menor que el esperado teóricamente.

Tabla 9. Principales resultados de rendimientos de los productos y fase orgánica, composición del gas no condensable y propiedades de la fase orgánica obtenidos de la copirólisis para las mezclas ((80/20), (60/40), (90/10), (95/5)) de GS con NFU en una planta piloto equipada con tornillo sin fin [232].

Alimentación	Rendimientos (% peso)				Composición $G_{no\ condensable}$ (% vol.)		Características $F^e_{org.}$	
	L[b]	S[c]	G[d]	$F^e_{org.}$	H_2	CO_2	O(% peso)[f]	PCS(MJ/Kg)[g]
GS	38.8	33.4	23.9	23.7	18.1	38.8	14.3	36.8
NFU	43.7	37.6	14.9	43.7	28.9	6.2	0.0	43.3
GS/NFU (95/5)	40.3	32.4	23.5	23.7	21.2	37.5	21.5	32.6
GS/NFU (90/10)	39.8	32.6	25.4	23.8	21.1	36.3	16.5	34.8
GS/NFU (80/20)	39.5	33.0	26.0	26.3	22.0	30.6	10.6	37.6
GS/NFU (60/40)	39.3	33.8	22.9	30.4	21.4	26.4	6.6	40.4
GS/NFU (95/5)[a]	39.0	33.6	23.5	24.5	18.6	37.2	13.6	37.1
GS/NFU (90/10)[a]	39.3	33.8	25.4	25.5	19.2	35.5	12.9	37.5
GS/NFU (80/20)[a]	39.8	34.2	22.1	27.4	20.3	32.3	11.5	38.1
GS/NFU (60/40)[a]	40.7	35.1	20.3	31.2	22.4	25.8	8.6	39.4

[a] Valores teóricos.

[b] Rendimiento de líquido.

[c] Rendimiento de sólido.

[d] Rendimiento de gas no condensable.

[e] Fase orgánica.

[f] Contenido de oxígeno de la fase orgánica.

[g] Poder calorífico superior de la fase orgánica.

Como se esperaba, la incorporación de los NFU produjo un aumento de la fase orgánica del líquido, que al igual que en el caso del PS aumentaba cuanto mayor era la cantidad de material plástico en la mezcla de la alimentación, situándose en un 26.3 % y un 30.4 % en peso para el caso del 20 y 40 % en peso de NFU, respectivamente. Sin embargo, los valores encontrados para el rendimiento a la fase orgánica siempre fueron ligeramente inferiores a los esperados teóricamente (**tabla 9**). Este hecho se relacionó con la mejora sinérgica de alguna de las propiedades de esta fase orgánica. En primer lugar, la adición de los NFU a las GS se reflejó directamente en una remarcable reducción en el contenido de oxígeno, pasando del 14.3 % en peso para el caso de la pirólisis de GS, a un 10.6 % y un 6.6 % en peso cuando se añadió un 20 % y un 40 % en peso de NFU, respectivamente, a la mezcla de la alimentación. De forma notoria, este grado de desoxigenación era ligeramente mayor que el esperado teóricamente, lo que estaba en línea con la menor producción conseguida de fase orgánica.

Además, se alcanzaron valores para el poder calorífico superior de 37.6 y 40.4 MJ/Kg para las mezclas GS/NFU (80/20) y (60/40), respectivamente. Otra característica que evidenció la mejora de las propiedades como biocombustibles de esta fase orgánica fue una reducción de la acidez total, alcanzando un mínimo de 14.2 mg KOH/g bio-aceite, para la mezcla con 40 % en peso de NFU. Por otro lado, el contenido de azufre (en comparación con la pirólisis de NFU que daba lugar a un aceite con un 0.6 % en peso) se fijó en valores entre 0.1-0.4 % en peso. Esta contaminación era procedente mayoritariamente de los NFU y los valores fueron comparables a los esperados teóricamente.

Atendiendo al análisis llevado a cabo mediante GC/MS de la fase orgánica, se pudo observar que con la incorporación de los NFU a la pirólisis de las GS, se producía un aumento de parafinas lineales e hidrocarburos cíclicos, el cual era mayor cuanto mayor era la proporción de NFU incorporada en la alimentación. Por otro lado, los aromáticos, olefinas, cetonas y ésteres se mantuvieron en valores bastante constantes para las diferentes proporciones de NFU (**tabla 10**). Al comparar todos estos resultados experimentales con los valores teóricos se pudieron ver diferencias muy interesantes. Así, con la relación 60/40 en la mezcla de alimentación hubo un brusco aumento de hidrocarburos cíclicos (14.7 % en área) y parafinas lineales (30.3 % en área) a la vez que

se producía una gran reducción de fenoles (6.2 % en área). Por el contrario, se observó que la fracción aromática se mantenía dentro de los valores teóricos esperados, excepto para la proporción más baja de NFU (5 % en peso), para la cual se obtuvo un 14.9 % en área de aromáticos que fue mayor al esperado (9.4 % en área). Esto podía ser debido a la promoción de las reacciones de hidrodesoxigenación favorecidas por la producción de H_2 extra al incorporar los NFU en la alimentación, lo que estaba en concordancia con los elevados valores de agua, CO y CO_2 obtenidos. La discusión más detallada de los mecanismos de mejora involucrados en este proceso se comentará posteriormente junto a los resultados de copirólisis catalítica, debido a las altas semejanzas encontradas.

Tabla 10. Principal composición de la fase orgánica obtenida por GC/MS producida en la copirólisis para las mezclas ((80/20), (60/40), (90/10), (95/5)) de GS con NFU en una planta piloto equipada con tornillo sin fin [232].

Alimentación	Composición $F^b_{org.}$(% área)					
	aromáticos	HC cíclicos	parafinas	cetonas	ácidos grasos	fenoles
GS	7.5	4.6	10.8	1.9	4.3	46.2
NFU	45.6	6.4	18.9	0.0	0.0	0.0
GS/NFU (95/5)	14.9	10.5	13.4	1.2	3.8	35.0
GS/NFU (90/10)	13.5	12.2	12.8	1.6	3.5	29.8
GS/NFU (80/20)	13.9	13.2	18.8	1.3	3.3	23.4
GS/NFU (60/40)	14.3	14.7	30.3	1.1	3.0	6.2
GS/NFU (95/5)[a]	9.4	4.7	11.2	1.8	4.1	43.9
GS/NFU (90/10)[a]	11.3	4.8	11.6	1.7	3.9	41.6
GS/NFU (80/20)[a]	15.1	5.0	12.4	1.5	3.4	37.0
GS/NFU (60/40)[a]	22.7	5.3	14.0	1.1	2.6	27.7

[a] Valores teóricos.

[b] Fase orgánica.

Tras estos experimentos, se pasó a evaluar si los excelentes resultados obtenidos en las propiedades del bio-aceite en la copirólisis de GS y NFU, podían ser mejorados en mayor medida incorporando CaO (Calcinor S.A.) como catalizador de bajo coste. Para ello se estudió en primer lugar la influencia de la cantidad de catalizador, utilizando diferentes proporciones de mezcla alimentación/catalizador (3:1), (2:1), (1:1) y (1:2). En estos experimentos, se utilizó una mezcla de GS/NFU (80/20). En segundo lugar, una vez identificado la ratio óptima alimentación/catalizador, se estudió la influencia del

contenido de NFU en la mezcla de alimentación. Todos estos estudios se desarrollaron a 550°C, de acuerdo a los resultados observados mediante termogravimetría. Los principales resultados de estos experimentos realizados en un reactor de lecho fijo también se pueden consultar en el **artículo III**.

La incorporación de CaO en la copirólisis catalítica, produjo diferencias significativas en los rendimientos de los productos. Así, el rendimiento a líquido aumentaba cuanto mayor era la ratio de catalizador, obteniéndose el mayor incremento para una proporción alimentación/catalizador (1:2) (49.5 % en peso) en comparación con el proceso de copirólisis sin catalizar para la mencionada mezcla de GS/NFU (80/20) (39.5 % en peso) (**tabla 11**). Cuando la ratio del catalizador era baja (relación 3:1), el rendimiento era incluso menor al obtenido de la pirólisis de GS. Con estos datos se asumió que el CaO promocionaba reacciones de craqueo, formando compuestos orgánicos condensables que aumentaban el rendimiento de líquido.

Tabla 11. Principales resultados de rendimientos de productos y fase orgánica, composición del gas no condensable y propiedades de la fase orgánica obtenidos en la copirólisis catalítica de GS con NFU (80/20) utilizando diferentes ratios alimentación/CaO ((3:1), (2:1), (1:1) y (1:2)) en una planta piloto equipada con tornillo sin fin [232].

Alimentación	Rendimientos (% peso)				Composición $G_{no\ condensable}$ (% vol.)		Características $F^d_{org.}$	
	L[a]	S[b]	G[c]	$F^d_{org.}$	H_2	CO_2	O(% peso)[e]	PCS(MJ/Kg)[f]
GS/NFU (80/20)	39.5	33.0	26.0	26.3	22.0	30.6	10.6	37.6
GS/NFU (80/20):CaO (3:1)	38.0	38.8	18.6	20.0	46.8	6.7	5.3	41.2
GS/NFU (80/20):CaO (2:1)	41.2	42.2	12.5	26.9	47.4	6.5	5.7	40.6
GS/NFU (80/20):CaO (1:1)	43.8	40.2	15.6	24.3	54.3	3.6	4.6	41.2
GS/NFU (80/20):CaO (1:2)	49.5	35.0	13.0	20.8	63.2	0.3	7.7	40.0

[a] **Rendimiento de líquido.**

[b] **Rendimiento de sólido.**

[c] **Rendimiento de gas no condensable.**

[d] **Fase orgánica.**

[e] **Contenido de oxígeno de la fase orgánica.**

[f] **Poder calorífico superior de la fase orgánica.**

Por otro lado, el rendimiento de gas disminuyó significativamente con la adición de mayores cantidades de catalizador, como consecuencia del efecto de captura de CO_2 del CaO. Además, se hizo evidente que cuanto mayor era la cantidad de CaO en la mezcla de alimentación, mayor contenido en H_2 se obtenía, alcanzando el valor máximo de 63.2 % en volumen para la ratio (1:2) (**tabla 11**). Asimismo, debido a la capacidad de captura de CO_2 del catalizador, se observó una disminución de éste en la composición final del gas no condensable en comparación con el obtenido en la copirólisis no catalítica (32.3 % en volumen), alcanzándose el menor contenido con la ratio (1:2) (0.3 % en volumen) seguido de la ratio (1:1) con un contenido de CO_2 de 3.6 % en volumen. En el caso del CO no se apreciaron cambios significativos a bajos ratios de CaO, pero a mayores ratios (1:1) y (1:2), disminuía con el contenido de catalizador. El efecto de captura de CO_2 también explicaba el aumento que se producía en el rendimiento a sólido al introducir mayores cantidades de catalizador en la alimentación. Así, se alcanzaron ambos, un mínimo de rendimiento a gas por gramo alimentado (12.5 % en peso) y un máximo de rendimiento a sólido (42.2 % en peso), para la mezcla alimentación/catalizador (2:1), dado que para esta ratio se alcanzaba un compromiso entre la cantidad de CO_2 producido a partir de la biomasa disponible y la cantidad de CO_2 absorbido en el CaO presente. Como era esperado, estos experimentos de nuevo mostraron el papel del catalizador promoviendo las reacciones de deshidratación, alcanzando el máximo rendimiento de fase acuosa (28.7 % en peso) para la mezcla alimentación/catalizador (1:2).

La composición de la fase orgánica del experimento catalítico también sufrió diferencias apreciables dependiendo de la cantidad de CaO en la mezcla. En todos los casos, el contenido de oxígeno disminuía drásticamente en comparación con la copirólisis no catalítica (10.6 % en peso), alcanzando el menor contenido de oxígeno (4.6 % en peso) para la proporción (1:1), lo que parecía indicar que existía un compromiso en la cantidad de catalizador que se debería utilizar (**tabla 11**). Este alto grado de desoxigenación permitió obtener poderes caloríficos superiores del bio-aceite similares al obtenido de la pirólisis de NFU (43.3 MJ/Kg).

La acidez también se vio modificada con la adición del catalizador. El valor de TAN disminuyó a valores por debajo de 1 mg de KOH/$g_{bio\text{-}aceite}$ utilizando cualquiera de las proporciones de catalizador, mientras que los valores de pH estaban entre 8.8-9.7 debido a la presencia de compuestos nitrogenados en forma de aminas procedentes de la pirólisis de las GS, tal y como ya se ha comentado en esta memoria. Valores muy por encima de los obtenidos en copirólisis sin catalizar (6.7), independientemente de la proporción de catalizador utilizado. Este aumento del pH se asoció a la descarboxilación de los ácidos grasos derivados de la biomasa en condiciones de copirólisis catalítica.

El siguiente paso fue realizar el análisis de la composición de la fase orgánica del bio-aceite, donde se hizo evidente que el uso del catalizador disminuía la presencia de fenoles considerablemente, alcanzando contenidos mínimos de fenoles para las ratios (1:1) y (1:2) con un 4.6 % en área (**tabla 12**). Para ratios menores de catalizador la producción de aromáticos fue menor, y a ratios superiores, no se apreciaron diferencias significativas comparadas con el resultado de la copirólisis. Estas mismas tendencias fueron las observadas en la producción de hidrocarburos cíclicos, siendo la mayor producción para la ratio alimentación/catalizador (1:1) (15.9 % en área). Finalmente, cabe destacar el aumento considerable en el contenido de cetonas (entre 12-16 % en área) con la adición del catalizador, mayor cuanto mayor era la ratio de CaO en comparación con el proceso no catalítico (1.3 % en área). Esta tendencia se asoció a reacciones de descarboxilación a través de mecanismos de cetonización de ácidos grasos en los sitios activos básicos del catalizador. Posteriormente, se explicará de manera conjunta con la influencia de la carga de NFU en la calidad de los bio-aceites, los posibles mecanismos de reacción que conducen a una mejora en sus propiedades.

Tabla 12. Principal composición de la fase orgánica obtenida por GC/MS producida en la copirólisis catalítica de GS con NFU (80/20) utilizando diferentes ratios alimentación/CaO ((3:1), (2:1), (1:1) y (1:2)) en una planta piloto equipada con tornillo sin fin [232].

Alimentación	Composición F [a] $_{org.}$(% área)					
	aromáticos	HC cíclicos	parafinas	cetonas	ácidos grasos	fenoles
GS/NFU (80/20)	13.9	13.2	18.8	1.3	3.3	23.4
GS/NFU:CaO (3:1)	9.8	8.2	14.9	11.7	4.7	13.7
GS/NFU:CaO (2:1)	10.9	8.4	15.9	14.5	5.4	9.1
GS/NFU:CaO (1:1)	15.7	15.9	11.1	13.2	4.9	4.6
GS/NFU:CaO (1:2)	13.5	9.9	14.8	15.7	5.3	4.6

[a] Fase orgánica.

Es importante mencionar que, aunque la relación alimentación/catalizador tuvo un importante efecto en la producción de CO_2 e H_2, las reacciones de transferencia de hidrógeno para la obtención de diferentes productos deseados, como los aromáticos y los hidrocarburos, no aumentaban cuando se incrementaba su ratio por encima de valores 1:1. De hecho, cuando se utilizó una relación de alimentación/CaO de 1:1, se obtuvo la máxima producción tanto de hidrocarburos aromáticos como de hidrocarburos cíclicos, así como, se minimizó el contenido de oxígeno. La obtención de un bio-aceite con mejores prestaciones, junto con las cuestiones económicas y logísticas asociadas a incorporar mayores cantidades de catalizador, hicieron que se seleccionara la relación alimentación/CaO (1:1) como óptima en la configuración de reactor de lecho fijo.

Una vez seleccionada esta ratio óptima de alimentación/catalizador, se realizó el estudio de la influencia de la cantidad de NFU en el proceso de mejora del bio-aceite. Para ello, se incorporaron diferentes cantidades de NFU a la alimentación (5, 10, 20, 40 % en peso). De nuevo, tomando como referente los resultados de copirólisis de dichas mezclas y los valores teóricos calculados, se pudo valorar la presencia de posibles efectos sinérgicos como consecuencia de variar la carga de NFU en la mezcla. De este modo, al observar los rendimientos del líquido, se observó que estos aumentaban con el contenido de NFU en la mezcla (entre el 41-44 % en peso) estando por encima de los esperados teóricamente (**tabla 13**). La fracción sólida fue menor a la esperada teóricamente y se mantuvo en valores del 40 % en peso, si bien muy por encima de los

valores obtenidos en la copirólisis sin catalizar (33 % en peso), lo que de nuevo era una clara consecuencia del efecto de captura de CO_2 por el CaO.

Simultáneamente, el gas disminuyó a valores entre el 14 y el 15 % en peso, por el mismo efecto. A proporciones bajas de NFU 5 y 10 % en peso, se obtuvieron mínimos en la producción de gas y a medida que aumentaba la cantidad de NFU en la mezcla estos valores aumentaban. El análisis de la composición del gas no condensable, permitió demostrar que el proceso de copirólisis catalítica con las mezclas de GS/NFU, produjo un gas más rico en H_2 (con valores entre el 54-57 % en volumen), presentando valores considerablemente mayores a los esperados teóricamente que llegaban a duplicar los valores obtenidos en la copirólisis sin catalizar (**tabla 13**). Este H_2 extra se asoció al craqueo térmico de las cadenas poliméricas de los NFU junto con un efecto positivo del CaO en la reacción de desplazamiento del agua, que favorecía una mayor producción de H_2 debido a la captura de CO_2. Como consecuencia de este proceso, el contenido de CO_2 disminuyó significativamente respecto a los experimentos no catalíticos, que pasaba a quedar retenido en la fracción sólida.

Tabla 13. Principales resultados de rendimientos de productos y fase orgánica, composición del gas no condensable y propiedades de la fase orgánica obtenidos de la copirólisis catalítica con CaO (1:1) para las mezclas ((80/20), (60/40), (90/10), (95/5)) de GS con NFU en una planta piloto equipada con tornillo sin fin [232].

Alimentación	Rendimientos (% peso)				Composición $G_{no\ condensable}$ (% vol.)		Características $F^e_{org.}$	
	L[b]	S[c]	G[d]	$F^e_{org.}$	H_2	CO_2	O(% peso)[f]	PCS(MJ/Kg)[g]
GS/NFU (95/5):CaO	41.2	40.0	14.3	23.2	54.3	3.6	9.2	39.4
GS/NFU (90/10):CaO	42.8	40.2	14.1	24.5	57.8	1.6	5.6	41.1
GS/NFU (80/20):CaO	43.8	40.2	15.6	24.3	54.3	3.6	5.3	41.2
GS/NFU (60/40):CaO	44.0	39.0	15.3	26.7	57.2	1.1	4.2	41.4
GS/NFU (95/5):CaO [a]	38.9	42.1	14.1	22.7	49.2	6.0	15.9	41.2
GS/NFU (90/10):CaO [a]	39.3	41.8	14.1	23.7	48.4	5.7	15.1	40.6
GS/NFU (80/20):CaO [a]	40.1	41.0	14.3	26.0	47.0	5.2	13.6	41.2
GS/NFU (60/40):CaO [a]	41.7	39.5	14.5	30.7	44.1	4.1	10.6	40.0

[a] Valores teóricos.

[b] Rendimiento de líquido.

[c] Rendimiento de sólido.

[d] Rendimiento de gas no condensable.

[e] Fase orgánica.

[f] Contenido de oxígeno de la fase orgánica.

[g] Poder calorífico superior de la fase orgánica.

Finalmente, la promoción de las reacciones de craqueo también se vio reflejada, de forma general, en una mayor cantidad de hidrocarburos ligeros que en los experimentos no catalíticas. Significativamente, la fracción gaseosa presentaba valores de poder calorífico ligeramente superiores (25-27 MJ/Nm^3) respecto al proceso de copirólisis no catalítica, por lo que pese a su menor rendimiento, la energía que se proporcionaría al proceso por unidad de volumen presentaría valores comparables.

Respecto al rendimiento de la fase orgánica, este seguía una tendencia similar a la copirólisis sin catalizador, mayor rendimiento cuanto mayor era la carga de NFU en la alimentación (entre el 23.2-26.7 % en peso). Mientras estos valores eran comparables a los esperados teóricamente a bajas cargas de NFU, fueron menores que los teóricos para las cargas de NFU de 20 y 40 % en peso. Obviamente, la tendencia de la fase acuosa fue contraria, aumentando por encima de los valores esperados teóricamente a relaciones

GS/NFU de 80/20 y 60/40, lo que se asoció a una mayor promoción de las reacciones de deshidratación en condiciones de copirólisis catalítica.

La fracción orgánica una vez analizada presentó valores de pH entre 9-10, siendo 10.4 el pH obtenido para la mezcla 60/40, lo que resultaba en un claro aumento en comparación con la pirólisis de biomasa y la copirólisis no catalítica, que se mantenía en valores de pH próximos a 6.5. Como se ha mencionado anteriormente, este hecho se asoció a la descarboxilación de los ácidos grasos derivados de la biomasa en condiciones de copirólisis catalítica. Otra propiedad estudiada fue el TAN, el cual disminuyó por debajo de 1 mg KOH/g, haciendo así evidente la mejora del bio-aceite en términos de estabilidad en el transporte y el almacenamiento en comparación con la pirólisis de biomasa y la copirólisis no catalítica (33.4 y entre 14-33 mg KOH/g respectivamente). Al mismo tiempo, se observó una disminución en el contenido de oxígeno alcanzando valores por debajo del 10 % en peso en todas las mezclas, siendo los menores contenidos los obtenidos para las mezclas 80/20 y 60/40 (4.6 y 4.3 % en peso respectivamente) y dando lugar a un bio-aceite con un poder calorífico superior con valores mayores al 41 MJ/Kg para todas las mezclas. Significativamente, estos valores eran mayores a los esperados teóricamente, excepto para la mezcla del 5 % en peso de NFU (39.4 MJ/Kg). Estos valores también fueron mayores a los obtenidos en el proceso de copirólisis sin catalizar, lo que estaba en línea con el mayor grado de desoxigenación alcanzado. El contenido de azufre, por otro lado, disminuyó a valores por debajo del 0.1 % en peso, sobre todo a cargas pequeñas de NFU (5, 10 y 20 % en peso), esto indicó que el CaO presentaba la capacidad de reaccionar con el H_2S para formar CaS, lo que limitaba la formación de compuestos orgánicos de azufre condensables. Así, con todos estos resultados, se pudo concluir que la incorporación simultanea de NFU y CaO conducía a una mejora muy relevante en las características de los bio-aceites, incluso observándose efectos sinérgicos en alguna de sus propiedades en condiciones óptimas.

Por su parte, la composición de la fase orgánica tras la copirólisis catalítica sufrió cambios muy interesantes según el contenido de NFU en la alimentación. Cuando el contenido de NFU era menor al 20 % en peso, se observó un aumento considerable de cetonas (entre 13-18 % en área) y esteres (ente 5.5-7.6 % en área) respecto a los esperados teóricamente (**tabla 14**), lo que sugirió que las principales rutas de

desoxigenación y desacidificación podían tener lugar por mecanismos de cetonización y esterificación, no por aromatización e hidrodesoxigenación. Esta conclusión se apoyaba en el hecho de que se obtenía una producción de aromáticos similar a la obtenida en la copirólisis sin catalizar (entre 14-15 % en área) y menor a la esperada teóricamente.

Cuando el contenido de NFU era de 40 % en peso, las tendencias observadas en cuanto a la composición de los bio-aceites respecto a la teóricamente esperada, fueron diferentes. Así, se obtuvieron altos contenidos de compuestos altamente deseados, como aromáticos (28.2 % área), parafinas lineales (8.6 % área) e hidrocarburos cíclicos (26.3 % área), valores que eran significativamente superiores a los esperados teóricamente (**tabla 14**), lo que indicó que los principales mecanismos de reacción que se promovían en condiciones de copirólisis catalítica a altas cargas de NFU podían ser la aromatización y la hidrodesoxigenación. Esta suposición estaba en línea con los datos obtenidos de mayor producción de agua a la calculada teóricamente y, un aumento de la producción de H_2, el cual se relacionaba con una promoción del craqueo térmico de las cadenas de NFU y una mejora en la reacción de desplazamiento del vapor de agua. De esta forma, los compuestos oxigenados derivados de la biomasa actuaban como aceptores del H_2 extra generado, dando lugar a los compuestos deseados. Así, con este aumento de H_2 y las reacciones de deshidratación de fenoles, se estarían formando aromáticos por un mecanismo de hidrodesoxigenación. También se observó un aumento de hidrocarburos cíclicos asociado de nuevo a la producción extra de H_2, que podría promover reacciones de hidrogenación de aromáticos para formar dichos hidrocarburos. Además, el incremento en la cantidad de ciclo-alcanos junto con la reducción notable en la cantidad de cetonas (5.4 % en área), se relacionó con la existencia de reacciones en cascada que implicaban la hidrodesoxigenación de cetonas para producir estos compuestos (con valores superiores a los esperados teóricamente).

Tabla 14. Principal composición de la fase orgánica obtenida por GC/MS producida en la copirólisis catalítica con CaO (1:1) para las mezclas ((80/20), (60/40), (90/10), (95/5)) de GS con NFU en una planta piloto equipada con tornillo sin fin [232].

Alimentación	Composición F [a] $_{org.}$(% área)					
	aromáticos	HC cíclicos	parafinas	cetonas	ácidos grasos	fenoles
GS/NFU (95/5):CaO	9.3	8.2	11.2	11.7	3.7	9.1
GS/NFU (90/10):CaO	14.4	15.1	11.2	11.1	3.5	8.6
GS/NFU (80/20):CaO	15.6	16.7	11.4	9.8	3.1	7.7
GS/NFU (60/40):CaO	28.2	26.3	11.6	7.4	2.3	5.8
GS/NFU (95/5):CaO [a]	14.9	18.1	14.9	11.7	4.7	13.7
GS/NFU (90/10):CaO [a]	15.6	18.3	15.9	14.5	5.4	9.1
GS/NFU (80/20):CaO [a]	17.1	18.7	11.1	13.2	4.9	4.6
GS/NFU (60/40):CaO [a]	20.1	19.4	14.8	15.7	5.3	4.6

[a] Fase orgánica.

Significativamente, con la proporción de 40 % en peso de NFU, se incrementaron compuestos valiosos como el benceno, compuestos derivados del benceno (principalmente el etilbenceno, el tolueno y el xileno) y el D-limoneno, mientras que algunos compuestos oxigenados derivados del benceno, como el alcohol bencílico y el ciclopentilfenilmetanol, se redujeron drásticamente. El CaO también permitió reducir significativamente los niveles de ácidos y fenoles a valores muy bajos (1,7 y 2,5 %, respectivamente) en comparación con los resultantes de la copirólisis convencional para la mezcla con un 40 % en peso de NFU. Estos resultados estaban en consonancia con los valores más altos de pH y los valores insignificantes de TAN alcanzados.

Estos resultados permitieron sugerir un mecanismo de reacción para el proceso de copirólisis de GS/NFU en ausencia y en presencia del CaO como catalizador, y que se muestra de forma simplificada en la **figura 18**. Se puede observar que, a partir de la degradación térmica de la celulosa y la hemicelulosa de las GS, se formarían varios compuestos oxigenados, principalmente ésteres y cetonas, mediante reacciones de descarbonilación y descarboxilación. Por otro lado, los fenoles serían los principales componentes producidos a partir de la degradación térmica de la lignina. Además, los ácidos grasos, característicos de las GS, se transformarían en hidrocarburos de cadena larga mediante reacciones de deshidratación, descarbonilación y descarboxilación.

En cuanto a la degradación térmica de los NFU constituidos principalmente por resinas de estireno-butadieno y polibutadieno, se podría dividir en dos rutas principales. La primera ruta sería un mecanismo de rotura de cadenas al azar obteniendo como productos principales el isopreno, el buteno y el estireno. Así, el limoneno sería el principal componente producido a partir reacciones de ciclación del isopreno, mientras que una gran cantidad de hidrocarburos aromáticos se formarían a través de diferentes reacciones incluyendo la hidrogenación, aromatización, polimerización y oligomerización de los otros volátiles. La segunda ruta de degradación térmica de los NFU, que se produciría simultáneamente a la primera, sería un mecanismo de rotura de final de cadena, produciendo H_2 y radicales libres que se transformarían en hidrocarburos alifáticos de cadena lineal mediante reacciones de transferencia de hidrógeno. En el caso del proceso catalítico, el H_2 extra producido por la reacción de desplazamiento del agua promovida por el CaO junto con el H_2 producido en la degradación térmica de NFU, favorecería las reacciones de desoxigenación de los compuestos derivados de la biomasa, promoviendo sinérgicamente la producción de parafinas lineales, aromáticos e hidrocarburos cíclicos a través de mecanismos variados (hidrodesoxigenación, reacciones Diels-Alder, oligomerización, ciclación….) como se muestra en la **figura 18**. Estas mismas reacciones estarían promovidas en condiciones de pirólisis no catalítica, si bien en este caso, el efecto positivo encontrado en las propiedades de los aceites solamente estaría ligado al papel de los NFU como donantes de hidrógeno.

Por otro lado, de la influencia de la ratio de catalizador en los mecanismos de reacción, se pudo concluir que a altos ratios de catalizador hay mayor producción de H_2 que da lugar a una potenciación en la formación de aromáticos, parafinas lineales e hidrocarburos cíclicos, siguiendo los mismos mecanismos observados en el experimento no catalítico. La gran diferencia al incrementar la ratio de catalizador es que los procesos de desoxigenación y desacidificación tienen lugar en mayor medida por mecanismos de cetonización y esterificación en los sitios básicos del catalizador. Lo interesante resulta en el equilibrio alcanzado con la ratio 1:1, ya que con esta carga de catalizador se llega a un compromiso entre las diferentes rutas de mejora. Por un lado, la aromatización y

la ciclación promovida a bajos ratios de catalizador y, por otro lado, la cetonización favorecida a altos ratios.

Por último, se analizó el char de los experimentos no catalíticos y se encontraron diferencias en su composición elemental y el poder calorífico. El PCI del char se encontró entre 27-29 MJ/kg, siendo mayor cuanto mayor era el contenido de NFU en la alimentación, debido al mayor contenido de carbono fijo de los NFU. Como era de esperar, estos valores fueron intermedios entre el PCI del char obtenido de la pirólisis de las GS (27.4 MJ/kg) y el de los NFU (30 MJ/kg). Desde un punto de vista práctico, este producto sólido podría utilizarse en procesos de combustión, principalmente para apoyar las necesidades energéticas del proceso de pirólisis. No obstante, la presencia de azufre (0.5 % en peso) procedente de los NFU haría necesario que se adoptaran diferentes medidas de control para reducir las emisiones atmosféricas de SO_2. En el caso de la copirólisis catalítica, hay que tener en cuenta que, aunque los poderes caloríficos del char se mantuvieron en los mismos niveles, la presencia de CaO parcialmente carbonatado hace que se reduzca el poder calorífico por g de sólido total (char + catalizador) alimentado en un combustor. Sin embargo, el uso de CaO tenía un claro efecto positivo en el contenido de azufre presente en el char, ya que éste se redujo en todos los casos alcanzando valores alrededor del 0.1 % en peso, lo que se relacionó con un proceso de desulfuración promovido por el CaO, como se ha mencionado anteriormente.

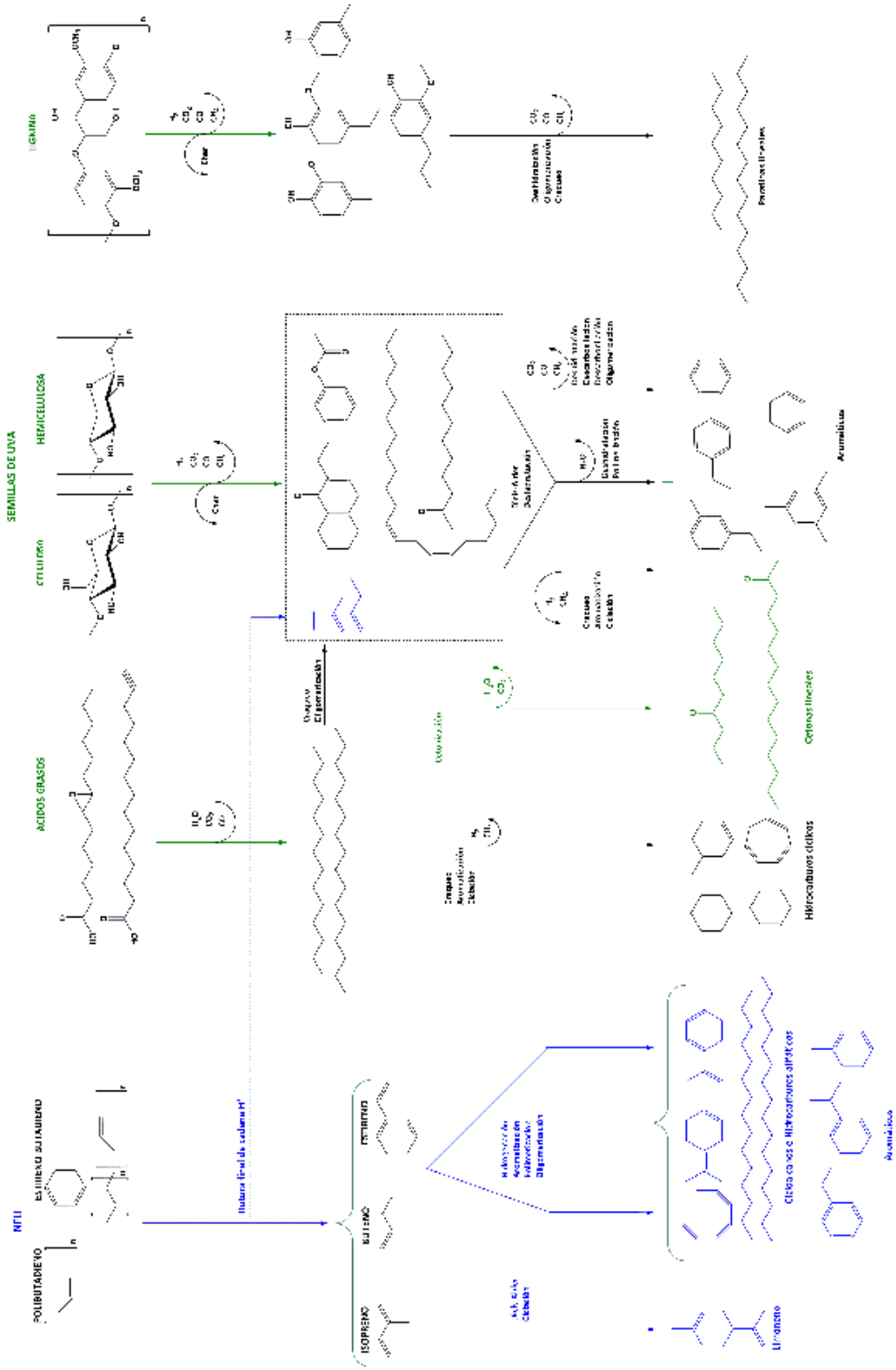

Fig. 18. Mecanismos de mejora del bio-aceite a través de la copirólisis catalítica de GS/NFU utilizando CaO como catalizador [232].

Artículo IV: Sanahuja-Parejo O, Veses A, López JM, Murillo R, Callén MS, García T (2019) Ca-based catalysts for the production of high-quality bio-oils from the catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres. Catalysts 9(12):992. https://doi.org/10.3390/catal9120992

Una vez establecido que con este tipo de materiales (GS, NFU y CaO) se obtenía un bio-aceite mejorado a escala laboratorio en un reactor de lecho fijo, se intentó demostrar que estos resultados podían ser escalados a la producción en continuo de bio-aceites de altas prestaciones, mediante la utilización de la planta piloto TRL 5 tipo tornillo sin fin o Auger. Dado que las primeras pruebas de copirólisis catalítica de GS y NFU a esta escala condujeron a resultados muy interesantes, se valoró la utilización de diferentes catalizadores de bajo coste basados en sorbentes calcáreos y así estudiar si las diferencias en la composición y las propiedades de estos materiales permitían mejorar la eficiencia del proceso. Para ello, se estudió la mezcla de GS/NFU (80/20) utilizando cuatro catalizadores de distinta procedencia basados en CaO (Ca-1 (Carmeuse Europe), Ca-2 (Universidad de Stuttgart), Ca-3 (Calcinor S.A.) y Ca-4 (Dolomita Calcinor S.A.)). La proporción de los materiales catalíticos con la alimentación fue de 2:1 y la temperatura del proceso se fijó en 550 °C. Los resultados más relevantes alcanzados en estos estudios se recogen en el **artículo IV**.

Cada uno de estos catalizadores fue caracterizado por diferentes técnicas (XRD, ICP-OES, TPD-NH_3 y TPD-CO_2), tanto para estudiar su estructura como su composición y propiedades ácidas y básicas. En la caracterización por XRD, se observó que los catalizadores Ca-1, Ca-2 y Ca-3 presentaban en su estructura principalmente una fase cristalina correspondiente al CaO. Las diferencias estructurales entre ellos fueron que mientras el Ca-1 presentaba un pico de baja intensidad correspondiente a $Ca(OH)_2$ que se asoció al agua absorbida durante su manipulación, la presencia de esta fase fue más significativa en el catalizador Ca-3, donde se apreciaban un mayor número de picos característicos de la citada fase. Finalmente, el Ca-4 presentaba picos de MgO característicos de la estructura de dolomita y fases de calcita de Mg, además de los picos característicos de la fase CaO. Estos hallazgos eran significativos dado que mientras el $Ca(OH)_2$ podía convertirse de nuevo en CaO en condiciones de pirólisis, la calcita de Mg no podía transformarse en la fase activa MgO, por ser condiciones insuficientes para su transformación, por lo tanto, reduciéndose el número de sitios activos para la catálisis por unidad de masa.

Por el ICP-OES se pudo observar que los principales elementos en la composición de estos catalizadores eran el Ca y el Mg, como se ve reflejado en la **tabla 15**. Así, el contenido de Mg mayor lo presentaba el catalizador Ca-4 que a su vez presentaba el menor contenido de Ca. Por otro lado, el catalizador más puro en Ca fue el Ca-1.

Tabla 15. Resultados de las principales propiedades de los catalizadores calcáreos obtenidos por diferentes técnicas de caracterización (ICP-EOS, BET, TPD-NH_3, TPD-CO_2) [234].

Catalizador	CaO(% peso)	MgO(% peso)	BET[a](m^2/g)	D^b_p (nm)	mol NH_3/g	mmol CO_2/g
Ca-1	95.1	0.86	<2	520	0.2	0.04
Ca-2	89.8	0.78	5	428	0.1	0.1
Ca-3	79.8	0.33	6	192	0.3	0.1
Ca-4	47.6	33.2	12	48	0.8	0.11

[a] Área BET.

[b] Diámetro de poro.

Todos los catalizadores presentaron un área BET reducida, aunque la del Ca-4 era ligeramente superior al resto (**tabla 15**). El análisis de porosimetría de mercurio indicó que todos estos materiales presentaban una estructura macroporosa con un diámetro medio de poro mayor de 50 nm, excepto en Ca-4 donde este diámetro medio de poro se encontraba en el rango de los mesoporos (2-50 nm). Todos estos materiales tenían una acidez marginal determinada por TPD-NH_3, donde se obtenían valores relativamente bajos (0.1-0.8 µmol NH_3/g) (**tabla 15**). En cuanto a la basicidad estudiada por TPD-CO_2, se observó para todos los catalizadores una fuerza similar de los sitios básicos. No obstante, el Ca-1 presentó la menor cantidad de sitios básicos (0.04 mmol CO_2/g) mientras que el resto de los catalizadores se mantenían en valores más altos (0.10-0.11 mmol CO_2/g) (**tabla 15**). Esta diferencia se asoció con el hecho de que el Ca-1 presentaba la menor área BET (< 2 m^2/g).

Tras la caracterización de todos los catalizadores se procedió a realizar el proceso de mejora del bio-aceite por copirólisis catalítica de GS/NFU en la planta piloto Auger a una temperatura de reacción de 550 °C. Contrariamente a lo observado en el caso del PS, en el caso de mezclas GS/NFU se observó una disminución del 13.5 % en el rendimiento del líquido en la planta piloto frente a los valores obtenidos en el lecho fijo (37.8 % en peso vs 43.7 % en peso), donde el rendimiento de la fase acuosa también

aumentó considerablemente, desde valores próximos al 17 % en peso obtenidos en el lecho fijo hasta valores del 23% en peso obtenido en la planta piloto. Estos resultados eran coherentes ya que las reacciones de deshidratación estaban más favorecidas en la configuración del reactor TRL5. Por otro lado, el rendimiento a gas sufría un aumento considerable (23.5 % en peso vs 14.9 % en peso), mientras que los rendimientos a sólidos se mantenían en valores comparables (**tabla 16**). Así, se pudo concluir que, en comparación al reactor de lecho fijo, la mayor rampa de temperatura experimentada por las partículas de la alimentación, la presencia de mayores tiempos de residencia de los gases y el mejor contacto entre los volátiles y el catalizador, que se daban en la planta piloto tipo Auger, parecían promover la existencia de reacciones de craqueo de los volátiles, dando lugar a un incremento significativo en la producción de gas a expensas de la fracción líquida.

Tabla 16. Principales resultados de rendimientos de productos y fase orgánica y de las propiedades de la fase orgánica obtenidos en la copirólisis catalítica con CaO (1:1) de diferentes procedencias para las mezclas (80/20) de GS con NFU en una planta piloto equipada con tornillo sin fin [234].

Alimentación	Rendimientos (% peso)				Características $F^d_{org.}$	
	L^a	S^b	G^c	$F^d_{org.}$	O(% peso)[e]	PCS(MJ/Kg)[f]
GS/NFU (80/20)	35.6	35.4	24.2	17.4	3.9	38.8
Ca-1	38.7	36.8	20.5	15.7	0.5	40.7
Ca-2	37.2	39.7	19.7	15.8	1.1	40.7
Ca-3	36.3	40.0	20.1	15.7	1.9	40.3
Ca-4	36.8	40.6	18.7	16.8	1.8	40.1

[a] **Rendimiento de líquido.**

[b] **Rendimiento de sólido.**

[c] **Rendimiento de gas no condensable.**

[d] **Fase orgánica.**

[e] **Contenido de oxígeno de la fase orgánica.**

[f] **Poder calorífico superior de la fase orgánica.**

Además, la composición del gas no condensable al realizar la copirólisis catalítica en la planta piloto también fue diferente a la observada en el lecho fijo. Así, se pudo observar que la producción de H_2 (23.2 % en volumen) era significativamente menor a la obtenida en el lecho fijo (47 % en volumen), hecho que estaba relacionado con que las reacciones de hidrodesoxigenación estaban potenciadas en esta instalación, como se verá a partir de las características de los bio-aceites. Además, se observó un gran aumento de CH_4 (23.5 % en volumen) e hidrocarburos C_2-C_4 ligeros (24.9 % en volumen). Hecho que estaba directamente relacionado con la promoción de las reacciones de craqueo catalítico anteriormente comentadas. Finalmente, también se observa un ligero aumento en la concentración de CO_2, asociado con una menor capacidad de captura del CO_2 por parte de los sorbentes calcáreos, lo que también podría tener una influencia sobre la menor producción de H_2 observada, debido a que la reacción de desplazamiento del agua se encontraría menos favorecida.

Además, cabe destacar que, aunque el rendimiento a líquido fue menor que para el lecho fijo, la fracción orgánica obtenida en el reactor Auger mejoró sensiblemente, presentando mejores prestaciones como biocombustible. Así, se pudo observar que para este bio-aceite producido en continuo en la planta piloto a partir de la copirólisis catalítica de GS y NFU, no solo se mejoraba el grado de desoxigenación considerablemente, ya que se obtenía un bio-aceite con un contenido de oxígeno inferior al 1 % en peso frente al 5.3 % de oxígeno en peso conseguido en el reactor de lecho fijo, sino que también se mantenían los excelentes valores obtenidos para el contenido de agua (< 1 % en peso), el pH (9) y el poder calorífico (40 MJ/Kg) a menor escala.

La composición de la fase orgánica generada de la copirólisis catalítica de GS/NFU (80/20) se vio modificada ya que, las tendencias obtenidas en el reactor de lecho fijo se vieron potenciadas con el uso de la planta piloto. Se observó una disminución de fenoles (1.3 % en área), ésteres (1.5 % en área) y ácidos grasos (1.7 % en área) a la vez que se obtenía un aumento de aromáticos (70.9 % en peso) e hidrocarburos cíclicos (16 % en área) (**tabla 17**). Esto evidenció, que el mecanismo de mejora de los bio-aceites obtenidos por copirólisis catalítica de GS y NFU en presencia de este tipo de catalizadores calcáreos, se basaba en las mismas reacciones de desoxigenación

anteriormente comentadas para el reactor de lecho fijo. Significativamente, el proceso en continuo en reactor de tipo Auger conducía a un bio-aceite con un mayor contenido de aromáticos, lo que podría relacionarse con el hecho de que esta disposición favorecía las reacciones de craqueo catalítico, oligomerización y aromatización. La baja concentración de ácidos grasos observada en esta instalación, junto con la baja cantidad de cetonas observada, daba a entender que el reactor tipo Auger también promovía la existencia de reacciones en cascada que implicaban una primera cetonización ácida de ácidos grasos a cetonas lineales y su posterior desoxigenación a diferentes tipos de hidrocarburos.

Respecto a la influencia de las propiedades químicas y estructurales de los distintos sorbentes calcáreos en el proceso de copirólisis catalítica de GS y NFU, el reactor tipo Auger permitió demostrar que existían diferencias significativas, tanto en los rendimientos de los productos, como en su composición, para los diferentes catalizadores. Así, el rendimiento del líquido se maximizó cuanto mayor era el contenido de CaO en la composición del catalizador. El gas no sufrió apenas modificación en su rendimiento con la adición de los diferentes catalizadores, solo mencionar que sufrió un ligero descenso (entre 18-20 % en peso) en comparación con los experimentos no catalíticos (24.2 % en peso), debido al efecto de captura del CO_2 por el sorbente calcáreo, ya comentado a lo largo de esta tesis. En línea con esto, la composición del gas no condensable al realizar la copirólisis catalítica en la planta piloto fue diferente con la adición del catalizador. De manera general, se observó un aumento del contenido de H_2 y CH_4 y, un descenso del contenido de CO_2, en comparación con la copirólisis en ausencia de catalizador, esta disminución de CO_2 se debía al efecto de captura del catalizador, como se ha comentado anteriormente. De esta forma, se favorecía la producción de H_2 por reacción de desplazamiento de vapor de agua.

Así, las diferencias más notorias se establecieron entre los catalizadores Ca-1 y Ca-4, que fueron los que mostraron el menor (8.2 % en volumen) y el mayor (18.9 % en volumen) contenido de CO_2 en la fracción gas, respectivamente. Esta mayor concentración en los gases de CO_2 por parte del Ca-4 se debía a la existencia de las fases cristalinas MgO y $MgCO_3$ en su composición, las cuales no contribuían a la absorción de este gas en condiciones de proceso. Por otro lado, el Ca-1 era prácticamente CaO puro,

así que se favorecía la absorción de CO_2, dando lugar al gas con la menor concentración de CO_2 y la mayor de H_2. Finalmente, y en línea con este proceso de captura de CO_2, el rendimiento de la fracción sólida aumentó. Sin embargo, si estos valores se consideraban como la suma del CO_2 absorbido, del char, y del coque depositados en la superficie del CaO, valores que podían determinarse mediante TGA, se podía observar que mientras los valores de char y coque (0.37-0.41 % en peso) eran comparables para los cuatro catalizadores, era el CO_2 el que variaba para los diferentes materiales basados en CaO. Como era esperado, la cantidad de CO_2 determinada a partir de la descarbonatación de estos materiales fue menor para Ca-4, ya que presentaba las fases cristalinas MgO y $MgCO_3$ que no contribuían al proceso de captura de CO_2.

La fase orgánica disminuyó ligeramente en comparación con el experimento de copirólisis no catalítica. Este efecto se asociaba nuevamente a reacciones de deshidratación promovidas por el CaO, lo que generó un aumento de la fase acuosa. La producción de fase acuosa se vio más intensificada cuanto más puro en CaO era el material catalítico, destacando en este punto el catalizador Ca-1, para el cual alcanzó valores de 59.4 % en peso. Para todos los catalizadores se observaron mejoras de la fase orgánica. Así, se obtuvo un contenido de agua menor al 1 % en peso, destacando que cuanto mayor era el contenido de CaO en el catalizador, menor era el contenido de agua, debido a la obtención de una fase orgánica con menor contenido en compuestos oxigenados y, por tanto, menor afinidad por el agua. Así, el Ca-1 fue el catalizador que condujo a una fase orgánica con menor contenido de agua, 0.62 % en peso. Otra propiedad estudiada fue la viscosidad, que se redujo hasta valores entre 3.5-5.6 mPa·s. Estos valores eran próximos a los obtenidos con la pirólisis de NFU (3.2 mPa·s), siendo menor para el bio-aceite obtenido con el catalizador con mayor contenido en calcio (Ca-1) y, por tanto, era de nuevo este catalizador el que conducía a un líquido que presentaba unas mejores prestaciones como biocombustible. El valor del pH aumentó hasta valores 9-9.5 en el caso de la copirólisis y de la copirólisis catalítica, respecto al del bio-aceite de la pirólisis de GS (8), hecho que se asociaba, como ya se ha comentado anteriormente, a la reducción en la concentración de ácidos grasos. Por otro lado, el contenido de oxígeno al introducir los catalizadores disminuyó por debajo del 2 % en peso, siendo el mejor resultado (0.5 % en peso) de nuevo obtenido con el catalizador

Ca-1. Estos resultados permitían concluir que las reacciones de descarboxilación y deshidratación se potenciaban en el sorbente calcáreo que presentaba una mayor pureza en CaO. Significativamente, en todos los casos se alcanzaron tasas de desoxigenación muy importantes, cuyos valores se situaron en un rango entre el 84-96 % en peso, dando lugar a la obtención de bio-aceites con valores en el poder calorífico cercanos a 40 MJ/Kg.

Como era de esperar, de acuerdo con los resultados obtenidos en lecho fijo, la composición de la fase orgánica también se vio afectada con el uso de estos catalizadores basados en sorbentes calcáreos en la planta piloto. De manera general, se observó una disminución de fenoles, ésteres y ácidos grasos, a la vez que se obtenía un aumento de aromáticos, olefinas, parafinas lineales e hidrocarburos cíclicos, en comparación con la fase orgánica derivada de la pirólisis de GS. Cabe destacar, que en el caso del Ca-1, se produjo un claro aumento de aromáticos, alcanzando la máxima tasa de aromatización con un contenido del 70.9 % en área relativa en esta familia de compuestos, valor que era sensiblemente superior al conseguido con el resto de los catalizadores. En este bio-aceite, se apreció una disminución muy relevante en la cantidad de fenoles (1.3 % en área) y de olefinas (2.3 % en área) (**tabla 17**). Significativamente, la formación de aromáticos disminuyó a medida que la composición del catalizador era menos pura en CaO. Este comportamiento permitió postular que sorbentes calcáreos con alta pureza en CaO, como es el caso de Ca-1, favorecían de forma importante la formación de compuestos aromáticos en la planta piloto tipo Auger, no solo debido a que este material promovía las reacciones de craqueo catalítico, oligomerización y aromatización; sino porque además asistía en las reacciones de hidrodesoxigenación y deshidratación de fenoles. Por otro lado, se observó una disminución de hidrocarburos cíclicos en comparación con la copirólisis no catalítica que, junto con un aumento de las cetonas, daba a entender que las reacciones en cascada asociadas a la hidrodesoxigenación de cetonas, las cuales eran producidas en una primera etapa a partir de la cetonización de los ácidos grasos sobre los puntos básicos del catalizador, no tenían lugar. En línea con este mecanismo de mejora, el contenido de cetonas fue mayor cuanto menor era la pureza en CaO en la composición

del catalizador y, por lo tanto, se maximizaron en el catalizador Ca-4, catalizador que además presentaba la mayor cantidad de sitios básicos.

Tabla 17. Principal composición de la fase orgánica obtenida por GC/MS producida en la copirólisis catalítica con CaO (1:1) de diferentes procedencias para las mezclas (80/20) de GS con NFU en una planta piloto equipada con tornillo sin fin [234].

Alimentación	Composición F [a] $_{org.}$(% área)			
	aromáticos	HC cíclicos	cetonas	fenoles
GS/NFU (80/20)	64.3	24.0	0.1	4.9
Ca-1	70.9	16.0	2.0	1.3
Ca-2	60.4	16.1	5.0	2.8
Ca-3	54.5	18.0	6.2	2.8
Ca-4	58.3	18.3	5.0	3.9

[a] **Fase orgánica.**

Puesto que la basicidad total del Ca-1 (TPD-CO_2) fue significativamente menor que la determinada para los otros tres catalizadores, se descartó que este parámetro fuera clave para facilitar la formación de compuestos aromáticos a partir de reacciones de craqueo, oligomerización aromatización e hidrodesoxigenación. Sin embargo, la basicidad del material sí que parecía tener una relación directa con la desacidificación y desoxigenación de la fracción orgánica a través de las reacciones de cetonización y esterificación, dado que la formación de estos compuestos se maximizaba en aquellos catalizadores que presentaban una mayor basicidad. Por otro lado, y tal y como se ha ido comentando en este capítulo, el catalizador Ca-1 presentaba una elevada pureza en CaO, por lo que se concluyó que este parámetro era clave en la obtención de bio-aceites mejorados ricos en compuestos aromáticos.

En este caso el char también fue caracterizado para evaluar su potencial como combustible sólido. Los PCI de los procesos de copirólisis y copirólisis catalítica fueron los teóricamente esperados (28 MJ/Kg). Estos resultados confirmaron el potencial de este producto sólido para ser utilizado con fines energéticos adicionales y para apoyar las necesidades energéticas del proceso. Al igual que en el lecho fijo, se obtuvo una gran reducción del contenido de azufre (0.5% en peso) en todos los catalizadores en comparación con el esperado teóricamente (2 % en peso). Esto fue debido a la capacidad de adsorción del H_2S que presentaba el CaO, para formar CaS y H_2O, confirmando a esta

escala de planta piloto lo que sucedía en el lecho fijo, que la adición de catalizadores basados en Ca mejoraba la desulfuración del char.

En resumen, se pudo demostrar que catalizadores de alta pureza en CaO, como Ca-1, eran óptimos para el proceso de copirólisis catalítica de GS con NFU, puesto que su uso permitía obtener una fase orgánica altamente mejorada tanto en sus propiedades fisicoquímicas como en su composición. Así, este bio-aceite presentó el menor contenido en agua (0.62 % en peso), la menor viscosidad, y el máximo grado de desoxigenación (95.7 %), además de ser más rico en aromáticos (70.9 % área) y contener la menor cantidad de fenoles, ésteres, cetonas y ácidos grasos (todos ellos por debajo del 2 % área). Además, cabe señalar que este líquido rico en hidrocarburos y aromáticos obtenidos a partir de la copirólisis catalítica de GS y NFU daba lugar a una mezcla perfecta con combustibles líquidos convencionales como el gasóleo y la gasolina. Como se muestra en la **figura 19**, tras el proceso de copirólisis catalítica, es posible mejorar en gran medida la mezcla instantánea con los combustibles líquidos comerciales y obtener en un solo paso de manera asequible y eficaz un potencial combustible "drop-in".

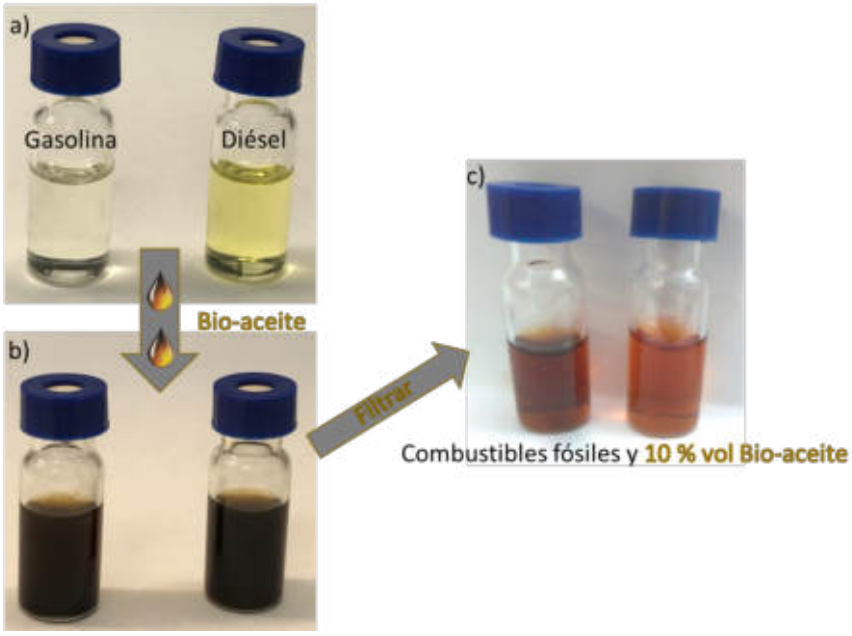

Fig.19. Estudio de la compatibilidad del bio-aceite derivado de la copirólisis catalítica de GS/NFU (80/20) utilizando CaO como catalizador, obtenido en la planta piloto equipada con un tornillo sin fin con gasolina y diésel: a) combustibles convencionales (gasolina y diésel), b) mezcla de un 10 % vol. de bio-aceite con los combustibles convencionales y c) mezcla de un 10 % vol. de bio-aceite con los combustibles convencionales después de filtrar.

Por último, cabe destacar el hecho de que las condiciones experimentales alcanzadas con el reactor de tornillo sin fin (la temperatura, la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia de gas, vapor y sólido) pueden considerarse cercanas a las condiciones de operación de las plantas a escala industrial. De manera significativa, la incorporación conjunta de un transportador de calor con propiedades catalíticas y de residuos plásticos en el proceso de pirólisis en reactores de tornillo sin fin, ha demostrado ser clave para la resolución de ciertos problemas asociados a la pirólisis de biomasa. En primer lugar, la transferencia de calor de las partículas de biomasa se incrementa de manera significativa y, en segundo lugar, el bio-aceite se mejora en gran medida en una sola etapa, no solo debido a que el efecto catalítico del transportador de calor se ve maximizado frente a otras configuraciones, sino también a que se favorece la existencia de un estrecho contacto entre las distintas materias primas alimentadas.

5.2 Estrategias ex situ para la producción de bio-aceites derivados de la pirólisis de biomasa lignocelulósica

En esta sección, se ha estudiado la mejora *ex situ* de los vapores del bio-aceite obtenido de la pirólisis catalítica de biomasa mediante craqueo catalítico. Este proceso se ha considerado como una segunda etapa en la mejora del bio-aceite, que podría realizarse para la obtención de biocombustibles de segunda generación en biorrefinerías, una vez llegaran a éstas bio-aceites estables en el transporte y el almacenamiento, como los producidos mediante la copirólisis catalítica, permitiendo obtener biocombustibles de segunda generación totalmente compatibles con combustibles convencionales.

La selección de catalizadores para este proceso de craqueo catalítico se realizó en base a los resultados previos obtenidos por el grupo en los que se utilizaron zeolitas ZSM-5 (sección **2.2.** de esta memoria). En estos estudios se estableció una relación entre la mesoporidad, la densidad y localización de los sitios ácidos Brønsted (C_B) (superficie externa y/o paredes de los mesoporos) con el grado de desoxigenación del bio-aceite, y al mismo tiempo, la descarbonilación de compuestos fenólicos para dar aromáticos de un solo anillo. También se estableció que, de todos los metales probados, el Mg producía una mayor desoxigenación por reducción de ácidos y aldehídos para producir cetonas a través de los sitios ácidos Lewis de Mg^{2+} en las posiciones de intercambio. Por último, se concluyó que la combinación de estas dos estrategias en una zeolita bifuncional proporcionaba la obtención de bio-aceites con mayor grado de desoxigenación, que se relacionó con la formación de compuestos fenólicos de menor contenido en oxígeno que los compuestos de partida. Además, se vio que el Mg promovía reacciones de cetonización en los sitios ácidos Lewis de Mg^{2+} generados en las posiciones de intercambio como una ruta adicional a la mejora del bio-aceite. Sin embargo, el rendimiento a compuestos aromáticos de un solo anillo se vio reducido respecto al conseguido en zeolitas ácidas. De este modo, se planteó que podría ser de gran interés la posibilidad de optimizar la cantidad y distribución de la acidez en este tipo de zeolitas bifuncionales con porosidad jerarquizada para intentar, de forma simultánea, incrementar el grado de desoxigenación de los bio-aceites y el rendimiento a compuestos aromáticos de un solo anillo.

En este contexto y tal y como se incluye en esta memoria, se intentó optimizar las propiedades de zeolitas bifuncionales de porosidad jerarquizada obtenidas a partir de la impregnación de ZSM-5 con una sal de Mg, de forma que se obtuviera un bio-aceite desoxigenado y rico en compuestos aromáticos de un solo anillo de manera simultánea. Así, en esta tesis se han intentado diseñar materiales zeolíticos bifuncionales capaces de alcanzar estas mejoras en el bio-aceite con un balance y una distribución adecuada de sitios ácidos Brønsted y Lewis en la estructura de la zeolita. Paralelamente, se intentaron encontrar los mecanismos que tienen lugar durante el craqueo catalítico con el uso de este tipo de zeolitas. Un inconveniente a este proceso por el uso de zeolitas es, la formación de coque sobre su superficie, bloqueando los sitios ácidos activos de las mismas y haciendo que su actividad catalítica disminuya. La formación de coque deriva de reacciones de oligomerización y policondensación catalizadas en los sitios ácidos Brønsted. Por ello, también es importante determinar la cantidad depositada de coque para cada catalizador y valorar si la estrategia utilizada para mejorar las prestaciones de los bio-aceites, también son adecuadas para reducir su formación.

En estos experimentos de craqueo catalítico, se utilizó como bio-aceite de partida la fracción orgánica obtenida de la pirólisis catalítica de astillas de pino con CaO de un estudio realizado anteriormente en el grupo (utilizando una planta piloto equipada con un tornillo sin fin a la temperatura de reacción de 450 °C, 5 l_N/min de N_2 de gas portador). Bio-aceite que había mostrado una alta estabilidad en el almacenamiento. La instalación utilizada para llevar a cabo este proceso estaba equipada con un reactor de lecho fijo, en el que se utilizaron unas condiciones de reacción óptimas fijadas anteriormente en estudios previos (450 °C, 7 ml_N/min de N_2, velocidad espacial del gas de 5 h^{-1}) (apartado **4.2.4.** de esta tesis). La duración de cada experimento se fijó en 2h.

Para estudiar la mejora del bio-aceite se realizó la caracterización de su fase orgánica, tras ser separada por centrifugación y posterior decantación de la fase acuosa. Esta caracterización consistió en análisis elemental, poder calorífico, contenido de agua, pH, número de acidez total (TAN) y un estudio semi-cuantitativo de los compuestos orgánicos presentes en los bio-aceites con la técnica de cromatografía de GC/MS. Para facilitar la comparación de los resultados, estos compuestos se distribuyeron en varias familias de compuestos orgánicos mayoritarias. Por otro lado, también se determinó la

composición del gas no condensable, lo que permitió además de caracterizarlo, poder dilucidar los mecanismos de reacción implicados en el proceso y evaluar su potencial como aporte energético al propio proceso. Los resultados obtenidos en este proceso se encuentran publicados en la revista internacional *ChemCatChem*.

Artículo V: Sanahuja-Parejo O., Veses A., López J.M., Callén M.S., Solsona B., Richards N., Taylor S.H., García T. (2020) Insights into the production of upgraded biofuels using Mg-loaded mesoporous ZSM-5 zeolites. *ChemCatChem* 12:5236–5249. https://doi.org/10.1002/cctc.202000787

Para llevar a cabo el estudio de la influencia de la estructura y el número y disposición de sitios ácidos en la zeolita en la mejora de los vapores del bio-aceite, primero, se sintetizaron en el laboratorio zeolitas con porosidad jerarquizada a partir de zeolitas comerciales con diferente ratio Si/Al (25 y 40). Posteriormente, se les incorporó el magnesio mediante un proceso de impregnación a humedad incipiente utilizando dos cargas nominales diferentes (1 y 5 %). Las zeolitas ácidas mesoporosas se nombraron como HZ25 y HZ40 y las zeolitas de porosidad jerarquizada cargadas con Mg, MgHZ25-X y MgHZ40-X, siendo X el porcentaje de carga nominal del metal. Una vez sintetizadas, cada uno de estos catalizadores fue analizado por diferentes técnicas complementarias de caracterización de sólidos (XRD, XPS, porosidad y acidez, isotermas de adsorción de N_2, TEM, TEM de alta resolución, TPD-NH_3, Py-DRIFTS y (^{1}H, ^{27}Al, ^{29}Si)-MAS-NMR). En la **tabla 18** pueden verse resumidos los resultados más relevantes de la caracterización de estos catalizadores comparados con los que presentaban las zeolitas ácidas mesoporosas sin magnesio. Como mostraré a continuación, la combinación de estas técnicas nos permitió relacionar la estructura, acidez y disposición de las especies metálicas con los posibles mecanismos de reacción para la mejora de los bio-aceites.

En el análisis por XRD se pudo apreciar en todos los casos la estructura de la fase cristalina MFI correspondiente a la ZSM-5. No se apreció en ningún caso la presencia de reflexiones correspondientes a especies de Mg, lo que parecía indicar que estas especies estaban en forma de especies amorfas altamente dispersadas en la superficie del catalizador, incluso a altas cargas. Tras el análisis textural, se observó que para las zeolitas con carga nominal 1 % en peso de Mg, el catión metálico se posicionaba dentro de los canales internos de la estructura zeolítica ocupando posiciones de intercambio. Esta situación se vio corroborada por una disminución en la intensidad de los picos de difracción a ángulos bajos en el XRD, siendo más evidente para el caso de la zeolita MgHZ25-1. Significativamente, en esta zeolita se observó que el V_{MESO} sufría un ligero aumento, así como una mayor adsorción de N_2 a presiones relativas cercanas a 1, lo que parecía indicar que, como se mostrará posteriormente, se había creado mesoporosidad adicional mediante algún tipo de mecanismo durante el proceso de impregnación. En el resto de las zeolitas cargadas con Mg, se observó una reducción de su porosidad, tanto en su superficie BET como en su mesoporosidad, lo que se asoció tanto a un bloqueo

parcial de los poros por las especies metálicas que se dispersan en la superficie externa como a la incorporación de cationes Mg en las posiciones internas de intercambio. Estos fenómenos fueron más evidentes a medida que aumentaba la carga de metal. Además, la reducción de la superficie BET fue mayor en las zeolitas de ratio Si/Al=40. Este hecho, como se mostrará posteriormente, fue debido a que el Mg además de posicionarse en posiciones de intercambio también lo hacía en forma de nanopartículas de MgO que se situaban en la superficie externa, bloqueando parcialmente el acceso a la microporosidad interna.

Tabla 18. Parámetros importantes de la caracterización de las diferentes zeolitas [71].

CAT.	Mg (% en peso)[a]	Si/Al (% en peso)[b]	Mg (% en peso)[b]	S_{BET} (m^2/g)	V_{MESO} (cm^3/g)	C_L (µmol/g)	C_B (µmol/g)[c]
HZ25	-	-/13	-/-	460	0.38	172-147-102	244-233-123
MgHZ25-1	0.96	16/9	1.5/1.1	432	0.41	292-156-151	129-80-78
MgHZ25-5	3.96	14/5	4.6/3.6	408	0.32	-	-
HZ40	-	-/19	-/-	528	0.54	165-107-91	105-88-73
MgHZ40-1	1.22	23/11	1.3/1.1	463	0.40	250-168-105	110-83-59
MgHZ40-5	4.08	19/5	5.0/5.7	372	0.37	-	-

[a] Calculado por ICP.

[b] Calculado por EDX/XPS y correspondiente a la composición total/composición superficial.

[c] A 150, 250 y 350 °C.

Con las técnicas de (^{1}H-, ^{27}Al-, ^{29}Si-)MAS-NMR se determinó el tipo y distribución de la acidez tras la incorporación del Mg en la zeolita. Con el ^{29}Si-MAS-NMR se observó que para el caso de las zeolitas con ratio Si/Al=25 con una carga nominal de un 1% de Mg (MgHZ25-1), tenía lugar un proceso de desaluminización, tal y como anticipaba su mayor mesoporosidad. Sin embargo, al aumentar la carga de Mg aunque también se producían conjuntamente procesos de desaluminización y desilicación, estos no se reflejaban en una mayor mesoporosidad debido a su bloqueo por parte de nanopartículas de MgO. En el caso de las zeolitas con ratio Si/Al=40 (HZ40) no se observaron apenas cambios con la introducción del 1% de Mg. Sin embargo, ambos procesos, desaluminización y desilicación, tenían lugar de nuevo cuando se impregnaba con un 5% de carga nominal de Mg. El ^{27}Al-MAS-NMR permitió observar que en la MgHZ25-1 y en la MgHZ25-5 además de las especies Al de la red, como en sus homólogas ácidas, también aparecían especies $AlO4^-$ fuera de la red, que se formaban durante el

proceso de desaluminización, siendo más evidentes en la cargada con un 1 % de Mg y de ahí el ligero aumento observado en su V_{MESO} (**tabla 18**). En las zeolitas con ratio Si/Al=40 ambas especies de Al estaban presentes y disminuían cuanto mayor era la carga de Mg. Por último, el ^{1}H-MAS-NMR permitió deducir que las zeolitas ácidas presentaban resonancias asociadas a grupos OH ácidos y a grupos OH del Al en la red. Cuando se añadía Mg, aparecía una nueva resonancia asociada a los protones OH y al H_2O del entorno, independientemente de la carga de metal y de la relación Si/Al. Esta nueva resonancia se relacionó con la formación de una nueva especie $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ por la sustitución del Mg al grupo hidroxilo de la estructura zeolítica, dando lugar a la formación de nuevos sitios de acidez Lewis. Observando la serie de las zeolitas con ratio Si/Al=25, la incorporación de un 1 % de Mg de carga nominal producía un mayor aumento de estos sitios de acidez Lewis que la de un 5 % de carga nominal de Mg, en la cual las especies $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ parecían disminuir, probablemente debido a que ocurría un proceso de condensación que daba lugar a la formación de nanopartículas de MgO en el interior de la porosidad interna. Para la serie de zeolitas con un ratio Si/Al=40, las especies $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ aumentaban con el contenido de Mg, presentando un espectro de protones similar al de la MgHZ25-1. No obstante, la interpretación conjunta de los datos de RMN permitió concluir que se daba una diferencia significativa en la distribución de la acidez entre todas ellas, ya que mientras en la serie Si/Al=40 las especies AlO_4^{-} externas a la red disminuían tras la impregnación del Mg, por lo que en estas zeolitas se reducía la presencia de sitios de acidez Lewis fuerte originados por la interacción entre las especies de AlO_4^{-} externas a la red y las especies de $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ en las posiciones de intercambio; estos sitios eran, de alta relevancia en la zeolita MgHZ25-1.

Por XPS se obtuvo información de la composición superficial de las zeolitas. Como era esperado, el espectro Mg_{2p} era débil sobre todo para las zeolitas cargadas con un 1 % de Mg, si bien se apreciaba claramente que se correspondía con la presencia de especies MgO en la superficie del catalizador. Por otro lado, también se comparó la composición obtenida por XPS con la obtenida con el EDX (**tabla 18**), y se vio que en las zeolitas cargadas con 1 % de Mg (MgHZ25-1 y MgHZ40-1) se confirmaba una gran cantidad de magnesio incorporado en los sitios de intercambio tras la impregnación ya que, la composición por EDX (1.5 y 1.3 % en peso) fue mayor que la obtenida por XPS

(1.1 y 1.1 % en peso). A mayores cargas de Mg se observaron diferentes tendencias según la ratio Si/Al de la zeolita. En la zeolita MgHZ25-5, la cantidad de Mg observada por XPS (3.6 % en peso) era mucho menor que la obtenido por EDX (4.6 % en peso), mientras que en la zeolita MgHZ40-5, la tendencia era la contraria. Así, a mayor relación Si/Al, las nanopartículas MgO estaban preferentemente depositadas en la superficie, mientras que en el caso de la MgHZ25-5 también parecían formarse dentro de la porosidad interna. También se observó por XPS una disminución en la ratio Si/Al con el aumento de la carga de Mg, lo que se atribuyó a la migración de Al deslocalizado de la red en forma de Al_2O_3 desde el tetraedro de Al-O hacia la superficie debido a una fuerza de atracción electrostática inducida por las especies $(Mg^{2+}OH^-)^+$. Esta migración se relacionó con la cantidad de Mg depositado, ya que se observó que el porcentaje atómico del Al aumentaba de 3.7 (HZ25) a 5.2 y 8.6 para las zeolitas MgHZ25-1 y MgHZ25-5, respectivamente. Esta misma tendencia fue la seguida para la serie de ratio Si/Al=40.

Por la técnica TPD-NH_3 se intentó esclarecer la fortaleza de los sitios ácidos activos en las zeolitas. Se obtuvieron dos picos característicos, un primer pico a temperaturas de desorción entre 180-200 °C asociado a grupos hidroxilo superficiales y que era indicativo de sitios de adsorción débil; y un segundo pico a temperaturas de desorción entre 370-390 °C asociado a sitios ácidos fuertes, principalmente acidez Brønsted. Las zeolitas con carga nominal del 1 % de Mg presentaban menor adsorción de NH_3 a baja temperatura en comparación con las zeolitas ácidas. Este hecho se relacionó con especies amorfas de Mg depositadas en los grupos silanol. La zeolitas ácidas presentaban una significativa cantidad de sitios ácidos fuertes Brønsted, la cual se veía disminuida con la introducción de Mg, excepto para la zeolita MgHZ40-1, lo que se vinculó a la posible presencia de un menor grado de intercambio. Para el resto de las zeolitas, esta especial disposición estaba reducida, por lo que se observó una disminución de sitios ácidos fuertes, siendo mayor cuanto mayor era la disposición de las especies $(Mg^{2+}OH^-)^+$ en las posiciones de intercambio.

El número y fortaleza de los sitios de acidez Brønsted y Lewis se determinó con la técnica de DRIFTS usando piridina como molécula sonda a diferentes temperaturas. En la **tabla 18** pueden verse claramente que la zeolita HZ25 presenta una gran cantidad de

sitios ácidos Brønsted. Esta cantidad fue mayor que para la zeolita HZ40, como era esperado de su mayor relación Si/Al. Por el contrario, los sitios ácidos Lewis fueron mayores en esta última lo que se asoció a la presencia de especies AlO_4^- externas a la red, como había indicado el análisis RMN. Con la carga de Mg y la ratio Si/Al de la zeolita, la distribución de los sitios ácidos Brønsted y Lewis variaba. Así, en la zeolita MgHZ25-1 los sitios ácidos Brønsted disminuían bruscamente mientras que en la MgHZ40-1 se mantenían, como también se había apreciado mediante TPD-NH_3. A la vez, se obtenía un aumento de sitios ácidos Lewis en ambas zeolitas. Estas tendencias se relacionaron con la interacción de las especies $(Mg^{2+}OH^-)^+$ en posiciones de intercambio con la especies AlO_4^- externas a la red generando sitios ácidos Lewis. Significativamente, entre otras muchas diferencias, tal y como se muestran en el **artículo V**, se pudo apreciar que en el caso de puntos ácidos de alta fortaleza (350 °C) había una tendencia diferente según la relación Si/Al. De esta forma, si bien al impregnar con Mg ambas zeolitas había una clara disminución de los sitios ácidos de Brønsted, para los sitios ácidos de Lewis se observaba que mientras para MgHZ40-1 se mantenían en valores comparables, para el caso de MgHZ25-1 se incrementaban significativamente. Lo que de nuevo se asociaba a la presencia en esta última zeolita de una mayor cantidad de sitios de acidez Lewis fuerte, debidos a la interacción entre las especies de AlO_4^- externas a la red y las especies de $(Mg^{2+}OH^-)^+$ en las posiciones de intercambio. Así se pudo demostrar que, aunque las zeolitas MgHZ25-1 y MgHZ40-1 presentaban una acidez comparable, la fortaleza de los sitios ácidos activos era muy diferente.

Con todas las técnicas de caracterización se dedujo que, tras la impregnación con magnesio, las propiedades texturales y ácidas de las zeolitas fueron modificadas. Se observó que todas las zeolitas presentaban una acidez fuerte en forma de sitios ácidos Brønsted que era mayor para las zeolitas de mayor ratio Si/Al y cuya cantidad se veía disminuida con la adición del magnesio. Por otro lado, los sitios ácidos Lewis se posicionaban de diferente manera según la carga de Mg y la relación Si/Al de la zeolita. Así, es importante destacar que para el caso de la MgHZ25-1 se generaban nuevos sitios ácidos Lewis fuertes por la interacción de las especies $(Mg^{2+}OH^-)^+$ en posiciones de intercambio con la especies AlO_4^- externas a la red debidas a la desaluminización y, que por lo tanto, se encontraban principalmente en la estructura microporosa de la zeolita.

En la zeolita MgHZ25-5, estos nuevos sitios ácidos Lewis fuertes se posicionaban principalmente en la superficie externa, ya que dentro de la porosidad interna se formaban nanopartículas de MgO obtenidas por condensación de las especies $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$. Para las zeolitas MgHZ40-1 y MgHZ40-5, si bien el Mg se incorporaba como especie $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ en posiciones de intercambio, la menor presencia de especies AlO_4^{-} externas a la red, que disminuían claramente tras la impregnación, hacía que en estas zeolitas se evitara la fuerte interacción entre ambas especies y, por tanto, la presencia de sitios ácidos Lewis fuertes. Por último, para la zeolita MgHZ40-5 además de lo comentado anteriormente, las especies de Mg se incorporaban como nanopartículas de MgO en la superficie externa bloqueando parcialmente el acceso a la microporosidad interna.

Tras la caracterización se procedió a realizar el proceso de mejora del bio-aceite por craqueo catalítico de sus vapores sobre las zeolitas bifuncionales diseñadas. Todas las zeolitas impregnadas con magnesio presentaron rendimientos de líquido superiores en un 10 % en comparación con sus homólogas ácidas. Del mismo modo ocurrió con la fase orgánica del bio-aceite (**tabla 19**), donde en la serie de las zeolitas con ratio Si/Al=25 impregnadas con magnesio se obtenían rendimientos un 23 % superiores en comparación con la ácida, y especialmente en las de ratio Si/Al=40, un 58 % superiores.

Tabla 19. Principales resultados de la mejora del bio-aceite por craqueo catalítico con zeolitas bifuncionales jerarquizadas [71].

CAT.	Rto $Fase_{org.}$ (% en peso)	TAN (mgKOH/g bio-aceite alimentado)	O[a] (% en peso)[a]	HHV (MJ/Kg)	Composición (% área/100 g bio-aceite alimentado)		
					aromáticos	fenoles	cetonas
Bio-aceite[b]	-	40.4	34.3	21.3	2.8	54.2	1.8
HZ25	31	24.0	19.6	32.1	23.5	39.9	1.3
MgHZ25-1	38	13.0	15.4	34.3	31.1	26.6	1.0
MgHZ25-5	38	33.0	14.0	34.9	12.8	45.5	1.9
HZ40	19	17.0	16.8	34.1	30.9	37.2	1.6
MgHZ40-1	29	21.0	16.7	33.4	19.8	46.4	2.1
MgHZ40-5	26	29.0	16.0	33.9	21.1	46.3	2.1

[a] Calculado por diferencia (100-% C-% H-% N)

[b] bio-aceite de partida derivado de la pirólisis catalítica de astillas de pino utilizando CaO como catalizador

Teniendo en cuenta que las características del bio-aceite de partida eran: un contenido de oxígeno del 34.3 % en peso, un poder calorífico superior de 21.3 MJ/Kg, un TAN de 40.4 mgKOH/$g_{bio\text{-}aceite\ alimentado}$, 2.8 % área/100$g_{bio\text{-}aceite\ alimentado}$ de contenido de aromáticos y un 54.2 % área/100$g_{bio\text{-}aceite\ alimentado}$ de contenido de fenoles (**tabla 19**), se observó que el proceso de mejora se realizaba con éxito con la utilización de todos los catalizadores, sobre todo en términos de desoxigenación y de composición del bio-aceite final. Con el uso de este tipo de zeolitas se intentó también disminuir el contenido de compuestos fenólicos, ácidos carboxílicos y aldehídos presentes en el bio-aceite original, por ser compuestos indeseables para la producción de energía. Además, se intentó promover reacciones que dieran lugar a un aumento en el contenido de compuestos aromáticos e hidrocarburos cíclicos y lineales, ya que se trata de compuestos compatibles con los combustibles convencionales.

Tras el uso de las zeolitas ácidas, independientemente del ratio Si/Al, se obtuvieron tasas de desoxigenación de la fase orgánica próximas al 50 %. Estas tasas de desoxigenación se vieron aumentadas con el contenido de magnesio en la zeolita, destacando la máxima desoxigenación (68 %) para la zeolita MgHZ25-5. Además, esta mejora en el contenido de oxígeno se vio reflejada con un aumento en el poder calorífico superior, alcanzando el valor máximo (34.9 MJ/Kg) con la zeolita MgHZ25-5 (**tabla 19**).

En cuanto a la composición del bio-aceite, se observó que el contenido de compuestos fenólicos se redujo de manera evidente en el caso de las zeolitas ácidas, independientemente de la ratio Si/Al. Esta tendencia se asoció a un mecanismo de descarbonilación de fenoles para formar aromáticos en los sitios ácidos Brønsted, que se veía respaldado con un aumento de CO en la composición del gas no condensable. Este hecho estaba de acuerdo con los resultados obtenidos por el grupo de investigación en estudios anteriores. Por otro lado, las altas tasas de desoxigenación obtenidas en comparación con las zeolitas ácidas permitieron concluir que las zeolitas cargadas con Mg presentaban rutas de desoxigenación adicionales además de la ruta de descarbonilación de fenoles en los sitios ácidos Brønsted de la superficie de la zeolita observada para las zeolitas ácidas. Esta desoxigenación adicional en las zeolitas cargadas con Mg parecía tener lugar principalmente a través de reacciones de descarboxilación, ya que se produjo un aumento considerable del CO_2 en el gas no condensable, mayor

cuanto mayor era la carga de magnesio en la zeolita. Estos mecanismos de mejora hicieron que la composición del bio-aceite se viera modificada por el uso de estas zeolitas cargadas con Mg, la cual era además diferente según la relación Si/Al y la carga de metal introducida. De este modo, se pudieron apreciar diferentes mecanismos de mejora que se pueden ver reflejados en la **figura 20**. En primer lugar, se pudo observar que las zeolitas con un 5 % de carga nominal de Mg generaban un ligero aumento en el número de cetonas y ésteres en comparación con el bio-aceite de partida y sus homólogas ácidas. De estas dos zeolitas la MgHZ40-5 (con mayor carga de Mg) produjo más cetonas y esteres que la MgHZ25-5, pero con una menor tasa de desoxigenación y una menor producción de CO_2 en el gas no condensable. Esta tendencia se relacionó a una mayor presencia de las especies $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ en las posiciones de intercambio en la primera en comparación con la segunda, ya que estos sitios ácidos Lewis de Mg parecían promover reacciones de cetonización de ácidos con aldehídos así como de esterificación de ácidos con alcoholes. Por otro lado, las especies MgO dentro de la porosidad interna parecían ser clave en la desoxigenación, ya que se obtenía la máxima desoxigenación con la muestra MgHZ25-5 y ésta era la única muestra donde la presencia de estas especies era relevante. Esto permitió determinar que el MgO accesible en el interior de la porosidad parecía favorecer las reacciones de descarboxilación de compuestos fenólicos de alto contenido en oxígeno y obtener compuestos orgánicos de menor contenido en oxígeno. Significativamente, estas nanopartículas de MgO que parecían ser claves en la desoxigenación de compuestos fenólicos en el vapor de pirólisis, también llevaban a una reducción en el proceso de craqueo, oligomerización y aromatización para formar hidrocarburos aromáticos, asociado a la reducción de la acidez Brønsted.

Como se ha comentado a lo largo de esta memoria, un punto clave en el diseño de materiales zeolíticos para la mejora de bio-aceites consiste en el desarrollo de materiales con baja producción de coque. En este punto cabe mencionar que está aceptado de forma general que son los sitios ácidos Brønsted, como precursores de reacciones de oligomerización y policondensación para formar hidrocarburos policíclicos, los principales responsables del bloqueo de los sitios activos de las zeolitas por la formación de coque. En el caso de las series de zeolitas desarrolladas en este trabajo, se ha podido observar que para la serie de zeolitas con ratio Si/Al=25 se ve una

clara disminución de la cantidad de coque depositado conforme aumenta la carga del Mg en posiciones de intercambio, pasando de 19 % en peso en el caso de la zeolita ácida a 17 y 15 % en peso en el caso de las cargadas con 1 y 5 % en peso de Mg respectivamente. Este fenómeno está en línea con el hecho de que en estas zeolitas se observó que había una disminución de los sitios ácidos Brønsted con la incorporación del metal. Para la serie de zeolitas Si/Al=40, si bien la incorporación de Mg tuvo un efecto positivo, en este caso fue la zeolita MgHZ40-1 para la que se obtuvo la menor cantidad de coque depositado en la superficie (12 % en peso), pese a que este sólido presentaba una acidez Brønsted incluso superior a MgHZ25-1. De este modo, este resultado sorprendente podría estar asociado con el hecho de que en esta zeolita el Mg se situaba en posiciones de intercambio o como nanopartículas de MgO en la superficie externa, bloqueando parcialmente el acceso a la microporosidad interna y reduciendo así la accesibilidad a los sitios ácidos Brønsted internos donde se formaría el coque.

Si bien todas las zeolitas bifuncionales dieron lugar a grados de desoxigenación superiores a las zeolitas ácidas, el total de la producción de aromáticos solamente fue mayor en la zeolita MgHZ25-1 (61 % área/$g_{bio\text{-}aceite\ alimentado}$) en comparación con su homóloga ácida (**tabla 19**). Para el resto de las zeolitas cargadas con Mg, el rendimiento de aromáticos fue sensiblemente menor que sus homólogas ácidas, lo que estaba de acuerdo con la reducción de la acidez Brønsted observada. Este hecho llevó a la conclusión de que en esta zeolita bifuncional se producía un mecanismo de mejora adicional al de las zeolitas ácidas para producir aromáticos, el cual debería explicar perfectamente la reducción de cetonas y al aumento de aromáticos que tenía lugar y que se podría postular que tenía lugar mediante dos reacciones en cascada en diferentes puntos activos de la zeolita bifuncional. En primer lugar, una reacción de condensación aldólica de cetonas a aldoles en los sitios ácidos Lewis de Mg y, en segundo lugar, una deshidratación de estos compuestos en los sitios ácidos Brønsted para obtener los aromáticos. La adecuada distribución, fuerza y accesibilidad a los puntos activos ácidos en la zeolita MgHZ25-1 parece ser la clave para que se pueda producir este mecanismo, ya que este sólido presentaba un significativo número de sitios ácidos Brønsted en la superficie externa junto con un número relevante de sitios ácidos Lewis fuertes en los canales internos de la zeolita, creados por la interacción de las especies $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ y las

especies AlO_4^- externas a la red. Además, la incorporación de Mg en posiciones de intercambio aumentaba su mesoporosidad por desaluminización. Esta mesoporosidad abierta permitía la mejor difusión de compuestos oxigenados voluminosos a los canales internos de la zeolita, favoreciendo las reacciones de cetonización y condensación aldólica. Posteriormente, estos productos también podían difundir mejor hacia el exterior donde se formaban los aromáticos en los sitios ácidos Brønsted de la superficie externa de las zeolitas a través de reacciones de deshidratación del aldol (centros Brønsted). Un esquema de dicho proceso se muestra en la **Figura 20**.

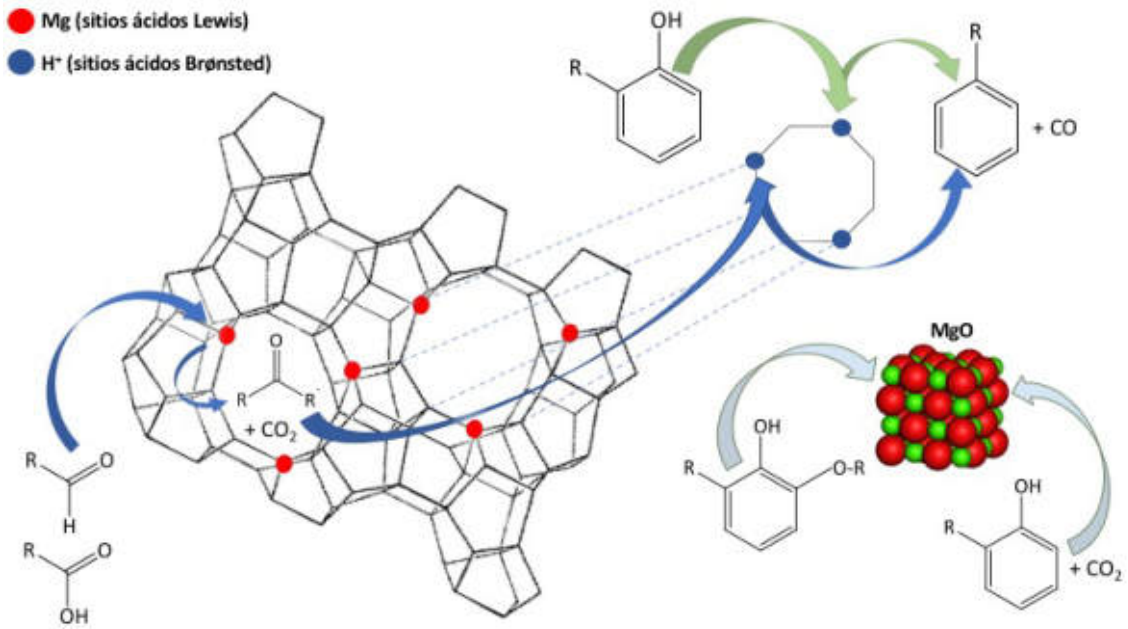

Fig. 20. Principales mecanismos de mejora de los vapores de bio-aceite utilizando zeolitas ZSM-5 cargas con Mg.

Así se pudo concluir que una adecuada concentración, distribución, fuerza y accesibilidad de los sitios ácidos, y una jerarquización de la zeolita son parámetros importantes para el diseño de catalizadores para la mejora de los vapores del bio-aceite derivado de biomasa lignocelulósica. De este modo, el catalizador más adecuado para producir un bio-aceite desoxigenado era la zeolita MgHZ25-5 ya que dio lugar a una mayor desoxigenación de entre todos los catalizadores utilizados en estos experimentos, mientras que si el objetivo final era la producción de un bio-aceite con menor cantidad de compuestos fenólicos y rico en aromáticos, el catalizador más interesante era la zeolita MgHZ25-1.

CONCLUSIONES

6 CONCLUSIONES

Las investigaciones realizadas a lo largo de esta Tesis doctoral han permitido concluir que, tanto el proceso *in situ* de copirólisis catalítica con residuos plásticos, como el proceso *ex situ*, son estrategias de mejora adecuadas y cumplen el objetivo principal de obtener un biocombustible de mejor calidad a partir de la pirólisis de biomasa lignocelulósica. Esta mejora se ha visto reflejada tanto en sus propiedades como en la composición del bio-aceite, con una disminución en la acidez y el contenido de oxígeno y un aumento de compuestos compatibles con combustibles convencionales, especialmente aromáticos. Estas propiedades mejoradas no sólo hacen que presente una alta estabilidad para su posterior transporte y almacenamiento, sino que se puedan utilizar como combustibles "drop-in" debido a su completa miscibilidad con gasolina o diésel. De este modo, se ha podido demostrar que estos bio-aceites tienen un alto potencial para llegar a ser considerados como un vector energético de carácter renovable. De forma específica para cada una de las dos estrategias de mejora se ha podido concluir que:

6.1 Mejora *in situ* por copirólisis catalítica.

- El análisis termogravimétrico es una técnica adecuada para identificar que materiales plásticos pueden promover la mejora del bio-aceite en condiciones de copirólisis, de forma que se pueda producir la interacción entre los radicales liberados entre las diferentes materias primas. Así, estos estudios han podido determinar que el PS y los NFU presentan una amplia zona de temperaturas de degradación térmica coincidente con la zona de desvolatilización de la biomasa (GS). Además, esta técnica permite determinar la temperatura óptima de reacción para una conversión completa de los materiales, siendo esta temperatura de 550 °C tanto para la mezcla de GS y PS como para la de GS y NFU.

- La puesta a punto de la planta piloto equipada con un reactor de tornillo sin fin se ha realizado con éxito tras las correspondientes modificaciones llevadas a cabo para la introducción de materiales basados en CaO como transportadores de calor con propiedades catalíticas. Tras la puesta a punto de la instalación, se ha podido demostrar que la planta puede operar de forma fiable y reproducible, obteniéndose errores menores al 5 % tanto en el rendimiento a los diferentes productos como en la composición de los mismos. Esta nueva configuración de la planta piloto en la que se realiza la copirólisis con la incorporación de un transportador de calor ha demostrado presentar diversas ventajas tecnológicas respecto a una configuración de lecho fijo. Por un lado, se produce una mejora significante de la transferencia de calor, lo que conduce a una mejora en los rendimientos a bio-aceite, una intensificación del proceso y una mejora de su escalabilidad. Por otro lado, se mejora el contacto entre el catalizador y los volátiles liberados durante la degradación térmica de la biomasa y los residuos plásticos, lo que permite obtener en un solo paso un bio-aceite con mejores propiedades para su uso como biocombustible.
- Se ha podido demostrar que la incorporación de residuos plásticos, tanto PS como NFU, a la pirólisis de GS en el reactor tipo Auger incrementa el rendimiento a una única fase orgánica (bio-aceite) con mejores propiedades. Significativamente, la incorporación del catalizador basado en CaO (suministrado por Calcinor S.A.) conduce a una mejora más notoria de estas propiedades, ya que se obtiene un bio-aceite en el que se observa una importante disminución del contenido de oxígeno y de compuestos ácidos, así como un incremento significativo en su poder calorífico y en el contenido en compuestos compatibles con combustibles convencionales, tales como aromáticos, parafinas e hidrocarburos cíclicos.

- De forma general, se ha observado que la copirólisis catalítica de GS y NFU o PS con un catalizador basado en CaO (Calcinor S.A) a 550ºC en un reactor tipo Auger siempre conduce a mejoras en la calidad del bio-aceite en las condiciones estudiadas. Es decir, para porcentajes de residuo plástico entre el 5% y el 40% en peso y ratios alimentación: catalizador comprendidas entre 3:1 y 1:2. No obstante, las condiciones óptimas propuestas para escalar el proceso son el uso de un porcentaje del 20 % en peso de residuo plástico junto con una ratio alimentación:catalizador de 1:1, ya que en estas condiciones se produce un bio-aceite con excelentes propiedades (similar al obtenido con mayores cargas de plástico o catalizador) y se reducen costes desde un punto logístico y de operación. Específicamente, en estas condiciones de operación se ha obtenido para el caso de la copirólisis catalítica de GS y PS contenidos de oxígeno menores al 1 % en peso, un PCS de 41 MJ/Kg y un pH de 9, mientras que para la copirólisis catalítica usando NFU como promotor plástico se obtuvieron contenidos de oxígeno de 4.6 % en peso, un PCS de 41.2 MJ/Kg y un pH de 9. Además, la acidez total disminuyó a valores por debajo de 1 mg KOH/g y el contenido de azufre se estableció en valores inferiores al 0.1 % en peso.
- El estudio de diferentes catalizadores basados en CaO obtenidos a partir de minerales naturales ha permitido concluir que, cuanto mayor es la pureza en CaO de estos minerales, mejores son las prestaciones como biocombustible de los bio-aceites obtenidos a partir de la copirólisis catalítica de GS con NFU en un reactor tipo Auger. En concreto, el material suministrado por Carmeuse Europe con un contenido en CaO superior al 95% en peso, es el que ha permitido la obtención de un bio-aceite con el menor contenido de agua (0.62 % en peso), la menor viscosidad (3.5 mPa·s) y el menor contenido de oxígeno (0.5 % en peso). Además, en este bio-aceite se maximiza el contenido en compuestos aromáticos (70.9 % área), a la vez que se minimiza el contenido en compuestos orgánicos oxigenados, tales como fenoles, ésteres, cetonas y ácidos grasos (todos ellos por debajo del 2 % área). Resultados, que eran significativamente mejores a los obtenidos con el CaO suministrado por Calcinor S.A. con un porcentaje en esta fase cristalina ligeramente inferior al 80% en peso.

- Con el estudio de la composición del gas no condensable y junto con el análisis de GC-MS se pudieron establecer los diferentes mecanismos de reacción para el proceso de copirólisis catalítica, que implicaban diferentes reacciones para la mejora del bio-aceite y que variaban según el tipo de mezcla alimentada (PS o NFU), la proporción de residuo plástico (entre 5 y 40 % en peso) y la proporción de catalizador. Entre las diferentes reacciones de mejora destacaron sobre todo la hidrodesoxigenación de fenoles para producir aromáticos, que se veía potenciada cuanta más cantidad de plástico o catalizador se añadía a la mezcla de alimentación; la cetonización de ácidos grasos en los sitios básicos activos del catalizador, que se veía favorecida a altas ratios de catalizador y la hidrodesoxigenación de dichas cetonas para producir ciclo-alcanos, que estaba favorecida a cargas elevada de NFU (40 % en peso). Reacciones que han dado lugar a un efecto sinérgico en la obtención de un bio-aceite de mejor calidad, el cual se relacionó principalmente con la producción de H_2 extra generado en condiciones de copirólisis catalítica, debido tanto a la reacción de desplazamiento del vapor de agua promovida por el CaO como a la producción de H_2 durante la degradación térmica de las cadenas poliméricas de PS o NFU. Además, este H_2 extra también promovía en el caso de los NFU la hidrogenación de aromáticos para formar hidrocarburos cíclicos, compuestos de alto interés por su compatibilidad con combustibles convencionales.

6.2 Mejora *ex situ* por craqueo catalítico de los vapores del bio-aceite.

- El método de impregnación a humedad incipiente ha permitido obtener catalizadores bifuncionales basados en zeolitas tipo ZSM-5 con porosidad jerarquizada e impregnadas con magnesio que presentan un alto grado de desarrollo de su mesoporosidad, junto con un excelente equilibrio entre la cantidad y la distribución de los diferentes puntos activos (acidez Brønsted, acidez Lewis y nanopartículas de MgO).
- La cantidad y distribución de los puntos activos junto con la porosidad de los materiales se ha podido determinar mediante diferentes técnicas de caracterización complementarias entre sí, entre las que se incluyen XRD, XPS, porosidad y acidez, isotermas de adsorción de N_2, TEM, TEM de alta resolución, TPD-NH_3, Py-DRIFTS y (^{1}H, ^{27}Al, ^{29}Si)-MAS-NMR. Los puntos activos principales identificados son:
    - Acidez Brønsted debido a la presencia de protones en las posiciones de intercambio, tanto dentro de la estructura interna de la zeolita como en la superficie externa de la misma.
    - Acidez Lewis de fortaleza media debido a la presencia de especies AlO^{4-} externas a la red que no interactuaban con las especies $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ por no encontrarse en proximidad.
    - Acidez Lewis de alta fortaleza debido a la presencia de especies $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ en posiciones de intercambio y en cercanía con las especies AlO^{4-} externas a la red que se encontraban principalmente en la estructura microporosa.
    - Nanopartículas de MgO situadas en el interior de la estructura cristalina y producidas como consecuencia de la condensación de $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ en posiciones de intercambio.
    - Nanopartículas amorfas de MgO finamente dispersadas en la superficie externa de la zeolita.

- El mecanismo de mejora de los vapores de los bio-aceites mediante catalizadores bifuncionales basados en zeolitas ZSM-5 con porosidad jerarquizada e impregnados con Mg, sucede mediante diferentes tipos de reacciones paralelas, cuyo balance depende de la cantidad y distribución de los diferentes puntos activos. Los tres tipos de mecanismos principales que se han identificado son:
    - Descarbonilación de fenoles a través de los sitios ácidos Brønsted en la superficie de sus mesoporos donde se producen compuestos aromáticos durante el craqueo catalítico de los vapores del bio-aceite.
    - Descarboxilación de compuestos fenólicos a través de las nanopartículas de MgO, obteniendo compuestos orgánicos de menor contenido en oxígeno.
    - Reacciones tipo cascada: primero, una reacción de condensación aldólica de cetonas a aldoles, en los sitios ácidos Lewis de alta fortaleza de la estructura microporosa, debidos a la interacción de las especies $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ en posiciones de intercambio con las especies AlO^{4-} externas a la red y, después una deshidratación de estos compuestos en los sitios ácidos Brønsted en la superficie externa de la zeolita para obtener compuestos aromáticos.
- La zeolita ZSM-5 (Si/Al=25) impregnada con un 5 % de magnesio se postula como el mejor candidato para obtener mayores grados de desoxigenación (70 %) ya que poseía además una cantidad apreciable de la acidez inherente de las zeolitas tipo ZSM-5 (acidez Brønsted), una cantidad elevada de sitios ácidos Lewis en forma de nanopartículas de MgO tanto en la superficie interna como sobre la superficie externa, responsables de la disminución de compuestos fenólicos por descarboxilación.

- La zeolita ZSM-5 (Si/Al=25) impregnada con un 1 % de magnesio se postula como el mejor candidato para obtener un mayor contenido en aromáticos (61 % área) y un considerable grado de desoxigenación (57 %), ya que además de preservar una gran parte de la acidez inherente de las zeolitas (acidez Brønsted), presenta una gran cantidad sitios ácidos Lewis de alta fortaleza, como primeros responsables de las reacciones tipo cascada, junto con nanopartículas de MgO finamente dispersadas en la superficie externa favoreciendo reacciones de descarboxilación de fenoles.
- Finalmente, se puede concluir que la incorporación del Mg tiene un efecto positivo en la formación de coque, lo que se asocia a la reducción en la cantidad de sitios ácidos Brønsted que se produce al ser intercambiados los protones por especies $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$durante el proceso de impregnación.

PUBLICACIONES

PUBLICACIÓN 1

Chemical Engineering Journal 377 (2019) 120246

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Drop-in biofuels from the co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene

O. Sanahuja-Parejo, A. Veses*, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 50018 Zaragoza, Spain

HIGHLIGHTS

- Co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene was performed in a fixed-bed reactor.
- Potential drop-in bio-fuels were successfully obtained.
- An aromatic-rich nature in the bio-oil was evidenced.
- Undesired both fatty acids and phenols were reduced significantly in bio-oil.
- Decarbonylation, decarboxylation and H_2-transfer reactions promoted deoxygenation.

ARTICLE INFO

Keywords:
Co-pyrolysis
Drop-in fuels
Lignocellulosic biomass
Grape seeds
Polystyrene

ABSTRACT

Co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene was conducted in a fixed-bed reactor, followed by an analysis of the organic phase for possible further application as a drop-in fuel. Significant positive synergistic effects were found with the addition of polystyrene (5–40 wt%) to the conventional pyrolysis of grape seeds. There was a considerable improvement in the organic phase yield, in particular, reaching values over 80 wt%, markedly higher than those obtained from conventional pyrolysis (61 wt%). Fuel properties of the bio-oil were also upgraded, with a decrease in oxygen content and an increase in the heating value. An organic bio-oil fraction with pH values ranging from 5.4 to 6.2 was obtained, reducing the issues associated with handling bio-oils obtained from common pyrolysis of lignocellulosic biomass, usually ranging pH between 2 and 3. Finally, an increment in the desired compounds, mainly aromatics, was also attained, while at the same time achieving a low content of undesired compounds, such as phenols. It was demonstrated that polystyrene can act as a H_2-donor, favoring oligomerization, cyclation and hydrodeoxygenation reactions into aromatic compounds.

1. Introduction

Industrial, social and economic development worldwide is demanding greater amounts of energy, thus posing problems for environmental and energy management. The huge demand for energy has been depleting fossil resources, leading to a negative environmental impact. Due to all these problems, more sustainable and environmentally friendly alternatives are being studied where lignocellulosic biomass, the world's largest renewable energy source, emerges as a potential candidate to minimize these adverse effects.

Within lignocellulosic biomass, the use of agricultural residues, such as grape seeds (GSs) from the wine industry, may have a positive environmental impact. It has been demonstrated that GSs especially have a high energy content that makes them attractive as a source of renewable energy [1]. Currently, wine production is very high, with some of the leading countries such as France, Italy and Spain generating around 20 million tons of grapes per year [2], approximately 15–25% of which ends up as waste, such as skins, stems and seeds that could be suitable for processing [3,4]. Currently, most of GSs are incorporated again into the vineyards to complete the carbon cycle [3]. However, a great proportion of this residue is still disposed in landfills leading to an inefficient alternative in waste management. In addition, the presence of GSs together with the remaining residues from grapes production in landfills results adverse for the environment. This is mainly due to the presence of phenolic compounds decreasing the pH and increasing resistance to biological degradation [5] as well as due to the leachates of tannins and other compounds entailing soil and ground water pollution [6]. Hence, due to the potential market applications for the production of value-added products, the use of GSs could emerge as a promising opportunity.

The conversion of biomass into valuable chemical products and/or fuels can be conducted through biological and thermochemical

* Corresponding author.
E-mail address: a.veses@icb.csic.es (A. Veses).

https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.183

Available online 26 October 2018
1385-8947/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

technologies, with the latter having become more important, since it is faster than the biological processes [7]. Thermochemical technology can be divided into combustion, liquefaction, gasification and pyrolysis; pyrolysis is regarded as the most cost-effective process, since it can generate value-added products and liquid fuels (bio-oil) with high fuel/raw material rates [7] in one simple step. In fact, the application of different mixtures of these bio-oils with commercially available fuels, such as diesel or gasoline, which are commonly referred to as drop-in fuels, emerges as one of the most promising applications in the field in the short-term [8,9].

Moreover, the technology can be used to obtain a solid fuel (char) and a non-condensable gas fraction (commonly H_2, CO, CO_2 and CH_4). Both fractions can be used either as a fuel to support the intrinsic process or in other commercial applications [10]. The process is conducted in an inert atmosphere at moderate temperatures (450–600 °C), with up to about 70 wt% of bio-oil being produced depending on experimental conditions, structure of the biomass and reactor technology [11]. Although this product can be considered the main and more valuable one, it presents several disadvantages preventing its direct application as a drop-in fuel. Thus, the challenge of any pyrolysis process to produce drop-in fuels lies in improving the quality of the bio-oil, since these are a complex mixture of oxygenated compounds that cause high acidity, instability and poor heating value [12,13].

Different strategies are being studied focusing on this target. Potential solutions can be divided in *ex situ* and *in situ* processes with the latter being the more simple, more efficient and lower-cost technology for the production of drop-in fuels. One of the most promising approaches centers on incorporating different waste polymers into the process [14], which act as hydrogen donors and hence, enhance the H_2-transfer reaction into desired compounds, thus improving the quality and stability of bio-oil.

From the latest investigations carried out in the co-pyrolysis of the biomass with polymers [7,14], it can be concluded that bio-oils with a lower oxygen content and, consequently, a higher heating value can be obtained in a single step. Moreover, this achieves a significant increase in the aromatic hydrocarbon yield, which has been linked mainly to hydrogen transfer and radical interaction mechanisms. However, although co-pyrolysis of biomass and waste polymers can be thought of as a promising technology for bio-oil upgrading, further studies are needed to produce bio-oils that could be used as drop-in biofuels.

Within the plastic waste management, polystyrene (PS) could be considered a particularly valuable residue, as its relative abundance presence in municipal plastic waste (MPW) [15] could contribute in a great extent on the waste-to-energy conversion. Particularly, food processing and packaging industry are also the main sources of production of this plastic waste [16]. At this point, it must be pointed out that several selective MPW separation technologies such as mechanical or wet separation, and optical sorter technologies have been already investigated and positively implemented for an efficient MPW separation [17,18]. PS is made of styrene monomers with a chemical structure comprising long hydrocarbon chains with phenyl groups [19,20]. Interestingly and, as other authors have concluded, the only way the PS waste can be fully utilized is through pyrolysis, so that it can be turned into a more valuable oil product rather than ending up in the landfills permanently [19]. Several researchers have attempted to carry out the co-pyrolysis process of lignocellulosic biomass with polystyrene. Shadangi et al. [21] studied co-pyrolysis of PS wastes with two types of biomass in different proportions using a semi-batch lab-scale. The results confirmed that this process had a positive influence on the yields and quality of the oil, which was especially reflected in improved viscosity and a higher heating value of the upgraded bio-oils. Hassan et al. [22] found that the addition of PS to torrefied wood significantly reduced the yield of oxygenated compounds, while more aromatic hydrocarbons were produced when using a 5200 model micro-reactor pyrolyzer. In another work, Abnisa et al. [23] studied various mixtures of palm shell and PS in an attempt to optimize operational conditions using a lab-scale stainless steel tubular reactor. Again, higher liquid yields and better oil properties, such as lower oxygen content and higher heating value, were obtained. It was also concluded from the studies that the type of biomass could have a significant influence. However, there is still a need for a wide range of studies to define the optimal parameters, such as biomass/PS ratio [24]. Thus, the study of co-pyrolysis with GSs as a lignocellulosic biomass may be an attractive solution. In addition, since co-pyrolysis of GSs and PS has not been yet studied to produce drop-in fuels, an optimization study at lab-scale would provide a starting point and a necessary step toward further studies on a larger scale.

In this study, co-pyrolysis of GSs and PS was carried out in a fixed-bed reactor plant. Different GSs-to-PS ratios (from 5 to 40 wt% of PS) were tested and the influence of this parameter on the quality of the bio-oil obtained was also evaluated. In addition to that, the potential synergistic effects produced in yields and liquid properties were analyzed as well.

2. Materials and methods

2.1. Biomass, polystyrene

Grape seeds (*Vitis vinifera*), obtained in the northeast of Spain, were used as lignocellulosic biomass in this research. The fresh biomass was previously dried following standard methods at 105 °C [25] to moisture levels below 2 wt%, and then used directly. On the other hand, waste PS was obtained from that destined for food packaging, such as expanded polystyrene trays. Prior to the experiments, the PS size was reduced to between 2 and 4 mm. The main characterization of the raw materials is summarized in Table 1.

The heating value of both materials was measured experimentally with an IKA C-2000 calorimetric bomb using the Spanish (UNE) standard procedure UNE 164001 EX. Proximate analysis of the feedstock was determined according to UNE-EN ISO 18134-3 for moisture, UNE-EN ISO 18122 for the proportion of ash, and UNE-EN ISO 18123 for volatile matter. Fixed carbon was determined by difference. Ultimate analysis of the feedstock was determined in a Thermo flash 1112, according to UNE EN 5104, and oxygen content was determined by difference.

2.2. Thermogravimetric analysis

The aim of the thermogravimetric analysis was to study the thermal behavior of both feedstocks under pyrolysis conditions. Thus, the thermogravimetric analysis was performed for each feedstock starting

Table 1
Feedstock (grapes seeds and polystyrene) characterization.

	Grape seeds		Polystyrene
	Air-dried basis	Dry	Air-dried basis
Ash	4.3	4.6	0.3
Volatile matter	65	69.5	99
Moisture	6.3	< 2	0.5
Fixed Carbon	24	26	0.2
Ultimate analysis (wt%)			
Carbon	54	58	91
Hydrogen	6.6	6.3	8.8
Nitrogen	2.2	2.4	0.0
Sulfur	0.1	0.2	0.0
Oxygen[1]	37	34	0.3
HHV (MJ/kg)	22	24	39
LHV (MJ/kg)	21	22	38

HHV: Higher heating value; LHV: Lower heating value.
[1] By difference.

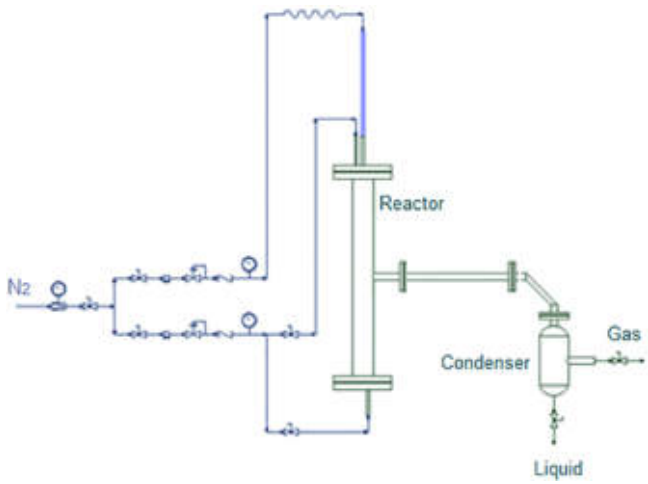

Fig. 1. Fixed-bed reactor scheme used for determining co-pyrolysis performance.

at room temperature and rising to 700 °C, at a heating rate of 100 °C/min in order to mimic the conditions calculated for the experimental fixed-bed reactor. Solid weight loss and temperature were recorded in a Netzsch Libra F1 Thermobalance. The sample weight used in all experiments was approximately 9 mg, and the carrier gas was N_2 (50 NmL/min).

2.3. Fixed bed reactor

The pyrolysis process was performed in a stainless steel fixed-bed reactor (52.5 cm long and 5 cm internal diameter), as shown in Fig. 1. The reactor was specifically designed to carry out the pyrolysis experiments and featured a vertical mobile piston, where the raw material was introduced to ensure the highest heating rates required for devolatilization. Samples of 35 g were pyrolyzed using N_2 as the carrier gas (300 mL/min). The reactor was heated externally with an electrical resistance at approximately 100 °C/min to the final pyrolysis temperature (550 °C). The reaction time needed to guarantee pyrolysis was set at 30 min. A condenser (ice cooled trap) with water reflux at 3 °C was used to collect the condensable fraction of gas. The liquid and solid yields were obtained by weight, while the non-condensable gas yield was calculated from the composition of the gas sampled. Experiments related to conventional pyrolysis of each feedstock were carried out 5 times, maintaining a mass balance of 100 ± 5%. The product yields of these experiments are compiled in Tables S1 and S2 in the Supplementary Data. Based on these, several co-pyrolysis experiments were conducted at different proportions of each feedstock: 95GSs/5PS; 90GSs/10PS; 80GSs/20PS and 60GSs/40PS. To ensure a good homogeneity of the feedstock, samples of GSs and PS were carefully mixed prior to introduce the sample into the liner.

2.4. Product characterization

After the co-pyrolysis experiments, liquid, solid and gaseous fractions were characterized. The liquid fraction obtained had two distinct phases (organic and aqueous), which had to be separated prior to characterization. For this purpose, the recovered sample was centrifuged at 1500 rpm for 15 min and the two liquid layers (aqueous/bottom and organic/top) were collected by decantation. Standard methods were used for an in-depth analysis of the organic liquid phase to determine the physicochemical properties, and a qualitative analysis of the chemical composition was carried out by GC–MS. Pyrolytic bio-oil was also analyzed by means of immediate analysis (Carlo Erba EA1108), calorific value (IKA C- 2000), water content by Karl-Fischer titration (Crison Titromatic) according to ASTM E203-96 and pH (Mettler Toledo T50). On the other hand, the qualitative analysis of the chemical composition of the organic phase was conducted using a Varian CP-3800 gas chromatograph connected to a Saturn 2200 ion trap mass spectrometer. A low-bleed capillary column, CP-Sil 8 CB: Phenyl 5%, dimethylpolysiloxane 95% (60 m - 0.25 mm internal diameter, film thickness 0.25 μm) was used. An initial furnace temperature of 40 °C was maintained for 4 min. Subsequently, a ramp speed of 4 °C/min was implemented to reach a final column temperature of 300 °C. This temperature was maintained for 16 min. The carrier gas was He (BIP grade) at a constant column flow of 1 mL/min. The temperatures of the injector, detector and transfer line were 300 °C, 220 °C and 300 °C, respectively. Sample volumes of 1 μL (1:25, % by weight, in a mixture of 1:1 CH_2Cl_2:C_2H_6O) were injected with a split ratio 25:1 and a 7.5 min solvent delay. The MS operated in electronic ionization mode with a range of 35–550 *m/z*. The interpretation of the mass spectra given by the GC–MS analyses was based on the automatic search in the NIST 2011 library. Moreover, a Bruker Vertex 70 spectrometer was used to obtain the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of the bio-oil samples. To this end, 50 μL of organic liquid samples were deposited on disposable real crystal IR sample cards (KBr sample support substrate) with a 15 mm aperture supplied by International Crystal Laboratories. A Globar source and a deuterated L-alanine-doped triglycine sulfate detector were used for MIR configuration (from 4000 to 400 cm^{-1}), and a halogen source and an indium gallium arsenide detector were set up for NIR conditions (9000–4000 cm^{-1}). Each spectrum was acquired in transmission mode using 32 coaveraged scans and a spectral resolution of 2 cm^{-1}. Spectral data were imported from OPUS software and Standard Normal Variate (SNV) was carried out, since this data pretreatment method led to the optimal model performance.

Solid fraction (char) was characterized by measuring its calorific value (IKA C-2000). Non-condensable gases were determined by gas chromatography using an HP Hewlett Packard Series II detector coupled to a TCD detector. The chromatograph was equipped with a Molsieve 5 Å column for H_2, O_2, N_2 and CO analysis and a HayeSep Q column for CO_2 and light hydrocarbons analysis. The two oven programs used were isothermal at 60 °C and 90 °C for the Molsieve and Hayesep Q columns, respectively. Additionally, higher hydrocarbons were measured through a capillary column in a Varian GC, using a programmed temperature method (isothermal at 60 °C for 5 min and then a heating rate of 20 °C/min to 120 °C maintained at that temperature for 5 min). HHV of the non-condensable gas stream was also calculated in N_2 free basis from the heating value of each component following the next expression:

$$HHV = \sum_{i=1}^{n} \frac{\%}{100} * HHV_i$$

where HHV_i is the HHV of each component in the gas stream.

2.5. Synergistic evaluation

In order to obtain a better analysis of the impact of the results, theoretical values expected from each property were calculated following the rule of mixtures as an arithmetic sum of the values obtained by the single pyrolysis, assuming no chemical interaction between the two feedstocks during devolatilization. This method has been carried out by several authors [26–29] and can be considered as one of the best approaches to analyze synergistic effects in the properties after any co-pyrolysis process, since bio-oils from lignocellulosic biomass are not miscible with waste polymers oils.

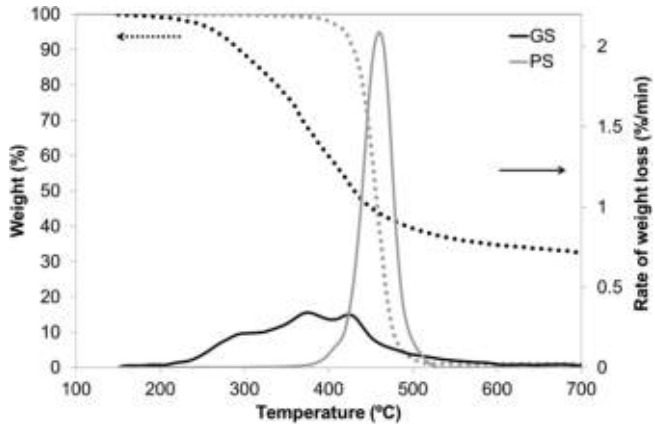

Fig. 2. Experimental results of weight loss (dotted lines) and rate of weight loss (solid lines) from the thermogravimetric analyses of grape seeds and polystyrene at 100 °C/min heating rate.

3. Results and discussion

3.1. Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis is a very useful technique to study and understand the behavior of pyrolysis of different feedstocks under well-defined conditions. Thermogravimetric analyses were performed at a heating rate of 100 °C/min, which was selected as the most representative temperature to carry out the analysis, as the value is in line with the heating rate achieved in the further pyrolysis experiments in the fixed-bed reactor. The results obtained for weight loss and rate of weight loss for both samples of GSs and PS are given in Fig. 2. As it is a type of lignocellulosic biomass, GSs form a complex solid mainly composed of hemicellulose and cellulose, which consist of monomeric sugars, and lignin, a complex, cross-linked, three-dimensional aromatic polymer made up of phenyl-propane units [30,31]. Also, minor fractions of extractives, such as fatty acids, simple sugars, waxes and sterols and inorganic mineral matter (inorganic compounds like alkali metals [32]), will be present in these samples [33] and can affect the degradation profile [34]. The pyrolysis of biomass normally shows multistage reaction patterns that can be briefly explained by the overlapping decomposition of its main components extractives, hemicellulose, cellulose, lignin [35]. At this heating rate, the decomposition pathway of GSs starts at around 200 °C with the hydrolysis of certain extractives [36] which are less stable and start to degrade at lower temperatures due to their higher volatility [35,37]. They then follow the main decomposition of hemicellulose at between 250 °C and 350 °C [37], and the main devolatilization of the cellulose component at between 350 °C and 400 °C [37]. At higher temperatures, decomposition of the strongest bonds in the lignin takes place up to 600 °C [34,38]. Finally, at the higher temperatures, only advanced charring processes continue with a very low reaction rate [37]. The residual weight observed is about 32.1 wt% and a weight of 36 wt% at 550 °C was obtained.

Regarding PS thermal behavior and according to other research [39,40], the mass loss tends to occur within a narrow temperature range, since PS can be considered a homogenous material that follows rapid cracking of the PS chain through a single-step process [41]. Thus, PS decomposes at temperatures between 350 °C and 515 °C, with maximum rate of mass loss at 462 °C and a residual weight of about 1.1 wt%, the same weight observed at 550 °C. Comparing GSs and PS devolatilization, it can be seen that there is a remarkably common area where volatile matter coexisted and radical interaction took place. From these results, 550 °C was deemed the optimum temperature to ensure the total decomposition of both feedstocks.

3.2. Influence of PS on product distribution

In order to analyze the influence from the addition of PS on the product distribution, different mixtures of GSs and PS (5, 10, 20, 40, weight percentage) were treated. Firstly, it is worth pointing out that when the GSs and PS samples were pyrolyzed separately, significant differences in yields were observed. Table 2 shows the product distribution obtained from conventional pyrolysis of GSs or PS, where it can be observed that a 39 wt% of liquid yield was obtained after the GSs pyrolysis, while solid and non-condensable fractions stood at 33 and 24 wt%, respectively. These values show that almost full GSs conversion was achieved since the solid fraction yield was slightly higher than the sum of fixed carbon + ash content obtained by proximate analysis (31 wt%), see Table 1. This product distribution after GSs pyrolysis was similar to that obtained by other authors at a comparable temperature [1], which was designed as the optimum one to maximize the liquid yield. Finally, it is worth commenting that a two-phase distribution was obtained where the organic fraction represented about 60 wt% of the total liquid.

On the contrary, PS pyrolysis generated a large liquid fraction of 82 wt% and a small gas fraction (14 wt%), while practically no solid fraction was recovered (1 wt%). Again, these results agreed with those obtained from proximate analysis where the main fraction of PS is volatile matter (99 wt%). As expected, the liquid fraction consisted of a single organic fraction. These results were in line with those found by other authors, who reported obtaining about 80 wt% of liquid fraction, which is the main product from PS pyrolysis [42]. Product yields are remarkably influenced by reactor type and operational conditions, but there is a general consensus that temperatures between 500 °C and 600 °C and reaction times ranging from 15 to 45 min are the optimal conditions to ensure the highest liquid yields during PS devolatization [23].

Table 2 also shows the strong influence on product distribution following the addition of PS to the feedstock, which interestingly, increased the liquid yield significantly. As expected from the theory, this effect was more apparent at high PS percentages (20 and 40 wt%), where liquid yields over 50 wt% were obtained. These increments resulted in an improvement of 30% and 57%, respectively, compared to the liquid obtained from the pyrolysis of GSs on their own. Accordingly, both non-condensable gas and char fraction decreased proportionally. This increment in the liquid phase yield was also evidenced in other research using lignocellulosic biomass and PS as feedstock. Abnisa et al. [23] found that higher percentages of PS in the feedstock resulted in higher liquid yields, whilst gas and solid fractions decreased, with the biomass-to-PS ratio being the most significant variable on the distribution of products. Similar results were obtained by Shadangi et al. [21]. These authors also reported that the largest liquid yields were attained from the highest amounts of PS in the feedstock. Finally, it should be pointed out that, following co-pyrolysis of GSs and PS, a two-phase distribution for the liquid fraction was always obtained, where a homogeneous organic phase could be easily separated after centrifugation. A visual example of the two-phase distribution can be seen at Fig. S1 in the Supplementary Data. As expected, this fraction increased as the amount of PS was raised, reaching values up to 85 wt% at the highest percentages of PS (40 wt%). For comparative purposes, theoretical values obtained from the rule of mixtures are also summarized in Table 2. It can be observed that liquid yields remained approximately in the same range. On the contrary, a noticeable synergetic effect was observed in the organic fraction yields, since yield values higher than those theoretically expected were attained (10–15%),

Table 2
Mean product yields (liquid -organic and aqueous phases-, solid and gas) in wt% after conventional pyrolysis of GSs and PS and co-pyrolysis of GSs and PS.

	Feedstock	Yields (wt%)					
	GSs/PS (wt%)	Liquid			Solid	Gas[1]	Total
		Total	Org.	Aq.			
Conventional pyrolysis	100/0	39 ± 1.2	61 ± 2.2	39 ± 1.4	33 ± 0.3	24 ± 0.9	96
	0/100	82 ± 1.1	100 ± 0.0	0.0 ± 0.0	1.0 ± 0.1	14 ± 0.5	97
Co-pyrolysis of GSs and PS	95/5	40 ± 0.9	74 ± 1.3	26 ± 0.5	31 ± 0.8	26 ± 0.6	97
	90/10	42 ± 0.9	76 ± 1.4	24 ± 0.4	31 ± 0.8	25 ± 0.5	98
	80/20	51 ± 1.1	80 ± 1.4	20 ± 0.4	27 ± 0.7	20 ± 0.4	98
	60/40	62 ± 1.4	86 ± 1.5	14 ± 0.3	21 ± 0.6	15 ± 0.3	97
Theoretical co-pyrolysis of GSs and PS[2]	95/5	41 ± 0.9	63 ± 1.1	37 ± 0.7	32 ± 0.8	23 ± 0.5	–
	90/10	43 ± 0.9	65 ± 1.2	35 ± 0.6	30 ± 0.8	23 ± 0.5	–
	80/20	47 ± 1.0	69 ± 1.2	31 ± 0.6	27 ± 0.7	22 ± 0.5	–
	60/40	56 ± 1.2	77 ± 1.4	23 ± 0.4	20 ± 0.5	20 ± 0.4	–

[1] Calculated by balance from gas chromatography analysis.
[2] Calculated on the basis of the rule of mixtures from conventional pyrolysis of GSs and PS.

Table 3
Non-condensable gases composition after conventional pyrolysis of GSs and PS and co-pyrolysis of GSs and PS. Gas analysis (g/ 100 g feed).

	Experiment	Gas analysis (g/ 100 g feed)					
	GSs/PS (wt%)	H_2	CO	CO_2	CH_4	Higher HCs	HHV (MJ/Nm^3)
Conventional pyrolysis	100/0	0.3	4.8	13	4.4	1.7	15
	0/100	0.7	0.0	0.0	1.6	12	43
Co-pyrolysis of GSs and PS	95/5	0.4	5.1	13	5.6	2.3	18
	90/10	0.3	4.9	12	5.6	2.5	20
	80/20	0.3	3.7	11	4.0	1.4	17
	60/40	0.2	2.7	8	2.8	0.9	16
Theoretical co-pyrolysis of GSs and PS[1]	95/5	0.3	4.3	12	4.6	2.2	17
	90/10	0.3	4.1	12	4.3	2.7	18
	80/20	0.4	3.8	10	3.9	3.8	21
	60/40	0.4	3.3	7.7	2.9	5.8	26

[1] Calculated on the basis of the rule of mixtures from conventional pyrolysis of GSs and PS.

demonstrating a remarkable positive effect on this valuable product.

3.3. The effect of co-pyrolysis of GSs and PS on non-condensable gas distribution

Table 3 summarizes non-condensable composition after pyrolysis and co-pyrolysis experiments. As expected, the gas composition of GSs pyrolysis was characterized as a rich CO and CO_2 gas, while the values of H_2 and CH_4 were also significant. In addition, the calculated higher heating value for this composition was 15.3 MJ/Nm^3.

The non condensable-fraction after PS pyrolysis presented great differences, as it was mainly composed of H_2, CH_4, C_2H_6 and C_3-C_4 hydrocarbons and showed a significant HHV of 46 MJ/kg, even higher than natural gas (~39 MJ/m^3).

The incorporation of PS into the feedstock had a notable influence on gas composition. It is worth mentioning that, due to the significant differences in gas yields for the various mixtures, results were compared in terms of mass of product per mass of feedstock. H_2 slightly increased at low PS percentages (5 and 10 wt%) compared to the conventional GSs pyrolysis, whereas it decreased at high PS percentages (20 and 40 wt%). Surprisingly, at higher percentages, H_2 values were significantly lower than those expected from the theory, since H_2 yield for PS conventional pyrolysis was remarkably higher. This could be explained by the fact that H_2 transfer reactions were likely to be taking place, thus enhancing H_2 consumption [43]. Regarding CO composition, it can be highlighted that its presence decreased with higher quantities of PS, while it increased slightly at lower PS ratios (5 and 10 wt%). In contrast, the CO_2 trend was the same as expected in theory, since it always decreased as the PS percentage was raised in the feedstock. Finally, C_2, C_3 and C_4 hydrocarbons, summarized in the table as higher hydrocarbons, also decreased as the percentage of PS rose, in contrast to the expected tendency. These values were lower than those calculated theoretically since, just as it happened with H_2, PS conventional pyrolysis also led to a notable production of C_2-C_4 hydrocarbons, mainly C_2H_6. This significant reduction of the C_2-C_4 hydrocarbons may be associated with the presence of oligomerization reactions generating aromatic compounds, as shown later. As a consequence of this composition, HHV was very little modified for the different PS percentages. A maximum of 19.5 MJ/Nm^3 was achieved when the ratio of GSs to PS was 90/10, whilst remaining values stayed in the range of 16–18 MJ/Nm^3.

3.4. Influence of PS on the properties of liquids and their chemical composition

After centrifugation and separation of the liquid fraction, several physicochemical properties of the organic phase were determined. Table 4 shows the elemental analysis and heating value of the samples, two of the main indicators of the quality of the bio-oil. As can be seen, the organic fraction obtained from GSs pyrolysis was characterized by a relatively high oxygen content (14 wt%) and a remarkable HHV (36 MJ/kg). Conversely, the oil obtained from PS pyrolysis was shown to be an oxygen-free fraction presenting a significant carbon content. This composition gave rise to a greater HHV of 41 MJ/kg, similar to that of commercial liquid fuels, such as gasoline or diesel [44]. From these results and as expected, the addition of PS to the feedstock reduced the

Table 4
Elemental analysis, heating value and pH of the organic layer after conventional pyrolysis of GSs and PS and co-pyrolysis of GSs and PS.

	Experiment	Elemental analyses (wt%)							HHV (MJ/kg)	pH
	GSs/PS (wt%)	C	H	N	S	O[1]	C/H	H/C		
Conventional pyrolysis	100/0	74	9.2	2.5	0.0	14	0.7	1.5	36	6.4
	0/100	90	7.4	2.2	0.2	0.0	1.0	1.0	41	3.8
Co-pyrolysis of GS and PS	95/5	75	9.2	2.4	0.0	14	0.7	1.5	36	6.2
	90/10	76	8.9	2.2	0.0	13	0.7	1.4	37	6.1
	80/20	83	8.4	1.4	0.0	7.7	0.8	1.2	39	5.6
	60/40	85	7.9	0.9	0.0	6.3	0.9	1.1	39	5.4
Theoretical co-pyrolysis of GS and PS[2]	95/5	75	9.3	2.4	0.0	14	0.7	1.5	37	6.3
	90/10	75	9.4	2.3	0.1	13	0.7	1.5	37	6.1
	80/20	78	9.5	2.1	0.1	11	0.8	1.4	38	5.9
	60/40	80	9.8	1.7	0.2	8.6	0.8	1.3	38	5.4

H/C and C/H represent atomic ratio.
[1] Calculated by difference.
[2] Calculated on the basis of the rule of mixtures from conventional pyrolysis of GSs and PS.

oxygen content in the organic fraction whilst C content increased, leading to higher HHV. At low percentages of PS, 5 and 10 wt%, the oxygen content decreased as expected (similar values to those calculated theoretically). The deoxygenation rates were higher with larger amounts of PS (20 and 40 wt%), which reduced oxygen content to 7.7 and 6.3 wt%, respectively. These values represent deoxygenation rates of 46% and 56%, correspondingly. These values were greater than those expected in theory, leading to the conclusion that positive synergistic effects arose when high percentages of PS were added to the pyrolysis of GSs. In line with this, lower H/C ratio values were obtained as the PS percentage was increased, always being closer to 1. This fact demonstrates that the addition of PS to the GSs feedstock synergistically promotes the formation of aromatic compounds [45]. These results agreed with the literature [7,14,46] where it was demonstrated that PS incorporation into lignocellulosic biomass improved the quality of the upgraded bio-oil, due to transformation of oxygenated compounds into aromatic compounds.

Table 4 also shows the bio-oil pH values, an indicator of the potential corrosion problems which it can cause. It can be also observed in Table 4 that pH values of GSs and PS oils were 6.4 and 3.8, respectively, emphasizing the more acidic character from conventional PS pyrolysis compared to that obtained from GSs. Fortunately, after co-pyrolysis processes, pH values remained in the range of 5.4–6.2, as expected from the theory, values that should prevent the significant issues linked to handling and storage of these bio-oils [12,13]. At this stage, it must be pointed out that a negligible amount of water was found in the organic fraction, always achieving values lower than 1 wt%, suggesting that most of the water-soluble components were condensed in the aqueous phase.

To complete the physicochemical characterization of the organic fraction, a qualitative GC–MS analysis was performed. Figs. 3a and 3b, show the chromatograms obtained from the organic layer after conventional pyrolysis of GSs and PS, and following co-pyrolysis. Considering these Figures should be evaluated as a qualitative trend, it can

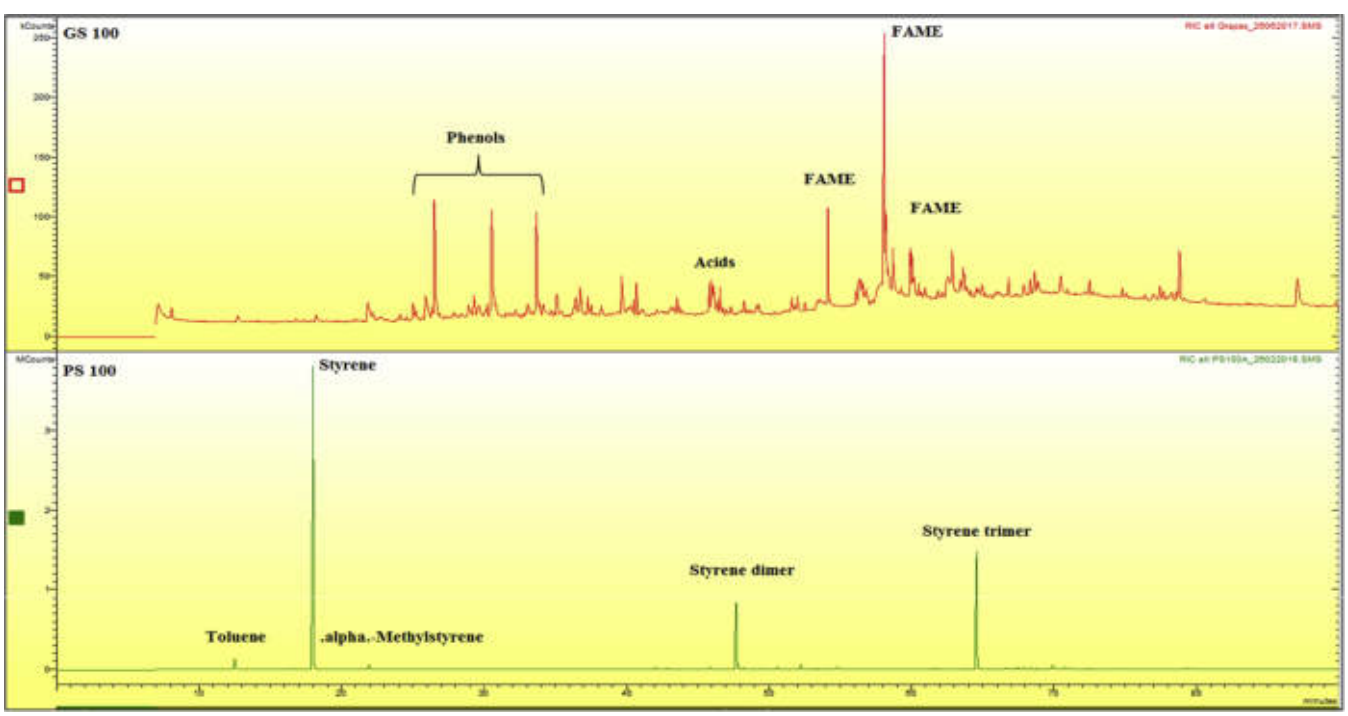

Fig. 3a. GC/MS chromatograms of the organic liquid phases after conventional pyrolysis of GSs and PS.

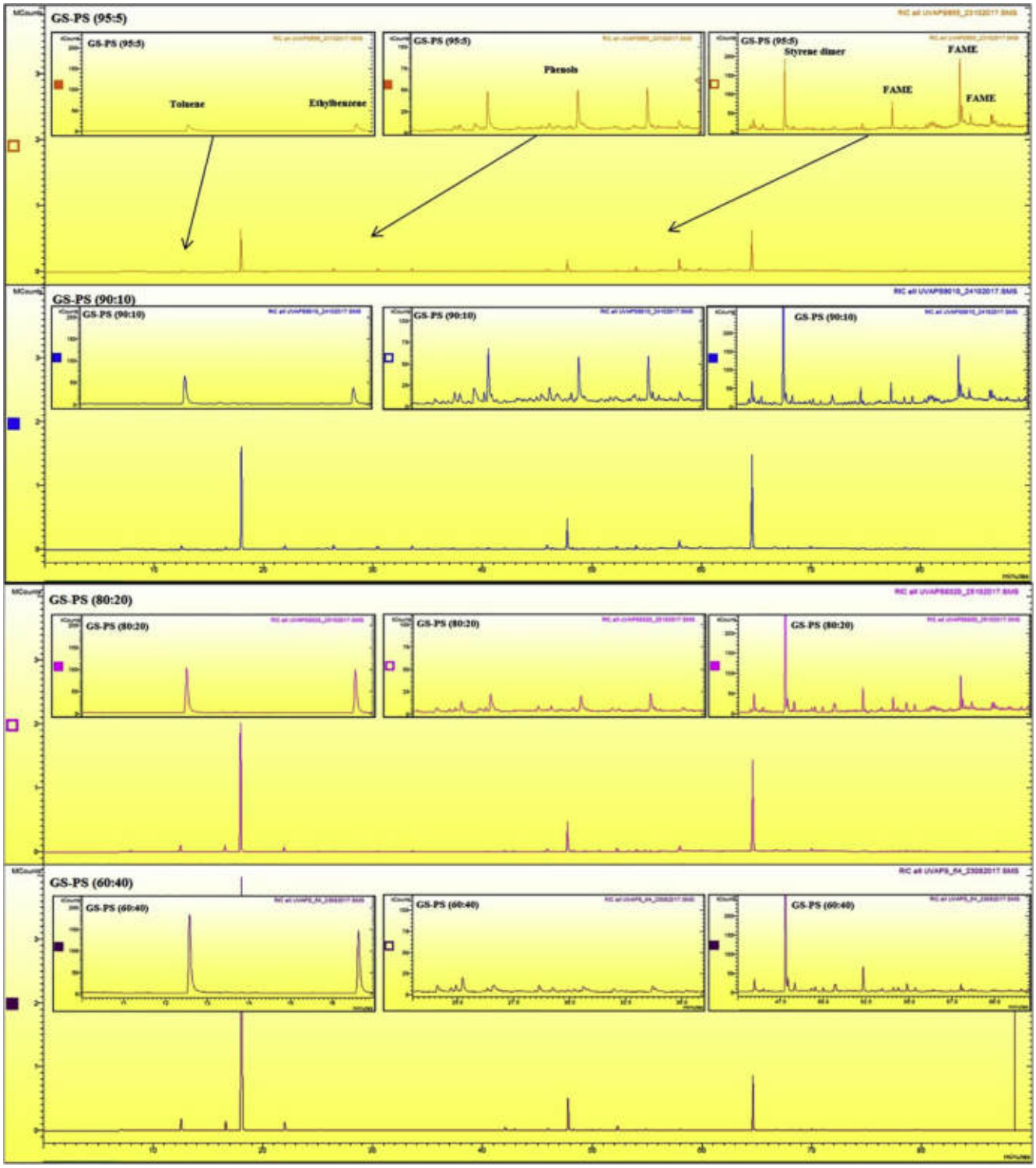

Fig. 3b. GC/MS chromatograms of the organic liquid phases after co-pyrolysis of GSs and PS in different proportions.

be observed that chemical composition of the organic fraction obtained from pyrolysis of GSs and PS were completely different. The main components of the organic fraction after GSs pyrolysis comprised a mixture of a predominant fraction consisting mainly of phenols and other oxygenated compounds, such as fatty acids methyl esters (FAME) and a smaller fraction of various oxygenated compounds, such as esters, ketones or aldehydes that were not included as individual compounds in the chromatogram for the sake of clarity and simplicity. In any case, to provide more in-depth information, all individual components detected in the liquids, together with their retention time, are summarized in the Supplementary Data (See Tables S3, S4 and S5). These components have also been identified in other studies focusing on the thermal degradation of GSs [38]. Conversely, the oil produced from pyrolysis of PS mostly consisted of aromatics and styrene-derived compounds. Indeed, the main components in the liquid were styrene, its dimer and trimer, toluene and ethyl-benzene. As several researchers have reported, these components are the principal ones remaining after PS pyrolysis [20,24,42,47], with styrene being the major compound.

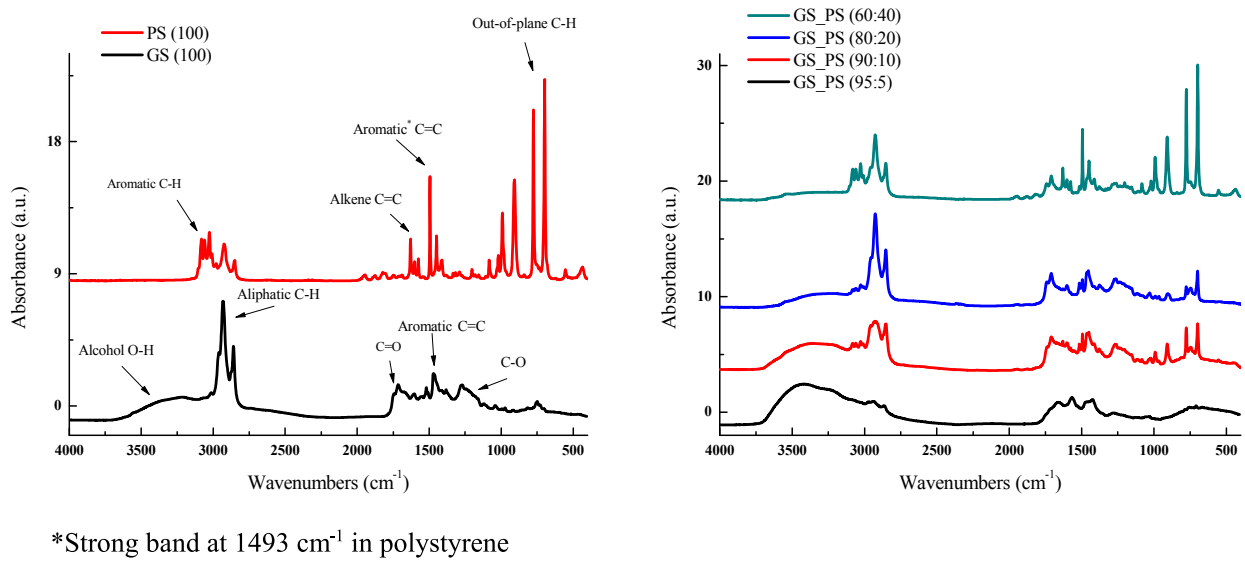

Fig. 4. Infrared spectra with SNV spectral treatment of organic fraction from pyrolysis of PS and GSs (left) and organic fraction from co-pyrolysis of GSs and PS of different blends (right).

Styrene monomers are usually produced through β-scission of C—C bonds of PS in the main chain [22].

As shown in Figs. 3a and 3b, the addition of PS to the pyrolysis of GSs led to a liquid with a different chemical nature. It can be seen that, as PS increased in the feedstock, it was possible to produce an aromatic-rich bio-oil in which the production of phenols and other oxygenates, especially fatty acids and other oxygenated compounds, disappeared to a great extent. As expected from the theory, the production of aromatics and decrease in oxygenated compounds could be attributed to the inherent chemical structure of PS [48]. Thus, one of the main objectives, which was to reduce the complex nature of the lignocellulosic-derived bio-oils, can be achieved through this one-step process, especially when PS represents 20 or 40 wt% in the feedstock. The effect on chemical composition of the liquid after the addition of PS corresponded with the studies conducted by other authors with other types of lignocellulosic biomass. In line with this, Pinto et al. [49] concluded that co-pyrolysis of PS and rice crop wastes led to a higher yield of aromatic hydrocarbons in the final liquid. Likewise, Shadangi et al. [21] found that using a karanja and niger seeds-to-PS ratio of 2, the resulting bio-oil mainly consisted of aromatics such as benzene, toluene and styrene, and a small group of oxygenates such as esters and acids. Similarly, Dorado et al. [28] found that aromatics, and especially styrene and ethylbenzene, were synergistically improved after the co-pyrolysis of PS with either biomass model components (cellulose or lignin) or lignocellulosic biomass (switch grass).

FTIR spectra of the organic fraction samples were also carried out. As can be seen in Fig. 4, both liquids from pyrolysis of GSs and PS exhibited a completely different spectrum. Regarding the FTIR spectra from liquid of pyrolysis of GSs, the broad band covering the range 3100–3600 cm^{-1} associated with O—H groups is worth noting, as it would indicate the presence of phenols. In addition, singular bands in the region between 1800 and 1100 cm^{-1}, belonging to the C=O and C—O stretching, related to esters, carboxylic and fatty acids or ketones and C=C stretching related to the presence of aromatics, were also in evidence. Interestingly, there were almost no strong bands indicating C—H vibrations from alkane hydrocarbons, except for those at 2925 and 2854 cm^{-1}.

With regard to the PS liquid spectra, the presence of aromatic C—H and C=C bonds was reflected across the spectral region. The region of the C—H stretching modes associated with mononuclear aromatic hydrocarbons was seen at 3027, 3060 and 3082 cm^{-1}. Bands at 2924 and 2849 cm^{-1} corresponded to asymmetric and symmetric stretching vibrations of methylene groups $-CH_2$. Interestingly, similar results to the ones reported in this paper for polystyrene IR spectrum have been

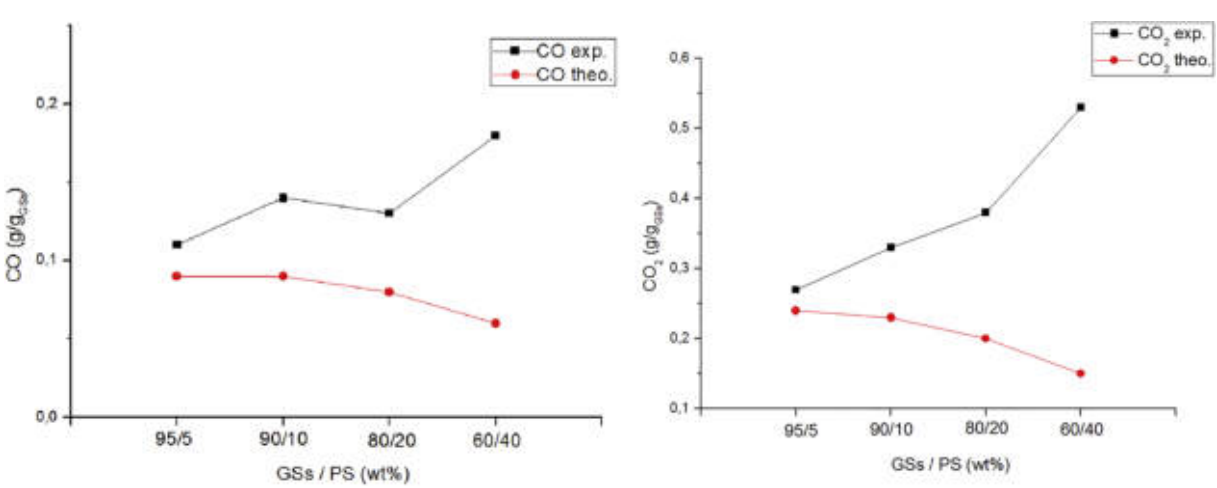

Fig. 5. Evolution of CO and CO_2 (g / g $_{GSs\ feed}$) production in the co-pyrolysis of GSs and PS.

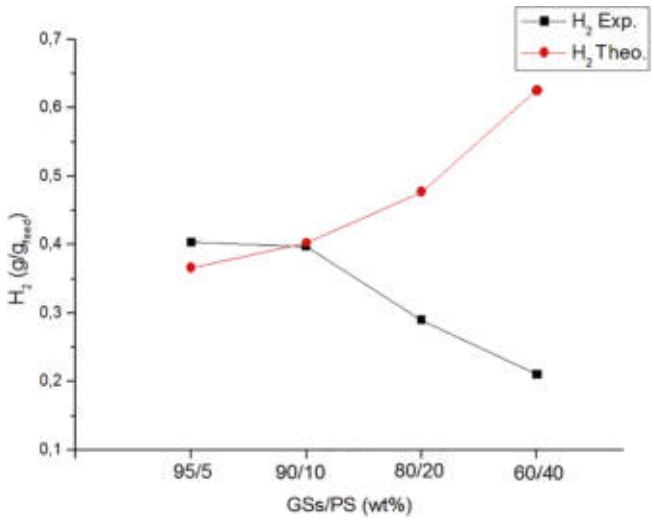

Fig. 6. Evolution of H_2 production in the co-pyrolysis of GSs and PS.

published by other authors [41,50]. Bands at 1629, 1600 and 1576 cm^{-1} reflected the contribution of C=C aromatic and alkene hydrocarbons. An intense band at 1494 cm^{-1} and another weaker one at 1449 cm^{-1} were characteristic of polystyrene and also indicated the carbon–carbon stretching vibrations in the aromatic ring [50]. This band at 1449 cm^{-1} may be attributed to both the ring breathing of the benzene ring and the deformation vibration of $-CH_2$ [51]. 600–936 cm^{-1} was the region of special interest in the PS spectrum, where several strong bands appeared indicating out-of-plane C–H vibrations, which is characteristic of the aromatic substitution pattern with intense bands at 697 and 776 cm^{-1} [50]. In fact, there is a general consensus on the characteristic spectrum region in the range between 1000 and 500 cm^{-1} being linked to the presence of styrene monomers [41].

Fig. 4 also shows the different FTIR spectra after co-pyrolysis. The spectra of the pyrolysis oils for the different blends of GSs and PS showed that the characteristic bands evolved as the percentage of PS in the blend was increased. At lower percentages of PS (5 wt%), the spectrum was more similar to the one for GSs oils where a predominance of O–H groups, C=O and C–O vibrations related to alcohols, carboxylic or fatty acids and esters were seen. In fact, the absence of particularly intense bands at around 1000–500 cm^{-1}, characteristic of PS liquid, was remarkable. As the PS percentage increased, the spectrum observed became more similar to the one obtained for the liquid from PS. Thus, the aromatic C–H vibrations at wave numbers higher than 3000 cm^{-1} and the strong bands corresponding to the aromatic C=C and out-of-plane C–H vibrations increased with larger amounts of PS. This agrees with the results obtained by GC–MS, where the same effect of PS enhancing aromatic compounds (mainly related to

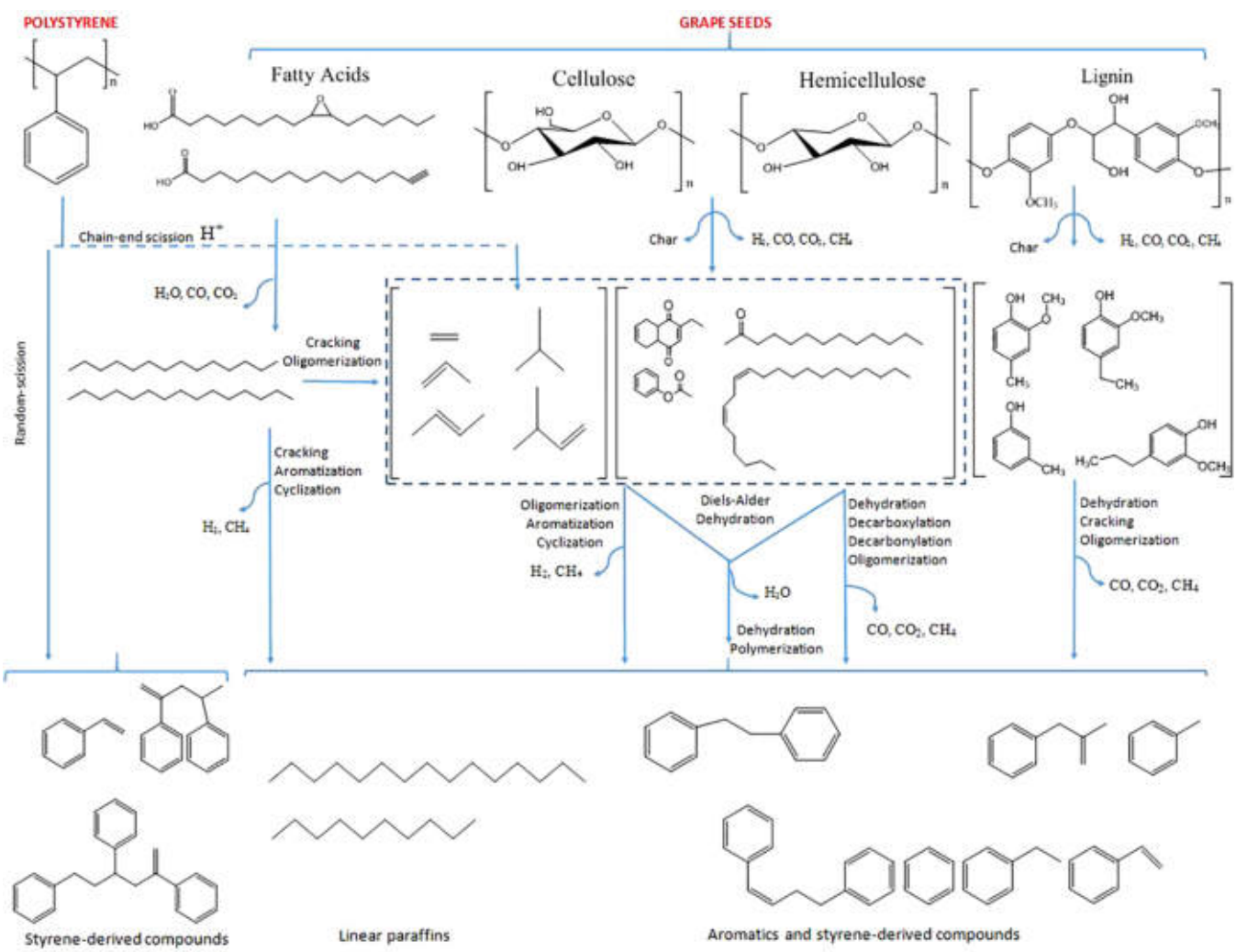

Fig. 7. Simplified reaction mechanism proposed for the co-pyrolysis of GSs and PS [24,56]. showing the main components after the pyrolysis of GSs and the co-pyrolysis of GSs and PS.

toluene, ethyl benzene and styrene-derived compounds) was observed in the final liquid fraction.

Regarding the characterization following the simultaneous GC–MS and FTIR technique, it can be stated that this combination is an effective qualitative measurement method for co-pyrolysis processes that include liquids of a complex nature. Just as GC–MS analysis is valuable in determining the existence of the species and mutual interactions among the lignocellulosic and aromatic fractions of PS, so FTIR gives important information about the functional groups.

3.5. Co-pyrolysis of GSs and PS: Overview of the suggested reaction mechanism

Since CO and CO_2 were the main components in the gas fraction after biomass pyrolysis, but not present after PS pyrolysis, CO and CO_2 production were calculated taking into account only the biomass feedstock in each experiment to obtain a better approach. Fig. 5 shows that CO stayed at higher values than those expected from the theory and increased with larger amounts of PS in the feedstock. Accordingly, it could be stated that decarbonylation reactions played an important role in bio-oil deoxygenation. Similarly, decarboxylation reactions could also play a fundamental role in bio-oil deoxygenation since CO_2 production was significantly increased above theoretical values, as can be seen in Fig. 5. In particular, this seems to be boosted synergistically with higher amounts of PS in the feedstock. The latter could be directly related to the promotion of decarboxylation reactions of fatty acids, as suggested by the reduction in these components observed through GC–MS and FTIR spectra.

On the other hand, and as expected, the thermal scission of PS chains should provide extra H_2 production, which seems to be consumed as the amount of PS increases, as outlined in Fig. 6, where theoretical H_2 production should be noticeably higher than those values obtained from experiments, especially at higher amounts of PS. This could be strongly related with the hydrodeoxygenation of phenol compounds to form aromatic hydrocarbons, a trend demonstrated in the previous section. In line with this, and as observed in other studies, the addition of PS to biomass pyrolysis significantly decreased the bio-oil content in phenolic compounds [40]. Likewise, positive synergistic effects on reducing phenolic composition were reported by Hassan et al. [22] during co-pyrolysis of torrefied wood and PS (biomass-to-PS ratio of 4). Thus, these results suggest that several oxygenated compounds presented in the organic fraction of GSs may be completely hydrodeoxygenated and transformed into desired compounds, due to extra production of H_2 [52]. Interestingly, these reactions seem to be enhanced as the amount of PS was increased in the feedstock.

A simplified overview of the suggested mechanism reaction for the co-pyrolysis of GSs and PS is summarized in Fig. 7. Regarding GSs pyrolysis, fatty acids, indicative components of GSs [38], would be transformed into long-chain hydrocarbons through dehydration, decarbonylation, and decarboxylation reactions. From thermal degradation of cellulose and hemicellulose, mainly esters, ketones and other oxygenated compounds are formed through decarbonylation and decarboxylation reactions [31,53]. The degradation of lignin would be the main source of phenols, as these compounds can be considered the main products after lignin devolatilisation [31,53–55]. On the other hand, the thermal degradation of PS entails two main routes that would take place at the same time, as other authors have proposed [24]. Since the random scission mechanism provides mostly styrene-derived compounds, the chain-end scission mechanism would produce H_2 and free radicals that are transformed into straight chain hydrocarbons via hydrogen transfer reactions, with these products being essential for deoxygenation and to produce the desired compounds.

3.6. Potential application as a drop-in fuel

In order to accept this liquid as a potential drop-in fuel and to check the improvements achieved after the process, different mixtures of the bio-oil with gasoline and diesel were proposed. Fortunately, the new chemical composition obtained by adding large amounts of PS in the feedstock (20 and 40 wt%) makes the bio-oil compatible with current commercial fuels. Thus, as seen in Fig. 8, and after a simple filtering step recommended by other authors [57], the resulting drop-in fuel could be used directly as a homogeneous liquid fuel.

These results have shown the great potential of this product to be used as a fuel in the present infrastructures, however there is still some challenges to accomplish in order to ensure an economic and technical application of these biofuels. For that, the scale up of this process together to the possibility of using this mixture in automotive diesel or gasoline engines are the next steps for the development of new advanced biofuels.

In this regard, several tests performed in a continuous auger reactor on pilot scale are in progress. Then, the application of the mixtures of the resulting bio-oil together with diesel or gasoline in present automotive engines could provide the necessary insights for the application of second generation bio-oils from co-pyrolysis of GSs and PS. For that, based on previous experiences in the field [58] several test have been proposed based on the measurement of the specific fuel consumption, combustion duration and brake thermal efficiency at both low and high engine loads. In addition, controlling the total HCs, NOx and particulate matter emissions has been fixed as one of the main targets of the proposed future work.

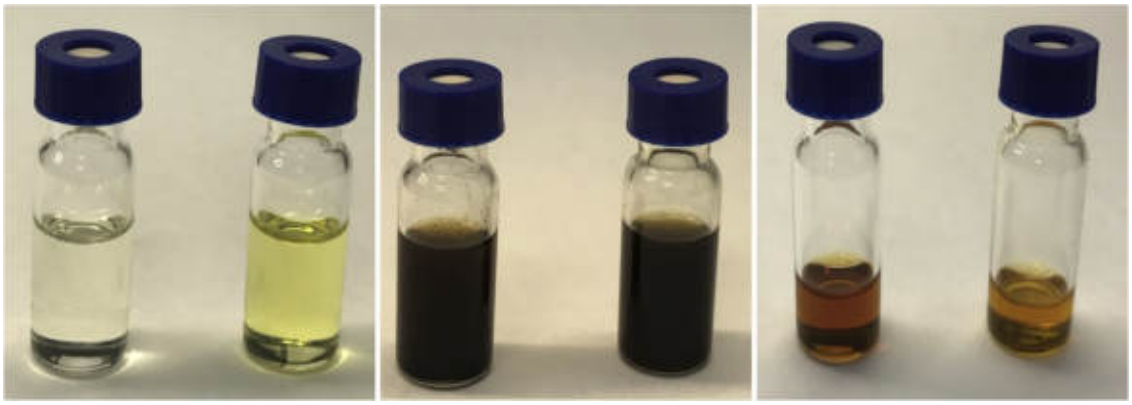

Fig. 8. From left to right: (1) Gasoline and diesel. (2) Mixture gasoline and diesel with bio-oil (5 vol%) obtained after co-pyrolysis of GSs and PS (80/20 wt%/wt%). (3) Mixture gasoline and diesel with bio-oil (5 vol%) obtained after co-pyrolysis of GSs and PS (80/20 wt%/wt%) after filtering process.

4. Conclusions

In this research, the co-pyrolysis of GSs and PS was successfully conducted in a fixed-bed reactor designed for the purpose. The results exhibited the potential of GSs and PS for use in co-pyrolysis. Thus, the organic phase yield of the bio-oil was considerably improved after the addition of PS, reaching values over 80 wt%, significantly higher than those obtained from conventional pyrolysis of GSs (61 wt%). Moreover, meaningful positive synergistic effects were found by decreasing oxygen content and increasing the heating value. In addition, a slightly acid bio-oil was obtained with pH values ranging from 5.4 to 6.2, thus reducing the issues associated with handling bio-oils from pyrolysis of lignocellulosic biomass. Finally, a large increment of the desired compounds, mainly aromatic hydrocarbons was also achieved, together with a low content of undesired compounds such as phenols. Thus, it was demonstrated that PS could act as an H_2 donor, favoring oligomerization, cyclation and hydrodeoxygenation reactions into aromatic hydrocarbons. The results showed that simultaneous GC–MS and FTIR can be used as an effective method of qualitative measurement for co-pyrolysis processes involving liquids with a complex chemical nature.

Acknowledgements

The authors would like to thank MINECO and FEDER for their financial support (Project ENE2015-68320-R). O.S.P acknowledges the FPI fellowship (BES-2016-077750) funded by MINECO. The authors would also like to thank the Regional Government of Aragon (DGA) for the support provided under the research groups support programme.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.183.

References

[1] R. Xu, et al., Flash pyrolysis of grape residues into biofuel in a bubbling fluid bed, J. Anal. Appl. Pyrol. 86 (1) (2009) 58–65.
[2] Situation Report for the World Vitivinicultural Sector in 2005, International Organization of Vine and Wine, http://www.oiv.int/.
[3] K. Dwyer, F. Hosseinian, M. Rod, The Market Potential of Grape Waste Alternatives. Vol. 2014. pp. 91–106.
[4] J. Yu, M. Ahmedna, Functional components of grape pomace: their composition, biological properties and potential applications, Int. J. Food Sci. Technol. 48 (2) (2013) 221–237.
[5] M.A. Bustamante, et al., Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry, Waste Manage. 28 (2) (2008) 372–380.
[6] R. Chand, et al., Grape waste as a biosorbent for removing Cr(VI) from aqueous solution, J. Hazard. Mater. 163 (1) (2009) 245–250.
[7] B.B. Uzoejinwa, et al., Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermo-chemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide, Energy Convers. Manage. 163 (2018) 468–492.
[8] S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, A.A. Lappas, Co-processing bio-oil in the refinery for drop-in biofuels via fluid catalytic cracking. WIREs, Energy Environ. (2017) e281.
[9] D.P. Gamliel, G.M. Bollas, J.A. Valla, Two-stage catalytic fast hydropyrolysis of biomass for the production of drop-in biofuel, Fuel 216 (2018) 160–170.
[10] G. Yildiz, et al., Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass, Renew. Sustain. Energy Rev. 57 (2016) 1596–1610.
[11] J.N. Brown, R.C. Brown, Process optimization of an auger pyrolyzer with heat carrier using response surface methodology, Bioresour. Technol. 103 (1) (2012) 405–414.
[12] A. Oasmaa, C. Peacocke, A Guide to Physical Property Characterisation of biomass-derived Fast Pyrolysis Liquids, VTT Publications, 2001, pp. 2–65.
[13] A.V. Bridgwater, Biomass fast pyrolysis, Therm. Sci. 8 (2) (2004) 21–49.
[14] F. Abnisa, W.M.A. Wan Daud, A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil, Energy Convers. Manage. 87 (2014) 71–85.
[15] A. Demirbas, Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons, J. Anal. Appl. Pyrol. 72 (1) (2004) 97–102.
[16] N.P. Mahalik, A.N. Nambiar, Trends in food packaging and manufacturing systems and technology, Trends Food Sci. Technol. 21 (3) (2010) 117–128.
[17] A.G. Buekens, H. Huang, Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes, Resour. Conserv. Recycl. 23 (3) (1998) 163–181.
[18] N. Miskolczi, et al., Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons, Polym. Degrad. Stab. 86 (2) (2004) 357–366.
[19] S.D. Anuar Sharuddin, et al., A review on pyrolysis of plastic wastes, Energy Convers. Manage. 115 (2016) 308–326.
[20] L. Gurman, J.L. Baier, B.C. Levin, Polystyrenes: A review of the literature on the products of thermal decomposition and toxicity. Vol. 11. 1987. 109–130.
[21] K.P. Shadangi, K. Mohanty, Co-pyrolysis of Karanja and Niger seeds with waste polystyrene to produce liquid fuel, Fuel 153 (2015) 492–498.
[22] E.B. Hassan, I. Elsayed, A. Eseyin, Production high yields of aromatic hydrocarbons through catalytic fast pyrolysis of torrefied wood and polystyrene, Fuel 174 (2016) 317–324.
[23] F. Abnisa, et al., Co-pyrolysis of palm shell and polystyrene waste mixtures to synthesis liquid fuel, Fuel 108 (2013) 311–318.
[24] X. Zhang, et al., Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: A critical review, Green Chem. 18 (15) (2016) 4145–4169.
[25] S.V. Vassilev, et al., An overview of the chemical composition of biomass, Fuel 89 (5) (2010) 913–933.
[26] Q. Cao, et al., Investigations into the characteristics of oils produced from co-pyrolysis of biomass and tire, Fuel Process. Technol. 90 (3) (2009) 337–342.
[27] J.D. Martínez, et al., Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel, Fuel Process. Technol. 119 (2014) 263–271.
[28] C. Dorado, C.A. Mullen, A.A. Boateng, H-ZSM5 catalyzed co-pyrolysis of biomass and plastics, ACS Sustainable Chem. Eng. 2 (2) (2014) 301–311.
[29] O. Sanahuja-Parejo, et al., Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres for the production of drop-in biofuels, Energy Convers. Manage. 171 (2018) 1202–1212.
[30] A. Cabeza, et al., Autocatalytic kinetic model for thermogravimetric analysis and composition estimation of biomass and polymeric fractions, Fuel 148 (2015) 212–225.
[31] S. Wang, et al., Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review, Prog. Energy Combust. Sci. 62 (2017) 33–86.
[32] A. Sharma, V. Pareek, D. Zhang, Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies, Renew. Sustain. Energy Rev. 50 (2015) 1081–1096.
[33] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters, Renew. Sustain. Energy Rev. 57 (2016) 1126–1140.
[34] G. Özsin, A.E. Pütün, Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR, Waste Manage. 64 (2017) 315–326.
[35] A.N. Shebani, A.J. van Reenen, M. Meincken, The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species, Thermochim. Acta 471 (1) (2008) 43–50.
[36] J.E. White, W.J. Catallo, B.L. Legendre, Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, J. Anal. Appl. Pyrol. 91 (1) (2011) 1–33.
[37] E. Părpăriţă, et al., Pyrolysis behaviors of various biomasses, Polym. Degrad. Stab. 100 (2014) 1–9.
[38] M. Brebu, et al., Thermal and catalytic degradation of grape seeds/polyethylene waste mixture, Cellul. Chem. Technol. 48 (2014) 665–674.
[39] A.O. Oyedun, et al., Mixed-waste pyrolysis of biomass and plastics waste - A modelling approach to reduce energy usage, Energy 75 (2014) 127–135.
[40] A. Faisal, D.W.M.A. Wan, J.N. S, Pyrolysis of mixtures of palm shell and polystyrene: An optional method to produce a high-grade of pyrolysis oil, Environ. Prog. Sustainable Energy 33 (3) (2014) 1026–1033.
[41] G. Özsin, A.E. Pütün, Insights into pyrolysis and co-pyrolysis of biomass and polystyrene: Thermochemical behaviors, kinetics and evolved gas analysis, Energy Convers. Manage. 149 (2017) 675–685.
[42] R. Miandad, et al., Influence of temperature and reaction time on the conversion of polystyrene waste to pyrolysis liquid oil, Waste Manage. 58 (2016) 250–259.
[43] I.I. Ahmed, A.K. Gupta, Hydrogen production from polystyrene pyrolysis and gasification: Characteristics and kinetics, Int. J. Hydrogen Energy 34 (15) (2009) 6253–6264.
[44] G. Perkins, T. Bhaskar, M. Konarova, Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass, Renew. Sustain. Energy Rev. 90 (2018) 292–315.
[45] L. Yue, et al., Impacts of hydrogen to carbon ratio (H/C) on fundamental properties and supercritical cracking performance of hydrocarbon fuels, Chem. Eng. J. 283 (2016) 1216–1223.
[46] D.V. Suriapparao, et al., Microwave assisted co-pyrolysis of biomasses with polypropylene and polystyrene for high quality bio-oil production, Fuel Process. Technol. 175 (2018) 64–75.
[47] M. Artetxe, et al., Styrene recovery from polystyrene by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor, Waste Manage. 45 (2015) 126–133.
[48] H. Zhang, et al., Catalytic Co-pyrolysis of biomass and different plastics (polyethylene, polypropylene, and polystyrene) to improve hydrocarbon yield in a fluidized-bed reactor, Energy Fuels 28 (3) (2014) 1940–1947.
[49] F. Pinto, M. Miranda, P. Costa, Production of liquid hydrocarbons from rice crop wastes mixtures by co-pyrolysis and co-hydropyrolysis, Fuel 174 (2016) 153–163.
[50] D. Olmos, E.V. Martin, J. Gonzalez-Benito, New molecular-scale information on polystyrene dynamics in PS and PS-BaTiO3 composites from FTIR spectroscopy, PCCP 16 (44) (2014) 24339–24349.
[51] C. Guangming, et al., FTIR spectra, thermal properties, and dispersibility of a polystyrene/montmorillonite nanocomposite, Macromol. Chem. Phys. 202 (7) (2001) 1189–1193.

[52] A. Corma, M. Renz, C. Schaverien, Coupling fatty acids by ketonic decarboxylation using solid catalysts for the direct production of diesel, lubricants, and chemicals, ChemSusChem 1 (8–9) (2008) 739–741.
[53] F.X. Collard, J. Blin, A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, Renew. Sustain. Energy Rev. 38 (2014) 594–608.
[54] A. Effendi, H. Gerhauser, A.V. Bridgwater, Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: a review, Renew. Sustain. Energy Rev. 12 (8) (2008) 2092–2116.
[55] C. Amen-Chen, H. Pakdel, C. Roy, Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review, Bioresour. Technol. 79 (3) (2001) 277–299.
[56] X. Zhang, et al., Enhancement of jet fuel range alkanes from co-feeding of lignocellulosic biomass with plastics via tandem catalytic conversions, Appl. Energy 173 (2016) 418–430.
[57] A. Oasmaa, D. Meier, Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test, J. Anal. Appl. Pyrol. 73 (2) (2005) 323–334.
[58] J.D. Martínez, et al., Performance and emissions of an automotive diesel engine using a tire pyrolysis liquid blend, Fuel 115 (2014) 490–499.

Drop-in biofuels from the co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene

O. Sanahuja-Parejo, A.Veses, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García

Supplementary information

TABLES

Table S1. Product yields (liquid -organic and aqueous phases-, solid and gas) in wt% after conventional pyrolysis of GSs.

Yields (wt%)	Liquid			Solid	Gas[1]	Total
	Total	Org.	Aq.			
Conventional pyrolysis of GS	37	59	41	34	25	96
	40	59	40	33	24	97
	40	63	38	34	24	97
	39	61	38	34	24	97
	38	64	38	33	23	95
Average	39	61	39	33	24	96
Standard deviation	1.2	2.2	1.6	0.2	0.9	0.9
% RSD	3.0	3.6	3.6	0.8	3.7	1.0

[1] Calculated by balance from gas chromatography analysis.

Table S2. Product yields (liquid -organic and aqueous phases-, solid and gas) in wt% after conventional pyrolysis of PS.

Yields (wt%)	Liquid			Solid	Gas[1]	Total
	Total	Org.	Aq.			
Conventional pyrolysis of PS	83	100	0.0	1.0	14	98
	83	100	0.0	1.0	15	98
	80	100	0.0	1.0	14	95
	81	100	0.0	0.9	14	96
	81	100	0.0	1.0	15	97
Average	81	100	0.0	1.0	14	97
Standard deviation	1.2	0.0	0.0	0.0	0.5	1.4
% RSD	1.4	0.0	---	4.5	3.3	1.4

[1] Calculated by balance from gas chromatography analysis.

Table S3. Individual compounds of the bio-oil obtained from conventional pyrolysis of GSs detected by GC/MS.

Grape seeds	
Retention time (min)	**Compound**
8.079	9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester
12.73	6,9,12-Octadecatrienoic acid, phenylmethyl ester, (Z,Z,Z)-
18.238	6,9,12-Octadecatrienoic acid, phenylmethyl ester, (Z,Z,Z)-
21.865	Carbamic acid, phenyl ester
22.234	E,E-,1,9,17-Docasatriene
24.128	8,11,14-Eicosatrienoic acid, (Z,Z,Z)-
25.061	N.alpha,N-omega, Di-cbz-L-arginine
25.279	10,12-Octadecadiynoic acid
25.927	p-CRESOL
26.539	Phenol, 2-methoxy- or guaiacol
28.937	5H-Inden-5-one,1,2,3,6,7,7a-hexahydro-7a-methyl-
29.306	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid,phenylmethyl ester, (all-Z)-
29.629	Bicyclo(3.1.1)hept-2-ene-2-ethanol,6,6-dimethyl-
30.151	1,3-Benzenediol, 4-ethyl-
30.216	9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-
30.582	CREOSOL
31.602	Ethanol,2-(9,12-octadecadienyloxy)-,(Z,Z)-
33.689	Phenol, 4-ethyl,2-methoxy-
33.913	9-Hexadecenoic acid
34.171	9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester
34.715	2,4-Bis(indol-3-ylmethyleneamino)toluene
35.101	3,5-Heptadienal,2-ethylidene-6-methyl-
36.481	Acetic acid,7-hydroxy-1,3,4,5,6,7-hexahydro-2H-naphthalen-4a-ylmethyl ester
36.784	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
37.31	9-Hexadecenoic acid
37.543	9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester
39.673	Phenol, 2-methoxy-5-(1-propenyl)-,(E)-
40.31	8,11,14-Eicosatrienoic acid, (Z,Z,Z)-
40.514	cis-Vaccenic acid
40.734	Tetradecane,2,6,10-trimethyl-
41.175	2H-Indeno(1,2-b)furan-2-one,3,3a,4,5,6,7,8,8b-octahydro-8,8-dimethyl-
43.552	9-Hexadecenoic acid
43.748	9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester
45.841	7-Heptadecyne,1-chloro-
46.024	9-Hexadecenoic acid
46.152	9,17-Octadecadienal, (Z)-
46.415	3H-Cyclodeca(b)furan-2-one,4,9-dihydroxy-6-methyl-3,10-dimethylene-3a,4,7,8,9,10,11,11a-octahydro-
46.583	Tetradecane,2,6,10-trimethyl-
48.268	Ethanol,2-(9,12-octadecadienyloxy)-,(Z,Z)-
49.274	9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester

51.638	2-(4-Nitrobutyryl)-cyclopentanone
52.022	Octadecanal,2-Bromo-
54.155	Hexadecanoic acid, ethyl ester
58.093	Linoleic acid, ethyl ester
58.211	9-Octadecenoic acid (Z), 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester
58.729	Hexadecanoic acid, ethyl ester
59.925	9,12,15-Octadecatrienoic acid,2,3-dihydroxypropyl ester, (Z,Z,Z)-
60.042	E,E,Z-1,3,12-Nonadecatriene-5,14-diol
60.216	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-
60.539	Oxiraneoctanoic acid,3-ocyl-, cis-
62.895	Hexanedioic acid, dioctyl ester
63.661	7,10,13-Eicosatrienoic acid, methyl ester
64.978	tert-Hexadecanethiol
78.844	Cholesta,8,24-dien-3-ol,4-methyl-,(3.beta., 4.alpha.)-

Table S4. Individual compounds of the bio-oil obtained from conventional pyrolysis of PS detected by GC/MS.

Polystyrene	
Retention time (min)	**Compound Name**
8.901	Benzene
12.517	Toluene
16.604	Ethylbenzene
18.014	Styrene
21.952	.alpha.- Methylstyrene
41.766	Stilbene
42.025	Bibenzyl
42.883	Benzene,1,1´,(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis-
45.903	Benzene,1,1´-(1,3-propanediyl)bis-
46.434	1,1-Diphenylcyclopropane
47.734	Benzene, ethenyl-, dimer
47.873	Bis-(2-methylbenzyl)-methylenisonitryl-
48.245	1,2-Diphenylcyclopropane
48.633	Benzene, 1,1´-(1-butene,1,4-diyl)bis-, (Z)-
49.263	Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-1-phenyl-
49.459	2,3-Diazabicyclo(2.2.1)hept-2-ene,1,4-diphenyl-
49.911	Benzene,1,1´-(1,3-butadienylidene)bis-
50.572	Benzene,1,1´-(1-butene,1,4-diyl)bis-, (Z)-
50.646	Benzene,1,1´-(1,3-butadienylidene)bis-
52.244	2,5-Diphenyl,1,5-hexadiene
53.284	Benzene,(1-ethyl-2-propenyl)-
53.36	Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-
54.297	2,3-Diazabicyclo(2.2.1)hept-2-ene,1,4-diphenyl-
54.579	Benzene,1,1´-(1-methyl-2-butynylidene)bis-

54.803	1-(4-Methylphenyl)-4-phenylbuta-1,3-diene
55.267	1-Phenyl-1-heptyne
57.346	Benzene,1,1´,1´´-(1-ethanyl-2-ylidene)tris-
58.424	9-Phenyl-5H-benzocycloheptene
61.481	Benzenemethanamine, N-hydroxy-N-(phenylmethyl)-
61.87	Benzene,1,1,1,1,-(1,2,3,4-butanetetrayl)tetrakis
62.148	Heptane,1,1-diphenyl-
64.591	Styrene trimer
66.648	Benzeneacetaldehyde, alpha. -2-propenyl-
66.76	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, trans-
67.95	Benzene,1,1´-(2-butene,1,4-diyl)bis-
69.923	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, trans-
71.067	Benzene,(3-(diphenyl-methylene)cyclopentyl)-
74.761	1,1´3´1´´-Terphenyl, 5´-phenyl-
79.297	Benzene,1,1´-(3-(2-phenylethylidene)-1,5-pentanedyil)-bis
79.742	Benzene,1,1´-(3-(2-phenylethylidene)-1,5-pentanedyil)-bis

Table S5. Individual compounds of the bio-oil obtained from co-pyrolysis of GSs and PS detected by GC/MS.

Retention time (min	**Compound Name**	**GSs/PS (wt%)**			
		95/5	**90/10**	**80/20**	**60/40**
8.901	Benzene	x	x	x	x
12.574	Toluene	x	x	x	x
16.676	Ethylbenzene	x	x	x	x
17.969	Styrene,cyclooctatetraene	x	x	x	x
22.03	.alpha.- Methylstyrene	x	x	x	x
25.232	Benzene,2-butenyl-	x	x	x	x
26.422	Phenol,2-methoxy-	x	x	x	x
28.601	Benzene, (1-ethyl-2-propenyl)-	x	x	x	x
30.461	Creosol	x	x	x	x
33.573	Phenol,4-ethyl-2-methoxy-	x	x	x	x
39.303	Diphenylmethane		x	x	x
42.092	Bibenzyl	x	x	x	x
42.955	Benzene,1,1,(1-methyl-1,2-ethanediyl)-bis	x	x	x	x
45.94	Benzene,1,1´-(1,3-propanediyl)bis	x	x	x	x
46.508	Benzene,1,1´-(3-methyl-1-propene-1,3-diyl)bis-	x	x	x	x
47.753	Benzene, ethenyl-, dimer	x	x	x	x
47.949	Bis-(2-methylbenzyl)-methylenisonitryl-	x	x	x	x
48.322	1,2-Diphenylcyclopropane	x	x	x	x
49.973	Benzene,1,1´-(3-methyl-1-propene-1,3-diyil)bis-		x	x	x
50.661	Benzene,1,1´-(1-butene,1,4-diyl)bis, (Z)	x	x	x	x
50.717	Benzene,1,1´-(1,3-butadienylidene)bis-		x	x	x
52.33	2,5-Diphenyl,1,5-hexadiene	x	x	x	x
54.04	Hexadecanoic acid, ethyl ester	x	x	x	x

55.343	1,5-Diphenyl,1,5-hexadiene	x	x	x	x
57.983	Linoleic acid, ethyl ester	x	x	x	x
58.105	Oleic acid	x	x	x	x
58.619	Hexadecanoic acid, ethyl ester	x	x	x	
59.824	9,12,15-Octadecatrienoic acid,2,3-dihydroxypropyl ester, (Z,Z,Z)-	x	x	x	
61.521	3-(Benzylthio)acrilic acid, methyl ester	x	x	x	x
64.658	Styrene, trimer-	x	x	x	x
66.815	Thiocarbamic acid, N,N´-dimethyl-S-1,3-diphenyl,2-butenyl ester	x	x	x	x
68.1	Benzene,1,1´-(2-butene,1,4-diyl)bis-	x	x	x	x
69.999	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, trans-	x	x	x	x
74.832	1,1´,3´,1´´ -Terphenyl,5´-phenyl-		x		x
22.546	Decane		x	x	
26.687	Undecane		x	x	
30.553	Dodecane		x	x	x
34.066	Tridecane	x	x	x	x
37.444	Tetradecane	x	x	x	x
40.614	Pentadecane	x	x	x	x
43.633	Hexadecane	x	x	x	x
46.48	Heptadecane	x	x	x	x
49.174	Octadecane		x	x	
51.73	Nonadecane		x	x	
54.176	Eicosane		x	x	
56.863	Heneicosane		x		
58.724	Docosane	x	x	x	x
60.862	Tricosane	x	x	x	x
62.91	Tetracosane	x	x	x	x
64.867	Pentacosane	x	x	x	x
66.764	Hexacosane	x	x	x	x
68.574	Heptacosane	x	x	x	x
70.399	Octacosane	x	x	x	x
72.405	Nonacosane	x	x	x	x
74.678	Triacontane	x	x	x	x
77.302	Hentriacontane	x	x		x

FIGURES

Figure **S1**. Example of two-phase distribution after the co-pyrolysis of GSs and PS using a initial GSs-to-PS ratio of 80:20 (wt%/wt%). Top layer: Organic phase; down layer: Aqueous phase.

PUBLICACIÓN 2

ARTICLE IN PRESS

Catalysis Today xxx (xxxx) xxx

Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

From laboratory scale to pilot plant: Evaluation of the catalytic co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene wastes with CaO

A. Veses *, O. Sanahuja-Parejo, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García

Instituto De Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Co-pyrolysis
Drop-in fuels
Lignocellulosic biomass
Grape seeds
Polystyrene
Calcium oxide

ABSTRACT

The catalytic co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene was successfully scaled-up from thermogravimetric analysis to an auger reactor pilot plant. Agricultural residues were co-pyrolyzed with waste polystyrene plastics (up to 20 wt%) using calcium oxide as the catalyst. Particularly, an upgraded organic fraction was produced where synergetic positive effects were observed due to both the presence of plastics and of the CaO catalyst. These effects were mainly reflected in the production of a more deoxygenated and practically dehydrated organic fraction, rich in aromatic compounds and with a remarkable heating value. The synergetic positive effect of these materials is mainly attached to the promotion of the H_2 transfer reactions resulting from the scission of polystyrene radicals, and from the decarboxylation and dehydration effects associated with CaO. Moreover, a non-condensable H_2-rich gas stream with remarkably low CO_2 concentration, proved potentially valuable not only for use in further energetic applications but also as a potential source of synthetic fuels. The great potential of this process in the production of bio-products was, thus, demonstrated in a representative scale.

1. Introduction

Lignocellulosic biomass is a renewable, low cost and globally available energy source [1]. Particularly, a great portion of this production consists of agricultural residues [2]. The use of these residues for energy purposes, especially for the production of bio-fuels, is considered to be an important strategy in mitigating adverse environmental issues and in developing rural economies [3]. Grape seeds (GS), are especially considered a potential source of energy [4], representing up to 15–20% of the solid residues obtained from the wine industry [5]. GS are mostly burnt as fuel [6] and used in other minor applications [7,8]. However, the demand for wine and its production is very high [9], resulting in a considerable portion of GS ending up in landfills. Therefore, the potential energy content of this renewable residue [4,10] and the application of energetic valorisation processes, such as pyrolysis, to produce advanced bio-fuels, offer an attractive alternative [11,12].

Pyrolysis processes generate three main products: A valuable liquid fraction (bio-oil) that could be used as a fuel or be further processed to obtain value-added chemicals; a gas fraction, consisting mainly of a mixture of CO, CO_2, H_2, CH_4 and light C_xH_y, that could be used to support the energy requirements of the process itself [13–15]; and finally, a solid carbon residue (char) that could be used as an energy source due to its relatively high heating value (27−29 MJ/kg). In addition to this, due to its inherent properties (porosity, specific surface area, pore structure), the char produced from the pyrolysis of agricultural or forestry waste, could be considered a great, available, cost-effective source of activated carbon [5,16]. Hence, the application of these bio-based fuels could possibly tackle several sustainability issues: the substantial reduction of the greenhouse gas footprint, the abundant use of non-food feedstocks and the production of infrastructure-compatible petroleum-equivalent drop-in fuels.

Although a potential bio-oil can be obtained from the conventional pyrolysis of GS [6,11,17], their properties must be further upgraded in order to complement the commercial fuels currently available in the energy market. In this sense, upgrading cost-effective methods, such as the use of low-cost catalysts in the co-pyrolysis processes of lignocellulosic biomass and waste polymers, presents an attractive option. Indeed, several authors have demonstrated the potential of this process in different studies that have been reviewed in recent publications [18,19], where the strategy is widely-agreed to be a simple and cost-effective approach for the production of high-quality bio-oils. As expected, the selection of waste polymer and the catalyst play a key role in the process in order to be considered a cost-effective method. Particularly, the use of preferably widely available low-cost and low-toxic catalysts such as

* Corresponding autor.
E-mail address: a.veses@icb.csic.es (A. Veses).

https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.054
Received 14 November 2019; Received in revised form 27 March 2020; Accepted 25 April 2020
Available online 1 May 2020
0920-5861/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

metal oxides (MgO and/or CaO) has proved to be a cost-effective strategy for this purpose [20–26]. However, most of the studies currently being carried out are conducted primarily in micro or lab-scale reactors using biomass with pure plastics in order to produce aromatics. Therefore, although promising results have been obtained, a further scale-up of this process is necessary in the short-term. In this sense, we have recently demonstrated the huge potential of the co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene in a lab-scale fixed-bed reactor for the production of drop-in fuels [12]. Additionally, several authors have also proposed that a mixture of laboratory-scale agricultural residues and PS could be an interesting route to the production of upgraded bio-oils [27–29].

The use of catalysts in this process is mainly limited to HZSM-5 and metal-loaded HZSM-5 zeolites [30,31]. The application of these catalysts promotes the production of valuable aromatic compounds, although high amounts of PS are usually added to the process (50% or higher). However, the catalyst preparation process and the regeneration and lifetime of catalysts due to coke formation still make it difficult to consider this process a cost-effective alternative. Interestingly, other authors have studied dual HZSM-5 and MgO/CaO catalysts in the co-pyrolysis of biomass and PS [24]. These catalysts were also found to promote the formation of aromatic compounds where the initial conversion of heavier compounds to lighter ones was attributed to CaO/MgO, which were then further aromatized by HZSM-5. However, higher amounts of PS were studied (50 wt%) and no further information regarding the lifetime of these catalysts was included. In this sense, we have also demonstrated at laboratory-scale that the use of low-cost CaO in the co-pyrolysis processes is a cost-effective strategy in producing upgraded bio-oils using a relatively simple and cost-effective one-step process. For this reason, the scale-up of this catalytic combination at TRL-5 (technology validated in relevant environment) could offer a real alternative to, or complement, fossil-derived fuels. To the best of our knowledge, there is not a single study focused on the scale-up at TRL-5 or higher of the catalytic co-pyrolysis of GS and PS using CaO as a catalyst.

The aim of this study is, therefore, to demonstrate the potential of the catalytic co-pyrolysis of GS and waste PS to produce upgraded bio-oils in a relevant environment (TRL-5). The experimental tests have been conducted in an auger reactor pilot plant that operates at atmospheric pressure. Different GS and waste PS mixtures (up to 20 wt% of PS) were tested as feedstock. CaO was selected as a low-cost commercial catalyst. Prior to pilot tests, several thermogravimetric tests were carried out to study the effects of CaO on the pyrolysis of the feedstocks.

2. Materials and methods

2.1. Biomass, polystyrene and CaO

Lignocellulosic biomass, such as GS waste and PS waste (Acteco Productos y Servicios S.L.) obtained from food packaging, were used in this study. Detailed information regarding both feedstocks can be found in previous reports [12], but has also been included in the supporting information (Table S1). It is worth mentioning that particle size of both feedstocks were quite similar, around 3−4 mm (an image of both feedstocks can be seen in Fig. S1). It should be pointed out that, in order to reduce moisture levels to lower than 2 wt%, the GS samples were dried at 105 °C by following standard drying methods. It should be also commented that GS composition was estimated from thermogravimetric analysis at pyrolysis conditions. Thus, a representative amount of the sample was heated at 20 °C/min from room temperature up to 700 °C under a N_2 atmosphere. The results revealed that GS presented a remarkable extractives composition (24%), as other authors have stated before [32–35]. The composition is also in line with that found by others authors showing a remarkable lignin content (43.4%) followed by lower amounts of hemicellulose (25.9%) and cellulose (6.7%). Interestingly, this composition, differs from other lignocellulosic biomasses such as forestry residues or grass [36].

CaO was obtained from the calcination of limestone at 900 °C. The particle size distribution was in the range of 300–600 µm. X-ray diffraction (XRD), N_2-physisorption, mercury porosimetry, temperature-programmed desorption of ammonia (NH_3-TPD), temperature-programmed desorption of carbon dioxide (CO_2-TPD), and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) were carried out following different methods [20,37,38], also included in the supporting information.

2.2. TGA experiments

Thermogravimetric analyses were performed in a Netzsch Libra F1 Thermobalance. All the tests featured in this study were run at a constant nitrogen flow of 50 mL N/min in a reactor with a 13 mm internal diameter. The sensitivity of this apparatus was 0.1 µg. The samples were dried, crushed and sieved to a particle size of less than 250 µm prior to the experiments, and were then placed in an alumina crucible forming a small fixed-bed with an initial mass of approximately 10 mg. Experiments using GS, PS and their mixtures without (GS/PS (80/20 wt%)) and with catalyst (CaO/GS/PS (50/40/10 wt%)) were performed at 20 °C/min (standard heating rate use in kinetic studies), reaching a final temperature of 700 °C.

The fraction of mass remaining (x) was calculated according to Eq. (1):

$$x = \frac{M(t)}{M_0} \tag{1}$$

where M_0 is the initial sample weight at 150 °C and M(t) is the sample weight at any given time.

2.3. Auger reactor plant

The experiments at TRL-5 were carried out in a pilot plant equipped with an auger reactor operating at atmospheric pressure. N_2 was used as an inert carrier gas. A simplified flowchart depicting this pilot plant process is shown in Fig. 1. This plant is able to process up to approximately 20 kg/h of GS or PS. The feeding system consists of two independent stirred hoppers to avoid the formation of voids, each with an approximate capacity of 25 kg of GS or PS. One hopper is used to feed the GS and PS mixture and the other one is used to feed the catalyst.

The reactor is surrounded by three independent electrical resistances that provide the energy required for the pyrolysis process to take place. The converted product continuously leaves the reactor through gravity at the end of the reactor. The pyrolytic gas produced within the reactor is cooled in a shell and tube condenser. Before flaring the gas, several samples are taken and analyzed by gas chromatography. The pilot plant also features a control and acquisition system to monitor pressure via four pressure transducers and temperature via 10 thermocouples found in different locations.

2.4. Product profiles

Standard methods were used for an in-depth analysis of the organic liquid phase to determine the physicochemical properties (ultimate analysis, heating value, pH, water content, density and viscosity), and a qualitative analysis of the chemical composition was carried out by GC/MS. Solid fraction (char) was determined by measuring its calorific value and non-condensable gases were identified through gas chromatography. Detailed information regarding these product profiles can be found in various documents recently published by our research group [12,15,39] as well as in the supporting information.

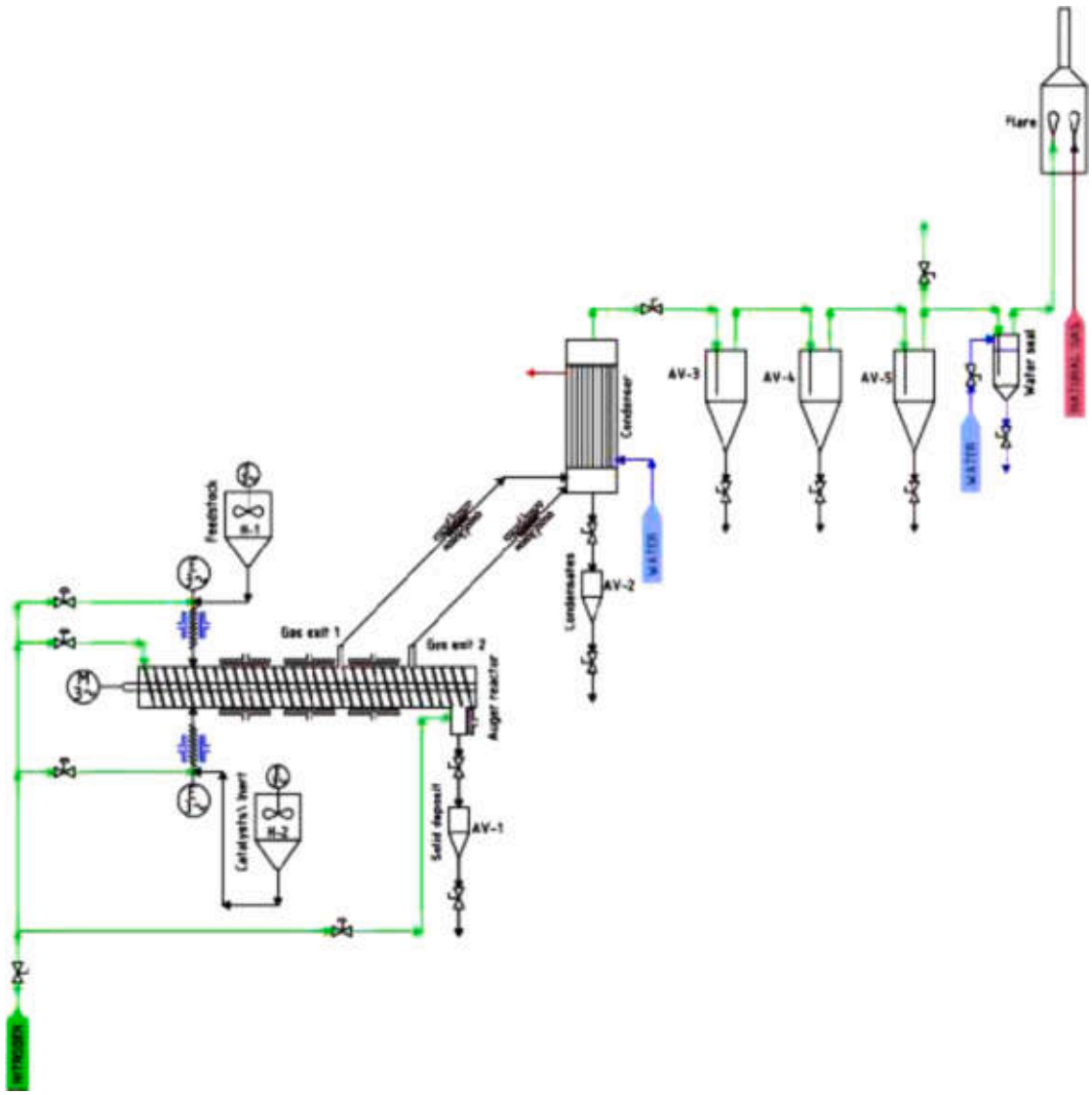

Fig. 1. Simplified process flowchart of the pilot plant used for catalytic co-pyrolysis experiments.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of catalysts

The CaO purity and crystallinity was verified by XRD as can be seen in Fig. 2. The characteristic diffraction peaks of calcium oxide, that corresponds with the peaks located at 2θ 33°, 38°, 53°, 63° and 68°, can be observed. The diffraction patterns also showed a minimum diffraction peak related to $Ca(OH)_2$, which could be associated with the fact that water was absorbed from the environment during handling [40].

The elemental composition of the CaO determined by ICP-OES was summarized in Table 1. The main element found was Ca (95.1%), that corroborate a high purity of the catalyst. It should be also stated that other elements found in the catalysts were identified (Mg, Al, Fe, K, S and Si) but in quantities lower than 1.0 wt%. Table 1 also confirms the low specific surface area of the CaO and an average pore diameter (520 nm), which indicated a macroporous structure. The values of the acidity and basicity of the CaO were also summarized in Table 1. The low acidity value found (0.2 μmol NH_3/g) was in line with the marginal acidity also observed by other researchers using similar catalysts [20]. Regarding its total basicity value (0.04 mmol CO_2/g), this value, lower than other commercial CaO, could be related to its low specific surface area [20,41]. For more information, TPD-CO_2 and TPD-NH_3 profiles were included in the supporting information (Figs S2 and S3).

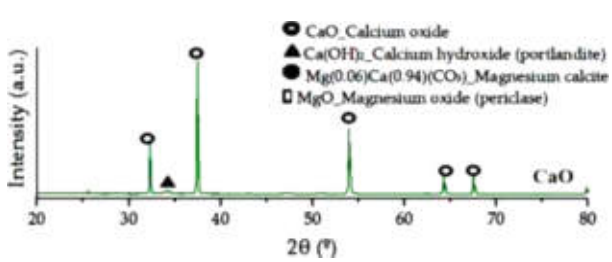

Fig. 2. XRD patterns of the CaO.

3.2. Thermal analysis of GS/PS blends with CaO

Five thermogravimetric tests were conducted in order to analyze the influence of CaO on the pyrolysis of the feedstocks. Fig. 3. A shows the comparison between experimental and calculated rate of mass loss curves for a GS/PS (80/20 wt%/wt%) blend, that mainly takes place from 200 °C to 550 °C. The calculated results obtained for this mixture by applying the rule of mixtures with the additive behaviour of single solids present different trends depending on the temperature when

Table 1
ICP-OES, structural characterization (BET and D_p determined by N_2 adsorption and porosity determined by Hg porosimetry) and the amount of CO_2 and NH_3 desorbed from the TPD-CO_2 and TPD-NH_3 profiles.

ICP-OES						Structural characterization			TPD-NH_3	TPD-CO_2
CaO (wt %)	MgO (wt %)	Al_2O_3 (wt %)	Fe_2O_3 (wt %)	K_2O (wt %)	SiO_2 (wt %)	BET (m^2/g)	D_p (nm)	Porosity (%)	μmolNH_3/g (T Peak (°C))	mmolCO_2/g (T Peak (°C))
95.1	0.86	0.14	0.29	0.02	0.51	< 2	520	50	0.2 (630)	0.04 (550)

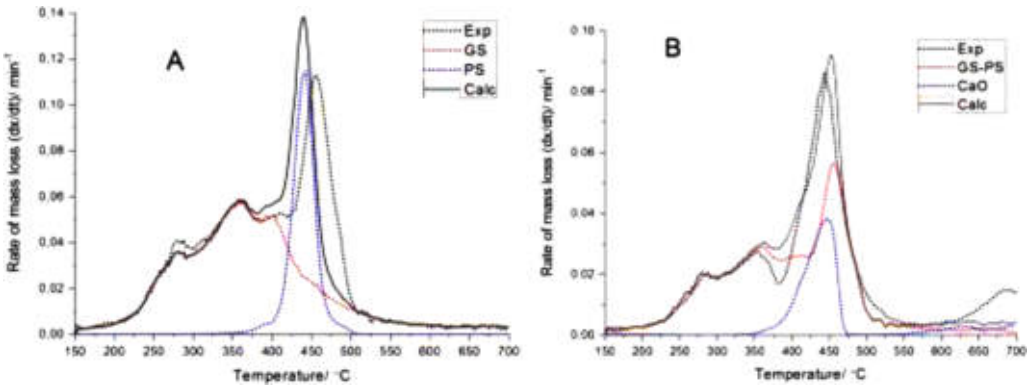

Fig. 3. (A) Experimental and calculated rate of mass loss curves of mixtures of GS and PS with a ratio 80/20 wt%/wt% at 20 °C/min. (B) Experimental and calculated rate of mass loss curves of mixtures of CaO, biomass and polymers with a ratio GS/PS of 80/20 wt%/wt% and a mixture to CaO ratio of 1 at 20 °C/min.

compared to the experimental results. Theoretically calculated data is highly comparable to that obtained experimentally up to 350 °C and the presence of the polymer in the mixture did not significantly change the GS decomposition curve. However, at temperatures between 380 °C and 500 °C, the experimental rate of mass loss was lower and shifted towards higher temperatures than the theoretically-calculated rate. In a previous study [12], it was concluded that the pyrolysis of the GS/PS mixture at temperatures up to 380 °C could be attributed primarily to the devolatilization of GS with a first decomposition peak related to the decomposition of extractives, and a second peak and its shoulder attributed to hemicellulose and cellulose decomposition. Between 380 °C and 500 °C, the pyrolysis of GS/PS mixture could be mainly attributed to the contribution of the devolatilization of PS. Therefore, the reduction and shift of the rate of mass loss observed can be assigned to interactions between the less reactive part of the GS sample and the devolatilization of the whole PS sample. These results are in accordance with previous conclusions reported by Jakab et al. [42] and Navarro et al. [43] where an interaction was reported between biomass components and PS. The PS thermal decomposition takes place via a depolymerisation mechanism with the release of both a high yield of monomers and small amounts of styrene oligomers, formed by radical transfer and its subsequent b-scission [12]. This thermal decomposition of PS seems to be hindered by the presence of solid char resulting from the biomass devolatilization process [42].

Fig. 3B presents the effect of CaO on the rate of mass loss for a GS/PS mixture. A mixture of 80GS/20PS wt%/wt% and a ratio feedstock to catalysts of 1 was selected. A main step of devolatilization of the organic samples from 200 °C to 550 °C and a secondary weight loss at temperatures higher than 600 °C are observed. The experimental curve of the three-component mixture differs from the curve of the mixture calculated by applying the rule of mixtures assuming an additive behaviour of the GS/PS blend with CaO. In this calculation, the effect of GS char hindering the decomposition of PS is not observed. However, two main differences at temperatures from 350 °C to 400 °C and at temperatures higher than 600 °C can be observed between calculated and experimental patterns. The differences in the low temperature range, when the decomposition of GS is mainly taking place, can be explained by the hydration and carbonation of CaO with the H_2O and CO_2 generated in the pyrolysis of GS [44]. Hence, the mass reduction is delayed when compared to the non-catalytic GS/PS pyrolysis experiment. On the other hand, the experimental rate of mass loss peak observed at temperatures higher than 600 °C can be directly related to the calcination step of $CaCO_3$ that decomposes to CaO and CO_2, leading to a rapid weight decrease and the appearance of a rate of mass loss peak.

3.3. Auger reactor

3.3.1. Product distribution

Catalytic co-pyrolysis of GS and PS was carried out in an auger reactor pilot plant using different mixtures, adding 10 and 20 wt% of PS. A feedstock to CaO ratio of 2 was selected based on the maximum degree of deoxygenation reached in the organic fraction, since higher amounts of catalysts (feedstock to CaO ratio < 2) led to operational problems as a result of tar formation and lower values produced poorer deoxygenation rates. This behaviour was in line with previous experiments carried out with this kind of catalyst and reactor during forest biomass catalytic pyrolysis, where lower bio-oil yields due to the promotion of undesirable secondary reactions were observed when higher amounts of CaO were used [15]. In addition, lower amounts of CaO (feedstock to CaO ratio > 2) were found to be less active in order to improve the quality of the bio-oil. Thus, feedstock to CaO of 2 was selected as the optimum ratio to carry out the catalytic experiments. As reference, a conventional pyrolysis process of solely GS and PS was also conducted and non-catalytic co-pyrolysis tests were also carried out. Table 2, shows the solid, gas and liquid yields distribution after the process. It is worth mentioning that a reasonable experimental error of lower than 5.0% was experienced in all cases. Thus, since similar product yields were obtained in the repeated experiments and these deviations do not affect the discussion, deviation values were not included in the reported data for the sake of clarity. Therefore, it can be observed that it is possible to obtain a remarkable 42.5 wt% of a liquid fraction when GS are processed. This result is slightly higher (approximately 10% higher) when comparing the same feedstock treated in a fixed-bed reactor at lab-scale [11,12]. On the other hand, higher liquid yields, up to 93.8 wt% were achieved after PS pyrolysis. Interestingly, this reactor configuration again allowed higher yields (approximately 15% higher) than working in a fixed-bed reactor

Table 2
Product yields in wt% and liquid phase distribution after Auger reactor experiments.

Experiment	Yields (wt%)							Phase distribution (wt%)	
		Solid			Liquid			Aqueous	Organic
	Gas	Char	CO_2	Coke	Org. phase	Aq. phase	Total		
GS	23.2	31.2	0.0	0.00	16.0	26.5	96.9	62.3	37.7
PS	2.50	0.00	0.0	0.00	93.8	0.00	96.3	0.00	100
GS : CaO	17.5	33.9	2.4	0.07	13.7	29.4	97.0	68.1	31.9
PS: CaO	2.4	0.0	0.0	0.01	92.9	0.00	95.3	0.00	100
GS/PS(90/10)	25.1	30.0	0.0	0.00	24.3	19.9	99.5	45.1	54.9
GS/PS(80/20)	22.9	25.2	0.00	0.00	36.1	15.2	99.4	29.7	70.3
GS/PS(90/10):CaO	16.0	32.4	3.0	0.05	21.9	22.5	95.8	50.6	49.4
GS/PS(80/20):CaO	16.3	29.8	2.6	0.33	27.1	18.9	95.2	41.2	58.8

Calculated through balance from gas chromatography analysis.

with the same feedstock [12]. As a result, the fact of using temperatures already considered optimum to enhance liquid after PS pyrolysis [29] and the use of this type of reactor seem to favour the production of greater amounts of liquid fuel.

As could be expected, and as other authors have evidenced at lower scales [11,28,45–47], liquid yields were higher when PS was incorporated into the feeding. In particular, when 20 wt% of PS was added, liquid yield was 51.3 wt%. Accordingly, char yields were lower and non-condensable gas production remained within the same range (see Table 2).

Table 2 also shows that the addition of CaO to the pyrolysis of GS or PS barely affected the product yield distribution. Indeed, only a marginal difference was found for the catalytic pyrolysis of GS, where liquid yield was slightly higher than that obtained for conventional pyrolysis. However, the GS catalytic pyrolysis experiment entailed lower organic fraction yield. This is not a surprising result as other authors have already confirmed this effect on product yields after CaO incorporation [48,49]. It should be remarked that the objective of any catalytic pyrolysis process should not only lie in maximizing the liquid yield but also in producing higher yields of a high-quality organic phase, also known as bio-oil. This phase, due to its properties and chemical composition, is the only one that is considered nowadays for use as a potential feedstock in the energy market.

As expected, the liquid fraction, after the GS pyrolysis, consisted of two layers, aqueous and organic [4,11]. The aqueous fraction was predominant in the GS pyrolytic bio-oil, reaching values up to 26.5 wt% and relatively low values of organic fraction (16 wt%). PS pyrolytic liquid, on the other hand, consisted of a fully organic fraction. Thus, as can be also observed in Table 2, the addition of PS generated a predominantly organic phase resulting in the increase of organic yields, especially at the highest PS percentage, reaching up to 36.1 wt%. As previously mentioned for the GS catalytic experiments with CaO, the organic fraction yield was also reduced under catalytic co-pyrolysis conditions, regardless the PS percentage [49]. Noticeably, these values (21.9 wt% and 27.1 wt% when 10 wt% and 20 wt% of PS were incorporated, respectively), were significantly higher in comparison with the conventional pyrolysis of GS (an increase of more than 23% and 40%, respectively). This result suggests that the dehydration effect due to the CaO is a key deoxygenation route using the auger reactor, due to the fact that auger reactors facilitate the contact between catalysts and feedstock [50,51]. To support this statement, several thermogravimetric experiments were carried out, thus checking the carbonation and dehydration capacity of the CaO. These thermograms, included in the supporting information (Fig. S4), showed several peaks. The peak corresponding to 400 °C, that is associated with the dehydration of calcium hydroxide [14], was significantly observed for all samples, confirming the hydration of the catalyst during the pyrolysis process.

On the other hand, regarding the solid and non-condensable fraction yields also summarized in Table 2, a remarkable char (31.2 wt%) and non-condensable gas fractions (21.2 wt%) from GS pyrolysis experiments can be observed. PS pyrolysis tests, however, produced a small gas fraction (2.5 wt%), whilst no solid residue remained. This product distribution could be considered an expected outcome, since practically all PS samples consisted of volatile matter and practically no fixed carbon was corroborated from proximate analysis (see Table S1, supporting information). As theoretically expected, char yields decreased as the amount of PS increased in non-catalytic experiments. This trend was similar for catalytic experiments. Although overall yield values of the solid fraction were higher, this weight also accounted for both CO_2 absorbed as carbonate ($CaCO_3$) and coke deposited on the CaO surface. The presence of these species was corroborated by TGA analysis as can be observed in Fig. S4 where the peak located in the range of 700−800 °C, that can be attributed to the decarbonation of limestone, was clearly evidenced for each experiment. Finally, non-condensable gas yields remained in approximately the same range after non-catalytic co-pyrolysis, decreasing down to nearly 16 wt% for both mixtures once catalysts were incorporated.

3.3.2. *Non-condensable gas distribution*

Detailed composition of the non-condensable gas fraction is shown in Table 3. Gas produced from lignocellulosic biomass pyrolysis is usually characterized by a CO and CO_2-rich gas stream [36,52]. GS tests following this trend showing CO_2 and CO as two of the main components in the gas stream (34.9 vol% and 16.0 vol%, respectively). In addition, H_2 and CH_4 concentrations were also found in notable amounts (15.6 vol % and 17.5 vol%, respectively) while C_2, C_3 and C_4 hydrocarbons were the minority components. This composition entailed an LHV of 24.1 MJ/N m^3. In addition, although these results were not shown for the sake of brevity, it must be pointed out that no sulphur components (COS, H_2S, CS_2, CH_4S) were detected in any of the analyzed chromatograms.

The non-condensable gas stream from the PS pyrolysis test was completely different since the main components were H_2 (33.7 vol%), CH_4 (19.0 vol%), C_2 (22.1 vol%) and C_3-C_4 (12.8 vol%) whilst low

Table 3
Gas composition in vol% after pyrolytic tests in the auger reactor.

Experiment	Gas composition (vol%)							LHV (MJ/N m^3)
	H_2	CO_2	CO	CH_4	C_2	C_3	C_4	
GS	15.6	34.9	16.0	17.5	9.5	3.8	2.6	24.1
PS	33.7	8.4	3.9	19.0	22.1	8.4	4.4	39.8
GS : CaO	31.0	9.4	15.0	23.3	5.3	5.5	3.3	32.6
PS: CaO	41.1	8.6	4.3	19.4	13.7	6.0	4.1	34.9
GS/PS(90/10)	16.0	35.2	15.9	17.5	9.3	3.7	2.3	23.5
GS/PS(80/20)	16.7	36.0	15.3	17.4	8.8	3.6	2.1	22.8
GS/PS(90/10):CaO	32.6	9.6	14.6	22.7	12.0	5.3	3.2	32.0
GS/PS(80/20):CaO	33.2	8.7	14.9	22.7	12.0	5.3	3.3	32.2

Table 4
Ultimatel analysis, H/C ratio, high heating value and water content of the organic layer.

Experiment	Properties							
	Ultimate analysis (wt%)					H/C	HHV (MJ/kg)	% H_2O (wt%)
	C	H	N	S	O (diff)			
GS	77.1	8.3	2.6	0.2	11.8	1.29	35.49	5.1
PS	91.1	8.1	0.8	0.1	0.0	1.07	42.0	<0.3
GS : CaO	75.9	8.1	2.9	0.4	12.7	1.28	34.7	3.8
PS: CaO	91.4	7.9	0.8	0.0	0.0	1.06	41.2	<0.3
GS/PS(90/10)	79.2	8.7	2.7	0.2	9.2	1.32	36.9	1.72
GS/PS(80/20)	87.8	8.5	2.0	0.2	1.6	1.16	40.4	1.04
GS/PS(90/10):CaO	86.2	8.6	2.7	0.3	2.2	1.20	40.0	0.79
GS/PS(80/20):CaO	88.6	8.5	1.8	0.1	1.0	1.15	40.9	0.74

amounts of CO and CO_2 were also identified (3.9 and 8.4 vol% respectively). For that, LHV of this stream was significantly higher reaching 39.8 MJ/N m^3.

It should be pointed out that the incorporation of low PS percentage to the feeding (10 wt%) barely affected the gas composition and, consequently, the LHV (see Table 3). However, we must also note the positive effect of CaO incorporation, which significantly reduced CO_2 production and increased both H_2 and CH_4. The CO_2 capture accounted by CaO, favours the H_2 production from the water gas shift and methane reforming reaction [15]. This trend was similar for both mixtures as can be seen in Table 5. This fact implied the production of a more environmentally friendly gas and at the same time, a more valuable product, with a remarkably higher H_2 concentration, and the potential to be used in energy applications as higher heating values of up to 32.2 MJ/m^3 were obtained.

3.3.3. Organic fraction properties

The organic fraction obtained following pyrolysis experiments was carefully separated using the centrifugation-decantation method. Then, several physico-chemical properties were experimentally determined. Table 4 summarizes the ultimate composition and the heating value of this fraction. Moreover, other properties such as pH and water content as well as physical properties including density and viscosity were also determined. First, we would like to point out the potential value of the organic fraction obtained from GS pyrolysis since a relatively low oxygen content was obtained (11.8 wt%) in comparison with conventional lignocellulosic biomass pyrolysis processes [53]. Indeed, the heating value of that fraction reached significant values of 35.5 MJ/kg, superior when compared to other lignocellulosic bio-oils [54]. On the other hand, the pyrolytic liquid obtained from PS was characterized by a high carbon content (92.6 wt%) with a negligible oxygen value. For this, the heating value of this fraction was 42.0 MJ/kg.

It is worth stressing that, although the addition of 10 wt% of PS barely evidenced a positive effect on the oxygen reduction (9.2 wt%), the addition of 20 wt% of PS further reduced the oxygen levels down to 1.6 wt%. In this latter case, the heating value can be increased up to 40.4 MJ/kg. The results were slightly better than those obtained in previous experiments in a fixed-bed reactor [12]. Therefore, auger reactors again demonstrate to be an efficient solution to enhance the radical interaction between feedstocks during pyrolysis processes, improving the de-oxygenation rate over the liquids products. In line with this, it is worth commenting that lower oxygen reduction levels have been previously reported using PS as a quality promoter at similar ratios, or even higher ones, by using other types of reactors [12,28,55]. Therefore, as previously stated, due to the low oxygen content found in the organic fraction obtained from GS pyrolysis when compared to other types of lignocellulosic biomass, the effect of adding up to 20 wt% seems to be sufficient to greatly reduce the oxygen content of the organic fraction.

No remarkable differences were observed in terms of the deoxygenation rate when CaO was added to the pyrolysis of sole GS or PS. Interestingly, a positive effect was currently observed for catalytic co-pyrolysis experiments, especially when 10 wt% of PS was added to the feedstock. Under this catalytic co-pyrolysis condition, a remarkable reduction of the oxygen level of 2.2 wt% was obtained. Thus, it is already possible to obtain a notable deoxygenated organic fraction by working with low quantities of waste PS in presence of CaO. Remarkably, the oxygen value can be further reduced (1.1 wt%) when PS was increased up to 20 wt%. This oxygen reduction is in line with the water content determined in the organic fractions. Water content for GS pyrolytic oil was 5.1 wt% while water content for the organic PS-derived oil can be considered negligible. As could be expected, these values decreased as the amount of PS increased in the feeding. However, this reduction was higher than that theoretically estimated, reaching values close to 1 wt% when 20 wt% of PS was added. The positive catalytic effect of CaO was again apparent since lower values were evidenced in the final organic fraction compared to the non-catalytic co-pyrolysis processes. This low water content, together with the significant low oxygen content, substantially enhanced the organic fraction quality, especially in terms of both energy value and stability. At this point, it is worth noting that the elemental composition of the aqueous phase was also determined (Table S3). The carbon content of this phase for GS and GS:CaO experiments was similar (5.7 and 5.4 wt%, respectively). These values were slightly lower as the amount of PS increased in the feeding (lower than 4 wt%). So, although the presence of different components in the aqueous phase of each sample cannot be ruled out, it seems that the upgrading process is not directly related to the formation of additional H_2O-soluble organics.

Table 5 summarizes pH and physical properties such as viscosity and density. It should be mentioned that the pH values from GS and PS pyrolysis on their own were quite similar, around 8. The acidic character associated to bio-oils from lignocellulosic biomass [54,56] is not evidenced for this type of biomass. This could be related to the relatively high nitrogen content of the initial biomass in comparison with other types of biomass [36], forming nitrogen compounds such as amines that could increase the pH values. Thus, these results confirm yet again that GS are a promising feedstock to carry out pyrolysis processes for the production of potential liquid fuels. When co-pyrolysis was carried out, pH values decreased slightly (pH values between 7.3 and 7.4) whilst these values were higher after catalytic co-pyrolysis experiments (within the 8.7–9.2 range). This could be associated to the decarboxylation effect of CaO, promoting decarboxylation reactions of carboxylic and/or fatty acids [14,15,57,58].

Other meaningful parameters to analyze the bio-oil quality are the physical properties such as viscosity and density. The density parameter indicates the specific energy content of the liquid and provides valuable information regarding the ignition quality. The viscosity parameter is necessary in order to assess the internal flow resistance. Table 5 shows that these values were quite different for the organic fractions obtained

Table 5
pH and physical properties (viscosity and density) of the organic fractions obtained.

Experiment	Properties		
	pH	Viscosity (mPa s)	Density (g/mL)
GS	8.0	87.1	1.30
PS	8.1	1.6	0.88
GS/PS(90/10)	7.4	6.6	0.96
GS/PS(80/20)	7.3	3.5	0.94
GS/PS(90/10):CaO	9.2	3.1	0.95
GS/PS(80/20):CaO	8.7	2.3	0.94

from GS and PS pyrolysis on its own. The viscosity value for GS pyrolytic bio-oil was 87.1 cP, while it was 1.6 cP for PS pyrolytic oil. The high value found for GS pyrolytic oil was in accordance with the high values found in literature related to bio-oils from lignocellulosic biomass [59]. Great positive effects associated to these properties can be evidenced for co-pyrolysis experiments. These values reached 6.6 cP and 3.5 cP when 10 wt% and 20 wt% of PS were added to the feedstock, respectively. More interestingly, these values were lower after catalytic co-pyrolysis experiments, reaching 3.1 cP and 2.3 cP when 10 wt% and 20 wt% of PS were used. This latter value can be considered in a similar range to that obtained from solely PS pyrolysis. Interestingly, an excellent performance of CaO, particularly using the mixture 90 wt% GS / 10 wt% PS, can be appreciated over this parameter, reducing the viscosity of the bio-oil by more than 50%. The same trend can be observed for density values. In this case, both non-catalytic and catalytic co-pyrolysis experiments resulted in density values ranging between 0.94 and 0.95 g/mL, values similar to those found for pyrolytic PS-derived oil. Thus, a notable improvement of this value from conventional GS bio-oil (1.3 g/mL) was achieved. It should be pointed out that the improvement obtained in these physical parameters could not be linked to an increase in the water content [60] as upgraded bio-oils always showed marginal water content. Therefore, it can be highlighted that catalytic co-pyrolysis experiments allowed the production of a low-water content bio-oil, whilst its physical properties were simultaneously improved.

3.3.4. Chemical composition by GC/MS

In order to attain a semi-quantitative chemical composition of the organic fraction obtained, a GC/MS characterization was carried out. Although a complete quantification of the liquid was not possible due to the complex nature of this fuel [12], these results provided valuable information regarding the chemical composition of the organic fraction. More than 80 compounds were identified in the organic fraction. First, it is worth emphasizing that the chemical composition of the GS pyrolytic oil was in line with previous liquid oils obtained from GS pyrolysis [12, 36,61]. This follows the same trend compared with lab-scale experiments, where the main components of this fraction can be grouped into phenols, fatty acids and esters as the main oxygenated components and, aromatic and olefins as the more valuable components (Fig. 4A). On the other hand, PS-derived oil was mainly composed for an aromatic-rich fraction whereas styrene-derived compounds and ethyl-benzene were present as the majority components [62,63]. A detailed list of the different compounds identified is included in the supporting information (Table S4). Following the addition of PS, the chemical composition of the organic fraction became richer in aromatic components, especially in styrene and styrene-compounds. Interestingly, some of the undesired oxygenated compounds, such as phenols or fatty acids, were not identified. For clarity, GC/MS results after catalytic tests were normalized and are shown in Fig. 4B. This trend is prevalent when higher amounts of PS are present (see Fig. 4B). At this point, it is worth mentioning that the studies carried out by other authors follow the same trend as the amount of PS increases [28,64,65], supporting the results of this study.

Regarding catalytic experiments, Fig. 4B shows that, generally, the aromatic area was slightly superior in comparison with non-catalytic tests. Although several authors have pointed out that the increase in hydrocarbon components in the liquid can be linked to the Diels–Alder reaction (between PS derived olefins and biomass-derived furans dehydration reactions [45]), this tendency was also directly in line especially with the reduction of phenols and esters. Thus, due to the extra H_2 production resulting from both the thermal scission of PS and the CaO effect, numerous oxygenated compounds that were identified in the GS-derived pyrolytic oil seem to be hydro-deoxygenated into more valuable compounds (aromatics) [12,19,66]. The reduction in the % area or even the non-detection of these components (phenols and acids) could have a significant beneficial impact as they could cause operational problems, mainly due to their undesirable re-polymerization [21, 67] during handling and storage. Interestingly, linear ketones such as 2-Heptadecanone and 2-Nonadecanone that were not identified after non-catalytic experiments, were evidenced in catalytic tests (see Table S5, Supporting information). This fact can be linked with the deoxygenation capacity of basic metal oxides such as CaO or MgO, where inherent active basic sites as those detected by CO_2-TPD could enhance this specific deoxygenation route of acids through ketonization reactions [68,69].

To support the results obtained from GC/MS, atomic H/C ratios were also calculated and summarized in Table 4. As can be seen, the H/C ratio of the organic fraction obtained from GS pyrolysis is 1.3 while the H/C ratio of PS pyrolytic oil is 1. This lower value confirms the significant amount of aromatic compounds found in this fraction [70]. Focusing on non-catalytic tests, it can be observed that the H/C atomic ratio was lower when 20 wt% of PS was added. Interestingly, regarding catalytic tests, H/C ratios were always lower (1.15–1.20), thus confirming a higher proportion of aromatic compounds [70]. Although a detailed quantification of all components was not possible, these results indicate that both the addition of PS and CaO synergistically improves the value of bio-oil, where a more deoxygenated and richer aromatic liquid is obtained at a relevant scale.

At this point, we would like to remark that the catalytic co-pyrolysis of GS and PS with CaO in an auger reactor seems to follow a molecular mechanism reaction comparable to that previously reported for the catalytic co-pyrolysis process of GS, plastic wastes and CaO in a fixed bed reactor [11,12,66,71]. Thus, from thermal degradation of cellulose and hemicellulose of GS, mainly oxygenated compounds, specially esters and ketones, would be obtained [52,72]. These compounds would be produced through decarbonylation and decarboxylation reactions, as the main gaseous components (CO_2 and CO) in the gas fraction suggest. On the contrary, lignin, the majority component in this biomass, would be the main source of phenols and aromatics compounds [73,74]. These

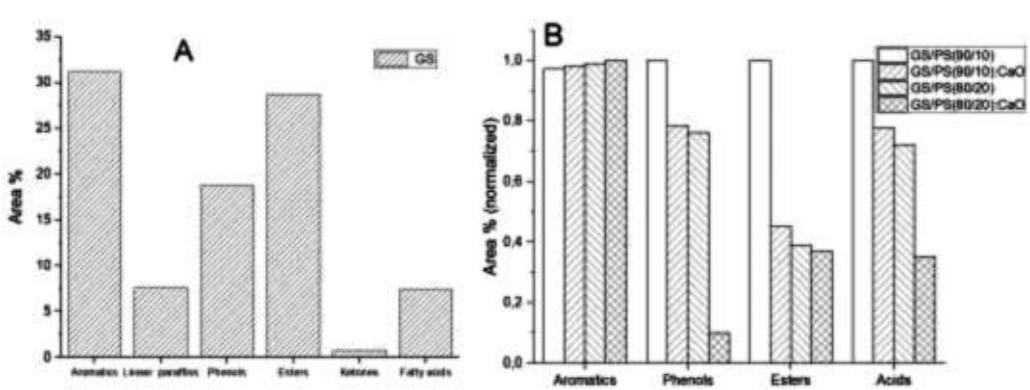

Fig. 4. (A) GC/MS analysis of GS pyrolytic oil. (B) GC/MS analysis of pyrolytic oil after catalytic tests (right).

compounds together with fatty acids, which are characteristics of these kind of biomass [61], were the main components found after GC/MS. On the other hand, the random and chain-end scission mechanism associated to PS would produce mostly styrene-derived compounds an extra H_2 and free radicals that would be transformed into straight chain hydrocarbons via hydrogen transfer reactions [19]. Thus, both the H_2 and free radicals produced from the thermal degradation of PS and the extra H_2 produced by the water gas shift reaction enhanced by CaO would react with the biomass-derived compounds in the CaO catalyst surface in order to enhance the formation of desired compounds. Additionally, and according to the GC/MS results, the role of the catalyst should not only be related to the promotion of dehydration and decarboxylation reactions in order to generate high-valuable compounds [75], but also to the ketonization of acids over the CaO basic sites.

3.4. Char

The LHV of the char produced after this process was 28 MJ/kg. This value remains the same for all experiments since PS pyrolysis did not produce solid residue. Therefore, although other authors consider this by-product to be suitable for activated carbons due to its relatively low sulphur and ash content [5], the potential application of this product would be focused on supporting the energy requirements of the process [14].

4. Conclusions

The catalytic co-pyrolysis process of grape seeds and polystyrene using CaO as a catalyst was successfully conducted in a relevant environment (TRL-5). The results not only demonstrated the potential of grape seeds as feedstock of any pyrolysis process but also evidenced that polystyrene and CaO were two relatively low-cost materials that enhance both bio-oil yield and quality. The synergetic positive effect of these materials is attached mainly to the promotion of the H_2 transfer reactions due to the polystyrene chain scission, and to the decarboxylation and dehydration effect associated with CaO. Thus, a practically dehydrated and deoxygenated organic fraction (oxygen levels under 2.2 wt%) can be obtained by adding low quantities of polystyrene (up to 20 wt%). These results entail an organic fraction rich in value-added compounds, mainly cyclic hydrocarbons and aromatics, with a remarkably high heating value (~40 MJ/kg). Moreover, the physical properties such as viscosity and density were significantly improved, with an almost negligible water content. The scope of the results at this scale make the process a promising application for incorporating bio-oils into the energy market or for use directly as drop-in fuels.

CRediT authorship contribution statement

A. Veses: Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing - original draft. **O. Sanahuja-Parejo:** Methodology, Validation, Formal analysis, Data curation, Writing - original draft. **M.V. Navarro:** Formal analysis, Data curation, Writing - review & editing. **J.M. López:** Methodology. **R. Murillo:** Conceptualization, Investigation, Resources, Supervision, Funding acquisition. **M.S. Callén:** Writing - review & editing, Project administration. **T. García:** Conceptualization, Investigation, Resources, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors would like to thank MINECO and FEDER for their financial support (Project ENE2015-68320-R). O.S.P acknowledges the FPI fellowship (BES-2016-077750) funded by MINECO. The authors would also like to thank the Regional Government of Aragon (DGA) for the support provided under the research groups support programme.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.054.

References

[1] Z. Wang, T. Lei, X. Yan, G. Chen, X. Xin, M. Yang, Q. Guan, X. He, A.K. Gupta, Common characteristics of feedstock stage in life cycle assessments of agricultural residue-based biofuels, Fuel 253 (2019) 1256–1263.
[2] N.S. Bentsen, C. Felby, B.J. Thorsen, Agricultural residue production and potentials for energy and materials services, Prog. Energy Combust. Sci. 40 (2014) 59–73.
[3] S. Nanda, R. Azargohar, A.K. Dalai, J.A. Kozinski, An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining, Renewable Sustainable Energy Rev. 50 (2015) 925–941.
[4] R. Xu, L. Ferrante, C. Briens, F. Berruti, Flash pyrolysis of grape residues into biofuel in a bubbling fluid bed, J. Anal. Appl. Pyrolysis 86 (2009) 58–65.
[5] D. Jimenez-Cordero, F. Heras, N. Alonso-Morales, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, Porous structure and morphology of granular chars from flash and conventional pyrolysis of grape seeds, Biomass Bioenergy 54 (2013) 123–132.
[6] K. Dwyer, F. Hosseinian, M. Rod, The Market Potential of Grape Waste Alternatives, 2014.
[7] J.M. Luque-Rodríguez, M.D. Luque de Castro, P. Pérez-Juan, Extraction of fatty acids from grape seed by superheated hexane, Talanta 68 (2005) 126–130.
[8] A. Molero Gómez, C. Pereyra López, E. Martinez de la Ossa, Recovery of grape seed oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: a comparison with conventional solvent extraction, Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J. 61 (1996) 227–231.
[9] Situation Report for the World Vitivinicultural Sector in, International Organization of Vine and Wine, 2005. http://www.oiv.int/.
[10] J. Yu, M. Ahmedna, Functional components of grape pomace: their composition, biological properties and potential applications, Int. J. Food Sci. Technol. 48 (2013) 221–237.
[11] O. Sanahuja-Parejo, A. Veses, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García, Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres for the production of drop-in biofuels, Energy Convers. Manage. 171 (2018) 1202–1212.
[12] O. Sanahuja-Parejo, A. Veses, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García, Drop-in biofuels from the co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene, Chem. Eng. J. 377 (2018), 120246.
[13] G. Yildiz, F. Ronsse, R.V. Duren, W. Prins, Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass, Renewable Sustainable Energy Rev. 57 (2016) 1596–1610.
[14] A. Veses, M. Aznar, M.S. Callén, R. Murillo, T. García, An integrated process for the production of lignocellulosic biomass pyrolysis oils using calcined limestone as a heat carrier with catalytic properties, Fuel 181 (2016) 430–437.
[15] A. Veses, M. Aznar, I. Martínez, J.D. Martínez, J.M. López, M.V. Navarro, M. S. Callén, R. Murillo, T. García, Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts, Bioresour. Technol. 162 (2014) 250–258.
[16] D. Savova, E. Apak, E. Ekinci, F. Yardim, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova, Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, Biomass Bioenergy 21 (2001) 133–142.
[17] P. Bhattacharya, P.H. Steele, E.B.M. Hassan, B. Mitchell, L. Ingram, C. U. Pittman Jr, Wood/plastic copyrolysis in an auger reactor: chemical and physical analysis of the products, Fuel 88 (2009) 1251–1260.
[18] B.B. Uzoejinwa, X. He, S. Wang, A. El-Fatah Abomohra, Y. Hu, Q. Wang, Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: recent progress and future directions elsewhere worldwide, Energy Convers. Manage. 163 (2018) 468–492.
[19] X. Zhang, H. Lei, S. Chen, J. Wu, Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review, Green Chem. 18 (2016) 4145–4169.
[20] S.D. Stefanidis, S.A. Karakoulia, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A. Delimitis, H. Yiannoulakis, T. Zampetakis, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis, Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: a cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil, Appl. Catal. B 196 (2016) 155–173.
[21] B. Valle, N. García-Gómez, A. Remiro, A.G. Gayubo, J. Bilbao, Cost-effective upgrading of biomass pyrolysis oil using activated dolomite as a basic catalyst, Fuel Process. Technol. 195 (2019), 106142.
[22] S. Vichaphund, V. Sricharoenchaikul, D. Atong, Industrial waste derived CaO-based catalysts for upgrading volatiles during pyrolysis of Jatropha residues, J. Anal. Appl. Pyrolysis 124 (2017) 568–575.
[23] K. Ding, Z. Zhong, J. Wang, B. Zhang, L. Fan, S. Liu, Y. Wang, Y. Liu, D. Zhong, P. Chen, R. Ruan, Improving hydrocarbon yield from catalytic fast co-pyrolysis of

hemicellulose and plastic in the dual-catalyst bed of CaO and HZSM-5, Bioresour. Technol. 261 (2018) 86–92.
[24] H. Iftikhar, M. Zeeshan, S. Iqbal, B. Muneer, M. Razzaq, Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and polystyrene with ex-situ catalytic bed of metal oxides/HZSM-5 with focus on liquid yield, Bioresour. Technol. 289 (2019), 121647.
[25] J. Wang, Z. Zhong, K. Ding, B. Zhang, A. Deng, M. Min, P. Chen, R. Ruan, Co-pyrolysis of bamboo residual with waste tire over dual catalytic stage of CaO and co-modified HZSM-5, Energy 133 (2017) 90–98.
[26] F. Chireshe, F.-X. Collard, J.F. Görgens, Production of an upgraded bio-oil with minimal water content by catalytic pyrolysis: optimisation and comparison of CaO and MgO performances, J. Anal. Appl. Pyrolysis 146 (2020), 104751.
[27] A.S. Reshad, P. Tiwari, V.V. Goud, Thermal and co-pyrolysis of rubber seed cake with waste polystyrene for bio-oil production, J. Anal. Appl. Pyrolysis 139 (2019) 333–343.
[28] K.P. Shadangi, K. Mohanty, Co-pyrolysis of Karanja and Niger seeds with waste polystyrene to produce liquid fuel, Fuel 153 (2015) 492–498.
[29] F. Abnisa, W.M.A. Wan Daud, S. Ramalingam, M.N.B.M. Azemi, J.N. Sahu, Co-pyrolysis of palm shell and polystyrene waste mixtures to synthesis liquid fuel, Fuel 108 (2013) 311–318.
[30] M. Razzaq, M. Zeeshan, S. Qaisar, H. Iftikhar, B. Muneer, Investigating use of metal-modified HZSM-5 catalyst to upgrade liquid yield in co-pyrolysis of wheat straw and polystyrene, Fuel 257 (2019), 116119.
[31] B. Muneer, M. Zeeshan, S. Qaisar, M. Razzaq, H. Iftikhar, Influence of in-situ and ex-situ HZSM-5 catalyst on co-pyrolysis of corn stalk and polystyrene with a focus on liquid yield and quality, J. Clean. Prod. 237 (2019), 117762.
[32] S.O. Prozil, D.V. Evtuguin, L.P.C. Lopes, Chemical composition of grape stalks of *Vitis vinifera* L. From red grape pomaces, Ind. Crops Prod. 35 (2012) 178–184.
[33] F.M. Yedro, J. García-Serna, D.A. Cantero, F. Sobrón, M.J. Cocero, Hydrothermal hydrolysis of grape seeds to produce bio-oil, RSC Adv. 4 (2014) 30332–30339.
[34] A. Cabeza, F. Sobrón, F.M. Yedro, J. García-Serna, Autocatalytic kinetic model for thermogravimetric analysis and composition estimation of biomass and polymeric fractions, Fuel 148 (2015) 212–225.
[35] G. Özsin, A.E. Pütün, Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR, Waste Manag. 64 (2017) 315–326.
[36] E. Părpăriţă, M. Brebu, M. Azhar Uddin, J. Yanik, C. Vasile, Pyrolysis behaviors of various biomasses, Polym. Degrad. Stab. 100 (2014) 1–9.
[37] B. Puértolas, A. Veses, M.S. Callén, S. Mitchell, T. García, J. Pérez-Ramírez, Porosity-acidity interplay in hierarchical ZSM-5 zeolites for pyrolysis oil valorization to aromatics, ChemSusChem 8 (2015) 3283–3293.
[38] A. Veses, B. Puértolas, M.S. Callén, T. García, Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: effect of different metal cations on the bio-oil final properties, Microporous Mesoporous Mater. 209 (2015) 189–196.
[39] A. Veses, M. Aznar, J.M. López, M.S. Callén, R. Murillo, T. García, Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials, Fuel 141 (2015) 17–22.
[40] L. Amilia, Preparation and characterization of calcium oxide heterogeneous catalyst derived from Anadara granosa shell for biodiesel synthesis, KnE Eng. 1 (2016).
[41] L.M. Correia, N. de Sousa Campelo, D.S. Novaes, C.L. Cavalcante, J.A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellón, R.S. Vieira, Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production, Chem. Eng. J. 269 (2015) 35–43.
[42] E. Jakab, M. Blazsó, O. Faix, Thermal decomposition of mixtures of vinyl polymers and lignocellulosic materials, J. Anal. Appl. Pyrolysis 58-59 (2001) 49–62.
[43] M.V. Navarro, J.M. López, A. Veses, M.S. Callén, T. García, Kinetic study for the co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and plastics using the distributed activation energy model, Energy 165 (2018) 731–742.
[44] X. Chen, S. Li, Z. Liu, Y. Chen, H. Yang, X. Wang, Q. Che, W. Chen, H. Chen, Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO, Bioresour. Technol. 287 (2019), 121493.
[45] D.V. Suriapparao, B. Boruah, D. Raja, R. Vinu, Microwave assisted co-pyrolysis of biomasses with polypropylene and polystyrene for high quality bio-oil production, Fuel Process. Technol. 175 (2018) 64–75.
[46] Q. Van Nguyen, Y.S. Choi, S.K. Choi, Y.W. Jeong, Y.S. Kwon, Improvement of bio-crude oil properties via co-pyrolysis of pine sawdust and waste polystyrene foam, J. Environ. Manage. 237 (2019) 24–29.
[47] A. Faisal, D.W.M.A. Wan, S. J.N, Pyrolysis of mixtures of palm shell and polystyrene: an optional method to produce a high-grade of pyrolysis oil, Environ. Prog. Sustain. Energy 33 (2014) 1026–1033.
[48] H. Hassan, J.K. Lim, B.H. Hameed, Catalytic co-pyrolysis of sugarcane bagasse and waste high-density polyethylene over faujasite-type zeolite, Bioresour. Technol. 284 (2019) 406–414.
[49] H. Hassan, J.K. Lim, B.H. Hameed, Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil, Bioresour. Technol. 221 (2016) 645–655.
[50] F. Campuzano, R.C. Brown, J.D. Martínez, Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes, Renewable Sustainable Energy Rev. 102 (2019) 372–409.
[51] P. Brassard, S. Godbout, V. Raghavan, Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: a review, Biosyst. Eng. 161 (2017) 80–92.
[52] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review, Prog. Energy Combust. Sci. 62 (2017) 33–86.
[53] V. Dhyani, T. Bhaskar, A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, Renew. Energy (2017).
[54] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, Biomass Bioenergy 38 (2012) 68–94.
[55] G. Özsin, A.E. Pütün, A comparative study on co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene terephthalate, polystyrene, and polyvinyl chloride: synergistic effects and product characteristics, J. Clean. Prod. 205 (2018) 1127–1138.
[56] A. Oasmaa, C. Peacocke, A Guide to Physical Property Characterisation of Biomass-derived Fast Pyrolysis Liquids, VTT Publications, 2010, pp. 2–65.
[57] Y. Lin, C. Zhang, M. Zhang, J. Zhang, Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidized-bed reactor, Energy Fuels 24 (2010) 5686–5695.
[58] X. Chen, Y. Chen, H. Yang, W. Chen, X. Wang, H. Chen, Fast pyrolysis of cotton stalk biomass using calcium oxide, Bioresour. Technol. 233 (2017) 15–20.
[59] J. Laesecke, N. Ellis, P. Kirchen, Production, analysis and combustion characterization of biomass fast pyrolysis oil – biodiesel blends for use in diesel engines, Fuel 199 (2017) 346–357.
[60] A.K. Hossain, P.A. Davies, Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – a review, Renewable Sustainable Energy Rev. 21 (2013) 165–189.
[61] M. Brebu, J. Yanik, T. Uysal, C. Vasile, Thermal and Catalytic Degradation of Grape Seeds/Polyethylene Waste Mixture, 2014.
[62] R. Miandad, A.S. Nizami, M. Rehan, M.A. Barakat, M.I. Khan, A. Mustafa, I.M. I. Ismail, J.D. Murphy, Influence of temperature and reaction time on the conversion of polystyrene waste to pyrolysis liquid oil, Waste Manag. 58 (2016) 250–259.
[63] M. Artetxe, G. Lopez, M. Amutio, I. Barbarias, A. Arregi, R. Aguado, J. Bilbao, M. Olazar, Styrene recovery from polystyrene by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor, Waste Manag. 45 (2015) 126–133.
[64] F. Pinto, M. Miranda, P. Costa, Production of liquid hydrocarbons from rice crop wastes mixtures by co-pyrolysis and co-hydropyrolysis, Fuel 174 (2016) 153–163.
[65] C. Dorado, C.A. Mullen, A.A. Boateng, H-ZSM5 catalyzed co-pyrolysis of biomass and plastics, ACS Sustain. Chem. Eng. 2 (2014) 301–311.
[66] X. Zhang, H. Lei, L. Zhu, M. Qian, X. Zhu, J. Wu, S. Chen, Enhancement of jet fuel range alkanes from co-feeding of lignocellulosic biomass with plastics via tandem catalytic conversions, Appl. Energy 173 (2016) 418–430.
[67] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Prieto, J. Bilbao, Deactivation of a HZSM-5 zeolite catalyst in the transformation of the aqueous fraction of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons, Energy Fuels 18 (2004) 1640–1647.
[68] K.G. Kalogiannis, S.D. Stefanidis, S.A. Karakoulia, K.S. Triantafyllidis, H. Yiannoulakis, C. Michailof, A.A. Lappas, First pilot scale study of basic vs acidic catalysts in biomass pyrolysis: deoxygenation mechanisms and catalyst deactivation, Appl. Catal. B 238 (2018) 346–357.
[69] S.L. Lee, Y.C. Wong, Y.P. Tan, S.Y. Yew, Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst, Energy Convers. Manage. 93 (2015) 282–288.
[70] L. Yue, G. Li, G. He, Y. Guo, L. Xu, W. Fang, Impacts of hydrogen to carbon ratio (H/C) on fundamental properties and supercritical cracking performance of hydrocarbon fuels, Chem. Eng. J. 283 (2016) 1216–1223.
[71] J. Wang, J. Jiang, Z. Zhong, K. Wang, X. Wang, B. Zhang, R. Ruan, M. Li, A. J. Ragauskas, Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste plastics for enhanced aromatic hydrocarbons production using synthesized CeO2/γ-Al2O3 and HZSM-5, Energy Convers. Manage. 196 (2019) 759–767.
[72] F.X. Collard, J. Blin, A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, Renewable Sustainable Energy Rev. 38 (2014) 594–608.
[73] A. Effendi, H. Gerhauser, A.V. Bridgwater, Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: a review, Renewable Sustainable Energy Rev. 12 (2008) 2092–2116.
[74] C. Amen-Chen, H. Pakdel, C. Roy, Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review, Bioresour. Technol. 79 (2001) 277–299.
[75] O. Sanahuja-Parejo, A. Veses, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García, Ca-based catalysts for the production of high-quality bio-oils from the catalytic Co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres, Catalysts 9 (2019) 992.

From laboratory scale to pilot plant: Evaluation of the catalytic co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene wastes with CaO

A. Veses*, O. Sanahuja-Parejo, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 50018 Zaragoza, Spain.

*Corresponding author: a.veses@icb.csic.es

SUPPLEMENTARY INFORMATION

S.1 Characterisation of grape seeds waste and waste polystyrene

The characterization comprises the calorific heating value of both materials, determined experimentally with an IKA C-2000 calorimetric bomb using the Spanish (UNE) standard procedure UNE 164001 EX. Proximate analysis of both feedstocks was also determined following the NE-EN ISO 18134-3 for moisture, UNE-EN ISO 18122 for ash quantification and UNE-EN ISO 18123 for volatile matter. Fixed carbon was determined by difference. Ultimate analysis of the feedstock was also determined in a Thermo flash 1112, according to UNE EN 5104, determining the oxygen content by difference.

S.2 Catalyst characterisation

Methods

XRD patterns were measured with a Bruker D8 Advance series II diffractometer (Bruker, Delft, The Netherlands) using monochromatic Cu–Ka radiation (k = 0.1541 nm). Data were collected in the 2 h range from 5° to 80° using a scanning rate of 1°/min. The elemental composition of the different Ca-based catalysts (Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, Si, Ti, P, Mn, and S) was determined by ICP-OES in a Perkin Elmer Optima 4300 system (Waltham, MA, United states). N_2 physisorption was performed by a Quantachrome Autosorb 1 gas adsorption analyser (Graz, Austria). Prior to the adsorption measurements, the samples were outgassed in situ under a vacuum (4 mbar) at 250 °C for 4 h. The pore structure of the samples was determined by Hg porosimetry in a Micromeritics AutoPore V instrument (Norcross, GA, USA), according to the ISO 15901 standard.

TPD techniques were measured by a Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 instrument (Norcross, GA, USA) equipped with a thermal conductivity detector (TCD). Detailed information on the process conditions can be found in other research work Catalyst additional information.

S.3 Product characterization

The different by-products obtained after the process (Liquid -aqueous and organic fraction-, solid and gas fractions) were characterised. As it was expected, a heterogeneous liquid fraction comprising two different phases was obtained. The recovered sample was centrifuged at 1500 rpm for 15 min and both liquid layers (aqueous/bottom layer and organic/top layer) were subsequently collected by decantation. Then, the organic liquid phase was analysed in triplicate by determining different physicochemical properties according to standard methods. Physicochemical characterization of the organic liquid fraction was carried out by ultimate composition (Carlo Erba EA1108), calorific value (IKA C- 2000), water content by Karl-Fischer titration (Crison Titromatic) according to ASTM E203-96, and total acid number (TAN) and pH (Mettler Toledo T50). The chemical composition of the organic phase was analysed by GC/MS using a Varian CP-3800 gas chromatograph connected to a Saturn 2200 Ion Trap Mass Spectrometer. A capillary column, CP-Sil 8 CB, low bleed: 5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane, (60 m, 0.25mm i.d., film thickness 0.25 µm) was used. An initial oven temperature of 40 °C was maintained for 4 min. Then, a heating rate of 4 °C/min was implemented to reach a final column temperature of 300 °C. This temperature was maintained for 21 min. The carrier gas was He (BIP quality) at a constant column flow of 1 mLN/min. The injector, detector and transfer line temperatures were 280 °C, 200 °C and 300 °C, respectively. Sample volumes of 1 µL (1:25, wt%, in a mixture of 1:1 CH2Cl2:C2H6O) were injected applying a split ratio of 25:1, with a solvent delay of 7.5 min. The MS was operated in electron ionization mode within the 35–550 m/z range. Each peak attributed to a determined compound was integrated according to the corresponding m/z (reported in Tables A.1–A.5, appendix A). Each sample was analysed twice, and the results were computed as an average. The percentage of each compound in the bio-oil was determined by area normalization, i.e. the quotient between the area of each peak and the total area, and the compounds were grouped by families. The interpretation of the mass spectra given by the GC/MS analyses was based on an automatic search of the NIST 2011 library.

Solid fraction was divided in char, CO_2 ad coke for catalytic experiments. CO_2 and coke were calculated by the % of mass low calculated from TGA. The char fraction was characterized by measuring its calorific value (IKA C-2000).

The non-condensable gases were determined by gas chromatography using a Hewlett Packard series II coupled to a TCD detector. The chromatograph was equipped with a Molsieve 5 Å column to analyse H_2, O_2, N_2 and CO and with a HayeSep Q column to analyse CO_2 and light hydrocarbons. Both oven programmes used were isothermal at 60 °C and 90 °C for the Molsieve and Hayesep Q columns, respectively. Additionally, gas phase higher hydrocarbons were measured through a capillary column in a Varian GC using the following temperature programmed method: isothermal at 60 °C for 5 min and then, a heating rate of 20 °C/min up to 120 °C, keeping that temperature for 5 min.

TABLES

Table S.1. Characterization of grape seeds and polystyrene. The characterization comprises heating value and proximate and ultimate analysis

	Grape seeds		Polystyrene
	Air-dried basis	**Dry**	**Air-dried basis**
Ash	4.3	4.6	0.9
Volatile matter	65.1	69.5	98.4
Moisture	6.3	< 2	0.3
Fixed Carbon	24.3	25.9	0.4
Ultimate analysis(wt%)			
C	53.9	57.6	92.1
H	6.6	6.3	7.75
N	2.2	2.4	0.12
S	0.1	0.2	0.0
O[a]	37.2	33.7	0.03
HHV (MJ/kg)	22.1	23.5	41.1
LHV (MJ/kg)	20.5	22.2	39.4

[a]: Calculated from ultimate analysis by difference
HHV: Higher heating value; LHV: Lower heating value.

Table S.2. Identified compounds (sorted by increasing retention time) in the liquid by GC/MS obtained after catalytic experiments in a fixed-bed reactor.

Time	Compound Name	GS/ PS (95/5): CaO	GS/ PS (90/10): CaO	GS/ PS (80/20) :CaO	GS/ PS (60/40): CaO
8.901	Benzene	x	x	x	x
12.574	Toluene	x	x	x	x
16.676	Ethylbenzene	x	x	x	x
17.756	5-Undecene, (E)-	x	x	x	x
17.969	Styrene,cyclooctatetraene	x	x	x	x
22.03	.alpha.- Methylstyrene	x	x	x	x
25.232	Benzene,2-butenyl-	x	x	x	x
26.291	Cyclooctane, methyl-	x	x	x	x

26.393	2-Hexanone, 4-methyl-	x	x	x	x
26.422	Phenol,2-methoxy-	x	x	x	
28.601	Benzene, (1-ethyl-2-propenyl)-	x	x	x	x
30.32	7-Pentadecanone	x	x	x	x
30.461	Creosol	x	x	x	
33.573	Phenol,4-ethyl-2-methoxy-	x	x	x	x
33.985	2-Undecanone	x	x	x	x
37.216	7-Tetradecene	x	x	x	x
39.303	Diphenylmethane	x	x	x	x
42.092	Bibenzyl	x	x	x	x
42.955	Benzene,1,1,(1-methyl-1,2-ethanediyl)-bis	x	x	x	x
43.459	10-Heneicosene (c,t)	x	x	x	x
45.94	Benzene,1,1´-(1,3-propanediyl)bis	x	x	x	x
46.508	Benzene,1,1´-(3-methyl-1-propene-1,3-diyl)bis-	x	x	x	x
47.753	Benzene, ethenyl-, dimer	x	x	x	x
47.949	Bis-(2-methylbenzyl)-methylenisonitryl-	x	x	x	x
48.322	1,2-Diphenylcyclopropane	x	x	x	x
49.973	Benzene,1,1´-(3-methyl-1-propene-1,3-diyil)bis-	x	x	x	x
50.661	Benzene,1,1´-(1-butene,1,4-diyl)bis, (Z)	x	x	x	x
50.717	Benzene,1,1´-(1,3-butadienylidene)bis-	x	x	x	x
51.918	2-Heptadecanone	x	x	x	x
52.33	2,5-Diphenyl,1,5-hexadiene	x	x	x	x
54.04	Hexadecanoic acid, ethyl ester	x	x	x	x
55.343	1,5-Diphenyl,1,5-hexadiene	x	x	x	x
56.097	9,17-Octadecadienal, (Z)-	x	x	x	x
56.226	9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-	x	x	x	x
56.362	9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-	x	x	x	x
56.766	2-Nonadecanone	x	x	x	x
57.983	Linoleic acid, ethyl ester	x	x	x	x
58.105	Oleic acid	x	x	x	
58.619	Hexadecanoic acid, ethyl ester	x	x		
59.554	Octadecanoic acid, trimethylsilyl ester	x	x		
59.824	9,12,15-Octadecatrienoic acid,2,3-dihydroxypropyl ester, (Z,Z,Z)-				
61.521	3-(Benzylthio)acrilic acid, methyl ester	x	x	x	x
64.658	Styrene, trimer-	x	x	x	x
66.815	Thiocarbamic acid, N,N´-dimethyl-S-1,3-diphenyl,2-butenyl ester	x	x	x	x
68.1	Benzene,1,1´-(2-butene,1,4-diyl)bis-	x	x	x	x

69.999	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, trans-	x	x	x	x
74.832	1,1´,3´,1´´ -Terphenyl,5´-phenyl-		x	x	x
9.836	Heptane	x		x	
13.791	Octane	x	x	x	
18.179	Nonane	x	x		
22.482	Decane		x	x	x
26.602	Undecane	x	x	x	x
30.421	Dodecane	x	x	x	x
34.066	Tridecane	x	x	x	x
37.444	Tetradecane	x	x	x	x
40.614	Pentadecane	x	x	x	x
43.633	Hexadecane	x	x	x	x
46.48	Heptadecane	x	x	x	x
49.174	Octadecane	x	x	x	x
51.918	Nonadecane	x	x	x	x
54.176	Eicosane	x	x	x	x
56.863	Heneicosane	x	x		
58.724	Docosane	x	x	x	x
60.862	Tricosane	x	x	x	x
62.91	Tetracosane	x	x	x	x
64.867	Pentacosane	x	x	x	x
66.764	Hexacosane	x	x	x	x
68.574	Heptacosane	x	x	x	x
70.399	Octacosane	x	x	x	x
72.405	Nonacosane	x	x	x	x
74.678	Triacontane	x	x	x	x
77.302	Hentriacontane	x	x	x	x
80.388	Dotriacontane		x	x	x
84.349	Tritriacontane	x			

Table S.3. Ultimate composition of the aqueous fraction after catalytic co-pyrolysis experiments.

Experiment	Elemental analysis (wt%)				
	C	H	N	S	O
GS	5.7	10.8	2.5	0.0	80.8
GS : CaO	5.4	10.7	2.5	0.0	81.4
GS/PS(90/10)	6.0	10.8	1.9	0.0	81.1
GS/PS(80/20)	3.3	9.5	1.4	0.0	85.7
GS/PS(90/10):CaO	3.6	9.2	2.1	0.0	85.0
GS/PS(80/20):CaO	3.9	11.1	1.7	0.0	83.3

Table S.4. Identified compounds (sorted by increasing retention time) in the liquid by GC/MS obtained after PS pyrolysis.

Time	Compound Name
8.13	Benzene
11.633	Toluene
15.604	Ethylbenzene
16.016	p-Xylene
17.017	Styrene
18.36	Benzene,1-ethyl-2-methyl-
19.396	Benzene,2-propenyl-
19.704	Benzene, propyl-
20.026	Benzene,1-ethyl-3-methyl-
20.191	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
20.398	2,4-Nonadiyne
20.947	.alpha.-Methylstyrene
21.402	Benzene, 2-propenyl-
21.496	Benzene,1-ethyl-3-methyl-
21.57	Benzene,1-ethenyl-2-methyl-
21.804	Benzene,1-ethenyl-2-methyl-
22.12	Benzeneacetaldehyde, .alpha.-methyl-
22.756	o-Cymene
22.947	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-
23.346	Indane
23.781	Benzene,1-propynyl-
24.111	Benzene, (1-methylenepropyl)-
28.02	Naphthalene, 1,2-dihydro-
28.363	Benzene, (1-methylene-2-propenyl)-
28.725	Naphthalene, 1,2-dihydro-
29.599	Napthalene
33.661	1H-Indene, 1-ethylidene-
34.24	Bicyclo(4.4.1)undeca,1,3,5,7,9-pentaene
36.472	Biphenyl
38.088	Diphenylmethane
39.027	Acenapthylene
39.832	1,1´-Biphenyl-4-methyl-
40.935	Bibenzyl
41.781	Benzene,1,1´(1-methyl-1-2-ethanediyl)bis-
43.174	Fluorene
44.801	Benzene,1,1´-(1,3-propanediyl)bis-
45.542	Benzene, 1,1'-(1-methyl-1,3-propanediyl)
46.284	Anthracene, 9,10-dihydro-
46.592	Estilbene
46.637	Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-1-phenyl-
47.147	1,2-Diphenylcyclopropane
48.161	1H-Indene, 2-phenyl-
48.803	Benzene, 1,1'-(3-methyl-1-propene-1,3-di
48.914	Phenanthrene
50.194	Napthalene,(1-phenyl-methyl)-

50.603	Anthracene, 9-ethenyl-
50.897	1H-Indene,2-phenyl-
51.58	Naphthalene, 1,2-dihydro-4-phenyl-
52.448	Anthracene, 1-methyl-
53.605	Napthalene,2-phenyl-
56.558	Napthalene,(1-phenyl-methyl)-
57.243	Napthalene,(1-phenyl-methyl)-
57.583	p-terphenyl

Table S.5. Main identified components (sorted by increasing retention time) by GC/MS of the organic fraction after auger reactor experiments.

Time	**Compound Name**	**GS/ PS (90/10)**	**GS/ PS (90/10) :CaO**	**GS/ PS (80/20)**	**GS/ PS (80/20):CaO**
8.147	Benzene	x	x	x	x
8.378	1,4-Cyclohexadiene	x	x	x	
11.634	Toluene	x	x	x	x
12.426	4-Nonene		x	x	x
15.604	Ethylbenzene	x	x	x	x
16.016	p-Xylene	x	x	x	x
16.738	3-Undecene, (E)-	x	x	x	x
17.017	Styrene	x	x	x	x
18.36	Benzene,1-ethyl-2-methyl-	x	x	x	x
19.396	Benzene,2-propenyl-	x	x	x	x
19.704	Benzene, propyl-	x	x	x	x
20.026	Benzene,1-ethyl-3-methyl-		x	x	x
20.191	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-		x		x
20.398	2,4-Nonadiyne		x	x	x
20.704	Phenol	x	x	x	x
20.804	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	x	x	x	x
20.947	.alpha.-Methylstyrene	x	x	x	x
21.07	4-Chloro-3-n-hexyltetrahydropyran	x	x	x	x
21.402	Benzene, 2-propenyl-	x	x	x	x
21.496	Benzene,1-ethyl-3-methyl-	x	x	x	x
21.57	Benzene,1-ethenyl-2-methyl-	x	x	x	x
21.804	Benzene,1-ethenyl-2-methyl-	x	x	x	
22.12	Benzeneacetaldehyde, .alpha.-methyl-	x	x	x	x
22.756	o-Cymene	x	x	x	x
22.918	1-(2-Methylphenyl)ethanol	x	x	x	x
23.346	Indane	x	x	x	x

23.781	Benzene,1-propynyl-	x	x	x	x
23.854	Phenol, 2-methyl-	x	x	x	x
24.111	Benzene, (1-methylenepropyl)-	x	x	x	x
24.74	p-Cresol	x	x	x	x
25.207	Isopinocarveol	x	x	x	x
27.507	Benzene, (1-ethyl-2-propenyl)-	x	x	x	x
27.704	Phenol,2,4-dimethyl-	x	x	x	x
28.02	Naphthalene, 1,2-dihydro-	x	x	x	x
28.363	Benzene, (1-methylene-2-propenyl)-	x	x	x	x
28.725	Naphthalene, 1,2-dihydro-	x	x	x	x
28.837	Benzenemethanol, 4-methyl-		x		
29.599	Napthalene	x	x	x	x
30.007	Phenol, 2,4,6-trimethyl-	x		x	
30.628	Phenol, 2-ethyl-5-methyl-	x		x	
31.031	Phenol, 2-ethyl-6-methyl-	x	x	x	
32.706	E-9-Tetradecenoic acid	x	x	x	x
32.856	1,2-Benzenediol, 4-methyl-	x			x
33.022	2-Allylphenol	x		x	
33.648	Benzocycloheptatriene	x	x	x	x
34.24	Bicyclo(4.4.1)undeca,1,3,5,7,9-pentaene	x	x	x	x
36.109	3-(Prop-2-enoyloxy)tetradecane	x	x	x	x
36.472	Biphenyl	x	x	x	x
38.088	Diphenylmethane	x	x	x	x
39.027	Acenapthylene	x	x	x	x
39.315	9-Hexadecenoic acid	x		x	
39.832	1,1´-Biphenyl-4-methyl-	x	x	x	x
40.644	Stilbene	x	x	x	x
40.935	Bibenzyl	x	x	x	x
41.781	Benzene,1,1´(1-methyl-1-2-ethanediyl)bis-	x	x	x	x
42.339	Oxiraneoctanoic acid,3-octyl-,cis-	x	x	x	x
43.148	Fluorene	x	x	x	x
44.772	Benzene,1,1´-(1,3-propanediyl)bis-	x	x	x	x
45.52	Benzene, 1,1´-(1-methyl,1,3-propanediyl)bis-		x		x
46.284	Anthracene, 9,10-dihydro-	x	x	x	x
46.562	Estilbene	x	x	x	x
46.61	Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-1-phenyl-	x	x	x	x
47.147	1,2-Diphenylcyclopropane	x	x	x	x
48.161	Benzene, 1,1`-(1,2-propadienylidene)bis-	x	x	x	x
48.775	Benzene, 1,1'-(3-methyl-1-propene-1,3-di	x	x	x	x
48.869	Phenanthrene	x	x	x	x
49.496	Benzene, (cyclopropylidenephenylmethyl)-	x		x	x
50.165	Napthalene,(1-phenyl-methyl)-	x	x	x	x

50.56	Anthracene, 9-ethenyl-	x	x	x	x
50.78	2-Heptadecanone		x		x
50.874	1H-Indene,2-phenyl-	x	x	x	x
51.116	2,5-Diphenyl,1,5-hexadiene SS	x		x	x
51.545	1,3-Diphenyl-3-methylcyclopropene	x	x	x	x
52.198	2,6-Diphenyl,1,6-heptadiene	x	x	x	x
52.416	Anthracene, 1-methyl-	x	x	x	x
53.15	2,3-Diazabicyclo(2.2.1)hept-2-ene, 1,4-diphenyl-	x		x	x
53.57	Napthalene,2-phenyl-	x	x	x	x
55.612	2-Nonadecanone		x		x
56.527	Napthalene,(1-phenyl-methyl)-	x	x	x	x
57.205	Napthalene,(2-phenyl-methyl)-	x	x	x	x
57.55	p-terphenyl	x	x	x	x
58.477	m-terphenyl	x	x	x	x
68.265	Tribenzo(a,e,i)cyclododecene	x	x	x	x
69.789	9,12,15-Octadecatrienoic aci, 2,3-bis(trimethylsilyl)oxy)propyl) ester (Z,Z,Z)-	x	x	x	x
70.269	9,12,15-Octadecatrienoic aci, 2,3-bis(trimethylsilyl)oxy)propyl) ester (Z,Z,Z)-	x	x	x	x
70.503	9,12,15-Octadecatrienoic aci, 2,3-bis(trimethylsilyl)oxy)propyl) ester (Z,Z,Z)-	x		x	
70.829	9,12,15-Octadecatrienoic aci, 2,3-bis(trimethylsilyl)oxy)propyl) ester (Z,Z,Z)-	x	x	x	x
73.215	1,1´,3´,1´´ -Terphenyl,5´-phenyl-	x	x	x	x

FIGURES

Figure S.1. Image of granulated GS and PS used in this study

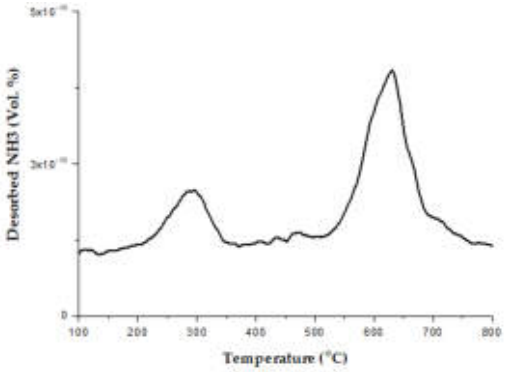

Figure S.2. Quantitative analysis of the desorbed NH_3 referenced to the fragment m/z = 15.

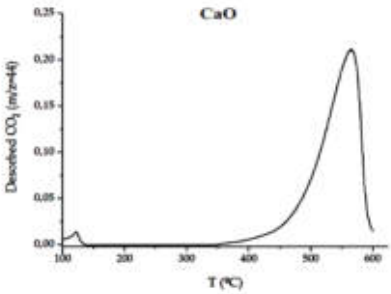

Figure S.3. TPD-CO2 profile of Ca-based 1 catalyst (fragment m/z = 44).

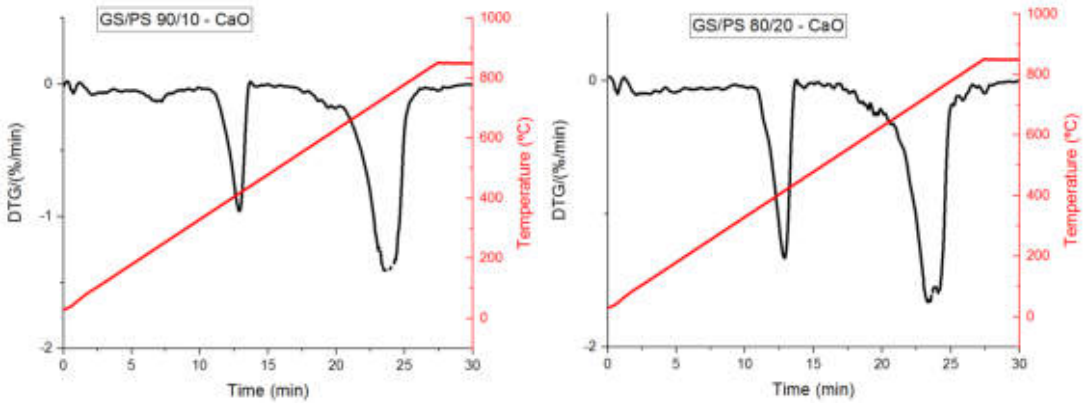

Figure S.4. Thermogravimetric analysis of CaO after the catalytic tests. The Figures show the rate of weight loss and temperature represented over time. The sample was treated with a flow rate of N2 from ambient temperature to 850 ºC.

PUBLICACIÓN 3

Energy Conversion and Management 171 (2018) 1202–1212

Contents lists available at ScienceDirect

Energy Conversion and Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/enconman

Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres for the production of drop-in biofuels

O. Sanahuja-Parejo, A. Veses*, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Co-pyrolysis
Drop-in biofuels
Biomass
Waste tyres
Calcined calcite

ABSTRACT

Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres was performed in a fixed-bed reactor using calcined calcite as a catalyst. The organic phase obtained was analysed for its further application as a potential and stable drop-in fuel. Remarkable positive effects were achieved after the joint incorporation of both waste tyres and calcined calcite to grape seeds in the process. More specifically, the addition of considerable amounts of waste tyres (between 20 and 40 wt%) with a constant ratio of feedstock to calcined calcite of 1 were considered the optimal experimental conditions to promote positive synergistic effects on bio-oil yields and its characteristics as a fuel. Thus, when the proportion of waste tyres in the feed reached 40 wt%, the organic phase yield was considerable improved, reaching up values higher than 73 wt%, significantly greater than those obtained from conventional pyrolysis (61 wt%). Moreover, oxygen content was reduced to 4.2 wt%, minimizing any problems related to corrosivity and instability. HHV was enlarged from 15.3 up to 27.3 MJ/kg, significantly increasing the value of the resulting bio-oil. pH values and specially total acid number were also improved reaching values down to 1 mg KOH/$g_{bio\text{-}oil}$ in all cases. Additionally, a more valuable chemical composition was achieved since the production of aromatic and cyclic hydrocarbons was maximized, while a significant reduction in phenolic compounds was achieved. Moreover, bio-oil sulphur content was drastically reduced in comparison with the pyrolysis of waste tyres by itself from 0.6 down to 0.2 wt%. The role of calcined calcite was directly related to the promotion of dehydration reactions of acids and phenols in order to generate hydrocarbons. On the other hand, radical interactions between the biomass and waste tyres pyrolysis products played a fundamental role in the production of more valuable compounds. Finally, the CO_2 capture effect produced a more environmentally friendly gas while maintaining its calorific value.

1. Introduction

The appropriate use of renewable sources is considered crucial to meet the challenge of reducing the environmental impact caused by the extraction of fossil fuels and their processing in present-day refineries. Lignocellulosic biomass is one of the most promising alternatives for reducing fossil fuel dependence, because: (a) it is the only carbon-containing renewable source that can produce biofuels that are similar to fossil fuels; (b) it is considered inexpensive [1]; and (c) it does not compete with food production. Among all the possible techniques that can be used to enhance the value of lignocellulosic biomass [2], fast pyrolysis is an attractive alternative because it is the only thermo-chemical process that can produce a liquid biofuel in a simple one-step process. Additionally, solid and gas fractions are produced. These fractions can be used as energy sources to cover the thermal requirements of the process [3,4]. In fact, the success of any biomass pyrolysis process lies in the exploitation of all by-products. In this regard, the application of an autothermal system, where gas and char fractions are used as an energy source for the process and for power generation, seems an appropriate solution [5,6].

Biomass pyrolysis can be defined as the thermal degradation of biomass in the absence of oxygen at moderate temperatures (450–600 °C). The potential of this technology allows a liquid fraction (bio-oil) yield of 60–70 wt% to be achieved depending on the experimental conditions and reactor type [7]. After the process, the organic fraction of bio-oil, which can be easily separated, becomes the most valuable product, since it is considered a potential source of second-generation biofuels [8]. However, bio-oil quality needs to be improved in order to be used in current power generation infrastructures and/or further processed at state of the art bio-refineries [9–11]. Bio-oils consist of a complex mixture of hundreds of organic compounds, mainly reactive oxygenated compounds, which make them unstable and give them lower heating values in comparison to currently available commercial liquid fuels. Moreover, bio-oils are highly acidic in nature,

* Corresponding author.
E-mail address: a.veses@icb.csic.es (A. Veses).

https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.053
Received 2 May 2018; Received in revised form 4 June 2018; Accepted 14 June 2018
Available online 22 June 2018
0196-8904/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

mainly due to the presence of carboxylic acids, and can cause severe problems of corrosion. For these reasons, bio-oils face a great challenge in order to be considered as a real alternative to fossil fuels able to replace commercial liquid fuels, such as gasoline or diesel. Therefore, the most cost-effective solution lies on the development of drop-in fuels, where biomass pyrolysis liquids would be added to those obtained from fossil fuels in existing refineries [12–14]. Thus, the short-term objectives for the production of second-generation biofuels are focused on obtaining a more stable and deoxygenated bio-oil, which could be mixed with current conventional fuels [15–17] as is already the case with first-generation biofuels.

The most promising alternatives for the production of drop-in biofuels from pyrolysis, owing to their lower cost and simplicity, are those performed *in situ* during the process. Two different approaches emerge as the best potential solutions. First, the incorporation of different low-cost and/or regenerable cracking catalysts, also known as catalytic pyrolysis [18–21] and, second, the co-feeding of different polymers/plastic residues such as polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS) or waste tyres (WTs) [22–25] to the process. The state of the art of these technologies has been described in numerous reviews [6,26–30] and there is consensus that catalytic co-pyrolysis, where both solutions are simultaneously implemented, is a much promising technology than the catalytic pyrolysis of biomass on its own. The level of success of this technology would lie in the occurrence of favourable synergistic effects caused by radical interactions during feedstock devolatilization, resulting in a bio-oil (the organic fraction) without phase separation. In this sense, it is worth of mention that those liquid organic fractions separately obtained from the pyrolysis of either polymer residues or lignocellulosic biomass are not miscible [4]. Thus, their direct processing cannot be performed in a bio-refinery. Moreover, the proportion of plastic-derived material in the feedstock should be considered a key factor in order to ensure the feasibility of any large-scale catalytic co-pyrolysis process.

All catalytic co-pyrolysis research conducted to date has shown very promising results in obtaining an improved liquid fraction, not only in terms of higher liquid yields but also better fuel properties [26,30]. The resulting bio-oil not only presents a lower oxygen content, and consequently a higher heating value, than those obtained by conventional pyrolysis, but also lower acidity and water content. Moreover, a pronounced increase in aromatic hydrocarbon composition can be obtained. Additionally, lower coke formation on the catalyst surface is observed, mainly due to the promotion of hydrogen transfer reactions enhanced by the higher hydrogen content of the plastic-type residues [26]. More specifically, Dorado et al. [25] tested several types of biomass and plastic-derived residues for the production of drop-in fuels, and concluded that certain combinations of plastic/biomass blends favour the production of particular aromatic products (toluene, xylene and ethylbenzene) in the presence of H-ZSM5. Similar tendencies were observed by other authors [31,32] where the catalytic co-pyrolysis of pine wood and LDPE with zeolitic catalysts enhanced the production of toluene and xylenes. Similarly, studies focusing on the catalytic co-pyrolysis of biomass model components (cellulose, hemicellulose or lignin) with waste tyres using SBA-15, MCM-41 and HZSM-5 [22] catalysts were conducted in a lab-scale reactor, showing an increase in the aromatic fraction yield. In line with this, Rezaei et al. [33] studied hierarchical mesoporous Y and Al-SBA-15 for the catalytic co-pyrolysis of yellow poplar and PE. The authors revealed a high selectivity to aromatic hydrocarbons production attributed to the effective pore structure, large channels, and high acidity of the catalysts as well as the high H_2 evolved from PE pyrolysis. However, it should be pointed out that, as in the case of biomass catalytic pyrolysis, catalysts deactivation as a result of coke deposition on the zeolite-based catalysts [26] and the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons are still important challenges which need to be resolved. In addition, all these tests were conducted mainly through zeolitic materials entailing an extra-cost associated to the addition of new or regenerated catalyst. Hence, the application of low-cost catalysts such as CaO, that has already shown promising results in the catalytic pyrolysis of biomass [5,19] could emerge as a promising alternative, enhancing positive synergistic effects in the catalytic co-pyrolysis process.

Among all available lignocellulosic biomass, agricultural residues such as grape seeds (GSs) rise as a worldwide available biomass. For the moment, GSs have been barley studied at pyrolysis processes despite its high-energy content that makes it a potential renewable feedstock for energy production [34]. For instance, Xu et al. [34] demonstrated that the organic phase obtained after the pyrolysis process could be an attractive fuel with significant energy content. In addition, Brebu et al. [35] also studied the pyrolysis of GSs and the co-pyrolysis process of GSs and polyethylene, concluding that interactions between both materials were leading to positive effects on both liquid yields and bio-oil composition. As shown, the number of works using GSs as feedstock is limited and a wider range of studies using this raw material needs to be conducted.

On the other hand, regarding the plastic waste-to-energy conversion, WTs valorisation could play a crucial role since WTs wastes represent a great annual generation. Moreover, since WTs pyrolysis has been successfully conducted [36–38] and the positive effect on their addition to the pyrolysis of biomass has been also demonstrated [23,39], the catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs with CaO as catalyst could be an attractive, novel and low-cost solution for the production of drop-in fuels ensuring both the sustainability and feasibility of the process.

In this work, we present the findings of the study of the catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs using CaO as a catalyst. This strategy is a new, simple and low-cost alternative for the obtention of high quality bio-oils to be used as drop-in biofuels. In order to accomplish this aim, a study was made of the effect of two different variables, the GSs-to-WTs ratio and feedstock (GSs + WTs)-to-catalyst ratio, on pyrolysis products, and the influence of these variables on the characteristics of the liquid product (bio-oil) was more extensively analysed. In addition, synergy effects between both feedstocks, in the presence and absence of catalyst, were assessed based on the rule of mixtures.

2. Materials and methods

2.1. Biomass, waste tyres and catalyst

The biomass used in the present study was GSs (*Vitis vinifera*), obtained from the north-east area of Spain. The fresh biomass was previously dried in order to reduce moisture levels to below 2 wt%, and then used directly. Granulated WTs with a particle size of between 2 and 4 mm were supplied by a Spanish WTs recycling company (Gesneuma S.L.U.). WTs were composed of rubber without the steel thread and the textile netting (moisture content of 0.9 wt%).

Table 1 summarizes the main properties of both feedstocks. The lower heating value (LHV) was measured experimentally with an IKA C-2000 calorimetric bomb using the Spanish (UNE) standard procedure UNE 164,001 EX. Proximate analysis of the received feedstock was determined according to UNE-EN ISO 18134-3 for moisture, UNE-EN ISO 18122 for ash proportion, and UNE-EN ISO 18123 for volatile matter. Fixed carbon was determined by difference. Ultimate analysis of the feedstock was determined in a Thermo flash 1112, according to UNE EN 5104, and oxygen content was determined by difference. At this point, it is worth mentioning that great differences were detected between both feedstocks. Table 1 shows that while GSs were characterized by a remarkably high oxygen content (33.7 wt%), implying a relative low LHV (22.2 MJ/kg), the composition of the WTs was characterized by an important source of carbon with low oxygen content, implying heating values similar to or even higher than those obtained from fossil fuels (% C: 87.9 wt%, % H: 3.3 wt% and LHV: 37 MJ/kg, respectively).

Calcined calcite (90% CaO, Calcinor) was used as the catalyst in this

Table 1
Feedstock (grape seeds and waste tyres) characterization (as received).

	Grape seeds		Waste tyres
	Air-dried basis	Dry	Air-dried basis
Ash (wt%)	4.3 ± 0.1	4.6 ± 0.1	3.8 ± 0.1
Volatile matter (wt%)	65.1 ± 0.2	69.5 ± 0.2	63.6 ± 0.2
Fixed Carbon (wt%)	24.3 ± 0.2	25.9 ± 0.2	31.8 ± 0.1
Ultimate analysis (wt%)			
C	53.9 ± 0.1	57.6 ± 0.2	87.9 ± 0.2
H	6.6 ± 0.1	6.3 ± 0.1	7.4 ± 0.1
N	2.2 ± 0.1	2.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1
S	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1
O[a]	37.2 ± 0.2	33.7 ± 0.1	3.3 ± 0.1
HHV (MJ/kg)	22.1 ± 0.1	23.5 ± 0.1	38.6 ± 0.1
LHV (MJ/kg)	20.5 ± 0.1	22.2 ± 0.1	37.0 ± 0.1

HHV: Higher heating value; LHV: Lower heating value; C: Carbon; H: Hydrogen; N: Nitrogen; S: Sulphur; O: Oxygen.
[a] By difference.

study. The CaO was commercially available and obtained after the calcination of limestone at 900 °C. Particle size distribution was in the range of 300–600 μm.

2.2. Thermogravimetric analysis

The aim of this thermogravimetric analysis was to study the thermal behaviour of both feedstocks under pyrolysis conditions. Thus, the thermogravimetric analysis was performed for each feedstock starting at room temperature until 700 °C was reached, using a heating rate of 100 °C/min. 100 °C/min was selected as the most representative temperature to carry out this analysis because this value is in line with the heating rate achieved in the further pyrolysis experiments in the fixed bed reactor. The solid weight loss and the temperature were recorded in a Netzsch Libra F1 Thermobalance. The sample weight used in all experiments was approximately 9 mg, and N_2 (50 Nml/min) was used as the carrier gas.

2.3. Fixed bed reactor

Co-pyrolysis experiments were carried out in a stainless steel fixed-bed reactor (52.5 cm length and 5 cm internal diameter), shown in Fig. 1. This reactor was specifically designed to carry out the process studied, with the peculiarity of incorporating a vertical mobile liner, where the feedstock was deposited, and to ensure the higher heating rates needed for the devolatilization process. Samples of 50 g were pyrolysed using N_2 as the carrier gas (300 mL/min). The reactor was heated externally by means of electrical resistance at a rate of approximately 100 °C/min until the final pyrolysis temperature (550 °C) was reached. The reaction time considered for completion of the pyrolysis process was set to 30 min. A tailor-made condenser using a cold-water coil at 3 °C was used to collect the condensable gas fraction. The liquid and solid yields were obtained by weight, while the non-condensable gas yield was calculated by the gas composition sampled in a gas bag located after the filter (see Fig. 1). Several runs considering only GSs, WTs and the GSs/WTs mixture (80/20 wt%) were performed from three to five times, keeping a relative standard deviation lower than 5% in product yields. The remaining experiments were carried out twice ensuring a RSD < 5%. Only those experiments with mass balance of 100 ± 5% were determined to be valid. Different feedstock mixtures were studied, on a mass basis: 100% GSs (100/0); 95% GSs and 5% WTs (95/5); 90% GSs and 10% WTs (90/10); 80% GSs and 20% WTs (80/20); 60% GSs and 40% WTs (60/40); and 100% WTs (0/100). The same proportions were analysed incorporating CaO to the feed while keeping a feedstock-to-CaO ratio of 1. Finally, the impact of the catalyst-to-feedstock ratio was also analysed, keeping a GSs-to-WTs ratio of 80/20 while varying feedstock-to-CaO ratios (3:1, 2:1, 1:1, 1:2 by weight).

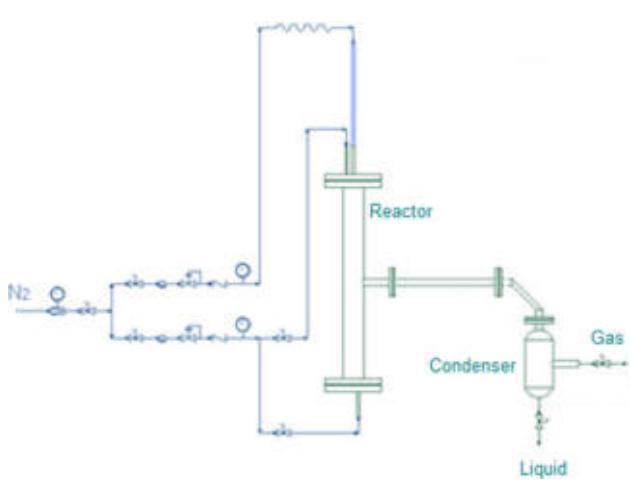

Fig. 1. Fixed-bed reactor scheme used for determining co-pyrolysis performance.

2.4. Product characterization

After the co-pyrolysis experiments, the different by-products (liquid, solid and gas fractions) were characterised. As it was expected, a heterogeneous liquid fraction comprising two different phases was obtained. The recovered sample was centrifuged at 1500 rpm for 15 min and both liquid layers (aqueous/bottom layer and organic/top layer) were subsequently collected by decantation. Then, the organic liquid phase was analysed in triplicate by determining different physicochemical properties according to standard methods. Physicochemical characterization of the organic liquid fraction was carried out by ultimate composition (Carlo Erba EA1108), calorific value (IKA C- 2000), water content by Karl-Fischer titration (Crison Titromatic) according to ASTM E203-96, and total acid number (TAN) and pH (Mettler Toledo T50). The chemical composition of the organic phase was analysed by GC/MS using a Varian CP-3800 gas chromatograph connected to a Saturn 2200 Ion Trap Mass Spectrometer. A capillary column, CP-Sil 8 CB, low bleed: 5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane, (60 m, 0.25 mm i.d., film thickness 0.25 μm) was used. An initial oven temperature of 40 °C was maintained for 4 min. Then, a heating rate of 4 °C/min was implemented to reach a final column temperature of 300 °C. This temperature was maintained for 21 min. The carrier gas was He (BIP quality) at a constant column flow of 1 mLN/min. The injector, detector and transfer line temperatures were 280 °C, 200 °C and 300 °C, respectively. Sample volumes of 1 μL (1:25, wt%, in a mixture of 1:1 CH_2Cl_2:C_2H_6O) were injected applying a split ratio of 25:1, with a solvent delay of 7.5 min. The MS was operated in electron ionization mode within the 35–550 *m/z* range. Each peak attributed to a determined compound was integrated according to the corresponding *m/z* (reported in Tables A.1–A.5, appendix A). Each sample was analysed twice, and the results were computed as an average. The percentage of each compound in the bio-oil was determined by area normalization, i.e. the quotient between the area of each peak and the total area, and the compounds were grouped by families. The interpretation of the mass spectra given by the GC/MS analyses was based on an automatic search of the NIST 2011 library.

The solid fraction (char) was characterized by measuring its calorific value (IKA C-2000). The non-condensable gases were determined by gas chromatography using a Hewlett Packard series II coupled to a TCD detector. The chromatograph was equipped with a Molsieve 5 Å column to analyse H_2, O_2, N_2 and CO and with a HayeSep Q column to analyse CO_2 and light hydrocarbons. Both oven programmes used were isothermal at 60 °C and 90 °C for the Molsieve and Hayesep Q columns, respectively. Additionally, gas phase higher hydrocarbons were

measured through a capillary column in a Varian GC using the following temperature programmed method: isothermal at 60 °C for 5 min and then, a heating rate of 20 °C/min up to 120 °C, keeping that temperature for 5 min.

2.5. Synergy evaluation

The occurrence of synergistic interactions for both the product yields and the bio-oil properties were analysed based on a comparison between the experimental pyrolysis results and the theoretical pyrolysis data. Theoretical values were obtained based on the rule of mixtures, assuming that there were no interactions between the pyrolytic vapour molecules (see Eq. (1). In the equation, α_1 and α_2 represent the product yield or physicochemical property from biomass and tyre, respectively; while w_1 and w_2 represent the mass proportion for each feedstock. If the experimental co-pyrolysis leads to a bio-oil property value better than the theoretical y value, it can be concluded that a vapour interaction is likely taking place, and consequently, there is a positive synergistic effect.

$$y = w_1 * \alpha_1 + w_2 * \alpha_2 \quad (1)$$

It is worth highlighting that the properties of the mixture of pyrolytic liquids from each feedstock cannot be evaluated experimentally, since the GSs bio-oil and the WTs liquid fraction are not miscible. In order to understand the complex mechanism of catalytic co-pyrolysis, an attempt was made to separate the interactions occurring among radicals released during solids devolatilization from those of the catalytic upgrading process taking place at the CaO catalyst. In order to do so, theoretical values were calculated for both conventional co-pyrolysis (from conventional pyrolysis of GSs and WTs on their own) and catalytic co-pyrolysis (from catalytic pyrolysis of GSs with CaO and of WTs with CaO on their own).

3. Results and discussion

3.1. Thermogravimetric analyses

Thermogravimetric analysis is a very useful technique to study and understand the pyrolysis behaviour of different feedstocks under well-defined conditions. Thermogravimetric analyses were performed at a heating rate of 100 °C/min in order to mimic the calculated conditions applied in the experimental fixed-bed reactor. The results obtained for weight loss and rate of weight loss for both samples of GSs and WTs are compiled in Fig. 2. Being a form of lignocellulosic biomass, GSs form a complex solid mainly composed of hemicellulose and cellulose, which consist of monomeric sugars, and lignin, which is a complex, cross-linked, three-dimensional aromatic polymer made up of phenylpropane units [40]. At this heating rate, the decomposition pathway starts with the degradation of the weakest parts of the lignin at around 200 °C, followed by the decomposition of hemicellulose at between 250 °C and 350 °C, and the devolatilization of the cellulose component at between 350 °C and 400 °C. After this temperature, only decomposition of the strongest bonds in the lignin takes place up to 600 °C. Finally, at higher temperatures, only the degradation of inert substances and fixed carbon continues with a very low reaction rate. The WTs sample comprising tyre rubber was a blend of additives [41], natural rubber (NR) and synthetic rubber: styrene-butadiene copolymer (SBR) and butadiene rubber (BR) as well as carbon black and fillers. In the literature [42–44], the process is described by an initial decomposition of additives, followed by NR decomposition, and finally, the synthetic polymers SBR and BR degrade at increasing temperatures. At the heating rate applied in this study, the decomposition of the additives was observed starting at 250 °C; the weight loss observed at between 350 °C and 450 °C could describe the NR decomposition, with a highest rate of mass loss centred at 400 °C; and SBR and BR degradation could be described at higher temperatures, at about 450 °C and 500 °C, respectively.

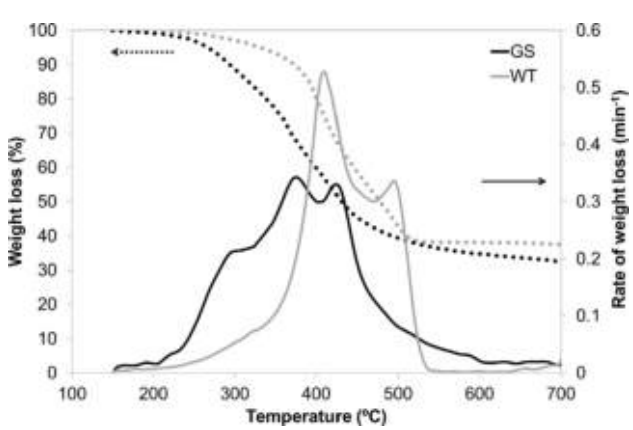

Fig. 2. Experimental results of weight loss (dotted lines) and rate of mass loss (solid lines) from the thermogravimetric analyses of grape seeds and waste tyres at 100 °C/min heating rate.

As expected, devolatilization of the GSs started at a lower temperature than that of the WTs. However, as the thermograms indicate, there was a large overlap, with devolatilization of both feedstocks taking place within the same temperature range of between 200 °C and 550 °C, approximately. This suggests that the radicals released during the pyrolysis process could coexist within this temperature range and that interactions are likely to take place between them. On the other hand, 550 °C seems to be the optimum temperature at which to carry out the co-pyrolysis process in order to ensure a complete conversion of both feedstocks.

3.2. Influence of WTs and CaO in product distribution

In order to analyse the effect of the addition of WTs on product yields and the characteristics of by-products, different experiments were carried out introducing 5, 10, 20 and 40 wt% of WTs together with GSs in the fixed bed reactor. As can be observed in Table 2 (section A), when GSs and WTs were pyrolysed on their own, it was possible to obtain 38.8 wt% and 43.7 wt% of liquid fraction, respectively. It can also be observed that bio-oil from GSs pyrolysis comprised two phases (aqueous and organic), while the WTs oil consisted of only one organic phase. Table 2 (section B) also shows that the co-feeding of WTs increased the liquid production from the pyrolysis of GSs alone, reaching values close to 40 wt% when all the different proportions were analysed. These values were fairly similar to the theoretical values calculated from the mass balance (see Table 2, section C). It is worthy of note that although no apparent synergistic effects could be observed, a liquid organic fraction with only one phase was produced. This fact evidenced the existence of radical interaction between those species released during the thermal degradation of both feedstocks, given that the pyrolytic liquids produced from each solid are not miscible. On the other hand, the solid fraction remained at expected yields, and the same conclusion could be made with regard to the gas fraction, in which only relatively insignificant differences could be observed.

Based on previously reported results, CaO was selected as the cracking catalyst for the catalytic co-pyrolysis experiments [5,19]. Different experiments were carried out at increasing amounts of WTs (5, 10, 20 and 40 wt%), with a fixed GSs/WTs-to-CaO ratio of 1:1 maintained. Catalytic pyrolysis of each feedstock with CaO was also carried out for reference. Table 2 (section E) shows that the simultaneous incorporation of WTs and CaO to the catalytic co-pyrolysis process again resulted in an increment in the liquid yield, as theoretically expected. However, percentages higher than those theoretically calculated for the co-pyrolysis of GSs and WTs alone were obtained after CaO addition (up to 10%, approximately), evidencing a positive synergistic effect. This effect was more pronounced when high percentages of WTs

Table 2
Product yields (liquid – organic and aqueous phases – solid and gas) in wt% after conventional pyrolysis and co-pyrolysis of GSs and WTs, and catalytic pyrolysis and co-pyrolysis of GSs and WTs with CaO.

Section	Experiment	Yields (wt%)					
	GSs/WTs (wt%)	Liquid			Solid	Gas[a]	Total
		Total	Org.	Aq.			
A. Conventional pyrolysis	100/0	38.8 ± 0.2	61.1 ± 0.2	38.9 ± 0.2	33.4 ± 0.1	23.9 ± 0.4	96.1 ± 0.3
	0/100	43.7 ± 0.3	100.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	37.6 ± 0.2	14.9 ± 0.3	96.0 ± 0.4
B. Co-pyrolysis of GSs and WTs	95/5	40.3 ± 0.2	58.8 ± 0.2	41.2 ± 0.1	32.4 ± 0.1	23.5 ± 0.4	96.2 ± 0.5
	90/10	39.8 ± 0.1	59.8 ± 0.2	40.2 ± 0.1	32.6 ± 0.1	25.4 ± 0.4	97.8 ± 0.5
	80/20	39.5 ± 0.1	66.2 ± 0.2	33.8 ± 0.1	33.0 ± 0.1	26.0 ± 0.5	98.5 ± 0.3
	60/40	39.3 ± 0.1	77.4 ± 0.1	22.6 ± 0.1	33.8 ± 0.1	22.9 ±	96.0 ± 0.3
C. Theoretical co-pyrolysis of GSs and WTs[b]	95/5	39.0 ± 0.1	62.9 ± 0.1	37.1 ± 0.1	33.6 ± 0.1	23.5 ± 0.3	–
	90/10	39.3 ± 0.2	64.9 ± 0.1	35.1 ± 0.2	33.8 ± 0.2	25.4 ± 0.3	–
	80/20	39.8 ± 0.1	68.8 ± 0.1	31.2 ± 0.1	34.2 ± 0.1	22.1 ± 0.4	–
	60/40	40.7 ± 0.4	76.6 ± 0.2	23.4 ± 0.2	35.1 ± 0.1	20.3 ± 0.3	–
Catalytic reactions							
D. Catalytic pyrolysis. Feedstock: CaO 1: 1	100/0	38.5 ± 0.2	56.0 ± 0.2	44.0 ± 0.1	42.5 ± 0.2	14.0 ± 0.2	95.0 ± 0.5
	0/100	46.5 ± 0.4	100.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	35.0 ± 0.1	15.3 ± 0.3	96.8 ± 0.3
E. Catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs. Feedstock: CaO 1:1	95/5	41.2 ± 0.3	56.3 ± 0.2	43.7 ± 0.1	40.0 ± 0.1	14.3 ± 0.2	95.5 ± 0.6
	90/10	42.8 ± 0.2	57.3 ± 0.1	42.7 ± 0.1	40.2 ± 0.1	14.1 ± 0.4	97.0 ± 0.6
	80/20	43.8 ± 0.3	55.4 ± 0.1	44.6 ± 0.2	40.2 ± 0.1	15.6 ± 0.3	94.6 ± 0.3
	60/40	44.0 ± 0.3	60.7 ± 0.2	39.3 ± 0.1	39.0 ± 0.1	15.3 ± 0.4	98.3 ± 0.4
F. Theoretical catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs[c]	95/5	38.9 ± 0.2	58.2 ± 0.1	41.8 ± 0.2	42.1 ± 0.2	14.1 ± 0.3	–
	90/10	39.3 ± 0.2	60.4 ± 0.2	39.6 ± 0.1	41.8 ± 0.2	14.1 ± 0.3	–
	80/20	40.1 ± 0.2	64.8 ± 0.2	35.2 ± 0.1	41.0 ± 0.2	14.3 ± 0.2	–
	60/40	41.7 ± 0.4	73.6 ± 0.2	26.4 ± 0.1	39.5 ± 0.1	14.5 ± 0.4	–
G. Variable Feedstock/CaO ratio (in brackets)	80/20 (3:1)	38.0 ± 0.2	52.7 ± 0.1	47.3 ± 0.2	38.8 ± 0.1	18.6 ± 0.5	95.4 ± 0.3
	80/20 (2:1)	41.2 ± 0.3	65.2 ± 0.1	34.8 ± 0.2	42.2 ± 0.2	12.5 ± 0.5	95.9 ± 0.6
	80/20 (1:1)	43.8 ± 0.4	55.4 ± 0.1	44.6 ± 0.2	40.2 ± 0.2	15.6 ± 0.3	94.6 ± 0.5
	80/20 (1:2)	49.5 ± 0.3	42.0 ± 0.1	58.0 ± 0.2	35.0 ± 0.1	13.0 ± 0.4	97.5 ± 0.4

[a] Calculated by balance from gas chromatography analysis.
[b] Calculated in base of rule of mixtures from section A.
[c] Calculated in base of rule of mixtures from section D.

were co-processed (20 and 40 wt%). As expected, the solid fraction yield increased, while the gas fraction yield experienced a decrease, a consequence of $CaCO_3$ formation owing to the CO_2 capture associated with these types of materials.

Finally, it should be noted that feedstock-to-CaO ratio also had a great influence on product distribution. Higher proportions of CaO led to increasing liquid yields, which were balanced with lower gas yield, with a liquid proportion high as 49.5 wt% achieved for the highest feedstock-to-CaO ratio. It can be assumed that the promotion of cracking reactions by CaO catalyst can lead to the formation of condensable organic compounds through retrogressive reactions, thus increasing the liquid fraction yield.

It is quite obvious that not only the liquid fraction yield is of importance after any co-pyrolysis process, but that a well-defined phase distribution also plays a fundamental role in determining the feasibility of the process. Table 2 provides a summary of phase distribution, determined in all cases by centrifugation-decantation method. Nevertheless, after either co-pyrolysis or catalytic co-pyrolysis experiments, a homogeneous organic phase was obtained in all cases after water phase separation. Hence, it should be highlighted that the incorporation of WTs produced a higher organic fraction yield in the bio-oil, achieving values of up to 66.2 and 77.4 wt% when the proportion of WTs was 20 and 40 wt%, respectively, which were similar values to those theoretically expected (Table 2, Section C). A different trend was observed after the incorporation of CaO to the co-pyrolysis process since the organic fraction yield barely changed with increasing amounts of WTs, leading to yield values lower than those theoretically expected. These results are in line with the lower yield obtained after the catalytic pyrolysis of GSs with CaO (Table 2, Section D), as it was mainly observed that the incorporation of catalysts to the pyrolysis process generally entailed a decrease in the organic fraction, although with upgraded properties [45]. This effect can mainly be explained by the dehydration reactions enhanced by CaO [5,19,46], increasing the aqueous fraction in the final bio-oil (see Table 2, section E). In fact, when the maximum amount of CaO was introduced into the reactor feed (Table 2, Section G), the lowest organic yield was found (42.0 wt %), confirming the key role of CaO in promoting dehydration reactions.

3.3. Influence of WTs and CaO in gas composition

Table 3 summarizes the non-condensable gas composition. Gas composition after GS pyrolysis was characterized as a rich CO and CO_2 gas whilst H_2 remained at relevant values (18 vol%), reaching a heating value of up to 15.3 MJ/Nm^3. However, WT pyrolysis gas was characterized as a hydrocarbon and H_2 rich gas, with a high HHV (49.3 MJ/Nm^3). The incorporation of WTs to the feed implied a proportional reduction in CO and CO_2 as the proportion of WTs increased. Additionally, a noteworthy increase in both H_2 and hydrocarbons concentration was also achieved. As a consequence, the non-condensable gas raised its HHV as the proportion of WTs increased in the feed, reaching a value of 29.3 MJ/Nm^3 when the proportion of WTs was 40 wt%.

The effect of CaO addition resulted in meaningful differences in the non-condensable gas composition. These effects could be directly associated with the implicit CO_2 capture and H_2 production from the water gas shift reaction enhanced by CaO [47,48]. Thus, after catalytic pyrolysis of GSs, H_2 production rose from 18.1 to 49 vol%, while CO_2 decreased from 38.8 to 6.3 vol%.

Focusing on the catalytic co-pyrolysis process, it can be highlighted that there was additional H_2 production, in comparison with that produced in catalytic pyrolysis (15–20%), which was also higher than expected theoretical values (see Table 3). This fact could be very positive since H_2-transfer reactions could be a fundamental building block in the upgrading of bio-oils [49]. On the other hand, CO_2 production

Table 3
Gas composition in vol% after conventional pyrolysis of GSs and WTs, co-pyrolysis of GSs and WTs, catalytic pyrolysis of GSs and WTs and catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs.

	Experiment				Gas analysis (vol%)				
	GSs/WTs (wt%)	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	Higher HCs	HHV (MJ/Nm^3)
A. Conventional pyrolysis	100/0	18.1 ± 0.5	22.8 ± 0.5	38.8 ± 0.9	12.8 ± 0.4	3.4 ± 0.4	1.0 ± 0.4	2.2 ± 0.5	15.3 ± 0.5
	0/100	28.9 ± 0.4	4.1 ± 0.2	6.2 ± 0.5	15.9 ± 0.5	9.6 ± 0.4	7.4 ± 0.4	27.7 ± 0.9	49.3 ± 1.1
B. Co-pyrolysis of GSs and WTs	95/5	21.2 ± 0.5	19.9 ± 0.5	37.5 ± 0.8	14.2 ± 0.5	3.0 ± 0.4	0.4 ± 0.3	3.4 ± 0.4	16.4 ± 0.4
	90/10	21.1 ± 0.6	18.9 ± 0.7	36.3 ± 0.7	13.1 ± 0.6	3.3 ± 0.4	1.1 ± 0.6	6.3 ± 0.5	19.4 ± 0.5
	80/20	22.0 ± 0.5	16.8 ± 0.5	30.6 ± 0.7	14.8 ± 0.5	3.7 ± 0.4	2.6 ± 0.5	8.6 ± 0.5	23.5 ± 0.7
	60/40	21.4 ± 0.4	15.6 ± 0.5	26.4 ± 0.5	15.2 ± 0.6	3.1 ± 0.4	4.6 ± 0.5	13.5 ± 0.7	29.3 ± 0.8
C. Theoretical co-pyrolysis of GSs and WTs[a]	95/5	18.6 ± 0.5	21.9 ± 0.7	37.2 ± 0.6	13.0 ± 0.5	3.7 ± 0.4	1.3 ± 0.3	3.5 ± 0.3	17.0 ± 0.5
	90/10	19.2 ± 0.5	20.9 ± 0.6	35.5 ± 0.8	13.1 ± 0.4	4.0 ± 0.4	1.6 ± 0.5	4.8 ± 0.3	18.7 ± 0.5
	80/20	20.3 ± 0.7	19.1 ± 0.5	32.3 ± 0.7	13.4 ± 0.5	4.6 ± 0.5	2.3 ± 0.4	7.3 ± 0.5	22.1 ± 0.6
	60/40	22.4 ± 0.4	15.3 ± 0.5	25.8 ± 0.5	14.0 ± 0.5	5.9 ± 0.5	3.6 ± 0.4	12.4 ± 0.5	28.9 ± 0.6
Catalytic reactions									
D. Catalytic pyrolysis. Feedstock: CaO 1:1	100/0	49.9 ± 1.1	15.8 ± 0.5	6.3 ± 0.5	14.5 ± 0.6	6.3 ± 0.5	2.7 ± 0.4	4.4 ± 0.4	24.3 ± 0.7
	0/100	35.3 ± 1.0	0.3 ± 0.1	0.7 ± 0.2	17.0 ± 0.6	9.0 ± 0.4	7.6 ± 0.5	30 ± 1.1	52.0 ± 1.1
E. Catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs. Feedstock: CaO 1:1	95/5	54.3 ± 1.1	14.4 ± 0.5	3.6 ± 0.4	15.1 ± 0.6	3.2 ± 0.5	2.7 ± 0.5	6.7 ± 0.5	25.3 ± 0.8
	90/10	57.8 ± 1.2	12.7 ± 0.5	1.6 ± 0.4	17.4 ± 0.6	3.3 ± 0.5	1.7 ± 0.5	5.4 ± 0.6	24.6 ± 0.6
	80/20	54.3 ± 1.1	14.4 ± 0.6	3.6 ± 0.5	15.1 ± 0.6	3.2 ± 0.5	2.7 ± 0.5	2.6 ± 0.6	25.8 ± 0.8
	60/40	57.2 ± 1.2	10.2 ± 0.5	1.1 ± 0.5	17.4 ± 0.6	4.7 ± 0.6	1.7 ± 0.5	7.6 ± 0.7	27.2 ± 0.7
F. Theoretical catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs[b]. Feedstock: CaO 1:1	95/5	49.2 ± 0.9	15.0 ± 0.5	6.0 ± 0.5	14.6 ± 0.8	6.4 ± 0.5	2.9 ± 0.5	5.7 ± 0.8	25.7 ± 1.1
	90/10	48.4 ± 0.9	14.3 ± 0.5	5.7 ± 0.6	14.8 ± 0.6	6.6 ± 0.6	3.2 ± 0.6	7.0 ± 0.8	27.1 ± 1.2
	80/20	47.0 ± 01.1	12.7 ± 0.5	5.2 ± 0.6	15.0 ± 0.7	6.8 ± 0.6	3.7 ± 0.8	9.5 ± 0.8	29.8 ± 1.0
	60/40	44.1 ± 01.2	9.6 ± 0.6	4.1 ± 0.5	15.5 ± 0.8	7.4 ± 0.8	4.7 ± 0.8	14.6 ± 0.6	35.4 ± 1.0
G. Catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs. Variable Feedstock:CaO (in brackets)	80/20 (3:1)	46.8 ± 0.9	19.3 ± 0.6	6.7 ± 0.5	13.9 ± 0.9	1.8 ± 0.3	1.1 ± 0.6	10.4 ± 0.5	24.1 ± 0.9
	80/20 (2:1)	47.4 ± 1.1	19.1 ± 0.6	6.5 ± 0.5	14.6 ± 0.8	3.0 ± 0.2	1.1 ± 0.6	8.2 ± 0.4	25.8 ± 0.9
	80/20 (1:1)	54.3 ± 0.8	14.4 ± 0.5	3.6 ± 0.4	15.1 ± 0.5	3.2 ± 0.4	2.7 ± 0.7	2.6 ± 0.4	25.8 ± 0.9
	80/20 (1:2)	63.2 ± 1.2	10.3 ± 0.5	0.3 ± 0.1	15.4 ± 0.4	2.2 ± 0.5	0.9 ± 0.5	7.6 ± 0.4	25.6 ± 1.1

[a] Calculated in base of rule of mixtures from section A.
[b] Calculated in base of rule of mixtures from section D.

decreased to values lower than 3.6 vol%. Finally, HHV values were about 25–27 MJ/Nm^3, indicating an increase of 40% over those of the pyrolysis of GSs alone, and slightly higher than those found in the catalytic pyrolysis of GSs. Therefore, it is possible to produce not only an environmentally friendly gas but also a gas fraction with a relevant HHV. Finally, there was a noteworthy impact of the feedstock-to-catalyst ratio on CO_2 and H_2 production. H_2 production increased as CaO increased in the feed, while CO_2 was progressively reduced to negligible values and HHV was kept in the same range (25.6 MJ/Kg). For the highest feedstock-to-CaO ratio studied, a CO_2-free gas fraction was obtained, whereas H_2 production was maximized (63.2 vol%). Therefore, these experimental conditions may be considered as a very interesting solution from the environmental perspective.

3.4. Influence of WTs and CaO on liquid fuel properties and chemical composition

The properties of the liquid fuel are compiled in Table 4. The addition of both WTs and CaO to the feed generally resulted in positive synergistic effects on the physical and chemical properties of the liquid produced. As expected, the incorporation of WTs significantly reduced the oxygen content in the bio-oil. Remarkably, these values were lower than those obtained based on the rule of mixtures for WTs percentages higher than 20 wt% (Table 4, Section B), achieving a deoxygenation rate of 26 and 54% for 20 and 40 wt% WTs, respectively. Consequently, a significant increase in heating values of 37.6 and 40.4 MJ/kg was produced, respectively. Significantly, the synergistic effects on the deoxygenation rates were more apparent when the catalytic co-pyrolysis process was performed (Table 4, section E). The oxygen content in the bio-oil was able to be lowered to values ranging between 9.2 and 4.2 wt% depending on the WTs content, and remarkable HHV values of 39.4–41.4 MJ/kg were consequently obtained. It is worthy of note that these values were quite close to those observed in WTs pyrolytic oils. The oxygen content of the catalytic co-pyrolysis bio-oils implied that the addition of CaO increased the deoxygenation rate to 30%, in comparison with that found in the conventional co-pyrolysis process. Remarkably, a very low sulphur content (0.1–0.2 wt%) was obtained by catalytic co-pyrolysis compared to that obtained with conventional co-pyrolysis (0.1–0.4 wt%), minimizing further environmental policies issues related to the use of these bio-oils as drop-in biofuels. Although the removal of gaseous reactive pollutants mainly depends on the type of reactor, operating conditions and the chemical nature of the adsorbent used [50], it is generally accepted that at atmospheric pressure and relative high temperature, CaO has the capacity to react with H_2S to form CaS [51,52], which likely limits the formation of sulphur condensable organic compounds. Moreover, it cannot be totally ruled out that the presence of a relevant content of K, Na and Ca salts in the GSs feedstock could also promote sulphur capture [53]. Hence, Table 5 shows evidence of a high proportion of CaO and K_2O in the composition of the GSs ash from, while other elements such as P, Si and Mg are also present at remarkably concentrations.

Additionally, the acidic parameters were also greatly modified. In fact, when CaO was added to the process, the pH value substantially increased, ranging from 9 to 10, while TAN values were lower than 1 mg KOH/g in all cases. As a consequence, issues related with the instability and corrosiveness of the bio-oil could be greatly reduced to a great extent.

Table 6 summarizes the chemical composition of the organic layer. It should be pointed out that the organic fraction of the GSs consisted of a mixture of a small fraction of aromatic and paraffinic compounds and a predominant fraction made up of phenols and other oxygenated compounds, and even acids, particularly fatty acids from vegetable oil contained in the seeds [35]. However, the oil produced from the pyrolysis of WTs mainly consisted of aromatics, limonene and other hydrocarbons, such as linear paraffins and cyclic-hydrocarbons. The incorporation of WTs into GSs pyrolysis led to an improved bio-oil in which the production of linear paraffins and cyclic-hydrocarbons significantly increased, particularly as the proportion of WTs in the

Table 4
Organic layer properties (elemental analysis, heating value, pH, total acid number and water content) after conventional pyrolysis of GSs and WTs, co-pyrolysis of GSs and WTs, catalytic pyrolysis of GSs and WTs and catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs.

	Experiment	Elemental analyses (wt%)					HHV (MJ/kg)	pH	TAN (mgKOH/$g_{bio-oil}$)
	GSs/WTs (wt%)	C	H	N	S	O[a]			
A. Conventional pyrolysis	100/0	73.9 ± 0.1	9.2 ± 0.1	2.5 ± 0.2	0.0 ± 0.0	14.3 ± 0.4	36.8 ± 0.5	6.4 ± 0.0	33.4 ± 1.9
	0/100	88.1 ± 0.4	10.7 ± 0.2	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.06 ± 0.01	43.3 ± 1.5	7.5 ± 0.0	5.0 ± 1.0
B. Co-pyrolysis of GSs and WTs	95/5	65.1 ± 0.3	10.3 ± 0.2	2.9 ± 0.2	0.1 ± 0.0	21.5 ± 0.4	32.6 ± 0.6	6.8 ± 0.0	33.1 ± 1.5
	90/10	70.8 ± 0.1	10.0 ± 0.3	2.3 ± 0.1	0.2 ± 0.0	16.5 ± 0.2	34.8 ± 0.6	6.5 ± 0.0	32.3 ± 1.4
	80/20	77.3 ± 0.2	10.0 ± 0.2	1.9 ± 0.3	0.2 ± 0.1	10.6 ± 0.1	37.6 ± 0.8	6.7 ± 0.0	31.2 ± 1.1
	60/40	80.5 ± 0.4	11.0 ± 0.3	1.3 ± 0.3	0.4 ± 0.1	6.6 ± 0.1	40.4 ± 1.1	6.5 ± 0.0	14.2 ± 1.8
C. Theoretical co-pyrolysis of GSs and WSs[b]	95/5	74.6 ± 0.3	9.3 ± 0.1	2.4 ± 0.2	0.0 ± 0.0	13.6 ± 0.2	37.1 ± 0.9	6.5 ± 0.0	32.0 ± 1.5
	90/10	75.3 ± 0.3	9.4 ± 0.1	2.3 ± 0.1	0.1 ± 0.0	12.9 ± 0.1	37.5 ± 0.8	6.5 ± 0.0	30.6 ± 1.2
	80/20	76.7 ± 0.3	9.5 ± 0.1	2.1 ± 0.2	0.1 ± 0.1	11.5 ± 0.1	38.1 ± 0.9	6.6 ± 0.0	27.7 ± 1.0
	60/40	79.6 ± 0.2	9.8 ± 0.1	1.7 ± 0.1	0.2 ± 0.1	8.6 ± 0.1	39.4 ± 1.0	6.8 ± 0.0	22.1 ± 1.0
Catalytic reactions									
D. Catalytic pyrolysis. Feedstock: CaO 1:1	100/0	69.6 ± 0.1	10.5 ± 0.2	3.1 ± 0.2	0.0 ± 0.0	16.6 ± 0.1	34.9 ± 0.6	9.8 ± 0.0	< 1
	0/100	86.6 ± 0.2	10.6 ± 0.3	0.8 ± 0.1	0.4 ± 0.1	1.7 ± 0.1	42.5 ± 1.0	9.0 ± 0.0	< 1
E. Catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs. Feedstock: CaO 1:1	95/5	78.2 ± 0.4	10.3 ± 0.1	2.3 ± 0.1	< 0.1	9.2 ± 0.2	39.4 ± 0.7	9.3 ± 0.0	< 1
	90/10	81.4 ± 0.3	10.8 ± 0.1	2.1 ± 0.2	0.1 ± 0.1	5.6 ± 0.1	41.1 ± 1.1	9.5 ± 0.0	< 1
	80/20	82.6 ± 0.2	10.5 ± 0.2	1.6 ± 0.1	< 0.1	5.3 ± 0.1	41.2 ± 1.1	9.1 ± 0.0	< 1
	60/40	84.3 ± 0.4	10.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.2 ± 0.1	4.2 ± 0.1	41.4 ± 1.3	10.4 ± 0.0	< 1
F. Theoretical catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs[c]. Feedstock: CaO 1:1	95/5	70.5 ± 0.3	10.5 ± 0.4	3.0 ± 0.3	0.0 ± 0.0	15.9 ± 0.2	41.2 ± 1.1	9.8 ± 0.0	< 1
	90/10	71.3 ± 0.3	10.5 ± 0.3	2.9 ± 0.3	0.0 ± 0.0	15.1 ± 0.3	40.6 ± 1.3	9.7 ± 0.0	< 1
	80/20	73.0 ± 0.2	10.5 ± 0.2	2.6 ± 0.1	0.1 ± 0.1	13.6 ± 0.2	41.2 ± 1.2	9.6 ± 0.0	< 1
	60/40	76.4 ± 0.4	10.5 ± 0.2	2.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	10.6 ± 0.1	40.0 ± 0.8	9.1 ± 0.0	< 1
G. Catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs. Variable Feedstock:CaO (in brackets)	80/20 (3:1)	82.6 ± 0.3	10.5 ± 0.3	1.6 ± 0.1	0.0 ± 0.0	5.3 ± 0.2	41.2 ± 1.0	9.1 ± 0.0	< 1
	80/20 (2:1)	81.3 ± 0.2	10.8 ± 0.3	1.9 ± 0.2	0.3 ± 0.1	5.7 ± 0.1	40.6 ± 1.0	8.8 ± 0.0	< 1
	80/20 (1:1)	82.8 ± 0.3	10.8 ± 0.2	1.6 ± 0.1	0.2 ± 0.1	4.6 ± 0.1	41.2 ± 1.0	9.2 ± 0.0	< 1
	80/20 (1:2)	79.6 ± 0.4	11.0 ± 0.3	1.6 ± 0.1	0.1 ± 0.1	7.7 ± 0.1	40.0 ± 1.0	9.7 ± 0.0	< 1

[a] Calculated by difference from analysis elemental.
[b] Calculated in base of rule of mixtures from section A.
[c] Calculated in base of rule of mixtures from section D.

Table 5
Ash composition of grape seeds.

Ash composition of GSs	wt%
Al_2O_3	1.57 ± 0.01
CaO	27.05 ± 0.05
Fe_2O_3	1.04 ± 0.02
K_2O	24.20 ± 0.02
MgO	3.01 ± 0.01
MnO_2	0.20 ± 0.01
Na_2O	0.27 ± 0.01
P_2O_5	11.16 ± 0.03
SiO_2	6.76 ± 0.04
TiO_2	0.05 ± 0.01

feedstock was increased, while other valuable biofuel products (aromatics, olefins, ketones and esters) kept fairly constant values. Comparing these results to the theoretical values, noteworthy differences can be observed. A greater production of cyclic-hydrocarbons was achieved, whereas phenol compounds suffered a drastic reduction, more significantly at the highest proportion of WTs studied. At this proportion of WTs, a great increment in linear paraffins was also achieved. On the contrary, there were no apparent differences in the aromatic fraction, which was approximately within the same range at all proportions, and was higher than expected only at lower proportions of WTs. This could be associated with the enhancement of hydro-deoxygenation reactions, favoured by the extra-H_2 production after WT incorporation and the relative higher temperatures of the process [54]. Accordingly, the main products from the hydro-deoxygenation process (H_2O, CO_2 and CO) were kept at relevant high levels (see Tables 2 and 3).

When analysing the impact of the catalyst, it should be pointed out that the incorporation of CaO had different effects when was added to the GSs or WTs pyrolysis, independently. As can be seen in Table 6, section D, CaO incorporation into the GSs feedstock promoted the production of hydrocarbons at the same time as a high reduction in phenols. This can be attributed to the cracking capacity of CaO [20] and the inherent CaO effect on CO_2 capture and H_2 production by water gas shift reaction, favouring hydrogen-transfer reactions from phenols into desired compounds. These compounds included aromatics that could mainly have been produced via the hydrodeoxygenation of phenols, and other hydrocarbons such as cyclic-hydrocarbons (mainly cyclo-alkanes) and olefins that could have been produced via hydrogenation and hydrocracking reactions, respectively [55–57]. These results suggest that not only hydrodeoxygenation reactions but also hydrocracking reactions may have taken place. Moreover, the increment in linear ketones, particularly long-chain ketones (see Table A1), suggests that a decarboxylation reaction was simultaneously taking place via the ketonization pathway. These results are in line with those of other works [20], which describe the effect of CaO on reducing the levels of phenols while increasing the formation of ketones and several hydrocarbons in catalytic fast pyrolysis. On the other hand, the incorporation of CaO into the WTs feedstock promoted hydro-cyclization reactions from linear paraffins to cyclic-hydrocarbons, as can be observed in Table 6. Again, the enhancement of H_2 production seems to be a key factor for the occurrence of this type of reaction.

With regard to the effect of the CaO on catalytic co-pyrolysis, a different bio-oil composition was obtained depending on the WTs proportion. As previously mentioned, different upgrading routes may have been occurring simultaneously. At a WTs proportion lower than 20 wt%, the relevant production of ketones and esters compared to those theoretically expected suggested that de-acidification and deoxygenation of the bio-oil through ketonization and esterification reactions prevailed over the aromatization and hydrodeoxygenation routes. As previously reported, metallic oxides including CaO [58] can promote ketonic decarboxylation. Thus, water formation, one of the main by-products produced by these kinds of reactions jointly with CO_2,

Table 6
Organic layer chemical-composition determined by GC/MS (area %).

Section	Experiment GSs/WTs (wt%)	Chemical composition (area %)										
		Aromatics	Limonene	Cyclic-HC	Linear Paraffins	Olefins	Esters	Ketones	Fatty Acids	Phenols	Other Oxygenates	Halogenated
A. Conventional pyrolysis	100/0	7.5 ± 0.8	0.0 ± 0.0	4.6 ± 0.5	10.8 ± 0.6	2.3 ± 0.5	11.8 ± 0.7	1.9 ± 0.5	4.3 ± 0.8	46.2 ± 1.0	5.8 ± 0.8	4.7 ± 0.7
	0/100	45.6 ± 0.5	27.5 ± 1.0	6.4 ± 0.7	18.9 ± 0.8	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.8
B. Co-pyrolysis of GSs and WTs	95/5	14.9 ± 0.7	2.4 ± 0.6	10.5 ± 0.8	13.4 ± 0.8	2.4 ± 0.6	8.3 ± 0.9	1.2 ± 0.6	3.8 ± 0.7	35.0 ± 0.9	4.2 ± 0.5	3.9 ± 0.5
	90/10	13.5 ± 0.8	7.2 ± 0.8	12.2 ± 0.8	12.8 ± 0.7	2.8 ± 0.8	7.9 ± 0.6	1.6 ± 0.5	3.5 ± 0.6	29.8 ± 0.8	4.6 ± 0.8	4.0 ± 0.5
	80/20	13.9 ± 0.6	9.6 ± 0.8	13.2 ± 0.8	18.8 ± 0.7	2.2 ± 0.8	6.9 ± 0.7	1.3 ± 0.6	3.3 ± 0.5	23.4 ± 0.9	3.4 ± 0.7	3.8 ± 0.7
	60/40	14.3 ± 1.0	17.3 ± 0.8	14.7 ± 0.8	30.3 ± 1.0	2.3 ± 0.5	5.3 ± 0.8	1.1 ± 0.6	3.0 ± 0.9	6.2 ± 0.5	2.4 ± 0.7	3.1 ± 0.8
C. Theoretical co-pyrolysis of GSs and WSs[a]	95/5	9.4 ± 0.9	1.4 ± 0.5	4.7 ± 0.5	11.2 ± 0.6	2.2 ± 0.8	11.2 ± 0.6	1.8 ± 0.8	4.1 ± 0.9	43.9 ± 1.0	5.5 ± 0.6	4.5 ± 0.9
	90/10	11.3 ± 0.8	2.8 ± 0.6	4.8 ± 0.5	11.6 ± 0.6	2.1 ± 0.8	10.6 ± 0.5	1.7 ± 0.8	3.9 ± 0.7	41.6 ± 1.0	5.2 ± 0.9	4.2 ± 0.6
	80/20	15.1 ± 0.6	5.5 ± 0.6	5.0 ± 0.8	12.4 ± 0.8	1.8 ± 0.7	9.4 ± 0.7	1.5 ± 0.7	3.4 ± 0.6	37.0 ± 0.9	4.6 ± 0.9	3.8 ± 0.7
	60/40	22.7 ± 0.8	11.0 ± 0.8	5.3 ± 0.6	14.0 ± 0.8	1.4 ± 0.7	7.1 ± 0.6	1.1 ± 0.5	2.6 ± 0.7	27.7 ± 0.6	3.5 ± 0.8	2.8 ± 0.7
Catalytic reactions												
D. Catalytic pyrolysis. Feedstock: CaO 1:1	100/0	14.1 ± 0.5	0.0 ± 0.0	17.9 ± 0.8	11.1 ± 0.7	6.0 ± 0.8	5.2 ± 0.9	12.3 ± 1.0	3.9 ± 0.8	9.6 ± 0.5	13.9 ± 0.7	4.8 ± 0.9
	0/100	29.1 ± 1.0	34.8 ± 1.0	21.7 ± 1.0	12.4 ± 0.8	1.9 ± 0.9	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
E. Catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs. Feedstock: CaO 1:1	95/5	9.3 ± 0.8	2.7 ± 0.6	8.2 ± 0.6	13.0 ± 0.8	4.0 ± 0.8	7.6 ± 0.6	17.9 ± 1.0	6.5 ± 0.9	10.5 ± 0.6	13.7 ± 0.8	6.4 ± 0.7
	90/10	14.4 ± 0.5	7.4 ± 0.7	15.1 ± 0.8	11.6 ± 0.8	4.7 ± 0.6	5.5 ± 0.5	13.8 ± 0.9	4.9 ± 1.0	6.7 ± 0.6	10.9 ± 1.0	5.0 ± 0.8
	80/20	15.6 ± 0.6	8.5 ± 0.8	16.7 ± 0.8	11.1 ± 0.8	4.7 ± 0.6	5.6 ± 0.8	13.6 ± 0.8	5.0 ± 0.5	4.6 ± 0.5	10.1 ± 0.9	4.6 ± 0.7
	60/40	28.2 ± 1.0	13.9 ± 0.9	26.3 ± 0.9	8.6 ± 0.5	3.8 ± 0.5	1.8 ± 0.5	5.4 ± 0.6	1.7 ± 0.6	2.5 ± 0.5	5.6 ± 0.8	2.2 ± 0.5
F. Theoretical catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs[b]. Feedstock: CaO 1:1	95/5	14.9 ± 0.6	1.7 ± 0.5	18.1 ± 0.7	11.2 ± 0.5	5.8 ± 0.6	4.9 ± 0.5	11.7 ± 1.0	3.7 ± 0.7	9.1 ± 0.7	13.2 ± 0.7	4.6 ± 0.8
	90/10	15.6 ± 0.7	3.5 ± 0.5	18.3 ± 0.7	11.2 ± 0.9	5.6 ± 0.5	4.7 ± 0.5	11.1 ± 1.0	3.5 ± 0.8	8.6 ± 0.8	12.5 ± 0.7	4.3 ± 0.8
	80/20	17.1 ± 0.8	7.0 ± 0.5	18.7 ± 0.6	11.4 ± 0.7	5.2 ± 0.9	4.2 ± 0.5	9.8 ± 0.7	3.1 ± 0.6	7.7 ± 0.7	11.1 ± 0.9	3.8 ± 0.9
	60/40	20.1 ± 1.0	13.9 ± 0.8	19.4 ± 0.8	11.6 ± 0.8	4.4 ± 0.5	3.1 ± 0.5	7.4 ± 0.7	2.3 ± 0.9	5.8 ± 0.5	8.3 ± 0.6	2.9 ± 0.6
G. Catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs. Variable Feedstock: CaO (in brackets)	80/20 (3:1)	9.8 ± 0.6	10.4 ± 0.9	8.2 ± 0.6	14.9 ± 0.5	4.0 ± 0.5	7.2 ± 0.8	11.7 ± 1.0	4.7 ± 0.5	13.7 ± 0.9	9.9 ± 0.5	4.4 ± 0.5
	80/20 (2:1)	10.9 ± 0.7	7.0 ± 0.6	8.4 ± 0.6	15.9 ± 0.8	3.8 ± 0.5	7.6 ± 0.7	14.5 ± 0.6	5.4 ± 0.5	9.1 ± 0.7	10.8 ± 0.6	5.2 ± 0.6
	80/20 (1:1)	15.7 ± 0.9	8.5 ± 0.7	15.9 ± 0.8	11.1 ± 0.8	4.8 ± 0.7	5.5 ± 0.6	13.2 ± 0.7	4.9 ± 0.5	4.6 ± 0.6	10.9 ± 0.9	4.2 ± 0.9
	80/20 (1:2)	13.5 ± 0.5	7.8 ± 0.8	9.9 ± 0.5	14.8 ± 0.5	4.2 ± 0.7	5.5 ± 0.5	15.7 ± 1.0	5.3 ± 0.5	4.6 ± 0.7	11.9 ± 0.7	5.5 ± 0.7

[a] Calculated in base of rule of mixtures from section A.
[b] Calculated in base of rule of mixtures from section D.

remained at the highest values (See Table 2, Section E).

However the opposite was true when the amount of WTs in the feedstock was 40 wt%, since the content of aromatics, linear paraffins and cyclic-hydrocarbons was higher than those theoretically expected (Table 6, Section E), supporting the key role of the aromatization and hydro-deoxygenation upgrading routes. This fact is in line with both higher H_2O production than that theoretically calculated for the highest WTs loading, as previously mentioned, and relevant H_2 production through both the thermal cracking of plastic-type chains of the WTs (chain-end scission mechanism) and the sorption-enhanced water gas shift process. This extra H_2 seemed to be supplied to biomass-derived oxygenates, which act as strong acceptors and form more desirable compounds [26]. Phenol hydrodeoxygenation seems to play a fundamental role in the formation of aromatics, particularly owing to the enhancement of H_2 production and dehydration reactions. Moreover, due to the enhancement of H_2, hydrogen transfer reactions involving aromatics could take place, favouring cyclic-hydrocarbons production. The enhancement of *cyclo*-alkane production, which was greatly superior to theoretical values, together with the remarkable reduction in ketones, could indicate that a cascade of reactions involving the hydrodeoxygenation of ketones to favour cyclic-hydrocarbon production [59] could be taking place. These kinds of reactions actually remove oxygen completely in form of H_2O, as the low oxygen content in the bio-oil and noteworthy water production would indicate.

It must be highlighted that when using a WTs content of 40 wt%, it was possible to increase the aromatic production to 27.1%, an increase of approximately 50% in comparison with a non-catalytic experiment, which was also a significantly higher value than the theoretical one. For this mixture, valuable compounds such as benzene, benzene-derived compounds (mainly ethylbenzene), xylene and D-limonene were greatly enhanced, increasing the potential use of the bio-oil as a drop-in fuel and/or source of chemical products. These findings could have a significant impact on the subsequent application of the liquid. Cycloalkanes are main components of jet fuels and can be considered compact molecules within a robust ring strain [60] that can be cleanly burned with high heats of combustion. Thus, the presence of cyclo-alkanes within the range of those used in jet fuels (C_8-C_{16}) could be very positive for the use of these liquids as drop-in fuels. In addition, some oxygenated benzene-derived compounds, such as benzyl alcohol and cyclopentyl phenyl methanol, were dramatically reduced (Table 1, SI). Another advantage is that the use of CaO as catalyst has made it possible to significantly reduce the levels of acids and phenols to very low values (~1.7 and 2.5%, respectively) in comparison with those resulting from conventional co-pyrolysis. These results are in line with the higher pH values and negligible TAN values achieved.

At this point, it is worth mentioning that although the impact of the feedstock-to-catalyst ratio had an important effect on CO_2 and H_2 production, hydrogen-transfer reactions into desired products such as aromatics and hydrocarbons did not seem to be maximized. In fact, when using a feedstock-to-CaO ratio of 1, there was maximum production of both aromatic hydrocarbons and cyclic-hydrocarbons, as well as minimization of the oxygen content that makes bio-oil more suitable for further applications. The latter, jointly with the further economic issues that affect the incorporation of large amounts of catalyst, suggest an optimum feedstock-to-catalyst ratio of 1.

A simplified overview of the suggested mechanism reaction for the catalytic co-pyrolysis process was summarized in Fig. 3. Thus, from thermal degradation of cellulose and hemicellulose of GSs several oxygenated compounds, mainly esters and ketones, would be formed through decarbonylation and decarboxylation reactions. On the opposite, phenols would be the main components produced from thermal degradation of lignin. Moreover, fatty acids, characteristic components of GSs, would be transformed into long-chain hydrocarbons through dehydration, decarbonylation, and decarboxylation reactions. The thermal degradation of WTs, that could be divided in styrene-butadiene and polybutadiene, would entail two main routes. First, random scission mechanism where isoprene, butene and styrene would be the main components. Thus, limonene would be the main component produced from isoprene through cyclization reactions [61] whilst a great amount of aromatic hydrocarbons would be formed through a sequence of hydrogenation, aromatization, polymerization and oligomerization reactions. On the other hand, the chain-end scission mechanism would take place simultaneously [26], producing H_2 and free radicals that would be transformed into straight chain hydrocarbons via hydrogen transfer reactions. Thus, both the H_2 produced from the thermal degradation of WTs and the extra H_2 produced by the water gas shift reaction enhanced by CaO would be added to the biomass-derived compounds to promote the production of desired compounds, mainly linear paraffins, aromatics and cyclic hydrocarbons.

Finally, it can be noted that the major effect found in the deoxygenation of bio-oil through a hydrocarbon and aromatic-rich liquid produces a direct consequence: improvement in the instant mixture with other conventional liquid fuels such as diesel and gasoline. As shown in Fig. 4a, conventional pyrolysis bio-oil does not totally mix with these hydrocarbon fuels. On the other hand, after the catalytic co-pyrolysis process, it is possible to greatly improve the instant mixture with commercial liquid fuels (see Fig. 4b and c).

3.5. Char characterisation

Through different mixtures from the conventional co-pyrolysis of GSs and WTs, negligible differences were found regarding the elementary composition and calorific value of the char. The LHV of char obtained from this process was around 27–29 MJ/kg, reaching the highest values as the WTs % in the feeding rose, as was expected due to the higher fixed C content in WTs. These values were similar to the LHV of char obtained from the pyrolysis of GSs (27.4 MJ/kg) and slightly inferior in comparison with LHV from WTs pyrolysis alone (30 MJ/kg). Thus, the high energy content, which is higher than that of other solid fuels [62], means that this solid fraction is an attractive alternative for either further combustion processes or to support the energy requirements of the process. In relation to catalytic WTs pyrolysis, one important point covered is the reduction of sulphur content in char compared to the pyrolysis of WTs alone, with this content reduced from 2.5 wt% to values lower than 0.5 wt%. This result is in line with the desulphuration process promoted by CaO sorbents, as previously mentioned. With regard to catalytic co-pyrolysis, it should be taken into account that solid inventory was increased. Although the calorific values of the separated char remained at the same levels, LHV was reduced per g of total solid (char + catalyst). As a positive point, sulphur content reduction was enhanced by the catalytic process, reaching values as low as 0.1 wt% in all cases.

4. Conclusions

In this work, the catalytic co-pyrolysis process of GSs and WTs using CaO as a catalyst was successfully carried out in a specific-designed fixed-bed reactor. The results reveal that it is possible to obtain a valuable and potentially stable drop-in fuel in a relative simple step. More specifically, the addition of considerable amounts of WTs (between 20 and 40 wt%) with a feedstock-to-CaO ratio fixed at 1 can be considered the optimum experimental conditions to promote positive synergistic effects on bio-oil yields and fuel characteristics. In fact, when WTs in the feed reaches 40 wt%, not only is a significant maximization of aromatic hydrocarbon production achieved, but the liquid is found to have minimum oxygen content, conferring it more potential stability. Moreover, sulphur content is drastically reduced, in comparison with the pyrolysis of WTs alone. The role of CaO is directly connected with the promotion of dehydration reactions of acids and phenols to produce hydrocarbons. Finally, due to the CO_2-capture effect associated with CaO, it is possible to obtain a more environmentally friendly gas that retains its calorific value.

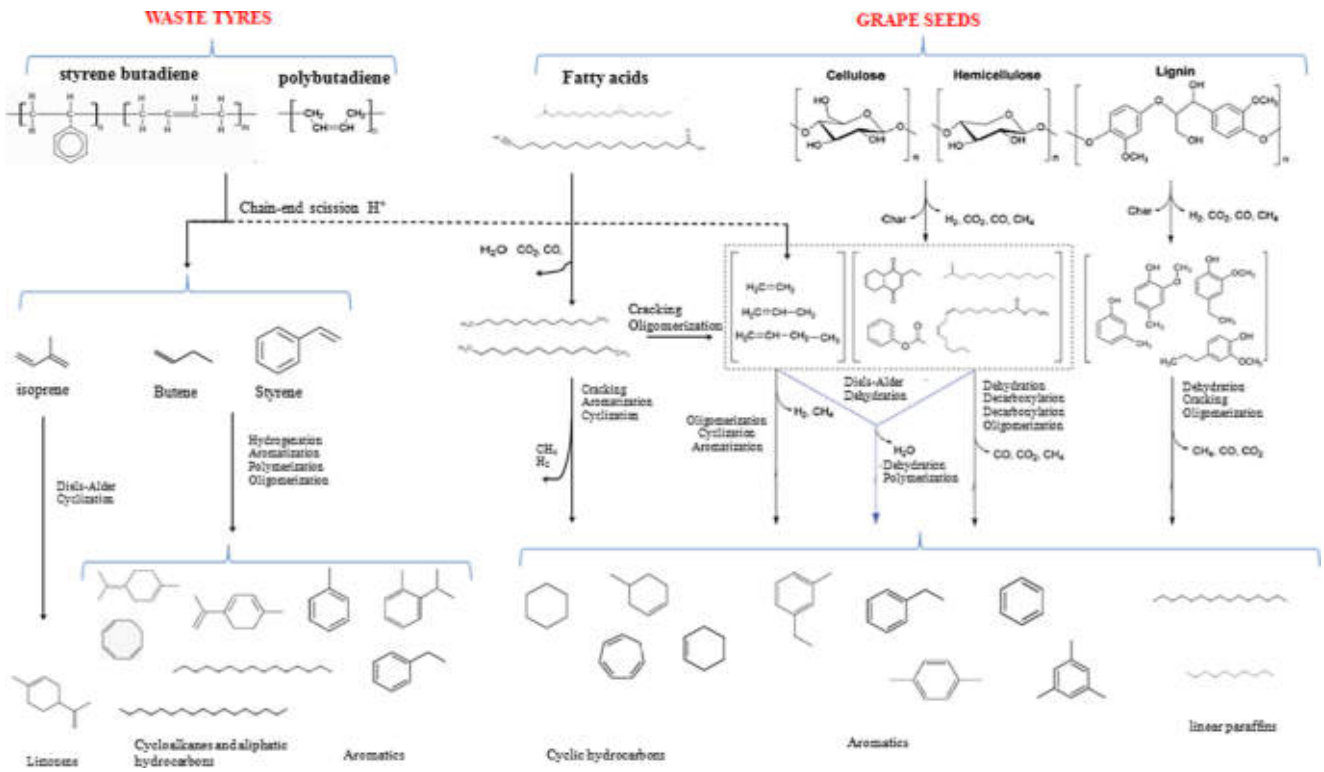

Fig. 3. Simplified reaction mechanism proposed for the catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs using CaO (adapted from [26,63]). The main components attending to GC/MS characterization were reflected.

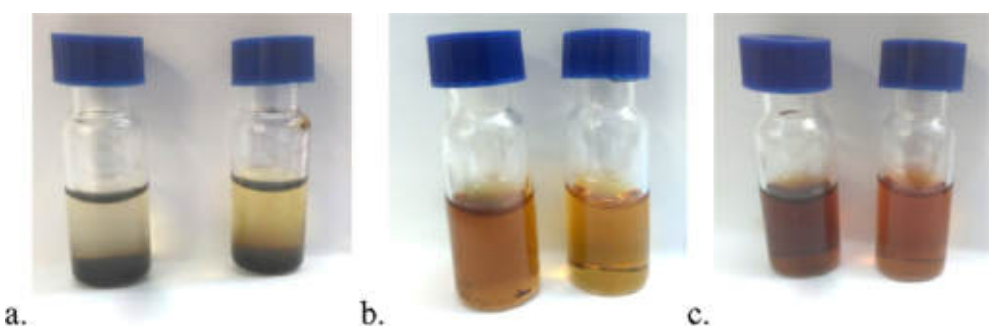

Fig. 4. (a): mixture of bio-oil from GSs pyrolysis with commercial gasoline (left) and diesel (right). (b): mixture of catalytic co-pyrolysis bio-oil (80 GSs/20 WTs/CaO) and diesel. Direct mixture (left), filtered (right). (c): mixture of catalytic co-pyrolysis bio-oil (80 GSs/20 WTs/CaO) and gasoline. Direct mixture (left), filtered (right). All mixtures were prepared using a blend consisting of 90 vol% gasoline or diesel/10 vol % bio-oil.

Acknowledgements

The authors would like to thank MINECO and FEDER for their financial support (Project ENE2015-68320-R). The authors would also like to thank the Regional Government of Aragon (DGA) for the support provided under the research groups support programme.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.053.

References

[1] Isikgor FH, Becer CR. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. Polym Chem 2015;6(25):4497–559.
[2] Sharma A, Pareek V, Zhang D. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. Renew Sustain Energy Rev 2015;50:1081–96.
[3] Strezov V, Evans TJ, Hayman C. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum Schum*) to bio-gas, bio-oil and charcoal. Bioresour Technol 2008;99(17):8394–9.
[4] Hossain AK, Davies PA. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – a review. Renew Sustain Energy Rev 2013;21:165–89.
[5] Veses A, et al. An integrated process for the production of lignocellulosic biomass pyrolysis oils using calcined limestone as a heat carrier with catalytic properties. Fuel 2016;181:430–7.
[6] Yildiz G, et al. Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass. Renew Sustain Energy Rev 2016;57:1596–610.
[7] Mohan D, Pittman Jr CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. Energy Fuels 2006;20(3):848–89.
[8] Bridgwater AV. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. Chem Eng J 2003;91(2–3):87–102.
[9] Guedes RE, Luna AS, Torres AR. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: a review. J Anal Appl Pyrol 2018;129:134–49.
[10] Dhyani V, Bhaskar T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. Renew Energy 2017.
[11] Wang S, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. Prog Energy Combust Sci 2017;62:33–86.
[12] Huber GW, Corma A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. Angew Chem – Int Ed 2007;46(38):7184–201.
[13] Talmadge MS, et al. A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil. Green Chem 2014;16(2):407–53.
[14] Stefanidis SD, Kalogiannis KG, Lappas AA. Co-processing bio-oil in the refinery for drop-in biofuels via fluid catalytic cracking. WIREs Energy Environ 2017:e281.
[15] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass Bioenergy 2012;38:68–94.
[16] Fermoso J, et al. Advanced biofuels production by upgrading of pyrolysis bio-oil. Wiley Interdisciplinary Rev: Energy Environ. 2017;6(4).
[17] Graça I, et al. Bio-oils upgrading for second generation biofuels. Indus Eng Chem Res 2013;52(1):275–87.
[18] Veses A, et al. Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials. Fuel 2015;141:17–22.

[19] Veses A, et al. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts. Bioresour Technol 2014;162:250–8.
[20] Lu Q, et al. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with nano metal oxides: an analytical Py-GC/MS study. Energies 2010;3(11):1805–20.
[21] Kelkar S, et al. A survey of catalysts for aromatics from fast pyrolysis of biomass. Appl Catal B 2015;174–175:85–95.
[22] Cao Q, et al. Investigations into the characteristics of oils produced from co-pyrolysis of biomass and tire. Fuel Process Technol 2009;90(3):337–42.
[23] Martínez JD, et al. Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel. Fuel Process Technol 2014;119:263–71.
[24] Xue Y, et al. Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor. Fuel 2015;156:40–6.
[25] Dorado C, Mullen CA, Boateng AA. H-ZSM5 catalyzed co-pyrolysis of biomass and plastics. ACS Sustain Chem Eng 2014;2(2):301–11.
[26] Zhang X, et al. Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review. Green Chem 2016;18(15):4145–69.
[27] Abnisa F, Wan Daud WMA. A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. Energy Convers Manage 2014;87:71–85.
[28] Hassan H, Lim JK, Hameed BH. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. Bioresour Technol 2016;221:645–55.
[29] Kabir G, Hameed BH. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. Renew Sustain Energy Rev 2017;70:945–67.
[30] Uzoejinwa BB, et al. Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: recent progress and future directions elsewhere worldwide. Energy Convers Manage 2018;163:468–92.
[31] Yao W, et al. Thermally stable phosphorus and nickel modified ZSM-5 zeolites for catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics. RSC Adv 2015;5(39):30485–94.
[32] Li J, et al. Maximizing carbon efficiency of petrochemical production from catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics using gallium-containing MFI zeolites. Appl Catal B 2015;172–173:154–64.
[33] Rezaei PS, et al. In-situ catalytic co-pyrolysis of yellow poplar and high-density polyethylene over mesoporous catalysts. Energy Convers Manage 2017;151:116–22.
[34] Xu R, et al. Flash pyrolysis of grape residues into biofuel in a bubbling fluid bed. J Anal Appl Pyrol 2009;86(1):58–65.
[35] Brebu M et al. Thermal and catalytic degradation of grape seeds/polyethylene waste mixture 2014;48:665-74.
[36] Martínez JD, et al. Demonstration of the waste tire pyrolysis process on pilot scale in a continuous auger reactor. J Hazard Mater 2013;261:637–45.
[37] Edwin Raj R, Robert Kennedy Z, Pillai BC. Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed reactor. Energy Convers Manage 2013;67:145–51.
[38] Martínez JD, et al. Waste tyre pyrolysis – a review. Renew Sustain Energy Rev 2013;23:179–213.
[39] Abnisa F, Wan Daud WMA. Optimization of fuel recovery through the stepwise co-pyrolysis of palm shell and scrap tire. Energy Convers Manage 2015;99:334–45.
[40] Cabeza A, et al. Autocatalytic kinetic model for thermogravimetric analysis and composition estimation of biomass and polymeric fractions. Fuel 2015;148:212–25.
[41] Aylón E, et al. Assessment of tire devolatilization kinetics. J Anal Appl Pyrol 2005;74(1):259–64.
[42] Murillo R, et al. The application of thermal processes to valorise waste tyre. Fuel Process Technol 2006;87(2):143–7.
[43] Williams PT, Besler S. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. Fuel 1995;74(9):1277–83.
[44] Seidelt S, Müller-Hagedorn M, Bockhorn H. Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components. J Anal Appl Pyrol 2006;75(1):11–8.
[45] Carpenter D, et al. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. Green Chem 2014;16(2):384–406.
[46] Lin Y, et al. Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidized-bed reactor. Energy Fuels 2010;24(10):5686–95.
[47] Han C, Harrison DP. Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen. Chem Eng Sci 1994;49(24, Part 2):5875–83.
[48] Martínez I, et al. Review and research needs of Ca-Looping systems modelling for post-combustion CO2 capture applications. Int J Greenhouse Gas Control 2016;50:271–304.
[49] Rezaei PS, Shafaghat H, Daud WMAW. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: a review. Appl Catal A 2014;469:490–511.
[50] Mohanty CR, Adapala S, Meikap BC. Removal of hazardous gaseous pollutants from industrial flue gases by a novel multi-stage fluidized bed desulfurizer. J Hazard Mater 2009;165(1):427–34.
[51] Liu Y, Morrison JL, Scaroni AW. Sulphur capture capacity of limestones in combustion gases: effect of thermally induced cracking. Fuel Energy Abstracts 1995;36(3):220.
[52] Altindag H, Gogebakan Y, Selçuk N. Sulphur capture for fluidized-bed combustion of high-sulfur content lignites. Appl Energy 2004;79(4):403–24.
[53] Pedersen LS, et al. Full-scale co-firing of straw and coal. Fuel 1996;75(13):1584–90.
[54] Cheng S, et al. Hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil using zinc metal with zero valency. J Taiwan Inst Chem Eng 2017;74:146–53.
[55] Zhang X, Lei H. Synthesis of high-density jet fuel from plastics via catalytically integral processes. RSC Adv 2016;6(8):6154–63.
[56] Zhang X, et al. From lignocellulosic biomass to renewable cycloalkanes for jet fuels. Green Chem 2015;17(10):4736–47.
[57] Chuck CJ, Donnelly J. The compatibility of potential bioderived fuels with Jet A-1 aviation kerosene. Appl Energy 2014;118:83–91.
[58] Hussmann GP. (Amoco Corp.), US4754074A; 1988.
[59] Corma A, Renz M, Schaverien C. Coupling fatty acids by ketonic decarboxylation using solid catalysts for the direct production of diesel, lubricants, and chemicals. ChemSusChem 2008;1(8–9):739–41.
[60] Meylemans HA, et al. Solvent-free conversion of linalool to methylcyclopentadiene dimers: a route to renewable high-density fuels. ChemSusChem 2011;4(4):465–9.
[61] Mastral AM, et al. Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydropyrolysis in a swept fixed bed reactor. Energy Fuels 2000;14(4):739–44.
[62] Parr SW. The classification of coal. Ind Eng Chem 1922;14(10):919–22.
[63] Zhang X, et al. Enhancement of jet fuel range alkanes from co-feeding of lignocellulosic biomass with plastics via tandem catalytic conversions. Appl Energy 2016;173:418–30.

Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres for the production of drop-in bio-fuels

O. Sanahuja-Parejo, A.Veses, M.V. Navarro, J.M. López, R. Murillo, M.S. Callén, T. García

Appendix A

Table A.1. Individual compounds of the bio-oil obtained from conventional pyrolysis of GS, catalytic pyrolysis of GS and catalytic pyrolysis of WT quantified by GC/MS

Compound Name	Conventional pyrolysis of GS	Catalytic pyrolysis of GS	Catalytic pyrolysis of WT
	% Area relative		
Benzene	0.17	2.02	0.80
Heptane	0.00	0.46	0.00
1,3,5-Cycloheptatriene	1.57	12.37	9.69
3-Octene, (Z)-	0.00	1.28	0.00
Octane	0.00	0.54	0.00
Ethylbenzene	0.70	2.76	6.93
p-xylene	0.63	2.75	9.48
1-Octene,3,7-dimethyl-	0.16	1.16	0.00
1-cyclohexene,1-ethynyl-	0.80	3.49	2.88
Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-,(S)-	0.00	0.09	1.14
Cyclohexane,1,2,4-tris(methylene)-	0.16	0.60	2.07
Benzene,1-ethyl,3-methyl-	0.12	0.37	2.21
Phenol	4.15	3.29	0.00
2,3-Heptadien-5-yne-2,4-dimethyl-	0.49	1.24	0.94
8-Oxabicyclo(5.1.0)octane	0.27	1.38	0.63
6,7-Dioxabicyclo(3.2.1)octane,1-methyl-	0.00	2.41	0.00
Decane	0.23	0.94	0.00
Mesitylene	0.25	0.74	2.07
Benzene,1-ethenyl-2-methyl-	0.31	0.97	0.53
D-Limonene	0.00	0.09	29.88
Benzyl alcohol	0.97	0.48	0.00
Cyclohexane,1,3-butadienylidene	0.97	1.34	1.36
p-Cresol	5.23	2.65	0.00
3-Undecene, (E)-	0.36	0.80	0.26
2-Heptanona	0.00	1.52	0.00
Phenol,2-methoxy-	11.68	1.11	0.00
4-Hydroxy-4-methylhex-5-enoic acid,tert. butyl ester	0.00	0.80	0.00
cis-p-mentha1(7),8-dien-2-ol	0.20	0.48	0.00

cis-p-mentha1(7),8-dien-2-ol	0.11	0.24	0.00
1,2-Epoxy-5,9-cyclododecadiene	0.00	0.17	0.00
6,6-Dimethylcycloocta,2,4-dienone	0.38	0.38	0.00
Phenol,2,3-dimethyl-	1.84	0.80	0.00
Tetracyclo(3.3.1.0(3,9))decan-10-one	1.92	1.88	1.20
Cyclopentylphenylmethanol	2.20	0.98	0.00
Bicyclo(3.3.1)hept-2-ene-2-ethanol,6,6-dimethyl-	0.70	0.78	0.23
Tricyclo(5.2.1.0(1,5)decane,8,9-diol	0.11	0.16	0.00
7-Tetradecene	0.31	0.52	0.00
1,6-Octadiene,3-ethoxy-3,7-dimethyl-	0.16	0.98	0.00
Dodecane	0.37	0.65	0.23
Creosol	8.50	0.63	0.00
Napthalene	0.96	1.89	1.56
5,7-Dodecadiene, (Z,Z)-	0.28	0.39	0.00
Bicyclo(6.4.0)dodeca-9,11-diene	0.63	0.46	0.39
Tricyclo(4.2.1.1(2,5)deca,3,7-dien-9-one, 10-hydroxy-10-methyl-, stereisomer	0.84	0.78	0.18
Phenol,4-ethyl-2-methoxy-	14.75	1.08	0.28
Z-10-Pentadecen-1-ol	0.43	0.61	0.31
9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester	0.37	0.54	0.21
2,4-Bis(indol-3-ylmethyleneamino)toluene	0.79	0.54	0.00
Bicyclo(4.4.1)undeca-1,3,5,7,9-pentaene	0.47	0.75	1.16
Benzocycloheptatriene	0.42	0.60	1.43
4-Chloro-3-n-hexyltetrahydropyran	0.67	0.95	0.91
Tetradecane	0.72	0.67	0.34
Ethanol,2(9,12-octadecadienyloxy)-, (Z,Z)-	0.48	0.34	0.00
7-Heptadecene,17-chloro-	0.69	0.61	0.44
Pentadecane	2.35	1.50	0.73
8,11,14-Eicosatrienoic acid, (Z,Z,Z)-	0.18	0.13	0.00
9-Hexadecenoic acid (Palmitelaidic acid)	0.71	0.74	0.48
Hexadecane	0.62	0.49	0.61
7-Heptadecyne,1-chloro-	1.22	0.32	0.00
17-Octadecynoic acid	1.36	0.50	0.00
9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-	1.02	0.42	1.39
cis-Vaccenic acid	0.55	0.34	0.32
Heptadecane	1.86	0.97	0.70
6-Heptadecyne,1-chloro-	0.63	0.22	0.00
Octadecane	0.28	0.24	0.27
9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester	0.19	0.15	0.00
Nonadecane	0.33	0.25	0.29
2-Heptadecanone	1.01	6.63	2.91
Cyclopropanebutanoic acid,……	0.55	0.11	0.00
Hexadecanoic acid, ethyl ester	2.61	0.57	0.19
Eicosane	0.30	0.52	0.38

(1,1´-Bicyclopropyl)-2-octanoic acid, 2´hexyl-, methyl ester	0.00	0.35	0.19
8,11,14-Eicosatrienoic acid, (Z,Z,Z)- (Dihomo -g- linolenic acid)	0.00	1.75	0.00
Ethanol,2-(9, 12-octadecadienyloxy)-, (Z,Z)-	1.06	3.17	0.43
9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-	0.69	2.61	0.43
2,15-Hexadecanedione	0.58	4.19	3.23
Linoleic acid ethyl ester	7.08	1.36	0.31
6,9,12,15-Docosatetraenoic acid, methyl ester	0.73	1.29	0.00
Oxiraneoctanoic acid,3-octyl-,cis-	1.00	0.24	0.17
Docosane	0.33	0.25	0.32
Octadecanal,2-bromo-	0.00	0.26	0.36
9,12,15-Octadecatrienoic acid,2,3-dihydroxypropyl ester, (Z,Z,Z)-	0.54	0.00	0.00
Tricosane	0.31	0.27	0.36
Androst-5,7-dien-3-ol-17-one, acetate	0.00	0.15	0.00
Oleic acid	0.00	0.13	0.00
Tetracosane	0.27	0.25	1.25
Linoleic acid ethy ester	0.26	0.00	0.00
Pentacosane	0.52	0.41	0.46
Hexacosane	0.39	0.34	0.78
Heptacosane	0.62	0.58	1.18
Octacosane	0.34	0.36	0.51
Nonacosane	0.43	0.40	0.50
Triacontane	0.22	0.30	0.50
Hentriacontane	0.32	0.38	0.38
Dotriacontane	0.00	0.11	0.35
Tritriacontane	0.00	0.19	0.27

Table A.2. Individual compounds of the bio-oil obtained from conventional pyrolysis of WT quantified by GC/MS .

Compound Name	Conventional pyrolysis of WT
	% Area relative
Benzene	0.29
Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	1.70
Toluene	6.09
Ethylbenzene	5.77
p-xylene (mezcla de isómeros)	6.73
1,3,5-Cyclooctatriene	1.75
Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (S)-	0.81
Cyclohexane, 1,2,4-tris(methylene)-	1.45
Benzene,1-ethyl,2-methyl-	2.76
o-cymene	9.37
D-Limonene	27.48
Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	1.40
Dimethystyrene	1.36
1-Phenyl-1-butene	1.54
Benzene, 1-methyl-3-(1-methyl-2-propenyl)-	1.38
Bicyclo(4.2.1)nona,2,4,7-triene,7-ethyl-	0.75
Benzothiazole	2.17
1-Phenyl-1-penten-5-ol	0.93
2,5-Octadecadiynoic acid, methyl ester	0.26
Pentadecane	1.84
3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	2.24
Hexadecane	1.14
2,4,4,6-Tetramethyl-6-phenyl-2-heptene	2.57
Heptadecane	2.88
Benzene, 4,5,5-trimethyl,1,3-cyclopentadien-1-yl)-	1.02
Octadecane	0.55
Nonadecane	0.53
Eicosane	0.48
Heneicosane	0.51
Docosane	0.60
Retene	1.42
Tricosane	0.73
Tetracosane	1.53
Hexacosane	1.38
Heptacosane	1.77
Octacosane	1.05
Nonacosane	1.11
Triacontane	1.05
Dotriacontane	0.92
Tetratriacontane	0.71

Table A.3. Individual compounds of the bio-oil obtained from conventional pyrolysis of GS and WT quantified by GC/MS.

Compound Name	Co-pyrolysis of GS and WT			
	95/5	90/10	80/20	60/40
	% Area relative			
Benzene	1.25	2.09	2.29	2.49
Heptane	0.00	0.00	0	0.00
1,3,5-Cycloheptatriene	5.85	7.34	8.755	10.17
3-Octene, (Z)-	0.19	0.33	0.365	0.40
Octane	0.10	0.16	0.185	0.21
Ethylbenzene	1.65	1.97	2.455	2.94
p-xylene	2.10	2.57	3.805	5.04
1-Octene,3,7-dimethyl-	0.21	0.30	0.275	0.25
1-cyclohexene,1-ethynyl-	1.58	1.77	1.795	1.82
Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-,(S)-	0.00	0.18	0.34	0.50
Cyclohexane,1,2,4-tris(methylene)-	0.37	0.43	0.565	0.70
Benzene,1-ethyl,3-methyl-	0.19	0.29	0.47	0.65
Phenol	3.94	2.81	1.405	0.00
2,3-Heptadien-5-yne-2,4-dimethyl-	0.60	0.79	0.685	0.58
8-Oxabicyclo(5.1.0)octane	0.28	0.41	0.455	0.50
6,7-Dioxabicyclo(3.2.1)octane,1-methyl-	0.00	0.00	0	0.00
Decane	0.23	0.32	0.32	0.32
Mesitylene	0.52	0.57	0.73	0.89
Benzene,1-ethenyl-2-methyl-	0.64	0.66	0.525	0.39
D-Limonene	2.39	7.21	12.21	17.21
Benzyl alcohol	0.83	0.64	0.32	0.00
Cyclohexane,1,3-butadienylidene	0.91	1.15	0.93	0.71
p-Cresol	4.68	3.36	1.68	0.00
3-Undecene, (E)-	0.33	0.41	0.395	0.38
2-Heptanona	0.00	0.00	0	0.00
Phenol,2-methoxy-	8.46	8.07	4.93	1.79
4-Hydroxy-4-methylhex-5-enoic acid,tert. butyl ester	0.27	0.36	0.335	0.31
cis-p-mentha1(7),8-dien-2-ol	0.13	0.18	0.09	0.00
cis-p-mentha1(7),8-dien-2-ol	0.00	0.11	0.055	0.00
1,2-Epoxy-5,9-cyclododecadiene	0.00	0.00	0	0.00
6,6-Dimethylcycloocta,2,4-dienone	0.22	0.25	0.125	0.00
Phenol,2,3-dimethyl-	1.66	1.26	0.945	0.63
Tetracyclo(3.3.1.0(3,9))decan-10-one	1.57	1.64	1.04	0.44
Cyclopentylphenylmethanol	2.16	1.23	0.615	0.00
Bicyclo(3.3.1)hept-2-ene-2-ethanol,6,6-dimethyl-	0.52	0.54	0.41	0.28
Tricyclo(5.2.1.0(1,5)decane,8,9-diol	0.00	0.00	0	0.00
7-Tetradecene	0.30	0.29	0.275	0.26
1,6-Octadiene,3-ethoxy-3,7-dimethyl-	0.00	0.00	0	0.00

Dodecane	0.33	0.36	0.335	0.31
Creosol	5.89	5.37	3.285	1.20
Napthalene	3.45	2.07	1.66	1.25
5,7-Dodecadiene, (Z,Z)-	0.20	0.21	0.105	0.00
Bicyclo(6.4.0)dodeca-9,11-diene	0.52	0.49	0.375	0.26
Tricyclo(4.2.1.1(2,5)deca,3,7-dien-9-one, 10-hydroxy-10-methyl-, stereisomer	0.57	0.57	0.42	0.27
Phenol,4-ethyl-2-methoxy-	10.41	8.99	5.78	2.57
Z-10-Pentadecen-1-ol	0.40	0.37	0.345	0.32
9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester	0.27	0.30	0.295	0.29
2,4-Bis(indol-3-ylmethyleneamino)toluene	0.85	0.63	0.315	0.00
Bicyclo(4.4.1)undeca-1,3,5,7,9-pentaene	1.28	0.83	0.68	0.53
Benzocycloheptatriene	1.13	0.77	0.675	0.58
4-Chloro-3-n-hexyltetrahydropyran	0.61	0.49	0.52	0.55
Tetradecane	0.60	0.57	0.53	0.49
Ethanol,2(9,12-octadecadienyloxy)-, (Z,Z)-	0.37	0.28	0.24	0.20
7-Heptadecene,17-chloro-	0.57	0.50	0.46	0.42
Pentadecane	2.11	2.02	1.715	1.41
8,11,14-Eicosatrienoic acid, (Z,Z,Z)-	0.15	0.16	0.08	0.00
9-Hexadecenoic acid (Palmitelaidic acid)	0.63	0.52	0.455	0.39
Hexadecane	0.57	0.57	0.595	0.62
7-Heptadecyne,1-chloro-	0.91	0.85	0.625	0.40
17-Octadecynoic acid	1.14	1.07	0.825	0.58
9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-	0.96	0.96	0.985	1.01
cis-Vaccenic acid	0.46	0.45	0.425	0.40
Heptadecane	1.66	1.73	1.61	1.49
6-Heptadecyne,1-chloro-	0.48	0.55	0.425	0.30
Octadecane	0.31	0.31	0.385	0.46
9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester	0.19	0.18	0.215	0.25
Nonadecane	0.35	0.35	0.45	0.55
2-Heptadecanone	0.60	0.78	0.695	0.61
Cyclopropanebutanoic acid,……	0.29	0.37	0.3	0.23
Hexadecanoic acid, ethyl ester	2.02	1.55	1.355	1.16
Eicosane	0.31	0.29	0.505	0.72
(1,1´-Bicyclopropyl)-2-octanoic acid, 2´hexyl-, methyl ester	0.00	0.20	0.25	0.30
8,11,14-Eicosatrienoic acid, (Z,Z,Z)- (Dihomo -g- linolenic acid)	0.00	0.00	0	0.00
Ethanol,2-(9, 12-octadecadienyloxy)-, (Z,Z)-	0.71	0.76	0.64	0.52
9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-	0.60	0.87	0.77	0.67
2,15-Hexadecanedione	0.39	0.53	0.505	0.48
Linoleic acid ethyl ester	4.68	4.27	3.29	2.31
6,9,12,15-Docosatetraenoic acid, methyl ester	0.41	0.42	0.42	0.42
Oxiraneoctanoic acid,3-octyl-,cis-	0.86	0.66	0.75	0.84

Docosane	0.38	0.34	0.66	0.98
Octadecanal,2-bromo-	0.00	0.00	0	0.00
9,12,15-Octadecatrienoic acid,2,3-dihydroxypropyl ester, (Z,Z,Z)-	0.40	0.42	0.35	0.28
Tricosane	0.41	0.38	0.8	1.22
Androst-5,7-dien-3-ol-17-one, acetate	0.00	0.00	0	0.00
Oleic acid	0.28	0.26	0.425	0.59
Tetracosane	0.61	0.45	1.27	2.09
Linoleic acid ethy ester	0.15	0.24	0.12	0.00
Pentacosane	0.61	0.51	1.175	1.84
Hexacosane	0.62	0.59	1.44	2.29
Heptacosane	0.99	0.71	1.955	3.20
Octacosane	0.73	0.60	1.49	2.38
Nonacosane	0.74	0.66	1.59	2.52
Triacontane	0.55	0.54	1.42	2.30
Hentriacontane	0.57	0.67	1.445	2.22
Dotriacontane	0.35	0.44	1.055	1.67
Tritriacontane	0.24	0.29	0.75	1.21

Table A.4. Individual compounds of the bio-oil obtained from catalytic co-pyrolysis of GS and WT quantified by GC/MS.

Compound Name	Catalytic Co-pyrolysis of GS and WT			
	95/5	90/10	80/20	60/40
	% Area relative			
Benzene	0.37	1.06	1.63	2.29
Heptane	0.04	0.10	0.16	0.09
1,3,5-Cycloheptatriene	3.55	7.48	9.45	17.12
3-Octene, (Z)-	0.38	0.70	0.85	0.56
Octane	0.17	0.32	0.32	0.20
Ethylbenzene	1.27	2.48	2.49	6.69
p-xylene	1.48	3.03	5.34	11.26
1-Octene,3,7-dimethyl-	0.43	0.66	0.63	0.49
1-cyclohexene,1-ethynyl-	1.59	2.29	2.43	3.92
Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-,(S)-	0.08	0.21	0.40	0.57
Cyclohexane,1,2,4-tris(methylene)-	0.39	0.59	0.82	2.03
Benzene,1-ethyl,3-methyl-	0.22	0.42	0.47	1.36
Phenol	2.96	2.31	0.88	0.72
2,3-Heptadien-5-yne-2,4-dimethyl-	0.66	0.96	0.97	1.35
8-Oxabicyclo(5.1.0)octane	0.86	0.94	0.80	0.82
6,7-Dioxabicyclo(3.2.1)octane,1-methyl-	1.68	1.55	0.98	0.64
Decane	0.57	0.66	0.56	0.38
Mesitylene	0.61	0.81	1.03	2.32
Benzene,1-ethenyl-2-methyl-	0.56	0.64	0.64	1.20
D-Limonene	2.69	6.16	10.92	13.87
Benzyl alcohol	0.68	0.54	0.25	0.17
Cyclohexane,1,3-butadienylidene	1.18	1.17	1.06	1.41
p-Cresol	3.10	2.29	1.11	0.83
3-Undecene, (E)-	0.71	0.67	0.59	0.48
2-Heptanona	1.44	1.14	0.63	0.41
Phenol,2-methoxy-	1.20	1.06	0.92	0.20
4-Hydroxy-4-methylhex-5-enoic acid,tert. butyl ester	0.69	0.65	0.50	0.35
cis-p-mentha1(7),8-dien-2-ol	0.42	0.37	0.31	0.20
cis-p-mentha1(7),8-dien-2-ol	0.22	0.19	0.15	0.12
1,2-Epoxy-5,9-cyclododecadiene	0.14	0.12	0.05	0.00
6,6-Dimethylcycloocta,2,4-dienone	0.38	0.31	0.13	0.00
Phenol,2,3-dimethyl-	0.57	0.59	0.43	0.35
Tetracyclo(3.3.1.0(3,9))decan-10-one	1.95	1.73	1.60	1.37
Cyclopentylphenylmethanol	1.09	1.03	0.17	0.00
Bicyclo(3.3.1)hept-2-ene-2-ethanol,6,6-dimethyl-	0.88	0.73	0.56	0.44
Tricyclo(5.2.1.0(1,5)decane,8,9-diol	0.23	0.17	0.07	0.00
7-Tetradecene	0.56	0.57	0.49	0.38

1,6-Octadiene,3-ethoxy-3,7-dimethyl-	1.22	0.91	0.51	0.26
Dodecane	0.72	0.61	0.45	0.32
Creosol	0.90	0.66	0.70	0.11
Napthalene	1.58	1.33	0.63	1.79
5,7-Dodecadiene, (Z,Z)-	0.41	0.33	0.27	0.17
Bicyclo(6.4.0)dodeca-9,11-diene	0.60	0.54	0.38	0.37
Tricyclo(4.2.1.1(2,5)deca,3,7-dien-9-one, 10-hydroxy-10-methyl-, stereisomer	0.93	0.74	0.52	0.35
Phenol,4-ethyl-2-methoxy-	1.79	1.34	1.42	0.27
Z-10-Pentadecen-1-ol	0.79	0.66	0.53	0.43
9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester	0.68	0.58	0.53	0.34
2,4-Bis(indol-3-ylmethyleneamino)toluene	0.73	0.56	0.22	0.15
Bicyclo(4.4.1)undeca-1,3,5,7,9-pentaene	0.82	0.69	0.37	0.91
Benzocycloheptatriene	0.70	0.60	0.34	0.96
4-Chloro-3-n-hexyltetrahydropyran	1.38	1.14	0.86	0.67
Tetradecane	0.96	0.77	0.53	0.35
Ethanol,2(9,12-octadecadienyloxy)-, (Z,Z)-	0.61	0.43	0.34	0.19
7-Heptadecene,17-chloro-	0.91	0.74	0.56	0.41
Pentadecane	2.25	1.79	1.24	0.79
8,11,14-Eicosatrienoic acid, (Z,Z,Z)-	0.29	0.20	0.09	0.08
9-Hexadecenoic acid (Palmitelaidic acid)	1.09	0.87	0.68	0.45
Hexadecane	0.74	0.60	0.43	0.31
7-Heptadecyne,1-chloro-	0.62	0.46	0.49	0.16
17-Octadecynoic acid	0.84	0.60	0.54	0.22
9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-	0.76	0.59	0.48	0.34
cis-Vaccenic acid	0.56	0.46	0.37	0.27
Heptadecane	1.52	1.20	0.88	0.52
6-Heptadecyne,1-chloro-	0.40	0.30	0.29	0.10
Octadecane	0.38	0.34	0.27	0.16
9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester	0.48	0.39	0.32	0.14
Nonadecane	0.40	0.35	0.31	0.17
2-Heptadecanone	9.89	8.19	7.06	2.88
Cyclopropanebutanoic acid,……	0.22	0.16	0.22	0.05
Hexadecanoic acid, ethyl ester	0.86	0.70	0.87	0.22
Eicosane	0.29	0.28	0.26	0.16
(1,1´-Bicyclopropyl)-2-octanoic acid, 2´hexyl-, methyl ester	0.48	0.40	0.28	0.15
8,11,14-Eicosatrienoic acid, (Z,Z,Z)- (Dihomo -g- linolenic acid)	3.04	2.27	2.52	0.45
Ethanol,2-(9, 12-octadecadienyloxy)-, (Z,Z)-	4.36	3.34	3.73	0.99
9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-	2.29	2.09	1.44	0.56
2,15-Hexadecanedione	6.24	5.13	5.03	2.11
Linoleic acid ethyl ester	2.21	1.63	2.52	0.32
6,9,12,15-Docosatetraenoic acid, methyl ester	1.83	1.41	1.32	0.32

Oxiraneoctanoic acid,3-octyl-,cis-	0.35	0.28	0.39	0.11
Docosane	0.34	0.34	0.37	0.20
Octadecanal,2-bromo-	0.38	0.34	0.30	0.13
9,12,15-Octadecatrienoic acid,2,3-dihydroxypropyl ester, (Z,Z,Z)-	0.09	0.00	0.14	0.00
Tricosane	0.38	0.40	0.44	0.23
Androst-5,7-dien-3-ol-17-one, acetate	0.19	0.18	0.07	0.00
Oleic acid	0.14	0.17	0.21	0.10
Tetracosane	0.40	0.43	0.55	0.38
Linoleic acid ethy ester	0.12	0.00	0.05	0.00
Pentacosane	0.48	0.55	0.62	0.33
Hexacosane	0.51	0.58	0.66	0.39
Heptacosane	0.70	0.76	0.92	0.56
Octacosane	0.46	0.55	0.67	0.45
Nonacosane	0.55	0.62	0.77	0.54
Triacontane	0.36	0.49	0.61	0.53
Hentriacontane	0.45	0.61	0.74	0.61
Dotriacontane	0.21	0.37	0.53	0.52
Tritriacontane	0.14	0.26	0.41	0.42

Table A.5. Individual compounds of the bio-oil obtained from catalytic co-pyrolysis of GS and WT (Variable Feedstock/CaO ratio) quantified by GC/MS

Compound Name	Catalytic Co-pyrolysis of GS and WT. Variable Feedstock/CaO ratio (in brackets)			
	80/20 (3:1)	80/20 (2:1)	80/20 (1:1)	80/20 (1:2)
	% Area relative			
Benzene	0.70	0.61	1.63	0.63
Heptane	0.08	0.00	0.16	0.05
1,3,5-Cycloheptatriene	4.77	4.86	9.45	5.47
3-Octene, (Z)-	0.44	0.40	0.85	0.45
Octane	0.23	0.20	0.32	0.22
Ethylbenzene	1.61	1.86	2.49	1.89
p-xylene	2.41	2.62	5.34	3.79
1-Octene,3,7-dimethyl-	0.43	0.40	0.63	0.52
1-cyclohexene,1-ethynyl-	1.64	1.74	2.43	2.22
Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-,(S)-	0.22	0.17	0.40	0.20
Cyclohexane,1,2,4-tris(methylene)-	0.49	0.54	0.82	0.79
Benzene,1-ethyl,3-methyl-	0.35	0.36	0.47	0.59
Phenol	1.79	1.51	0.88	1.27
2,3-Heptadien-5-yne-2,4-dimethyl-	0.84	0.85	0.97	0.94
8-Oxabicyclo(5.1.0)octane	0.70	0.62	0.80	0.90
6,7-Dioxabicyclo(3.2.1)octane,1-methyl-	1.04	0.99	0.98	1.35
Decane	0.64	0.59	0.56	0.64
Mesitylene	0.69	0.83	1.03	1.21
Benzene,1-ethenyl-2-methyl-	0.48	0.53	0.64	0.84
D-Limonene	10.38	7.04	10.92	7.76
Benzyl alcohol	0.47	0.39	0.25	0.36
Cyclohexane,1,3-butadienylidene	1.04	1.05	1.06	1.18
p-Cresol	2.04	1.71	1.11	1.53
3-Undecene, (E)-	0.63	0.62	0.59	0.68
2-Heptanona	0.93	0.86	0.63	1.02
Phenol,2-methoxy-	3.17	1.61	0.92	0.33
4-Hydroxy-4-methylhex-5-enoic acid,tert. butyl ester	0.70	0.67	0.50	0.68
cis-p-mentha1(7),8-dien-2-ol	0.32	0.30	0.31	0.34
cis-p-mentha1(7),8-dien-2-ol	0.19	0.17	0.15	0.20
1,2-Epoxy-5,9-cyclododecadiene	0.09	0.09	0.05	0.09
6,6-Dimethylcycloocta,2,4-dienone	0.00	0.22	0.13	0.24
Phenol,2,3-dimethyl-	0.81	0.74	0.43	0.65
Tetracyclo(3.3.1.0(3,9))decan-10-one	1.54	1.57	1.60	1.56
Cyclopentylphenylmethanol	0.91	1.13	0.17	0.96
Bicyclo(3.3.1)hept-2-ene-2-ethanol,6,6-dimethyl-	0.72	0.71	0.56	0.71
Tricyclo(5.2.1.0(1,5)decane,8,9-diol	0.14	0.12	0.07	0.15

7-Tetradecene	0.61	0.49	0.49	0.51
1,6-Octadiene,3-ethoxy-3,7-dimethyl-	0.73	0.71	0.51	0.76
Dodecane	0.69	0.63	0.45	0.63
Creosol	2.03	1.16	0.70	0.24
Napthalene	1.23	1.49	0.63	1.82
5,7-Dodecadiene, (Z,Z)-	0.33	0.29	0.27	0.30
Bicyclo(6.4.0)dodeca-9,11-diene	0.46	0.50	0.38	0.47
Tricyclo(4.2.1.1(2,5)deca,3,7-dien-9-one, 10-hydroxy-10-methyl-, stereisomer	0.77	0.73	0.52	0.73
Phenol,4-ethyl-2-methoxy-	3.86	2.40	1.42	0.56
Z-10-Pentadecen-1-ol	0.65	0.68	0.53	0.71
9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester	0.66	0.69	0.53	0.62
2,4-Bis(indol-3-ylmethyleneamino)toluene	0.42	0.42	0.22	0.45
Bicyclo(4.4.1)undeca-1,3,5,7,9-pentaene	0.63	0.82	0.37	1.05
Benzocycloheptatriene	0.57	0.73	0.34	0.90
4-Chloro-3-n-hexyltetrahydropyran	1.21	1.22	0.86	1.24
Tetradecane	0.86	0.83	0.53	0.84
Ethanol,2(9,12-octadecadienyloxy)-, (Z,Z)-	0.43	0.46	0.34	0.46
7-Heptadecene,17-chloro-	0.73	0.71	0.56	0.80
Pentadecane	1.84	1.82	1.24	1.96
8,11,14-Eicosatrienoic acid, (Z,Z,Z)-	0.21	0.20	0.09	0.23
9-Hexadecenoic acid (Palmitelaidic acid)	0.87	0.87	0.68	0.88
Hexadecane	0.78	0.76	0.43	0.82
7-Heptadecyne,1-chloro-	0.51	0.52	0.49	0.37
17-Octadecynoic acid	0.64	0.65	0.54	0.65
9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-	0.92	0.86	0.48	1.02
cis-Vaccenic acid	0.46	0.49	0.37	0.51
Heptadecane	1.28	1.28	0.88	1.42
6-Heptadecyne,1-chloro-	0.31	0.29	0.29	0.33
Octadecane	0.36	0.42	0.27	0.42
9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester	0.34	0.39	0.32	0.43
Nonadecane	0.38	0.44	0.31	0.45
2-Heptadecanone	6.33	8.00	7.06	8.86
Cyclopropanebutanoic acid,……	0.35	0.27	0.22	0.09
Hexadecanoic acid, ethyl ester	0.96	1.01	0.87	0.45
Eicosane	0.34	0.40	0.26	0.36
(1,1´-Bicyclopropyl)-2-octanoic acid, 2´hexyl-, methyl ester	0.32	0.30	0.28	0.51
8,11,14-Eicosatrienoic acid, (Z,Z,Z)- (Dihomo -g- linolenic acid)	1.70	2.25	2.52	2.58
Ethanol,2-(9, 12-octadecadienyloxy)-, (Z,Z)-	2.50	3.44	3.73	3.71
9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-	1.25	1.99	1.44	2.16
2,15-Hexadecanedione	4.40	5.62	5.03	5.81
Linoleic acid ethyl ester	2.69	2.62	2.52	0.80

6,9,12,15-Docosatetraenoic acid, methyl ester	1.28	1.48	1.32	1.80
Oxiraneoctanoic acid,3-octyl-,cis-	0.34	0.48	0.39	0.24
Docosane	0.39	0.48	0.37	0.43
Octadecanal,2-bromo-	0.21	0.32	0.30	0.39
9,12,15-Octadecatrienoic acid,2,3-dihydroxypropyl ester, (Z,Z,Z)-	0.15	0.16	0.14	0.00
Tricosane	0.41	0.53	0.44	0.45
Androst-5,7-dien-3-ol-17-one, acetate	0.14	0.16	0.07	0.19
Oleic acid	0.17	0.24	0.21	0.11
Tetracosane	0.74	0.85	0.55	0.79
Linoleic acid ethy ester	0.00	0.12	0.05	0.00
Pentacosane	0.57	0.89	0.62	0.67
Hexacosane	0.73	0.77	0.66	0.50
Heptacosane	1.06	1.29	0.92	1.07
Octacosane	0.65	0.61	0.67	0.57
Nonacosane	0.70	0.84	0.77	0.63
Triacontane	0.68	0.67	0.61	0.54
Hentriacontane	0.73	0.78	0.74	0.61
Dotriacontane	0.46	0.46	0.53	0.37
Tritriacontane	0.32	0.37	0.41	0.31

PUBLICACIÓN 4

catalysts

MDPI

Article

Ca-based Catalysts for the Production of High-Quality Bio-Oils from the Catalytic Co-Pyrolysis of Grape Seeds and Waste Tyres

Olga Sanahuja-Parejo, Alberto Veses, José Manuel López, Ramón Murillo, María Soledad Callén and Tomás García *

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 50018 Zaragoza, Spain; osanahuja@icb.csic.es (O.S.-P.); a.veses@icb.csic.es (A.V.); jmlopez@icb.csic.es (J.M.L.); ramon.murillo@csic.es (R.M.); marisol@icb.csic.es (M.S.C.)

* Correspondence: tomas@icb.csic.es

Received: 31 October 2019; Accepted: 22 November 2019; Published: 26 November 2019

Abstract: The catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres for the production of high-quality bio-oils was studied in a pilot-scale Auger reactor using different low-cost Ca-based catalysts. All the products of the process (solid, liquid, and gas) were comprehensively analysed. The results demonstrate that this upgrading strategy is suitable for the production of better-quality bio-oils with major potential for use as drop-in fuels. Although very good results were obtained regardless of the nature of the Ca-based catalyst, the best results were achieved using a high-purity CaO obtained from the calcination of natural limestone at 900 °C. Specifically, by adding 20 wt% waste tyres and using a feedstock to CaO mass ratio of 2:1, a practically deoxygenated bio-oil (0.5 wt% of oxygen content) was obtained with a significant heating value of 41.7 MJ/kg, confirming its potential for use in energy applications. The total basicity of the catalyst and the presence of a pure CaO crystalline phase with marginal impurities seem to be key parameters facilitating the prevalence of aromatisation and hydrodeoxygenation routes over the de-acidification and deoxygenation of the vapours through ketonisation and esterification reactions, leading to a highly aromatic biofuel. In addition, owing to the CO_2-capture effect inherent to these catalysts, a more environmentally friendly gas product was produced, comprising H_2 and CH_4 as the main components.

Keywords: co-pyrolysis; biomass; waste tyres; bio-oils; Ca-based catalyst; auger reactor

1. Introduction

The bio-oil produced from lignocellulosic biomass pyrolysis has outstanding potential as a renewable source of green energy and chemicals [1]. It should also be mentioned that several companies have implemented the commercial stages for bio-oil production [2]. However, an attractive market for this liquid product is not yet available [3], and it is still necessary to facilitate the standardisation and commercialisation of these liquid bio-oils [4]. Interestingly, the first insights into the application of this liquid as a drop-in fuel have shown great potential, increasing its market opportunities [5,6]. However, the complex nature of the bio-oil poses challenges for its competitive incorporation into the current energy market, particularly given its excessive content in reactive oxygen compounds, which affect both its handling and storage, and therefore, limiting its value for consideration as a drop-in fuel in current energy infrastructure. To overcome these limitations, upgrading methods such as hydrodeoxygenation, catalytic cracking, fast catalytic pyrolysis, hydrogenation, and molecular distillation are considered the most promising strategies to reach this aim [7]. Interestingly, due to their potential economic advantages and moderate operating conditions, catalytic processes focused on the in-situ cracking of this bio-oil are emerging as a potentially effective method to achieve this [8].

Zeolites are the main type of catalysts studied for this purpose [9,10]. In general terms, the main drawback of using these high-cost materials lies in catalyst deactivation, essentially the result of zeolite coking. Although zeolite regeneration may be carried out by char combustion in an integrated process [11,12], the high combustion temperatures required (above 700 °C), together with the presence of steam (approximately 10% in volume), would restrict their use in industrial processes due to their long-time deactivation by partial dealumination. Hence, the search for low-cost catalysts [13] must be considered as a promising economically viable strategy to compete in the current energy market. Basic catalysts such as MgO or calcium-based materials are emerging as attractive and relatively economical catalysts with which to carry out catalytic pyrolysis [13–15]. In this regard, Kalogiannis et al. [16] evaluated the fast catalytic pyrolysis of commercial lignocellulosic biomass at a representative scale using a circulating fluidised-bed facility with MgO catalysts and commercial zeolites. These authors found that ketonisation and aldol condensation reactions were promoted by the basic sites of MgO, resulting in a hydrogen-rich bio-oil being produced. In another interesting study conducted by our research group in a pilot auger reactor plant, calcined calcite and calcined dolomite were evaluated as catalysts for use in a self-sustained energy system. The oxygen fraction and acidic character of the bio-oil were decreased in both cases, while pH and calorific values were increased. Unfortunately, these bio-oils still require a further upgrading step if they are to be contemplated as a real substitute for fossil fuels or even as a drop-in fuel.

New alternative strategies such as the incorporation of polymer residues into conventional pyrolysis processes have also been considered in recent years. Detailed information on the latest advances in this process can be found in different exhaustive reviews [17–19]. In particular, the addition of waste tyres [20–22] and different plastic waste such as polystyrene [23], polyethylene [24], and polypropylene [25] to lignocellulosic biomass was studied as a potential route to improving the properties of the bio-oil, both by decreasing oxygen content and increasing heating value [26]. In this case, waste plastics acted as hydrogen donors by promoting oligomerisation, cycling, and hydrodeoxygenation reactions. Again, there is general consensus, mainly owing to its high viscosity, water content, oxygen content, acidic nature, solid, and ash content, and non-homogenous nature, that a further upgrading step is still necessary to facilitate the incorporation of this bio-oil obtained by co-pyrolysis processes into the energy market, especially for use as drop-in fuels.

Thus, a combined strategy involving the catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymer waste has emerged as a very promising solution for the production of drop-in fuels in a simple, one-step process. Recent progress in this strategy can be found in different extensive reviews [27–29]. The catalysts successfully studied for this purpose were mainly zeolites (HY and HZSM-5), mesoporous materials (MCM-41 and SBA-15), alumina, spent Fluid Catalytic Cracking (FCC) catalysts, and a number of minerals, such as bentonite. Interestingly, our research group was also able to demonstrate the potential of this process to facilitate the production of drop-in fuels in a laboratory-scale fixed-bed reactor. Particularly, the catalytic co-pyrolysis of grape seeds (GSs), as a form of agricultural waste, and waste tyres (WTs) was successfully carried out using calcined limestone as the catalyst [30]. Thus, this combined strategy made it feasible to produce a deoxygenated and aromatic-rich drop-in fuel by applying one simple stage. More specifically, the positive effects attached to CaO were not only responsible for promoting the dehydration and dehydrogenation reactions of acids and phenols, but also for the production of a more environmentally friendly gas because of the in-situ CO_2-capture effect associated with CaO carbonation. Although the results of catalytic co-pyrolysis are very encouraging, most of the work in this field has been carried out in micro and lab-scale reactors [31–37], and the demonstration of this process on a larger scale is still limited [38]. Therefore, the study of this upgrading strategy to a larger scale (Technology Readiness Levels, TRL ≥ (5)) seems necessary as a first step towards the implementation of the catalytic co-pyrolysis processes of lignocellulosic biomass with waste plastics in future bio-refineries. In this sense, the use of auger reactors at TRL-5 have shown to be a robust and flexible option for pyrolysis processes [15,39–42]. However, further experimental research is required to verify the proposed approaches in a relevant environment. Specifically, to the best of our

knowledge, there is no published data on catalytic co-pyrolysis using both of these feedstocks (grape seeds and waste tyres) on a relevant scale that could contribute to validating the potential of these upgraded bio-oils.

Thus, the aim of this work is to demonstrate the potential of the catalytic co-pyrolysis of waste tyres and grape seeds for the production of improved bio-oils in a relevant environment (TRL-5). For this purpose, the experiments were conducted in an Auger reactor pilot plant operating at atmospheric pressure. GSs and WTs (up to 20 wt%) were used as feedstock. Four Ca-based materials obtained from different companies were studied as low-cost commercial catalysts.

2. Results

2.1. Characterisation of Catalysts

The purity and crystallinity of each catalyst was verified by X-ray diffraction (XRD), see Figure 1. It is worth mentioning that while the Ca-based-1, Ca-based-2, and Ca-based-3 catalysts were obtained from limestone calcination at 900 °C, the Ca-based-4 catalyst was obtained from dolomite calcination at the same temperature. Accordingly, it can be observed that the Ca-based-1, Ca-based-2, and Ca-based-3 catalysts mainly presented the characteristic diffraction peaks of calcium oxide. These peaks were situated at 2θ 33°, 38°, 53°, 63°, and 68°, corresponding to the crystallographic planes (111), (200), (202), (311), and (222), respectively [43,44]. Diffraction patterns also showed diffraction peaks related to $Ca(OH)_2$, which could be associated with the fact that water was absorbed from the environment during handling [45], which is more significant in the case of the Ca-based-3 catalyst. The presence of magnesium calcite cannot be ruled out in this sample. Finally, CaO and MgO diffraction peaks were identified for the Ca-based-4 catalyst, in line with the use of dolomite as its raw mineral. Diffraction peaks could also be observed at 2θ 23°, 29°, 40°, and 48°, corresponding to the structure of magnesium calcite and highlighting that 900 °C was not a high enough temperature to ensure the total decomposition of this phase during the pre-calcination step. Finally, $Ca(OH)_2$ was also identified as a minor phase. It is worth mentioning that while these hydroxides were again transformed into the metal oxide under pyrolysis conditions, the opposite was true in the case of magnesium calcite.

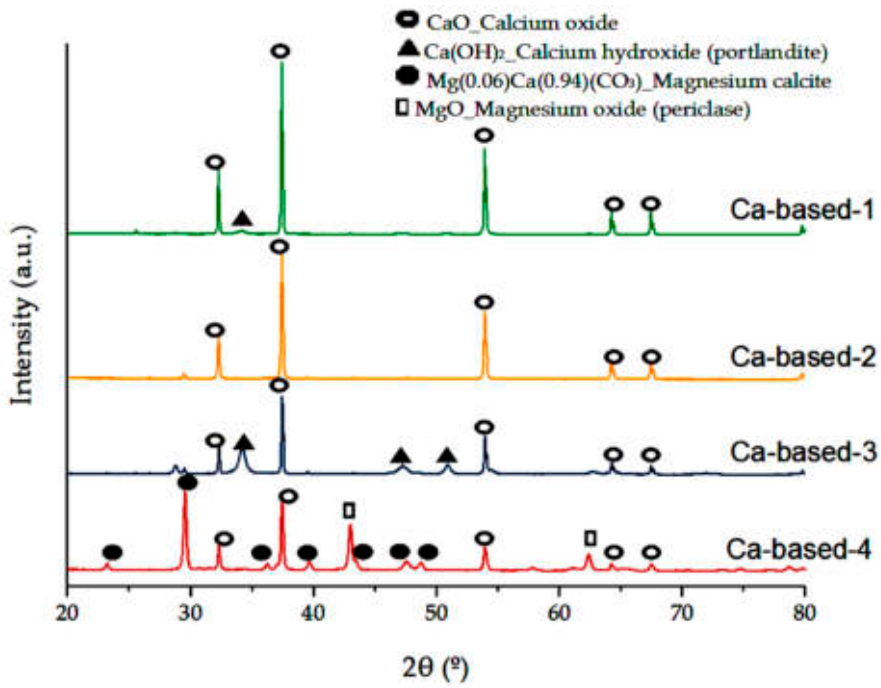

Figure 1. XRD patterns of the different Ca-based catalysts.

Table 1 shows the elemental composition of the different Ca-based catalysts as determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). As expected, the main elements were Ca and Mg. The remaining elements found in the catalysts were identified in quantities lower than 1.0 wt% (Al, Fe, K, S, and Si). As could be expected, the highest MgO content was identified in the Ca-based-4 catalyst (47.6 wt%), while the remaining catalysts showed lower MgO content, between 0.33-0.86 wt%. The high purity of the Ca-based-1 catalyst should be pointed out since CaO was present in a very high percentage, 95 wt%. For the different catalysts, Ca content in the order from higher to lower was as follows: Ca-based-1 > Ca-based-2 > Ca-based-3 > Ca-based-4. Table 1 also shows that all the Ca-based catalysts displayed quite a low specific surface area, with this being slightly higher in the case of the catalyst obtained from dolomite. It is also worth highlighting that the average pore diameter of the Ca-based-4 catalyst ranged between 2 and 50 nm, which corresponded to a mesoporous structure according to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classification. The remaining catalysts (Ca-based-1, Ca-based-2, Ca-based-3) had an average pore diameter >50 nm, which indicated a macroporous structure. With regards to porosity values, no significant differences were observed since values remained in the range of 42–53% for all the catalysts.

Table 1. ICP-OES and the structural characterisation of the Ca-based catalysts. BET and D_p determined by N_2 adsorption. Porosity was determined by Hg porosimetry.

	CaO (wt%)	MgO (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	Fe_2O_3 (wt%)	K_2O (wt%)	SiO_2 (wt%)	BET (m^2/g)	D_p (nm)	Porosity (%)
Ca-based-1	95.1 ± 0.7	0.86 ± 0.03	0.14 ± 0.01	0.29 ± 0.02	0.02 ± 0.00	0.51 ± 0.02	< 2	520	50
Ca-based-2	89.8 ± 0.6	0.78 ± 0.03	0.14 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.15 ± 0.01	1.09 ± 0.04	5	428	42
Ca-based-3	79.8 ± 0.4	0.33 ± 0.02	0.14 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.60 ± 0.00	6	192	53
Ca-based-4	47.6 ± 0.2	33.2 ± 0.10	0.08 ± 0.00	–	0.02 ± 0.00	0.24 ± 0.01	12	48	50

The acidity of the Ca-based catalysts was studied with the TPD-NH_3 technique, using a mass spectrometer as a detector, and values of desorbed μmolNH_3/g were calculated by dividing the area of the peak between the mass of the treated sample. Those values were included in Table 2.

Table 2. Amount of CO_2 and NH_3 desorbed from the TPD-CO_2 and TPD-NH_3 profiles of the different catalysts.

	Ca-based-1	Ca-based-2	Ca-based-3	Ca-based-4
molNH_3/g (T Peak (°C))	0.2 (630)	0.1 (650)	0.3 (690)	0.8 (750)
mmolCO_2/g (T Peak (°C))	0.04 (550)	0.10 (562)	0.10 (592)	0.11 (598)

Figure 2 shows a quantitative analysis of the desorbed NH_3 based on the fragment m/z = 15 for the different Ca-based catalysts. Values were quite small (ranging between 0.1 and 0.8 μmolNH_3/g), in line with the marginal acidity also observed by other researchers using similar catalysts [13]. The Ca-based-4 catalyst was the solid with the highest amount of acid sites, suggesting that these strong acid sites could be linked to the presence of magnesium calcite. Accordingly, a slightly lower acidity can be seen for the Ca-based-3 catalyst, while the Ca-based-1 and Ca-based-2 catalysts presented the lowest values.

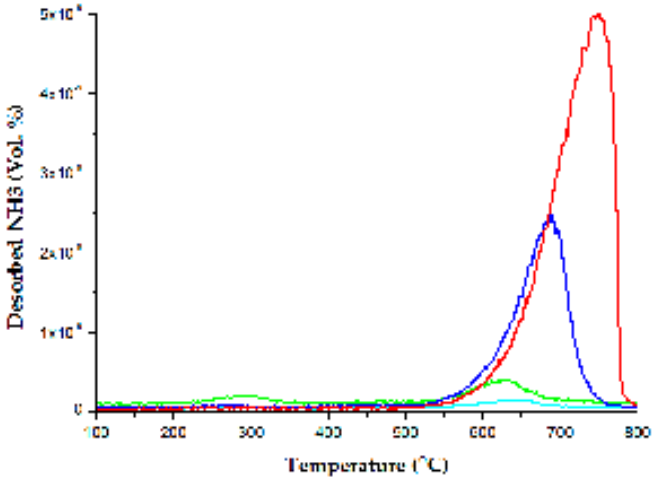

Figure 2. Quantitative analysis of the desorbed NH_3 referenced to the fragment m/z = 15. Ca-based-1 (green), Ca-based-2 (cyan), Ca-based-3 (blue), and Ca-based-4 (red).

TPD-CO_2 technique was performed to know the basicity of the Ca-based catalysts. These basic sites can play an important role as active centres in such specific deoxygenation reactions [46] as esterification and ketonisation. As an example, and for simplification, the TPD-CO_2 profile of the Ca-based-1 catalyst was plotted in Figure 3. Similar strength of the basicity sites was observed for all the catalysts showing CO_2 desorption temperatures of 550–600 °C. More importantly, the Ca-based-1 catalyst showed the lowest amount of evolved CO_2, 0.04 mmolCO_2/g, whereas comparable higher values of 0.10–0.11 mmolCO_2/g were found for the other materials (see Table 2). The lower specific surface area observed in the Ca-based-1 catalyst could explain its lower total basicity [13,47].

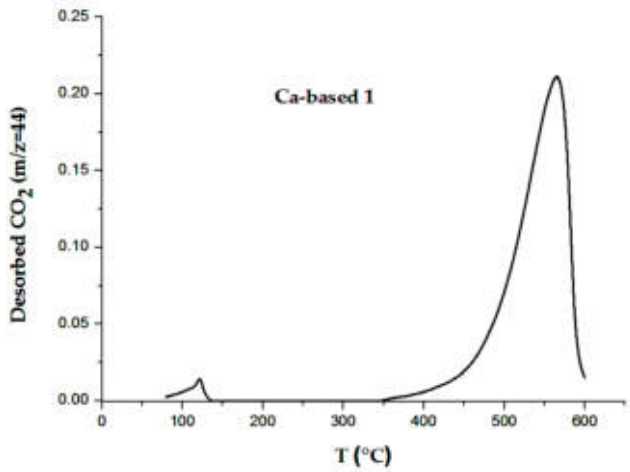

Figure 3. TPD-CO_2 profile of the Ca-based-1 catalyst (fragment m/z = 44).

2.2. Product Yields

To evaluate the importance of the addition of WTs on the distribution of the products, different mixtures of GSs and WTs (10 and 20 wt%) were treated in an auger pilot plant. Yields obtained from the pyrolysis of both raw materials are also shown in Table 3 for comparative purposes. Thus, the liquid yield derived from GSs was 42.5 wt%, while the solid and gas yields were 31.2 and 23.2 wt%, respectively. On the other hand, the pyrolysis of WTs generated a lower liquid yield (37.8 wt%) and a comparable gas fraction (23.5 wt%), leading to a higher solid yield (37.5 wt%). These values could be considered in line with other work related to WT pyrolysis in auger reactors [40]. According to these values, the addition of WTs to GSs follows an expected trend in the distribution of products. Thus, the

liquid yield decreased with respect to GSs. Correspondingly, the solid yields were higher, and gas yields were close to those obtained in biomass pyrolysis and WTs pyrolysis.

Table 3. Product yields (liquid, solid, and non-condensable gas) and liquid phase distribution (organic and aqueous phases) obtained after the pyrolysis and co-pyrolysis experiments carried out in the Auger pilot plant. Catalytic co-pyrolysis experiments were carried out, adding 20 wt% of waste tyres. Values were determined as the average of two runs.

	Liquid (wt%)		Solid (wt%)			Gas	Balance	Phase Distribution (wt%)	
	Org.	Aq.	Char	Coke	CO_2			Org.	Aq.
GSs	16.0 ± 0.8	26.5 ± 1.3	31.2 ± 1.6	0	0	23.2 ± 1.2	96.9	37.7	62.3
WTs	37.8 ± 1.9	0.0 ± 0.0	37.5 ± 1.8	0	0	23.5 ± 1.2	98.8	100.0	0.0
GSs/WTs (90/10)	12.8 ± 0.6	20.2 ± 1.0	36.7 ± 1.2	0	0	28.9 ± 1.5	98.5	38.9	61.1
GSs/WTs (80/20)	17.4 ± 0.8	18.2 ± 0.9	35.4 ± 1.8	0	0	24.2 ± 1.2	95.1	48.8	51.2
Ca-based-1	15.7 ± 0.8	23.0 ± 1.2	34.6 ± 1.7	0.37	1.8	20.5 ± 1.0	95.2	40.6	59.4
Ca-based-2	15.8 ± 0.8	21.4 ± 1.1	37.7 ± 1.9	0.39	1.6	19.7 ± 1.0	96.6	42.4	57.6
Ca-based-3	15.7 ± 0.8	20.6 ± 1.0	37.2 ± 1.8	0.41	2.4	20.1 ± 1.0	96.4	43.2	56.8
Ca-based-4	16.8 ± 0.9	20.0 ± 1.0	37.6 ± 1.9	0.41	2.6	18.7 ± 0.9	96.2	45.6	54.4

With regard to GS pyrolysis, the liquid fraction resulting from the non-catalytic co-pyrolysis process was composed of two phases (aqueous and organic), which were easily separated by centrifugation. While the organic phase is the most interesting fraction for use in fuel and energy applications [48], the possibilities for valorising the aqueous phase are still limited, given that the production of chemical products such as H_2, ethanol or even light acids is the option attracting more interest. Accordingly, the main target of this study was focused on improving the yield and fuel properties of the organic phase. Interestingly, the yield to this fraction only increased with the highest WT percentage (20 wt%), reaching values up to 10% higher, approximately. This behaviour was also observed in previous co-pyrolysis work where the addition of polymer waste to the biomass pyrolysis process enhanced the yield to the organic fraction [18,27].

Several catalytic tests using the Ca-based-1 catalyst were carried out using GSs and WTs on their own. Since no significant improvement was evidenced, the resulting information was only included as supporting information (Tables S1 and S2). Subsequently, the catalytic co-pyrolysis of GSs and WTs using low-cost Ca-based materials was studied at TRL-5. We would point out here that a ratio (GSs + WTs) to catalyst of 2 was selected, since we had previously observed that higher catalyst ratios excessively promoted cracking reactions, leading to the formation of undesired heavy condensable organic compounds [49,50]. On the other hand, the use of lower catalyst proportions in the feedstock hardly affected process performance compared to the non-catalytic test. Table 3 compiles the result obtained for the different GS and WT catalytic co-pyrolysis tests. Liquid yields are observed to range between 36.8 and 38.0 wt%, slightly higher in comparison with non-catalytic experiments. Interestingly, organic fraction yields were only slightly lower in comparison with the non-catalytic tests, remaining in the same range of values for all the catalytic experiments. This fact could be explained by the promotion of dehydration reactions by Ca-based materials, eventually increasing the yield to the aqueous fraction. This tendency has also been observed by other researchers [51]. For these catalytic tests, the solid yield was separated into char, CO_2 (as carbonate), and coke yields (by TGA analysis). As can be observed in Table 3, the effect of CaO carbonation is evident after the experiments, while remarkably low values of coke yield (0.37–0.41 wt%) were achieved. Slightly higher carbonation was observed in those Ca-based materials where Magnesium calcite phase was observed by XRD since this phase could be decarbonated under TGA conditions. In addition, gas yields were slightly lower after the catalytic experiments in comparison with the non-catalytic tests.

2.3. Upgraded Bio-Oil: Analysis of the Organic Fraction Properties

Since the main target in this work was to improve the quality of the organic fraction, this product was comprehensively characterised. Table 4 summarises the main properties of this fraction. First, it can be seen that the organic phase obtained from GS pyrolysis had a remarkably high water content (5.09

wt%), whereas the water content of the WT pyrolytic oil was practically negligible. Correspondingly, the water content of the organic fraction was drastically reduced by adding WTs to the feedstock, especially at 20 wt% (1.07 wt%). Focusing on the catalytic experiments (see Table 4), the exceptional performance of Ca-based catalysts can be highlighted, with the water content in the organic fraction decreasing to values lower than 1 wt%. Other important physical properties of the organic phase as a liquid fuel, such as density and viscosity, were also determined [52]. While the organic fraction from GS pyrolysis is a viscous liquid (87.1 mPa.s) with higher density (1.30 g/mL) than commercial fuels [53,54], organic WTs pyrolytic oil can be considered similar to fossil fuel-derived oils, showing a viscosity of 3.2 mPa.s and a density of 0.87 g/mL. In this regard, positive effects on these physical properties can be directly obtained through to the addition of WT to the feedstock. Accordingly, viscosity and density values were reduced down to 21.3–16.3 mPa.s and 1.15–1.11 g/mL, respectively, depending on the WT percentage in the feedstock. These findings were in line with the results found by Cao et al. [55], which showed that there was an improvement in these physical properties when the co-pyrolysis of pine sawdust and waste tyres was carried out in a fixed-bed reactor. Significantly, these positive effects were further improved when Ca-based catalysts were incorporated into the process [56]. Thus, a remarkable reduction in the parameters of viscosity and density was achieved, leading to values lower than 6 mPa.s and 1 g/mL, respectively, for all the catalysts. Specifically, the Ca-based-1 catalyst produced the organic fraction with the lowest water content (0.62 wt%) and the best physical properties as a fuel (υ = 3.5 mPa.s; ρ = 0.91 (g/mL), which were seen as very remarkable achievements.

Table 4. Organic fraction properties after the pyrolysis, co-pyrolysis, and catalytic co-pyrolysis processes. Deox.: deoxygenation; LHV: lower heating value.

	Properties				Elemental Analysis (wt%)						
	H2O (wt%)	pH	υ (mPa.s)	ρ (g/mL)	C	N	H	S	O	Deox. (%)	LHV (MJ/kg)
GSs	5.09 ± 0.7	8.0	87.1 ± 2.6	1.30	77.4 ± 0.8	2.5 ± 0.2	8.3 ± 0.2	0.2 ± 0.02	11.6 ± 0.6	–	34.6 ± 1.0
WTs	<0.3 ± 0.0	8.3	3.2 ± 0.2	0.87	89.9 ± 1.0	1.1 ± 0.1	7.6 ± 0.1	0.7 ± 0.03	0.7 ± 0.1	–	42.4 ± 1.3
GSs/WTs (90/10)	4.83 ± 0.6	9.6	21.3 ± 1.2	1.15	80.6 ± 0.9	2.8 ± 0.2	8.3 ± 0.2	0.6 ± 0.03	7.8 ± 0.5	32.8	36.0 ± 1.4
GSs/WTs (80/20)	1.07 ± 0.1	9.5	16.3 ± 0.8	1.11	83.6 ± 0.9	2.6 ± 0.2	9.5 ± 0.2	0.4 ± 0.02	3.9 ± 0.2	66.4	38.78 ± 1.2
Ca-based-1	0.62 ± 0.1	9.1	3.5 ± 0.2	0.91	87.0 ± 0.8	2.5 ± 0.1	9.6 ± 0.2	0.4 ± 0.02	0.5 ± 0.1	95.7	40.7 ± 1.5
Ca-based-2	0.70 ± 0.1	8.9	4.7 ± 0.2	0.95	85.5 ± 0.7	2.7 ± 0.2	10.2 ± 0.3	0.6 ± 0.03	1.1 ± 0.2 0.3	90.5	40.7 ±1.5
Ca-based-3	0.90 ± 0.1	9.1	5.5 ± 0.3	0.97	85.0 ± 0.7	2.7 ± 0.2	9.9 ± 0.2	0.5 ± 0.02	1.9 ± 0.3	83.6	40.3 ±1.4
Ca-based-4	0.76 ± 0.1	9.1	5.6 ± 0.3	0.98	84.9 ± 0.4	2.8 ± 0.2	10.0 ± 0.1	0.6 ± 0.03	1.8 ± 0.2	84.5	40.1 ± 1.4

Another important parameter to measure the quality of the liquid is acidity. In this case, acidity was measured by pH determination. Interestingly, the GS-derived organic fraction presented a pH value of 8, preventing the presence of the corrosion issues associated with the handling and storage of the highly acidic bio-oils usually obtained from lignocellulosic biomass (pH 3–4). This value was in the range of other pyrolytic oils obtained from GSs, probably due to the presence of a remarkable amount of basic N-derived compounds in the feedstock [26,30]. The pH value for WT-derived oil was quite similar (8.3). It is worth highlighting that both co-pyrolysis and catalytic co-pyrolysis bio-oils only entailed a slight increase in pH values, while still preserving an appropriate value (8.9–9.6) for handling and storage purposes.

In relation to the elemental analysis, it could be also seen that the bio-oil derived from the pyrolysis of GSs contained 11.6 wt% of oxygen. Although it could be still considered a remarkable oxygen content for its further direct utilisation as a drop-in fuel, this value was quite low when compared to those found in bio-oils produced from the pyrolysis of other types of lignocellulosic biomass [14,57,58]. This result confirmed that those lignocellulosic agricultural wastes were exceptional alternatives to be used in the pyrolysis process. On the contrary, pyrolytic WT oil presented insignificant amounts of oxygen (<1 wt%). Obviously, the incorporation of WT led to a better-quality bio-oil in relation to lower oxygen content. It should be highlighted that this improvement was always better than that expected according to the rule of mixtures. Specifically, it was possible to reduce the oxygen content down to 3.9 wt% by adding up to 20 wt% of WTs. The effect of catalyst addition on the deoxygenation process

was more apparent. Oxygen contents in the upgraded bio-oils were always lower than 2 wt%, reaching the lowest value of 0.5 wt% with the Ca-based-1 catalyst. In this sense, although the formation of H_2O soluble compounds cannot totally be ruled out, retention of CO_2 and H_2O seems to be enhanced by these catalysts. At this point, it should be pointed out that the elemental composition of the aqueous fraction was also determined (Table S3, supplementary data). The values of carbon content determined were quite similar and were in the range of 4.14–6.53 wt%, where small differences can be attributed to experimental error. Thus, these results suggest that a great effect of the catalysts is produced in improving the organic fraction since no additional organic components seem to be dissolved in the aqueous fraction.

Hence, a practically deoxygenated organic fraction was produced (values of deoxygenation in range of 83.6–95.7%), entailing significant lower heating values (LHVs) of about 40–41 MJ/kg. Although all the catalysts led to very good results, again, it is worth highlighting the performance of the Ca-based-1 catalyst, which produced the best organic oil in terms of lower oxygen content and LHV.

2.4. Non-Condensable Gas Composition

Table 5 summarises the non-condensable gas composition after pyrolysis, co-pyrolysis, and catalytic co-pyrolysis reactions. It can be observed that, in the case of GS pyrolysis, the composition of this gas was rich in CO_2 (10.5 g/100 g feedstock), and also in CO (3.1 g/100 g feedstock) and CH_4 (5.5 g/100 g feedstock). The remaining C_2-C_4 hydrocarbons were present as marginal content. In the case of pyrolysis of WTs, hydrogen and methane were the main gases, since CO and CO_2 were produced in lower amounts, as could be expected by the low oxygen content present in WTs. When WTs were added to the feed, there was a decrease in CO_2 in the gas stream and a slight increase in CH_4 and H_2. As a consequence, a more valuable non-condensable gas in terms of LHV was produced as the WT ratio in the feedstock was increased from 10 to 20 wt%, 28.5, and 30.3 MJ/Nm^3, respectively. By adding the catalyst to the GS/WT mixture, significant positive differences were seen in the composition of the gas. First, it can be highlighted the meaningful increase regarding the production of hydrogen and methane, and the significant reduction in the CO_2 emitted. This reduction in CO_2 can be explained assuming that CaO is a CO_2 sorbent. This reaction favours the production of hydrogen caused by the enhancement of the water gas shift reaction, which in turn affects the reaction of methane reforming [15]. Accordingly, a direct relationship can be found between the amount of CO_2 in the gas fraction and the CaO content in the catalysts, with the Ca-based-1 and Ca-based-4 catalysts leading to the lowest and highest amounts of CO_2 in the gas fraction, respectively. The poor performance of the Ca-based-4 catalyst was not surprising since it is well known that MgO in Ca-based sorbents does not significantly contribute to CO_2 capture at such temperature [15]. Additionally, some Magnesium calcite phase was detected, which cannot contribute to this process. Another positive effect of incorporating Ca-based catalysts was found in the increase in heating value. Thus, by means of the addition of these types of solids, it was possible to enhance heating values up to 40 MJ/Nm^3, approximately. Interestingly, emissions of H_2S in the catalytic co-pyrolysis processes were comparable to those obtained during the GS pyrolysis, which may be associated with the desulphuration capacity of Ca-based materials.

Table 5. Lower heating value (LHV) (MJ/Nm^3) and non-condensable gas composition (g/100 g feedstock) produced after the pyrolysis, co-pyrolysis, and catalytic co-pyrolysis processes.

Experiment	H_2	CO_2	CO	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3-C_4	H_2S	LHV (MJ/Nm^3)
GSs	0.21 ± 0.01	10.5 ± 0.60	3.1 ± 0.16	5.5 ± 0.31	0.8 ± 0.05	1.1 ± 0.06	1.9 ± 0.10	0.02	24.1 ± 1.2
WTs	0.34 ± 0.03	0.65 ± 0.06	0.21 ± 0.02	10.2 ± 0.60	2.1 ± 0.16	1.7 ± 0.14	8.1 ± 0.65	0.25	53.6 ± 2.0
GSs/WTs(90/10)	0.21 ± 0.02	7.9 ± 0.40	2.5 ± 0.13	5.3 ± 0.32	0.9 ± 0.10	1.1 ±.0.09	2.5 ± 0.25	0.04	28.5 ± 1.4
GSs/WTs(80/20)	0.22 ± 0.02	7.07 ± 0.40	2.2 ± 0.12	5.5 ± 0.35	0.9 ± 0.10	1.1 ± 0.09	2.7 ± 0.35	0.04	30.3 ± 1.5
Ca-based-1	0.31 ± 0.03	2.42 ± 0.12	3.2 ± 0.16	7.3 ± 0.45	1.5 ± 0.12	1.2 ± 0.12	4.3 ± 0.40	0.00	39.3 ± 1.8
Ca-based-2	0.33 ± 0.03	1.7 ± 0.09	3.0 ± 0.15	7.1 ± 0.40	1.3 ± 0.11	1.1 ± 0.10	4.2 ± 0.35	0.00	39.8 ± 1.8
Ca-based-3	0.33 ± 0.02	1.9 ± 0.10	3.3 ± 0.17	7.3 ± 0.40	1.4 ± 0.14	1.1 ± 0.09	4.5 ± 0.42	0.02	39.9 ± 1.9
Ca-based-4	0.19 ± 0.01	5.34 ± 0.35	3.2 ± 0.16	6.4 ± 0.38	1.3 ± 0.12	1.0 ± 0.11	4.1 ± 0.34	0.02	37.0 ± 1.7

2.5. GC-MS

A semi-quantitative identification of the compounds (relative area percentage, r.a.%) found in the organic phase was performed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Table 6 summarises the chemical composition of the organic fractions derived from the pyrolysis, co-pyrolysis, and catalytic co-pyrolysis processes. The chemical composition of the organic fraction obtained after the GS pyrolysis was composed mainly of oxygenated compounds (phenols, esters, fatty acids, aromatics, ketones, cyclic hydrocarbons, olefins, and other oxygenated compounds) [59,60]. It should be pointed out that these compounds were already identified in previous work as the main oxygenated compounds in the organic fraction of the bio-oil obtained from the pyrolysis of grape seeds [24,30]. Interestingly, a noteworthy amount of aromatic compounds was also identified (31.6%). On the other hand, the organic fraction of the pyrolysis liquid of WTs presented a prevailing fraction of aromatics (more than 90 r.a.%), followed by a significant proportion of cyclic hydrocarbons (6.2 r.a.%). The more relevant aromatic components of the liquid fraction were also identified, which were benzene and benzene-derived compounds (toluene, xylene, ethyl-benzene, and styrene) [61]. A list of the main identified components can be found in the supporting information in Tables S4 and S5. It can be observed in Table 6 that in the case of GS/WT co-pyrolysis, a considerable increase in cyclic and aromatic hydrocarbon production was achieved in comparison with GS pyrolysis. A remarkable reduction in oxygenated compounds, mainly esters but also phenols and fatty acids, was observed at the same time. These tendencies may be associated with the promotion of hydrodeoxygenation reactions due to the H_2-donor effect of the WTs [3]. For more information on the compounds identified after the co-pyrolysis process, see Table S6, supplementary data.

Table 6. Chemical composition of bio-oils derived from the pyrolysis, co-pyrolysis, and catalytic co-pyrolysis processes as the percentage of the relative area (r.a.%). HC: Hydrocarbons; OC: Oxygenated Compounds. Catalytic co-pyrolysis experiments were carried out, adding 20 wt% of waste tyres.

Experiment	Aromatics	Olefins	Linear HC	Cyclic HC	Phenols	Esters	Ketones	Fatty Acids	Others OC
GSs	31.6 ± 2.5	7.6 ± 0.6		–	18.8 ± 1.5	28.7 ± 2.3	0.8 ± 0.3	7.4 ± 0.3	5.1 ± 0.2
WTs	91.8 ± 2.5	–		8.2 ± 0.5	–	–	–	–	–
GSs/WTs (90/10)	63.3 ± 2.6	2.9 ± 0.3	0.4 ± 0.2	23.0 ± 1.2	6.4 ± 0.8	0.9 ± 0.2	0.1 ± 0.0	1.1 ± 0.2	1.9 ± 0.2
GSs/WTs (80/20)	64.3 ± 2.8	2.8 ± 0.3	0.4 ± 0.2	24.0 ± 1.5	4.9 ± 0.5	0.8 ± 0.2	0.1 ± 0.0	1.1 ± 0.2	1.8 ± 0.2
Ca-based-1	70.9 ± 2.9	2.3 ± 0.2	0.6 ± 0.3	16.0 ± 0.8	1.3 ± 0.3	1.5 ± 0.2	2.0 ± 0.1	1.7 ± 0.3	3.6 ± 0.4
Ca-based-2	60.4 ± 2.2	4.1 ± 0.5	1.8 ± 0.4	16.1 ± 0.9	2.8 ± 0.6	2.6 ± 0.3	5.0 ± 0.7	2.5 ± 0.4	4.1 ± 0.5
Ca-based-3	54.5 ± 2.0	5.7 ± 0.8	2.8 ± 0.5	18.0 ± 1.0	2.8 ± 0.6	3.2 ± 0.4	6.2 ± 0.8	2.7 ± 0.5	4.0 ± 0.4
Ca-based-4	58.3 ± 2.2	5.0 ± 0.6	1.6 ± 0.3	18.3 ± 1.0	3.9 ± 0.3	2.9 ± 0.3	5.0 ± 0.7	2.4 ± 0.4	4.0 ± 0.4

The chemical composition of the organic fractions obtained in the catalytic co-pyrolysis experiments is also shown in Table 6. A different composition to that analysed in the bio-oil of the GS pyrolysis run was clearly identified. As in the case of the co-pyrolysis test, a notable reduction in the phenol, ester, and fatty acid contents were achieved, while aromatics, olefins, linear paraffins, and cyclic hydrocarbons were significantly increased. Therefore, this behaviour could be again related to the prevalence of aromatisation and hydrodeoxygenation reactions owing to the significant amount of H_2 produced by both the thermal cracking of WTs and the water gas shift reaction assisted by CaO. These results were in line with the low oxygen content and the marginal amount of water found in these liquids. With regard to the effect of the catalyst on process performance, a slightly different organic fraction composition was evidenced depending on the Ca-based material. There was generally observed to be a reduction in the cyclic-hydrocarbon composition compared to the non-catalytic process. This fact, together with a remarkable increase in ketones, pointed to the cascade of reactions associated with the hydrodeoxygenation of ketones in order to favour cyclic-hydrocarbon production not being fully accomplished. Accordingly, another important deoxygenation route during the catalytic co-pyrolysis experiments seemed to be decarboxylation. This behaviour was in line with previously published works showing that basic metal oxides, including CaO, could act as promoters of this reaction [62]. Interestingly, these ketone compounds could also be considered valuable components of biofuels since they are quite stable during handling and storage. We would like to highlight the results found with

the Ca-based-1 catalyst in terms of aromatic content, as it was the only catalyst that led to a higher aromatic content than the non-catalytic co-pyrolysis run. For this catalyst, the aromatisation of olefins and hydrodeoxygenation of phenols may play a key role in the production of aromatics, particularly due to the intensification of H_2 production and the promotion of dehydration and cracking reactions in this catalyst. Given that the total basicity of the Ca-based-1 catalyst determined by the CO_2-TPD data was significantly lower than that determined for the other Ca-based catalysts, and the fact that this catalyst showed a pure CaO crystalline phase with marginal amount of impurities, it could be assumed that these properties of these catalysts could be key parameters facilitating the prevalence of aromatisation and hydrodeoxygenation routes over de-acidification and deoxygenation of the organic fraction through both ketonisation and esterification reactions. Accordingly, the higher content in ketones and esters obtained for the remaining Ca-based catalysts confirmed these assumptions. The main compounds identified after the catalytic process are shown in the supplementary data (Table S7).

At this point, it should be mentioned that although no regeneration cycles were performed in this study, a moderate deactivation of the catalyst by partial carbonation was expected according to previous tests at the pilot scale considering this type of catalysts [14]. This fact would make necessary the incorporation of a purge and input of fresh catalyst in order to maintain bio-oil quality. Fortunately, this purge would only slightly decrease the energy integration of the process, and the economic impact would also be moderate since this is inexpensive and widely available solid.

2.6. Char Characterisation

The solid fraction was also characterised in order to evaluate its potential as a solid fuel. Char produced by GS pyrolysis has a lower heating value (LHV) of 26.9 MJ/kg, whereas the char produced by WT pyrolysis showed an LHV of 30.9 MJ/kg. These values could be expected owing to the high carbon content in WT char fraction, and they were also in line with previous results [30]. At this point, it should be pointed out that the LHVs of the co-pyrolysis and catalytic co-pyrolysis chars were those theoretically expected, approximately 28 MJ/kg. These results confirmed the high potential of this product to be used for further energy purposes and to be used to support the heat requirements of the integrated process. Moreover, and in line with previous results in the fixed-bed reactor, a remarkable decrease in the sulphur content (0.5 wt%) was also achieved for all catalysts in comparison with the theoretically expected value (2.0 wt%). This could be expected since CaO is considered an ideal active solid for H_2S adsorption, forming CaS, and H_2O as products [63]. Thus, char desulphuration enhanced by the addition of Ca-based catalysts was also confirmed at this scale, as previously observed in the fixed bed reactor [30].

3. Materials and Methods

3.1. Biomass, Waste Tyres, and Catalysts

In this study, the biomass used was GSs (Vitis vinifera), obtained as a waste product of the wine industry in the north-east of Spain. The fresh biomass was dried to guarantee moisture levels below 2 wt% before being used directly. The WTs were received in the granulated form with particle sizes between 2 and 4 mm. WTs were supplied without the steel thread and textile netting. Table 7 summarises the main properties (proximate and ultimate analysis and heating value) of both feedstocks. The determination of these properties was carried out in accordance with standard methods [30]. As can be seen in Table 7, significant differences were apparent between the two raw materials. The high oxygen content (33.7 wt%) of GSs should be pointed out, which implies a low LHV (22.2 MJ/Kg), whereas WTs are characterised by high carbon content and low oxygen composition. It is worthy of mention that the heating values attributed to WTs are comparable to or even higher than the heating values characteristic of fossil fuels (% C: 87.9 wt%, % H: 3.3 wt%, LHV: 37 MJ/kg).

Table 7. Main properties of grape seeds and waste tyres.

	GSs [1]	WTs [2]
Ash (wt%)	4.3	3.8
Volatile matter (wt%)	65.1	63.6
Fixed Carbon (wt%)	24.3	31.8
Ultimate analysis (wt%)		
C	53.9	87.9
H	6.6	7.4
N	2.2	0.3
S	0.1	1.1
O	37.2	3.3
LHV (MJ/Kg)	20.5	37.0

[1]: Stabilised for 48 h at room temperature; [2]: As received.

In this study, four different Ca-based catalysts obtained from the calcination of low-cost limestone (Ca-based-1, Ca-based-2, Ca-based-3) and dolomite (Ca-based-4) were selected. Private companies situated in different regions of Europe supplied these solids. The Ca-based-1 catalyst was extracted from a German mine; the Ca-based-2 catalyst was excavated in the north of Spain; and, finally, the Ca-based-3 and Ca-based-4 catalyst samples were mined in the north-east of Spain. All solids were obtained after calcination at 900 °C. Particle size distribution for all solids was in the range of 300–600 μm.

X-ray diffraction (XRD), N_2-physisorption, mercury porosimetry, temperature-programmed desorption of ammonia (NH_3-TPD), temperature-programmed desorption of carbon dioxide (CO_2-TPD), and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) were also carried out to complete the characterisation of the catalysts. Experimental details related to XRD N_2-physisorption and mercury porosimetry techniques can be found elsewhere [64,65], and NH_3-TPD and CO_2-TPD determination have also been described by other authors [13].

3.2. Pilot Plant

Experiments were conducted in a pilot plant equipped with an auger reactor operating at atmospheric pressure. N_2 was used as the inert carrier gas. A detailed description of the pilot plant operation can be found in the supplementary information. The process flow diagram of this pilot plant is shown in Figure 4. This Auger reactor is able to process up to approximately 20 kg/h of GSs or WTs. The feeding system comprises two independent stirred hoppers to prevent the formation of voids, which can each be filled with approximately 25 kg of GSs or WTs. One hopper is used to feed the GS and WT mixture, and the other is used to feed the catalysts. Additionally, it should also be pointed out that catalysts were always diluted with an inert (sand), maintaining a (sand + catalyst) to feedstock ratio of 3:1. This stock of solids would be the minimum amount of heat carrier required for a self-sustainable process from an energy perspective [15]. In an integrated process, char combustion would be performed in a secondary reactor, providing the energy for the next pyrolysis step through the cycling of the heat carrier (sand + catalyst).

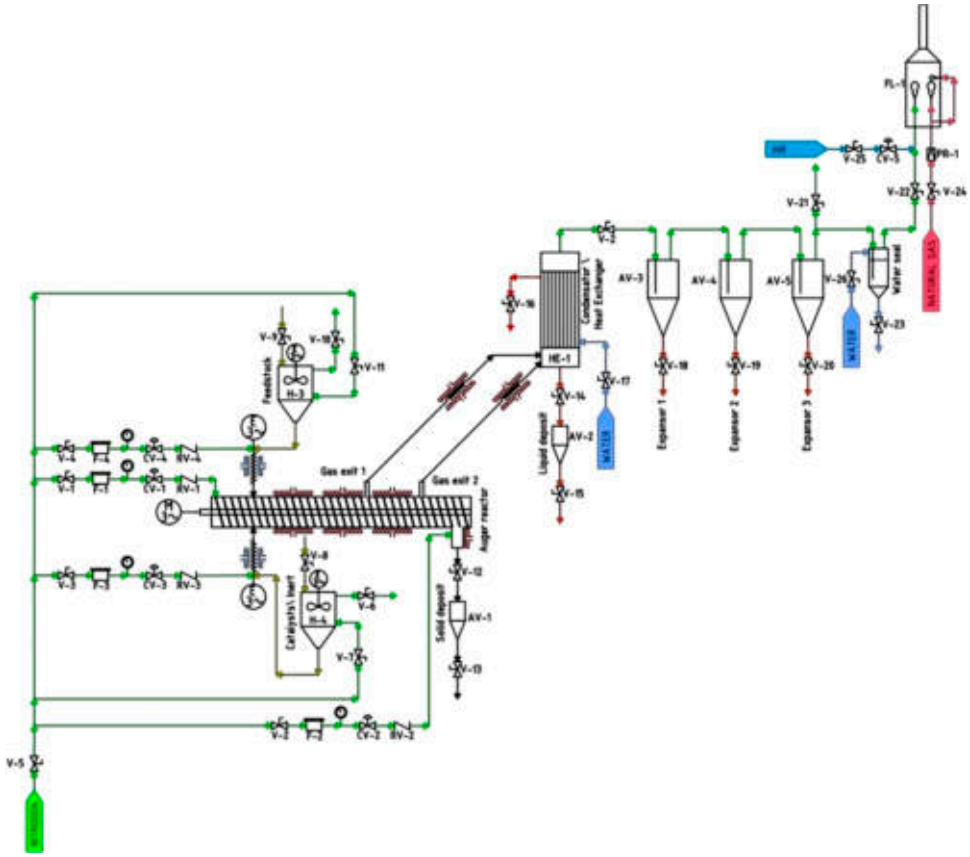

Figure 4. Process flow diagram of the pilot plant used for the catalytic co-pyrolysis experiments.

The reactor is surrounded by three independent electrical heating elements that provide the energy required to carry out the pyrolysis process. The converted product continuously leaves the reactor by gravity at the end of the reactor. The pyrolytic gas produced in the reactor is cooled in a shell and tubes condenser. Before flaring the gas, several samples were analysed by gas chromatography. The pilot plant is also provided with a control and acquisition system to monitor pressure by four pressure transducers and temperature by 10 thermocouples in different locations.

3.3. Catalysts Characterisation

A complete characterisation of the catalysts was carried out by means of XRD, ICP-OES, N_2 adsorption, and Hg porosimetry. The acidic characteristics of the Ca-based catalysts were studied by NH_3-TPD, and the basic characteristics of the catalysts were studied with TPD-CO_2. XRD patterns were measured with a Bruker D8 Advance series II diffractometer (Bruker, Delft, The Netherlands) using monochromatic Cu–Ka radiation (k = 0.1541 nm). Data were collected in the 2 h range from 5° to 80° using a scanning rate of 1°/min. The elemental composition of the different Ca-based catalysts (Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, Si, Ti, P, Mn, and S) was determined by ICP-OES in a Perkin Elmer Optima 4300 system (Waltham, MA, Estados Unidos). N_2 physisorption was performed by a Quantachrome Autosorb 1 gas adsorption analyser (Graz, Austria). Prior to the adsorption measurements, the samples were outgassed in situ under a vacuum (4 mbar) at 250 °C for 4 h. The pore structure of the samples was determined by Hg porosimetry in a Micromeritics AutoPore V instrument (Norcross, GA, USA), according to the ISO 15901 standard. TPD techniques were measured by a Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 instrument (Norcross, GA, USA) equipped with a thermal conductivity detector (TCD). Detailed information on the process conditions can be found in other research work [13].

3.4. Product Characterisation

The different products obtained after the process (liquid, solid, and gas) were characterised. Liquid and char yields were calculated by weight, and gas yield was calculated by balance. A heterogeneous liquid fraction was obtained, composed of two totally differentiable phases. The samples were centrifuged at 2000 rpm for 10 m, and the two liquid layers (organic/top and aqueous/bottom) were subsequently collected by a decantation process. The organic phase was then analysed in triplicate to determine different physicochemical properties, in accordance with standard methods. For the physical-chemical characterisation of the organic fraction, final composition, calorific value, water content, and pH were determined according to standard procedures [30], and density was determined by gravimetry. The GC-MS technique was also performed to analyse the chemical composition of the organic phase. Experimental details can be found in previous works [30]. The solid fraction was divided into char, CO_2, and coke yields for catalytic experiments. Yields of CO_2, and coke were directly calculated by the % of mass loss calculated from TGA experiments on each catalyst. The solid product (char) was also characterised by determining its calorific value and elemental analysis [30]. The non-condensable gas fraction was determined by GC using a TCD detector coupled to the Hewlett Packard II series [30,66]. Several thermogravimetric analyses were also performed in order to analyse catalyst carbonation.

4. Conclusions

The catalytic co-pyrolysis of both grape seeds and waste tyres using Ca-based catalysts was successfully performed in an Auger reactor at the pilot scale. The results demonstrated the great potential of this process for the production of an improved bio-oil. In general, a deoxygenated bio-oil with improved physical properties, such as viscosity and density, can be obtained using any low-cost Ca-based catalysts. More particularly, upgraded bio-oils can be practically dehydrated (H_2O content = 0.62 wt%) and fully deoxygenated (deoxygenation rate of ~95%), reaching heating values higher than 40 MJ/kg using a Ca-based catalyst with poor total basicity and a pure CaO crystalline phase without impurities. These properties seem to be key parameters that facilitate the prevalence of aromatisation and hydrodeoxygenation routes over the de-acidification and deoxygenation of the organic fraction through both ketonisation and esterification reactions, leading to a highly aromatic bio-oil. Moreover, due to the CO_2-capture and desulphuration effects inherent to these catalysts, a more environmentally friendly gas product was produced, generating H_2 and CH_4 as main components and, thus, increasing the range of potential applications for this fraction. Finally, the solid fraction was also shown to be a clean solid fuel to supply the energy for the proposed catalytic co-pyrolysis process.

Supplementary Materials: The following are available online at http://www.mdpi.com/2073-4344/9/12/992/s1, S.1 Pilot plant operation, Table S1: Yields after Catalytic experiments of GS and WT using Ca-based-1 catalyst, Table S2: Liquid properties after the catalytic experiments of GS and WT using Ca-based-1 catalyst, Table S3: Ultimate composition of the aqueous fraction after catalytic co-pyrolysis experiments, Table S4: Identified compounds (sorted by increasing retention time) in the liquid by GC/MS obtained after grape seeds pyrolysis, Table S5: Identified compounds (sorted by increasing retention time) in the liquid by GC/MS obtained after PS pyrolysis, Table S6: Identified compounds (sorted by increasing retention time) in the liquid by GC/MS obtained after co-pyrolysis of GS and WT experiments, Table S7: Identified compounds (sorted by increasing retention time) in the liquid by GC/MS obtained after Catalytic co-pyrolysis of GS and WT experiments, Table S8: Families and compounds identified after GC/MS.

Author Contributions: Conceptualization, T.G. and R.M.; methodology, O.S.-P., A.V. and J.M.L.; validation, O.S.-P. and A.V.; formal analysis O.S.-P. and A.V.; investigation, A.V., T.G. and R.M.; resources, T.G. and R.M.; data curation, O.S.-P. and A.V.; writing—original draft preparation, O.S.-P. and A.V.; writing—review and editing, T.G. and M.S.C.; supervision, T.G. and R.M.; project administration, T.G. and M.S.C.; funding acquisition, T.G. and R.M.

Funding: This research was funded by MINECO and FEDER for their financial support (Project ENE2015-68320-R) and the Regional Government of Aragon (DGA) under the research groups call.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Zheng, Y.; Tao, L.; Huang, Y.; Liu, C.; Wang, Z.; Zheng, Z. Improving aromatic hydrocarbon content from catalytic pyrolysis upgrading of biomass on a CaO/HZSM-5 dual-catalyst. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2019**, *140*, 355–366. [CrossRef]
2. Imran, A.; Bramer, E.A.; Seshan, K.; Brem, G. An overview of catalysts in biomass pyrolysis for production of biofuels. *Biofuel Res. J.* **2018**, *5*, 872–885. [CrossRef]
3. Pires, A.P.P.; Arauzo, J.; Fonts, I.; Domine, M.E.; Arroyo, A.F.; Garcia-Perez, M.E.; Montoya, J.; Chejne, F.; Pfromm, P.; Garcia-Perez, M. Challenges and Opportunities for Bio-oil Refining: A Review. *Energy Fuels* **2019**. [CrossRef]
4. Oasmaa, A.; Van De Beld, B.; Saari, P.; Elliott, D.C.; Solantausta, Y. Norms, standards, and legislation for fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 2471–2484. [CrossRef]
5. Stefanidis, S.D.; Kalogiannis, K.G.; Lappas, A.A. Co-processing bio-oil in the refinery for drop-in biofuels via fluid catalytic cracking. *Wiley Interdiscip. Rev.* **2018**, *7*. [CrossRef]
6. Thegarid, N.; Fogassy, G.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C.; Stefanidis, S.; Iliopoulou, E.F.; Kalogiannis, K.; Lappas, A.A. Second-generation biofuels by co-processing catalytic pyrolysis oil in FCC units. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *145*, 161–166. [CrossRef]
7. Baloch, H.A.; Nizamuddin, S.; Siddiqui, M.T.H.; Riaz, S.; Jatoi, A.S.; Dumbre, D.K.; Mubarak, N.M.; Srinivasan, M.P.; Griffin, G.J. Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 5101–5118. [CrossRef]
8. Yildiz, G.; Ronsse, F.; Duren, R.V.; Prins, W. Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *57*, 1596–1610. [CrossRef]
9. Dickerson, T.; Soria, J. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. *Energies* **2013**, *6*, 514–538. [CrossRef]
10. Rahman, M.M.; Liu, R.; Cai, J. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil—A review. *Fuel Process. Technol.* **2018**, *180*, 32–46. [CrossRef]
11. Paasikallio, V.; Lindfors, C.; Kuoppala, E.; Solantausta, Y.; Oasmaa, A.; Lehto, J.; Lehtonen, J. Product quality and catalyst deactivation in a four day catalytic fast pyrolysis production run. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3549–3559. [CrossRef]
12. Paasikallio, V.; Lindfors, C.; Lehto, J.; Oasmaa, A.; Reinikainen, M. Short vapour residence time catalytic pyrolysis of spruce sawdust in a bubbling fluidized-bed reactor with HZSM-5 catalysts. *Top. Catal.* **2013**, *56*, 800–812. [CrossRef]
13. Stefanidis, S.D.; Karakoulia, S.A.; Kalogiannis, K.G.; Iliopoulou, E.F.; Delimitis, A.; Yiannoulakis, H.; Zampetakis, T.; Lappas, A.A.; Triantafyllidis, K.S. Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *196*, 155–173. [CrossRef]
14. Veses, A.; Aznar, M.; Callén, M.S.; Murillo, R.; García, T. An integrated process for the production of lignocellulosic biomass pyrolysis oils using calcined limestone as a heat carrier with catalytic properties. *Fuel* **2016**, *181*, 430–437. [CrossRef]
15. Veses, A.; Aznar, M.; Martínez, I.; Martínez, J.D.; López, J.M.; Navarro, M.V.; Callén, M.S.; Murillo, R.; García, T. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts. *Bioresour. Technol.* **2014**, *162*, 250–258. [CrossRef] [PubMed]
16. Kalogiannis, K.G.; Stefanidis, S.D.; Karakoulia, S.A.; Triantafyllidis, K.S.; Yiannoulakis, H.; Michailof, C.; Lappas, A.A. First pilot scale study of basic vs. acidic catalysts in biomass pyrolysis: Deoxygenation mechanisms and catalyst deactivation. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *238*, 346–357. [CrossRef]
17. Wong, S.L.; Ngadi, N.; Abdullah, T.A.T.; Inuwa, I.M. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *50*, 1167–1180. [CrossRef]
18. Abnisa, F.; Daud, W.M.A.W. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Convers. Manag.* **2014**, *87*, 71–85. [CrossRef]
19. Uzoejinwa, B.B.; He, X.; Wang, S.; El-Fatah Abomohra, A.; Hu, Y.; Wang, Q. Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *163*, 468–492. [CrossRef]
20. Alvarez, J.; Amutio, M.; Lopez, G.; Santamaria, L.; Bilbao, J.; Olazar, M. Improving bio-oil properties through the fast co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and waste tyres. *Waste Manag.* **2019**, *85*, 385–395. [CrossRef]

21. Wang, J.; Zhong, Z.; Ding, K.; Li, M.; Hao, N.; Meng, X.; Ruan, R.; Ragauskas, A.J. Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste tire using a tandem reactor with cascade bubbling fluidized bed and fixed bed system. *Energy Convers. Manag.* **2019**, *180*, 60–71. [CrossRef]
22. Shah, S.A.Y.; Zeeshan, M.; Farooq, M.Z.; Ahmed, N.; Iqbal, N. Co-pyrolysis of cotton stalk and waste tire with a focus on liquid yield quantity and quality. *Renew. Energy* **2019**, *130*, 238–244. [CrossRef]
23. Van Nguyen, Q.; Choi, Y.S.; Choi, S.K.; Jeong, Y.W.; Kwon, Y.S. Improvement of bio-crude oil properties via co-pyrolysis of pine sawdust and waste polystyrene foam. *J. Environ. Manag.* **2019**, *237*, 24–29. [CrossRef] [PubMed]
24. Brebu, M.; Yanik, J.; Uysal, T.; Vasile, C. Thermal and catalytic degradation of grape seeds/polyethylene waste mixture. *Cellul. Chem. Technol.* **2014**, *48*, 665–674.
25. Izzatie, N.I.; Basha, M.H.; Uemura, Y.; Hashim, M.S.M.; Afendi, M.; Mazlan, M.A.F. Co-pyrolysis of rubberwood sawdust (RWS) and polypropylene (PP) in a fixed bed pyrolyzer. *J. Mech. Eng. Sci.* **2019**, *13*, 4636–4647. [CrossRef]
26. Martínez, J.D.; Veses, A.; Mastral, A.M.; Murillo, R.; Navarro, M.V.; Puy, N.; Artigues, A.; Bartrolí, J.; García, T. Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *119*, 263–271. [CrossRef]
27. Hassan, H.; Lim, J.K.; Hameed, B.H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. *Bioresour. Technol.* **2016**, *221*, 645–655. [CrossRef]
28. Zhang, X.; Lei, H.; Chen, S.; Wu, J. Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: A critical review. *Green Chem.* **2016**, *18*, 4145–4169. [CrossRef]
29. Zhang, L.; Bao, Z.; Xia, S.; Lu, Q.; Walters, K.B. Catalytic pyrolysis of biomass and polymer wastes. *Catalysts* **2018**, *8*, 659. [CrossRef]
30. Sanahuja-Parejo, O.; Veses, A.; Navarro, M.V.; López, J.M.; Murillo, R.; Callén, M.S.; García, T. Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres for the production of drop-in biofuels. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *171*, 1202–1212. [CrossRef]
31. Iftikhar, H.; Zeeshan, M.; Iqbal, S.; Muneer, B.; Razzaq, M. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and polystyrene with ex-situ catalytic bed of metal oxides/HZSM-5 with focus on liquid yield. *Bioresour. Technol.* **2019**, *289*, 121647. [CrossRef] [PubMed]
32. Wang, J.; Jiang, J.; Zhong, Z.; Wang, K.; Wang, X.; Zhang, B.; Ruan, R.; Li, M.; Ragauskas, A.J. Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste plastics for enhanced aromatic hydrocarbons production using synthesized CeO2/γ-Al2O3 and HZSM-5. *Energy Convers. Manag.* **2019**, *196*, 759–767. [CrossRef]
33. Mishra, R.K.; Iyer, J.S.; Mohanty, K. Conversion of waste biomass and waste nitrile gloves into renewable fuel. *Waste Manag.* **2019**, *89*, 397–407. [CrossRef] [PubMed]
34. Ding, K.; Zhong, Z.; Wang, J.; Zhang, B.; Fan, L.; Liu, S.; Wang, Y.; Liu, Y.; Zhong, D.; Chen, P.; et al. Improving hydrocarbon yield from catalytic fast co-pyrolysis of hemicellulose and plastic in the dual-catalyst bed of CaO and HZSM-5. *Bioresour. Technol.* **2018**, *261*, 86–92. [CrossRef]
35. Zhang, B.; Zhong, Z.; Chen, P.; Ruan, R. Microwave-assisted catalytic fast co-pyrolysis of Ageratina adenophora and kerogen with CaO and ZSM-5. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *127*, 246–257. [CrossRef]
36. Gulab, H.; Hussain, K.; Malik, S.; Hussain, Z.; Shah, Z. Catalytic co-pyrolysis of Eichhornia Crassipes biomass and polyethylene using waste Fe and $CaCO_3$ catalysts. *Int. J. Energy Res.* **2016**, *40*, 940–951. [CrossRef]
37. Liu, S.; Xie, Q.; Zhang, B.; Cheng, Y.; Liu, Y.; Chen, P.; Ruan, R. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of corn stover and scum for bio-oil production with CaO and HZSM-5 as the catalyst. *Bioresour. Technol.* **2016**, *204*, 164–170. [CrossRef]
38. Treedet, W.; Suntivarakorn, R. Design and operation of a low cost bio-oil fast pyrolysis from sugarcane bagasse on circulating fluidized bed reactor in a pilot plant. *Fuel Process. Technol.* **2018**, *179*, 17–31. [CrossRef]
39. Campuzano, F.; Brown, R.C.; Martínez, J.D. Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, *102*, 372–409. [CrossRef]
40. Martínez, J.D.; Murillo, R.; García, T.; Veses, A. Demonstration of the waste tire pyrolysis process on pilot scale in a continuous auger reactor. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *261*, 637–645. [CrossRef]
41. Veses, A.; Aznar, M.; López, J.M.; Callén, M.S.; Murillo, R.; García, T. Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials. *Fuel* **2015**, *141*, 17–22. [CrossRef]
42. Brassard, P.; Godbout, S.; Raghavan, V. Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review. *Biosyst. Eng.* **2017**, *161*, 80–92. [CrossRef]

43. Lan, Y.; Niu, D.; Liu, Q.; Yang, J.; Yang, Q.; Xu, J. Briquetting burnt dolomite powder for recycling in steel plants. *Nat. Environ. Pollut. Technol.* **2014**, *13*, 649–652.
44. Chinthakuntla, D.; Kumar, M.K.; Chakra, C.S.; Rao, K.; Dayakar, T. Calcium Oxide Nano Particles Synthesized From Chicken Egg Shells by Physical Method. In Proceedings of the International Conference on Emerging Technologies in Mechanical Sciences, Hyderabad, India, 26–27 December 2014.
45. Linggawati, A. Preparation and Characterization of Calcium Oxide Heterogeneous Catalyst Derived from Anadara Granosa Shell for Biodiesel Synthesis. *KnE Eng.* **2016**, *1*. [CrossRef]
46. Lee, S.L.; Wong, Y.C.; Tan, Y.P.; Yew, S.Y. Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst. *Energy Convers. Manag.* **2015**, *93*, 282–288. [CrossRef]
47. Correia, L.M.; de Sousa Campelo, N.; Novaes, D.S.; Cavalcante, C.L.; Cecilia, J.A.; Rodríguez-Castellón, E.; Vieira, R.S. Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production. *Chem. Eng. J.* **2015**, *269*, 35–43. [CrossRef]
48. Dabros, T.M.H.; Stummann, M.Z.; Høj, M.; Jensen, P.A.; Grunwaldt, J.D.; Gabrielsen, J.; Mortensen, P.M.; Jensen, A.D. Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydropyrolysis. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2018**, *68*, 268–309. [CrossRef]
49. Rahman, M.; Chai, M.; Sarker, M.; Nishu; Liu, R. Catalytic pyrolysis of pinewood over ZSM-5 and CaO for aromatic hydrocarbon: Analytical Py-GC/MS study. *J. Energy Inst.* **2019**. [CrossRef]
50. Chen, X.; Li, S.; Liu, Z.; Chen, Y.; Yang, H.; Wang, X.; Che, Q.; Chen, W.; Chen, H. Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO. *Bioresour. Technol.* **2019**, *287*. [CrossRef]
51. Chen, X.; Chen, Y.; Yang, H.; Wang, X.; Che, Q.; Chen, W.; Chen, H. Catalytic fast pyrolysis of biomass: Selective deoxygenation to balance the quality and yield of bio-oil. *Bioresour. Technol.* **2019**. [CrossRef]
52. Hossain, A.K.; Davies, P.A. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *21*, 165–189. [CrossRef]
53. Biradar, C.H.; Subramanian, K.A.; Dastidar, M.G. Production and fuel quality upgradation of pyrolytic bio-oil from Jatropha Curcas de-oiled seed cake. *Fuel* **2014**, *119*, 81–89. [CrossRef]
54. de Luna, M.D.G.; Cruz, L.A.D.; Chen, W.H.; Lin, B.J.; Hsieh, T.H. Improving the stability of diesel emulsions with high pyrolysis bio-oil content by alcohol co-surfactants and high shear mixing strategies. *Energy* **2017**, *141*, 1416–1428. [CrossRef]
55. Cao, Q.; Jin, L.; Bao, W.; Lv, Y. Investigations into the characteristics of oils produced from co-pyrolysis of biomass and tire. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 337–342. [CrossRef]
56. Li, J.J.; Zhou, T.D.; Tang, X.D.; Chen, X.D.; Zhang, M.; Zheng, X.P.; Wang, C.S.; Deng, C.L. Viscosity reduction process of heavy oil by catalytic co-pyrolysis with sawdust. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2019**, *140*, 444–451. [CrossRef]
57. Persson, H.; Yang, W. Catalytic pyrolysis of demineralized lignocellulosic biomass. *Fuel* **2019**, *252*, 200–209. [CrossRef]
58. Thoharudin, T.; Nadjib, M.; Santosa, T.H.A.; Juliansyah; Zuniardi, A.; Shihabudin, R. Properties of co-pyrolysed palm kernel shell and plastic grocery bag with CaO as catalyst. In Proceedings of the 3rd International Conference on Biomass: Accelerating the Technical Development and Commercialization for Sustainable Bio-based Products and Energy, Bogor, Indonesia, 1–2 August 2018.
59. Sukumar, V.; Manieniyan, V.; Senthilkumar, R.; Sivaprakasam, S. Production of bio oil from sweet lime empty fruit bunch by pyrolysis. *Renew. Energy* **2020**, *146*, 309–315. [CrossRef]
60. Ghorbannezhad, P.; Kool, F.; Rudi, H.; Ceylan, S. Sustainable production of value-added products from fast pyrolysis of palm shell residue in tandem micro-reactor and pilot plant. *Renew. Energy* **2020**, *145*, 663–670. [CrossRef]
61. Vichaphund, S.; Wimuktiwan, P.; Sricharoenchaikul, V.; Atong, D. In situ catalytic pyrolysis of Jatropha wastes using ZSM-5 from hydrothermal alkaline fusion of fly ash. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2019**, *139*, 156–166. [CrossRef]
62. Hussmann, G.P.; AMOCO Corporation. Preparation of dialkyl ketones from aliphatic carboxylic acids. U.S. Patent 4754074A, 28 June 1988.
63. Choi, G.-G.; Oh, S.-J.; Kim, J.-S. Scrap tire pyrolysis using a new type two-stage pyrolyzer: Effects of dolomite and olivine on producing a low-sulfur pyrolysis oil. *Energy* **2016**, *114*, 457–464. [CrossRef]

64. Veses, A.; Puértolas, B.; Callén, M.S.; García, T. Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *209*, 189–196. [CrossRef]
65. Puértolas, B.; Veses, A.; Callén, M.S.; Mitchell, S.; García, T.; Pérez-Ramírez, J. Porosity-Acidity Interplay in Hierarchical ZSM-5 Zeolites for Pyrolysis Oil Valorization to Aromatics. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3283–3293. [CrossRef] [PubMed]
66. Sanahuja-Parejo, O.; Veses, A.; Navarro, M.V.; López, J.M.; Murillo, R.; Callén, M.S.; García, T. Drop-in biofuels from the co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene. *Chem. Eng. J.* **2018**. [CrossRef]

© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

catalysts

MDPI

Article

Ca-based catalysts for the production of high-quality bio-oils from the catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres

O. Sanahuja-Parejo[1], A. Veses[1],J.M. López[1], R. Murillo[1], M. S. Callén[1] and T. García[1, *]

[1] Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 50018 Zaragoza, Spain

* Correspondence: tomas@icb.csic.es

Supplementary Materials

S.1 Pilot plant operation

A typical pyrolysis experiment comprises the following steps:

1. The selected feedstock/mixtures and catalysts + heat carrier is put inside each hoppers.
2. General services switch-on: the cooling water and natural gas valves of the flare are open. At this point, the condenser, screw feeders and flare are able to work in a safety way.
3. N_2 valve is open and the flows that will be used during the experiment are set in the mass flow controllers.
4. The screw conveyor inside the reactor is connected and the final rotating speed that will be used along the experiment is set in the frequency converter.
5. The power supply for the electrical resistances around the reactor is switched on and the system starts to be heated with a constant heating rate of 5 ºC/min.
6. Once the desired temperature in the reactor is achieved, the feeding system of feedstock and catalyst starts.
7. The steady state conditions are achieved after 30 minutes (constant temperature and pressure profiles and stable flame in the flare). After this period, the liquids in the vessels are purged and weighed.
8. The experiment proceeds until the material that was introduced in the hopper is finished. In the meantime, 3 gas samples are collected and analysed in the gas chromatographs.
9. After all the material is fed, the heating continues during 15 extra minutes to be sure that all the material inside the reactor is converted. After that, the electrical resistances are switch off maintaining the rest of the systems on (cooling water, N_2 flow and flare).
10. When the system reaches room temperature, all the systems are switched off and the liquid and solid are purged and weighed to calculate yields and mass balance.
11. Solid and liquid samples are taken and stored for further analyses.
12. Some sections of the pilot plant are dismantled for cleaning and maintenance. After all this sequence, the pilot plant is ready for another experiment.

catalysts MDPI

Table S1. Yields after Catalytic experiments of GS and WT using Ca-based-1 catalyst.

	Liquid (wt%)		Solid (wt%)			Gas (wt%)	Balance	Phase Distribution (wt%)	
	Org.	Aq.	Char	Coke	CO_2			Org.	Aq.
GS : CaO	15.2 ± 0.8	28.1 ± 1.4	33.1 ± 1.6	0.27	0.9	17.6 ± 1.0	95.2	37.7	62.3
WT : CaO	36.6 ± 1.8	0.0 ± 0.0	38.7 ± 1.8	0.15	0.3	23.1 ± 2.1	98.7	100.0	0.0

Table S2. Liquid properties after the catalytic experiments of GS and WT using Ca-based-1 catalyst.

	Properties				Elemental analysis (wt.%)					
	H_2O (wt%)	pH	υ(mPa.s)	ρ(g/mL)	C	H	N	S	O	HHV (MJ/kg)
GSs	4.1 ± 0.6	8.3	85.3 ± 2.3	1.30 ± 0.10	76.8 ± 1.1	8.1 ± 0.3	2.8 ± 0.1	0.4 ± 0.01	11.8 ±	34.5 ± 1.6
WTs	<0.3 ± 0.0	8.4	3.3 ± 0.2	0.87 ± 0.02	89.4 ± 1.3	7.9 ± 0.2	1.2 ± 0.1	0.5 ± 0.02	1.0 ± 0.1	42.3 ± 1.8

Table S3. Ultimate composition of the aqueous fraction after catalytic co-pyrolysis experiments

	Elemental analysis (wt.%)				
	C	H	N	S	O
GSs/WTs(80/20)	5.3 ± 0.3	11.0 ± 0..5	2.0 ± 0.1	0.0 ± 0.0	81.7 ± 1.5
Ca-based-1	4.6 ± 0.2	11.1 ± 0.5	2.1 ± 0.1	0.0 ± 0.0	82.2 ± 1.6
Ca-based-2	6.5 ± 0.4	11.0 ± 0.5	2.7 ± 0.2	0.0 ± 00	79.8 ± 1.4
Ca-based-3	4.6 ± 0.2	10.8 ± 0.4	2.1 ± 0.1	0.0 ± 0.0	82.5 ± 1.6
Ca-based-4	4.1 ± 0.2	11.1 ± 0.5	1.9 ± 0.1	0.0 ± 0.0	82.9 ± 1.7

Table S4. Identified compounds (sorted by increasing retention time) in the liquid by GC/MS obtained after grape seeds pyrolysis.

Time	Compound Name
8.13	Benzene
8.353	1,4-Cyclohexadiene
11.633	Toluene
12.426	4-Nonene
15.604	Ethylbenzene
16.016	p-Xylene
16.738	3-Undecene, (E)-

17.017	Styrene
18.36	Benzene,1-ethyl-2-methyl-
19.396	Benzene,2-propenyl-
19.704	Benzene, propyl-
20.026	Benzene,1-ethyl-3-methyl-
20.191	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
20.398	2,4-Nonadiyne
20.704	Phenol
20.804	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
20.947	.alpha.-Methylstyrene
21.07	4-Chloro-3-n-hexyltetrahydropyran
21.402	Benzene, 2-propenyl-
21.496	Benzene,1-ethyl-3-methyl-
21.57	Benzene,1-ethenyl-2-methyl-
21.804	Benzene,1-ethenyl-2-methyl-
22.12	Benzeneacetaldehyde, .alpha.-methyl-
22.756	o-Cymene
22.918	D-Limonene
23.346	Indane
23.781	Benzene,1-propynyl-
23.854	Phenol, 2-methyl-
24.111	Benzene, (1-methylenepropyl)-
24.74	p-Cresol
25.207	Isopinocarveol
27.676	Phenol,2,4-dimethyl-
28.02	Naphthalene, 1,2-dihydro-
28.363	Benzene, (1-methylene-2-propenyl)-
28.725	Naphthalene, 1,2-dihydro-
28.837	Benzenemethanol, 4-methyl-
29.394	Cathecol
29.599	Napthalene
30.007	Phenol, 2,4,6-trimethyl-
30.628	Phenol, 2-ethyl-5-methyl-
31.031	Phenol, 2-ethyl-6-methyl-
32.706	E-9-Tetradecenoic acid
33.022	2-Allylphenol
33.661	1H-Indene, 1-ethylidene-
34.24	Bicyclo(4.4.1)undeca,1,3,5,7,9-pentaene
36.109	9-Hexadecenoic acid
36.472	Biphenyl
38.088	Diphenylmethane
39.027	Acenapthylene
39.315	9-Hexadecenoic acid
39.57	HC lineal
39.832	1,1´-Biphenyl-4-methyl-
40.935	Bibenzyl

41.781	Benzene,1,1´(1-methyl-1-2-ethanediyl)bis-
42.339	9-Hexadecenoic acid
42.578	HC lineal
43.174	Fluorene
44.801	Benzene,1,1´-(1,3-propanediyl)bis-
45.404	HC lineal
45.542	Benzene, 1,1'-(1-methyl-1,3-propanediyl)
46.284	Anthracene, 9,10-dihydro-
46.562	Estilbene
46.61	Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-1-phenyl-
47.147	1,2-Diphenylcyclopropane
48.161	1H-Indene, 2-phenyl-
48.803	Benzene, 1,1'-(3-methyl-1-propene-1,3-di
48.914	Phenanthrene
50.194	Napthalene,(1-phenyl-methyl)-
50.603	Anthracene, 9-ethenyl-
50.897	2-Heptadecanone
51.58	Naphthalene, 1,2-dihydro-4-phenyl-
52.448	Anthracene, 1-methyl-
55.682	2-Nonadecanone
57.583	p-terphenyl
58.505	m-terphenyl
61.572	Dasycarpidan-1-one
68.299	Tribenzo(a,e,i)cyclododecene
70.829	9,12,15-Octadecatrienoic aci, 2,3-bis(trimethylsilyl)oxy)propyl) ester (Z,Z,Z)-
73.215	1,1´,3´,1´´ -Terphenyl,5´-phenyl-

Table S5. Identified compounds (sorted by increasing retention time) in the liquid by GC/MS obtained after PS pyrolysis.

Time	Compound Name
7.55	1,3-Cyclopentadiene,5-methyl-
7.661	1,4-Cyclohexadiene
7.82	Cyclopentene,3-methyl-
8.13	Benzene
8.345	1,4-Cyclohexadiene
10.889	Cyclopentadiene, 5,5-dimethyl-
11.213	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-
11.64	Toluene
13.948	1,3-Dimethyl-1-cyclohexene
14.057	Cyclopentene,1-(1-methylethyl)-
15.604	Ethylbenzene
16.016	p-Xylene

17.017	Styrene
18.378	Benzene,1-ethyl-2-methyl-
19.396	Benzene,2-propenyl-
19.704	Benzene, propyl-
20.026	Benzene,1-ethyl-3-methyl-
20.191	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
20.398	Benzene,1,2,3-trimethyl-
20.704	Phenol
20.804	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
20.947	.alpha.-Methylstyrene
21.402	Benzene, 2-propenyl-
21.496	Benzene,1-ethyl-3-methyl-
21.57	Benzene,1-ethenyl-2-methyl-
21.804	Benzene,1-ethenyl-2-methyl-
22.528	Benzene,1-methyl-3-(1-methylethyl)-
22.694	Benzene,1-ethyl-3-methyl-
22.756	o-Cymene
22.947	1-(2-Methylphenyl)ethanol
23.346	Indane
23.781	Benzene,1-propynyl-
23.875	Benzyl alcohol
24.079	Benzene,2-ethyl,1,4-dimethyl-
24.765	p-Cresol
24.868	1,4-Cyclohexadiene,3-ethenyl,1,4-dimethyl-
24.997	o-Cymene
25.126	o-Isopropenyltoluene
25.245	p-Cymene
25.515	o-Isopropenyltoluene
25.724	Benzene,1-methyl-4-(2-propenyl)-
26.717	Benzene,1,2,4,5-tetramethyl-
26.976	Benzene,(2-methyl-1-propenyl)-
27.19	2,4-Dimethylstyrene
27.344	3a,6-Methano-3aH-indene,2,3,6,7-tetrahydro-
27.497	Benzene, (1-methylenebutyl)-
27.607	Benzene,1-methyl-4-(2-propenyl)-
27.709	Phenol,2,3-dimethyl-
28.024	Naphthalene, 1,2-dihydro-
28.246	Benzene,1-butynyl-
28.708	Tetracyclo(5.3.0.0.<2.6>0<3.10>)deca-4,8-diene
29.109	(1-Methylenebut-2-enyl)benzene
29.599	Napthalene
30.626	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-
31.173	Benzothiazole
32.002	1H-Indene,1,3-dimethyl-
32.21	Benzene, (2-cyclopropylethenyl)-
32.363	1H-Indene,1,1-dimethyl-

32.441	Napthalene,1,2-dihydro,3-methyl-
32.528	Napthalene,1,2-dihydro,6-methyl-
32.822	(1-Methylpenta-1,3-dienyl)benzene
33.657	Bicyclo(4.4.1)undeca,1,3,5,7,9-pentaene
34.24	Benzocycloheptatriene
35.738	(1-Methylenepent-2-enyl)benzene
35.898	(1-Methylpenta-2,4-dienyl)benzene
36.151	1,2,3-Trimethylindene
36.477	Biphenyl
36.873	Benzo(b)thiophene,2,7-dimethyl-
36.988	Napthalene,1-ethyl-
37.376	Napthalene,2,6-dimethyl-
37.429	Napthalene,1,3-dimethyl-
37.831	Napthalene,1,7-dimethyl-
37.984	Napthalene,1,8-dimethyl-
38.503	Quinoline,2,7-dimethyl-
39.028	Napthalene,1,8-dimethyl-
39.851	1,1´-Biphenyl-4-methyl-
40.066	Acenapthene
40.18	1,1´-Biphenyl-2-methyl-
40.531	Napthalene,1-(1-methylethyl)-
41.07	3-(2-Methylpropenyl)-1H-Indene
41.349	Napthalene,1,4,5-trimethyl-
41.792	Napthalene,1,4,6-trimethyl-
41.961	Napthalene,2,3,6-trimethyl-
42.293	1-Isopropenylnapthalene
42.366	Napthalene,1,6,7-trimethyl-
42.44	4,6,8-Trimethylazulene
42.59	Fluorene
42.984	Fluorene,2,4a-dihydro-
43.162	1H-Phenalene
43.339	Bi,1,3,5-Cycloheptatrien-1-yl
43.561	1-Isopropenylnapthalene
44.509	Napthalene, 1-(2-nitro-2-propenyl)-
45.855	Benzene, (4,5,5-trimethyl,1,3-cyclopentadien-1-yl)-
46.408	9H-Fluorene,2-methyl-
46.461	9H-Fluorene,1-methyl-
46.929	9H-Fluorene,9-methyl-
48.911	Phenanthrene
49.202	9,10-Ethanoanthracene,9,10-dihydro,11,12-diacetyl-
49.502	Anthracene, 9,10-dihydro-2-methyl-
49.651	.alpha. Methylstilbene
50.91	5H-Dibenzo(a,d)cyclohepten-5-ol, 10,11-dihydro-
51.807	1H-Indene, 2-phenyl-
51.975	1H-Cyclopropa(l)phenanthrene,1a,9b-dihydro-
52.249	Cyclobuta(a)dibenzo(c,f)cycloheptadiene, 1-methyl-

52.412	Anthracene, 1-methyl-
52.94	1,4-Benzenediamine, N-phenyl-
53.15	2,3-Diazabicyclo(2.2.1)hept-2-ene,1,4-diphenyl
53.616	Napthalene,2-phenyl-
55.099	1,3-Diphenyl-3-methylcyclopropene
55.309	9,10-Dimethylanthracene
57.367	Pyrene
57.793	1,3-Pentadiene, 1,1-diphenyl-, (Z)-
73.272	Tribenzo(a,e,i)cyclododecene

Table S6. Identified compounds (sorted by increasing retention time) in the liquid by GC/MS obtained after co-pyrolysis of GS and WT experiments.

Time	Compound Name
8.219	Benzene
11.713	1,3,5-Cycloheptatriene
12.502	1-Octene
15.664	Ethylbenzene
16.064	p-Xylene
16.797	2-Nonenal, (E)-
17.064	Styrene
18.447	Benzene,1-ethyl-2-methyl-
19.908	Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-,(S)-
20.074	Benzene,1-ethyl-3-methyl-
20.233	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
20.454	Benzene,1,2,4-trimethyl-
20.772	Phenol
20.872	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
21.01	.alpha.-Methylstyrene
21.137	4-Undecene,5-methyl-, (E)-
21.478	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene
21.54	Benzene,1,2,4-trimethyl-
21.62	Benzene,1-ethenyl-2-methyl-
22.585	trans-3-Caren-2-ol
22.751	Benzene,1-ethyl-3-methyl-
22.796	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene,E,E-
22.987	D-Limonene
23.403	1,3-Methanopentalene,1,2,3,5-tetrahydro-
23.846	1-Propyne-3-phenyl-
23.937	Benzyl alcohol
24.126	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene,E,E-
24.798	Phenol,3-methyl-
25.058	1,4-Cyclohexadiene,3-ethenyl,1,2-dimethyl-
25.275	7-Tetradecene

25.581	Benzene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-
26.297	10,12-Octadecadiynoic acid
26.777	6,7-Dimethyl,3,5,8,8a-tetrahydro-1H-2-benzopyran
27.273	5,7-Dodecadiyn,1,12-diol
27.653	3a.6-Methano,3aH-indene,2,3,6,7-tetrahydro-
27.768	Phenol,2,3-dimethyl-
28.071	1,2-Butadiene,3-phenyl-
28.488	Bicyclo(3.1.1)hept-2-ene-2-ethanol, 6,6-dimethyl-
29.142	7-Tetradecene
29.437	Hydrocinnamic acid,o-(1,2,3,4-tetrahydro-2-napthyl-methyl)-
29.652	Napthalene
29.786	Benzene,(3-methyl-2-butenyl)-
30.924	Bicyclo(3.1.1)hept-3-ene-spiro-2-4′-(1′,3′-dioxane), 7,7-dimethyl-
31.159	1,2,4-Metheno-1H-cyclobuta(cd)pentalene,3,5-diol, octahydro-
31.941	Oxacyclotetradeca-4,11-diyne
32.064	(1-Methylenebut-2-enyl)benzene
32.272	Napthalene,1,2-dihydro-3-methyl-
32.769	7-Tetradecene
33.038	4-Hydroxy-4-methylhex-5-enoic acid, tert-butyl-ester
33.718	Benzocycloheptatriene
34.3	Bicyclo(4.4.1)undeca,1,3,5,7,9-pentaene
35.556	4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic acid, methyl ester, (all-Z)-
36.174	7-Tetradecene
36.407	9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester
36.539	Biphenyl
39.376	9-Hexadecenoic acid
39.589	Geranyl isovalerate
40.97	Benzaldehyde-4-benzyloxy-3-fluoro-5-methoxy-
41.402	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene
42.393	9-Hexadecenoic acid
44.845	Benzene,1,1′-(1,3-propanediyl)bis-
45.253	9-Hexadecenoic acid
45.426	Geranyl isovalerate
46.62	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid
46.663	Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-1-phenyl-
47.178	1,2-Diphenylcyclopropane
47.961	Erucid acid
48.201	Cyclobuta(a)dibenzo8c,f)cycloheptadiene, 1-methyl-
48.953	9,10-Ethanoanthracene,9,10-dihydro,11,12-diacetyl-
50.66	Olean-12-ene-3,28-diol, (3. beta)-
50.837	2-Heptadecanone
53.632	Napthalene,2-phenyl-
57.279	Isoquinoline,(1-phenylmethyl)-
63.795	Lineal HC
65.688	Lineal HC
67.491	Lineal HC

69.255	Lineal HC
71.109	Lineal HC
73.27	1,1′,3′,1′′ -Terphenyl,5′-phenyl-

Table S7. Identified compounds (sorted by increasing retention time) in the liquid by GC/MS obtained after Catalytic co-pyrolysis of GS and WT experiments.

Time	Compound Name
8.219	Benzene
11.713	1,3,5-Cycloheptatriene
12.502	1-Octene
15.664	Ethylbenzene
16.064	p-Xylene
16.797	2-Nonenal, (E)-
17.064	Styrene
18.447	Benzene,1-ethyl-2-methyl-
19.908	Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-,(S)-
20.074	Benzene,1-ethyl-3-methyl-
20.233	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
20.454	Benzene,1,2,4-trimethyl-
20.772	Phenol
20.872	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
21.01	.alpha.-Methylstyrene
21.137	4-Undecene,5-methyl-, (E)-
21.478	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene
21.54	Benzene,1,2,4-trimethyl-
21.62	Benzene,1-ethenyl-2-methyl-
22.585	trans-3-Caren-2-ol
22.751	Benzene,1-ethyl-3-methyl-
22.796	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene,E,E-
22.987	D-Limonene
23.403	1,3-Methanopentalene,1,2,3,5-tetrahydro-
23.846	1-Propyne-3-phenyl-
23.937	Benzyl alcohol
24.126	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene,E,E-
24.798	Phenol,3-methyl-
25.058	1,4-Cyclohexadiene,3-ethenyl,1,2-dimethyl-
25.275	7-Tetradecene
25.581	Benzene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-
26.297	10,12-Octadecadiynoic acid
26.777	6,7-Dimethyl,3,5,8,8a-tetrahydro-1H-2-benzopyran
27.653	3a.6-Methano,3aH-indene,2,3,6,7-tetrahydro-
27.768	Phenol,2,3-dimethyl-
28.071	1,2-Butadiene,3-phenyl-

28.142	Benzene, (1-methyl-2-propenyl)-
28.488	Bicyclo(3.1.1)hept-2-ene-2-ethanol, 6,6-dimethyl-
29.142	7-Tetradecene
29.273	2,5-Octadecadiynoic acid, methyl ester
29.437	Hydrocinnamic acid,o-(1,2,3,4-tetrahydro-2-napthyl-methyl)-
29.652	Napthalene
29.786	Benzene,(3-methyl-2-butenyl)-
31.159	1,2,4-Metheno-1H-cyclobuta(cd)pentalene,3,5-diol, octahydro-
31.941	Oxacyclotetradeca-4,11-diyne
32.064	(1-Methylenebut-2-enyl)benzene
32.272	Napthalene,1,2-dihydro-3-methyl-
32.769	7-Tetradecene
33.038	4-Hydroxy-4-methylhex-5-enoic acid, tert-butyl-ester
33.718	Benzocycloheptatriene
34.3	Bicyclo(4.4.1)undeca,1,3,5,7,9-pentaene
35.556	4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic acid, methyl ester, (all-Z)-
36.174	7-Tetradecene
36.407	9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester
36.539	Biphenyl
39.376	9-Hexadecenoic acid
39.589	Geranyl isovalerate
40.97	Benzaldehyde-4-benzyloxy-3-fluoro-5-methoxy-
41.402	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene
42.393	9-Hexadecenoic acid
44.845	Benzene,1,1′-(1,3-propanediyl)bis-
45.253	9-Hexadecenoic acid
45.426	Geranyl isovalerate
45.581	10,13-Octadecadiynoic acid, methyl ester
46.62	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid
46.663	Napthalene,1,2,3,4-tetrahydro-1-phenyl-
47.178	1,2-Diphenylcyclopropane
47.961	Erucid acid
48.201	Cyclobuta(a)dibenzo8c,f)cycloheptadiene, 1-methyl-
48.84	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid
48.953	9,10-Ethanoanthracene,9,10-dihydro,11,12-diacetyl-
50.66	Olean-12-ene-3,28-diol, (3. beta)-
50.837	2-Heptadecanone
51.624	Carnegine
53.632	Napthalene,2-phenyl-
55.13	13-Heptadecyn-1-ol
55.267	Ethanol,2-(9,12-octadecadienyloxy)- (Z,Z)-
55.682	2-Nonadecanone
57.279	Isoquinoline,(1-phenylmethyl)-
61.572	Dasycarpidan-1-one
61.837	Lineal HC
63.795	Lineal HC

65.688	Lineal HC
67.491	Lineal HC
69.255	Lineal HC
71.109	Lineal HC
73.27	1,1′,3′,1′′ -Terphenyl,5′-phenyl-

Table S8. Families and compounds identified after GC/MS

AROMATICS
Benzene
Toluene
Ethylbenzene
p-Xylene
Styrene
Benzene,1-ethyl-2-methyl-
Benzene,2-propenyl-
Benzene, propyl-
Benzene,1-ethyl-3-methyl-
Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
Benzene,1,2,3-trimethyl-
Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
.alpha.-Methylstyrene
Benzene, 2-propenyl-
Benzene,1-ethyl-3-methyl-
Benzene,1-ethenyl-2-methyl-
Benzene,1-ethenyl-2-methyl-
Benzene,1-methyl-3-(1-methylethyl)-
Benzene,1-ethyl-3-methyl-
o-Cymene
1-(2-Methylphenyl)ethanol
Benzene,1-propynyl-
Benzene,2-ethyl,1,4-dimethyl-
o-Cymene
o-Isopropenyltoluene
p-Cymene
o-Isopropenyltoluene
Benzene,1-methyl-4-(2-propenyl)-
Benzene,1,2,4,5-tetramethyl-
Benzene,(2-methyl-1-propenyl)-
2,4-Dimethylstyrene
Benzene, (1-methylenebutyl)-
Benzene,1-methyl-4-(2-propenyl)-
Naphthalene, 1,2-dihydro-
Benzene,1-butynyl-

(1-Methylenebut-2-enyl)benzene
Napthalene
Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-
Benzothiazole
1H-Indene,1,3-dimethyl-
Benzene, (2-cyclopropylethenyl)-
1H-Indene,1,1-dimethyl-
Napthalene,1,2-dihydro,3-methyl-
Napthalene,1,2-dihydro, 6-methyl-
(1-Methylpenta-1,3-dienyl)benzene
(1-Methylenepent-2-enyl)benzene
(1-Methylpenta-2,4-dienyl)benzene
1,2,3-Trimethylindene
Biphenyl
Benzo(b)thiophene,2,7-dimethyl-
Napthalene,1-ethyl-
Napthalene,2,6-dimethyl-
Napthalene,1,3-dimethyl-
Napthalene,1,7-dimethyl-
Napthalene,1,8-dimethyl-
Quinoline,2,7-dimethyl-
Napthalene,1,8-dimethyl-
1,1′-Biphenyl-4-methyl-
Acenapthene
1,1′-Biphenyl-2-methyl-
Napthalene,1-(1-methylethyl)-
3-(2-Methylpropenyl)-1H-Indene
Napthalene,1,4,5-trimethyl-
Napthalene,1,4,6-trimethyl-
Napthalene,2,3,6-trimethyl-
1-Isopropenylnapthalene
Napthalene,1,6,7-trimethyl-
4,6,8-Trimethylazulene
Fluorene
Fluorene,2,4a-dihydro-
1H-Phenalene
1-Isopropenylnapthalene
Napthalene, 1-(2-nitro-2-propenyl)-
Benzene, (4,5,5-trimethyl,1,3-cyclopentadien-1-yl)-
9H-Fluorene,2-methyl-
9H-Fluorene,1-methyl-
9H-Fluorene,9-methyl-
Phenanthrene
9,10-Ethanoanthracene,9,10-dihydro,11,12-diacetyl-

Anthracene, 9,10-dihydro-2-methyl-
.alpha. Methylstilbene
1H-Indene, 2-phenyl-
Anthracene, 1-methyl-
1,4-Benzenediamine, N-phenyl-
Napthalene,2-phenyl-
1,3-Diphenyl-3-methylcyclopropene
9,10-Dimethylanthracene
Pyrene
1,3-Pentadiene, 1,1-diphenyl-, (Z)-
Retene

CYCLIC HYDROCARBONS
1,3-Cyclopentadiene,5-methyl-
1,4-Cyclohexadiene
Cyclopentene,3-methyl-
1,4-Cyclohexadiene
Cyclopentadiene, 5,5-dimethyl-
1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-
1,3-Dimethyl-1-cyclohexene
Cyclopentene,1-(1-methylethyl)-
Indane
1,4-Cyclohexadiene,3-ethenyl,1,4-dimethyl-
3a,6-Methano-3aH-indene,2,3,6,7-tetrahydro-
Tetracyclo(5.3.0.0.<2.6>0<3.10>)deca-4,8-diene
Bicyclo(4.4.1)undeca,1,3,5,7,9-pentaene
Benzocycloheptatriene
Bi,1,3,5-Cycloheptatrien-1-yl
5H-Dibenzo(a,d)cyclohepten-5-ol, 10,11-dihydro-
1H-Cyclopropa(l)phenanthrene,1a,9b-dihydro-
Cyclobuta(a)dibenzo(c,f)cycloheptadiene, 1-methyl-
2,3-Diazabicyclo(2.2.1)hept-2-ene,1,4-diphenyl
Tribenzo(a,e,i)cyclododecene

ESTERS
2,5-Octadecadiynoic acid, methyl ester
4-Hydroxy-4-methylhex-5-enoic acid, tert-butyl-ester
4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic acid, methyl ester, (all-Z)-
9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester
Geranyl isovalerate
10,13-Octadecadiynoic acid, methyl ester
9,12,15-Octadecatrienoic aci, 2,3-bis(trimethylsilyl)oxy)propyl) ester (Z,Z,Z)-

FATTY ACIDS
10,12-Octadecadiynoic acid
Hydrocinnamic acid,o-(1,2,3,4-tetrahydro-2-napthyl-methyl)-
9-Hexadecenoic acid
5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid
Erucid acid
5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid
Oleic acid

KETONES
2-Heptadecanone
2-Nonadecanone
Dasycarpidan-1-one

PHENOLS
Phenol
Phenol, 2-methyl-
p-Cresol
Phenol,2,4-dimethyl-
Cathecol
Phenol, 2,4,6-trimethyl-
Phenol, 2-ethyl-5-methyl-
Phenol, 2-ethyl-6-methyl-
1,2-Benzenediol, 4-methyl-
2-Allylphenol

OTHERS OXYGENATED
2-Nonenal, (E)-
6,7-Dimethyl,3,5,8,8a-tetrahydro-1H-2-benzopyran
5,7-Dodecadiyn,1,12-diol
Bicyclo(3.1.1)hept-2-ene-2-ethanol, 6,6-dimethyl-
Bicyclo(3.1.1)hept-3-ene-spiro-2-4´-(1´,3´-dioxane), 7,7-dimethyl-
1,2,4-Metheno-1H-cyclobuta(cd)pentalene,3,5-diol, octahydro-
5,7-Dodecadiyn,1,12-diol
Benzaldehyde-4-benzyloxy-3-fluoro-5-methoxy-
Olean-12-ene-3,28-diol, (3. beta)-
Carnegine
13-Heptadecyn-1-ol
Ethanol,2-(9,12-octadecadienyloxy)- (Z,Z)-

catalysts

OLEFINS
1-Octene
4-Undecene,5-methyl-, (E)-
2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene,E,E-
7-Tetradecene

PUBLICACIÓN 5

Insights into the production of upgraded biofuels using Mg-loaded mesoporous ZSM-5 zeolites

Olga Sanahuja-Parejo,[a] Alberto Veses,[a] José Manuel López,[a] María Soledad Callén,[a] Benjamín Solsona,[b] Nia Richards,[c] Stuart H. Taylor,[c] and Tomás García*[a]

Bio-oil catalytic upgrading has been performed using mesoporous Mg-loaded ZSM-5. The presence of Mg modifies both textural and acidic properties, which do not only depend on the Mg content (1 and 5 wt.%) but also on the Si/Al ratio of the parent zeolite (25 and 40). Mg impregnation over mesoporous acidic zeolites has been shown to be essential for further deoxygenation of the raw bio-oil. Thus, remarkable deoxygenation rates have been achieved, exceeding 68% for a 5 wt.% Mg-loaded ZSM-5 (Si/Al = 25). For this catalyst, decarboxylation reactions at MgO active sites seem to be predominant, promoting the upgrading of phenols towards the formation of phenolic compounds with lower oxygen content. As in the case of acidic mesoporous ZSM-5, the formation of aromatics for Mg-loaded mesoporous ZSM-5 samples could be mainly related to the promotion of decarbonylation reactions of phenolic compounds over Brønsted acidic sites at the external surface. Interestingly, the presence of strong Lewis acidic sites created by the interaction between $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ species and extra framework alumina jointly with the remaining Brønsted acidic sites at the external surface could enhance the formation of aromatics through cascade reactions involving ketonization and further aldol condensation and dehydration reactions.

Introduction

The current high demand for energy has led to an increase in fuel production, and consequently, a progressive decrease in fossil resources. Therefore, in the last decades, several alternatives are being investigated to generate liquid fuels from renewable sources that can be considered environmentally-friendly (i.e. reducing greenhouse gases and environmental impact). Complying with these requirements, lignocellulosic biomass emerges as one of the most attractive sources of renewable energy.[1]

Pyrolysis of lignocellulosic biomass arises as an attractive solution,[2] since it is the only thermochemical process that can produce liquid biofuels (bio-oil), in a single step and in a relatively simple way at moderate temperature and atmospheric pressure.[1b,2a] Bio-oils consist of a complex mixture, mainly oxygenated compounds, such as phenolic compounds, carboxylic acids, aldehydes, ketones and furan derivatives, conferring the mixture several characteristic properties that prevents compatibility with current petroleum-based infrastructures. The high oxygen content of bio-oil (30–40%),[3] increases its polarity, lowers its calorific value and makes it corrosive and immiscible with hydrocarbons.[1b,4] Thus, it is necessary to perform an upgrading process of the bio-oil in order to incorporate it into current infrastructures.

Currently, there are different bio-oil upgrading techniques focused on elimination of oxygen in the organic fraction, which can be divided into two different groups: *in situ* and *ex situ*. Interestingly, the development of a technology combining both, by means of catalytic pyrolysis and either secondary hydro deoxygenation of the bio-oil using some nickel or cobalt metal-based materials,[5] or catalytic cracking of the generated vapors using zeolite-based catalysts,[6] seem to be the most promising routes. In both processes, the use of heterogeneous catalysts appears as a fundamental requirement to promote specific reactions, converting the oxygen-containing compounds present in bio-oil into more valuable compounds, such as light aromatics. Whilst low-cost minerals seem to be one of the best choices for *in situ* catalytic pyrolysis processes,[7] due to their inherent characteristics (biomass ashes are deposited on the catalyst surface after char combustion for catalyst heating and regeneration), cracking catalysts based on zeolites can be precisely designed for *ex situ* processes dealing with the generated vapors, since the contact between biomass feedstock and catalyst is avoided. Specifically, it has been demonstrated that acidic HZSM-5 zeolites are the most promising catalysts for *ex situ* cracking catalytic processes, due to their ideal pore size, shape selectivity and controllable acidity, that enhance aroma-

[a] O. Sanahuja-Parejo, Dr. A. Veses, Dr. J. M. López, Dr. M. S. Callén, Dr. T. García
Environmental Research Group
Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)
C/ Miguel Luesma Castán
50018 Zaragoza (Spain)
E-mail: tomas@icb.csic.es
[b] Dr. B. Solsona
Department of Chemical Engineering
Universitat de Valencia
C/ Dr. Moliner 50
46100 Burjassot, Valencia (Spain)
[c] Dr. N. Richards, Prof. S. H. Taylor
Cardiff Catalysis Institute
School of Chemistry
Cardiff University
Main Building
Park Place
Cardiff, CF10 3AT (UK)

Supporting information for this article is available on the WWW under https://doi.org/10.1002/cctc.202000787

This publication is part of a Special Collection on "Catalysis in Confined Spaces". Please check the ChemCatChem homepage for more articles in the collection.

© 2020 Wiley-VCH GmbH

tization reactions, acting as an optimal starting point in the further design of catalysts. Against this background, the presence of molecular diffusion limitations to the HZSM-5 active sites is well-known.[8] Consequently, the aromatic yield obtained after bio-oil upgrading has been greatly improved after generating catalyst mesoporosity.[1a,4,9] Two main factors of tailor-made mesoporous acidic HZSM-5 zeolites play a fundamental role in the catalytic cracking of bio-oil, these are the number of strong *Brønsted* acidic sites, and the development of mesoporosity. Indeed, we have observed that the accessibility to the acid sites on the external surface of the catalyst is the factor that controls the yield to aromatics,[1a,10] contributing to the cracking and oligomerization of the generated olefins.[9a,10b,11] Although bio-oil upgrading takes place through a complex deoxygenation process, promoted by various mechanisms, such as dehydration (H_2O), decarboxylation (CO_2) and decarbonylation (CO) reactions,[2a,9b,10b] the latter mechanism has been demonstrated to be prevalent for tailor-made mesoporous acidic HZSM-5 zeolites.

It is generally proposed that a potential route for the development of an improved catalyst for the production of upgraded bio-fuels could rely on the incorporation of metallic species into mesoporous zeolites, leading to bifunctional catalysts. The incorporation of new metal active sites, together with the presence of the pristine *Brønsted* acidic sites, could favor the presence of cascade-type reactions, leading to a bio-oil with improved properties.[11,12] The routes to incorporate metallic species are diverse, including wet impregnation,[11] incipient wetness impregnation[13] and ion exchange.[14] Metal species can be supported as nanoparticles on the external surface of the catalyst or be integrated into the zeolites as extraframework cations at the exchange positions. In previous studies, it has been observed that the incorporation of different metallic species (Ni, Ga, Zn, Co, Fe, Zn and Mg),[11–12,14-15] significantly influences the deoxygenation reaction mechanism during the upgrading of bio-oil. It should be noted that Zn- and Ga-loaded zeolites are reported to promote aromatization pathways, maximizing the BTX (Benzene, Toluene and Xylene) production, *via* decarbonylation at metal active sites and further oligomerization of bio-oil vapors.[16] In the case of Ni, Co or Fe-loaded zeolites, its capacity to produce in-situ H_2 at metal sites can favor dehydrogenation-dehydration reactions to produce a more-deoxygenated and valuable aromatic-rich bio-oil.[14,15c] Conversely, we have reported that whilst the new active sites created after wet impregnation of 1 wt.% Mg-loading on mesoporous ZSM-5 (Si/Al:40), increase the bio-oil deoxygenation rate throughout decarboxylation and decarbonylation reactions, a bio-oil with a lower aromatic content was obtained.[6,11] This has been related to the lower amount of *Brønsted* acidic sites remaining in the zeolite after Mg impregnation. In particular, it has been observed that whilst the new active sites created after Mg-loading in the zeolites could promote ketonization of acids and aldehydes significantly increasing the deoxygenation rate, further aldol condensation reactions towards aromatics production at the *Brønsted* acidic sites are restricted.[11] Hence, the nature and position of the metal active sites in the zeolite can be considered as key factors that influence the catalytic activity and the selectivity of the products. Accordingly, finding an optimum distribution between new Lewis metal acidic sites and pristine *Brønsted* acidic sites in Mg-loaded HZSM-5 zeolites, arises as a challenge in bio-oil upgrading. Ideally a catalyst should promote high deoxygenation rates, and also increase the yield to light aromatics. However, to the best of our knowledge, no attempt has been made to optimize Mg-loaded mesoporous ZSM-5 zeolites towards the production of highly-deoxygenated and rich-aromatic biofuels, despite the exceptional deoxygenation rate previously reported with a 1 wt.% Mg-loaded mesoporous ZSM-5 (Si/Al:40) zeolite.

In this study, the production of upgraded bio-fuel through the catalytic cracking of pyrolytic bio-oil vapors over Mg-loaded ZSM-5 mesoporous zeolites has been studied in a fixed-bed reactor. Mesoporous acidic ZSM-5 samples have been obtained from two different parent ZSM-5 commercial zeolites (Si/Al of 25 and 40 at.). 1 and 5 wt.% Mg-loaded zeolites have been prepared using an incipient wetness impregnation method. Detailed characterization of the zeolites, including N_2 adsorption, X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Ammonium-Temperature Programmed Desorption (NH_3-TPD), Pyridine-Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (Py-DRIFTS) and Solid-state Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR) have been performed, in order to elucidate the role of the textural and acidic zeolite parameters on the production of the upgraded biofuel. Accordingly, different properties of the bio-oil have been determined, such as pH, total acid number (TAN), water content, elemental analysis, higher heating value (HHV) and chemical composition by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC / MS). Additionally, non-condensable gases have been identified by GC using a Thermal Conductivity Detector (TCD).

Results and Discussion

Catalyst characterization

The phase purity and crystallinity of the zeolite samples were verified by XRD (see Figure 1). For a better comparison of the catalysts, microporous HZSM-5 zeolites (Si/Al = 25 and 40) and mesoporous counterparts were also included. For all zeolites, the patterns displayed sharp reflections, with characteristic peaks at $2\Theta = 6\text{-}9^\circ$ and $22.5\text{-}25^\circ$, corresponding to the MFI structure. The absence of any Mg-containing crystalline phases is not surprising, as loadings higher than 10% of MgO are reported to be needed.[17] Nevertheless, it cannot be totally ruled out that this fact is indicative of either the amorphous character of the metal species, and/or the presence of well-dispersed small nanoparticles on the external zeolite surface. As reported for cation-loaded mesoporous zeolites,[18] mesoporosity can favor the dispersion of metal oxide nanoparticles over the zeolitic support, owing to its additional surface area. Additionally, it is worth commenting that Mg species could be

© 2020 Wiley-VCH GmbH

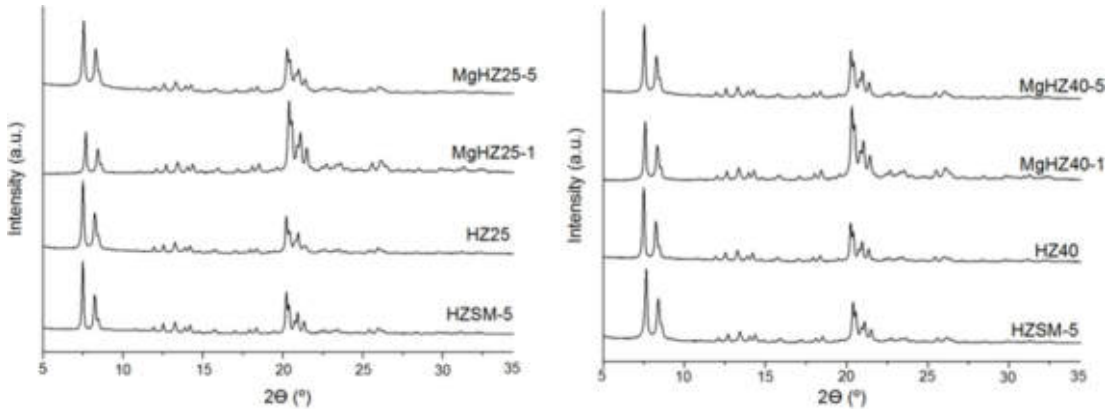

Figure 1. XRD patterns of the commercial, mesoporous and Mg-loaded ZSM-5 zeolites.

incorporated as extraframework metal cations at specific exchange sites.[11,19] In line with this, it is accepted that the low-angle XRD intensities in the pattern of the zeolite are sensitive to the presence of any type of species inside the internal channels, as it can be clearly appreciated in the case of the MgHZ25-1 pattern (Figure 1), where lower intensity peaks are observed.

Porous properties of the hierarchically structured catalysts are also summarized in Table 1. After the impregnation process, textural properties of the zeolites, such as the BET surface area and pore volume, are modified, as can be observed in Table 1. BET surface area decreased upon metal incorporation, possibly due to both the partial blockage of zeolite pores by well-dispersed metal species at the external surface and the incorporation of Mg cations at the internal extraframework exchange positions.[20] On the other hand, V_{MESO} exhibits very interesting behavior, since mesopore volume is preserved in the case of the 1 wt.% Mg-loaded HZ25 zeolite. Prevalent incorporation of Mg at the specific exchange sites of its internal zeolitic structure could explain this feature. This is in agreement with its noticeable framework distortion, observed by XRD and further confirmed by ^{27}Al MAS NMR (Figure 4). Conversely, a marked decrease in the mesopore volume of the other Mg-loaded mesoporous zeolites was observed, especially at high Mg loadings, suggesting that Mg species could be mainly deposited on the external surface during the impregnation step. Finally, as shown later by NMR, it cannot be ruled out that dealumination and desilication processes also have an effect on the zeolite porous properties after Mg impregnation.

Table 1. EDX, XPS and Porous and Acidic Characteristics of Acidic and Cation-Loaded Hierarchical Zeolites.

Zeolite	S_{BET} [m^2/g]	V_{MESO} [cm^3/g]	EDX[a] [Mg, wt.%]	EDX[a] [Si/Al at]	XPS[b] [Mg, wt.%]	XPS[b] [Si/Al at]
HZ25	460.5	0.38	–	n.d	–	13
MgHZ25-1	431.5	0.41	1.5	16	1.1	9
MgHZ25-5	407.9	0.32	4.6	14	3.6	5
HZ40	528.0	0.54	–	n.d	–	19
MgHZ40-1	462.9	0.40	1.3	23	1.1	11
MgHZ40-5	372.2	0.37	5.0	19	5.7	5

n.d. : not determined. [a] Bulk composition, [b] Surface composition

Nitrogen adsorption isotherms are shown in Figure 2. It can be observed that the conventional HZSM-5 zeolites exhibited a typical type I isotherm with a limited uptake of N_2 at higher relative pressures. Different shapes of hysteresis loops (sharp step-down of the desorption branch) have been reported and associated with different pore structures.[21] Thus, a H4-loop can be also observed, confirming that conventional HZSM-5 zeolites also have inter-particle porosity.[22] On the contrary, mesoporous acidic zeolites and Mg-loaded zeolites exhibit a type IV isotherm, characteristic of mesoporous solids. The increased N_2 uptake at high relative pressures ($p/p_0 > 0.5$) clearly indicates mesoporous properties. All mesoporous zeolites exhibit a H5-hysteresis loop that can be associated with structures containing both open and partially blocked mesopores. Significant differences can be found in the N_2 adsorption isotherms, depending on both the Mg loading and the Si/Al ratio. The differences could be related to a distinct balance between the number of Mg species at the external zeolite surface and the amount of Mg metal cations at the internal specific exchange positions, as already commented.[18,23] First, it is worth mentioning that, at relative pressure (p/p_0) higher than 0.4, the N_2 adsorption uptake in MgHZ25-1 is comparable to that observed for MgHZ25-5, except at relative pressures close to 1, again indicating that Mg species could be mainly incorporated as Mg cations at the internal specific exchange sites in the case of 1 wt.% Mg-loaded zeolites with Si/Al = 25, whilst Mg species are also deposited on the external surface area at high Mg loading. A different trend has been observed for Si/Al = 40 zeolites, where a marked lower N_2 uptake at low and high relative pressures were evident for Mg-loaded zeolites, compared to HZ40, suggesting that Mg species, either Mg at a specific exchange position, or MgO nanoparticles, could be preferentially incorporated onto the external surface area (external surface and mesopores), partly blocking the entrance to the internal microporosity.

© 2020 Wiley-VCH GmbH

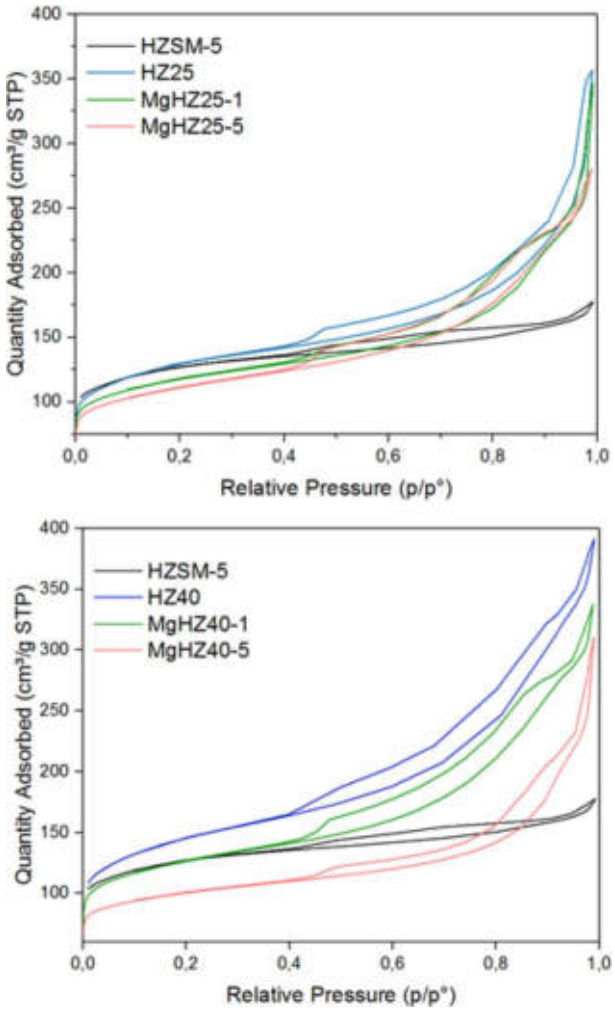

Figure 2. Nitrogen isotherms of the Mg-loaded mesoporous zeolites.

Solid State NMR was performed on all catalysts to determine the species of Si, Al and H present. The ^{29}Si spectra in Figure 3 shows HZ25 to have both Q^3 and Q^4 species.[24] Q^3 at −104 ppm refers to Si atoms that are bound to 3 Si and 1 Al atom *via* oxygen atoms, whilst Q^4 at −111 ppm refers to Si atoms that are bound to 4 Si atoms *via* oxygen atoms. As the loading of Mg increases to 1 wt.% the number of Q^3 species decreases, whilst the number of Q4 species increases, indicating that a dealumination process with further SiO_2 reconstruction could be taking place. On the other hand, the intensity of Q^3 and Q^4 species is decreased at 5 wt.% Mg loading, pointing out possible desilication and dealumination processes at high Mg loadings. A slightly different ^{29}Si spectrum is obtained for the HZ40 catalyst, since Q^3 species were not substantially modified after Mg impregnation, denoting that mostly non-framework Al species and Q^4 Si atoms could be involved in the dealumination and dealumination/desilication processes accounted for 1 and 5 wt.% Mg-loaded HZ40 samples, respectively.

The ^{27}Al spectra in Figure 4 shows HZ25 to have only 4-coordinated Al species present, but when Mg is added there is a mix of both 4- and 6-coordinated species. The change in the Al species denoted by ^{27}Al MAS NMR after addition of Mg indicates that the structure of the zeolite has changed and the lattice has been disrupted.[24a,25] 4-coordinated Al is found within the zeolite framework (Framework Al, FAL), whereas the 6-coordinated species belong to extra framework Al species (Extra Framework Al, EFAL).[26] Therefore, the ^{27}Al NMR spectra of HZ25 would suggest, that whilst there are no EFAL species in the parent zeolite, these species are formed by means of a dealumination process after Mg impregnation,[17,27] and they are more apparent for MgHZ25-1. This agrees with XRD data, where a framework distortion is observed for this sample, and also with N_2 adsorption results, since mesoporosity is preserved or even slightly increased in comparison to the parent mesoporous acidic zeolite (from 0.38 to 0.41 cm^3/g). It should be pointed out, that since EFAL can account for both Bronsted and Lewis acidity,[26] the acidity of this sample will be significantly modified. In the case of the HZ40 series, both 6-coordinated EFAL and 4-coordinated FAL species are present in the

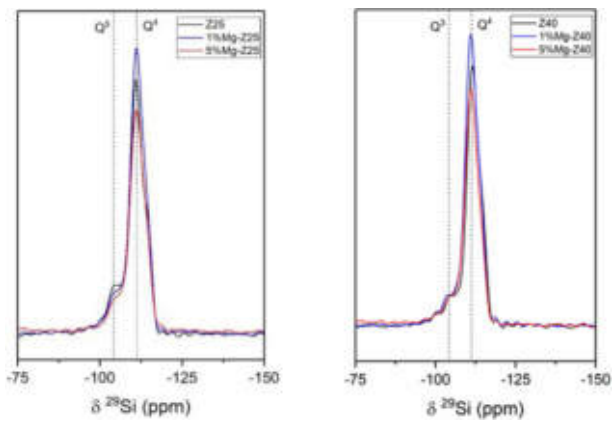

Figure 3. ^{29}Si MAS NMR spectra of the studied samples, the left spectra belong to a HZ25 series, while the right belongs to a HZ40 series. The resonances are assigned to the various Si coordination environments. Legend: Black – support, blue – 1% Mg, red – 5% Mg.

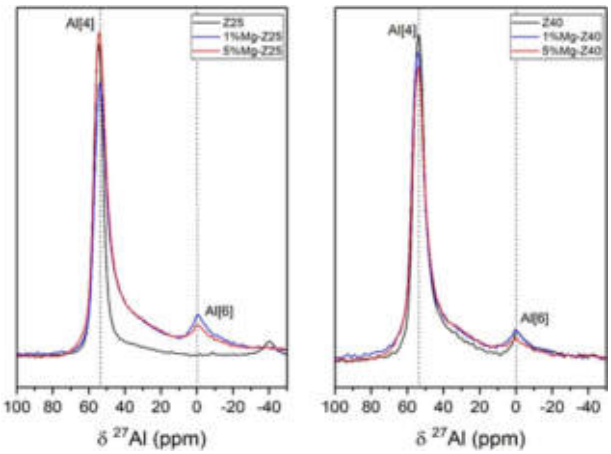

Figure 4. ^{27}Al MAS NMR spectra of the studied samples, the left spectra belong to a Z25 series, while the right belongs to a Z40 series. The resonances are assigned to the various Al coordination environments. Legend: Black – support, blue – 1% Mg, red – 5% Mg.

© 2020 Wiley-VCH GmbH

unmodified zeolite, being their intensity reduced as Mg loading was increased. This fact could be again linked to a dealumination process after Mg impregnation, with Al removal being more effective at high Mg loadings, as almost all EFAL species disappeared. Finally, the resonance at −40 ppm on the HZ25 spectra is a spinning side band and it is not representative of different Al species.

Figure 5 shows that the proton spectra of the HZ25 consists of resonances due to acidic OH groups and OH from non-framework Al. Similarly, the undoped HZ40 sample shows the same features.[28] However, when Mg is impregnated a new resonance at *ca.* 6.5 ppm, linked to the presence of protons in either OH or H_2O in a hydrogen bonded environment is observed for all Mg-loaded samples, regardless of both the Si/Al ratio and the Mg content. According to literature data,[26,29] this resonance could arise from the formation of new Lewis acidic sites, $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ species, as Mg replaces the hydroxyl group in the ZSM-5 structure. For HZ25 series, this feature is more prominent in the case of the MgHZ25-1 sample, indicating that there are more Lewis acidic sites than in the MgHZ25-5 catalyst, even though the Mg loading is increased in the latter. Therefore, Mg incipient wetness impregnation does not only lead to incorporation to specific exchanged positions but also, in line with ^{27}Al MAS NMR data, could create new EFAL species, eventually leading to the increase in the number and strength of Lewis acidic sites, as shown later by Py-DRIFTS. These seem to be caused by a strong interaction between $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ and EFAL species.[26] As mentioned above, $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ species are significantly decreased for MgHZ25-5, since these species could condense to form MgO at high Mg loadings.[26] Therefore, although the number of Mg species available at specific exchange sites in the internal zeolitic structure are decreased for MgHZ25-5, MgO species could be formed within the internal mesoporosity. This is in agreement with XPS data, where an internal zeolite structure enriched in Mg^{2+} species was detected (see Table 1). A different evolution in the distribution of the acidic sites was seen for the HZ40 series. Accordingly, Figure 5 displays that $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ species were significantly increased with the Mg content, showing a proton spectra comparable to the MgHZ25-1 sample. However, as observed in Figure 4, EFAL species present in the parent HZ40, were greatly decreased after Mg impregnation, being marginal in the case of MgHZ40-5. Therefore, the strong interaction between $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ and EFAL species leading to strong Lewis active sites would be prevented. Summarizing, different distributions in the number and strength of acidic sites are obtained for each sample, depending on both the Si/Al ratio and the Mg loading.

Transmission electron microscopy (TEM) was also performed. Typical TEM images of the different samples are shown in Figure 6. The morphologies of these samples are quasi-similar and consist of agglomerations and connected nanoparticles with sizes ranging from 10 to 20 nm. The nanoparticles are neatly organized into a mesoporous structure. Also, it is of interest to emphasize that some areas of the material consist of domains with bigger grains, with dimensions about 200 nm, especially in the case of the MgHZ40-5 sample.

High Resolution (HR)TEM analyses were performed to study and to identify the crystalline phases present in the MgHZ25-1 sample (Figure S1). As seen from direct measurement of spacing in between the crystal fringes visualized in the HRTEM image, and from its FFT pattern, the interplanar distance is about 1 nm. The observed distance between fringes in the HRTEM image could be attributed to the (101) plane of the ZSM-5 matrix. The most noticeable finding from HRTEM analyses is that no characteristic peaks of lattice impurities are observed. Interestingly, the result shows no evidence for the presence of metallic Mg and/or MgO compounds on the matrix. The absence of any

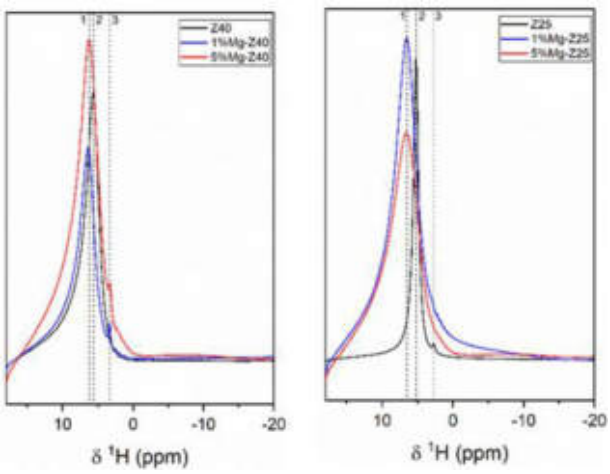

Figure 5. ^{1}H MAS NMR spectra of the studied samples, the left spectra belong to Z25 series, while the right belong to a Z40 series. The resonances are assigned to the various proton environments. Legend: Black – support, blue – 1 % Mg, red – 5 % Mg. The broadness of the spectra denotes that there is a lot of mobile water on the surface that has been adsorbed during the Mg addition.

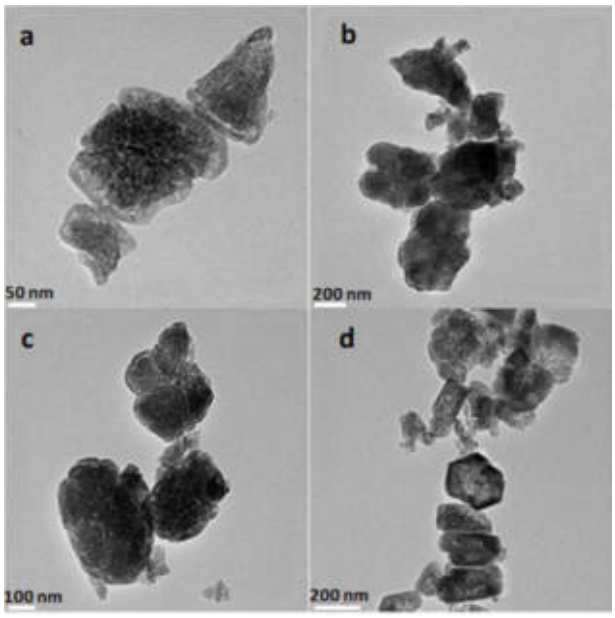

Figure 6. TEM micrographs of (a) MgHZ25-1, (a) MgHZ25-5, (c) MgHZ40-1 and (d) MgHZ40-5 catalysts.

© 2020 Wiley-VCH GmbH

crystalline phases is indicative of either the amorphous character of the MgO species, and/or the presence of Mg cations at the specific exchange positions. These results agree with the XRD data, where no reflections of crystalline Mg species were detected.

All Mg-containing catalysts synthesized were also analyzed by EDX-TEM microscopy. The quantitative composition of the samples was determined by measuring extensive areas of the samples and the composition was found to be rather uniform (Table 1). Bulk Mg compositions close to those theoretically expected were detected for all the samples.

XPS analysis was performed and results are presented in Table 1 and also in the Supporting Information (Figure S2). The O 1s spectra of all studied samples had a single peak at binding energy of *ca.* 532.9 eV that can be attributed to the Si-O–Si bond. This fact was also confirmed in the Si 2p spectra, where all the samples showed one single peak at BE *ca.* 103.3 eV. The Al 2p spectra showed a single peak at *ca.* 74.4 eV for all samples, corresponding to the aluminosilicate, except for the samples with 1 wt.% loading of Mg. Finally, the Mg 2p spectra are also shown in Figure S2. Although the Mg 2p signal is weak, especially for the 1 wt.% loaded samples, the peak was positioned at *ca.* 50.8 eV for all catalysts, which is a characteristic value for MgO species.[30]

Surface and bulk elemental compositions are compared in Table 1. XPS and EDX analyses of HZ25 and HZ40 samples loaded with 1 wt.% Mg confirm that a significant amount of Mg was incorporated at the specific internal exchange sites after impregnation (Table 1), since bulk Mg composition determined by EDX (1.5 and 1.3 wt.%) was higher than the Mg surface composition (1.1 and 1.1 wt.%). For the higher Mg loading (5 wt.%) catalysts, different behavior can be observed depending on the parent zeolite. HZ25 shows an experimental surface Mg loading of 3.6 wt.%, significantly lower than the bulk composition, 4.6 wt.%, whilst the HZ40 zeolite has an experimental loading of 5.7 wt.%, noticeably higher than the Mg bulk content, 5.0 wt.%. Therefore, the Si/Al ratio also seems to be important in determining the distribution of the Mg species. Whilst MgO at the near surface is preferred for the sample with the highest Si/Al ratio, MgO also seems to be formed within the internal zeolite porosity for MgHZ25-5, in agreement with MAS NMR data. Additionally, XPS analyses show that the Si/Al surface ratio of both HZ25 and HZ40 decreases with increasing incorporation of Mg into the zeolite, as seen in Table 1. This may be attributed to the migration of the dislocated framework Al, in the form of Al_2O_3, from the Al–O tetrahedron to the surface, due to the electrostatic attraction induced by the $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ cation, as proposed from MAS NMR data. This migration seems to be directly related to the amount of Mg deposited, as the atomic percentage of Al increases from 3.7 to 5.2 and 8.6 for the HZ25, MgHZ25-1 and MgHZ25-5 catalysts, respectively. The same trend is observed for the HZ40 catalysts where the atomic percentage of Al increases from 2.6 to 4.2 and 8.7, for the HZ40, MgHZ40-1 and MgHZ40-5 respectively. The migration of Al after Mg deposition is also supported by comparing the Si/Al ratios, both on the surface (XPS results) and the bulk (EDX results), shown in Table 1. Si/Al ratios are 2 to 4 times lower on the surface than in the bulk, highlighting Al enrichment on the surface of all catalysts.

TPD-NH_3 profiles were plotted in Figure 7, revealing some interesting properties. All catalysts exhibit two main TPD features. The first feature is an indication of weak adsorption sites that are associated with surface hydroxyl groups on the catalyst,[14,31] with desorption around 180–200 °C. The second feature, is attributed to strong acidic sites, mainly *Brønsted* acidic sites,[14,31] with desorption maximum around 370–390 °C. The peak temperature maxima and the amount of evolved NH_3 (mmol NH_3/g) are summarized in Table S1. Mg-loaded zeolites exhibited lower quantities of ammonia evolution at low temperature, in comparison with acidic zeolites, likely to be related to the deposition of Mg amorphous species at the silanol groups. Acidic mesoporous zeolites were characterized by a significant amount of strong acidic sites, the HZ25 zeolite was the catalyst with the highest value (0.051 mmol/g). It can be observed that the mesoporous Mg-loaded zeolites displayed a drastically reduced amount of *Brønsted* acidic sites, except in the case of MgHZ40-1. These results agree with the results from MAS NMR and further strengthen the argument that the presence of

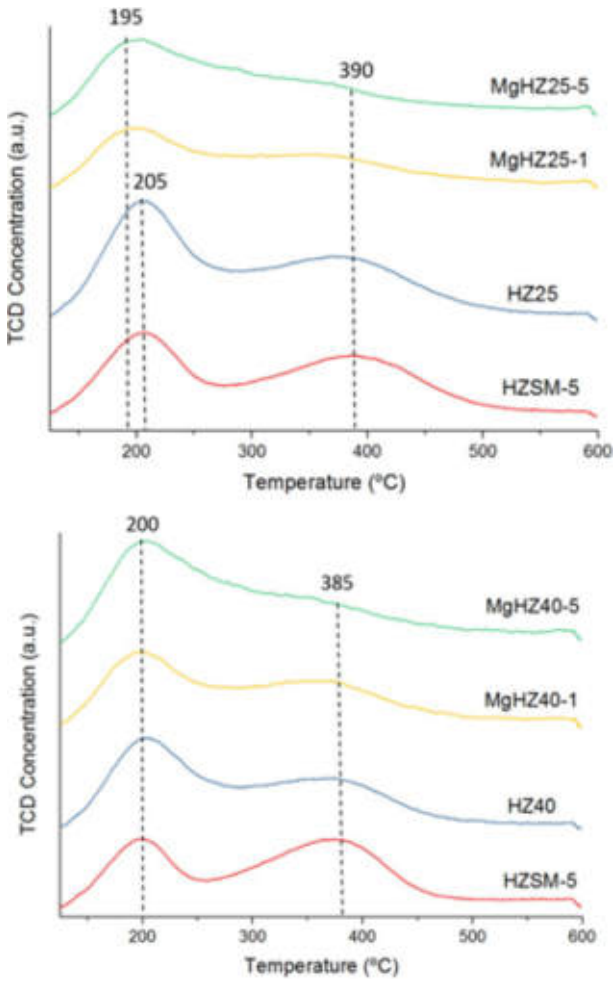

Figure 7. NH_3-TPD profiles of the Mg-loaded mesoporous zeolites.

© 2020 Wiley-VCH GmbH

$(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ at the specific exchange sites results in a decrease of the number of *Brønsted* acidic sites.[17,26]

Table 2 summarizes the number of Lewis (C_L) and *Brønsted* acidic sites (C_B) of some key zeolite catalysts. In line with TPD-NH_3 data, the HZ25 acidic zeolite was characterized by a marked quantity of C_B, having the highest value of 244 μmol/g, about two-fold that found for HZ40 (105 μmol/g). On the contrary, C_L were prevalent for HZ40, reaching the value of 165 μmol/g. Therefore, whilst C_B prevails over C_L for HZ25, the opposite is true for HZ40. As shown by MAS NMR, the presence of EFAL species in the latter could explain this feature. It is noticeable that 1 wt.% Mg impregnation leads to a different distribution of the acidic sites. Whilst MgHZ25-1 displays a drastically reduced amount of C_B, these sites are maintained for the MgHZ40-1 zeolite, which is consistent with NH_3-TPD data. Simultaneously, an increase in the number of C_L is observed for both samples. In agreement with ^{1}H MAS NMR data, these results could be related to the formation of $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ at the specific exchange sites together with EFAL species, which surprisingly results in a comparable amount in the number of C_B and C_L for both 1 wt.% loaded zeolites, regardless of their Si/Al ratio.

Additionally, the strength of the different acidic sites can be evaluated, observing the evolution of C_B and C_L with the desorption temperature. We have assumed that the amount of strong acidic sites is associated with desorption at 350 °C, intermediate ones are those acidic sites reported at 250 °C minus strong acidic sites, and weak acidic sites are from desorption at 150 °C minus those determined as intermediate and strong acidic sites. 1 wt.% Mg impregnation led to a significant increase of strong C_L and a reduction of C_B for both acidic mesoporous zeolites, the effect is more apparent for MgHZ25-1, in agreement with MAS NMR and NH_3-TPD data. In the case of the intermediate acid sites, we can see a different pattern depending on the parent zeolite. Thus, the impregnation of HZ25 zeolite with Mg drastically reduces both the C_L and C_B, while in the case of HZ40, there is a remarkable increase of Lewis sites accompanied of a slight increase of C_B. As previously mentioned, the formation of C_L, which are not strongly interacting with EFAL species, could be relevant in this series. Finally, a direct effect is again observed between the amount of weak acid sites and 1 wt.% Mg impregnation. Although, both types of acidic sites are increased regardless of the parent zeolite, only MgHZ25-1 shows a marked increase in the amount of weak C_L, likely related to the formation of EFAL species. Summarizing, it can be concluded that despite MgHZ25-1 and MgHZ40-1 samples show a comparable acidity, the strength of the acidic sites seems to be notably different.

Table 2. Number of Lewis and Brønsted sites (μmol/g) at 150, 250 and 350 °C determined for some representative catalysts by Py-DRIFTS.

T = 150 °C	HZ25	MgHZ25-1	HZ40	MgHZ40-1
C_L (μmol/g)	172	292	165	250
C_B (μmol/g)	244	129	105	110
C_B/C_L	1.4	0.4	0.6	0.4
T = 250 °C	**HZ25**	**MgHZ25-1**	**HZ40**	**MgHZ40-1**
C_L (μmol/g)	147	156	107	168
C_B (μmol/g)	223	80	88	83
C_B/C_L	1.5	0.5	0.8	0.5
T = 350 °C	**HZ25**	**MgHZ25-1**	**HZ40**	**MgHZ40-1**
C_L (μmol/g)	102	151	91	105
C_B (μmol/g)	123	78	73	59
C_B/C_L	1.2	0.5	0.8	0.6

Catalytic Upgrading Performance

Reaction yields after the catalytic bio-oil upgrading process are summarized in Table 3. Firstly, the accurate quantification of the different product yields results in significant mass balance closure (95–99 %). Focusing on product yields, it is worth highlighting that, when using Mg-loaded catalysts, an increase (*ca.* 10–12 %) of the total liquid fraction production is evident compared to the mesoporous acidic parent zeolites. Moreover, the organic fraction, considered the most valuable product, is also enhanced for all the Mg-loaded zeolites. Notably, organic fraction yields about 38 % are achieved for those samples with low Si/Al ratio (25). This result could be considered as one of the key factors for further designing a feasible process for bio-oil upgrading using this type of catalysts.

Regarding the remaining solid by-products, one of the main limitations during this upgrading process is the formation of char (and unreacted tar) at the top of the catalyst bed. This char formation inhibits the long-term continuous operation of the reactor, due to an excessive pressure drop, and also greatly decreases the liquid yield. In this sense, it is worth commenting that the afore-mentioned liquid and organic yields may be enhanced, minimizing this experimental limitation through a different advanced reactor type and configuration, such as commonly used trickled bed reactors.[32] This advanced configuration can increase the bio-oil residence time and enhance the overall heat transfer.[33] Another drawback associated with this process, and in particular with these types of catalysts, is coke deposition on the zeolite.[34] Coke deposition, mainly generated by complex reactions catalyzed by *Brønsted* acidic sites, such as oligomerization or poly-condensation, acts as an inhibitor, blocking the accessibility to the active sites of the zeolites, consequently diminishing the efficiency of the catalyst.[18] As shown in Table 3, the incorporation of Mg to the zeolite results

Table 3. Product yields (wt.%) of the different fractions obtained after the catalytic upgrading of bio-oil over Mg-loaded ZSM-5 zeolites.

Zeolite	Organic phase yield [%]	Aqueous phase yield [%]	Solid yield [%]	Gas yield [%]	Mass balance [%]	Coke in zeolite[a] [%]
HZ25	31	24	26	16	97	19
MgHZ25-1	38	22	18	20	98	17
MgHZ25-5	38	22	23	16	99	15
HZ40	19	26	25	25	95	17
MgHZ40-1	29	21	34	15	99	12
MgHZ40-5	26	24	28	18	96	15

[a] Calculated by the weight difference after heating the used catalyst in static air at 600 °C for 2 h: $100\times((m_{\text{Used Zeolite}} - m_{\text{Calcined Zeolite}})/m_{\text{Calcined Zeolite}})$

© 2020 Wiley-VCH GmbH

in a slightly lower amount of coke formation, compared to the parent zeolites without Mg, which is related to the reduction of *Brønsted* acidic sites after metal-loading, as previously shown. These results, which are another key factor for the use of these materials, are in agreement with previous works where the same effect was observed for microporous[13] and mesoporous[10] metal-derived zeolites.

Properties of the bio-oil

The main target after any catalytic upgrading of a bio-oil process is to decrease the excessive initial oxygen content, whilst detrimental organic compounds, in terms of acidity and stability, are removed. Additionally, the large variety of oxygenated compounds, initially present in the bio-oil, should be converted into more desirable products, such as aromatics. This new chemical composition can give the bio-oil properties that need to be evaluated for potential application as fuel or source of chemicals. The main properties of the bio-oil are summarized in Table 4. Deoxygenation rate was calculated from the oxygen content, determined by elemental analyses, as the difference from that of the initial bio-oil (discounting the oxygen accounted for in water). It can be highlighted that elemental analyses of the upgraded bio-oils showed an outstanding reduction of oxygen content for HZ25 (close to 50%), which increased further for Mg-loaded zeolites. The highest degree of deoxygenation is obtained for MgHZ25-5 zeolite, reaching a significant value of deoxygenation rate, 68%. This is a very notable result, which is an increased deoxygenation rate of 30%, compared to acidic mesoporous counterpart. Likewise, deoxygenation rates are also increased for the other Mg-loaded catalysts, and were always 15% higher than the parent acidic zeolites. These findings are also in agreement with previous work, where a pronounced deoxygenation rate was achieved when non-optimized 1 wt.% Mg-loaded ZSM-5 zeolite (Si/Al = 40) prepared by wet impregnation was screened together with other metal-impregnated mesoporous zeolites (Ni, Sn and Cu) for the upgrading process.[18]

Another important key parameter that causes some of the main problems associated with bio-oils is their acidity. This parameter, which is related to the potential of the liquid to cause corrosion, can be quantified by means of pH and TAN (Total Acid Number). All the mesoporous zeolite-derived catalysts show a reduced TAN, compared to that obtained for the initial raw pyrolytic bio-oil. Specifically, MgHZ25-1 displays the lowest TAN (12.6 mg KOH/$g_{bio\text{-}oil}$). Surprisingly, pH values remain in the same range (3.5–4) still evidencing the acidic nature of these bio-oils.[35] Additionally, the upgrading process entails a noteworthy enhancement of the HHV (Higher Heating Value). These values increase to 34–35 MJ/kg, significantly improving the HHV compared to the initial bio-oil (21.3 MJ/kg). Interestingly, 5 wt.% Mg-loaded zeolites with Si/Al = 25 showed the highest value (35 MJ/kg), which is higher than that previously obtained for non-optimized 1 wt.% Mg-loaded ZSM-5 zeolite (Si/Al = 40) prepared by wet impregnation (32 MJ/kg).[11]

GC/MS analysis was used to identify the wide variety of components in the organic bio-oil fraction. More than 100 different compounds were detected (Table S2 and Figure S3, Supporting Information). The composition of the bio-oil is assessed by a semi-quantitative approach, determining the relative area percentage for all the identified constituents, which were classified in different groups (phenols, acids, aldehydes, furans, cyclic ketones, cyclic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, polyaromatic hydrocarbons, and esters). The relative amount of each group was calculated based on the relative peak area of each component of the group (Table S2), the total liquid yield and the organic fraction yield. Accordingly, each group is expressed as percentage per gram of raw bio-oil feed (% area/100$g_{bio\text{-}oil\ feed}$), since this approach enabled the most accurate form of qualitative comparison.

The semi-quantitative approach showing the relative area percentage for the main components is shown in Table 5. For a better comparison, the results obtained for the non-loaded parent mesoporous zeolites are also included. The major components of the raw bio-oil are phenols, aldehydes, ketones, acids, polyaromatics, and furans. Phenols, furans, and oxygen-containing compounds, such as carboxylic acids and aldehydes, are considered undesirable fractions for energy production, whereas linear, cyclic and aromatic hydrocarbons are the most desirable fractions. Additionally, it must be pointed out that the transformation of acids into ester compounds, as already performed for biodiesel production from edible oils, can be

Table 4. Representative properties and analysis of the organic fraction of the upgraded bio-oil. For comparison, the main raw bio-oil properties have been also included.

Zeolite	Properties			Ultimate analysis [wt.%]				[%] deox.	HHV [MJ/kg][c]
	H_2O [wt.%]	pH	TAN[a] [mgKOH/g]	C	H	N	O[b]		
Raw bio-oil	5.9	5.2	40.4	57.8	7.4	0.5	34.3	–	21.3
HZ25	3.3	4.1	24	72.7	7.5	0.2	19.6	48.7	32.1
MgHZ25-1	3.5	4.0	13	76.8	7.6	0.2	15.4	56.9	34.3
MgHZ25-5	5.5	3.5	33	78.1	7.8	0.1	14.0	68.4	34.9
HZ40	3.2	3.7	17	75.4	7.7	0.1	16.8	47.6	34.1
MgHZ40-1	5.0	3.9	21	75.4	7.5	0.4	16.7	54.1	33.4
MgHZ40-5	5.1	4.0	29	76.1	7.7	0.2	16.0	57.0	33.9

[a] TAN was determined according to ASTM D664 referred to petroleum products, biodiesel, and blends of biodiesel, [b] Calculated by difference: (100%−C%−H%−N%), [c] The heating value of both materials was measured experimentally with an IKA C-2000 calorimetric bomb according to UNE-EN ISO 18125:2018.

© 2020 Wiley-VCH GmbH

Table 5. GC/MS Semi-Quantitative Analysis of Upgraded Bio-Oil (% area/100$g_{bio\text{-}oil\ feed}$). For comparison, GC/MS composition of raw bio-oil (area %) has been also included.

Zeolite	Acids	Aldehydes	Cyclic Ketones	Esters	Furans	Phenols	Aromatics	Polyaromatics	Cyclic Hydrocarbons
Raw bio-oil	0.4	0.4	1.8	10.9	1.0	54.2	2.8	26.4	2.1
HZ25	0.3	0.3	1.3	5.2	2.6	39.9	23.5	23.9	2.9
MgHZ25-1	0.3	0.3	1.0	5.8	1.6	26.6	31.1	29.8	3.5
MgHZ25-5	0.3	0.5	1.9	5.3	1.9	45.5	12.8	28.8	3.0
HZ40	0.0	0.5	1.0	2.6	1.6	37.2	30.9	20.4	5.8
MgHZ40-1	0.0	0.5	2.1	3.6	2.1	46.4	19.8	21.9	3.6
MgHZ40-5	0.5	0.5	2.1	5.3	2.1	46.3	21.1	18.4	3.7

considered as another promising strategy to obtain renewable fuels due to their neutral character (less corrosive) and high stability under storage.[36] Similarly, the production of ketones, from either acids or aldehydes by ketonization reactions at basic sites, has also been proposed in the literature as a potential alternative for bio-oil upgrading and stabilization.[37]

Compared to parent acidic zeolites where we have previously demonstrated that the deoxygenation mechanism is associated with the formation of aromatic compounds at *Bronsted* acidic sites through decarbonylation reactions of phenolic compounds,[10b] extra deoxygenation routes seem to be accounted for the Mg-loaded mesoporous zeolites. Accordingly, it can be observed that the aforementioned reduction in the oxygen content of the upgraded bio-oil using Mg-loaded catalysts compared to the parent counterparts (see Table 4) is not mirrored in a lower production of undesired oxygenated compounds, also leading to a lower formation of both aromatics and cyclic hydrocarbons, except in the particular case of MgHZ25-1. Thus, the increase in the deoxygenation rate could be related to the formation of new oxygen-containing compounds with lower oxygen content.[11] Accordingly, several oxygen-rich compounds, such as guaiacol ($C_7H_8O_2$), 2,3-Dimethylhydroquinone ($C_8H_{10}O_2$) and phenol 2-methoxy-4-propyl- ($C_{10}H_{14}O_2$), are significantly reduced (Table S2, Supporting Information).

Nonetheless, it should be remarked that the formation of aromatics from phenolic compounds should be still considered as a relevant deoxygenation route for all these materials (as shown later), since only phenolic compounds were obviously upgraded in the raw bio-oil (initial phenolic content = 54.2% area), whilst the other oxygenated components were only slightly modified. However, the deoxygenation process for Mg-loaded samples also seems to proceed through decarboxylation reactions rather than mainly decarbonylation reactions associated with the parent mesoporous acidic zeolites.[10b] This statement can be confirmed by following the CO_2 evolution in the non-condensable gas fraction for the different Mg-loaded catalysts. Although more samples would be needed to reach a reliable correlation (see Figure S4), it can be tentatively proposed that there could be a strong relationship between deoxygenation rate and CO_2 production, since the highest CO_2 concentration is observed for those samples with the highest deoxygenation rate, MgHZ25-5 and MgHZ40-5, and *vice versa*, see Table 6. For these samples, it can be also seen that the relative amount of ketones and esters slightly increases

Table 6. Gas composition after catalytic upgrading of bio-oil over Mg-Loaded Zeolites (g/100 $g_{bio\text{-}oil\ feed}$). C_4: hydrocarbons with 4 carbon atoms.

Zeolite	[g/100 $g_{bio\text{-}oil\ feed}$]							
	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_4
HZ25	0.02	6.6	4.2	1.4	0.3	0.7	2.3	0.1
MgHZ25-1	0.02	8.1	5.8	1.4	0.3	1.1	2.9	0.2
MgHZ25-5	0.02	6.0	6.7	1.0	1.0	0.05	1.4	0.1
HZ40	0.05	8.4	5.5	3.0	2.3	1.2	3.6	0.5
MgHZ40-1	0.02	5.9	5.0	1.8	0.8	0.1	1.4	0.04
MgHZ40-5	0.03	6.4	6.1	1.6	1.2	0.1	2.6	0.1

compared to the parent counterparts, which is in line with previous work using a non-optimized 1 wt.% Mg-loaded ZSM-5 zeolite (Si/Al = 40) prepared by wet impregnation, where the higher deoxygenation rate compared to the parent acidic zeolite was linked to the enhancement of decarboxylation reactions, such as esterification of acids and alcohols or ketonization of acids with aldehydes at Mg sites.[11,14]

Consistent with characterization data, the upgrading mechanism for Mg-loaded mesoporous zeolites could be also related to the presence of Mg species, acting as active sites during the deoxygenation mechanism. To support this hypothesis, we can clearly observe that Mg-loading significantly increases both, deoxygenation rates and formation of cyclic ketones, except for MgHZ25-1, where cyclic ketones were decreased due to an extra deoxygenation route (shown later). We can also observe that MgHZ25-5 and MgHZ40-5 (catalysts with the highest Mg content), lead to the highest deoxygenation rate for each series, along with the greatest formation of cyclic ketones, CO_2 and H_2O. However, Mg species have different roles when comparing the performance of these two samples. On one hand, MgHZ40-5, which is the catalyst with the highest Mg loading (surface and bulk), produced the highest number of cyclic ketones (and esters), but led to lower deoxygenation rate and CO_2 formation than MgHZ25-5. Since $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ species at exchanged positions are significantly higher in MgHZ40-5, it can be tentatively proposed that these sites are critical for the promotion of ketonization (and esterification) reactions. On the other hand, the number and distribution of MgO species could also have a key role on the deoxygenation mechanism, since the best deoxygenation rate is achieved for MgHZ25-5, where the presence of a significant amount of MgO species within the internal porosity is demonstrated by XPS and NMR analyses. Accordingly, we can assume that MgO species seem to promote the decarboxylation of phenols towards the formation of phenolic compounds with lower oxygen content. These find-

© 2020 Wiley-VCH GmbH

ings are consistent with the work conducted by Stefanidis *et al.*,[38] where several MgO catalysts were used for the upgrading of bio-oil in a bench-scale fixed-bed reactor. In this work, an increase in the CO_2 yield, together with ketones formation, were also achieved when compared with acidic zeolites. The presence of basic Mg-derived species was linked to the enhancement of CO_2 production and thus, the efficient promotion of bio-oil deoxygenation through decarboxylation reactions.

Additionally, the formation of aromatic compounds as key chemicals for industry was carefully evaluated. Interestingly, it should be highlighted that the production of light aromatic compounds is only improved in the case of the MgHZ25-1 catalyst. The total aromatics content including single ring and polyaromatics reaches values of 60,9% (bio-oil feed basis), significantly higher in comparison with the parent mesoporous HZ25, 47.4%. For the other Mg-loaded zeolites, the catalytic upgrading decreased the aromatic yield compared to the acidic counterparts. Figure S5 shows that there is a linear relationship between total aromatics formation (aromatics + polyaromatics) and phenol reduction over all catalysts. This suggests that the preferential route of aromatics production over these catalysts is carried out through phenol deoxygenation. We have recently observed[39] that *Brønsted* acidic sites at the mesopore surface on hierarchical acidic ZSM-5 zeolites play a fundamental role in aromatization reactions and are critical for deoxygenation of phenolic compounds in the pyrolysis vapor, thus contributing to protolytic cracking and olefin oligomerization for the formation of aromatic hydrocarbons. Additionally, it was demonstrated that the increased formation of aromatics over hierarchical zeolites could be attributed to the preferential occurrence of decarbonylation reactions, in contrast to the prevalence of dehydration reactions observed over the bulk materials. The results achieved in the present work also show that the formation of aromatic hydrocarbons is directly correlated to the CO released during the upgrading process, as can be evidenced in Figure S5, suggesting that phenol decarbonylation into desired aromatics is the main mechanism to promote aromatic production.

It should be commented that although there is a lack of correlation between the evolution of *Brønsted* acidic sites observed by Py-FTIR and the aromatic yield, a suitable distribution of these acidic sites over the external surface of the catalyst together with a slightly higher mesoporosity development[39] could explain the fact that MgHZ25-1 is the sample leading to the highest aromatic yield. Nonetheless, it is worth mentioning that another potential route for the production of aromatics over Mg-loaded mesoporous ZSM-5 catalysts can be related to the promotion of aldol condensation reactions at Mg Lewis sites and further dehydration at the *Brønsted* acidic sites, that is, consecutively converting ketones into aldols and, then, into aromatics.[40] This approach may also account for the MgHZ25-1 performance, since a reduction in ketones production is accompanied by the most pronounced increase of the aromatic yield. This suggests that this reaction could be an additional upgrading mechanism for bio-oil deoxygenation using this catalyst. As previously mentioned, this zeolite likely has a significant number of *Brønsted* acidic sites at the external surface, together with a relevant number of strong Lewis acidic sites in the internal zeolite channels created by the interaction between $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ and EFAL species, as shown by MAS NMR. Additionally, it should be highlighted that the incorporation of these Mg species into the internal extra framework exchange positions does not lead to a blockage of the mesoporosity, which is indeed slightly increased due to a dealumination process. An open mesoporosity can enhance the diffusion of bulky oxygenates into the internal zeolite channels where ketonization reactions seem to be favored. Subsequently, aromatic formation can be accomplished at the *Brønsted* acidic sites remaining on the external zeolite surface, through aldol condensation and dehydration reactions, as ketonization products diffuse out of the zeolite framework.

The main deoxygenation and aromatization routes suggested in this manuscript have been summarized in Figure 8, which is based on a hydrocarbon pool mechanism previously reported for bio-oil upgrading using mesoporous acidic zeolites.[10b,41] Mesoporous zeolites allow the oxygenated intermediates to diffuse into the more accessible pore channels, where a series of reactions take place, including decarboxylation, decarbonylation, oligomerization and dehydration. In previous work, we demonstrated that different oxygen containing compounds can be converted into monocyclic and polycyclic aromatics, as well as into cyclic hydrocarbons, over the *Brønsted* acidic sites situated at the external surface. In particular, decarbonylation of phenols to aromatics was evident as a prevalent mechanism as it is also observed for catalysts herein (see Figure S4). Mg-loaded zeolites also seem to promote additional deoxygenation routes due to the presence of Mg species. Whilst MgO nanoparticles seem to be involved in the decarboxylation of oxygen-rich phenolic components into organic compounds with lower oxygen content, this being a key upgrading mechanism towards bio-oils with lower oxygen content, ketonization and esterification reactions at extraframework positions, acting as Lewis active sites,[11,14] are postulated as extra deoxygenation routes for these catalysts. Finally, it cannot be ruled out that the presence of highly accessible strong Lewis acidic sites in the internal zeolite channels of MgHZ25-1, which are created by the interaction between $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ and EFAL species, jointly with *Brønsted* acidic sites at the external surface, could also promote the formation of aromatics through ketonization and further aldol condensation mechanisms, by eliminating carboxyl groups while favouring C–C coupling,[42,43] It should be commented that although the relative importance of the latter upgrading route for the production of aromatics is not particularly relevant for the raw bio-oil upgraded in this manuscript, due to its marginal content in acids and aldehydes, the presence of these components could be higher for other bio-oils obtained under different reaction conditions,[44] likely enhancing the role of this upgrading route towards the formation of aromatics.

Therefore, it can be concluded that a suitable concentration, distribution, strength and accessibility of the acidic sites are fundamental parameters in the development of catalysts for the production of upgraded bio-fuels from lignocellulosic pyrolytic

© 2020 Wiley-VCH GmbH

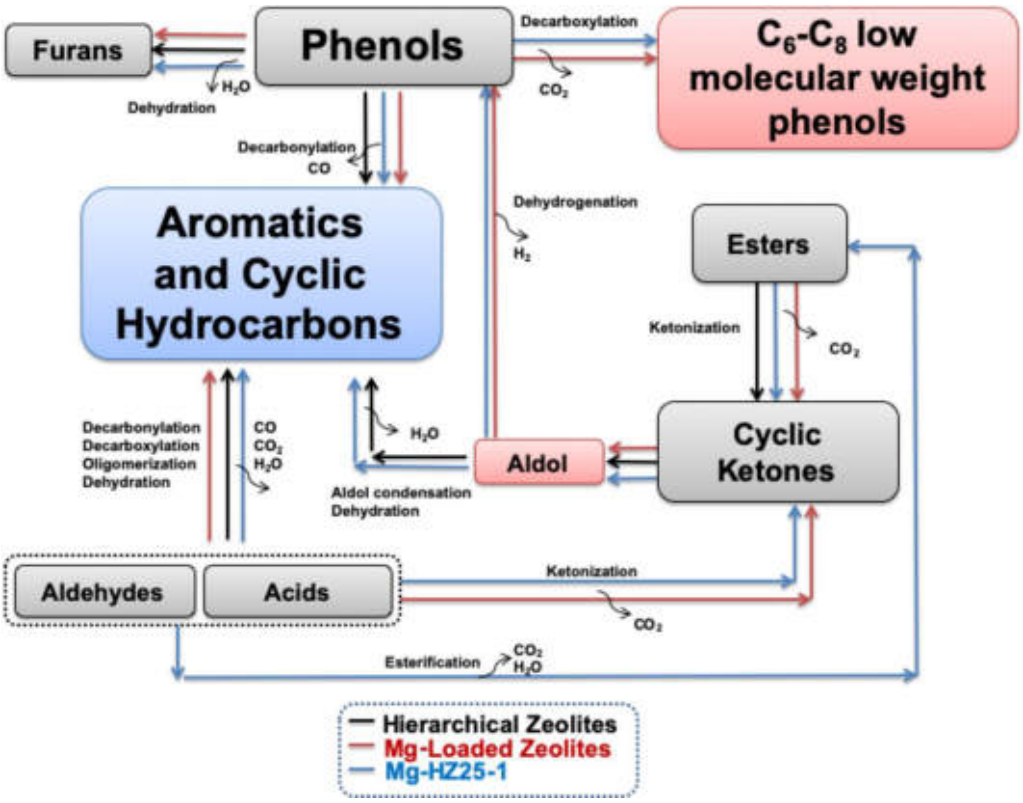

Figure 8. Predominant routes represented as a reaction network (Adapted from [10b]) for the catalytic upgrading of bio-oil to aromatic-rich fraction bio-oil over acidic mesoporous zeolites and Mg-loaded mesoporous zeolites. Black: Mesoporous HZSM-5 zeolites; Blue: Mg-Loaded zeolites; Red: MgHZ25-1

bio-oils using Mg-loaded zeolites. The most promising catalyst for the production of highly deoxygenated bio-oils is a mesoporous 5 wt.% Mg-loaded zeolite obtained from commercial ZSM-5 (Si/Al = 25). However, a 1 wt.% Mg-loaded zeolite obtained from commercial ZSM-5 (Si/Al = 25) should be selected if the production of aromatics is the final objective, even improving the results reached by acidic ZSM-5 zeolites.

At this point, it should be noted that although regeneration cycles were not accomplished, the phase purity and crystallinity of the used zeolites samples were verified by XRD. XRD patterns of used MgHZ25-1 and MgHZ25-5 zeolites are presented in Figure 9. The analysis confirms, that whilst MFI structure and phase purity of the catalysts are unmodified after application, sample crystallinity seems to be decreased compared to the fresh zeolites. Therefore, further studies assessing the stability of the Mg-loaded zeolites under reaction conditions and during cyclic operation need to be carried out. In this sense, it would be very interesting to compare the stability performance of these materials to that previously reported for mesoporous acidic ZSM-5 zeolites,[10b] where a decrease in the yield to aromatics was observed during the first cycle, before being stable in subsequent cycles. This trend was linked to a reduction in the amount of *Brønsted* acid sites within the developed mesoporosity, as these were the species responsible for the production of aromatics. Therefore, a further detailed study showing the evolution of the different active sites identified in this manuscript for Mg-loaded zeolites, such as MgO, strong Lewis acidic sites associated with $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ species interacting with EFAL and *Brønsted* acidic sites at the external surface, would be of high interest. However, we really think that this study is beyond the scope of the current manuscript where very interesting insights into the production of upgraded biofuels using Mg-loaded zeolites are already reported.

Conclusion

New insights into the deoxygenation of bio-oils using Mg-loaded mesoporous zeolites, synthetized from commercial ZSM-5 with two distinctive Si/Al ratios (25 and 40), have been obtained. Incipient wetness impregnation with two different Mg loadings (1 and 5 wt.%) gave an enhancement in both the yield of upgraded bio-oil and deoxygenation rates, when compared to the parent acidic mesoporous zeolites. Additionally, deoxygenation rates were markedly higher than those previously reported for a benchmark 1 wt.% Mg mesoporous zeolite obtained from commercial ZSM-5 (42%, for ZSM-5 Si/Al = 40).[11] In the case of a 5 wt.% Mg-loaded zeolite synthesized from commercial ZSM-5 (Si/Al = 25) deoxygenation around 70% was achieved. The quantity and distribution of Mg species has a key role on the deoxygenation mechanism, since the presence of accessible MgO species within the internal porosity is highly beneficial. Noticeably, a mesoporous zeolite obtained from commercial ZSM-5 (Si/Al = 25), impregnated with

© 2020 Wiley-VCH GmbH

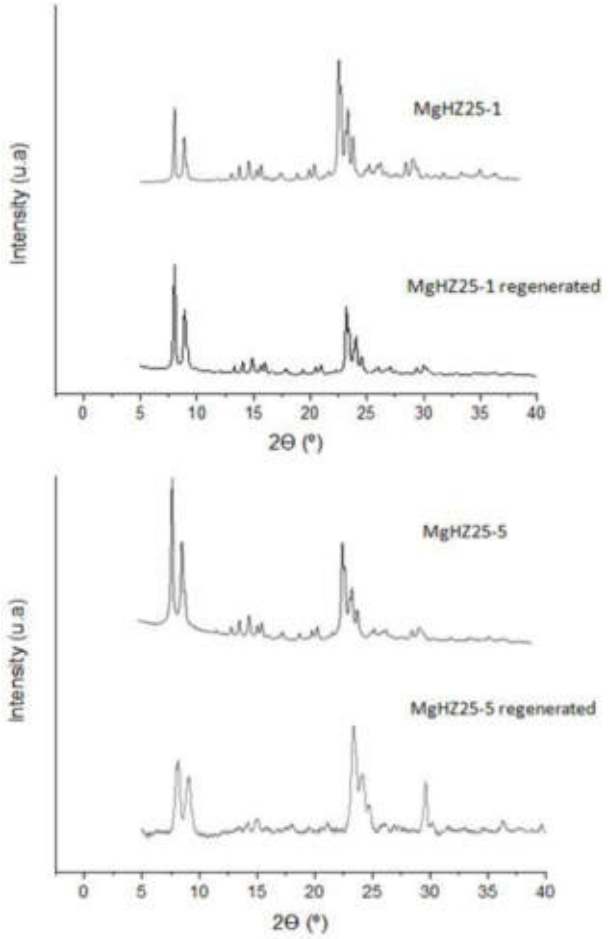

Figure 9. XRD patterns of the mesoporous MgHZ25-1 and MgHZ25-5 after their use in the catalytic upgrading of bio-oil.

1 wt.% Mg, led to the highest yield to light aromatics together with high deoxygenation rates. The formation of strong Lewis acidic sites in the internal zeolite channels, created by the interaction between $(Mg^{2+}OH^{-})^{+}$ at specific exchange sites and EFAL species, whilst significantly preserving *Brønsted* acidic sites at the external surface, produced a catalyst for which the production of light aromatic compounds was enhanced compared to counterpart acidic zeolites.

Experimental Section

Raw bio-oil

As initial feedstock, a real lignocellulosic-derived catalytic pyrolysis bio-oil was selected to carry out the experiments. This bio-oil was produced from a pilot plant of 100 kWth of nominal capacity for woody biomass fitted with an auger pilot reactor. The reactor operation conditions and performance of the global process are described in previous work.[7c,d,45] Briefly, a catalytic pyrolysis experiment was carried out at 450 °C using N_2 as a carrier gas, feeding 2 kg/h of biomass (pine wood pellets) at atmospheric pressure and using CaO as an *in situ* catalyst.[46] The organic layer of the liquid was easily separated by a centrifugation-decantation method (1500 rpm for 30 min). This organic phase was selected and referred to as the raw bio-oil. The main raw bio-oil properties were as follows: water content, 5.9 wt.%; total acid number (TAN), 40.4 mg KOH/g bio-oil; pH 5.2; HHV, 21.3 MJ/kg; ultimate analysis (wt%), 57.8% C, 7.4% H, 0.5% N, 34.3% O; GC/MS composition (area %), 54.2% phenols, 0.36% acids, 0.42% aldehydes, 1.01% furans, 1.77% cyclic ketones, 10.92% esters, 2.13% cyclic hydrocarbons, 2.83% aromatics and 26.36% polyaromatic hydrocarbons.

Catalysts

Catalyst Preparation

A commercial ZSM-5 zeolite (CBV 8014, Zeolyst International, nominal Si/Al ratio = 25 and 40, NH_4-form) was converted to the protonic form by calcination at 450 °C for 6 h in static air (ramp rate = 5 °C/min). Mesoporous ZSM-5 was prepared by desilication in stirred aqueous NaOH (≥ 98% Sigma-Aldrich) solution (0.2 M, 65 °C, 30 min, 30 $cm^3/g_{zeolite}$).[47] The slurries resulting from each step were quenched in ice-water, filtered and the isolated solids were washed extensively with deionized water and dried at 105 °C for 13 h. The mesoporous sample was converted into the H-form by two consecutive ion exchanges in aqueous ammonium nitrate (99.8% Fisher Scientific) solution (1 M, 80 °C, 24 h, 12 $cm^3/g_{zeolite}$) followed by calcination as described above. The loading of magnesium (nominal charges of 1 and 5 wt.%) was carried out by incipient wetness impregnation, treating the zeolites (3 g) with $Mg(NO_3)_2$, according to the method used by other authors.[13] Impregnated samples were heat treated at 450 °C in air. Samples are coded as HZ25 and HZ40 for acidic mesoporous zeolites and MgHZ25-X or MgHZ40-X for cation-loaded mesoporous zeolites, where X corresponds to the nominal loading of Mg.

Characterization

The characterization of the catalysts was completed by X-ray diffraction (XRD), N_2 physisorption, temperature programmed desorption of ammonia (NH_3-TPD), pyridine- diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (Py-DRIFTS), transmission electron microscopy (TEM), solid-state MAS NMR and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). X-ray diffraction patterns were measured with a Bruker D8 Advance series II diffractometer using monochromatic Cu Kα radiation (λ = 0.1541 nm). Data were collected in the 2θ range from 3° to 40° using a scanning rate of 1°/min. N_2 physisorption was performed by a Quantachrome Autosorb 1 gas adsorption analyzer. Prior to the adsorption measurements, the samples were outgassed in situ under vacuum (4 mbar) at 250 °C for 4 h. NH_3-TPD was measured by using a Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 instrument equipped with a TCD. The catalysts (0.2 g) were degassed under an Ar flow at 500 °C for 6 h followed by saturation at 150 °C using a 30 cm^3 STP/min flow of 5% v/v NH_3 in Ar. The gas mixture was then switched back to Ar and the sample was purged at 125 °C for 30 min. NH_3-TPD profiles were subsequently recorded under 30 cm^3 STP/min He flow, from 50 °C to 600 °C using a heating rate of 5 °C/min. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of adsorbed pyridine was conducted in a Bruker IFS 66 spectrometer (650–4000 cm^{-1}, 2 cm^{-1} optical resolution, co-addition of 32 scans). Self-supporting wafers of catalyst (5 ton cm^{-1}, 30 mg, 1 cm^2) were degassed under vacuum (10^{-3} mbar) for 4 h at 420 °C, prior to adsorbing pyridine at room temperature. Gaseous and weakly adsorbed molecules were subsequently removed by evacuation at 150 °C for 60 min. Then, the sample was heated under a N_2 flow to different desorption temperatures (150, 250 and 350 °C). Spectra were collected for each

© 2020 Wiley-VCH GmbH

material at these temperatures. The total concentrations of *Brønsted* and Lewis acid sites were calculated from the band area of adsorbed pyridine at 1545 and 1454 cm^{-1}, using a previously determined extinction coefficients of 1.67 $cm\,\mu mol^{-1}$ and 2.22 $cm\,\mu mol^{-1}$, respectively[48]

Morphological and structural characterization of the samples were performed by transmission electron microscopy (TEM) and high resolution TEM (HRTEM), by using a FEI Field Emission Gun (FEG) TECNAI G2 F20 S-TWIN microscope operated at 200 kV. The composition distribution was determined by using Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)-mapping in a TEM microscope. The synthesized powder samples were treated by sonicating in absolute ethanol for a few minutes, and a drop of the resulting suspension was deposited onto a holey-carbon film supported on a copper grid, which was subsequently dried.

Solid-state ^{1}H, ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE 400WB magnet and a ASCEND III HD Spectrometer, with a magnetic field strength of 9.4 T. The resonance frequency used for each nuclei was, ^{1}H 400 MHz, ^{27}Al 104.23 MHz, ^{29}Si 79.47 MHz. Powdered samples were packed into a zirconia rotor with a 4.0 mm outer diameter. The spectra were obtained at a spin speed of 10 kHz, with a recycle delay of 2 s for ^{1}H, 0.2 s for ^{27}Al, 20 s for ^{29}Si. Adamantane was used to reference the ^{1}H chemical shift, Aluminium nitrate was used to reference the ^{27}Al chemical shift, and TMS was used to reference the ^{29}Si chemical shift.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were made on a Kratos Axis ultra DLD photoelectron spectrometer using a non-monochromatized Mg Kα X-ray source ($h\nu = 1253.6$ eV). An analyser pass energy of 50 eV was used for survey scans and 20 eV for detailed scans. Binding energies were referenced to the C1s peak from adventitious carbonaceous contamination, assumed to have a binding energy of 284.6 eV. XPS data were analysed using CasaXPS software. The peak fitting of the spectra was performed using a set of mixed Gaussian–Lorentzian envelopes.

Upgrading experiments

Catalytic upgrading experiments were carried out in a fixed-bed reactor (0.5 g catalyst, GHSV = 5 h^{-1}) operating at atmospheric pressure using N_2 as the carrier gas. A detailed description about the process and experimental protocol has been described previously.[10b,11,14] Briefly, the catalytic process was conducted at a temperature of 450 °C (atmospheric pressure). This temperature was monitored by a thermocouple placed at the top of the catalyst bed. 5 mL/h of raw bio-oil were fed over 2 hours and the resulting volatile fraction was passed through an ice trap where liquids were recovered. Non-condensable gases were collected in a 25 L sampling bag for further characterization and the corresponding gas yield was calculated from the composition of the gas sampled. The other acquired by-products were grouped into different fractions. Firstly, liquids recovered in the condenser consisted of two immiscible layers which were separated into organic and aqueous fractions by a centrifugation-decantation method. The yield to each liquid fraction was determined by weight. Secondly, the solid residue consists of a mixture of char, tar, and coke. Char formation is inherent to reactor configuration and includes the solid fraction deposited on the top plug, which was gravimetrically assessed. Tar is the acetone soluble portion determined gravimetrically by evaporating the solvent after washing out the surface of the inner tube, and coke was calculated by the weight difference before and after heating the used catalyst in static air at 600 °C for 2 h (heating rate: 20 °C/min). Total solid yield was calculated as a sum of char, tar and coke. Mass balance was determined as the sum of aqueous, organic, solid and gas fractions, always leading to values higher than 95 %. Three replicate runs were carried out for the acidic mesoporous zeolites, showing similar liquid, solid, and gas yields with an experimental error lower than ±5.0 %.

Bio-oil and non-condensable gas characterization

Organic bio-oil fraction analysis was conducted to determining their ultimate composition (Carlo Erba EA1108), heating value (IKA C- 2000, according to UNE-EN ISO 18125:2018), water content by Karl Fischer titration (Crison Titromatic, according to ASTM E203-96), TAN and pH (Mettler Toledo T50). In addition, the deoxygenation rate (% Deox) was calculated by excluding the amount of oxygen due to the water content in both the raw and upgraded bio-oil. This parameter was calculated following the equation [Eq. (1)]:

$$Deox(\%) = \frac{(\%\ O - \%\ O_{H2O})_{Bio-oil\ feed} - (\%\ O - \%\ O_{H2O})_{Upgraded\ bio-oil}}{(\%\ O - \%\ O_{H2O})_{Bio-oil\ feed}} \times 100 \quad (1)$$

where % O is the oxygen content determined by elemental composition, and % O_{H2O} is the percentage of oxygen corresponding to the water content, which is calculated from the water content determined by the Karl Fischer method. Moreover, the chemical composition of the organic phase was analyzed by GC/MS using a Varian CP-3800 gas chromatograph connected to a Saturn 2200 ion trap mass spectrometer.[11] Specifically, a low-bleed capillary column, CP-Sil 8 CB: Phenyl 5 %, dimethylpolysiloxane 95 % was used. The initial furnace temperature was 40 °C and was maintained for 4 min. Then, a ramp speed of 4 °C/ min was implemented to reach the final column temperature (300 °C). This temperature was kept for 16 min. The carrier gas used was He (BIP grade) with a constant column flow of 1 ml/min. Injector, detector and transfer line temperatures were 300 °C, 220 °C and 300 °C, respectively. 1 μL of sample (1:25, % by weight, in a mixture of 1:1 CH2Cl2:C2H6O) was injected using a split ratio 25:1 and a 7.5 min solvent delay. The MS operated in electronic ionization mode using a range of 35–550 m/z. Each peak was assigned to selected compounds according to the corresponding m/z values, which were previously defined in the automatic library search NIST 2011. Each sample was analyzed in duplicate and results for each compound were computed as an average in terms of area (counts). The compounds identified in the liquid were divided into the following classes: phenols, acids, aldehydes, cyclic ketones, furans, cyclic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, polyaromatic hydrocarbons and esters.

The non-condensable gas fraction was determined by gas chromatography (GC) using a Varian 490-GC PRO coupled to a thermal conductivity detector. The chromatograph was equipped with a Molsieve 5 Å column to analyze permanent gases (H_2, O_2, N_2, and CO) and with a HayeSep column to analyze CO_2 and hydrocarbons (C_2–C_4).

Acknowledgements

The authors would like to thank MINECO and FEDER for financial support (Project ENE2015-68320-R and MAT2017-84118-C2-1-R). The authors want also to thank the support from the Regional Aragon Government (DGA) under the research groups support program. Said Agouram and the SCSIE-UV are acknowledged for TEM support.

© 2020 Wiley-VCH GmbH

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: Mesoporous ZSM-5 zeolites · Magnesium · Bio-oil upgrading · De-oxygenation · Aromatics

[1] a) X. Zhang, H. Lei, S. Chen, J. Wu, *Green Chem.* **2016**, *18*, 4145–4169; b) A. V. Bridgwater, *Biomass Bioenergy* **2012**, *38*, 68–94.
[2] a) T. Dickerson, J. Soria, *Energies* **2013**, *6*, 514–538; b) A. Sharma, V. Pareek, D. Zhang, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *50*, 1081–1096.
[3] J. Lehto, A. Oasmaa, Y. Solantausta, M. Kytö, D. Chiaramonti, *Appl. Energy* **2014**, *116*, 178–190.
[4] J. Fermoso, P. Pizarro, J. M. Coronado, D. P. Serrano, *Encycl. of sustainability Sci. and Technol.* **2017**, 1–33.
[5] a) A. Bohre, M. I. Alam, K. Avasthi, F. Ruiz-Zepeda, B. Likozar, *Appl. Catal. B* **2020**, 119069; b) M. Grilc, B. Likozar, J. Levec, *Biomass Bioenergy* **2014**, *63*, 300–312; c) M. Grilc, G. Veryasov, B. Likozar, A. Jesih, J. Levec, *Appl. Catal. B* **2015**, *163*, 467–477.
[6] G. Yildiz, F. Ronsse, R. V. Duren, W. Prins, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *57*, 1596–1610.
[7] a) M. E. Boot-Handford, E. Virmond, N. H. Florin, R. Kandiyoti, P. S. Fennell, *Biomass Bioenergy* **2018**, *108*, 398–414; b) D. Ro, Y.-M. Kim, I.-G. Lee, J. Jae, S.-C. Jung, S. C. Kim, Y.-K. Park, *J. Cleaner Prod.* **2018**, *176*, 298–303; c) A. Veses, M. Aznar, J. M. López, M. S. Callén, R. Murillo, T. García, *Fuel* **2015**, *141*, 17–22; d) A. Veses, M. Aznar, M. S. Callén, R. Murillo, T. García, *Fuel* **2016**, *181*, 430–437.
[8] P. S. Rezaei, H. Shafaghat, W. M. A. W. Daud, *Appl. Catal. A* **2014**, *469*, 490–511.
[9] a) H. Hassan, J. K. Lim, B. H. Hameed, *Bioresour. Technol.* **2016**, *221*, 645–655; b) Y. K. Park, M. L. Yoo, S. H. Jin, S. H. Park, *Renewable Energy* **2015**, *79*, 20–27; c) M. I. Jahirul, M. G. Rasul, A. A. Chowdhury, N. Ashwath, *Energies* **2012**, *5*, 4952–5001.
[10] a) J. Fermoso, P. Pizarro, J. M. Coronado, D. P. Serrano, *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ.* **2017**, *6*; b) B. Puértolas, A. Veses, M. S. Callén, S. Mitchell, T. García, J. Pérez-Ramírez, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3283–3293.
[11] A. Veses, B. Puértolas, J. M. López, M. S. Callén, B. Solsona, T. García, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 1653–1660.
[12] a) A. N. Kay Lup, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud, M. K. Aroua, *Appl. Catal. A* **2017**, *541*, 87–106; b) M. O. Adebajo, M. A. Long, R. L. Frost, *Spectrochim. Acta Part A* **2004**, *60*, 791–799.
[13] E. Saraçoğlu, B. B. Uzun, E. Apaydın-Varol, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 21476–21486.
[14] A. Veses, B. Puértolas, M. S. Callén, T. García, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *209*, 189–196.
[15] a) A. Dyer, T. I. Emms, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5012–5021; b) G. M. Lee, N. H. Heo, K. Seff, *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *244*, 47–49; c) H. Zhang, J. Zheng, R. Xiao, *BioResources* **2013**, *8*, 5612–5621.
[16] J. Li, Y. Yu, X. Li, W. Wang, G. Yu, S. Deng, J. Huang, B. Wang, Y. Wang, *Appl. Catal. B* **2015**, *172–173*, 154–164.
[17] D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, Q. Chen, *J. Catal.* **2005**, *230*, 140–149.
[18] H. Hernando, I. Moreno, J. Fermoso, C. Ochoa-Hernández, P. Pizarro, J. M. Coronado, J. Čejka, D. P. Serrano, *Biomass Convers. Biorefin* **2017**, *7*, 289–304.
[19] C. Chen, Q. Zhang, Z. Meng, C. Li, H. Shan, *Appl. Petrochem. Res.* **2015**, *5*, 277–284.
[20] a) H. J. Park, H. S. Heo, J. K. Jeon, J. Kim, R. Ryoo, K. E. Jeong, Y. K. Park, *Appl. Catal. B* **2010**, *95*, 365–373; b) H. J. Park, J. I. Dong, J. K. Jeon, K. S. Yoo, J. H. Yim, J. M. Sohn, Y. K. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, *13*, 182–189.
[21] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S. W. Sing Kenneth, *Pure Appl. Chem.*, **2015**, 87, 1051.
[22] Y. Zheng, F. Wang, X. Yang, Y. Huang, C. Liu, Z. Zheng, J. Gu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *126*, 169–179.
[23] J. Fermoso, H. Hernando, P. Jana, I. Moreno, J. Přech, C. Ochoa-Hernández, P. Pizarro, J. M. Coronado, J. Čejka, D. P. Serrano, *Catal. Today* **2016**, *277*, 171–181.
[24] a) P. Shestakova, C. Martineau, V. Mavrodinova, M. Popova, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 81957–81964; b) S. Sklenak, P. C. Andrikopoulos, B. Boekfa, B. Jansang, J. Nováková, L. Benco, T. Bucko, J. Hafner, J. Dědeček, Z. Sobalík, *J. Catal.* **2010**, *272*, 262–274; c) I. Rashid, N. H. Daraghmeh, M. M. Al Omari, B. Z. Chowdhry, S. A. Leharne, H. A. Hodali, A. A. Badwan, *Profiles Drug Subst., Excipients, Relat. Methodol.* **2011**, 36, 241–285; d) V. Antochshuk, M. Jaroniec, S. H. Joo, R. Ryoo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2002**, 141, 607–614.
[25] a) D. Coster, A. L. Blumenfeld, J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6201–6211; b) J. Hargreaves, D. Jackson, *Met. Oxide Catal.*, **2009**, 195–242; c) M. H. Lee, C.-F. Cheng, V. Heine, J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 673–676; d) C. Pecharromán, I. Sobrados, J. E. Iglesias, T. González-Carreño, J. Sanz, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6160–6170; e) P. Paluch, N. Potrzebowska, A. M. Ruppert, M. J. Potrzebowski, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2017**, *84*, 111–117.
[26] W. Ding, Y. Cui, J. Li, Y. Yang, W. Fang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 50123–50129.
[27] I. Graça, D. Iruretagoyena, D. Chadwick, *Appl. Catal. B* **2017**, *206*, 434–443.
[28] a) D. Freude, J. Klinowski, H. Hamdan, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *149*, 355–362; b) M. Hunger, D. Freude, H. Pfeifer, H. Bremer, M. Jank, K. P. Wendlandt, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *100*, 29–33; c) H. Pfeifer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 3777–3783; d) J. L. White, L. W. Beck, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6182–6189; e) M. Hunger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1996**, *6*, 1–29.
[29] J. M. Rimsza, E. G. Sorte, T. M. Alam, *ACS Omega* **2019**, *4*, 1033–1044.
[30] a) P. Y. Wu, Y. P. Jiang, Q. Y. Zhang, Y. Jia, D. Y. Peng, W. Xu, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 2878–2885; b) L. Pandolfi, P. Cafarelli, S. Kaciulis, A. A. G. Tomlinson, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110*, 64–71.
[31] Y.-T. Cheng, J. Jae, J. Shi, W. Fan, G. W. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1387–1390; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1416–1419.
[32] Q. Bu, H. Lei, A. H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan, *Bioresour. Technol.* **2012**, *124*, 470–477.
[33] M. Kruesi, Z. R. Jovanovic, A. Steinfeld, *Fuel* **2014**, *117*, 680–687.
[34] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Prieto, J. Bilbao, *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1640–1647.
[35] a) A. Oasmaa, C. Peacocke, *VTT Publ.*, **2010**, 2–65; b) A. V. Bridgwater, G. V. C. Peacocke, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2000**, *4*, 1–73.
[36] Y. Liu, Z. Li, J. J. Leahy, W. Kwapinski, *Energy Fuels* **2015**, *29*, 3691–3698.
[37] R. Kumar, N. Enjamuri, S. Shah, A. S. Al-Fatesh, J. J. Bravo-Suárez, B. Chowdhury, *Catal. Today* **2018**, *302*, 16–49.
[38] S. D. Stefanidis, S. A. Karakoulia, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, A. Delimitis, H. Yiannoulakis, T. Zampetakis, A. A. Lappas, K. S. Triantafyllidis, *Appl. Catal. B* **2016**, *196*, 155–173.
[39] B. Puértolas, T. C. Keller, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, *Appl. Catal. B* **2016**, *184*, 77–86.
[40] G. J. Hutchings, P. Johnston, D. F. Lee, A. Warwick, C. D. Williams, M. Wilkinson, *J. Catal.* **1994**, *147*, 177–185.
[41] J. Li, Y. Wei, G. Liu, Y. Qi, P. Tian, B. Li, Y. He, Z. Liu, *Catal. Today* **2011**, *171*, 221–228.
[42] a) C. Liu, H. Wang, A. M. Karim, J. Sun, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7594–7623; b) S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, *62*, 33–86.
[43] G. Pacchioni, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2874–2888.
[44] a) G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098; b) V. Dhyani, T. Bhaskar, *Renewable Energy* **2018**, *129*, 695–716.
[45] a) J. D. Martínez, R. Murillo, T. García, A. Veses, *J. Hazard. Mater.* **2013**, *261*, 637–645; b) J. D. Martínez, A. Veses, A. M. Mastral, R. Murillo, M. V. Navarro, N. Puy, A. Artigues, J. Bartrolí, T. García, *Fuel Process. Technol.* **2014**, *119*, 263–271.
[46] A. Veses, M. Aznar, I. Martínez, J. D. Martínez, J. M. López, M. V. Navarro, M. S. Callén, R. Murillo, T. García, *Bioresour. Technol.* **2014**, *162*, 250–258.
[47] D. Verboekend, S. Mitchell, M. Milina, J. C. Groen, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14193–14203.
[48] C. A. Emeis, *J. Catal.* **1993**, *141*, 347–354.

Manuscript received: May 9, 2020
Revised manuscript received: July 3, 2020
Accepted manuscript online: July 3, 2020
Version of record online: September 2, 2020

© 2020 Wiley-VCH GmbH

ChemCatChem

Supporting Information

Insights into the production of upgraded biofuels using Mg-loaded mesoporous ZSM-5 zeolites

Olga Sanahuja-Parejo, Alberto Veses, José Manuel López, María Soledad Callén, Benjamín Solsona, Nia Richards, Stuart H. Taylor, and Tomás García*

Author Contributions

O.S.-P. Data curation:Equal; Formal analysis:Equal; Investigation:Equal; Methodology:Equal; Writing - Original Draft:Lead
A.V. Investigation:Lead; Methodology:Lead; Writing - Original Draft:Equal
J.L. Data curation:Supporting; Formal analysis:Supporting; Methodology:Equal; Writing - Review & Editing:Supporting
M.C. Conceptualization:Lead; Funding acquisition:Lead; Resources:Lead
B.S. Resources:Lead; Writing - Review & Editing:Equal
N.R. Methodology:Lead; Writing - Original Draft:Supporting; Writing - Review & Editing:Supporting
S.T. Resources:Lead; Writing - Review & Editing:Lead

Table S1. NH_3 desorbed from the NH_3-TPD profiles of Acidic and Mg-Loaded Hierarchical Zeolites. The peak I (180-200 ºC) is an indication of weak adsorption sites associated to surface hydroxyl groups in the catalyst. Peak II (370-390 ºC)is attributed to strong acidic sites, mainly *Brønsted* acidic sites.

	HZSM-5 (25)	HZ25	MgHZ25-1	MgHZ25-5
mmol NH_3/g (peak I)	0.054	0.072	0.056	0.050
mmol NH_3/g (peak II)	0.037	0.051	0.017	0.004
Total mmol NH_3/g	0.091	0.123	0.073	0.054
	HZSM-5 (40)	**HZ40**	**MgHZ40-1**	**MgHZ40-5**
mmol NH3/g (peak I)	0.041	0.048	0.050	0.042
mmol NH_3/g (peak II)	0.031	0.045	0.015	0.009
Total mmol NH_3/g	0.072	0.093	0.065	0.051

Table S2. Identified compounds in the upgraded organic layer of the upgraded bio-oil by GC/MS. These compounds have been identified considering those compounds that show an RSIM> 700 with the NIST 2011 library.

Retention time (min)	m/z	Compound name	Formula	CAS-Number	MW (g mol^{-1})	Chemical classification
7.52	43	Methoxyacetic acid, pentyl ester	C8H16O3	168920-35-2	160	Esters
7.77	43	5,9-Dodecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E,E))-	C14H24O		208	Ketones
7.81	82	Furan,-2-methyl-	C5H6O2	534-22-5	82	Furans
8.73	79	1,3-Cyclohexadiene	C6H8	592-57-4	80	cyclic hydrocarbons
8.83	79	1,4-Cyclohexadiene	C6H8	592-57-4	80	cyclic hydrocarbons
9.13	70	2-Butenal,(E)-	C4H6O	123-73-9	70	Aldehydes
9.33	78	Benzene	C6H6	71-43-3	78	Aromatics
9.41	43	2-Hydroxyacetaldehyde	C2H4O2	141-46-8	60	Aldehydes
9.67	69	3-Penten-2-one	C5H8O	625-33-2	84	Ketones
10.6	96	Furan,2,5-dimethyl-	C6H8O	625-86-5	96	Furans
11.9	79	1,4-Cyclohexadiene,1-methyl-	C7H10	4313-57-9	94	cyclic hydrocarbons
12.2	79	1-Methylcyclohexa-2,4-diene	C7H10		94	Ketones
13.0	91	Toluene	C7H8	108-82-3	92	Aromatics
14.1	55	Cyclopentanone	C5H8O	120-92-3	84	Ketones
15.9	95	Pyrazole,1,4-dimethyl	C5H8N2	1072-68-0	96	cyclic hydrocarbons
16.6	69	(R)-(+)-3-Methylcyclopentanone	C6H10O	6672-30-6	98	Ketones
17.1	91	Ethylbenzene	C8H10	100-41-4	106	Aromatics
17.5	91	p-Xylene	C8H10	106-42-3	106	Aromatics
18.1	91	Xylene (other isomers)	C8H10	106-42-3	106	Aromatics
19.1	67	2-Cyclopenten-1-one,2-methyl-	C6H8O	1120-73-6	96	Ketones
19.4	95	Ethanone,1-(2-furanyl)-	C6H6O2	1192-62-7	110	Furans
19.5	121	1,3-Cyclohexadiene,1,3,5,5-tetramethyl-	C10H16	4724-89-4	136	cyclic hydrocarbons
20.5	67	2-Cyclopenten-1-one,3,4-dimethyl-	C7H10O	30434-64-1	110	Ketones
21.1	107	1,3-Cyclopentadiene,5,5-dimethyl-2-propyl-	C10H16		136	cyclic hydrocarbons
21.3	107	1,3-Cyclopentadiene,5-(1,1-dimethylethyl)-	C9H14	35059-40-6	122	cyclic hydrocarbons
21.6	105	Benzene,1-ethyl-3-methyl-	C9H12	620-14-4	120	Aromatics
21.7	110	2-Furancarboxaldehyde,5-methyl-	C6H6O2	620-02-0	110	Furans
21.9	105	Benzene,1,2,3-trimethyl	C9H12	526-73-8	120	Aromatics
22.2	94	Phenol	C6H6O	108-95-2	94	Phenols
22.5	121	1,3-Cyclohexadiene,1,3,5,5-tetramethyl-	C10H16	4724-89-4	136	cyclic hydrocarbons
23.1	105	Benzene,1-ethyl-3-methyl-	C9H12	620-14-4	120	Aromatics
23.3	118	Benzocyclobuten-1(2H)-one	C8H6O	3469-06-5	118	Aromatics
24.0	93	Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethylindene)	C10H16	99805-90-0	136	cyclic hydrocarbons
24.1	119	o-Cymene	C10H14	527-84-4	134	Aromatics

24.3	112	2-Cyclopenten-1-one,2-hydroxy-3-methyl-	C10H14	80-71-7	134	Ketones
24.5	68	D-limonene	C10H16	5989-27-5	136	cyclic hydrocarbons
24.9	67	2-Cyclopenten-1-one,2,3-dimethyl-	C7H10O	1121-05-7	110	Ketones
25.0	117	Indane	C9H10	496-11-7	118	Aromatics
25.3	69	Methacrylic anhydride	C8H10O3	760-93-0	154	Ketones
25.4	108	Phenol,2-methyl-	C7H8O	95-48-7	108	Phenols
25.6	105	Benzene,1,4-diethyl	C10H14	105-05-5	134	Aromatics
25.8	109	2-Cyclopenten-1-one,3,4,4-trimethyl	C8H12O	30434-65-2	124	Ketones
26.3	107	p-Cresol	C7H8O	106-44-5	108	Phenols
27.0	109	Phenol,2-methoxy- or guaiacol	C7H8O2	90-05-1	124	Phenols
27.8	107	Phenol,2,6-dimethyl-	C8H10O	576-26-1	122	Phenols
28.0	131	Benzofuran,2-methyl-	C9H8O	4265-25-2	132	Furans
29.2	122	Phenol,2,5-dimethyl-	C8H10O	95-87-4	122	Phenols
29.3	107	Phenol,2,3-dimethyl-	C8H10O	526-75-0	122	Phenols
29.7	130	Napthalene,1,2-dihydro	C10H10	447-53-0	130	Aromatics
29.9	107	Phenol,3-ethyl-	C8H10O	90-00-6	122	Phenols
30.0	122	Phenol,2,5-dimethyl-	C8H10O	95-87-4	122	Phenols
30.5	123	2-Methoxy,5-methylphenols	C8H10O2	1195-09-1	138	Phenols
30.7	119	2,3-Dimethylhydroquinone	C8H10O2	527-84-4	134	Phenols
30.9	110	Catechol	C6H6O2	120-80-9	110	Phenols
31.0	123	Creosol	C8H10O2	93-51-6	138	Phenols
31.3	128	Naphthalene	C10H8	91-20-3	128	Aromatics
31.6	121	Phenol,2,4,6-trimethyl-	C9H12O	527-60-6	136	Phenols
32.2	146	Benzofuran,4,7-dimethyl-	C10H10O	28715-26-6	146	Furans
32.6	121	Phenol,2-ethyl,5-methyl-	C9H12O	1687-61-2	136	Phenols
33.4	78	1,2-Benzenediol,3-methyl-	C7H8O2	488-17-5	124	Phenols
34.1	137	Phenol,4-ethyl,2-methoxy-	C9H12O2	2785-89-9	152	Phenols
34.4	124	1,2-Benzenediol,4-methyl-	C7H8O2	452-86-8	124	Phenols
34.8	104	1H-Indene-1-one,2,3-dihydro-	C9H8O	83-33-0	132	Aromatics
35.3	141	1H-Indene-1-ethylidene	C11H10	2471-83-2	142	Aromatics
35.5	135	2-Methoxy-4-vinylphenols	C9H10O2	7786-61-0	150	Phenols
36.4	134	Phenol,4-(2-propenyl)-	C9H10O	501-92-8	134	Phenols
36.7	138	1,4-Benzenediol,2,6-dimethyl-	C8H10O2	654-42-2	138	Phenols
36.9	164	Eugenol	C10H12O2	97-53-0	164	Phenols
37.2	137	Phenol,2-methoxy-4-propyl-	C10H14O2	2785-87-7	166	Phenols
37.7	123	4-Ethylcathecol	C8H10O2	1124-34-6	138	Phenols
38.6	151	Vanillin	C8H8O3	121-33-5	152	Aldehydes
38.7	164	Phenol,2-methoxy-4-(1-propenyl)-	C10H12O2	97-54-1	164	Phenols
39.1	156	Napthalene,1,8-dimethyl-	C12H12	569-41-5	156	Aromatics
40.1	164	Trans-Isoeugenol	C10H12O2	5932-68-3	164	Phenols
41.3	151	Apocynin	C9H10O3	498-02-2	166	Phenols
41.5	60	Levoglucosan	C6H10O5	498-07-7	162	Levoglucosan
41.7	105	alpha-Muurolene	C15H24	31983-22-9	204	Aromatics
42.2	151	Benzoic acid,4-hydroxy-3-methoxy-,methyl ester	C9H10O4	3943-74-6	182	Esters
42.5	137	2-Propanone,1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	C10H12O3	2503-46-0	180	Ketones
42.7	144	2-Naphtalenol	C10H8O	135-19-3	144	Aromatics
44.3	151	alpha-Amino-3´hydroxy-4´-methoxyacetophenone	C9H11NO3	90765-44-9	181	Ketones
44.5	169	Naphtalene,1-methyl-7-(1-methylethyl)-	C14H16	490-65-3	184	Aromatics
46.1	137	Homovanillic acid	C9H10O4	306-08-1	182	Acids
48.8	178	2- Propenal,3-(4-hydroxy-3 methoxyphenyl)-	C10H10O3	458-36-6	178	Aldehydes
53.0	74	Hexadecanoic acid, methyl ester	C17H34O2	112-39-0	270	Esters
54.3	192	Phenanthrene,1-methyl	C15H12	832-69-9	192	Polyaromatics
55.2	159	1-Phenanthrenecarboxaldehyde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-,[1R-(1α,4aα,10aβ)]-	C20H28O	24305-50-5	284	Polyaromatics
56.1	241	4b,8-Dimethyl-2-Isopropylphenanthrene,4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro	C19H28		256	Polyaromatics
57.2	191	Phenanthrene,4,5-dimethyl-	C16H14	3674-69-9	206	Polyaromatics
57.5	254	1,7,7-Trimethyl-3-phenethylidenebicyclo[2.2.1]heptan-2-one	C18H22O		254	Ketones
58.0	223	10,18-Bisnorabieta-5,7,9(10),11,13-pentaene	C18H22	6566-19-4	238	Polyaromatics
58.8	223	4,4´-Diisopropylbiphenyl	C18H22	18970-30-4	238	Polyaromatics
59.5	220	Phenanthrene,2,3,5-trimethyl	C17H16	3674-73-5	220	Polyaromatics
59.8	195	Anthracene,9-buty,1,2,3,4-tetrahydro-	C18H22		238	Polyaromatics
60.1	221	1-[4-(2-p-Tolylvinyl)phenyl]ethanone	C17H16O		236	Ketones
60.2	241	Primaric acid	C20H30O2	127-27-5	302	Acids
60.9	219+220	Retene	C18H18	483-65-8	234	Polyaromatics
62.8	248	8-Isopropy-1,3-dimethylphenanthrene	C19H20	135886-06-5	248	Polyaromatics
62.9	137	Homovanilyl alcohol	C9H12O3	2380-78-1	168	Phenols
63.1	239	Methyl dehydroabietate	C21H30O2	1235-74-1	314	Esters
64.2	256+257	Methyl abietate	C21H32O2	127-25-3	316	Esters
66.3	149	Diisooctyl phthalate	C24H38O4	131-20-4	390	Esters

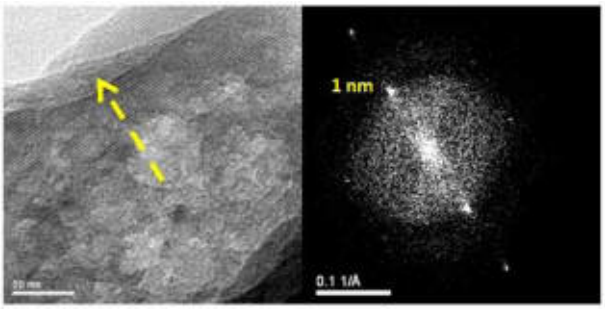

Figure S1. Representative HRTEM micrograph of sample and its corresponding FFT of MgHZ25-1 sample.

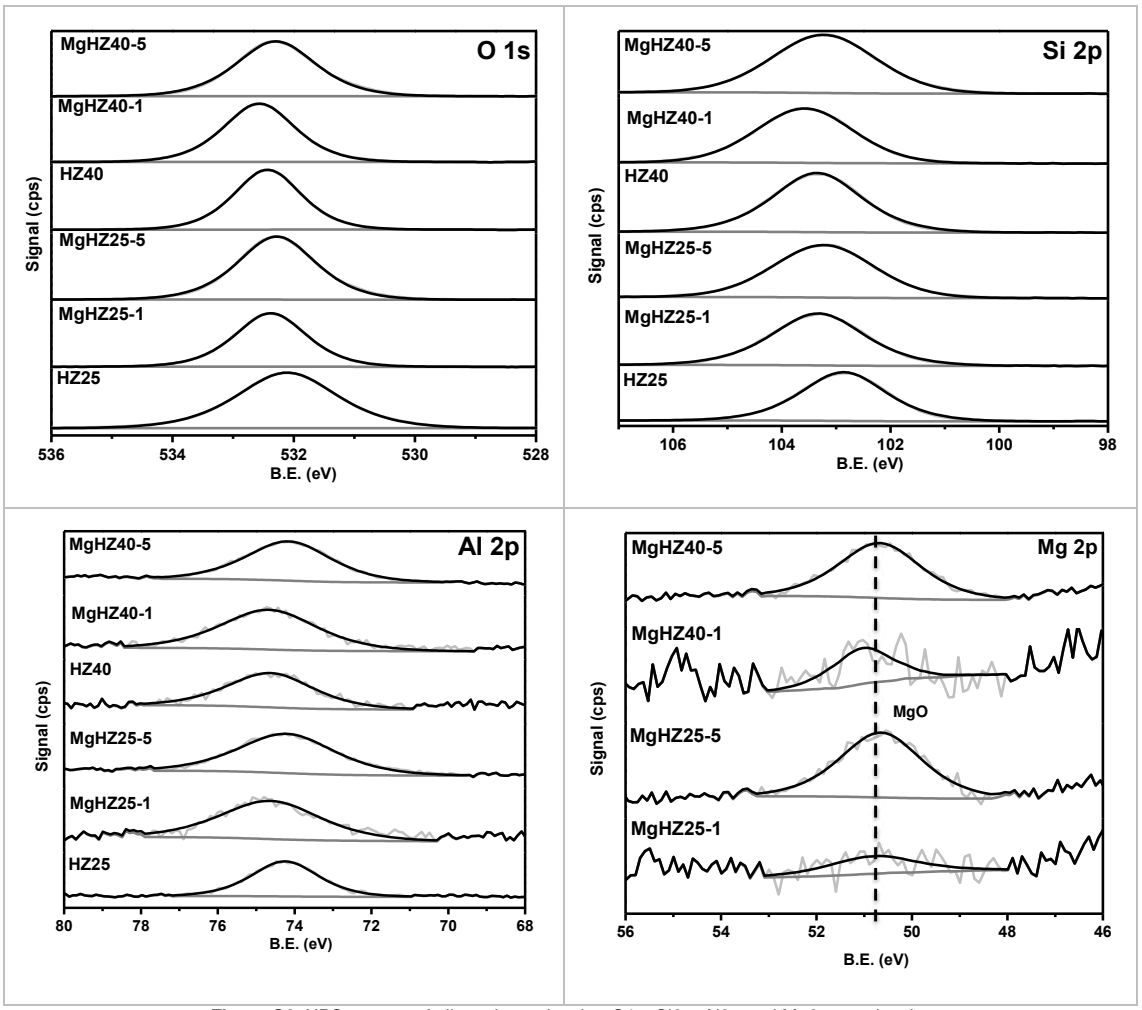

Figure S2. XPS spectra of all catalysts showing O1s, Si2p, Al2p and Mg2p core levels.

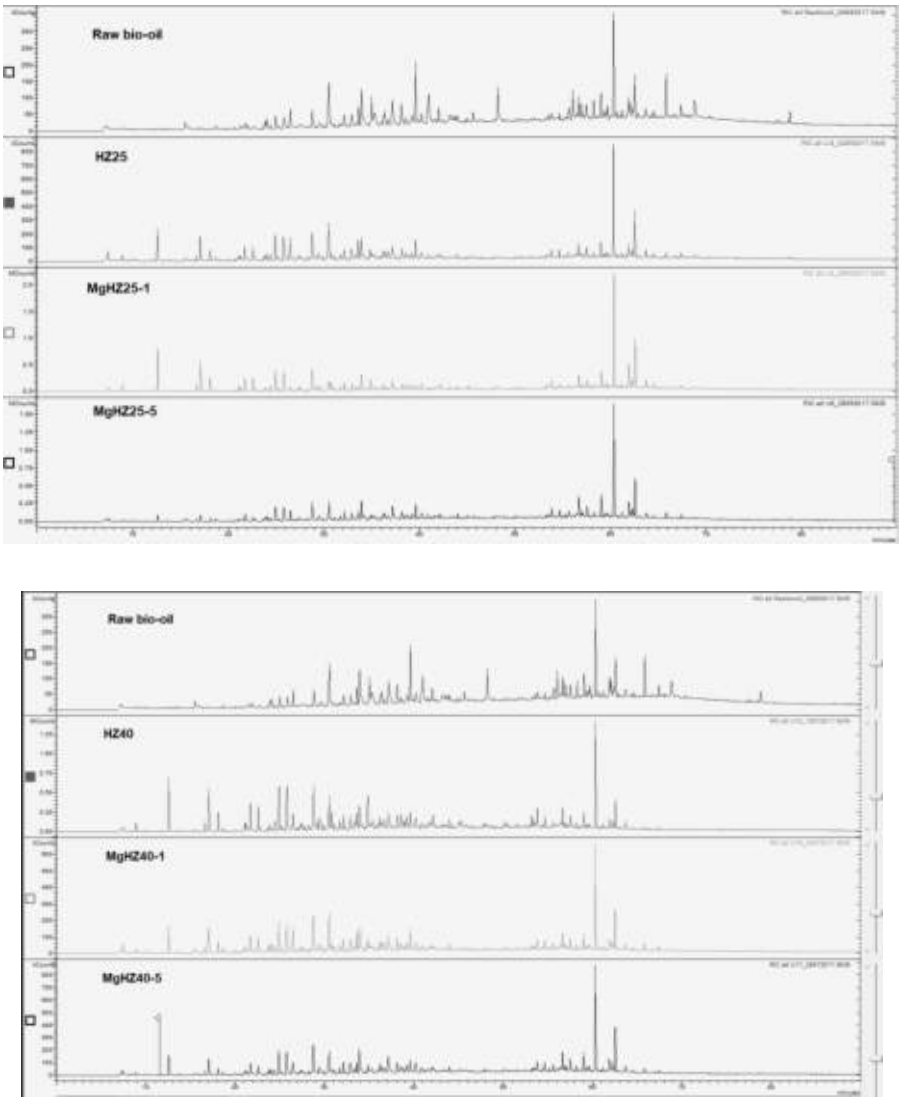

Figure S3. ion chromatograms of raw and upgraded bio-oils.

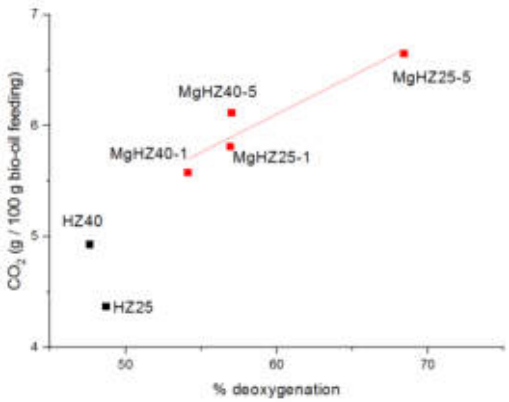

Figure S4. Variation of the extent of deoxygenation with the production of CO_2.

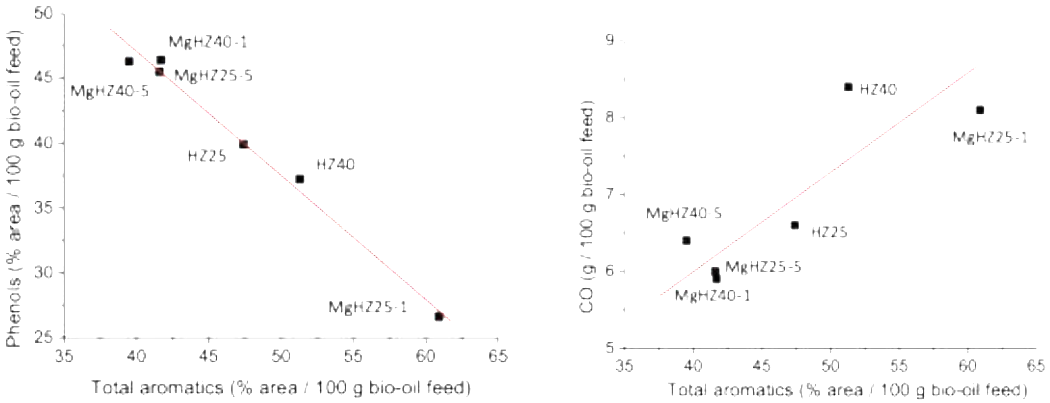

Figure S5. Evolution of total aromatic hydrocarbon production over phenol composition (left) and relationship of aromatic production and CO production.

BIBLIOGRAFÍA

8 BIBLIOGRAFIA.

1. Zhang Q, Chang J, Wang T, Xu Y (2007) Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. Energy Conversion and Management 48(1):87–92. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010

2. Zhang L, Bao Z, Xia S, Lu Q, Walters K (2018) Catalytic Pyrolysis of Biomass and Polymer Wastes. Catalysts 8(12):659. https://doi.org/10.3390/catal8120659

3. Bellver J, Cossent R, Linares P, Romero JC (2018) Observatorio de Energía y sostenibilidad en España. Informe de indicadores. Cátedra BP de Energía y sostenibilidad, Comillas ICAI/BP. https://www.comillas.edu/images/catedraBP/Observatorio_BP_2018_web.pdf (acceso 2021)

4. Statistical Review of World Energy (2020). BP 69:1-88. http://www.bp.com/statisticalreview. (acceso 2021)

5. Bellver J, Cossent R, Linares P, Romero JC (2019) Observatorio de Energía y sostenibilidad en España. Informe de indicadores. Cátedra BP de Energía y sostenibilidad, Comillas ICAI/BP. https://www.comillas.edu/images/catedraBP/Informe_BP_2019_v8.pdf (acceso 2021)

6. La energía en España (2018) Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. https://energia.gob.es/balances/Balances/LibrosEnergia/Libro-Energia-2018.pdf (acesso 2021)

7. Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia (2022) https://www.cnmc.es/estadistica/estadistica-de-productos-petroliferos-cnmc (acceso 2022)

8. Secretaría de Estado de la Energía (2017) Biocarburantes. https://www.cnmc.es/estadistica/estadistica-de-productos-petroliferos-cnmc (acceso 2021)

9. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (2020) Estrategia de descarbonización a largo plazo 2050. https://www.miteco.gob.es/es/prensa/201103cminaprobacionelp_tcm30-516139.pdf (acceso 2021)

10. Jefatura de Estado (2021) Ley 7/2021, de 20 de mayo, de cambio climático y transición energética. BOE 121:62009-62052. https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2021-8447 (acceso 2021)

11. Parlamento Europeo y consejo de la Unión Europea (2014) Directiva 2014/94/UE relativa a la implantación de una infraestructura para los combustibles alternativos. DOUE 307:1-20. https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2014-83154 (acesso 2021)

12. Bioplat (biomasa para la bioeconomia) (2017) Normativa Europea de bioenergía. https://blog.bioplat.org/2017/11/15/normativa-europea-de-bioenergia/ (acceso 2021)

13. Pariente JP (2009) VII. Vectores energéticos químicos basados en carbono: Combustibles sintéticos y biocarburantes. An. R. Acad. Nac. Farm. 45:309-353. https://core.ac.uk/reader/230317433

14. Takos I (2013) Ecology and Safety. Journal of International Scientific Publications: Ecology and Safety 7(3):1-357. http://www.scientific-publications.net. (acceso 2021)

15. Zadeh ZE, Abdulkhani A, Aboelazayem O, Saha B (2020) Recent Insights into Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Critical Review on Pretreatment, Characterization, and Products Upgrading. Processes 8(7), 799 https://doi.org/10.3390/pr8070799

16. Kan T, Strezov V, Evans TJ (2016) Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. Renewable and Sustainable Energy Reviews 57:1126–1140. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185

17. Ryu HW, Kim DH, Jae J, Lam SS, Park ED, Park Y-K (2020) Recent advances in catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic waste for the production of petroleum-like hydrocarbons. Bioresource Technology 310:123473. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123473

18. Los biocombustibles en 2021 (2021) TECPA. https://www.tecpa.es/biocombustibles/ (acceso 2021)

19. Zhang X, Lei H, Chen S, Wu J (2016) Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review. Green Chem 18(15):4131–4314. https://doi.org/10.1039/C6GC00911E

20. Collard F-X, Blin J (2014) A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. Renewable and Sustainable Energy Reviews 38:594–608. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013

21. Sharma A, Pareek V, Zhang D (2015) Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. Renewable and Sustainable Energy Reviews 50:1081–1096. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.193

22. Wang S, Luo Z (2016) Pyrolysis of Biomass. GREEN-Alternative Energy Resources Vol 1. https://doi.org/10.1515/9783110369632

23. Kumar R, Strezov V, Weldekidan H, He J, Singh S, Kan T, Dastjerdi B (2020) Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews 123:109763. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109763

24. Dickerson T, Soria J (2013) Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. Energies 6(1):514–538. https://doi.org/10.3390/en6010514

25. Bridgwater AV Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and bioenergy 38:68-94. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048

26. Krutof A, Hawboldt KA (2018) Upgrading of biomass sourced pyrolysis oil review: focus on co-pyrolysis and vapour upgrading during pyrolysis. Biomass Conv Bioref 8:775–787. https://doi.org/10.1007/s13399-018-0326-6

27. Fermoso J, Pizarro P, Coronado JM, Serrano DP (2017) Transportation Biofuels via the Pyrolysis Pathway: Status and Prospects. Encyclopedia of Sustainability Science and Technology pp 1–33. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2493-6

28. Abnisa F, Wan Daud WMA (2014) A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. Energy Conversion and Management 87:71–85. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.007

29. Lee SY, Sankaran R, Chew KW, Tan CH, Krishnamoorthy R, Chu D-T, Show P-L (2019) Waste to bioenergy: a review on the recent conversion technologies. BMC Energy 1, 4. https://doi.org/10.1186/s42500-019-0004-7

30. Dabros TMH, Stummann MZ, Høj M, Jensen PA, Grunwaldt J-D, Gabrielsen J, Mortensen PM, Jensen AD (2018) Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydropyrolysis. Progress in Energy and Combustion Science 68:268–309. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.05.002

31. Lehto J, Oasmaa A, Solantausta Y, Kytö M, Chiaramonti D (2014) Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. Applied Energy 116:178–190 . https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.040

32. Montoya J, Chejne Janna F, Castillo E, Acero J, Gomez C, Sarmiento J, Valdés C, Garzón L, Osorio Velasco J, Tirado D, Blanco Leal L, Safra N, Marrugo G, Ospina E (2014) Pirólisis rápida de biomasa. (Primera), Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. https://www.researchgate.net/publication/281976634

33. Fermoso J, Pizarro P, Coronado JM, Serrano DP (2017) Advanced biofuels production by upgrading of pyrolysis bio-oil: Advanced biofuels production. WIREs Energy Environ 6:e245 . https://doi.org/10.1002/wene.245

34. Bridgwater AV (1999) Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. J Anal Appl Pyrolysis 55(1-2):3-22. https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00005-4

35. Jahirul M.I., Rasul M, Chowdhury A, Ashwath N (2012) Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review. Energies 5(12):4952–5001. https://doi.org/10.3390/en5124952

36. Wang L, Yang S-T (2007) Chapter 18 - Solid State Fermentation and Its Applications. Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources 465–489. https://doi.org/10.1016/B978-044452114-9/50019-0

37. Brem G, Bramer EA (2007) PyRos: a new flash pyrolysis technology for the production of bio-oil from biomass residues. NPT process technologie 14-16.

38. Lin X, Kong L, Cai H, Zhang Q, Bi D, Yi W (2019) Effects of alkali and alkaline earth metals on the co-pyrolysis of cellulose and high density polyethylene using TGA and Py-GC/MS. Fuel Processing Technology 191:71–78. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.03.015

39. Brown RC, Holmgrem J (2009) Fast Pyrolysis and Bio-Oil Upgrading. Gas 13-25.

40. Puy N, Murillo R, Navarro MV, López JM, Rieradevall J, Fowler G, Aranguren I, García T, Bartrolí J, Mastral AM (2011) Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor. Waste Management 31:1339–1349. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.01.020

41. Grieco E, Baldi G (2011) Analysis and modelling of wood pyrolysis. Chemical Engineering Science 66:650–660. https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.11.018

42. Hiltbrunner D, Schulze S, Hagedorn F, Schmidt MWI, Zimmermann S (2012) Cattle trampling alters soil properties and changes soil microbial communities in a Swiss sub-alpine pasture. Geoderma 170:369–377. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.11.026

43. Puga AP, Abreu CA, Melo LCA, Beesley L (2015) Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. Journal of Environmental Management 159:86–93. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.05.036

44. Demirbas A (2004) Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 72:215–219. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.06.005

45. Quan C, Gao N (2016) Copyrolysis of Biomass and Coal: A Review of Effects of Copyrolysis Parameters, Product Properties, and Synergistic Mechanisms. BioMed Research International 6197867. https://doi.org/10.1155/2016/6197867

46. Nasir Uddin Md, Daud WMAW, Abbas HF (2013) Potential hydrogen and non-condensable gases production from biomass pyrolysis: Insights into the process variables. Renewable and Sustainable Energy Reviews 27:204–224. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.031

47. McAllister S, Chen J-Y, Fernandez-Pello AC (2011) Fundamentals of Combustion Processes. 1-13. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7943-8

48. Czernik S, Bridgwater AV (2004) Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. Energy and Fuels 18(2):590–598. https://doi.org/10.1021/ef034067u

49. Hu X, Gholizadeh M (2020) Progress of the applications of bio-oil. Renewable and Sustainable Energy Reviews 134:110124. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110124

50. Laird DA (2008) The charcoal vision: A win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality. Agronomy Journal 100(1):178–181. https://doi.org/10.2134/agronj2007.0161

51. Oasmaa A, Peacocke C (2001) A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids. Technical Research Centre of Finland. VTT Publications 450 (65):34.

52. Baldwin RM, Feik CJ (2013) Bio-oil Stabilization and Upgrading by Hot Gas Filtration. Energy Fuels 27:3224–3238. https://doi.org/10.1021/ef400177t

53. Zhang X, Zhang Q, Wang T, Li B, Xu Y, Ma L (2016) Efficient upgrading process for production of low quality fuel from bio-oil. Fuel 179:312–321. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.103

54. Ren S, Ye XP, Borole AP (2017) Separation of chemical groups from bio-oil water-extract via sequential organic solvent extraction. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 123:30–39. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.004

55. Zhang L, Liu R, Yin R, Mei Y (2013) Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 24:66–72. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.027

56. Gollakota ARK, Reddy M, Subramanyam MD, Kishore N (2016) A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. Renewable and Sustainable Energy Reviews 58:1543–1568. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.180

57. Ikura M, Stanciulescu M, Hogan E (2003) Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel. Biomass and Bioenergy 24(3):221-232. https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00131-9

58. Jiang X, Ellis N (2010) Upgrading Bio-oil through Emulsification with Biodiesel: Thermal Stability. Energy Fuels 24(4):2699–2706. https://doi.org/10.1021/ef901517k

59. Qi G, Dong P, Wang H, TanH (2008) Study on Biomass Pyrolysis and Emulsions from Biomass Pyrolysis Oils and Diesel. 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering 4735-4737. https://doi.org/10.1109/ICBBE.2008.341.

60. Yildiz G, Ronsse F, Duren R van, Prins W (2016) Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews 57(C):1596–1610. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.202

61. Baloch HA, Nizamuddin S, Siddiqui MTH, Riaz S, Jatoi AS, Dumbre DK, Mubarak NM, Srinivasan MP, Griffin GJ (2018) Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview. Journal of Environmental Chemical Engineering 6(4):5101–5118. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.050

62. Badger PC, Fransham P (2006) Use of mobile fast pyrolysis plants to densify biomass and reduce biomass handling costs - A preliminary assessment. Biomass and Bioenergy 30(4):321–325. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.07.011

63. Tan S, Zhang Z, Sun J, Wang Q (2013) Recent progress of catalytic pyrolysis of biomass by HZSM-5. Chinese Journal of Catalysis 34:641–650. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60531-2

64. Shan Ahamed T, Anto S, Mathimani T, Brindhadevi K, Pugazhendhi A (2020) Upgrading of bio-oil from thermochemical conversion of various biomass – Mechanism, challenges and opportunities. Fuel 287:119329. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119329

65. Saidi M, Samimi F, Karimipourfard D, Nimmanwudipong T, Gates BC, Rahimpour MR (2014) Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. Energy Environ Sci 7:103–129. https://doi.org/10.1039/C3EE43081B

66. Pawelec B, Garcia Fierro JL (2014) CHAPTER 8. Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Liquids over Transition-Metal-Sulfide Catalysts. Energy and Environment Series. Royal Society of Chemistry 174–203. http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781782620099-00174

67. Kumar A, Jindal M, Maharana S, Thallada B (2021) Lignin Biorefinery: New Horizons in Catalytic Hydrodeoxygenation for the Production of Chemicals. Energy and Fuels 35(21)16965-16994. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01651

68. Xu H, Huang G, Gao P (2021) Advances in Research on Hydrodeoxygenation Catalysts for Bio-oils. Speciality Petrochemicals 38(1):78–84.

69. Zhang M, Hu Y, Wang H, Li H, Han X, Zeng Y, Xu CC (2021) A review of bio-oil upgrading by catalytic hydrotreatment: Advances, challenges, and prospects. Molecular Catalysis 504:111438. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111438

70. Hernando H, Moreno I, Fermoso J, Ochoa-Hernández C, Pizarro P, Coronado JM, Čejka J, Serrano DP (2017) Biomass catalytic fast pyrolysis over hierarchical ZSM-5 and Beta zeolites modified with Mg and Zn oxides. Biomass Conv Bioref 7:289–304. https://doi.org/10.1007/s13399-017-0266-6

71. Sanahuja-Parejo O, Veses A, López JM, Callén MS, Solsona B, Richards N, Taylor SH, García T (2020) Insights into the production of upgraded biofuels using Mg-loaded mesoporous ZSM-5 zeolites. ChemCatChem 12(20):5236–5249. https://doi.org/10.1002/cctc.202000787

72. Mortensen PM, Grunwaldt J-D, Jensen PA, Knudsen KG, Jensen AD (2011) A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. Applied Catalysis A: General 407(1-2):1–19. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046

73. No S-Y (2014) Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 40:1108–1125. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.127

74. Stefanidis SD (2016) Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil. Applied Catalysst B: Environmental 196:155-173. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.031

75. Moshoeshoe M, Silas Nadye-Tabbiruka M, Obuseng V (2017) A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. American Journal of Materials Science 7(5):196–221. https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.12

76. Kay Lup AN, Abnisa F, Daud WMAW, Aroua MK (2017) A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds. Applied Catalysis A: General 541:87–106. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.002

77. Adebajo MO, Long MA, Frost RL (2004) Spectroscopic and XRD characterisation of zeolite catalysts active for the oxidative methylation of benzene with methane. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 60(4):791–799. https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00302-0

78. Veses A, Puértolas B, López JM, Callén MS, Solsona B, García T (2016) Promoting Deoxygenation of Bio-Oil by Metal-Loaded Hierarchical ZSM-5 Zeolites. ACS Sustainable Chemistry and Engineering 4(3):1653–1660. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01606

79. Saraçoğlu E, Uzun BB, Apaydın-Varol E (2017) Upgrading of fast pyrolysis bio-oil over Fe modified ZSM-5 catalyst to enhance the formation of phenolic compounds. International Journal of Hydrogen Energy 42(33):21476–21486. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.001

80. Veses A, Puértolas B, Callén MS, García T (2015) Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties. Microporous and Mesoporous Materials 209:189–196. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.012

81. Rezaei PS, Shafaghat H, Wan Daud WMA (2014) Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. Applied Catalysis A: General 469:490-511. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.036

82. Zhang H, Zheng J, Xiao R (2013) Catalytic Pyrolysis of Willow Wood with Me/ZSM-5 (Me = Mg, K, Fe, Ga, Ni) to Produce Aromatics and Olefins. BioResources 8(4):5612–5621. https://doi.org/10.15376/biores.8.4.5612-5621

83. Janssen AH, Koster AJ, de Jong KP (2001) Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y. Angewandte Chemie International Edition 40(6):1102-1104.

84. Kortunov P, Vasenkov S, Kärger J, Valiullin R, Gottschalk P, Fé Elía M, Perez M, Stöcker M, Drescher B, McElhiney G, Berger C, Gläser R, Weitkamp J (2005) The Role of Mesopores in Intracrystalline Transport in USY Zeolite: PFG NMR Diffusion Study on Various Length Scales. J Am Chem Soc 127(37):13055–13059. https://doi.org/10.1021/ja053134r

85. Wei X, Smirniotis PG (2006) Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication. Microporous and Mesoporous Materials 97(1):97–106. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.01.024

86. Groen JC, Zhu W, Brouwer S, Huynink SJ, Kapteijn F, Moulijn JA, Pérez-Ramírez J (2007) Direct Demonstration of Enhanced Diffusion in Mesoporous ZSM-5 Zeolite Obtained via Controlled Desilication. J Am Chem Soc 129(2):355–360. https://doi.org/10.1021/ja065737o

87. Abnisa F, Wan Daud WMA, Arami-Niya A, Ali BS, Sahu JN (2014) Recovery of Liquid Fuel from the Aqueous Phase of Pyrolysis Oil Using Catalytic Conversion. Energy Fuels 28(5):3074–3085 . https://doi.org/10.1021/ef5003952

88. Kim KH, Kim J-Y, Cho T-S, Choi J (2012) Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (Pinus rigida). Bioresource technology 118:158–62. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.094

89. Moraes MSA, Georges F, Almeida SR, Damasceno FC, Maciel GP da S, Zini CA, Jacques RA, Caramão EB (2012) Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw. Fuel Processing Technology 101:35–43. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.03.004

90. Madsen AT, Søndergaard H, Fehrmann R, Riisager A (2011) Challenges and perspectives for catalysis in production of diesel from biomass. Biofuels 2(4):465–483. https://doi.org/10.4155/bfs.11.115

91. Gupta S, Mondal P, Borugadda VB, Dalai AK (2021) Advances in upgradation of pyrolysis bio-oil and biochar towards improvement in bio-refinery economics: A comprehensive review. Environmental Technology & Innovation 21:101276. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101276

92. Michel R, Rapagnà S, Di Marcello M, Burg P, Matt M, Courson C, Gruber R (2011) Catalytic steam gasification of Miscanthus X giganteus in fluidised bed reactor on olivine based catalysts. Fuel Processing Technology 92(6):1169–1177. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.12.005

93. Nishu, Liu R, Rahman MM, Li C, Chai M, Sarker M, Wang Y, Cai J (2021) Catalytic pyrolysis of microcrystalline cellulose extracted from rice straw for high yield of hydrocarbon over alkali modified ZSM-5. Fuel 285(22):119038. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119038

94. Lei X, Bi Y, Zhou W, Chen H, Hu J (2018) Catalytic Fast Pyrolysis of Cellulose by Integrating Dispersed Nickel Catalyst with HZSM-5 Zeolite. IOP Conference Series Earth and Environmental Science 108(2):022017. https://doi.org/10.1088/1755-1315/108/2/022017

95. Lin Y, Zhang C, Zhang M, Zhang J (2010) Deoxygenation of Bio-oil during Pyrolysis of Biomass in the Presence of CaO in a Fluidized-Bed Reactor. Energy Fuels 24(10):5686-5695. https://doi.org/10.1021/ef1009605

96. Carretier V, Delcroix J, Pucci MF, Rublon P, Lopez-Cuesta J-M (2020) Influence of sepiolite and lignin as potential synergists on flame retardant systems in polylactide (PLA) and polyurethane elastomer (PUE). Materials 13(11):2450. https://doi.org/10.3390/ma13112450

97. Ryu S, Lee HW, Kim Y-M, Jae J, Jung S-C, Ha J-M, Park Y-K (2020) Catalytic fast co-pyrolysis of organosolv lignin and polypropylene over in-situ red mud and ex-situ HZSM-5 in two-step catalytic micro reactor. Applied Surface Science 511:145521. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145521

98. Zhao Y, Yang X, Fu Z, Li R, Wu Y (2020) Synergistic effect of catalytic co-pyrolysis of cellulose and polyethylene over HZSM-5. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 140:363–371 . https://doi.org/10.1007/s10973-019-08633-7

99. Fan L, Ruan R, Li J, Ma L, Wang C, Zhou W (2020) Aromatics production from fast co-pyrolysis of lignin and waste cooking oil catalyzed by HZSM-5 zeolite. Applied Energy 263(1):114629. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114629

100. Kim Y-M, Lee HW, Jae J, Jung KB, Jung S-C, Watanabe A, Park Y-K (2017) Catalytic co-pyrolysis of biomass carbohydrates with LLDPE over Al-SBA-15 and mesoporous ZSM-5. Catalysis Today 298:46–52. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.006

101. Lee HW, Choi SJ, Park SH, Jeon J-K, Jung S-C, Kim SC, Park Y-K (2014) Pyrolysis and co-pyrolysis of Laminaria japonica and polypropylene over mesoporous Al-SBA-15 catalyst. Nanoscale Research Letters 9(376):1–8. https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-376

102. Shafaghat H, Lee HW, Yang L, Oh D, Jung S-C, Rhee GH, Jae J, Park Y-K (2020) Catalytic co-conversion of Kraft lignin and linear low-density polyethylene over mesoZSM-5 and Al-SBA-15 catalysts. Catalysis Today 355:246–251. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.052

103. Wu Q, Wang Y, Jiang L, Yang Q, Ke L, Peng Y, Yang S, Dai L, Liu Y, Ruan R (2020) Microwave-assisted catalytic upgrading of co-pyrolysis vapor using HZSM-5 and MCM-41 for bio-oil production: Co-feeding of soapstock and straw in a downdraft reactor. Bioresource Technology 299:122611. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122611

104. Hu Y, Wang H, Lakshmikandan M, Wang S, Wang Q, He Z, Abomohra AE-F (2020) Catalytic co-pyrolysis of seaweeds and cellulose using mixed ZSM-5 and MCM-41 for enhanced crude bio-oil production. J Therm Anal Calorim 143:827-842. https://doi.org/10.1007/s10973-020-09291-w

105. Chi Y, Xue J, Zhuo J, Zhang D, Liu M, Yao Q (2018) Catalytic co-pyrolysis of cellulose and polypropylene over all-silica mesoporous catalyst MCM-41 and Al-MCM-41. Science of the Total Environment 633:1105–1113. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.239

106. Li Y, Xing X, Ma P, Zhang X, Wu Y, Huang L (2020) Effect of alkali and alkaline earth metals on co-pyrolysis characteristics of municipal solid waste and biomass briquettes. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 139:489–498. https://doi.org/10.1007/s10973-019-08278-6

107. Lee SL, Wong YC, Tan YP, Yew SY (2015) Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst. Energy Conversion and Management 93:282–288. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.12.067

108. Bulushev DA, Ross JRH (2011) Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. Catalysis Today 171:1-13. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.005

109. Zheng Y, Wang J, Liu C, Lu Y, Lin X, Li W, Zheng Z (2020) Catalytic copyrolysis of metal impregnated biomass and plastic with Ni-based HZSM-5 catalyst: Synergistic effects, kinetics and product distribution. International Journal of Energy Research 44(7):5917–5935. https://doi.org/10.1002/er.5370

110. Iliopoulou EF, Stefanidis SD, Kalogiannis KG, Delimitis A, Lappas AA, Triantafyllidis KS (2012) Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. Applied Catalysis B: Environmental 127:281–290. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.030

111. Vogt ETC, Weckhuysen BM (2015) Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. Chem Soc Rev 44:7342–7370. https://doi.org/10.1039/C5CS00376H

112. Ghorbannezhad P, Park S, Onwudili JA (2020) Co-pyrolysis of biomass and plastic waste over zeolite- and sodium-based catalysts for enhanced yields of hydrocarbon products. Waste Management 102:909–918. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.006

113. Dai L, Wang Y, Liu Y, He C, Ruan R, Yu Z, Jiang L, Zeng Z, Wu Q (2020) A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass. Science of The Total Environment 749:142386. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142386

114. Kan T, Strezov V, Evans T, He J, Kumar R, Lu Q (2020) Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass: A review of variations in process factors and system structure. Renewable and Sustainable Energy Reviews 134:110305. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110305

115. Chong YY, Thangalazhy-Gopakumar S, Ng HK, Lee LY, Gan S (2019) Effect of oxide catalysts on the properties of bio-oil from in-situ catalytic pyrolysis of palm empty fruit bunch fiber. Journal of Environmental Management 247:38–45. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.049

116. Chen X, Chen Y, Yang H, Wang X, Che Q, Chen W, Chen H (2019) Catalytic fast pyrolysis of biomass: Selective deoxygenation to balance the quality and yield of bio-oil. Bioresource Technology 273:153–158. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.008

117. Veses A, Aznar M, López JM, Callén MS, Murillo R, García T (2015) Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials. Fuel 141:17–22. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.044

118. Yorgun S, Şimşek YE (2008) Catalytic pyrolysis of Miscanthus × giganteus over activated alumina. Bioresource Technology 99(17):8095–8100. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.036

119. Chen X, Yang H, Chen Y, Chen W, Lei T, Zhang W, Chen H (2017) Catalytic fast pyrolysis of biomass to produce furfural using heterogeneous catalysts. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 127:292–298. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.07.022

120. Kumar R, Strezov V, Lovell E, Kan T, Weldekidan H, He J, Dastjerdi B, Scott J (2019) Bio-oil upgrading with catalytic pyrolysis of biomass using Copper/zeolite-Nickel/zeolite and Copper-Nickel/zeolite catalysts. Bioresource Technology 279:404–409. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.067

121. Shao S, Liu C, Xiang X, Li X, Zhang H, Xiao R, Cai Y (2021) In situ catalytic fast pyrolysis over CeO_2 catalyst: Impact of biomass source, pyrolysis temperature and metal ion. Renewable Energy 177(C):1372–1381. https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.06.054

122. Yung MM, Stanton AR, Iisa K, French RJ, Orton KA, Magrini KA (2016) Multiscale Evaluation of Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapors on Ni- and Ga-Modified ZSM-5. Energy Fuels 30(11):9471–9479. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01866

123. Maneechakr P, Karnjanakom S (2021) Improving the Bio-Oil Quality via Effective Pyrolysis/Deoxygenation of Palm Kernel Cake over a Metal (Cu, Ni, or Fe)-Doped Carbon Catalyst. ACS Omega 6(30):20006–20014. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02999

124. Gupta S, Lanjewar R, Mondal P (2022) Enhancement of hydrocarbons and phenols in catalytic pyrolysis bio-oil by employing aluminum hydroxide nanoparticle based spent adsorbent derived catalysts. Chemosphere 287(3):132220. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132220

125. Fonseca FG, Soares Dias AP (2021) Almond shells: Catalytic fixed-bed pyrolysis and volatilization kinetics. Renewable Energy 180:1380–1390. https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.08.104

126. Anellotech. http://anellotech.com/ (acceso 2021)

127. Innovative Technology Solutions GTI. https://www.gti.energy (acceso 2021)

128. Ryu HW, Tsang YF, Lee HW, Jae J, Jung S-C, Lam SS, Park ED, Park Y-K (2019) Catalytic co-pyrolysis of cellulose and linear low-density polyethylene over MgO-impregnated catalysts with different acid-base properties. Chemical Engineering Journal 373:375–381. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.049

129. Ahmed MHM, Batalha N, Qiu T, Hasan MM, Atanda L, Amiralian N, Wang L, Peng H, Konarova M (2020) Red-mud based porous nanocatalysts for valorisation of municipal solid waste. Journal of Hazardous Materials 396:122711. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122711

130. ABRI-Tech inc. Sustainable Bioenergy. https://abritechinc.com (acceso 2021)

131. PYREG net zero technology. https://pyreg.com (acceso 2021)132. https://www.biogreen-energy.com/etia-ecotechnologies

133. Veses A, Aznar M, Callén MS, Murillo R, García T (2016) An integrated process for the production of lignocellulosic biomass pyrolysis oils using calcined limestone as a heat carrier with catalytic properties. Fuel 181:430–437. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.006

134. Martínez JD, Veses A, Mastral AM, Murillo R, Navarro MV, Puy N, Artigues A, Bartrolí J, García T (2014) Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel. Fuel Processing Technology 119:263–271. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.015

135. Park JY, Kim J-K, Oh C-H, Park J-W, Kwon EE (2019) Production of bio-oil from fast pyrolysis of biomass using a pilot-scale circulating fluidized bed reactor and its characterization. Journal of Environmental Management 234:138–144. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.104

136. Miranda NT, Dianin LM, Fernandes DS, Filho RM, MacIel MRW (2020) Experimental study on sugarcane bagasse pyrolysis in a thermochemical processes pilot plant. Chemical Engineering Transactions 80:37–42. https://doi.org/10.3303/CET2080007

137. Pfitzer C, Dahmen N, Tröger N, Weirich F, Sauer J, Günther A, Müller-Hagedorn M (2016) Fast Pyrolysis of Wheat Straw in the Bioliq Pilot Plant. Energy Fuels 30(10):8047–8054. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01412

138. Dayton DC, Carpenter JR, Kataria A, Peters JE, Barbee D, Mante OD, Gupta R (2015) Design and operation of a pilot-scale catalytic biomass pyrolysis unit. Green Chemistry 17(9):4680–4689. https://doi.org/10.1039/c5gc01023c

139. Veses A, Aznar M, Martínez I, Martínez JD, López JM, Navarro MV, Callén MS, Murillo R, García T (2014) Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts. Bioresource Technology 162:250–258. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.146

140. Dayton DC, Mante OD, Weiner J (2021) Effect of Temperature on the Pilot-Scale Catalytic Pyrolysis of Loblolly Pine. Energy Fuels 35:13181–13190. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01685

141. Kaza S, Yao L, Perinez B-T, Van Woerden F (2018) what waste 2.0 A global snapshot of solid waste management to 2050. World bank Group books. https://doi.org/10.1596/978-1-4648-1329-0

142. Plastics Europe, EPRO (European Association of Plastics Recycling and recovery organisations) (2020) Plastics the facts 2020: An analysis of european plastics production, demand and waste data. https://www.plasticseurope.org/application/files/8016/1125/2189/AF_Plastics_the_facts-WEB-2020-ING_FINAL.pdf (acceso 2021)

143. Plastics Europe, EPRO (European Association of Plastics Recycling and recovery organisations) (2019) Plastics the facts 2020: An analysis of european plastics production, demand and waste data. https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf. (acceso 2021)

144. Sugumaran V, Prakash S, Arora AK, Kapur GS, Narula AK (2017) Thermal cracking of potato-peel powder-polypropylene biocomposite and characterization of products—Pyrolysed oils and bio-char. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 126:405–414. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.04.014

145. Wasilewski R, Siudyga T (2013) Energy recovery from waste plastics. CHEMIK 67(5):435-445. http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-7e80bdd8-9731-4ee5-b801-d5ce0d67395a/c/5_13__Siudyga_GB.PDF

146. Wong SL, Ngadi N, Abdullah TAT, Inuwa IM (2015) Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 50:1167–1180. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.063

147. Miranda M, Pinto F, Gulyurtlu I (2012) Polymer wastes pyrolysis for liquid fuel production. In: Liquid Fuels: Types, Properties and Production. Recycling: Processes, Cost and Benefits 141–165.

148. Durmuş A, Koç SN, Pozan GS, Kaşgöz A (2005). Thermal.catalytic degradation kinetics of polypropylene over BEA, ZSM-5 and MOR zeolites. Applied Catalysis B: Environmental 61(3-4):316–322. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.06.009

149. Miandad R, Barakat MA, Aburiazaiza AS, Rehan M, Nizami AS (2016) Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. Process Safety and Environmental Protection 102:822–838. https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022

150. Czajczyńska D, Krzyżyńska R, Jouhara H, Spencer N (2017) Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review. Energy 134:1121–1131. https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.042

151. Martínez JD, Puy N, Murillo R, García T, Navarro MV, Mastral AM (2013) Waste tyre pyrolysis - A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 23:179–213. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038

152. Arabiourrutia M, Lopez G, Artetxe M, Alvarez J, Bilbao J, Olazar M (2020) Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 129:109932. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109932

153. Cunliffe AM, Williams PT (1998) Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 44(2):131–152. https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00085-5

154. Dai X, Yin X, Wu C, Zhang W, Chen Y (2001) Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor. Energy 26(4):385–399. https://doi.org/10.1016/S0360-5442(01)00003-2

155. Leung DYC, Yin XL, Zhao ZL, Xu BY, Chen Y (2002) Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product. Fuel Processing Technology 79(2):141–155. https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00109-1

156. López FA, Centeno TA, Alguacil FJ, Lobato B (2011) Distillation of granulated scrap tires in a pilot plant. Journal of Hazardous Materials 190(1-3):285–292. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.039

157. Lopez G, Alvarez J, Amutio M, Mkhize NM, Danon B, van der Gryp P, Görgens JF, Bilbao J, Olazar M (2017) Waste truck-tyre processing by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. Energy Conversion and Management 142:523–532. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.051

158. Luo S, Feng Y (2017) The production of fuel oil and combustible gas by catalytic pyrolysis of waste tire using waste heat of blast-furnace slag. Energy Conversion and Management 136:27–35. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.12.076

159. Mendis ASM, Al-Deen S, Ashraf M (2017) Effect of rubber particles on the flexural behaviour of reinforced crumbed rubber concrete beams. Construction and Building Materials 154:644–657. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.220

160. Yadav JS, Tiwari SK (2019) The impact of end-of-life tires on the mechanical properties of fine-grained soil: A Review. Environ Dev Sustain 21:485–568. https://doi.org/10.1007/s10668-017-0054-2

161. Pasandín AR, Pérez I (2017) Fatigue performance of bituminous mixtures made with recycled concrete aggregates and waste tire rubber. Construction and Building Materials 157:26–33. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.090

162. Saberi.K F, Fakhri M, Azami A (2017) Evaluation of warm mix asphalt mixtures containing reclaimed asphalt pavement and crumb rubber. Journal of Cleaner Production 165:1125–1132. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.079

163. Chatziaras N, Psomopoulos CS, Themelis NJ (2016) Use of waste derived fuels in cement industry: a review. Management of Environmental Quality: An International Journal 27(2):178–193. https://doi.org/10.1108/MEQ-01-2015-0012

164. Richards G, Agranovski IE (2017) Dioxin-like pcb emissions from cement kilns during the use of alternative fuels. Journal of Hazardous Materials 323(B):698–709. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.040

165. Wang L, Chai M, Liu R, Cai J (2018) Synergetic effects during co-pyrolysis of biomass and waste tire: A study on product distribution and reaction kinetics. Bioresource Technology 268:363–370. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.153

166. Wang J, Zhong Z, Ding K, Li M, Hao N, Meng X, Ruan R, Ragauskas AJ (2019) Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste tire using a tandem reactor with cascade bubbling fluidized bed and fixed bed system. Energy Conversion and Management 180:60–71. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.056

167. Alvarez J, Amutio M, Lopez G, Santamaria L, Bilbao J, Olazar M (2019) Improving bio-oil properties through the fast co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and waste tyres. Waste Management 85:385–395. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.003

168. Bičáková O, Straka P (2016) Co-pyrolysis of waste tire/coal mixtures for smokeless fuel, maltenes and hydrogen-rich gas production. Energy Conversion and Management 116:203–213. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.069

169. Navarro MV, López JM, Veses A, Callén MS, García T (2018) Kinetic study for the co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and plastics using the distributed activation energy model. Energy 165(A):731–742. https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.09.133

170. Dong R, Zhao M, Xia W, Yi X, Dai P, Tang N (2018) Chemical and microscopic investigation of co-pyrolysis of crumb tire rubber with waste cooking oil at mild temperature. Waste Management 79:516–525. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.024

171. Fang S, Gu W, Dai M, Xu J, Yu Z, Lin Y, Chen J, Ma X (2018) A study on microwave-assisted fast co-pyrolysis of chlorella and tire in the N2 and CO2 atmospheres. Bioresource Technology 250:821–827. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.080

172. Azizi K, Moshfegh Haghighi A, Keshavarz Moraveji M, Olazar M, Lopez G (2019) Co-pyrolysis of binary and ternary mixtures of microalgae, wood and waste tires through TGA. Renewable Energy 142:264–271. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.116

173. Alsaleh A, Sattler ML (2014) Waste Tire Pyrolysis: Influential Parameters and Product Properties. Curr Sustainable/Renewable Energy Rep 1:129–135. https://doi.org/10.1007/s40518-014-0019-0

174. Shah J, Jan MR, Mabood F (2007) Catalytic conversion of waste tyres into valuable hydrocarbons. Journal of Environmental Polymer Degradation 15(3):207–211. https://doi.org/10.1007/s10924-007-0062-7

175. Shah J, Jan MR, Mabood F (2008) Catalytic Pyrolysis of Waste Tyre Rubber into Hydrocarbons Via Base Catalysts. Iran J Chem Chem Eng 27(2):103-109. https://doi.org/10.30492/IJCCE.2008.7003

176. Kordoghli S, Paraschiv M, Kuncser R, Tazerout M, Zagrouba F (2017) Catalysts' influence on thermochemical decomposition of waste tires. Environ Prog Sustainable Energy 36(5):1560–1567. https://doi.org/10.1002/ep.12605

177. Li W, Huang C, Li D, Huo P, Wang M, Han L, Chen G, Li H, Li X, Wang Y, Wang M (2016) Derived oil production by catalytic pyrolysis of scrap tires. Chinese Journal of Catalysis 37(4):526–532. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60998-6

178. Yuwapornpanit R, Jitkarnka S (2015) Cu-doped catalysts and their impacts on tire-derived oil and sulfur removal. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 111:200–208. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.009

179. Hooshmand Ahoor A, Zandi-Atashbar N (2014) Fuel production based on catalytic pyrolysis of waste tires as an optimized model. Energy Conversion and Management 87:653–669. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.033

180. İlkılıç C, Aydın H (2011) Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine. Fuel Processing Technology 92(5):1129–1135. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.009

181. Miandad R, Barakat MA, Rehan M, Aburiazaiza AS, Gardy J, Nizami AS (2018) Effect of advanced catalysts on tire waste pyrolysis oil. Process Safety and Environmental Protection 116:542–552. https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.024

182. Shadangi KP, Mohanty K (2015) Co-pyrolysis of Karanja and Niger seeds with waste polystyrene to produce liquid fuel. Fuel 153:492–498. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.017

183. Abnisa F, Wan Daud WMA (2015) Optimization of fuel recovery through the stepwise co-pyrolysis of palm shell and scrap tire. Energy Conversion and Management 99:334–345. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.04.030

184. Park K-B, Jeong Y-S, Guzelciftci B, Kim J-S (2020) Two-stage pyrolysis of polystyrene: Pyrolysis oil as a source of fuels or benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes. Applied Energy 259:114240. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114240

185. Gerassimidou S, Velis CA, Williams PT, Komilis D (2020) Characterisation and composition identification of waste-derived fuels obtained from municipal solid waste using thermogravimetry: A review. Waste Management and Research 38(9):942–965. https://doi.org/10.1177/0734242X20941085

186. Wang Q, Ji C, Sun J, Zhu Q, Liu J (2020) Structure and Properties of Polylactic Acid Biocomposite Films Reinforced with Cellulose Nanofibrils. Molecules 25(14):3306. https://doi.org/10.3390/molecules25143306

187. Zheng Y, Tao L, Yang X, Huang Y, Liu C, Zheng Z (2018) Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 133:185–197. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.04.001

188. Hameed Z, Naqvi SR, Naqvi M, Ali I, Taqvi SAA, Gao N, Hussain SA, Hussain S (2020) A Comprehensive Review on Thermal Coconversion of Biomass, Sludge, Coal, and Their Blends Using Thermogravimetric Analysis. Journal of Chemistry 2:1-23. https://doi.org/10.1155/2020/5024369

189. Akancha, Kumari N, Singh RK (2019) Co-pyrolysis of waste polypropylene and rice bran wax– production of biofuel and its characterization. Journal of the Energy Institute 92(4):933–946. https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.07.011

190. Alam M, Bhavanam A, Jana A, Viroja JKS, Peela NR (2020) Co-pyrolysis of bamboo sawdust and plastic: Synergistic effects and kinetics. Renewable Energy 149:1133–1145. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.103

191. Önal E, Uzun BB, Pütün AE (2014) Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene. Energy Conversion and Management 78:704–710. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.11.022

192. Butler E, Devlin G, McDonnell K (2011) Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research. Waste Biomass Valor 2:227–255. https://doi.org/10.1007/s12649-011-9067-5

193. Xue J, Zhuo J, Liu M, Chi Y, Zhang D, Yao Q (2017) Synergetic Effect of Co-pyrolysis of Cellulose and Polypropylene over an All-Silica Mesoporous Catalyst MCM-41 Using Thermogravimetry–Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Pyrolysis–Gas Chromatography–Mass Spectrometry. Energy Fuels 31(9):9576–9584. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01651

194. Van Daele T, Fernandes del Pozo D, Van Hauwermeiren D, Gernaey KV, Wohlgemuth R, Nopens I (2016) A generic model-based methodology for quantification of mass transfer limitations in microreactors. Chemical Engineering Journal 300:193–208. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.117

195. Brebu M, Ucar S, Vasile C, Yanik J (2010) Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers. Fuel 89(8):1911–1918. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.029

196. Suriapparao DV, Boruah B, Raja D, Vinu R (2018) Microwave assisted co-pyrolysis of biomasses with polypropylene and polystyrene for high quality bio-oil production. Fuel Processing Technology 175:64–75. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.02.019

197. Abnisa F, Wan Daud WMA, Sahu JN (2014) Pyrolysis of mixtures of palm shell and polystyrene: An optional method to produce a high-grade of pyrolysis oil. Environmental Progress and Sustainable Energy 33(3):1026–1033. https://doi.org/10.1002/ep.11850

198. Stančin H, Šafář M, Růžičková J, Mikulčić H, Raclavská H, Wang X, Duić N (2021) Co-pyrolysis and synergistic effect analysis of biomass sawdust and polystyrene mixtures for production of high-quality bio-oils. Process Safety and Environmental Protection 145:1–11. https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.023

199. Johansson A-C, Sandström L, Öhrman OGW, Jilvero H (2018) Co-pyrolysis of woody biomass and plastic waste in both analytical and pilot scale. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 134:102–113. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.05.015

200. Maninderjit Singh, Shakirudeen A. Salaudeen, Brandon H. Gilroyed, Sultan M. Al-Salem, (2021) A review on co-pyrolysis of biomass with plastics and tires: recent progress, catalyst development, and scaling up potential. Biomass Conversion and Biorefinery. https://doi.org/10.1007/s13399-021-01818-x

201. Ahmed N, Zeeshan M, Iqbal N, Farooq MZ, Shah SA (2018) Investigation on bio-oil yield and quality with scrap tire addition in sugarcane bagasse pyrolysis. Journal of Cleaner Production 196:927–934. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.142

202. Al-Maari MA, Ahmad MA, Taufik Mohd Din A, Hassan H, Murabak Alsobaai A (2021) Co-pyrolysis of oil palm empty fruit bunch and oil palm frond with low-density polyethylene and polypropylene for bio-oil production. Arabian Journal Chemistry 14(8):103282. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103282

203. Mishra RK, Mohanty K (2020) Co-pyrolysis of waste biomass and waste plastics (polystyrene and waste nitrile gloves) into renewable fuel and value-added chemicals. Carbon Resources Conversion 3:145–155. https://doi.org/10.1016/j.crcon.2020.11.001

204. Bhattacharya P, Steele PH, Hassan EBM, Mitchell B, Ingram L, Pittman Jr. CU (2009) Wood/plastic copyrolysis in an auger reactor: Chemical and physical analysis of the products. Fuel 88(7):1251–1260. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.009

205. Cornelissen T, Yperman J, Reggers G, Schreurs S, Carleer R (2008) Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: Influence on bio-oil yield and heating value. Fuel 87(7):1031–1041. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.07.019

206. Jeon M-J, Choi SJ, Yoo K-S, Ryu C, Park SH, Lee JM, Jeon J-K, Park Y-K, Kim S (2011) Copyrolysis of block polypropylene with waste wood chip. Korean J Chem Eng 28:497–501. https://doi.org/10.1007/s11814-010-0497-8

207. Xue Y, Zhou S, Brown RC, Kelkar A, Bai X (2015) Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor. Fuel 156:40-46. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.033

208. Jeong J, Lee HW, Jang SH, Ryu S, Kim Y-M, Park R-S, Jung S-C, Jeon J-K, Park Y-K (2019) In-situ catalytic fast pyrolysis of pinecone over HY catalysts. Catalysts 9(2):1034. https://doi.org/10.3390/catal9121034

209. Marcilla A, Gómez-Siurana A, Quesada JCG, Berenguer D (2007) Characterization of high-impact polystyrene by catalytic pyrolysis over Al-MCM-41: Study of the influence of the contact between polymer and catalyst. Polymer Degradation and Stability 92(10):1867–1872. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.06.016

210. Kim Y-M, Jae J, Kim B-S, Hong Y, Jung S-C, Park Y-K (2017) Catalytic co-pyrolysis of torrefied yellow poplar and high-density polyethylene using microporous HZSM-5 and mesoporous Al-MCM-41 catalysts. Energy Conversion and Management 149:966–973. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.033

211. Zhang X, Lei H, Zhu L, Zhu X, Qian M, Yadavalli G, Wu J, Chen S (2016) Thermal behavior and kinetic study for catalytic co-pyrolysis of biomass with plastics. Bioresour Technol 220:233–238. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.068

212. Wang Z, Burra KG, Lei T, Gupta AK (2021) Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-A review. Progress in Energy and Combustion Science 84:100899. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100899

213. Lin X, Kong L, Ren X, Zhang D, Cai H, Lei H (2021) Catalytic co-pyrolysis of torrefied poplar wood and high-density polyethylene over hierarchical HZSM-5 for mono-aromatics production. Renewable Energy 164:87–95. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.071

214. Lin X, Zhang D, Ren X, Zhang Q, Cai H, Yi W, Lei H (2020) Catalytic co-pyrolysis of waste corn stover and high-density polyethylene for hydrocarbon production: The coupling effect of potassium and HZSM-5 zeolite. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 150:104895. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104895

215. Cao Q, Jin L, Bao W, Lv Y (2009) Investigations into the characteristics of oils produced from co-pyrolysis of biomass and tire. Fuel Processing Technology 90(3):337–342. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.10.005

216. Zhang H, Xiao R, Nie J, Jin B, Shao S, Xiao G (2015) Catalytic pyrolysis of black-liquor lignin by co-feeding with different plastics in a fluidized bed reactor. Bioresource Technology 192:68–74. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.040

217. Praveen Kumar K, Srinivas S (2020) Catalytic Co-pyrolysis of Biomass and Plastics (Polypropylene and Polystyrene) Using Spent FCC Catalyst. Energy Fuels 34(1):460–473. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03135

218. Chattopadhyay J, Pathak TS, Srivastava R, Singh AC (2016) Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis. Energy 103:513–521. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.015

219. Yuan R, Shen Y (2019) Catalytic pyrolysis of biomass-plastic wastes in the presence of MgO and MgCO3 for hydrocarbon-rich oils production. Bioresource Technology 293:122076. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122076

220. Muneer B, Zeeshan M, Qaisar S, Razzaq M, Iftikhar H (2019) Influence of in-situ and ex-situ HZSM-5 catalyst on co-pyrolysis of corn stalk and polystyrene with a focus on liquid yield and quality. Journal of Cleaner Production 237:117762. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117762

221. Hassan EB, Elsayed I, Eseyin A (2016) Production high yields of aromatic hydrocarbons through catalytic fast pyrolysis of torrefied wood and polystyrene. Fuel 174:317–324. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.031

222. Li Z, Zhong Z, Zhang B, Wang W, Seufitelli GVS, Resende FLP (2020) Catalytic fast co-pyrolysis of waste greenhouse plastic films and rice husk using hierarchical micro-mesoporous composite molecular sieve. Waste Management 102:561–568. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.012

223. Sarker M, Liu R, Rahman MdM, Li C, Chai M, Nishu, He Y (2020) Impact of acid-modified ZSM-5 on hydrocarbon yield of catalytic co-pyrolysis of poplar wood sawdust and high-density polyethylene by Py-GC/MS analysis. Journal of the Energy Institute 93(6):2435–2443. https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.08.001

224. Zhao Y, Yang X, Fu Z, Li R, Wu Y (2020) Synergistic effect of catalytic co-pyrolysis of cellulose and polyethylene over HZSM-5. J Therm Anal Calorim 140:363–371. https://doi.org/10.1007/s10973-019-08633-7

225. Lee HW, Kim Y-M, Jae J, Jeon J-K, Jung S-C, Kim SC, Park Y-K (2016) Production of aromatic hydrocarbons via catalytic co-pyrolysis of torrefied cellulose and polypropylene. Energy Conversion and Management 129:81–88. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.10.001

226. Shi Y, Liu C, Zhuo J, Yao Q (2020) Investigation of a Ni-Modified MCM-41 Catalyst for the Reduction of Oxygenates and Carbon Deposits during the Co-Pyrolysis of Cellulose and Polypropylene. ACS Omega 5(32):20299–20310. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02205

227. Rocha MV, Vinuesa AJ, Pierella LB, Renzini MS (2020) Enhancement of bio-oil obtained from co-pyrolysis of lignocellulose biomass and LDPE by using a natural zeolite. Thermal Science and Engineering Progress 19(15):100654. https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100654

228. Puértolas B, Veses A, Callén MS, Mitchell S, García T, Pérez-Ramírez J (2015) Porosity-Acidity Interplay in Hierarchical ZSM-5 Zeolites for Pyrolysis Oil Valorization to Aromatics. ChemSusChem 8(19):3283–3293. https://doi.org/10.1002/cssc.201500685

229. Emeis CA (1993) Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. Journal of Catalysis 141(2):347–354. https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145

230. Chen X, Li S, Liu Z, Chen Y, Yang H, Wang X, Che Q, Chen W, Chen H (2019) Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO. Bioresource Technology 287:121493. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121493

231. Wang Q, Zhang X, Sun S, Wang Z, Cui D (2020) Effect of CaO on Pyrolysis Products and Reaction Mechanisms of a Corn Stover. ACS Omega 5(18):10276-10287. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03945

232. Sanahuja-Parejo O, Veses A, Navarro MV, López JM, Murillo R, Callén MS, García T (2018) Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres for the production of drop-in biofuels. Energy Conversion and Management 171:1202–1212. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.053

233. Veses A, Sanahuja-Parejo O, Navarro MV, López JM, Murillo R, Callén MS, García T (2020) From laboratory scale to pilot plant: Evaluation of the catalytic co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene wastes with CaO. Catalysis Today. 379:87-95. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.054

234. Sanahuja-Parejo O, Veses A, López JM, Murillo R, Callén MS, García T (2019) Ca-based catalysts for the production of high-quality bio-oils from the catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres. Catalysts 9(12):992. https://doi.org/10.3390/catal9120992

235. International Zeolite association. http://www.iza-online.org (acceso 2021)

ANEXOS

9 ANEXO I: ESTUCTURAS ZEOLÍTICAS Y SU PROPIEDAD DE INTERCAMBIO.

En la estructura de la zeolita el Al3+ sustituye al Si4+ en el centro de los tetraedros estructurales, y los cationes de intercambio se sitúan equilibrando las cargas eléctricas en diferentes posiciones, de modo que otros cationes podrían ocupar las cavidades estructurales o posiciones de intercambio. El agua también se encuentra en estas cavidades, que cuando se alinean se convierten en canales, y son la razón por la que las zeolitas tienden a hidratarse a bajas temperaturas. El agua constituye entre 10-20 % en peso de la zeolita, pudiendo ser extraída por calentamiento a temperaturas menores de 400 °C sin que afecte a la estructura [75]. Con este calentamiento los canales quedan vacíos y son capaces de adsorber cationes que pasan a ocupar posiciones internas próximas a los tetraedros estructurales. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande con relación a su superficie externa [75].

Las estructuras cristalinas de las zeolitas se clasifican normalmente en unidades de construcción primarias (UCP, son los tetraedros de silicio y aluminio) y unidades de construcción secundarias (UCS). Las UCP se combinan compartiendo oxígenos con tetraedros adyacentes para formar una disposición espacial de formas geométricas simples las UCS. Las UCS presentan una gran variedad de formas (anillos simples o dobles, poliedros o incluso unidades más complejas) que se unen de diversas maneras para producir un sistema único de canales. Esta disposición especial de las UCS contribuye a la estructura cristalina, de ahí la alta diversidad en el tipo y la morfología de diferentes estructuras zeolíticas [75] y por tanto, a los diferentes tamaños de poro presentes en ellas. Estos poros normalmente tienen un tamaño inferior a 2 nm, por lo que las zeolitas pertenecen a un grupo de materiales microporosos. Según la definición de la IUPAC los materiales microporosos son aquellos que tienen tamaños de poros < 2 nm. Los materiales con tamaños de poro entre 2-50 nm se clasifican como mesoporosos, mientras que los que tienen diámetros de poro > 50 nm pertenecen a la categoría de materiales macroporosos [75].

Como puede observarse en la **figura 21** las diferentes formas de unión de los tetraedros dan lugar a diferentes estructuras porosas a partir de las cuales se pueden clasificar las zeolitas [235].

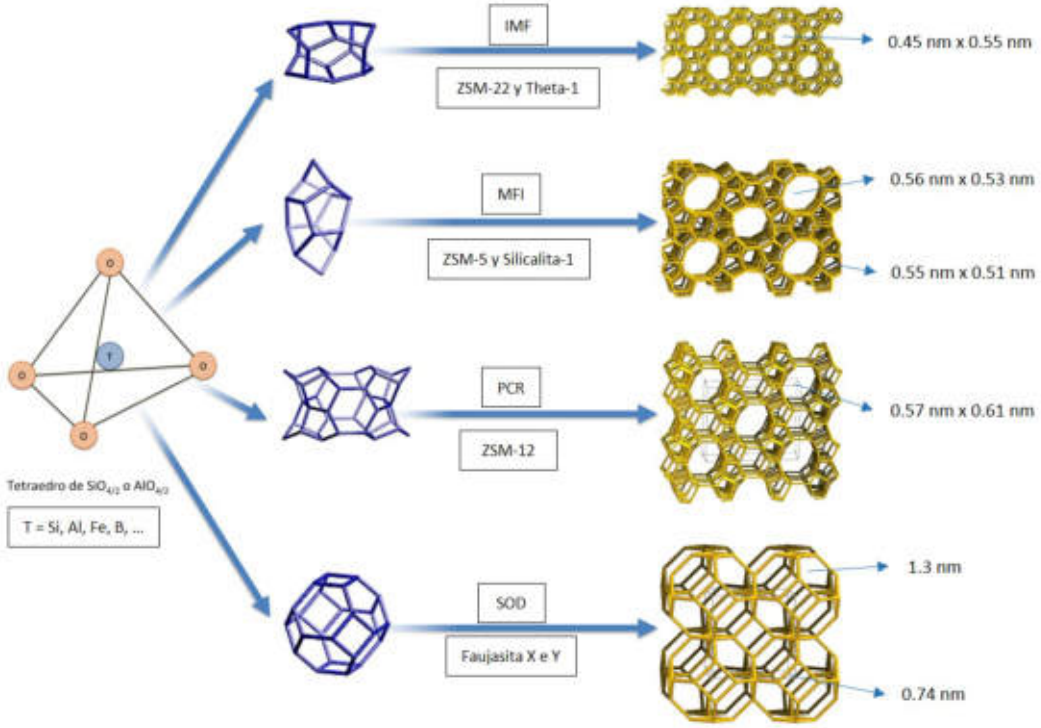

Fig.21. Esquema de construcción de diferentes estructuras zeolíticas a partir del tetraedro básico.

La tendencia a la microporosidad y las características estructurales de estos materiales permite la transferencia de materia que está condicionada por el diámetro de los poros, por lo que sólo podrán entrar o salir del cristal aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra [75, 235].

El intercambio catiónico es una de las propiedades principales de las zeolitas: los cationes de intercambio están débilmente unidos a la estructura tetraédrica, y pueden eliminarse fácilmente con un lavado con una solución catiónica más fuerte. La capacidad de intercambio es función del grado de sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en la estructura, es decir, cuanto mayor es el grado de sustitución, mayor es el número de cargas negativas a neutralizar, y por tanto más cationes alcalinos o alcalinotérreos serán necesarios para neutralizar la carga total. También influye en el intercambio la posición de los cationes estructurales y el tamaño de estos (los grandes pueden no pasar por los canales y no producirse el intercambio). Este intercambio depende de diferentes factores: naturaleza

de los cationes en solución, temperatura, concentración de los cationes en solución, aniones asociados con los cationes en solución, solvente – agua, solvente orgánico, estructura de la zeolita – topología de la red y densidad de la carga de red [75].