



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y
Geográfica
Unidad de Posgrado

**Aplicación de la pirólisis catalítica del bagazo de caña
de azúcar y racimos de frutos vacíos de la palma
africana en la calidad del biopetróleo**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Doctor en Ciencias
Ambientales

AUTOR

Victor Hugo PRETELL HUAMÁN

ASESOR

Dr. Raymundo ERAZO ERAZO

Lima, Perú

2024



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Pretell, V. (2024). *Aplicación de la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y racimos de frutos vacíos de la palma africana en la calidad del biopetróleo*. [Tesis de doctorado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Victor Hugo Pretell Huamán
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	08989157
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-3564-5381
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Raymundo Erazo Erazo
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	08439329
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0003-1480-7641
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Rolando Reátegui Lozano
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	06418510
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Verónica Tello Mendivil
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	08449536
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Giuliana Patricia Becerra Celis
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	40745335
Datos de investigación	

Línea de investigación	C.0.1.2. Nuevos Combustibles
Grupo de investigación	No aplica.
Agencia de financiamiento	Sin financiamiento.
Ubicación geográfica de la investigación	Edificio: Pabellón D3 - Universidad Nacional de Ingeniería País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Rímac Avenida: Túpac Amaru 210 Latitud: -12.022635 Longitud: -77.048138
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2018 - 2022
URL de disciplinas OCDE	Otras ingenierías y tecnologías: https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.11.02 Ingeniería del Petróleo, Energía, Combustibles: https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.07.03 Ciencias del medio ambiente: https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.05.08



ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

SUSTENTACIÓN PÚBLICA

En la Universidad Nacional Mayor de San Marcos - Lima, a los dieciséis días del mes de abril del año dos mil veinticuatro, siendo las diez horas, se reúnen los suscritos Miembros del Jurado Examinador de Tesis, nombrado mediante Dictamen N° 000152-2024-UPG-VDIP-FIGMMG/UNMSM del 05 de abril del 2024, con la finalidad de evaluar la sustentación oral de la siguiente tesis:

TÍTULO

«APLICACIÓN DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR Y RACIMOS DE FRUTOS VACÍOS DE LA PALMA AFRICANA EN LA CALIDAD DEL BIOPETRÓLEO»

Presentado por el Mg. **VICTOR HUGO PRETELL HUAMÁN**, para optar el **GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR** en **CIENCIAS AMBIENTALES**.

El Secretario del Jurado Examinador de la Tesis, analiza el expediente N° 06736/FIGMMG/2014 de fecha 18 de setiembre del 2014, en el marco legal y Estatutario de la Ley Universitaria, acreditando que tiene todos los documentos y que cumplió con las etapas del trámite según el «Reglamento General de Estudios de Posgrado», aprobado con Resolución Rectoral N° 04790-R-18 del 08 de agosto del 2018.

Luego de la Sustentación, se procede con la calificación de la Tesis, de acuerdo al procedimiento respectivo y se registra en el acta correspondiente de conformidad al Art. 72 del precitado Reglamento, correspondiéndole al graduando la siguiente calificación:

Muy bueno (17)

Habiendo sido aprobada la sustentación de la Tesis, el Presidente recomienda a la Facultad se le otorgue el **GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR** en **CIENCIAS AMBIENTALES** al Mg. **VICTOR HUGO PRETELL HUAMÁN**.

Siendo las 11:00 horas, se dio por concluido al acto académico.

DR. ROLANDO REÁTEGUI LOZANO
Presidente

DRA. GIULIANA PATRICIA BECERRA CELIS
Miembro

DRA. VERÓNICA TELLO MENDIVIL
secretario

DR. RAYMUNDO ERAZO ERAZO
Asesor



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Universidad del Perú. Decana de América
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA, METALÚRGICA Y GEOGRÁFICA
UNIDAD DE POSGRADO

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo Dr. Raymundo Erazo Erazo en mi condición de asesor acreditado con el Número de Dictamen N° 454/UPG-FIGMMG/2015 de la tesis, cuyo título es «**APLICACIÓN DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR Y RACIMOS DE FRUTOS VACÍOS DE LA PALMA AFRICANA EN LA CALIDAD DEL BIOPETRÓLEO**» presentado por el Magister Víctor Hugo Pretell Huamán para optar el Grado Académico de Doctor en Ciencias Ambientales. **CERTIFICO** que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de investigación y producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante el software de similitud textual, el documento evaluado cuenta con el porcentaje de 19 % de similitud, nivel **PERMITIDO** para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional.**

Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del grado correspondiente.

Firma del Asesor:
DNI: 08439329
Nombres y apellidos del asesor:
Raymundo Erazo Erazo



DEDICATORIA

A mis padres Mercedes y Aroldo, gracias por todo. Ahora, en el ocaso de la vida, entiendo más su tremendo esfuerzo por criar a sus hijos, he sido bendecido al tener padres como ustedes y aunque ya no estén aquí, seguirán siempre en mi corazón, no los olvidaré jamás. ¡Hemos llegado, mamá, hemos llegado!

"Si el hombre tiene una idea de Dios, Dios debe existir formalmente."

Baruch Spinoza

"Cada uno es tal como Dios le hizo, y aún peor muchas veces."

Miguel de Cervantes

"Todo tiene su tiempo, y todo lo que se quiere debajo del cielo tiene su hora."

Eclesiastés 3

AGRADECIMIENTO

A todos aquellos que colaboraron para que la presente investigación llegue a su culminación, gracias por todo.

ÍNDICE

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTO	iii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE CUADROS	xii
RESUMEN	xiv
ABSTRACT	xvi
RESUMO	xviii
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Situación problemática	1
1.2 Formulación del problema	5
1.2.1 Problema general	5
1.2.2 Problemas específicos	5
1.3 Justificación teórica	6
1.4 Justificación práctica	6
1.5 Objetivos	6
1.5.1 Objetivo general	6
1.5.2 Objetivos específicos	7
CAPÍTULO 2	8
MARCO TEÓRICO	8
2.1 Marco epistemológico de la investigación	8
2.2 Antecedentes de la investigación	9
2.3 Biomasa	16
2.3.1 Introducción	16
2.3.2 Biomasa en el Perú	19
2.3.3 Bagazo de caña de azúcar	20
2.3.4 Racimos de frutos vacíos de la palma aceitera	21
2.3.5 Estructura, composición y propiedades de la biomasa	21
2.3.6 Caracterización de la biomasa para uso energético	25

2.4	Pirólisis.....	26
2.4.1	Definición.....	27
2.4.2	Mecanismo de la pirólisis de la biomasa	29
2.4.3	Procesos de transferencia de calor en la pirólisis.....	35
2.4.4	Tipos de pirólisis.....	40
2.4.5	Pirólisis convencional	40
2.4.6	Pirólisis rápida	41
2.4.7	Pirólisis ultrarrápida	42
2.4.8	Productos de la pirólisis de la biomasa.....	43
2.4.9	Gas	44
2.4.10	Carbón.....	44
2.4.11	Variables de proceso	45
2.5	Pirólisis catalítica.....	50
2.5.1	Aspectos generales	50
2.5.2	Tipos de pirólisis catalítica	51
2.5.3	Zeolitas	53
2.5.4	Catalizador de craqueo catalítico fluidizado	57
2.6	Cinética de la descomposición térmica de la biomasa	61
2.6.1	Introducción	61
2.6.2	Modelos cinéticos isoconversionales.....	63
2.6.2.1	Método de Friedman	64
2.6.2.2	Método de Ozawa-Flynn-Wall	64
2.7	Marco conceptual y glosario.....	65
CAPÍTULO 3.....		73
METODOLOGÍA		73
3.1	Muestras de biomasa	73
3.1.1	Caracterización de las muestras de biomasa.....	74
3.2	Catalizadores	80
3.3	Reactivos	81
3.4	Equipo experimental.....	81
3.4.1	Reactor	82
3.4.2	Sistema de calentamiento	83
3.4.3	Sistema de condensación.....	83
3.4.4	Sistema de acarreo de los gases de pirólisis.....	84
3.4.5	Tratamiento de gases generados	84
3.5	Equipos auxiliares	85
3.6	Métodos	85

3.6.1	Análisis termogravimétrico no isotérmico	87
3.6.2	Análisis cinético	87
3.6.3	Procedimiento experimental de la pirólisis catalítica.....	87
3.7	Evaluación de los parámetros de la pirólisis	90
3.7.1	Efecto del tamaño de la partícula	90
3.7.2	Efecto del tipo de catalizador.....	91
3.7.3	Efecto de la presión de vacío	91
3.7.4	Efecto de la temperatura y la relación catalizador/biomasa..	91
3.8	Caracterización del biopetróleo	92
3.8.1	Contenido de agua (ASTM D95).....	93
3.8.2	Poder calorífico (ASTM D5865)	93
3.8.3	Viscosidad (ASTM D445)	94
3.8.4	Densidad (ASTM D5002).....	94
3.8.5	Análisis FTIR	94
3.8.6	Análisis CG-MS	95
3.9	Caracterización del biochar	96
CAPÍTULO 4.....		97
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		97
4.1	Introducción.....	97
4.2	Caracterización de la biomasa y catalizadores	97
4.2.1	Caracterización de las muestras de biomasa	97
4.2.2	Caracterización de los catalizadores	108
4.3	Resultados del análisis termogravimétrico	109
4.3.1	Análisis termogravimétrico no isotérmico	109
4.3.2	Análisis cinético	112
4.4	Evaluación de los parámetros de la pirólisis catalítica	118
4.4.1	Efecto del tamaño de la partícula	118
4.4.2	Efecto del tipo de catalizador.....	120
4.4.3	Efecto de la presión de vacío	120
4.4.4	Efecto de la temperatura y la relación catalizador/biomasa	121
	4.4.4.1 Efecto de la temperatura y del catalizador/biomasa. Pirólisis BCA.	122
	4.4.4.2 Efecto de la temperatura y del catalizador/biomasa. Pirólisis RFV.....	127
4.5	Resultados sobre los productos de la pirólisis	134
4.5.1	Caracterización del biopetróleo obtenido en la pirólisis del BCA....	134

4.5.2 Caracterización del biopetróleo obtenido en la pirólisis de los RFV...	139
4.5.3 Caracterización del biochar	145
4.5.3.1 Biochar obtenido de la pirólisis del BCA	145
4.5.3.2 Biochar obtenido de la pirólisis de los RFV.....	148
CONCLUSIONES	151
5.1 Conclusión general.....	151
5.2 Sobre el efecto del tamaño de la partícula de la biomasa.....	152
5.3 Sobre el tipo de catalizador en la pirólisis catalítica	152
5.4 Sobre la presión de operación de la pirólisis catalítica.....	153
5.5 Sobre el efecto de la temperatura y la relación catalizador/biomasa.....	153
RECOMENDACIONES.....	155
6.1 Sobre el proceso experimental.....	155
6.2 Sobre los productos obtenidos.....	155
6.3 Sobre el catalizador.....	155
6.4 Sobre la obtención de moléculas de alto valor agregado.....	156
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	157
ANEXOS.....	176
ANEXO A: Artículo 1	177
ANEXO B: Artículo 2.....	188
ANEXO C: Resultados análisis CG-MS	198
ANEXO D: Procedimiento para el análisis cinético isoconversional	208
ANEXO E: Evaluación de los efectos de la temperatura y la relación Catalizador/Biomasa versus rendimiento de biopetróleo	217

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1</i>	Procesos de conversión de la biomasa.....	18
<i>Figura 2</i>	Componentes de la biomasa vegetal.....	22
<i>Figura 3</i>	Estructura de la celulosa.....	22
<i>Figura 4</i>	Esquema del xilano, estructura parcial de la madera dura.	23
<i>Figura 5</i>	Monómeros típicos en la lignina.....	24
<i>Figura 6</i>	Pirólisis de una partícula de biomasa.....	28
<i>Figura 7</i>	Productos de la pirólisis de la biomasa.....	29
<i>Figura 8</i>	Mecanismo del proceso de pirólisis.	31
<i>Figura 9</i>	Mecanismo Waterloo para la descomposición primaria de la celulosa.....	34
<i>Figura 10</i>	Productos de la pirólisis.	44
<i>Figura 11</i>	Tipos de pirólisis catalítica.	52
<i>Figura 12</i>	Las estructuras de a) Zeolita A (LTA), b) ZSM-5 (MFI), c) Faujasita (FAU). Vértices representan átomos T (Si o Al); líneas entre los vértices son los puentes de oxígeno.....	55
<i>Figura 13</i>	Ruta de la reacción catalítica para la conversión de los vapores pirolíticos con HZSM-5 como catalizador.....	57
<i>Figura 14</i>	Esquema de la composición del catalizador de FCC. (ORPIC, 2013).....	59
<i>Figura 15</i>	Métodos usuales para determinar la cinética de la pirólisis de la biomasa.....	62
<i>Figura 16</i>	Tratamiento de los Racimos de Frutos Vacíos	73
<i>Figura 17</i>	Tratamiento del Bagazo de caña de azúcar.....	74
<i>Figura 18</i>	Diagrama de flujo de la caracterización de la biomasa	79
<i>Figura 19</i>	Catalizadores usados en este estudio: a) catalizador de equilibrio de FCC, b) Zeolita ZSM-5 (G360) gránulo, c) Zeolita ZSM-5 gránulo, d) Zeolita Y (Y-RE16) polvo, e) Zeolita ZSM-5 (P-360) polvo	81

<i>Figura 20</i> Equipo experimental para la pirólisis catalítica: 1) Sistema de control PID, 2) Horno, 3) Reactor de pirólisis, 4) Termocuplas (Horno y Reactor), 5) Sistema de condensación, 6) Salida de gases de pirólisis, 7) Control de vacío, 8) Bomba de vacío	82
<i>Figura 21</i> Reactor de pirólisis y accesorios: 1) Brida inferior, 2) Empaque de alta temperatura, 3) Brida superior, 4) Salida de los gases de pirólisis, 5) Termopozo.....	83
<i>Figura 22</i> Sistema de condensación de los gases de pirólisis	84
<i>Figura 23</i> Sistema de tratamiento de gases generados	85
<i>Figura 24</i> Fase 1 del procedimiento experimental	86
<i>Figura 25</i> Esquema del ensamble de los equipos para el experimento de pirólisis: 1) Controlador PID de temperatura, 2) Termocupla, 3) Reactor tubular, 4) Horno eléctrico, 5) Válvula, 6) Sistema de condensación, 7) Sistema de condensación, 8) Bomba de vacío, 9) Sistema de tratamiento de gases, 10) Venteo de gases tratados	89
<i>Figura 26</i> Curva termogravimétrica (TG) y Derivada de la curva termogravimétrica (DTG) del Bagazo de Caña de Azúcar (velocidad de calentamiento 10 °C/min, flujo de N ₂ de 60 cm ³ /min).....	104
<i>Figura 27</i> Curva termogravimétrica (TG) y Derivada de la curva termogravimétrica (DTG) de los Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera (velocidad de calentamiento 10 °C/min, flujo de N ₂ de 60 cm ³ /min).....	105
<i>Figura 28</i> Curvas TG a diferentes velocidades de calentamiento para el Bagazo de Caña de Azúcar	106
<i>Figura 29</i> Curvas TG a diferentes velocidades de calentamiento para los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera	107
<i>Figura 30</i> Espectros FTIR de los Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera (RFV) y Bagazo de Caña de Azúcar (BCA)	108
<i>Figura 31</i> Curvas TGA a diferentes velocidades de calentamiento para: a) Bagazo, b) Z2, c) Z3, d) Z4, e) Z5 y f) Z6	110
<i>Figura 32</i> Curvas TGA a diferentes velocidades de calentamiento para: a) RFV, b) Z2, c) Z3, d) Z4, e) Z5 y f) Z6	111
<i>Figura 33</i> Energía de activación promedio de la biomasa BCA con y sin catalizador, calculada según OFW y Friedman	114

<i>Figura 34</i> Energía de activación promedio de la biomasa RFV con y sin catalizador, calculada según OFW y Friedman	116
<i>Figura 35</i> Efecto de variar el tamaño de partícula en la pirólisis del Bagazo de Caña de Azúcar – Análisis termogravimétrico	118
<i>Figura 36</i> Efecto de variar el tamaño de partícula en la pirólisis de los Racimos de Frutos Vacíos – Análisis termogravimétrico	119
<i>Figura 37</i> Rendimientos de productos líquidos (biopetróleo) a partir de la pirólisis del BCA.....	123
<i>Figura 38</i> Rendimientos de productos sólidos (biochar) a partir de la pirólisis del BCA.....	123
<i>Figura 39</i> Regresión múltiple para rendimientos líquidos de biopetróleo a partir de la pirólisis del BCA – Predicción y optimización.....	126
<i>Figura 40</i> Regresión múltiple para rendimientos líquidos de biopetróleo a partir de la pirólisis del BCA – Construcción del modelo.....	126
<i>Figura 41</i> Regresión múltiple para rendimientos líquidos de biopetróleo a partir de la pirólisis del BCA – Resumen.....	127
<i>Figura 42</i> Rendimientos de productos líquidos (biopetróleo) a partir de la pirólisis de los RFV	130
<i>Figura 43</i> Rendimientos de productos sólidos (biochar) a partir de la pirólisis de los RFV.....	130
<i>Figura 44</i> Regresión múltiple para rendimientos líquidos de biopetróleo a partir de la pirólisis de los RFV – Predicción y optimización	132
<i>Figura 45</i> Regresión múltiple para rendimientos líquidos de biopetróleo a partir de la pirólisis de los RFV de Palma Aceitera – Construcción del modelo.....	132
<i>Figura 46</i> Regresión múltiple para rendimientos líquidos de biopetróleo a partir de la pirólisis de los RFV de Palma Aceitera – Resumen.....	133
<i>Figura 47</i> Espectros infrarrojo del biopetróleo obtenido en la pirólisis del BCA con y sin catalizador	136
<i>Figura 48</i> Espectros CG-MS del extracto orgánico del biopetróleo obtenido en la pirólisis del BCA con 20% de catalizador y a 400 °C	138
<i>Figura 49</i> Espectros infrarrojo del biopetróleo obtenido en la pirólisis del RFV con y sin catalizador	141

<i>Figura 50</i> Espectros CG-MS del extracto orgánico del biopetróleo obtenido en la pirólisis del RFV con 10% de catalizador y a 600 °C	144
<i>Figura 51</i> Espectros infrarrojo del biochar obtenido en la pirólisis del BCA con y sin catalizador	146
<i>Figura 52</i> Curvas termogravimétricas del biochar obtenido en la pirólisis del BCA con y sin catalizador (velocidad calentamiento 20 °C/min, flujo N ₂ 50 mL/min).....	147
<i>Figura 53</i> Espectros infrarrojo del biochar obtenido en la pirólisis del RFV con y sin catalizador	149
<i>Figura 54</i> Curvas termogravimétricas del biochar obtenido en la pirólisis del RFV con y sin catalizador (velocidad calentamiento 20 °C/min, flujo N ₂ 50 mL/min).....	150

LISTA DE CUADROS

<i>Cuadro 1</i>	Clasificación de las fuentes de la biomasa residual.....	17
<i>Cuadro 2</i>	Biomasa residual disponible	19
<i>Cuadro 3</i>	Comparación de datos cinéticos de la literatura	30
<i>Cuadro 4</i>	Reacciones exotérmicas de pirólisis de la celulosa	38
<i>Cuadro 5</i>	Tipos de pirólisis según las condiciones operativas	40
<i>Cuadro 6</i>	Distribución de productos según tipo de pirólisis	43
<i>Cuadro 7</i>	Análisis próximo y elemental del carbón (% p/p)	45
<i>Cuadro 8</i>	Catalizadores empleados en el análisis cinético.....	80
<i>Cuadro 9</i>	Matriz experimental	86
<i>Cuadro 10</i>	Tamaños de partícula de la biomasa	91
<i>Cuadro 11</i>	Diseño experimental pirólisis de la biomasa	92
<i>Cuadro 12</i>	Análisis elemental, Próximo y Poder Calorífico	98
<i>Cuadro 13</i>	Análisis elemental – Valores referenciales	99
<i>Cuadro 14</i>	Análisis próximo y Poder calorífico – Valores referenciales..	100
<i>Cuadro 15</i>	Análisis químico y pH.....	102
<i>Cuadro 16</i>	Análisis químico – Valores referenciales	102
<i>Cuadro 17</i>	Propiedades de los catalizadores zeolíticos	109
<i>Cuadro 18</i>	Codificación de las muestras Biomasa: Catalizador	109
<i>Cuadro 19</i>	Energía de activación para el BCA – Método de OFW	113
<i>Cuadro 20</i>	Energía de activación para el BCA – Método de Friedman ..	113
<i>Cuadro 21</i>	Energía de activación para los RFV – Método de OFW	115
<i>Cuadro 22</i>	Energía de activación para los RFV – Método de Friedman.	116
<i>Cuadro 23</i>	Energía de activación de catalizadores evaluados	120
<i>Cuadro 24</i>	Efecto de la presión de vacío en los rendimientos.....	121
<i>Cuadro 25</i>	Rendimientos de productos en la pirólisis del Bagazo de Caña de Azúcar.....	122
<i>Cuadro 26</i>	Comparación de rendimientos de productos en la pirólisis del Bagazo de Caña de Azúcar vs. referencias	124

<i>Cuadro 27</i>	Rendimientos de productos en la pirólisis de los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera.....	128
<i>Cuadro 28</i>	Comparación de rendimientos de productos en la pirólisis del Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera vs. referencias	129
<i>Cuadro 29</i>	Caracterización del biopetróleo obtenido en la pirólisis del Bagazo de Caña de Azúcar	134
<i>Cuadro 30</i>	Caracterización del biopetróleo obtenido en la pirólisis del Bagazo de Caña de Azúcar tomado de referencias bibliográficas.....	135
<i>Cuadro 31</i>	Resultados del análisis GC-MS del extracto orgánico del biopetróleo obtenido en la pirólisis catalítica del Bagazo de Caña de Azúcar.....	137
<i>Cuadro 32</i>	Resultados del análisis GC-MS del biopetróleo obtenido en la pirólisis catalítica del Bagazo de Caña de Azúcar tomado de referencias bibliográficas versus esta investigación	139
<i>Cuadro 33</i>	Caracterización del biopetróleo obtenido en la pirólisis de los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera	139
<i>Cuadro 34</i>	Caracterización del biopetróleo obtenido en la pirólisis de los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera tomado de referencias bibliográficas... ..	140
<i>Cuadro 35</i>	Resultados del análisis GC-MS del extracto orgánico del biopetróleo obtenido en la pirólisis catalítica de los Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera.....	143
<i>Cuadro 36</i>	Resultados del análisis GC-MS del biopetróleo obtenido en la pirólisis catalítica de los Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera tomado de referencias bibliográficas versus esta investigación.....	143
<i>Cuadro 37</i>	Caracterización del biochar obtenido en la pirólisis del Bagazo de Caña de Azúcar	145
<i>Cuadro 38</i>	Caracterización del biochar obtenido en la pirólisis catalítica y no catalítica de los RFV	148

RESUMEN

La escasez de combustibles fósiles convencionales y el aumento continuo de las emisiones de agentes contaminantes generados por su combustión, así como sus costos cada vez más elevados, han impulsado la necesidad de encontrar alternativas energéticas sostenibles. En este contexto, las fuentes de biomasa y los residuos industriales han surgido como una alternativa atractiva. El agotamiento de las reservas de combustibles derivados del petróleo, que se encuentran en áreas geográficas limitadas, se prevé para un futuro cercano. Por tanto, la demanda global de energía requerirá la expansión de las fuentes de energía disponibles. En este sentido, las energías renovables son especialmente adecuadas para su aplicación en contextos locales o regionales, especialmente en países con limitaciones en cuanto a recursos energéticos fósiles.

La pirólisis catalítica es un proceso termoquímico mediante el cual la biomasa se somete a altas temperaturas en ausencia de oxígeno y en presencia de un catalizador para producir biocombustibles líquidos. Tras la fase de enfriamiento y condensación del vapor generado, se obtiene un líquido viscoso y oscuro denominado "biopetróleo", así como subproductos gaseosos y sólidos como carbón. No obstante, una de las principales limitaciones que se deben superar para emplear el biopetróleo como materia prima en el proceso de refinación, es su alto contenido de agua, compuestos oxigenados y ácidos carboxílicos, que reducen su calidad y afectan su capacidad para ser procesado.

Con el objetivo de determinar el impacto de la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar (BCA) y los racimos de frutos vacíos de la palma africana (RFV) en la calidad del biopetróleo, se llevó a cabo un estudio para evaluar la influencia del tamaño de partícula, tipo de catalizador, presión de operación, temperatura y relación catalizador/biomasa en los rendimientos de biopetróleo. El estudio se dividió en dos fases. En la Fase 1, se realizó la pirólisis catalítica en un analizador termogravimétrico para evaluar los catalizadores (catalizador de equilibrio de FCC, ZSM-5 en pélet,

ZSM-5 pélet esférico, Zeolita Y y ZSM-5 en polvo) y las velocidades de calentamiento. Se fijó la masa de la muestra de biomasa y la masa de catalizador y se varió el régimen de calentamiento. Con estos datos se realizó el análisis cinético para determinar el catalizador más activo para la pirólisis catalítica. El criterio a emplear fue el valor promedio de la energía de activación, el cual se calculó mediante el método de Ozawa-Flynn-Wall (Integral) y el método de Friedman (Diferencial). El valor de control fue el obtenido con la pirólisis sin catalizador. En la segunda fase, se procedió a realizar la pirólisis catalítica en un reactor especialmente diseñado para tal fin. Se utilizó un diseño experimental factorial total de dos factores (relación catalizador/biomasa y temperatura) con tres niveles para cada factor. El objetivo fue maximizar el rendimiento de productos líquidos procesando dos biomásas, el bagazo de caña de azúcar (BCA) y los racimos de frutos vacíos de la palma africana (RFV).

Los resultados indican que el mayor rendimiento de biopetróleo (55.83 %) se obtiene a 400 °C y una relación Ecat/BCA del 20 % en el caso de la pirólisis catalítica del BCA, mientras que en el caso de la pirólisis catalítica de los RFV, el mayor rendimiento de biopetróleo (52.97 %) se obtiene a 600 °C y una relación Ecat/RFV del 10 %. La relación Ecat/RFV y la temperatura de pirólisis son los factores que más influyen en los rendimientos de biopetróleo. Se procedió a evaluar la calidad del biopetróleo obtenido en los puntos de mayor rendimiento, utilizando análisis fisicoquímicos (contenido de agua, poder calorífico superior, viscosidad y densidad), análisis FTIR y análisis GC-MS. A pesar de la mejora en las propiedades del biopetróleo obtenido mediante pirólisis catalítica, no cumple con las especificaciones de un combustible comercial debido a su alto contenido de agua. El análisis GC-MS de la fase orgánica del biopetróleo indica un alto contenido de fenoles (36.75 % y 51.89 %), cetonas (23.65 % y 20.58 %) y compuestos aromáticos (5.94 % y 6.39 %) para el biopetróleo del BCA y RFV, respectivamente. Estos resultados indican que los productos obtenidos están más orientados hacia compuestos químicos de alto valor comercial que hacia combustibles.

Palabras clave: Pirólisis catalítica, Biomasa, Catalizador de Equilibrio de Craqueo Catalítico, Bagazo de Caña de Azúcar, Racimos de Frutos Vacíos de Palma Africana.

ABSTRACT

The scarcity of conventional fossil fuels and the continuous increase in emissions of polluting agents generated by their combustion, as well as their increasingly high costs, have driven the need to find sustainable energy alternatives. In this context, biomass sources and industrial waste have emerged as an attractive alternative. The depletion of reserves of petroleum-derived fuels, which are located in limited geographic areas, is anticipated in the near future. Therefore, the global demand for energy will require the expansion of available energy sources. In this sense, renewable energies are particularly suitable for application in local or regional contexts, especially in countries with limitations in terms of fossil energy resources.

Catalytic pyrolysis is a thermochemical process in which biomass is subjected to high temperatures in the absence of oxygen and in the presence of a catalyst to produce liquid biofuels. After the cooling and condensation phase of the generated vapor, a viscous and dark liquid called "bio-oil" is obtained, as well as gaseous and solid byproducts such as char. However, one of the main limitations that must be overcome to use bio-oil as a raw material in the refining process is its high content of water, oxygenated compounds, and carboxylic acids, which reduce its quality and affect its ability to be processed.

With the aim of determining the impact of catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse (BCA) and empty fruit bunches of African palm (EFB) on the quality of bio-oil, a study was conducted to evaluate the influence of particle size, catalyst type, operating pressure, temperature, and catalyst/biomass ratio on bio-oil yields. The study was divided into two phases. In Phase 1, catalytic pyrolysis was performed on a thermogravimetric analyzer to evaluate catalysts (equilibrium FCC catalyst, pellet ZSM-5, spherical pellet ZSM-5, zeolite Y, and

powder ZSM-5) and heating rates. The biomass sample mass and catalyst mass were fixed, and the heating rate was varied. Kinetic analysis was performed with these data to determine the most active catalyst for catalytic pyrolysis. The criterion used was the average value of activation energy, which was calculated using the Ozawa-Flynn-Wall (Integral) and Friedman (Differential) methods. The control value was obtained from pyrolysis without a catalyst. In the second phase, catalytic pyrolysis was performed in a reactor specially designed for this purpose. A total factorial experimental design of two factors (catalyst/biomass ratio and temperature) with three levels for each factor was used. The aim was to maximize the yield of liquid products by processing two biomasses, sugarcane bagasse (SCB) and empty fruit bunches of African palm (RFV).

The results indicate that the highest bio-oil yield (55.83 %) is obtained at 400°C and an E_{cat}/SCB ratio of 20 % in the case of SCB catalytic pyrolysis, while in the case of EFB catalytic pyrolysis, the highest bio-oil yield (52.97 %) is obtained at 600°C and an E_{cat}/EFB ratio of 10 %. The E_{cat}/EFB ratio and pyrolysis temperature are the most influential factors on bio-oil yields. The quality of the bio-oil obtained at the points of highest yield was evaluated using physicochemical analyses (water content, higher heating value, viscosity, and density), FTIR analysis, and GC-MS analysis. Despite the improvement in the properties of bio-oil obtained through catalytic pyrolysis, it does not meet the specifications of a commercial fuel due to its high water content. GC-MS analysis of the organic phase of bio-oil indicates a high content of phenols (36.75 % and 51.89 %), ketones (23.65 % and 20.58 %), and aromatic compounds (5.94 % and 6.39 %) for SCB and EFB bio-oil, respectively. These results indicate that the products obtained are more oriented towards high-value commercial chemical compounds than fuels.

Keywords: Catalytic pyrolysis, Biomass, Equilibrium FCC catalyst, Sugarcane Bagasse, Empty Fruit Bunches of African Palm.

RESUMO

A escassez de combustíveis fósseis convencionais e o aumento contínuo das emissões de agentes contaminantes gerados por sua combustão, assim como seus custos cada vez mais elevados, impulsionaram a necessidade de encontrar alternativas energéticas sustentáveis. Nesse contexto, as fontes de biomassa e os resíduos industriais surgiram como uma alternativa atraente. O esgotamento das reservas de combustíveis derivados do petróleo, que se encontram em áreas geográficas limitadas, está previsto para um futuro próximo. Portanto, a demanda global por energia exigirá a expansão das fontes de energia disponíveis. Nesse sentido, as energias renováveis são especialmente adequadas para sua aplicação em contextos locais ou regionais, especialmente em países com limitações em recursos energéticos fósseis.

A pirólise catalítica é um processo termoquímico pelo qual a biomassa é submetida a altas temperaturas na ausência de oxigênio e na presença de um catalisador para produzir biocombustíveis líquidos. Após a fase de resfriamento e condensação do vapor gerado, é obtido um líquido viscoso e escuro denominado "biopetróleo", bem como subprodutos gasosos e sólidos como carvão. No entanto, uma das principais limitações que devem ser superadas para empregar o biopetróleo como matéria-prima no processo de refino é o seu alto teor de água, compostos oxigenados e ácidos carboxílicos, que reduzem sua qualidade e afetam sua capacidade de ser processado.

Com o objetivo de determinar o impacto da pirólise catalítica da Bagaço de Cana-de-Açúcar (BCA) e dos Cachos Vazios de Frutos de palma africana (CVF) na qualidade do biopetróleo, foi conduzido um estudo para avaliar a influência do tamanho de partícula, tipo de catalisador, pressão de operação, temperatura e relação catalisador/biomassa nos rendimentos do biopetróleo. O estudo foi dividido em duas fases. Na Fase 1, a pirólise catalítica foi realizada em um analisador termogravimétrico para avaliar os catalisadores (catalisador de equilíbrio de FCC,

ZSM-5 em pelotas, ZSM-5 em pelotas esféricas, Zeólita Y e ZSM-5 em pó) e as taxas de aquecimento. A massa da amostra de biomassa e a massa do catalisador foram fixadas e o regime de aquecimento foi variado. Com esses dados, a análise cinética foi realizada para determinar o catalisador mais ativo para a pirólise catalítica. O critério utilizado foi o valor médio da energia de ativação, que foi calculado pelo método de Ozawa-Flynn-Wall (Integral) e pelo método de Friedman (Diferencial). O valor de controle foi obtido pela pirólise sem catalisador. Na segunda fase, a pirólise catalítica foi realizada em um reator especialmente projetado para esse fim. Um projeto experimental fatorial total de dois fatores (relação catalisador/biomassa e temperatura) com três níveis para cada fator foi utilizado. O objetivo foi maximizar o rendimento de produtos líquidos processando duas biomassas, a bagaço de cana-de-açúcar (BCA) e os cachos vazios de frutos de palma africana (CVF).

Os resultados indicam que o maior rendimento de biopetróleo (55.83%) é obtido a 400 °C e uma relação Ecat/BCA de 20% no caso da pirólise catalítica do BCA, enquanto que no caso da pirólise catalítica dos CVF, o maior rendimento de biopetróleo (52.97%) é obtido a 600 °C e uma relação Ecat/CVF de 10%. A relação Ecat/CVF e a temperatura de pirólise são os fatores que mais influenciam os rendimentos de biopetróleo. Procedeu-se a avaliação da qualidade do biopetróleo obtido nos pontos de maior rendimento, utilizando análises físico-químicas (conteúdo de água, poder calorífico superior, viscosidade e densidade), análises FTIR e análises GC-MS. Apesar da melhoria nas propriedades do biopetróleo obtido através da pirólise catalítica, este não cumpre com as especificações de um combustível comercial devido ao seu alto conteúdo de água. A análise GC-MS da fase orgânica do biopetróleo indica um alto conteúdo de fenóis (36.75% e 51.89%), cetonas (23.65% e 20.58%) e compostos aromáticos (5.94% e 6.39%) para o biopetróleo do BCA e CVF, respectivamente. Estes resultados indicam que os produtos obtidos estão mais orientados para compostos químicos de alto valor comercial do que para combustíveis.

Palavras-chave: Pirólise catalítica, Biomassa, Catalisador de Equilíbrio de Craqueamento Catalítico, Bagaço de Cana-de-Açúcar, Cachos de Frutos de Palma Africana.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Situación problemática

La escasez de combustibles fósiles convencionales, el crecimiento constante de las emisiones de agentes contaminantes generados por la combustión de esos combustibles, y sus costos cada vez mayores hacen de las fuentes de biomasa y los residuos industriales una alternativa atractiva. Los combustibles derivados del petróleo tienen reservas limitadas y concentradas en ciertas regiones del mundo, además estas fuentes están a punto de alcanzar su producción máxima (Demirbas, 2009b). En el futuro cercano, la demanda mundial de energía obligará a ampliar el espectro de las fuentes energéticas. Las energías renovables son particularmente aplicables para usos locales o regionales, especialmente en países con pocos recursos energéticos fósiles (Can, 2002).

Turquía es uno de los ocho países que componen el 85 % de la demanda mundial de algodón. Su industria se enfoca en la obtención de fibras para hacer hilo, y paralelamente también en la industria del aceite de semilla de algodón que genera residuos de torta de semilla de algodón. La posible aplicación de la torta como carga para la producción de biopetróleo aplicando la pirólisis rápida en lecho fijo se ha estudiado. La investigación evaluó cómo la temperatura, la velocidad de calentamiento y el flujo de gas de arrastre afectaron la distribución de productos y su composición química (Ozbay et al., 2006).

En Grecia se ha investigado el posible uso de la biomasa de los tallos de algodón. Para ello se realizó la gasificación (750 a 950 °C) y la pirólisis (400 a

760 °C), con el fin de generar hidrógeno y gas de síntesis. Se perseguía como objetivo fundamental la reducción de las emisiones de dióxido de carbono debidas a la combustión de biomasa de algodón, y llegar al objetivo europeo de que el 20 % de la energía consumida en un país sea de fuentes renovables (Kantarelis & Zabaniotou, 2009).

Tanto la palma africana como el girasol son cultivos que se encuentran ampliamente distribuidos en todo el mundo, generando una cantidad significativa de biomasa que normalmente es quemada en los campos, contribuyendo a la emisión de dióxido de carbono en la atmósfera. Demirbas efectuó una investigación sobre los diversos modos de convertir el aceite obtenido de estos cultivos en combustibles como el diésel 2. (Demirbas, 2003). Si se procesan 100 kg de aceite crudo de palma obtenido en la trituración, obtenemos 52 kg de fibra, 22 kg de cáscara y 85 kg de racimos de frutos vacíos. Típicamente, la cáscara más la fibra se queman en los calderos de generación de vapor (Koçkar et al., 2000), (Deris et al., 2006). De igual modo, Deris y colaboradores investigaron la pirólisis de los troncos de la palma aceitera para producir biopetróleo y obtuvieron el 18.7 % (p/p) de rendimiento en biopetróleo si la temperatura alcanza los 600 °C y el tamaño de las partículas es de 1 mm (Deris et al., 2006).

En Colombia, se hizo una investigación a escala de laboratorio pirolizando el hueso o endocarpio de la palma aceitera. A nivel mundial, Colombia ocupa el cuarto lugar en la producción de aceite crudo de palma y el endocarpio viene a ser el 14.3 % del residuo de biomasa obtenida durante la extracción. La investigación realizada obtuvo las constantes cinéticas de la pirólisis (Gómez et al., 2008). Otros investigadores llevaron a cabo la pirólisis no catalítica de la biomasa residual de la palma aceitera en un reactor de tipo caída libre. Se hicieron ensayos a temperaturas entre los 500 y 700 °C, y obtuvieron el 23.3 % de biopetróleo a 600 °C, el mayor rendimiento en el rango de temperaturas analizado. (Arenas et al., 2012). Montoya y colaboradores efectuaron una investigación pirolizando bagazo de caña de azúcar en un reactor de lecho fluidizado y a 500 °C lograron el mayor rendimiento de biopetróleo. Los parámetros operativos utilizados fueron un flujo de gas nitrógeno de 50 L/min,

un tamaño de partícula de la biomasa y del material inerte de 0.600 a 0.425 mm, y una velocidad de alimentación de 2 kg/h para el bagazo. Bajo estas condiciones, se lograron rendimientos de 72.94 % (p/p), 23.28 % (p/p) y 3.79 % (p/p) para el biopetróleo, biochar y gases no condensables, respectivamente (Montoya et al., 2015).

En el Brasil, se han realizado múltiples investigaciones con el objetivo de producir biopetróleo a través de la pirólisis rápida. Las materias primas empleadas en las evaluaciones fueron el bagazo de caña de azúcar, césped, biomasa residual y los desechos aceitosos procedentes de la industria pesquera. Los ensayos se efectuaron en la planta piloto del Centro de Tecnología Copersucar (CTC), empleando un reactor de lecho fluidizado (Rocha et al., 2002), también se usó un reactor tubular de flujo pistón del IPTB/FURB (Wiggers et al., 2009) y en la planta piloto de la Universidad Estatal de Campinas (UNICAMP), se pirolizó el bagazo de caña de azúcar (Camargo, 2006).

Una investigación sobre la pirólisis rápida empleando un reactor de lecho fluidizado en tres etapas se efectuó en la Universidad de Concepción, Chile. Se utilizó un reactor que procesaba 23.2 kg/h de biomasa y produjo 15.2 kg/h de biopetróleo en un proceso térmicamente autosustentable (Wilkomirsky, 2010). Asimismo, se han llevado a cabo investigaciones en la Universidad de Oriente, Cuba, sobre la pirólisis del bagazo de caña de azúcar a nivel de ensayos de laboratorio. Las investigaciones establecieron que la distribución de productos está fuertemente relacionada con la configuración del reactor, por lo tanto, se requiere su optimización para incrementar el rendimiento de productos líquidos (Penedo Medina et al., 2008).

En el Perú, se ha llevado a cabo una investigación sobre la pirólisis al vacío de los residuos lignocelulósicos de la palma aceitera y caña de azúcar. Se estudió la obtención de biopetróleo pirolizando el bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos (RFV) de la palma africana. Las dos biomásas se pirolizaron separadamente y combinadas en diferentes relaciones (25 %, 50 % y 75 % de bagazo y el resto de RFV) en un reactor tubular de lecho fijo sometido al vacío. Estas biomásas pirolizadas dieron como productos

biopetróleo, carbón y gases. En este estudio se determinó que se obtiene el mayor rendimiento de biopetróleo con una presión de vacío de 13.86 kPa abs, una razón de calentamiento de 9 °C/min y a la temperatura de 500 °C para los RFV y 600 °C para el bagazo de caña de azúcar. El mayor rendimiento de biopetróleo fue de 47.12 % p/p y 55.35 % p/p en base seca para los RFV y el bagazo. En relación con la copirólisis de las mezclas de RFV y bagazo, se determinó que la producción en biopetróleo se hallan entre los reportados en la pirólisis de las materias primas puras (Pretell, 2013).

En la pirólisis del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos (RFV) de la palma africana ocurren reacciones químicas que producen mucha agua y compuestos oxigenados en vez de alcanos lineales, esto reduce la calidad del biopetróleo y hace difícil integrarlo en los procesos de refinación convencionales (Pretell, 2013).

Una de las dificultades obtenidas en la pirólisis de la biomasa para la obtención de biopetróleo es el alto contenido de agua y de compuestos oxigenados. Las reacciones de formación de hidrocarburos (lineales y ramificados) no son predominantes en la pirólisis de la biomasa y el biopetróleo obtenido no es de buena calidad, por lo que se necesita un proceso de mejoramiento catalítico. Es por ello que se está explorando la pirólisis catalítica a fin de optimizar el proceso. Se han investigado óxidos metálicos y las zeolitas naturales y sintéticas, en diferentes configuraciones de reactor, desde lecho fijo hasta lecho fluidizado. Los rendimientos de líquidos varían entre el 40 % y el 60 % (p/p) según las referencias revisadas, (Sanna et al., 2011), (Mante et al., 2013), (Mante & Agblevor, 2011), (Choi et al., 2013), (Park et al., 2010), (Park et al., 2013), (Tan et al., 2013), (Uzun & Sarioğlu, 2009).

Como en el caso de la pirólisis no catalizada es necesario realizar estudios específicos con la biomasa local para establecer los rendimientos y calidades del biopetróleo. De acuerdo con los estudios revisados el mejoramiento de la calidad del biopetróleo a fin de que pueda ser una carga en el proceso de refinación requiere un mejoramiento catalítico previo.

1.2 Formulación del problema

1.2.1 Problema general

¿De qué manera la aplicación de la pirólisis catalítica al bagazo de caña de azúcar obtenido en la Empresa Agroindustrial Pomalca S.A.A. y los racimos de frutos vacíos de la palma africana proporcionados por un fundo privado ubicado en Lamas, Perú; afectará la calidad del biopetróleo?

1.2.2 Problemas específicos

¿Cómo el tamaño de la partícula del bagazo de caña de azúcar y de los racimos de frutos vacíos de la palma africana influye en la calidad del biopetróleo?

¿En qué medida se relaciona el tipo de catalizador empleado en la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de la palma africana en la calidad del biopetróleo?

¿Cuál es la relación entre la presión de operación de la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de la palma africana y la calidad del biopetróleo?

¿Cómo influye la temperatura de operación de la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de la palma africana en la calidad del biopetróleo?

¿Cómo influye la relación catalizador/biomasa de la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de la palma africana en la calidad del biopetróleo?

1.3 Justificación teórica

La aplicación de la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y los RFV de la palma africana permitirá mejorar la calidad del biopetróleo al disminuir la formación de agua y transformar los compuestos oxigenados en hidrocarburos de cadena lineal (alcanos) o ramificados.

La investigación permitirá determinar el grado de influencia de la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y los RFV de la palma africana en la calidad del biopetróleo.

1.4 Justificación práctica

La pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de la palma africana permitirá dar valor económico a los residuos de la actividad agroindustrial, productos de la siembra y procesamiento de la caña de azúcar y palma africana al transformar esos residuos agroindustriales en biopetróleo que pueda ser procesado en las refinerías de petróleo del país. Asimismo, esta investigación plantea evaluar cómo catalizadores a los catalizadores gastados de craqueo catalítico, con lo cual se piensa minimizar el volumen de residuos de las actividades agroindustriales que se queman o descomponen generando emisiones de dióxido de carbono o metano lesivas al medioambiente.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Determinar el grado de influencia de la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de la palma africana en la calidad del biopetróleo.

1.5.2 Objetivos específicos

Medir la relación del tamaño de la partícula del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de la palma africana en la pirólisis catalítica y la calidad del biopetróleo.

Medir el grado de influencia del tipo de catalizador en la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de la palma africana y la calidad del biopetróleo.

Determinar el grado de influencia de la presión de operación de la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de la palma africana en la calidad del biopetróleo.

Establecer la temperatura de operación de la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de la palma africana y su influencia en la calidad del biopetróleo.

Determinar el grado de influencia de la relación catalizador/biomasa en la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de la palma africana y la calidad del biopetróleo.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Marco epistemológico de la investigación

Esta investigación está enmarcada en la filosofía que busca la reducción de los residuos, es decir, se trata de llevar a cabo acciones encaminadas a disminuir la cantidad o la peligrosidad de los residuos que son producidos por las actividades relacionadas con la industria o la agricultura. Para ello es preciso reducir la generación de residuos en la fuente, reutilizar en lo posible los residuos dentro del proceso y reciclar aquellos que no se pueden reusar.

Los residuos constituyen una significativa disminución de recursos y energía, por lo que pueden servir como un indicador de la eficiencia sobre el uso de materiales en una sociedad.

El medioambiente establece límites al desarrollo económico, límites basados en las potencialidades de la naturaleza, es decir, los recursos son limitados y la absorción de los residuos por parte del medioambiente son finitos. Luego todo desarrollo debe ser sostenible, la Organización de las Naciones Unidas (ONU) basada en el informe «Nuestro futuro común» de 1987 realizado por la Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, estableció que el desarrollo sostenible viene a ser cubrir la satisfacción de la generación actual sin que las generaciones futuras vean afectadas sus necesidades futuras luego el desarrollo sostenible se ha impuesto como la base principal para lograr un desarrollo mundial equilibrado en lo económico, social y protegiendo la naturaleza (ONU, 2010).

Se considera que un proceso es sostenible si este tiene la capacidad de producir indefinidamente a una velocidad tal que no agote los recursos que utiliza para funcionar y no produce más contaminantes de los que puede absorber su entorno (Calvente, 2007).

2.2 Antecedentes de la investigación

2.2.1 Pretell (2013) menciona que el cambio climático asociado a las emisiones de gases de efecto invernadero y producidas por el consumo creciente de combustibles fósiles —se estima que el consumo de petróleo se duplicara en el 2050— ha llevado al desarrollo de fuentes de energías renovables como la hidroeléctrica, geotérmica, mareomotriz, eólica, las que potencialmente pueden reemplazar la producción de energía basada en combustibles fósiles. Sin embargo, las infraestructuras existentes requieren hidrocarburos para la obtención de bienes como los plásticos, productos químicos, combustibles líquidos, aceite lubricante y fluidos hidráulicos. Esto ha llevado a evaluar a la biomasa como una alternativa sustentable para la producción de productos similares a los obtenidos a partir del petróleo (Pretell, 2013).

Conclusión: El autor establece que los hidrocarburos líquidos serán necesarios en el mediano plazo por su uso en los sistemas de transporte y que la biomasa puede ser fuente de biopetróleo a través de la pirólisis.

2.2.2 Otras investigaciones como la de (Dickerson & Soria, 2013) y (Bulushev & Ross, 2011) sostienen que actualmente, los biocombustibles se producen principalmente a partir de la biomasa que es destinada para alimentos —por ejemplo, el biodiésel obtenido a partir de los aceites de soya o palma— estas tecnologías se denominan de “primera generación” por afectar directamente la provisión de alimentos de la población. Ante ese hecho se han desarrollado las tecnologías de “segunda generación” para la producción de combustibles a partir de biomasa no alimentaria como los residuos agrícolas (por ejemplo,

bagazo de caña de azúcar, racimos de frutos vacíos de la palma aceitera, rastrojo de maíz, etc.), residuos (por ejemplo, papel, cartón, estiércoles, residuos de aserraderos, etc.) y los cultivos energéticos especialmente cultivados (por ejemplo, el miscanthus, sauce, *Panicum virgatum*).

Conclusión: Los autores inciden en la producción de biocombustibles a partir de biomasa que no se destine a la producción de alimentos, como por ejemplo los residuos agrícolas.

2.2.3 Las investigaciones sobre la pirólisis de los residuos del trigo y cebada de (Sanna et al., 2011) empleado en la producción de bio-etanol y de cerveza, respectivamente, se realizaron a temperaturas entre 460 y 540 °C sobre un lecho de alúmina activada. Los resultados mostraron que el rendimiento y calidad del biopetróleo dependen principalmente de la temperatura aplicada, si la pirólisis se lleva a cabo a 460 °C se produce un biopetróleo con menor contenido de nitrógeno comparado con los residuos de granos originales y un bajo contenido de oxígeno. El perfil de viscosidad de los residuos de granos indicó que alúmina activada podría promover la licuefacción y prevenir la carbonización de la estructura entre 400 y 460 °C. El biocarbón (biochar) contiene aproximadamente 10 - 12 % del carbono original y 13 - 20 % del nitrógeno inicial dando como resultado un producto muy atractivo como mejorador de suelos y para la captura de carbono.

Conclusión: Los investigadores emplearon alúmina como catalizador y hallaron que la temperatura es la variable que afecta la calidad del biopetróleo. El producto obtenido tiene menos oxígeno y nitrógeno que la materia prima, lo cual indica un biopetróleo de mejor calidad.

2.2.4 La investigación hecha por (Mante et al., 2013) empleó una metodología de superficie de respuesta (RSM) para investigar la influencia de la temperatura, la velocidad espacial horaria ponderada (WHSV) y el tiempo de residencia del vapor en la pirólisis catalítica de la madera de álamo híbrida usando un catalizador de FCC a base de zeolita Y en un reactor de lecho fluidizado burbujeante. Los niveles de las variables independientes fueron:

temperatura (400-600 °C), WHSV (1–3 h⁻¹), y el tiempo de residencia del vapor (3 - 6 s). Se empleó el diseño experimental de Box-Behnken y se generaron un total de 15 corridas experimentales, incluyendo 3 puntos de control. El análisis de la varianza (ANOVA) en el intervalo de confianza del 95 % se realizó con el software Minitab y se generaron 16 modelos reducidos para la predicción de las respuestas. Se halló que altos niveles de WHSV (> 1 h⁻¹) con menor tiempo de residencia del vapor y temperaturas moderadas (650 °C) favorecen un mayor rendimiento de la fracción de líquido orgánico. Además, una temperatura más alta (> 500 °C) y WHSV (> 2 h⁻¹) reduce la formación de coque/carbón. La pirólisis catalítica con catalizadores de FCC con base a zeolita Y, a altas temperaturas (> 500 °C) y largos tiempos residencia profundizan el craqueo de los vapores primarios y aumentan la formación de CO, H₂ y CH₄. El proceso catalítico a temperaturas más elevadas (> 500 °C) e inferior WHSV (62 h⁻¹) disminuyó el contenido de oxígeno y aumento la viscosidad del biopetróleo. La temperatura de reacción fue la variable independiente más significativa en el rendimiento de biocarbón/coque, concentración de gases no condensables, contenido de carbono, de oxígeno, pH y viscosidad del biopetróleo. Se encontró que la WHSV era la variable independiente más significativa e importante que afectó el rendimiento de líquido orgánico y la formación de agua. Los modelos para la predicción de las respuestas, con la excepción de la viscosidad eran adecuados y estadísticamente significativos.

Conclusión: Esta investigación estudió el uso de catalizadores de FCC en base a zeolitas y concluyen que la temperatura es la variable más importante para ver el rendimiento y calidad de los productos. Asimismo, el diseño experimental de Box-Behnken permite optimizar el número de ensayos. Esta investigación establece que se requiere un análisis profundo de los catalizadores gastados de craqueo catalítico fluidizado.

2.2.5 La conversión de la biomasa hacia combustibles de automotores y productos químicos, la cual ha sido de gran interés en los últimos años, ha sido estudiada por (Mante & Agblevor, 2011). En esta investigación, la producción de biopetróleo de alta calidad se logró mediante craqueo catalítico

de los vapores de la pirólisis del álamo híbrido en un reactor dual de lecho fluidizado, la desoxigenación catalítica de los vapores primarios de la pirólisis se consiguió con una zeolita HZSM-5 comercial a 425 - 450 °C con rendimientos en orgánicos, agua, biocarbón, coque y gas fueron 11.9, 20.9, 16.5, 3.8, y 46.8 % (p/p), respectivamente (Mante & Agblevor, 2011). Esta investigación estableció que el empleo de reactores de lecho fluidizado catalítico reduce la aparición del coque e incrementa la vida media del catalizador. La concentración de los gases permanentes estuvo en el orden: $\text{CO} > \text{CO}_2 > \text{C}_3\text{H}_6 > \text{CH}_4 > \text{H}_2 > \text{otros C}_2\text{-C}_4$. En el biopetróleo ligero recolectado en el condensador predominaban los hidrocarburos aromáticos. El biopetróleo pesado se recolectó en el precipitador electrostático y consistió principalmente en fenoles, fenol metil sustituidos, naftalenos, bencenodiolos y naftalenol. Los biopetróleos tenían bajo contenido de oxígeno, eran menos viscosos, menos ácidos, estables y con alta densidad de energía.

El poder calorífico superior del biopetróleo ligero y pesado fue de 36.89 y 33.98 MJ/kg, respectivamente. Los rendimientos de destilados a partir de la destilación atmosférica mostraron que el 91 % (p/p) del biopetróleo ligero destila hasta 220 °C y 76 % (p/p) del biopetróleo pesado destila hasta 440 °C. El ensayo acelerado de estabilidad de los aceites a 90 °C durante 24 h y el almacenamiento de los aceites a temperatura ambiente durante 10 meses mostraron que los biopetróleos eran estables. La desoxigenación catalítica de los vapores de la pirólisis dio como resultado la eliminación de productos oxigenados indeseables como el levoglucosano, ácidos carboxílicos, aldehídos, y cetonas. El biopetróleo puede ser considerado como una carga adecuada para el proceso de refinación, la producción de combustibles y productos químicos.

Conclusión: Los investigadores emplearon como catalizador a la zeolita HZSM-5 en la pirólisis e hicieron la mejora catalítica de los vapores pirolíticos y obtuvieron un biopetróleo de calidad adecuada para el proceso de refinación del petróleo. Con este estudio se reafirma el hecho de que los catalizadores a base de zeolitas pueden mejorar la calidad del biopetróleo.

2.2.6 La investigación de la pirólisis catalítica de partículas de triplay, un tipo de residuos de madera que se produce cada vez más en todo el mundo fue hecha por (Choi et al., 2013), se estudiaron tres tipos de zeolita como catalizadores: HBeta, HZSM-5, y HZSM-5 impregnada con galio (Ga/HZSM-5). Los ensayos se realizaron empleando un reactor por lotes mostraron que el rendimiento de biopetróleo y de gas en la pirólisis catalítica fue menor y mayor a los de la pirólisis no catalítica, respectivamente. El análisis del biopetróleo mediante pirólisis y cromatografía de gas/espectrometría de masas (Py-GC/MS) mostró que los rendimientos de las especies de alto valor añadido, como los aromáticos y los compuestos fenólicos se incrementaron en gran medida por la mejora catalítica, lo que aumenta el valor del biopetróleo. En particular el catalizador HZSM-5 exhibió una alta selectividad para compuestos aromáticos, y la impregnación de Ga aumentó aún más la selectividad. El catalizador HBeta podría llevar a los levoglucosanos a descomponerse por completo debido a su gran tamaño de poros, lo que resulta en un aumento en los rendimientos de las especies de bajo peso molecular.

Conclusión: El catalizador HZSM-5 dopado con galio mostro ser el mejor catalizador para mejorar la calidad del biopetróleo, aunque los rendimientos disminuyan respecto a la pirólisis no catalítica. Esta investigación permite establecer que el reactor por lotes (reactor tubular) y los catalizadores en base a zeolitas son adecuados para investigar la pirólisis catalítica de la biomasa.

2.2.7 La mejora catalítica de los vapores pirolíticos derivados de la pirólisis del aserrín de pino radiata fue estudiada por (Park et al., 2010), la pirólisis se llevó a cabo sobre zeolita MFI mesoporosa sintetizada utilizando un organosilano anfifílico. Su actividad catalítica se comparó con los de HZSM-5 convencional y material mesoporoso de HZSM-5 (MMZZSM-5). También se investigó el efecto de agregar galio a la zeolita MFI mesoporosa en la distribución de productos y la composición química del biopetróleo. Los catalizadores sintetizados se caracterizaron empleando ICP, DRX, N₂-sorción, NH₃-TPD, y métodos H₂-TPR. Después de la mejora catalítica, los productos fueron analizados por GC-TCD, GC-FID, GC-MS, y la valoración Karl Fischer.

La zeolita MFI mesoporosa exhibió la mejor actividad en la desoxigenación y aromatización durante la mejora de los vapores pirolíticos. En particular, la zeolita MFI mesoporosa mostró una alta selectividad hacia productos aromáticos valiosos, como el benceno, tolueno y xilenos (BTX), a pesar de que disminuyó la fracción orgánica general del biopetróleo. La incorporación de galio en la zeolita MFI mesoporosa aumentó tanto la fracción orgánica del biopetróleo y la resistencia a la deposición de coque. Por otra parte, la selectividad hacia compuestos aromáticos BTX mejoró cuando se introdujo la cantidad apropiada de galio.

Conclusión: Se empleó como catalizador, zeolita MFI mesoporosa sola y dopada con galio. Se vio que la pirólisis catalítica afecta la distribución de productos (disminuye el rendimiento de orgánicos) y la composición química del biopetróleo (mejora la composición) y que si se adiciona galio al catalizador se recupera el rendimiento de orgánicos y se mejora la tendencia a producir compuestos aromáticos valiosos.

2.2.8 La pirólisis catalítica de la Laminaria japónica fue estudiada por (Park et al., 2013) esta se llevó a cabo empleando cuatro catalizadores diferentes de zeolita microporosa, HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$), HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$), HBeta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$) y HY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$). Se examinaron los efectos de los catalizadores en las propiedades de los productos de la pirólisis. Se utilizó Py-GC/MS para comparar la composición de los biopetróleos obtenidos a partir de la pirólisis catalítica y no catalítica. La mejora catalítica disminuye el rendimiento del biopetróleo, pero aumentó el rendimiento de gas. La composición del biopetróleo cambió en gran medida por la mejora catalítica. Entre las especies de compuestos oxigenados que son parte del biopetróleo, el contenido de 1,5-anhidro-D-manitol y 1,4-anhidro-galacitol se redujeron considerablemente por la mejora catalítica, mientras que aumentaron las proporciones de furanos y ciclopentanonas. La formación de compuestos aromáticos de alto valor añadido se ha mejorado considerablemente mediante la mejora catalítica, lo que se atribuyó a las características ácidas de los catalizadores de zeolita. La zeolita HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$), que tenía los

sitios ácidos más fuertes, exhibió la mejor selectividad en la síntesis de compuestos aromáticos.

Conclusión: Se evaluaron cuatro catalizadores en la pirólisis catalítica de la Laminaria japónica, se observó que el mejor catalizador para la producción de compuestos aromáticos es la zeolita HZSM-5, pero que el rendimiento de compuestos orgánicos líquidos disminuye.

2.2.9 La comparación entre la pirólisis rápida no catalítica y catalítica de los tallos de maíz fue hecha por (Uzun & Sarioğlu, 2009), la pirólisis se estudió en un reactor tubular de lecho fijo. Se determinó que las condiciones de operación que dan el rendimiento máximo de líquidos fueron: Temperatura de pirólisis de 500 °C, caudal de gas de acarreo de 400 cm³/min y velocidad de calentamiento de 500 °C/min (Uzun & Sarioğlu, 2009). En la pirólisis rápida catalítica de los tallos se emplearon las condiciones óptimas con catalizadores tales como ZSM-5, HY y USY. El rendimiento más alto de líquido en la pirólisis catalítica fue de 27.55 % con ZSM-5, mientras que el rendimiento en biopetróleo en la pirólisis no catalítica fue 33.30 %. En la última parte, se aplicaron diversos métodos espectroscópicos y cromatográficos para la caracterización de los biopetróleos. Aunque la pirólisis catalítica convierte las largas cadenas de alcanos y alquenos de los aceites en hidrocarburos de menor peso, los rendimientos de aceite obtenidos fueron inferiores a los de pirólisis no catalítica. El catalizador USY da la mayor cantidad de compuestos aromáticos entre los catalizadores utilizados. Por otra parte, los análisis TG-DTA se aplicaron en las materias primas para investigar la degradación térmica de los tallos de maíz y calcular los parámetros cinéticos.

Conclusión: Se efectuó la pirólisis catalítica en un reactor tubular, el mejor catalizador entre los evaluados es la zeolita ZSM-5, pero se observa que la producción de compuestos orgánicos disminuye respecto a la pirólisis no catalítica, pero la calidad de los productos líquidos es mejor.

2.3 Biomasa

2.3.1 Introducción

Biomasa es un término acuñado por el científico ruso B. G. Bogorov en un artículo publicado en el Journal of Marine Biology Association, titulado *Seasonal Changes in Biomass of Calanus finmarchicus in the Plymouth Area in 1930*. Biomasa se refiere a toda la materia orgánica no fosilizada y biodegradable proveniente de las plantas, animales y microorganismos (Demirbas, 2010b), en último término toda la biomasa se origina por la fotosíntesis, proceso que toma la energía solar y la transforma en energía química almacenada en compuestos orgánicos que forman las plantas. Si consideramos que el sol envía 3×10^{24} Joules de energía por año al planeta Tierra y que por medio de la fotosíntesis se aprovecha solo el 0.1 % lo que equivale a decir que 3×10^{21} Joules de esa energía solar se almacena en la biomasa anualmente. Según la Agencia Internacional de Energía (IEA, 2020) al año 2017 la producción mundial de energía primaria fue de, 13972 Mtoe (5.85×10^{20} J) lo que considera la producción energética por el uso del carbón, gas natural, petróleo, nuclear, hídrica, solar, eólica, biocombustibles y residuos. Entonces se tiene que la energía contenida en la biomasa viene a ser 5.13 veces la energía que la humanidad genera anualmente.

Hay múltiples fuentes de biomasa porque al ser esta tremendamente diversa la hace muy difícil de clasificar, la biomasa considerada como materia prima para procesos de conversión son básicamente compuestos orgánicos que normalmente son descartados en campo o enterrados. Estas pueden ser residuos de productos forestales, agrícolas, las fracciones orgánicas de residuos domésticos, papel, plásticos, etc. en el Cuadro 1 se muestra una clasificación de la biomasa que puede ser empleada en procesos de conversión energéticos.

Existen múltiples procesos que transforman la biomasa en energía útil. La selección del proceso de conversión dependerá de la cantidad y calidad de la biomasa disponible, el tipo de energía requerida (sólido, líquido, gas), las regulaciones establecidas para el usuario final, las regulaciones ambientales,

especificaciones económicas y las características propias del proyecto (Pandey, 2009). En realidad, toda la biomasa es transformable en combustibles comerciales que reemplacen a los combustibles tradicionales, por tanto estos combustibles derivados de la biomasa se emplearían en todas las actividades donde actualmente se usan los combustibles fósiles. La conversión se logra empleando procesos bioquímicos y térmicos que permiten conseguir combustibles sólidos, líquidos y gaseosos energéticamente valiosos, fácilmente transportables y, en consecuencia, aptos para su uso comercial (Pretell, 2013).

Cuadro 1 Clasificación de las fuentes de la biomasa residual

1. Productos forestales Madera Madera en campo Árboles, arbustos y residuos de madera Aserrín, cortezas, raíces, etc.	4. Plantas acuáticas Algas Hierba de agua Jacinto de agua Carrizales y juncos
2. Residuos biorenovables Desechos agrícolas Residuos de cosecha Virutas Residuos urbanos de madera Residuos orgánicos urbanos Residuos sólidos municipales Residuos sólidos domésticos	5. Cultivos alimenticios Granos Cultivos oleaginosos
3. Cultivos energéticos Cultivos leñosos de rotación corta Cultivos leñosos herbáceos Pastos Cultivos de almidón Cultivos de azúcar Cultivos forrajeros Cultivos oleaginosos	6. Cultivos azucareros Caña de azúcar Remolacha azucarera Melaza Sorgo
	7. Relleno sanitario 8. Residuos orgánicos industriales 9. Algas y musgos 10. Kelps y líquenes

Fuente. Tomado de (Demirbas, 2010b)

Finalmente, se tienen tres tipos básicos de procesos que son capaces de convertir la biomasa en combustibles, productos químicos y gases. Estos, en una etapa subsiguiente, se transformarían en los energéticos deseados (EPA, 2007).

- Procesos termoquímicos: emplean elevadas temperaturas para transformar la biomasa en distintas formas de energía, como electricidad, calor, bioproductos y combustibles. Estas tecnologías presentan una elevada capacidad para la producción de energía y otros subproductos derivados de la biomasa (EPA, 2007).
- Procesos bioquímicos: Se basan en la utilización de agentes biológicos para la conversión de la biomasa en energía, normalmente como energéticos, líquidos o gaseosos. Las técnicas, como la fermentación, presentan un alto potencial para la producción de electricidad, calor, bioproductos y combustibles derivados de la biomasa (EPA, 2007).
- Procesos químicos: emplean productos químicos para transformar los residuos lignocelulósicos en energía, casi siempre como forma de productos líquidos (EPA, 2007).

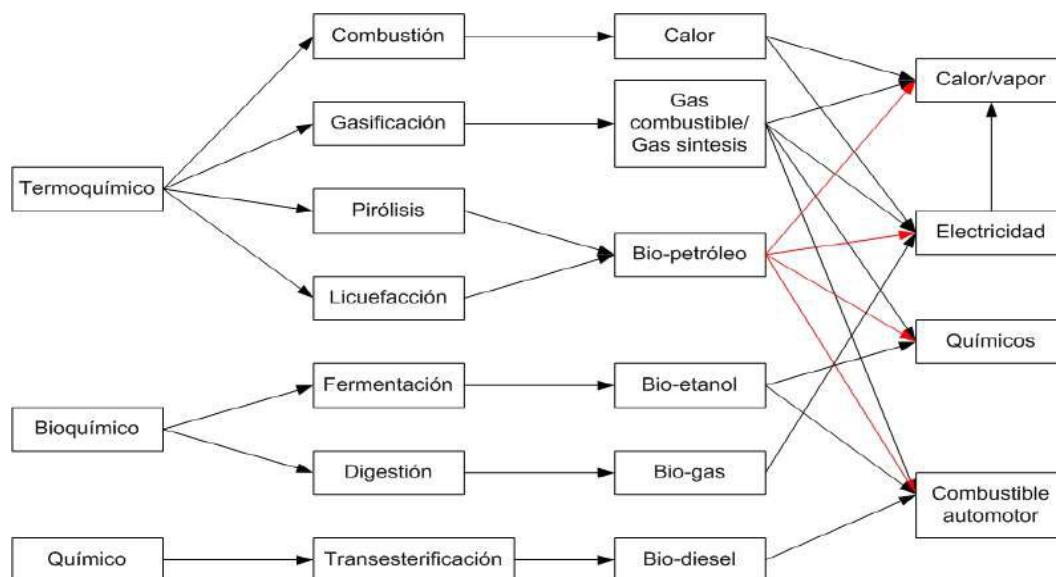


Figura 1 Procesos de conversión de la biomasa. (Prins, 2009).

2.3.2 Biomasa en el Perú

El Perú, con un área de 128 521 560 ha, tiene una superficie agrícola de 6 257 000 ha de la cual 3 303 000 ha están dedicadas al cultivo (INEI, 2018), esto genera una importante cantidad de residuos agrícolas o biomasa residual que puede ser aprovechada para fines energéticos. En un estudio realizado por el (New Climate Institute - Ecofys, 2015) se registró trece cultivos con potencial energético, se determinó que anualmente se producen 31 millones de toneladas de biomasa residual, de las cuales la mayoría es quemada o dejada en los campos, en el Cuadro 2 se muestra el detalle de la biomasa residual disponible al año 2015.

Cuadro 2 Biomasa residual disponible

Biomasa residual	Residuos¹ (Tm)
Algodón	572,083
Arroz	4,172,540
Caña de azúcar	18,967,989
Café	337,486
Cebada	236,006
Espárragos	499,400
Maíz "Amarillo Duro"	2,904,397
Maíz "Choclo"	599,802
Maíz "Amiláceo"	915,928
Fruto de la palma	1,499,188
Aceituna	22,027
Trigo	251,682
Uvas	34,265
Total	31,012,793

¹ Promedio del 2005 a 2011

Fuente. (New Climate Institute - Ecofys, 2015)

Desde hace unos veinte años, Perú ha experimentado un incremento significativo en la producción de cultivos agroindustriales destinados al mercado exportador. En el año 2000 se produjo 24,786 toneladas de cacao, 181,155 toneladas de palma aceitera y 7.13 millones de toneladas de caña de azúcar, el año 2022 se produjeron 170,856 toneladas de cacao, 1.15 millones de toneladas de palma aceitera y 9.58 millones de toneladas de caña de

azúcar (MIDAGRI, 2020), luego la producción de cacao y palma aceitera se ha sextuplicado y la producción de caña ha crecido en un 34 %. A su vez, la generación de biomasa residual ha aumentado en forma proporcional (Paula et al., 2011), lo que ocasiona riesgos ambientales y de salud como la transmisión de enfermedades en las plantas (Valadez-Carmona et al., 2018).

2.3.3 Bagazo de caña de azúcar

En el Perú, el cultivo de caña de azúcar se desarrolla en las zonas costeras, selváticas y de los valles interandinos. No obstante, es en la región costera donde se concentra la mayor superficie de cultivo, gracias a las condiciones climáticas y edafológicas propicias que favorecen el cultivo en las cuatro estaciones, lográndose una producción excepcional. Considerando el periodo 1990 – 2018, Perú alcanza rendimientos medios de 115.75 TM/ha (MIDAGRI, 2020) por lo que se ubica en segundo lugar en el mundo a nivel productivo, como el cultivo de la caña de azúcar se realiza durante todo el año, esto significa que hay una producción permanente de caña de azúcar lo que permite que las plantas procesadoras de caña de azúcar puedan trabajar también todo el año (Pretell, 2013).

En la industrialización de la caña se consiguen muchas clases de biomasa residual, como las hojas verdes y secas, las pajas conocidas como puntas o barbojo, el cogollo y el bagazo, este último viene a ser la biomasa lignocelulósica que queda después de moler el tallo de la caña, por lo común el bagazo de caña de azúcar tiene un 50 % de humedad, un 5 % de sólidos solubles y hasta un 45 % fibra cruda (Pretell, 2013). Considerando únicamente al bagazo y la paja, en los campos de cultivo de la caña de azúcar se estima que quedan una cantidad similar a una tonelada de petróleo por cada tonelada de azúcar producida (Pretell, 2013), (Helfgott, 2016). De acuerdo con las estadísticas estatales, durante el año 2017 se obtuvieron 3.1 millones de toneladas de bagazo (MINEM, 2017).

2.3.4 Racimos de frutos vacíos de la palma aceitera

Elaeis guineensis también llamada palma aceitera africana o palma aceitera, proviene de las selvas húmedas tropicales del África Occidental y Central, y está distribuida en zonas localizadas a los 15° de latitud norte y sur. En el Perú, el interés por la palma aceitera se origina en la década de los 60 del siglo XX, cuando el gobierno peruano solicitó la colaboración del gobierno francés y llegó al país una misión técnica que determinó la existencia de vastas áreas de la selva peruana que presentan características agroclimáticas que permiten el desarrollo de plantaciones de la palma aceitera (Pretell, 2013).

La palma aceitera genera una abundante cantidad de biomasa residual. El aceite viene a ser únicamente el 10 % de la palma procesada, lo demás es biomasa. Se puede obtener de 50 a 70 toneladas de biomasa residual en una hectárea de palma aceitera (Pretell & Erazo, 2019). La biomasa residual obtenida en la industrialización de la palma aceitera se clasifica en: racimos de frutos vacíos (RFV), fibras, cáscara, cáscaras húmedas, almendras de palma, follaje y troncos (Pretell & Erazo, 2019). Los RFV representan el 30.5% de biomasa residual (Pretell, 2013). Al año 2018 se tiene que el área total cultivada de palma en Perú fue de 66,171 ha (MIDAGRI, 2020) y se ha estimado que el volumen de RFV es de 1.2 millones de toneladas anuales.

2.3.5 Estructura, composición y propiedades de la biomasa

La biomasa de origen lignocelulósico generalmente está formada de celulosa, hemicelulosas, lignina, extraíbles, lípidos, proteínas, azúcares simples, almidones, agua, hidrocarburos, cenizas y compuestos varios. Los componentes estructurales básicos de la biomasa son la celulosa, hemicelulosas y lignina, cuyas fórmulas químicas empíricas son $\text{CH}_{1.67}\text{O}_{0.83}$, $\text{CH}_{1.64}\text{O}_{0.78}$ y $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_{3.5}$, para cada uno de ellos (Demirbas, 2010b), (Demirbas, 2009a), (Demirbas, 2010a).

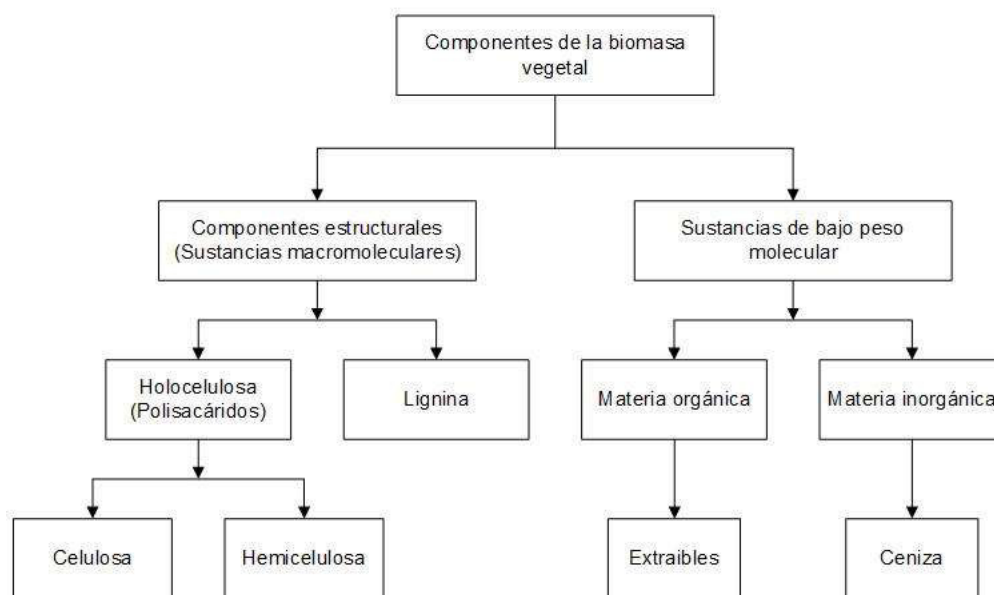


Figura 2 Componentes de la biomasa vegetal. (Demirbas, 2010a).

La celulosa es un polímero lineal conformado de unidades de anhidroglucosa repetitivas. La celulosa es un compuesto orgánico muy puro, que está formado solamente por monómeros de anhidroglucosa unidos en una molécula lineal de gran tamaño. (Demirbas, 2009a). Los monómeros de anhidroglucosa están encadenados por enlaces de tipo β -(1,4)-glicosídicos. Por ese motivo, la celobiosa viene a conformarse como el patrón de repetición para la estructura de la celulosa (Figura 3). Este polímero es no soluble en la mayor parte de los solventes y no es fácilmente atacable por la hidrólisis ácida y enzimática. (Demirbas, 2010a).

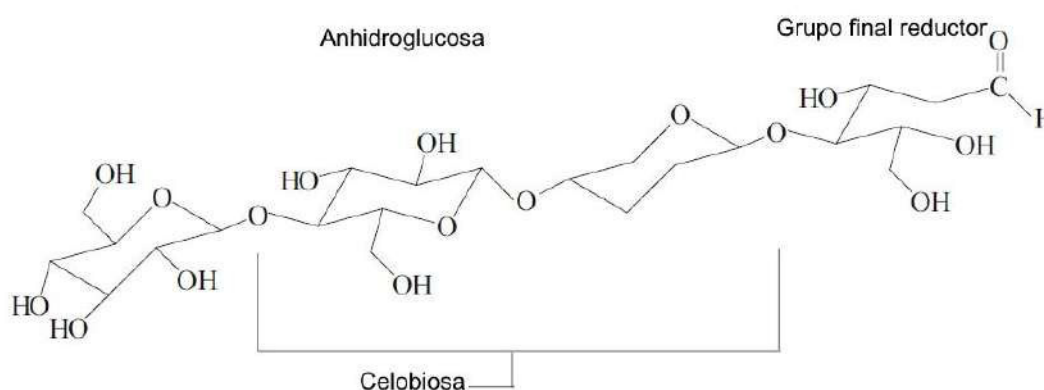


Figura 3 Estructura de la celulosa. (Demirbas, 2009a).

Las hemicelulosas están compuestas por polímeros altamente complejos que consisten en múltiples azúcares con cinco y seis átomos de carbono dispuestos en una estructura extremadamente ramificada, como los xilanos, galactoglucomananos, arabinogalactanos, glucanos y galactanos (Demirbas, 2009a). Las hemicelulosas, a diferencia de la celulosa, no solo contienen unidades de glucosa, sino que también están compuestas por varios monosacáridos de pentosa y hexosa. Uno de los azúcares más importantes que componen la hemicelulosa es la xilosa, la cual forma el xilano (Figura 4), un polímero que conforma las maderas duras y blandas. Las cadenas poliméricas de las hemicelulosas tienen ramas cortas y son amorfas. Debido a su estructura amorfa, las hemicelulosas presentan una gran solubilidad en medios alcalinos, lo que las hace más susceptibles a la hidrólisis. Entre las hemicelulosas, los arabinoglucuronoxilanos y galactoglucomananos, son compuestos que se asemejan a las gomas de las plantas, aunque su estructura molecular se caracteriza por cadenas mucho más cortas que las de la celulosa. La hemicelulosa se une de forma débil a la celulosa y a la lignina, llenando los espacios intermedios libres y trabajando como un material ligante que logra adherir las micelas de la celulosa y la fibra (Demirbas, 2009a), (Demirbas, 2010a).

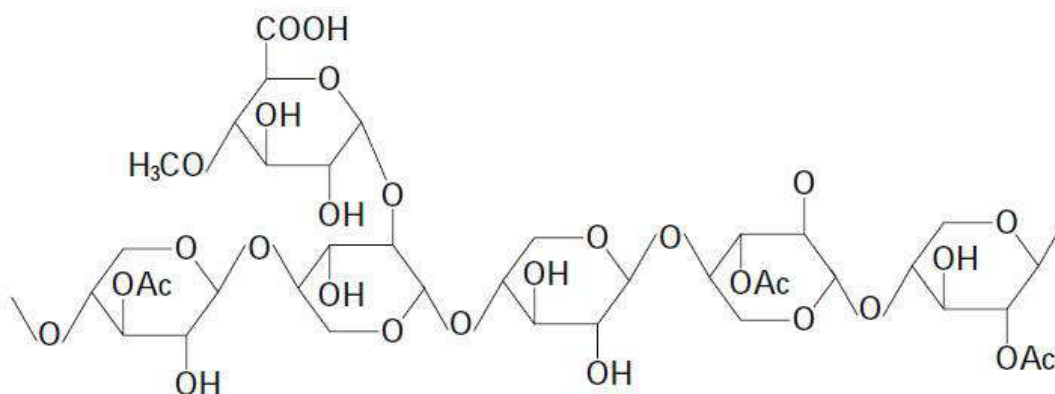


Figura 4 Esquema del xilano, estructura parcial de la madera dura. (Demirbas, 2009a).

La lignina es un material polimérico completamente diferente, altamente reticulado y con estructuras de tipo fenólico como base monomérica. Es una

macromolécula compuesta de alquilfenoles y tiene una estructura tridimensional compleja. Los tres monómeros más abundantes en la lignina, todos derivados del fenilpropano, son el alcohol p-cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico (Figura 5). La lignina es una macromolécula extensa y reticulada, con una masa molecular mayor a los 10 000 amu, cuya naturaleza es hidrofóbica y aromática. La estructura molecular de la lignina está compuesta por diversos tipos de subestructuras, que parecen estar dispuestas de forma aleatoria. A pesar de que se halla presente en todas las plantas vasculares, no se encuentran en las briófitas lo que sugiere que su cometido fundamental está referido al traslado del agua. La lignina se caracteriza por otorgar resistencia estructural, actuar como sellante en las vías que conducen el agua entre las raíces y las hojas, y proteger del deterioro a las plantas. La biomasa maderable puede considerarse como una matriz de células celulósicas/hemicelulósicas incrustadas en un sustrato de lignina. Es la lignina la que mantiene unidas los componentes de la madera y les da las extraordinarias características de resistencia. Entre las moléculas orgánicas con mayor abundancia en el planeta se hallan la celulosa, quitina y en tercer lugar la lignina (Demirbas, 2009a), (Demirbas, 2010a).

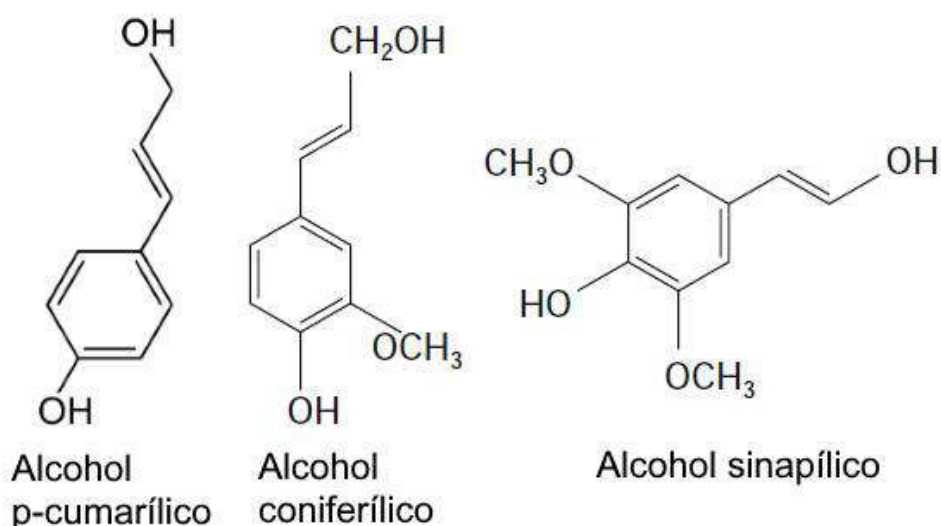


Figura 5 Monómeros típicos en la lignina. (Demirbas, 2010b).

2.3.6 Caracterización de la biomasa para uso energético

El empleo de biomasa lignocelulósica o biomasa vegetal como combustible tiene la importante característica que puede ser considerada neutral en cuanto a la emisión de CO₂, debido al proceso fotosintético que consume este gas, y libera cantidades reducidas de nitrógeno y azufre a la atmósfera, debido a la estructura de la planta (Pretell & Erazo, 2019). A pesar de sus evidentes atributos, la biomasa también presenta dificultades, tales como su elevada concentración inicial de humedad, con estructura y tamaño altamente variados, una densidad aparente baja; y con fuentes ampliamente distribuidas. Por consiguiente, es preciso evaluar minuciosamente sus propiedades para determinar cuál sería el destino adecuado como fuente energética directa o indirecta (Pretell & Erazo, 2019).

La biomasa lignocelulósica típicamente se caracteriza por su composición elemental (contenido de C, H, N, O, S), análisis próximo (humedad, materia volátil, ceniza y carbono fijo), análisis químico (celulosa, hemicelulosa y lignina), poder calorífico, análisis termogravimétrico además de la medición del espectro IR el cual permite la identificación de los grupos funcionales que forman la biomasa (Pretell & Erazo, 2019).

La concentración de la ceniza y la humedad influyen en el poder calorífico, si la biomasa presenta altos contenidos de ceniza (mayores a 0.5%) y esta ceniza está formada por compuestos inorgánicos, estos actúan como un sumidero de calor al igual que un alto contenido de humedad (mayor al 20%) en ambos casos el valor del poder calorífico disminuye. Para las aplicaciones pirolíticas las cenizas que contienen compuestos iónicos solubles pueden actuar como catalizadores, estos compuestos inorgánicos favorecen la formación de biocarbón. El poder calorífico de la biomasa se ve favorecido por los extraíbles presentes en ella. Se ha determinado que cuando se mide el poder calorífico de la biomasa sin extraíbles, estos son menores que cuando contienen extraíbles. La biomasa lignocelulósica está conformada principalmente por los biopolímeros celulosa, hemicelulosa y lignina, el poder calorífico se correlaciona favorablemente con el contenido de lignina, a mayores valores de lignina mayor poder calorífico (Demirbas, 2009a).

2.4 Pirólisis

La pirólisis es una técnica empleada desde los inicios de la civilización. Los antiguos egipcios practicaban la destilación de madera recolectando alquitranes y ácido piroleñoso para usarlo en su industria de embalsamamiento y la impermeabilización de los barcos (Demirbas, 2009d). En los albores de la era industrial, en el siglo XIX se empleó la ruptura térmica de la madera para obtener carbón, que llegó a ser el combustible principal empleado durante la revolución industrial, el cual luego fue desplazado por el carbón mineral (Demirbas, 2009d). La industria petroquímica se originó en gran medida por el descubrimiento de un proceso para obtener queroseno por medio de la pirólisis. Alrededor de 1840, Abraham Gesner, geólogo y médico que ejercía en Halifax, Canadá, empezó la búsqueda de un aceite mineral que reemplazara al aceite de ballena, utilizado en la iluminación con lámparas por el alto grado de hollín que generaba. Para ello destiló pedazos de carbón a 427 °C y trató el destilado con ácido sulfúrico y cal, y luego lo volvió a destilar, obteniendo finalmente un líquido claro, quemó el líquido obtenido en un lamparín y obtuvo una iluminación límpida y brillante, mucho mejor que la luz opaca, gris y con mucho hollín que se producía al quemar el aceite de ballena. El Dr. Gesner llamó a su combustible queroseno, de las palabras griegas para cera y aceite. Posteriormente, a mediados de 1850, Abraham Gesner llevó a cabo la extracción del queroseno a partir del petróleo crudo que se comenzó a explotar en las regiones de Pennsylvania y Ontario. Así, la obtención del queroseno, llevó a un cambio fundamental en el área de la iluminación, tanto que aún continúa empleándose en las regiones más remotas del mundo (Basu, 2018). Entre fines del siglo XIX e inicios del siglo XX, la destilación de madera aún era una actividad rentable para la obtención de diversos productos, tales como alquitrán soluble, brea, aceite de creosota, productos químicos y gases no condensables, los cuales eran comúnmente utilizados en calderas y equipos similares. La destilación de la madera como industria, empezó a decaer en la década de 1930 por la aparición de la industria petroquímica con productos de mejor calidad y menor precio (Demirbas, 2009d). Podemos sostener que la pirólisis tuvo un impacto ecológico

considerablemente beneficioso. En 1846, por ejemplo, hubo más de 730 barcos balleneros que cazaron ballenas para cubrir la demanda de aceite y pocos años después de la introducción del queroseno, la caza cayó drásticamente y solo algunos barcos balleneros seguían cazando, lo que salvó a las ballenas de la extinción (Basu, 2018).

2.4.1 Definición

La pirólisis se puede definir como un proceso termoquímico que supone la ruptura por calor de un compuesto sólido o líquido en un ambiente carente de agentes oxidantes, por ejemplo el oxígeno, o con una proporción insuficiente de este para tener una combustión completa. Por ello, la pirólisis representa un procedimiento fundamental para la conversión de la biomasa en un mejor combustible (Pretell et al., 2021). Se caracteriza esencialmente por la ruptura térmica de la biomasa, lo que significa la rotura del enlace carbono-carbono y la creación de enlaces carbono-oxígeno (Uddin et al., 2018), (Montoya et al., 2014), (Demirbas, 2009d). Para que ello ocurra resulta esencial llevar a cabo un calentamiento veloz de la biomasa hasta alcanzar una temperatura específica, conocida como temperatura de pirólisis, situada en el rango de los 400 a 550 °C, mediante velocidades de calentamiento que oscilan entre los 100 y los 10 000 K/s, si se mantiene la biomasa en ese estado por un tiempo especificado llamado tiempo de residencia, se logra obtener el producto líquido deseado, que constituye el objetivo principal del proceso de pirólisis (Basu, 2018), (Pretell et al., 2021). Las propiedades de este líquido están en función de muchas variables, como la temperatura de reacción y la velocidad de calentamiento (Demirbas, 2009d). Cuando se produce el calentamiento de una partícula de biomasa, la temperatura aumenta, luego empieza a evaporarse la humedad presente (periodo secado) y seguidamente migran los volátiles (Figura 6). La mayoría de los productos volátiles se originan por la rotura térmica de los enlaces químicos de los constituyentes básicos de la biomasa, como son la celulosa, hemicelulosa, lignina y extraíbles, donde cada uno de ellos posee propiedades cinéticas específicas (Basu, 2018), (Montoya et al., 2014).

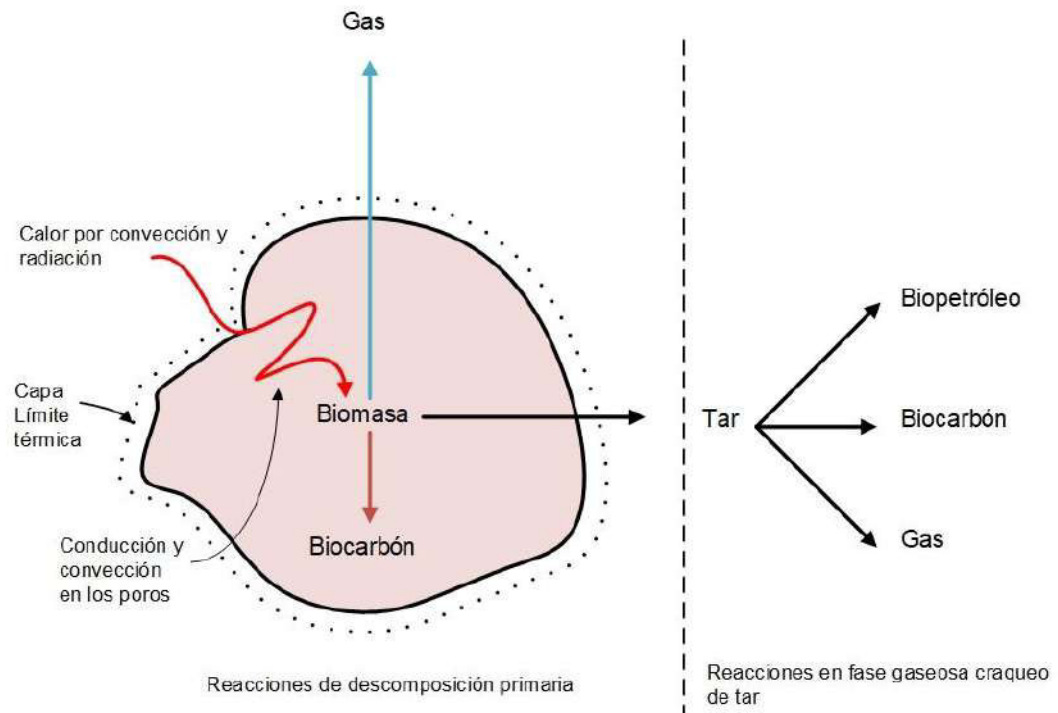


Figura 6 Pirólisis de una partícula de biomasa. (Basu, 2018).

Los productos de la reacción de craqueo comprenden gases condensables y carbón. El gas condensable puede sufrir reacciones secundarias que lo descomponen aún más hacia gases incondensables (CO , CO_2 , H_2 y CH_4), líquido y carbón (Figura 7). El craqueo térmico ocurre tanto en reacciones homogéneas en fase gaseosa como en las reacciones térmicas heterogéneas entre sólidos y gases. Durante las reacciones en fase gaseosa, los vapores condensables se craquean hacia compuestos gaseosos incondensables de menor tamaño como el CO y el CO_2 , los cuales son de menor interés en la pirólisis (Basu, 2018). A partir de la pirólisis típicamente se obtienen líquidos, gases y sólidos. El biopetróleo es el líquido que se obtiene de la pirólisis de la biomasa, se lo considera como un combustible líquido renovable formado mayormente por moléculas orgánicas y agua, el sólido compuesto principalmente de carbono se lo llama biochar o biocarbón y los gases no condensables son normalmente el CO_2 , CO , H_2 y CH_4 (Uddin et al., 2018), (Montoya et al., 2014), (Demirbas, 2009d).

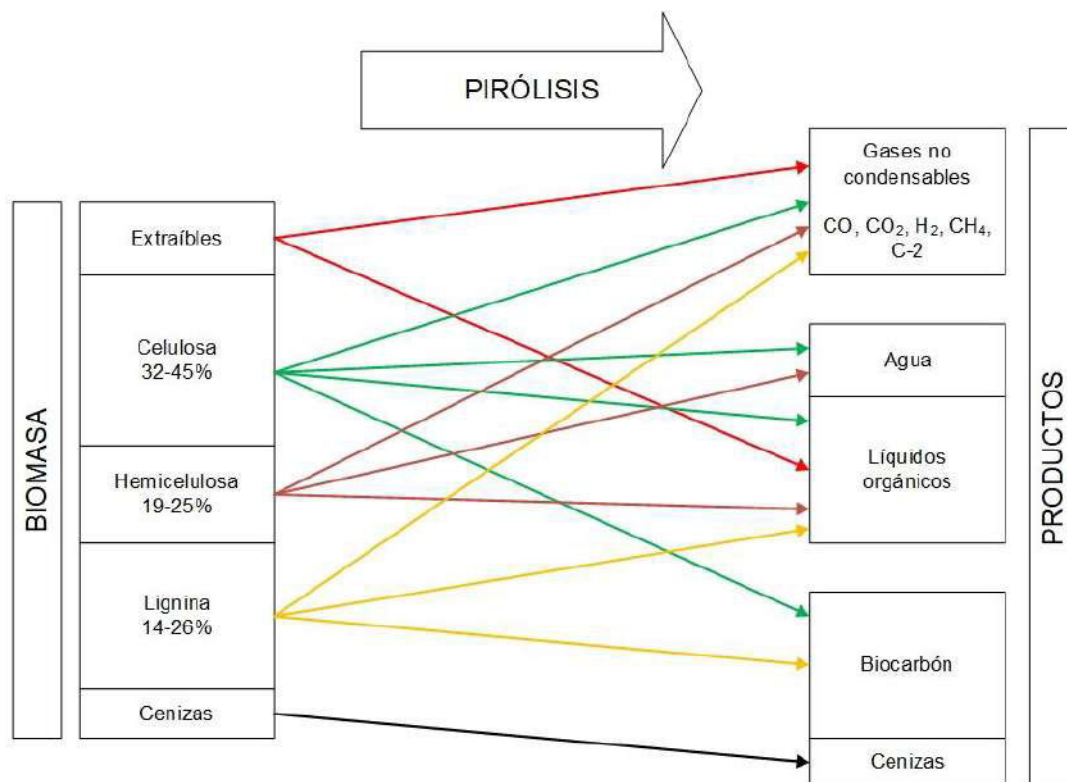


Figura 7 Productos de la pirólisis de la biomasa. (Montoya et al., 2014).

2.4.2 Mecanismo de la pirólisis de la biomasa

Se han realizado muchos estudios cinéticos en una variedad de condiciones experimentales, originando datos contradictorios con una amplia gama de parámetros cinéticos. El análisis termogravimétrico (TGA) es la técnica generalmente aplicada para determinar la pérdida de peso de las muestras pirolizadas a diversas temperaturas de reacción. En el Cuadro 3 se muestra una comparación de los datos cinéticos registrados en la literatura (Demirbas, 2009d). El proceso de pirólisis siempre es inicialmente endotérmico y casi lineal respecto a la pérdida de masa. A altas velocidades de calentamiento, este carácter se mantiene durante todo el proceso (Demirbas, 2009d). La pirólisis de la biomasa es compleja debido a que sus componentes se descomponen a diferentes condiciones porque tienen mecanismos y velocidades de reacción diferentes que están en función de cómo ocurre el proceso de craqueo y de cómo está diseñado el reactor. Investigaciones previas han confirmado que existen interacciones entre los componentes básicos de la biomasa como la celulosa, las hemicelulosas y la

lignina cuando transcurre la pirólisis. Lo que hace difícil predecir el comportamiento de la pirólisis de la biomasa, considerando únicamente la conducta térmica de los tres compuestos mencionados (Kan et al., 2016).

Cuadro 3 Comparación de datos cinéticos de la literatura

Biomasa	Factor de Frecuencia (min ⁻¹)	Activación de Energía (kJ/mol)	Rango de Temperatura (K)	Investigador
Aserrín de abeto Douglas	1.1x10 ¹¹	105	368-525	Stamm (1956)
Madera	1.4x10 ⁶	84.2	>605	Barooah y Long (1976)
Corteza de abeto Douglas	1.3x10 ¹⁰	100-201	450-850	Tran y Rai (1978)
Aserrín de roble de Missouri	1.5x10 ⁸	106	595-665	Thurner y Mann (1981)
Serrín	1.9x10 ⁷	95.9	565-665	Koullas et al. (1998)
Serrín de cáscara de avellana	4.7x10 ¹¹	92-170	450-750	Demirbas (1998)

Fuente. (Demirbas, 2009d)

La celulosa y las hemicelulosas al calentarse forman principalmente productos volátiles debido a la división térmica de las unidades de azúcar. La lignina forma principalmente carbón (biochar), porque no puede romperse rápidamente en pedazos de bajo peso molecular (Demirbas, 2009d). Resumiendo se puede decir que la relación de la hemicelulosa con la lignina fomenta la síntesis de compuestos fenólicos provenientes de la lignina, mientras que simultáneamente obstaculiza la formación de hidrocarburos. Existe también una fuerte interacción entre la lignina y la celulosa mientras ocurre la pirólisis porque la lignina impide la polimerización del levoglucosano proveniente de la celulosa, ello disminuye la creación del biochar, al contrario, la interacción celulosa hemicelulosa afecta muy poco a la formación y distribución de productos de la pirólisis (Kan et al., 2016).

En el decurso del proceso de pirólisis de la biomasa, ocurren diversas reacciones de manera simultánea y consecutiva, que abarcan la

deshidratación, despolimerización, isomerización, aromatización, descarboxilación y carbonización (Demirbas, 2009d). Generalmente, se considera que la pirólisis de la biomasa se compone de tres fases principales: (i) evaporación inicial de la humedad, (ii) descomposición primaria y (iii) reacciones secundarias (craqueo del aceite y repolimerización) (Demirbas, 2009d). Aunque estas etapas se entrelazan entre sí, es posible examinar el comportamiento de la transición por medio de análisis térmicos como la termogravimetría, análisis térmico diferencial o calorimetría diferencial de barrido (Demirbas, 2009d). Luego el mecanismo de la pirólisis de la biomasa se divide en dos categorías, a saber, mecanismos primarios y secundarios. La Figura 8 presenta el mecanismo detallado del proceso de pirólisis. Por el mecanismo primario, se liberan compuestos volátiles, a la vez que los enlaces químicos dentro de los polímeros se rompen durante el proceso de calentamiento de la biomasa. Además, se producen reacciones de reordenamiento dentro de la matriz del residuo. Algunos de los compuestos volátiles que son inestables sufren más reacciones adicionales, que se definen como un mecanismo secundario (Uddin et al., 2018).

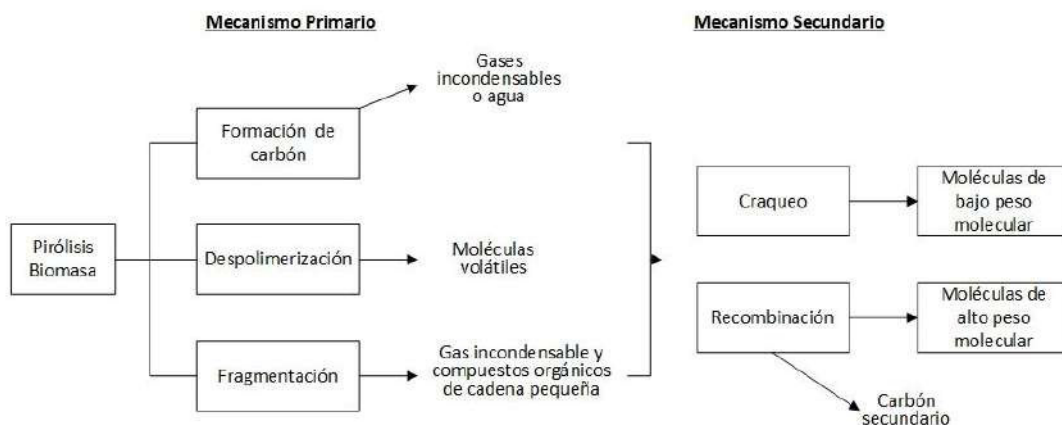


Figura 8 Mecanismo del proceso de pirólisis. (Uddin et al., 2018).

El mecanismo primario se puede describir utilizando tres enfoques diferentes, a saber, formación de carbón (biochar), despolimerización y fragmentación (Uddin et al., 2018). Durante la fase primaria de descomposición de la biomasa, que ocurre normalmente en un rango de temperatura entre los 200

a 400 °C, se forma carbón sólido, el cual es responsable de gran parte de la degradación de la biomasa. Las reacciones secundarias ocurren en el interior de la matriz sólida y originan un incremento en la temperatura de la partícula (Kan et al., 2016). En el proceso de formación de carbón, inicialmente, se forman anillos de benceno, y estos anillos se combinan en un residuo sólido conocido como carbón, que es una estructura policíclica aromática. Durante este proceso, también se libera agua o gas incondensable. En el proceso de despolimerización, los polímeros se dividen en sus unidades monoméricas, lo que reduce el grado de polimerización. Este proceso continúa hasta que se producen las moléculas volátiles. Finalmente, en la fragmentación, se forman gases incondensables y compuestos orgánicos de cadena pequeña a través de la unión de muchos enlaces covalentes del polímero, incluso dentro de las unidades del monómero (Uddin et al., 2018). El mecanismo secundario consiste en el craqueo, recombinación y otros. Durante el craqueo, las moléculas de bajo peso molecular se forman al romperse los compuestos volátiles. Por el contrario, en el proceso de recombinación, los compuestos volátiles se combinan en compuestos de mayor peso molecular, que pueden ser o no volátiles. En algunos casos, un mecanismo secundario conduce a la formación de carbón (biochar) secundario (Uddin et al., 2018).

A continuación se enumeran los cambios generales que se producen durante la pirólisis (Demirbas, 2009d):

- Transferencia de calor desde una fuente de calor, para aumentar la temperatura dentro de la biomasa.
- El inicio de las reacciones de pirólisis primaria a una temperatura mayor libera volátiles y origina carbón.
- El caudal de gases calientes dirigidos a sólidos más fríos origina un intercambio de calor entre los gases calientes y el combustible no pirolizado más frío.
- La condensación de parte de los volátiles en los lugares más fríos de la biomasa, seguida de reacciones secundarias, puede producir alquitrán.

- Las reacciones de pirólisis secundaria autocatalítica ocurren, en tanto las reacciones pirolíticas primarias ocurren simultáneamente y en competencia.
- Asimismo, puede darse una descomposición térmica adicional, reformada, reacciones de desplazamiento de gas de agua, recombinación de radicales y deshidrataciones, que se pueden modificar en función del perfil de tiempo de residencia/temperatura/presión del proceso.

Las rutas para la descomposición de los componentes principales de la biomasa —celulosa, hemicelulosas y la lignina— se han estudiado independientemente. La descomposición térmica de la hemicelulosa, que en general se representa mediante el xilano, ocurre predominantemente en un rango de temperatura de 250 a 350 °C, luego ocurre la descomposición de la celulosa, la cual transcurre normalmente en el intervalo de 325 a 400 °C y que da lugar al levoglucosano, producto principal de la pirólisis (Kan et al., 2016). La descomposición de la celulosa ha sido más ampliamente analizada y mejor comprendida. La Figura 9 ilustra la vía de reacción simplificada de la pirólisis de la celulosa, este es el mecanismo de Waterloo generalmente aceptado. La deshidrogenación, la despolimerización y la fragmentación son las principales reacciones competitivas dominantes a diferentes rangos de temperatura (Kan et al., 2016). La lignina viene a ser el compuesto con mayor estabilidad térmica entre los componentes de la biomasa y suele descomponerse en un rango de temperatura más alto que se ubica entre los 300 y 550 °C (Kan et al., 2016).

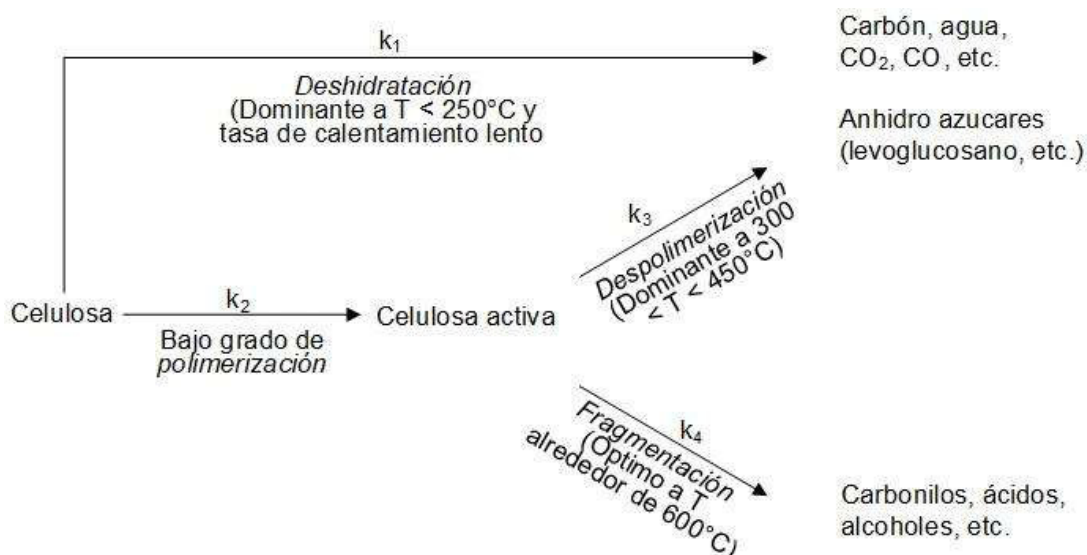


Figura 9 Mecanismo Waterloo para la descomposición primaria de la celulosa. (Kan et al., 2016).

Respecto a los productos comúnmente hallados en la pirólisis de la biomasa leñosa, se ha establecido que el agua se forma por deshidratación, que, en las reacciones de pirólisis, el metanol surge de la descomposición de los ésteres metílicos y/o éteres y de la descomposición de materiales vegetales similares a la pectina. El metanol también proviene de los grupos metoxilo del ácido urónico. El ácido acético se genera mediante la ruptura térmica de los tres componentes básicos de la madera. Cuando se tiene en cuenta el rendimiento del ácido acético procedente de la celulosa, las hemicelulosas y la lignina, el total es considerablemente menor que el rendimiento de la propia madera. La generación del ácido acético ocurre a partir de la eliminación de grupos acetilo inicialmente unidos a la unidad de xilosa. Durante los procesos de pirólisis, el furfural se origina a partir de la deshidratación de la unidad de xilosa. Cuantitativamente, 1-hidroxi-2-propanona y 1-hidroxi-2-butanona presentan altas concentraciones en los productos líquidos. Estos dos alcoholes están parcialmente esterificados por el ácido acético. En la pirólisis lenta convencional, estos dos productos no se encuentran en una gran cantidad debido a su baja estabilidad. Si la madera está completamente pirolizada, los productos resultantes son aproximadamente lo que se esperaría al pirolizar los tres componentes principales por separado (Demirbas, 2009d).

2.4.3 Procesos de transferencia de calor en la pirólisis

Si se tiene un reactor cilíndrico con una atmósfera inerte o al vacío que es cargado con partículas de biomasa distribuidas al azar formando un lecho poroso al fondo del reactor y luego se procede al calentamiento, la energía térmica será transferida desde la pared del reactor hacia la biomasa originando un proceso de dos etapas. Durante la primera etapa, cuando la temperatura va desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente los 200 °C, el calor llega a la superficie de la partícula por radiación y/o convección y luego pasa al interior de la misma sin producir una pirólisis significativa y pueden ignorarse los cambios químicos y físicos asociados con los fenómenos de pirólisis. El calor transferido desde la pared del reactor aumenta la temperatura, y, por lo tanto, la energía interna de las partículas. El mecanismo de transferencia de calor es bastante simple y consiste en radiación y conducción desde el reactor al lecho y conducción entre las partículas, básicamente lo que ocurre es la eliminación de la humedad que está presente en la partícula de biomasa. No se considera convección, ya que la presión dentro del reactor es muy baja. El aumento de temperatura, sin embargo, modifica las propiedades térmicas de las partículas (Chaurasia et al., 2005), (Yang et al., 1995).

En la segunda etapa, donde la temperatura aumenta de 200 a 600 °C, la entrada continua de energía hacia las partículas desencadena la pirólisis de los materiales orgánicos, originando la reacción de pre-pirólisis y pirólisis principal. Los fenómenos básicos que tienen lugar durante la pirólisis son: (1) transferencia de calor de una fuente de calor, que conduce a un aumento de la temperatura dentro de la partícula de biomasa; (2) iniciación de reacciones de pirólisis por el incremento de temperatura, que origina la liberación de compuesto volátiles y la formación de carbón; (3) fuga de volátiles, que da como resultado el intercambio de calor entre los volátiles calientes y la biomasa no pirolizada que está a menor temperatura; (4) condensación de parte de los volátiles en los lugares más fríos de la partícula de biomasa para producir alquitrán, y (5) reacciones de pirólisis secundaria autocatalítica como resultado de estas interacciones (Chaurasia et al., 2005), (Babu & Chaurasia,

2003). Los cambios de calor debidos a las reacciones químicas y los cambios de fase contribuyen a un gradiente de temperatura en función del tiempo, que no es lineal. Los productos volátiles y gaseosos fluyen a través de los poros de las partículas y participan en el proceso de transferencia de calor. Las reacciones de pirólisis proceden con una velocidad que depende de la temperatura local. Los fenómenos de transferencia de calor durante esta etapa son bastante complejos, incluida la radiación entre partículas y la convección causada por el flujo de volátiles en la superficie de las partículas. Como la pirólisis y la transferencia de calor tienen mutua influencia, ocurren fenómenos aún más complejos. La transferencia de calor promueve la pirólisis, que a su vez desencadena una serie de reacciones químicas y cambios físicos. Estos cambios, especialmente los relacionados con las propiedades térmicas y la generación de calor de pirólisis, influyen significativamente en el proceso de transferencia de calor. El calor de pirólisis se produce principalmente por la reacción de descomposición de la partícula y la vaporización de los productos de pirólisis. En resumen, se puede decir que, el calor se transmite por los siguientes mecanismos: (a) conducción dentro de la partícula sólida, (b) convección dentro del poro de la partícula, (c) convección y radiación desde la superficie del gránulo. Por simplicidad, se supone que el calor se transmite dentro del sólido solo por conducción. El coeficiente de transferencia de calor representa el efecto general de los mecanismos mencionados (Chaurasia et al., 2005), (Yang et al., 1995).

La pirólisis rápida requiere una transferencia rápida de calor hacia la biomasa. Esta transferencia rápida de calor está condicionada por el grado de turbulencia de la fase sólida y gaseosa que puede ser alcanzada en el reactor. El coeficiente de transferencia de calor depende del tipo de contacto sólido-gas que se consiga. Este varía desde $5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ en reactores de lecho fijo a $50\text{--}100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ en lechos fijos con circulación forzada del gas (como el caso de los TGA), y a varios cientos de $\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ para lechos burbujeantes y fluidizados (Van de Velden et al., 2010), (Yang et al., 2000). Se debe tener en cuenta que no solo es importante la convección externa, sino también la conducción interna, esto está indicado por el número de Biot, que representa la resistencia interna a la penetración de calor dividida por la resistencia

externa a la transferencia de calor y se expresa según (Van de Velden et al., 2010):

$$Bi = \frac{r/k_p}{1/h}$$

Donde:

r : Radio de la partícula, μm

k_p : Conductividad térmica, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

h : Coeficiente de transferencia de calor, $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$

Para una partícula de serrín con: $r = 100 \mu\text{m}$ a 773 K , $k_p = 0.15 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ y $h = 500 \text{ W m}^{-2} \text{K}^{-1}$, se tiene un $Bi = 0.33$. Cuando $Bi < 1$ significa que la resistencia externa asociada con la transferencia de calor por convección predomina. Sí, $Bi > 1$ únicamente cuando las partículas son gruesas y/o los valores del coeficiente de transferencia de calor son demasiado grandes.

La pirólisis de la biomasa depende de la temperatura de los reactantes, pudiendo ser endotérmica o exotérmica. En la mayoría de las biomásas, conformadas por celulosa y hemicelulosa muy oxigenadas, la pirólisis se considera endotérmica a temperaturas inferiores a 400 a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ y exotérmica a temperaturas más altas, en un sistema bien diseñado cuando se llega a la temperatura establecida, el proceso se mantiene con muy poca energía o no la requiere (Klass, 1998). En el Cuadro 4 se presentan las principales reacciones exotérmicas que ocurren durante la pirólisis de la biomasa en las fases sólida y gaseosa. Entre las reacciones que se producen están la disminución de los óxidos de carbono a metano y metanol, las reacciones de desplazamiento agua-gas y la carbonización de las celulosas (Klass, 1998). La reducción de los óxidos de carbono a metano y metanol requiere hidrógeno en cantidades significativas, mientras que la reacción por desplazamiento agua-gas no requiere hidrógeno y produce hidrógeno y origina carbón como se presenta en el Cuadro 4 (Klass, 1998). Una temperatura alta se requiere en la pirólisis para generar el hidrógeno necesario para reducir los óxidos de carbono. El agua, resultado de las reacciones de pirólisis y de la vaporización de la humedad de la biomasa alimentada, puede intervenir en la reacción

agua-gas por desplazamiento. (Klass, 1998). Además, la carbonización de la celulosa es altamente exotérmica por monómero ($C_6H_{10}O_5$) y como la producción de carbón en la pirólisis se encuentra en el orden del 35 % y la concentración de carbono fijo en el carbón es alta, se estima que la producción de carbón es la fuerza motriz predominante durante la pirólisis de la biomasa a temperaturas por debajo a las que comienza la auto pirólisis y se obtiene menos hidrógeno (Klass, 1998). A estas temperaturas, la pirólisis se halla comúnmente gobernada por la velocidad de reacción y, a mayores temperaturas, el proceso suele estar controlado por la transferencia de masa (Klass, 1998).

Cuadro 4 Reacciones exotérmicas de pirólisis de la celulosa

Proceso	Reacción	Entalpía (KJ/mol) carbón convertido a ¹	
		27 °C	127 °C
Metanación	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-205	-226
	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-167	-192
Formación Metanol	$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	-92	-105
	$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-50	-71
Formación Carbón	$0.17C_6H_{10}O_5 \rightarrow C + 0.85H_2O$	-81	-80
Desplazamiento agua-gas	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-42	-33

¹ La entalpía estándar de formación de la celulosa se calculó a partir de su calor de combustión.

Fuente. Datos tomados de Klass (1998)

La determinación del calor de pirólisis y la carga necesaria de enfriamiento para condensar los gases de pirólisis es necesaria para una comprensión más profunda del proceso, puesto que se necesita conocer la magnitud de ese calor para la conversión de la biomasa en gas y vapores de pirólisis (Atsonios et al., 2015).

Reed y Gaur (1997) establecieron que hay una diferencia entre el calor *de* pirólisis y el calor *para* la pirólisis. Ellos definieron al calor de pirólisis como el calor necesario para descomponer la biomasa en diferentes productos (carbón, líquidos y gases no condensables) a la temperatura de pirólisis, y viene a ser el calor absorbido o un pseudo calor de reacción porque la pirólisis involucra múltiples reacciones que ocurren en un amplio rango de temperaturas, donde el calor de pirólisis puede ser estimado por la ecuación:

$$\Delta H_p = -553 + 3142F_c \quad (1)$$

Donde:

ΔH_p : Calor de pirólisis, J/g

F_c : Fracción másica del char formado en la pirólisis

El calor *para* la pirólisis (entalpía para la pirólisis) viene a ser la suma del calor de pirólisis más el calor sensible necesario para llevar la biomasa a la temperatura de pirólisis y convertir la biomasa sólida en gases, líquidos y carbón (Daugaard & Brown, 2003), (Reed & Gaur, 1997).

$$Q_p = \Sigma \Delta H_{reatantes} + \Delta H_p + \Sigma \Delta H_{productos} \quad (2)$$

Donde:

Q_p : Calor para la pirólisis, J/g

Este calor debe ser suministrado para convertir la biomasa en los productos deseados, ya sea un proceso de gasificación o pirólisis.

La pirólisis se ha considerado globalmente endotérmica, aunque en la literatura se han descrito valores exotérmicos y endotérmicos del calor de pirólisis, ya que este proceso comprende pasos exotérmicos y endotérmicos. Por ejemplo, Mok y Antal citados por (Atienza-Martínez et al., 2018) afirmaron que la formación de carbón y gas en las reacciones secundarias es exotérmica, mientras que la formación de alquitrán y la evaporación son endotérmicas. Chen y col. citados por (Atienza-Martínez et al., 2018) observaron cambios en el comportamiento térmico de la biomasa (de endotérmica a exotérmica) a medida que aumentaba la tasa de conversión.

Generalmente, el calor para las reacciones de pirólisis es mucho menor que el sensible y el latente y puede considerarse insignificante (Atienza-Martínez et al., 2018).

2.4.4 Tipos de pirólisis

En términos generales, las diversas variantes de la pirólisis se clasifican en función de los parámetros operativos, tales como la temperatura, la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia, en tres categorías: Pirólisis lenta (pirólisis convencional, o carbonización), pirólisis rápida y pirólisis ultrarrápida (flash) (Demirbas & Arin, 2002), (Demirbas, 2009c), (Pandey, 2009), (Demirbas & Balat, 2007), como se puede apreciar en el Cuadro 5.

Cuadro 5 Tipos de pirólisis según las condiciones operativas

Condiciones Operativas	Tipos de Pirólisis		
	Convencional	Rápida	Ultrarrápida
Temperatura pirólisis (°C)	277 – 677	577 - 977	777 – 1027
Velocidad de calentamiento (°C/s)	0.1 – 1	10 – 200	> 1000
Tamaño de partícula (mm)	5 – 50	< 1	< 0.2
Tiempo de residencia del sólido (s)	450 - 550	0.5 - 10	< 0.5

Fuente. Tomado de Demirbas & Balat (2007)

2.4.5 Pirólisis convencional

La pirólisis lenta o convencional, se caracteriza por una velocidad de calentamiento lenta, un tiempo de residencia mayor para sólidos y gases, y temperaturas de reacción alrededor de 400 °C. Así se obtiene un rendimiento apreciable de sólidos, líquidos y gases, donde la obtención de sólidos (carbón) es el objetivo principal del proceso (Balat et al., 2009), (Gupta & Demirbas, 2010). La etapa inicial (pre-pirólisis) de la ruptura de la biomasa, transcurre entre 120 a 200 °C, allí se producen reacomodos de las moléculas, se elimina

agua, se rompen enlaces, se forman radicales libres y aparecen grupos carbonilo, carboxilo e hidrox-peróxidos (Balat et al., 2009), (Gupta & Demirbas, 2010). En la segunda etapa, la biomasa se quiebra velozmente y conduce a la aparición de los productos pirolíticos y en la tercera etapa, el carbón se reduce lentamente, originando un sólido residual rico en carbono (Balat et al., 2009), (Gupta & Demirbas, 2010).

2.4.6 Pirólisis rápida

La termólisis o pirólisis rápida, es un procedimiento que supone el calentamiento rápido de la biomasa a altas temperaturas en ausencia de oxígeno (Balat et al., 2009), (Gupta & Demirbas, 2010). Para lograr una tasa de calentamiento alta se necesitan temperaturas operativas elevadas, breve tiempo de residencia para los gases y pequeñas partículas de biomasa, de ese modo la biomasa se puede romper y formar carbón, gases y aerosoles (Balat et al., 2009), (Gupta & Demirbas, 2010). Para incrementar la producción de biopetróleo se necesita un tiempo de residencia inferior a un segundo (se tienen buenos rendimientos para tiempos de residencia de hasta 5 segundos, si los vapores tienen una temperatura menor a 400 °C) para minimizar las reacciones secundarias (Balat et al., 2009), (Gupta & Demirbas, 2010). Tras el proceso de enfriamiento y condensación de los productos de la pirólisis, se obtiene un líquido de color marrón conocido como “biopetróleo”. El líquido puede ser obtenido con rendimientos de hasta el 75 % p/p (base seca), más productos secundarios como carbón y gas que se utilizan en el proceso de pirólisis, por lo que no existen residuos diferentes a las cenizas y los gases de combustión (Balat et al., 2009), (Gupta & Demirbas, 2010).

La pirólisis rápida se caracteriza por (Bridgwater & Peacocke, 2000):

- Alta tasa de calentamiento (excepto en el caso de la pirólisis al vacío) y una rápida transferencia de calor durante el proceso de pirólisis, lo cual implica que la biomasa debe ser finamente molida.
- Control cuidadoso de la temperatura de operación, que debe mantenerse en torno a los 500 °C.

- Tiempos de residencia reducidos para la fase vapor en general inferiores a 2 segundos.
- Se necesita enfriar rápidamente los vapores de la pirólisis con el fin de obtener el biopetróleo.

Hay una gran variedad de distintas configuraciones de reactor capaces de lograr alcanzar las condiciones establecidas (Demirbas & Arin, 2002):

- Reactores de lecho fluidizado y lecho circulante: sistemas en los cuales el intercambio de calor desde la fuente energética a la biomasa ocurre mediante convección y conducción.
- Reactores ablativos: aprietan la biomasa contra un plano deslizante y caliente, lo que produce su fusión y la formación de una lámina líquida que enseguida se va volatilizand.
- Reactores al vacío: funcionan con una baja tasa de calentamiento, con un retiro rápido de los productos de la pirólisis para prevenir reacciones secundarias.

La pirólisis es una técnica rentable y ampliamente utilizada en la obtención de productos químicos, como aromatizantes, entre otros, y hay un gran esfuerzo para desarrollar tecnologías comerciales para la elaboración de combustibles. El biopetróleo es fácilmente transportable y almacenable, lo que es una ventaja considerable en comparación con otras formas de biomasa. Asimismo, los líquidos producidos por la pirólisis tienen una amplia variedad de aplicaciones químicas de valor añadido (Pretell, 2013).

2.4.7 Pirólisis ultrarrápida

Una variación modernizada de la pirólisis rápida viene a ser la pirólisis ultrarrápida y se caracteriza por alcanzar elevadas temperaturas de reacción en un corto período de tiempo. Las velocidades de calentamiento son muy altas, y puede ser de hasta 1000 °C/s, donde el tiempo de reacción es de pocos segundos (Pandey, 2009). Los reactores de flujo de arrastre y lecho fluidizado son los más adecuados para su implementación (Demirbas & Balat, 2007). Un rendimiento óptimo de líquidos requiere que la biomasa se someta

a un rápido calentamiento, lo que implica usar partículas de tamaño reducido. La calidad y estabilidad del biopetróleo producido en reactores que aplican la técnica de la pirólisis ultrarrápida está fuertemente influenciada por la cantidad de cenizas y carbón. Sumado a los problemas ya conocidos asociados al contenido de partículas, los finos de carbón pueden actuar como catalizadores en las reacciones de repolimerización que ocurren en el combustible, lo que origina un producto final de mayor viscosidad. (Pandey, 2009), (Demirbas & Balat, 2007).

2.4.8 Productos de la pirólisis de la biomasa

Durante la pirólisis, el carbón se favorece con temperaturas bajas y largos tiempos de residencia. En cambio, las altas temperaturas combinadas con un tiempo de contacto largo favorecen que la biomasa se convierta a gas, pero temperaturas intermedias y reducidos tiempos de residencia son óptimos para líquidos (Pretell, 2013). La Figura 10 muestra la distribución de los productos según la temperatura de pirólisis. El producto líquido tiene dos fases: una soluble en agua conteniendo agua, metanol, ácido acético, fenol, etc. y una fase pesada compuesta de guayacol, eugenol, entre otros. Por último, el producto gaseoso está compuesto por CO₂, CO, H₂, CH₄, entre otros gases (Pretell, 2013), (Yokoyama, 2008).

Los productos de la pirólisis de la biomasa varían según las condiciones operativas utilizadas. En el Cuadro 6 se presenta la distribución porcentual de los productos (% p/p en base a la biomasa alimentada) para diferentes tipos de pirólisis (Raja et al., 2010).

Cuadro 6 Distribución de productos según tipo de pirólisis

Tipos de pirólisis	Rendimientos de la pirólisis, % (p/p)		
	Biopetróleo	Carbón	Gas
Convencional	30	35	35
Rápida	75	12	13
Ultrarrápida	64.25	3.75	31

Fuente. Elaboración propia a partir de (Raja et al., 2010)

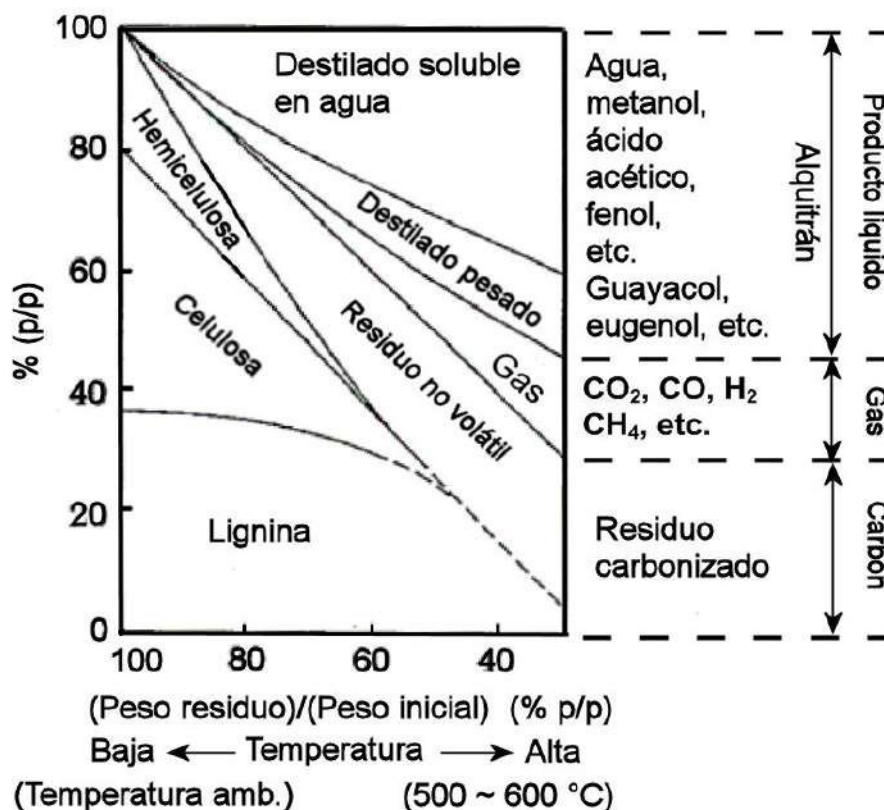


Figura 10 **Productos de la pirólisis.** (Yokoyama, 2008, p. 15).

2.4.9 Gas

El gas producido en la pirólisis varía en cantidad según el tipo de proceso y está generalmente compuesto por CO , CO_2 , CH_4 , H_2 e hidrocarburos C_{1-5} (propano, propileno, butano, buteno, pentano, etano, etc.) y se usa como combustible en el proceso. El poder calorífico medio (MHV por sus siglas en inglés) varía entre 15-22 MJ/Nm^3 y el poder calorífico superior (HHV por sus siglas en inglés) está entre 4-8 MJ/Nm^3 según el tipo de carga y los parámetros operativos de la pirólisis (Pandey, 2009), (Yokoyama, 2008).

2.4.10 Carbón

El carbón es el producto sólido obtenido en la pirólisis de la biomasa, que tiene cerca del 85 % de carbono y 3 % de hidrógeno, y un poder calorífico superior de 32 MJ/kg (Yokoyama, 2008). Se presenta el análisis característico de un carbón en el Cuadro 7 (Pandey, 2009).

Cuadro 7 Análisis próximo y elemental del carbón (% p/p)

	Laboratorio	Planta Piloto
Análisis Próximo		
Materia volátil	18.9	15.4
Carbono fijo	74.4	79.1
Ceniza	6.7	5.5
Análisis Elemental		
C	85.6	81.5
H	2.9	3.1
N	1.3	0.8
S	<0.1	<0.1
O+Ceniza (por diferencia)	10.2	14.6

Fuente. (Pandey, 2009)

2.4.11 Variables de proceso

Las variables de proceso que caracterizan la pirólisis rápida son la velocidad de calentamiento, temperatura, tiempo de residencia y tamaño de partícula.

2.4.11.1 Velocidad de calentamiento. La pirólisis rápida transcurre con altas tasas de calentamiento que permite alcanzar rápidamente la temperatura de pirólisis para favorecer la fragmentación rápida de la biomasa, y con ello aumentar la cantidad de productos líquidos porque una velocidad de calentamiento baja aumenta el rendimiento de productos sólidos (Isahak et al., 2012). La producción de líquidos es también favorecida debido a la reducción en las limitaciones de la transferencia de masa y calor y al corto tiempo para que se den las reacciones secundarias (Kan et al., 2016). Guedes et al. (2018) citando a Putun et al. y Morali y Sensoz reportan que el rendimiento de líquidos es afectado mínimamente por la velocidad de calentamiento de acuerdo a los parámetros del sistema de pirólisis que se analiza, asimismo en la investigación de Sensoz et al. que pirolizó bagazo de olivo en un reactor de lecho fijo y a 10 °C/min de tasa de calentamiento, obtuvieron rendimientos de líquidos de aproximadamente un 3.4–8.4 % más altos que a 50 °C/min. Estos resultados indican que el efecto de la velocidad de calentamiento en el proceso de pirólisis depende de otros parámetros del

proceso. Sensoz & Angin pirolizaron torta de semilla de cártamo a diferentes velocidades de calentamiento y concluyen que las fracciones líquidas son similares entre sí. Montoya et al. (2014) establecen que hay estudios limitados acerca del impacto de la velocidad de calentamiento, pero que ellos indican que esta desempeña un rol significativo en la calidad de los líquidos y la configuración del biochar producido, en general se establece que se obtienen líquidos con poca cantidad de agua cuanto más altas son las velocidades de calentamiento, principalmente porque se inhiben las reacciones de ruptura de volátiles y de deshidratación.

2.4.11.2 Temperatura de pirólisis. Hay que diferenciar entre la temperatura del reactor y la temperatura de la reacción, ya que la primera es más alta, porque se requiere una diferencia de temperatura para que haya un intercambio de calor, entonces se denomina temperatura de pirólisis a la temperatura de la reacción, esta afecta significativamente la distribución y propiedades de los productos (Montoya et al., 2014), (Kan et al., 2016). Por lo tanto, viene a ser un indicador del calor necesario para la ruptura de los enlaces de la biomasa, también se relaciona con la eficacia en la conversión de la biomasa, la cual aumenta con el aumento de la temperatura. Numerosos estudios experimentales han examinado el rol de la temperatura en el rendimiento de líquidos e indican que si se quiere obtener altos rendimientos de productos líquidos la temperatura de pirólisis debe estar entre 400-550 °C, estos valores cambian de acuerdo a la biomasa pirolizada y a las condiciones del proceso (Guedes et al., 2018), (Kan et al., 2016). El aumento de la temperatura causa un efecto positivo en el rendimiento de líquidos, pero a temperaturas mayores a 600 °C se observa el efecto opuesto, los productos líquidos y sólidos se convierten a gases debido a que predominan las reacciones secundarias de ruptura de volátiles produciendo mayor cantidad de gases (Kan et al., 2016). Se tienen diferentes temperaturas para obtener el máximo rendimiento de productos líquidos según las biomásas estudiadas, por ejemplo, la cáscara de arroz (70 % m/m) a 450 °C, residuos de palma (72.4 % m/m) a 500 °C, y bagazo de caña de azúcar (56 % m/m) a 475 °C. Se cree que cada biomasa tiene el potencial de tener un rendimiento máximo de líquidos a una temperatura específica de pirólisis. Además del rendimiento,

también la calidad del líquido varía con la temperatura. A temperaturas bajas el líquido está compuesto de especies como alquenos, alcanos, ácidos grasos de cadenas largas, esteres, nitrilos alifáticos y amidas. Temperaturas altas de pirólisis favorecen el craqueo de las especies alifáticas y la formación de aromáticos, dando como resultando en un líquido con una baja relación H/C y un alto contenido de compuestos organonitrogenados. El líquido obtenido a altas temperaturas de pirólisis contiene compuestos alifáticos de cadena corta y compuestos de bajo peso molecular como alcoholes, cetonas y sus derivados obtenidos por las reacciones de descomposición secundarias (Guedes et al., 2018). También se ha observado que el incremento de la temperatura reduce la cantidad de ácidos y cetonas e incrementa la formación de fenoles, pero el contenido de agua, sustancias nitrogenadas, éteres y aldehídos no son afectados, en general se puede decir que las fracciones polares, alifáticas y aromáticas en el líquido aumentan cuando la temperatura pasa de 300–500 °C a 600–800 °C (Kan et al., 2016), (Guedes et al., 2018). El contenido de carbono e hidrógeno son indicadores esenciales de la calidad del producto líquido. Para tener líquidos de alta calidad el contenido de carbono e hidrógeno deberá ser alto, de otro lado mayores cantidades de oxígeno reducen el poder calorífico del producto líquido (Guedes et al., 2018). Pese a las múltiples investigaciones realizadas para establecer como afecta la temperatura a los rendimientos de productos sólidos, líquidos y gaseosos, persiste la duda en como se define la temperatura de pirólisis, porque en los equipos de pirólisis, tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, no es factible determinar directamente la temperatura de las partículas de la biomasa, y se acepta que es lo mismo a la temperatura del reactor, lo que origina retrasos de temperaturas (“thermal lag”) a veces mayores a 100 °C (Montoya et al., 2014).

2.4.11.3 Tiempo de residencia. Es el promedio de tiempo que una molécula permanece en el reactor. Se puede determinar como el cociente del volumen de reactor entre el flujo del gas de arrastre. Se ha establecido que tiempos de residencia menores a 2 s favorecen la obtención de productos líquidos — debido a la remoción rápida de los compuestos orgánicos del volumen de reacción, lo que minimiza las reacciones secundarias de ruptura térmica,

repolimerización y recondensación del residuo carbonoso—, al contrario, al aumentar el tiempo de residencia, se promueven las reacciones paralelas que derivan en la constitución de productos sólidos y gaseosos. En el proceso de pirólisis a 525 °C del bagazo de sorgo crudo, se observó una reducción en los rendimientos de líquidos (biopetróleo) del 75 % al 57 % al aumentar el tiempo de residencia de 0.2 a 0.9 segundos. En contraste, los rendimientos de sólidos (char) y gases se incrementaron a esas condiciones (Yin et al., 2013). Igualmente en la pirólisis de la madera dura de goma dulce a 700 °C los rendimientos de líquidos caen de 22 % (p/p) a 15 % (p/p) si aumenta el tiempo de residencia de 0.7 s a 1.7 s (Montoya et al., 2014), (Kan et al., 2016), (Guedes et al., 2018). Entonces, retirar rápidamente el vapor del volumen de reacción es imperativo para reducir las reacciones secundarias, operacionalmente esto se logra empleando un gas de acarreo que arrastra los volátiles fuera de la zona de reacción o haciendo vacío. El gas de acarreo más usado es el nitrógeno por ser inerte, barato y fácilmente disponible. Un flujo alto del gas de acarreo origina un tiempo de contacto pequeño en el volumen de reacción (Montoya et al., 2014), (Guedes et al., 2018). En el craqueo térmico del bagazo de caña de azúcar en un reactor de lecho fijo se observó que un aumento del tiempo de residencia de los volátiles de 5 s a 20 s disminuye el rendimiento de los líquidos producidos y sólidos, mientras que los gases obtenidos aumentan. Varios estudios que analizan el flujo del nitrógeno durante la pirólisis muestran que un incremento del flujo del gas inerte aumenta el rendimiento de los productos líquidos. Sin embargo, un flujo muy alto de nitrógeno reduce el rendimiento de líquidos porque no ayuda a completar la condensación de los vapores, lo que lleva al aumento del rendimiento de gases y hace que parte de la biomasa salga del reactor antes que la pirólisis se complete, además puede originar el taponamiento de los ciclones y quizá contaminar el biopetróleo obtenido en los condensadores, tampoco la partícula se calentaría a rápidamente y podría enfriar por convección el interior del reactor (Montoya et al., 2014), (Guedes et al., 2018). Las investigaciones muestran que hay una sensibilidad del rendimiento de productos respecto a las variaciones en el tiempo de residencia y que esa variable debe ser optimizada. Putun et al. analizó la influencia del tiempo de residencia en la pirólisis de diferentes biomásas. Para el caso de la pirólisis

de la *Euphorbia rigida* el mayor rendimiento de productos líquidos se obtuvo con un caudal de nitrógeno de 400 cm³/min, mientras que en la pirólisis del bagazo prensado de girasol y cáscara de avellana fue de 100 cm³/min y 200 cm³/min respectivamente. Esto indica que la composición de la biomasa también interfiere con el proceso. Temperaturas altas y tiempos de residencia largos favorecen la producción de biopetróleo libre de oxígeno. Por lo tanto, la optimización del tiempo de residencia, considerando las otras variables, ayudará a obtener un biopetróleo de mejor calidad y con mayores rendimientos (Guedes et al., 2018). Pese a que el efecto del tiempo de residencia sobre la distribución de productos está bien establecida, la interacción entre el tiempo de contacto de los volátiles y la temperatura de pirólisis y la distribución y calidad de los productos aún necesita ser mejor estudiada (Montoya et al., 2014), (Kan et al., 2016).

2.4.11.4 *Tamaño de la partícula.* La transferencia de calor durante la pirólisis es difícil porque la biomasa es un pobre conductor del calor. Entonces el tamaño de partícula de la biomasa depende de los requerimientos de transferencia de calor a la partícula, porque la conductividad térmica de la biomasa es pequeña (Montoya et al., 2014). Por lo tanto, el tamaño de la partícula tiene influencia en el rendimiento de los productos líquidos, y es clave para minimizar los problemas de transferencia de calor en el proceso. En la pirólisis del bagazo de uva, cardo y torta de soja, en un reactor de lecho fijo se reportó que con tamaños de partícula de hasta 2 mm no hay influencia en el rendimiento de los productos líquidos porque no hay un gradiente de temperatura que lleve a limitaciones en la transferencia de calor en la biomasa. Entonces, los rendimientos de productos son prácticamente independientes o menos dependiente del tamaño de la partícula. También se registró el efecto opuesto en la pirólisis de la cáscara de palma, donde el aumento del tamaño de partícula de 0.5 mm a 2 mm causa un aumento en el rendimiento de productos líquidos de 69.6 % (p/p). En general, se prefieren pequeños tamaños de partícula para la pirólisis de la biomasa debido a que permite un calentamiento rápido y uniforme, ya que, en partículas muy grandes, crece la generación de char debido a la reducción de la velocidad de calentamiento y al incremento de las reacciones secundarias (Guedes et al.,

2018). Sin embargo, tamaños microscópicos pueden reducir el rendimiento de líquidos en la pirólisis porque el craqueo de la biomasa ocurre muy velozmente y da tiempo para que ocurran reacciones no deseadas en la fase vapor y consecuentemente el rendimiento de gases crece y el rendimiento de líquidos y sólidos (biochar) decrece. Se logran mayores rendimientos de líquidos (68 %) para tamaños de partícula entre 0.6 y 1.25 mm y si se emplean tamaños de partícula mayores o menores, disminuye el rendimiento de líquidos producidos durante la pirólisis de la colza en un reactor de lecho fijo (Guedes et al., 2018). En la literatura especializada se tiene información contradictoria acerca del tamaño ideal de la partícula, lo que hace difícil generalizar este parámetro a un sistema pirolítico. Las especificaciones respecto al tamaño de la partícula dependen del tipo de reactor que se emplee: menor a 200 μm en reactores de cono rotatorio, a menos de 2 mm para reactores de lecho fluidizado, de 6 mm en reactores de lecho circulante y 50 a 100 mm para reactores ablativos (Montoya et al., 2014), (Guedes et al., 2018).

2.5 Pirólisis catalítica

2.5.1 Aspectos generales

La pirólisis permite producir combustibles y productos químicos como carbón vegetal, carbón activado, metanol y combustibles con alto contenido de hidrocarburos como gasolina, diésel y combustibles para aviones a través del proceso de hidrodesoxigenación (Bhoi et al., 2020). Como la estructura de la biomasa es compleja y ocurren múltiples reacciones durante la pirólisis de la biomasa, se generan cientos de compuestos oxigenados con distintas propiedades. Estos compuestos en el biopetróleo incluyen ácidos, cetonas, aldehídos, fenoles y anhidroazúcares (Wang et al., 2017). Los tres componentes más abundantes son el ácido acético, la 1-hidroxi-2-propanona y el levoglucosano, derivado de la celulosa. Una amplia familia de fenoles, guayacoles y siringoles originados a partir de la lignina, al igual que muchos aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y alcoholes (Guillaume et al., 2021). Es por ello que el biopetróleo tiene aplicaciones limitadas debido a su acidez

(bajo pH), bajo poder calorífico, alta viscosidad, inestabilidad térmica y alto contenido de oxígeno y agua, esto hace que el biopetróleo sea incompatible con la infraestructura petrolera (Wang et al., 2017), (Bhoi et al., 2020), (Guilhaume et al., 2021).

Para su utilización como combustible o para ser procesado en la infraestructura actual se requiere una mejora en la calidad del biopetróleo, durante los últimos 30 años, las investigaciones intentaron obtener combustibles o productos químicos mediante procesos baratos, explorando diferentes vías, una de las cuales es la pirólisis catalítica de la biomasa, en ella la composición química del biopetróleo se puede convertir de su naturaleza compleja y altamente oxigenada a productos simples y de valor agregado en un proceso de un solo paso (Chen et al., 2019), (Guilhaume et al., 2021). Para ello se ha investigado la adición de un catalizador a la reacción de pirólisis como método para optimizar la para mejorar la obtención de los productos de pirólisis. Empleando un catalizador apropiado, una reacción específica se puede mejorar selectivamente, lo que lleva a una mayor producción de productos deseables, como hidrocarburos y anhídrazúcares (Wang et al., 2017). Otra de las ventajas de la pirólisis catalítica es que puede operar a presión atmosférica y no requiere hidrógeno para mejorar la calidad de los vapores pirolíticos (Zhang et al., 2013). La selectividad del producto también es una característica atractiva de la pirólisis catalítica, ya que la selectividad depende del tamaño de los poros del catalizador y de la naturaleza de los sitios activos (Dhyani & Bhaskar, 2018).

2.5.2 Tipos de pirólisis catalítica

Los catalizadores se pueden utilizar para mejorar la calidad de los productos de la pirólisis por dos vías. Una es la mejora catalítica del biopetróleo aplicando un proceso posterior, donde se usan catalizadores metálicos o bifuncionales (hidrogenantes y ácidos). La otra ruta comprende la adición del catalizador al sistema de pirólisis (Dhyani & Bhaskar, 2018). Las investigaciones sobre la pirólisis catalítica rápida (PCR) han estudiado varios catalizadores, que incluyen zeolitas, óxidos metálicos, aditivos de sales inorgánicas y catalizadores basados en carbono. De acuerdo con el método

de contacto del catalizador con los vapores pirolíticos, la pirólisis catalítica rápida se puede clasificar en: a) Pirólisis catalítica rápida *in situ* cuando el catalizador se mezcla con la biomasa dentro del reactor y, b) Pirólisis catalítica rápida *ex situ* cuando los vapores pirolíticos son llevados a otro reactor donde se halla el lecho catalítico. En la Figura 11 se muestra esquemáticamente ambos procesos (Wang et al., 2017), (Chen et al., 2019). Tanto las técnicas de PCR *in situ* como *ex situ* pueden mejorar la calidad del biopetróleo (Chen et al., 2019).

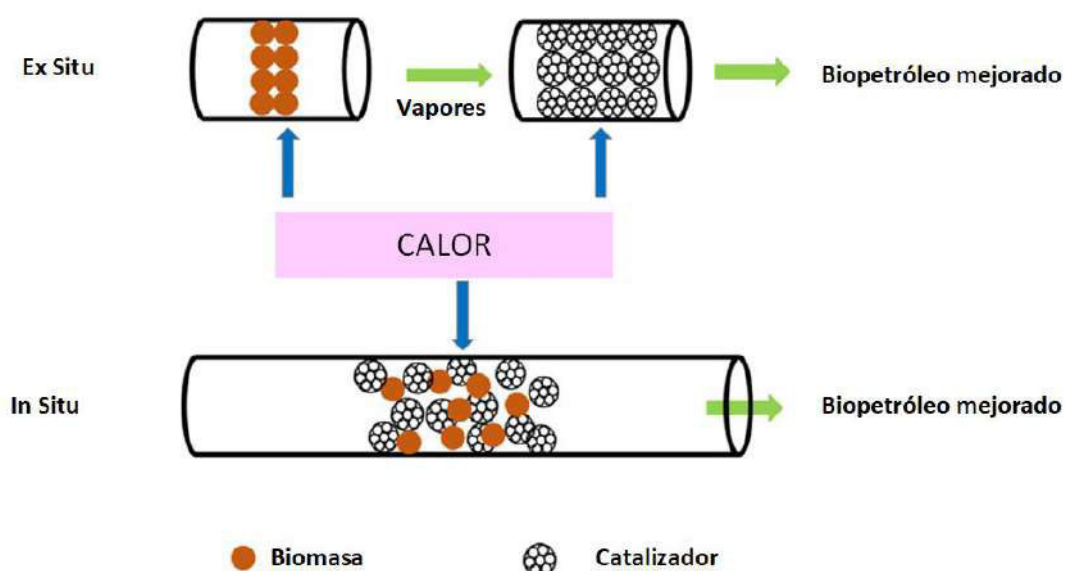


Figura 11 Tipos de pirólisis catalítica. (Chen et al., 2019, p. 7).

Normalmente en la configuración *in situ*, el catalizador se mezcla con la biomasa antes de que se produzca la reacción, entonces la pirólisis y la mejora catalítica de los vapores pirolíticos ocurren dentro del reactor. Esta disposición favorece el craqueo de los fragmentos tan pronto como estos aparecen y minimiza las reacciones de repolimerización de los productos del craqueo primario. Pero como la temperatura de ruptura pirolítica y la de conversión catalítica ocurren a la misma temperatura, es difícil optimizarlas. Asimismo, los compuestos minerales de la biomasa se pueden acumular en el catalizador envenenándolo (Wang et al., 2017). En la configuración *ex situ* la pirólisis de

la biomasa y la conversión catalítica se llevan a cabo en dos reactores separados a condiciones operativas independientes, por lo que cada etapa se puede llevar a condiciones óptimas específicas de cada reactor y esto ayuda a optimizar la producción del biopetróleo. Asimismo, el biochar formado por la pirólisis de la biomasa se puede separar fácilmente y no entra en contacto con el catalizador (Wang et al., 2017).

En ambos casos los vapores producidos en la reacción de pirólisis sufren más craqueo dentro de los poros del catalizador para formar compuestos de bajo peso molecular. Aunque el rendimiento de compuestos orgánicos condensables tiende a disminuir en este sistema, hay un aumento significativo en la calidad del producto en términos de bajo contenido de oxígeno y mayor poder calorífico (Dhyani & Bhaskar, 2018), (Wang et al., 2017). Rahman (2018) afirma que la pirólisis catalítica in situ es preferible para la producción de biopetróleo y productos químicos porque se puede llevar a cabo a diferentes condiciones operativas y a diferentes relaciones de catalizador/biomasa.

2.5.3 Zeolitas

Uno de los retos importantes que plantea la conversión pirolítica de la biomasa es reducir la aparición de moléculas oxigenadas y de los ácidos carboxílicos en el biopetróleo (Bhoi et al., 2020). El objetivo de las investigaciones actuales es mejorar la calidad del biopetróleo y aumentar el rendimiento en hidrocarburos. Se ha encontrado que determinados catalizadores promueven la síntesis de hidrocarburos y mejoran al biopetróleo, para lograr productos similares a los combustibles obtenidos de fuentes fósiles. Los catalizadores basados en zeolitas (ZSM-5) se emplean comúnmente en el craqueo y deshidratación de polímeros por tener mayor selectividad para producir hidrocarburos y porque pueden reducir la creación de productos no deseados, como los ácidos carboxílicos y los compuestos oxigenados (Bhoi et al., 2020). La pirólisis catalítica rápida (PCR) de la biomasa usando zeolitas fue reportada por primera vez en el 2000 por Williams y Nugranad, ellos demostraron que la aplicación de la zeolita ZSM-5 a la pirólisis rápida de

cáscaras de arroz aumentó notablemente el contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de anillo único en comparación con el de la pirólisis no catalítica (Chen et al., 2019). Las zeolitas son conocidas por su eficiencia en la ruptura de los hidrocarburos de cadena larga (C_{14} - C_{17}) y por las reacciones de deshidratación, que llevan a hidrocarburos ramificados, cíclicos o pequeñas moléculas aromáticas (Bhoi et al., 2020).

Las zeolitas son una forma de aluminosilicato cristalino con orificios homogéneos y esqueleto tridimensional. Normalmente, estos materiales cristalinos están compuestos por arreglos tetraédricos de SiO_4 y $[AlO_4]^-$ que están ordenados por puentes de oxígeno no lineales (Figura 12). Por tener características ácidas y tener selectividad de forma, pueden usarse en el craqueo catalítico de la biomasa lignocelulósica motivo por el cual se estudian ampliamente (Pretell & Erazo, 2020). Las zeolitas, tales como la ZSM-5, son altamente eficientes para transformar los compuestos con alta concentración de oxígeno presentes en el biopetróleo en aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno (BTX) (Wang et al., 2017), (Chen et al., 2019). La carga negativa de los tetraedros de $[AlO_4]^-$ puede compensarse con un catión H^+ , dando lugar a sitios ácidos de Brønsted. Las zeolitas suelen tener estructuras microporosas multidimensionales, que permiten la difusión de reactivos moleculares pequeños en los sitios ácidos internos en la estructura de la zeolita (Wang et al., 2017). En las zeolitas la proporción de la mezcla de alúmina y sílice (Al_2O_3/SiO_2) controla los sitios ácidos y por ende la acidez. De hecho, conforme aumenta la relación Al/Si , se necesitan átomos de hidrógeno superficiales para completar el octeto del Al . En este caso, los protones superficiales, responsables de los sitios ácidos de Brønsted completarán la disposición del Al . Aunque, los sitios ácidos se debilitan cuando hay un exceso de protones, lo que explica el bajo rendimiento de la zeolita ZSM-5 cuando la relación Al/Si alcanza un cierto nivel (Bhoi et al., 2020).

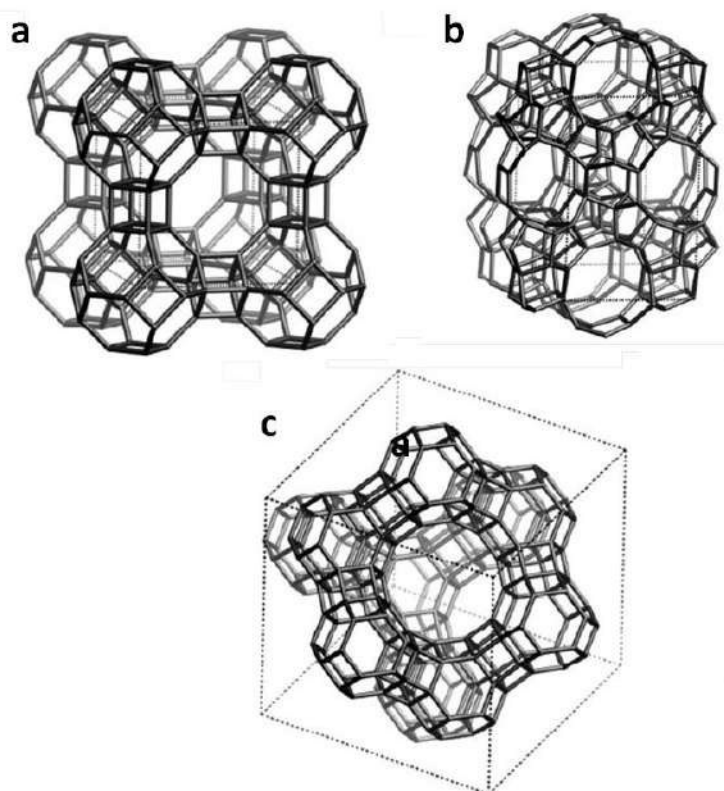


Figura 12 Las estructuras de a) Zeolita A (LTA), b) ZSM-5 (MFI), c) Faujasita (FAU). Vértices representan átomos T (Si o Al); líneas entre los vértices son los puentes de oxígeno. (Chester & Derouane, 2010).

La configuración y la magnitud de los poros de los catalizadores zeolíticos facilitan su actuación como un tamiz, permitiendo una selectividad morfológica hacia moléculas particulares. Se ha investigado la influencia del tamaño de los poros de la zeolita en la selectividad hacia los hidrocarburos. Los catalizadores de zeolita se clasifican en tres categorías según el tamaño de sus poros. Tamaño de poro pequeño (catalizador basado en zeolita ZK-5), tamaño de poro medio (ZSM-5 y ZSM-11) y tamaño de poro grande (zeolita Y). Se encontró que los catalizadores zeolíticos con poros pequeños (<0.5 nm) no producían aromáticos, solo gases permanentes (principalmente CO y CO_2) y compuestos oxigenados; cuando se empleó zeolitas de poros grandes (0.6–0.8 nm) se observó un alto rendimiento de coque y un bajo rendimiento de compuestos oxigenados, al emplear zeolitas de poro medio (5.2 y 5.9 Å, es decir, 0.52 y 0.59 nm, respectivamente) se obtuvo un mayor rendimiento de aromáticos (Bhoi et al., 2020). En particular, el catalizador ZSM-5, que tiene una estructura de poros tridimensional regular y una acidez adecuada, exhibió

el mayor rendimiento de hidrocarburos aromáticos (35.5 %) y el menor rendimiento de coque (30.4 %) (Chen et al., 2019), (Bhoi et al., 2020). Además, la cristalinidad y la accesibilidad de los sitios de aluminio en la estructura del ZSM-5 mejoran considerablemente la actividad del catalizador. La optimización en la síntesis del catalizador ZSM-5 para reducir sus defectos cristalinos y material amorfo aumentan la selectividad del catalizador y mejoran el rendimiento de hidrocarburos en un 12 %. La composición química del biopetróleo obtenido por pirólisis catalítica de la biomasa depende de la estructura de los poros y los sitios ácidos del catalizador basado en zeolita (Bhoi et al., 2020). La concentración de sitios ácidos en la zeolita maximiza la cantidad de compuestos aromáticos en el biopetróleo porque los sitios ácidos de Brønsted (B) rinden aromáticos, mientras que los sitios ácidos de Lewis (L) producen alcanos (Bhoi et al., 2020).

En la Figura 13 se aprecia que los catalizadores tipo zeolita como el HZSM-5 tienden a lograr una variedad de reacciones que mejoran la calidad del biopetróleo, que incluyen condensación, desoxigenación y alquilación. La desoxigenación se puede realizar mediante diferentes tipos de catalizadores, que comprenden zeolitas, metales soportados por zeolitas y metales soportados por óxidos (Asadieraghi & Wan Daud, 2015).

Las investigaciones realizadas en reactores de lecho fijo o de lecho fluidizado, indican que la pirólisis catalítica minimiza la cantidad de oxígeno presente en el biopetróleo y aumenta el poder calorífico comparado con la pirólisis no catalítica (Zhang et al., 2013). Además, la pirólisis catalítica con HZSM-5, alúmina o HZSM-5/ γ - Al_2O_3 como catalizador puede conducir a un mayor contenido de hidrocarburos aromáticos en el biopetróleo, mientras que la pirólisis no catalítica promueve el aumento de la cadena carbonada (Zhang et al., 2013). Por lo tanto, la pirólisis catalítica puede mejorar el rendimiento y la calidad del biopetróleo mediante el uso de catalizadores apropiados. Pero también presenta algunos problemas, como la desactivación del catalizador, la obstrucción del reactor, la producción de coque y el alto contenido de agua en el biopetróleo (Zhang et al., 2013).

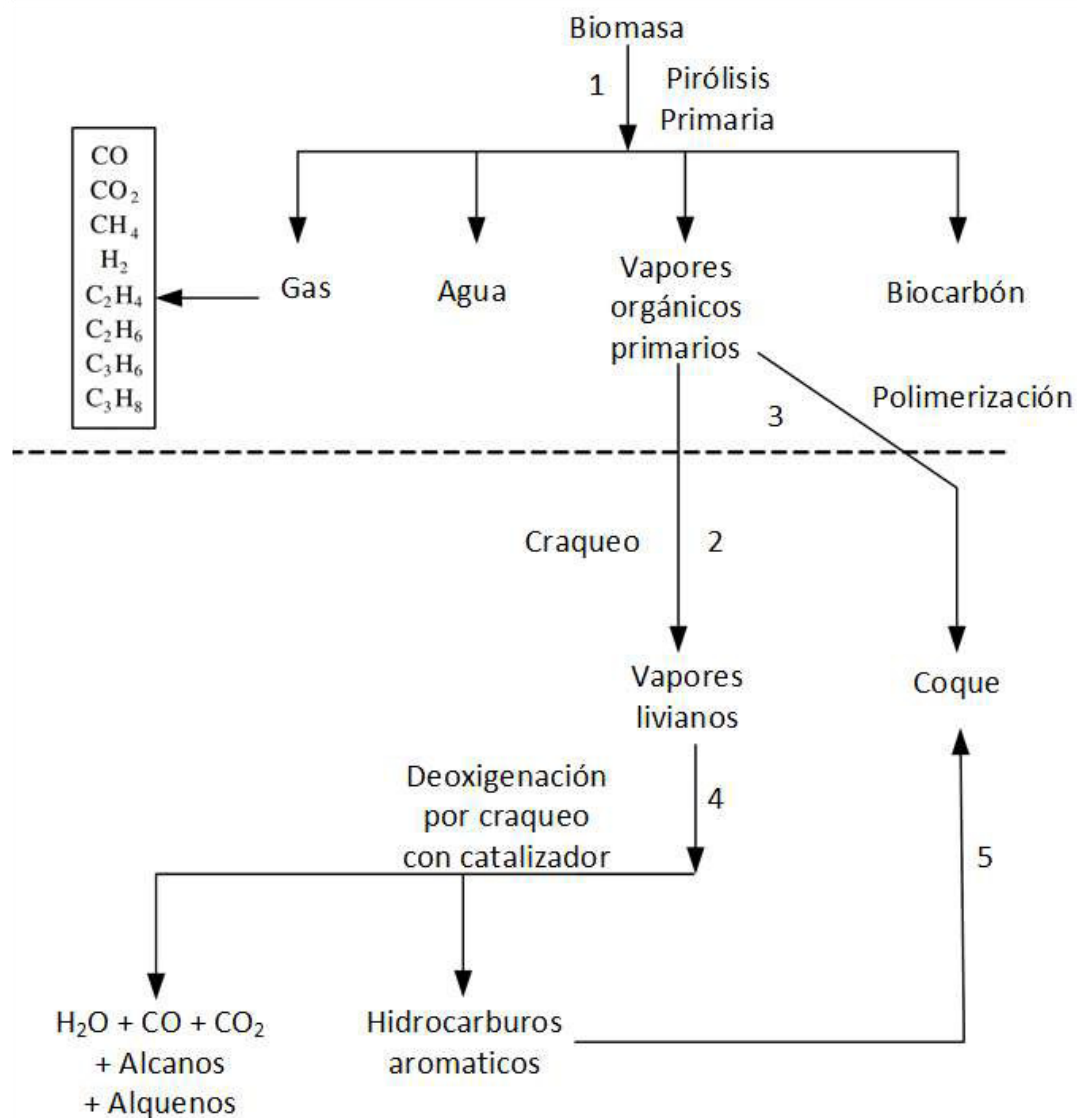


Figura 13 Ruta de la reacción catalítica para la conversión de los vapores pirolíticos con HZSM-5 como catalizador. (Zhang et al., 2009).

2.5.4 Catalizador de craqueo catalítico fluidizado

El craqueo catalítico fluidizado (FCC) es el proceso de conversión más empleado en la industria de la refinación del petróleo para transformar la estructura molecular de las fracciones de petróleo de alto peso molecular y de alto punto de ebullición en combustibles valiosos como la gasolina, diésel, gas licuado de petróleo (GLP), gases olefínicos y algunos otros productos, y es una de las aplicaciones más grandes de catalizadores heterogéneos (Bai et al., 2019). La unidad de FCC típica consta de dos zonas de reacción principales acopladas. En un primer reactor de lecho fluidizado, las partículas

calientes del catalizador se ponen en contacto con el hidrocarburo, produciendo así productos craqueados y catalizador coquificado gastado. Después de la reacción de craqueo, el catalizador se desactiva en gran medida por el coque. El catalizador coquizado se separa por sedimentación de los productos craqueados, se elimina el aceite residual usando vapor y luego se regenera quemando el coque del catalizador desactivado en un regenerador. El proceso de regeneración ocurre a 650–760 °C y a una presión de alrededor de 2 atm. A continuación, el catalizador caliente se recicla al reactor vertical (riser) para un craqueo adicional, obteniéndose así un proceso cíclico. Este diseño logra que el catalizador pase poco tiempo, normalmente unos segundos en el riser, y se separa del hidrocarburo mediante ciclones (Al-Zubaidi & Yang, 2020), (Bai et al., 2019), (Torres Castellanos & Torres Agredo, 2010), (Corma et al., 2007).

El catalizador típico de FCC es un polvo fino con un diámetro de partícula desde 60 a 80 μm , una densidad aparente de 0.80 a 0.96 g/cm^3 y una área superficial media de 800 m^2/g y está compuesto de cuatro componentes principales: 1) Zeolita, 2) Matriz, 3) Relleno y 4) Aglutinante, en la Figura 14 se muestra un esquema (Pretell & Erazo, 2020). La zeolita empleada es la zeolita Y o su tipo modificado USY, la zeolita Y es el principal componente activo (ácido sólido), que representa entre el 15 % al 40 % en la mayoría de los catalizadores comerciales, viene a ser el principal contribuyente a la actividad catalítica y la selectividad en el catalizador. La matriz es sílice o alúmina o una mezcla de ambas. La parte de la matriz de alúmina aumenta el cuerpo del catalizador y optimiza las propiedades del catalizador. El concepto de "matriz activa" alude a los compuestos catalíticos diferentes a la zeolita. La alúmina suele ser empleada como fuente de matriz activa y típicamente contiene hasta un 3.5% m/m de tierras raras, especialmente lantano. En los catalizadores de FCC, la mayoría de las matrices activas son amorfas. El relleno, que cumple la función de otorgar cuerpo e integridad física al catalizador y diluir su actividad, generalmente está compuesto de arcilla, siendo el caolín $[\text{Al}_2(\text{OH})_2, \text{Si}_2\text{O}_5]$ la cerámica que se usa más en la formulación del catalizador de FCC. El aglutinante, que sirve de adhesivo que une la zeolita, la matriz y el relleno, puede o no poseer actividad catalítica. La

importancia del aglutinante aumenta en los catalizadores que contienen altas concentraciones de zeolita. El relleno y el aglutinante proveen integridad física al catalizador, y le permiten transferir calor y fluidificar al que se añade la zeolita, el componente más importante y costoso. Resumiendo, la zeolita afectará la actividad, la selectividad y la calidad del producto. La matriz activa puede aumentar el craqueo de los cortes de fondo, y da resistencia ante los ataques del vanadio y nitrógeno. El relleno y el aglutinante proporcionan integridad física y resistencia mecánica al catalizador, (Al-Zubaidi & Yang, 2020), (Alonso-Fariñas et al., 2020), (Al-Salem et al., 2019), (Bai et al., 2019), (Sadeghbeigi, 2012).

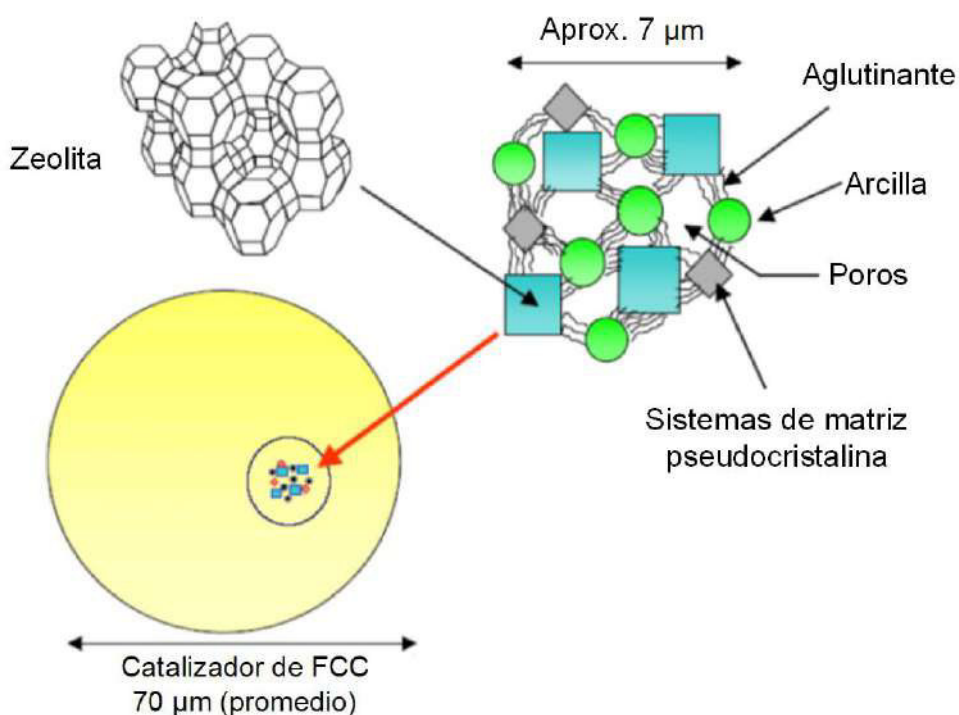


Figura 14 Esquema de la composición del catalizador de FCC. (ORPIC, 2013).

Según el diseño de la unidad de FCC, el inventario de catalizador circulante puede ser de 30 a 1200 toneladas de catalizador y un promedio típico se estima en 200 toneladas. Se agrega catalizador nuevo a la unidad continuamente para reemplazar el catalizador perdido por desgaste y para

mantener la actividad del catalizador. La tasa de reposición diaria es típicamente 1 a 2 % del inventario o 0.045 a 0.45 kg de catalizador por barril de carga fresca (Sadeghbeigi, 2012), (Bertero et al., 2019). Las partículas de catalizador en sistemas de craqueo catalítico fluidizado cambian significativamente debido al ciclo constante al que son sometidas, cambiando desde condiciones reductoras a temperaturas cercanas a 500-550°C en el riser, hacia vapor oxidante a temperaturas de alrededor de 705°C en la sección del regenerador, lo que genera variaciones notables en sus propiedades (Ramos et al., 2019). El vapor de alta temperatura desplaza al aluminato en la estructura de la zeolita Y, destruyendo su microporosidad y anulando su actividad catalítica al formarse un material amorfo (Furimsky, 1996). Los cambios experimentados por los catalizadores como consecuencia de la “desaluminación”, pérdida de acidez, cristalinidad y superficie específica, producen una mezcla de partículas con diferentes tiempos de residencia, que se conoce como catalizador de “equilibrio” o Ecat (Bertero et al., 2019). Pero también se obtiene catalizador gastado proveniente del precipitador electrostático que se denomina Epcat, se observa que el Ecat es mucho mayor que el Epcat, según (Furimsky, 1996) el 10 % del catalizador gastado está en forma de finos de catalizador. Hay que tener presente que no todas las unidades de FCC cuentan con precipitadores electrostáticos, por lo cual mayor parte de los finos de catalizador gastado son emitidos al medioambiente después de pasar por los ciclones y el sistema de tratamiento de gases del regenerador. La cantidad de catalizador gastado está en correlación directa con la cantidad de catalizadores nuevos usados y los ciclos de regeneración de las unidades de FCC. El catalizador Ecat y Epcat (catalizador gastado), con una densidad cercana a 0.84 g/cm³, con una apariencia de un polvo fino compuesto por 34.2 % de alúmina y 61.7 % de sílice, y menores cantidades de sodio, hierro y carbono, además de metales pesados como vanadio y níquel en ppm. El catalizador de equilibrio (Ecat) todavía está activo y, es posible utilizarlo en otros procesos que requieran catalizadores ácidos, como, por ejemplo, la mejora catalítica de productos de pirólisis de la biomasa residual. Esto significaría un destino útil para un material dañino al medio ambiente y el poder disponer de catalizadores de menor costo para mejorar los productos de pirólisis (Alonso-Fariñas et al.,

2020), (Al-Salem et al., 2019), (Bertero et al., 2019), (Suárez et al., 2017), (García de Lomas Gómez, 2015), (Strubinger et al., 2014), (Rafael Campos, 2011), (Furimsky, 1996).

En Perú se tienen dos refinerías que cuentan con unidades de FCC, refinería La Pampilla (Repsol) y refinería Talara (Petroperú) la primera procesa 13.5 MBPD de corrientes provenientes de destilación primaria, vacío y visbreaking, y la segunda 19 MBPD (con la modernización de la refinería procesará 25 MBPD) de corrientes provenientes de destilación primaria y vacío, por tanto, se estima que anualmente estarían desechándose 2 654 TM de Ecat hacia rellenos de seguridad o plantas cementeras (INSPECTRA S A, 2009), (Walsh Perú S.A., 2009).

2.6 Cinética de la descomposición térmica de la biomasa

2.6.1 Introducción

El análisis termogravimétrico es una técnica empleada para el estudio de la cinética de la pirólisis de la biomasa. Esta técnica se efectúa en un ambiente anóxico y a una tasa de calentamiento fija; posibilita medir la variación del peso versus el tiempo o la temperatura. El análisis termogravimétrico se puede desarrollar en estado isotérmico o no isotérmico. Se favorece el estado no isotérmico porque, a pesar de ser más sensible al ruido experimental, es menos susceptible a los errores en la cuantificación del peso, y también porque requiere menos información que para el caso del análisis isotérmico. (Nyakuma et al., 2016), (Luangkiattikhun et al., 2008). La Confederación Internacional para Análisis Térmicos y Calorimetría (ICTAC) mediante el comité de cinética, define lineamientos para obtener datos cinéticos válidos, enfocados en el control de la temperatura, velocidad de calentamiento, tipo, caudal del gas inertizante y presión que se programan en el equipo además de la dimensión y forma de la muestra que se va a analizar (Vyazovkin et al., 2014). La finalidad del análisis cinético desde la perspectiva computacional es conseguir relacionar matemáticamente la velocidad de craqueo de la biomasa,

la conversión y la temperatura, para lograr ese objetivo, la vía más efectiva es conocer el triplete cinética: Energía de activación (E_a), factor de frecuencia (A) y modelo de la reacción $f(\alpha)$ (Vyazovkin et al., 2011). Hay varios métodos aplicables, ellos pueden clasificarse en dos clases: a) ajuste de las funciones y b) cinética libre (isoconversional), como se ve en la Figura 15. En el caso “a”, los datos de la termogravimetría se analizan por relación estadística a modelos matemáticos del tipo diferencial o integral que establecen los modelos cinéticos de la reacción (Pretell & Erazo, 2020). En el caso de “b”, no es necesario presentar un modelo de reacción y se pueden calcular los parámetros cinéticos específicos a partir de los datos termogravimétricos conseguidos a diversas velocidades de calentamiento (Ma et al., 2015), (Varma & Mondal, 2016a). El procedimiento isoconversional se clasifica en dos tipos: diferencial e integral. En el método diferencial, la metodología sugerida por Friedman se usa con mayor frecuencia; y para el caso integral la de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) (Vyazovkin et al., 2011).

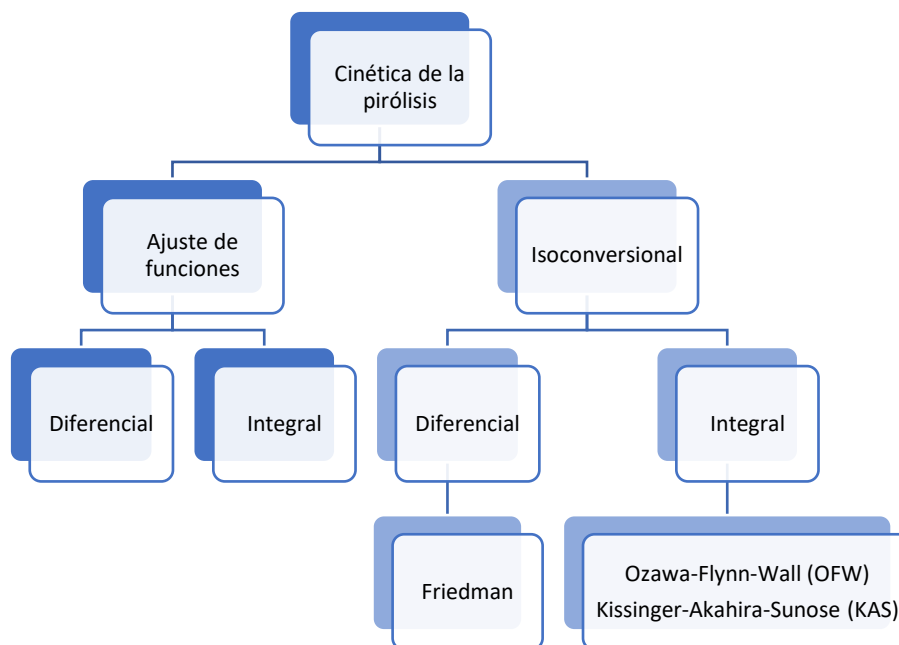


Figura 15 Métodos usuales para determinar la cinética de la pirólisis de la biomasa.

2.6.2 Modelos cinéticos isoconversionales

La metodología isoconversional supone que la ecuación cinética elemental se aplica únicamente a un nivel simple de conversión y a valores específicos de temperatura. Luego, la metodología isoconversional delinea la cinética del proceso empleando muchas ecuaciones cinéticas elementales, donde cada una de ellas se relaciona a un grado conversión (Pretell & Erazo, 2020). Debido a esta particularidad, los métodos isoconversionales pueden descubrir los procesos múltiples (con muchas etapas) relacionados con el cambio de la energía de activación y, de igual manera, si esta energía es independiente del grado de conversión significa la presencia de un proceso elemental (Vyazovkin, 2015). En general, se tiene que el método isoconversional se puede aplicar de dos modos: diferencial e integral (véase Figura 15). Para el procedimiento diferencial, se aplica la metodología desarrollada por Friedman y en el caso integral se emplea la metodología de Ozawa-Flynn-Wall (Vyazovkin et al., 2011).

Asumiendo que la conversión α de la muestra es:

$$\alpha = \frac{m_o - m}{m_o - m_f} \quad (3)$$

Donde: m_o es la masa inicial de la muestra, m la masa en cualquier instante y m_f la masa final de la muestra. Entonces la degradación térmica de la biomasa se expresa como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4)$$

Siendo: T la temperatura, $f(\alpha)$ el modelo de la reacción y $k(T)$ la constante de la velocidad de la reacción definida por la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (5)$$

Donde: A es el factor de frecuencia (min^{-1}), E la energía de activación (kJ/mol), R la constante universal de los gases ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/K.mol}$) y T la temperatura en K. Para calcular la energía de activación utilizando los datos proporcionados por el análisis termogravimétrico, existen diversas opciones. En este caso se considera un procedimiento isoconversional diferencial (Friedman) y otro isoconversional integral (Ozawa-Flynn-Wall) (Pretell & Erazo, 2020).

2.6.2.1 Método de Friedman

Considerando que la tasa de calentamiento cambia linealmente como:

$$T = T_o + \beta t \quad (6)$$

Donde β es la velocidad de calentamiento, si diferenciamos la ecuación (6) respecto a t y combinando con la ecuación (4) y (5) se obtiene:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = (e^{-E/RT})(A f(\alpha)) \quad (7)$$

Tomado logaritmo natural a la ecuación (7) se tiene:

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i} = \ln(A_\alpha f(\alpha)) - \frac{E}{RT_{\alpha,i}} \quad (8)$$

Donde α es la conversión e i significa la velocidad de calentamiento β . Entonces dado cualquier valor de α el valor de E_α puede ser determinado de

la pendiente de la recta conseguida al graficar $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}$ vs. $\frac{1}{T_{\alpha,i}}$. Es

recomendable trabajar en el intervalo de 0.1 a 0.9 para la conversión α y a un paso de 0.05. El método de Friedman (Friedman, 1964) posee la cualidad de que es aplicable al programa de calentamiento lineal y a la temperatura real de la muestra, que podría alejarse de la temperatura objetivo por causa de la variación térmica originado por el proceso, un efecto negativo es que el método es afectado por el ruido experimental de los datos termogravimétricos que son integrales en esencia (Vyazovkin, 2015).

2.6.2.2 Método de Ozawa-Flynn-Wall

Los datos integrales se manejan preferiblemente usando métodos isoconversionales integrales. Combinando la ecuación (4) y (5), se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A e^{-E/RT} dt \quad (9)$$

Integrando la ecuación (9) tenemos:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t A e^{-E/RT} dt \quad (10)$$

Como $f(\alpha)$ no se conoce, luego $\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ se expresa como $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ que es la forma integral del modelo de reacción, arreglando la ecuación (10) se obtiene:

$$g(\alpha) = A \int_0^t e^{-E/RT} dt \quad (11)$$

como el calentamiento es lineal y esta representado por la ecuación (6), diferenciando respecto a T y sustituyendo en la ecuación (11) se tiene:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (12)$$

No es posible resolver analíticamente esta integral, se resuelve por integración numérica o por una función de aproximación. OFW (Ozawa, 1965), (Flynn & Wall, 1966), propone la aproximación de Doyle (1961) para $p(x) = 0.0048 e^{-1.052 E/RT}$, sustituyendo en la ecuación (12) se tiene

$\beta = \left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right)(0.00484)e^{-1.052 E/RT}$, tomando logaritmo natural y arreglando queda:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT_{\alpha,i}} \quad (13)$$

Luego para cualquier valor de α el valor de E_α se puede obtener de la pendiente de la recta obtenida al graficar $\ln(\beta)$ vs. $\frac{1}{T_{\alpha,i}}$.

2.7 Marco conceptual y glosario

Análisis elemental: Metodología que posibilita la determinación integral de los elementos químicos carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en muestras de origen orgánico e inorgánico, en su estado sólido o líquido. Se fundamenta en la combustión total e inmediata de la muestra por medio del oxígeno puro, llevada a cabo a una temperatura cercana a los 1000 °C.

Análisis próximo: El análisis inmediato, próximo o proximal es el término utilizado para describir la técnica de determinación simultánea de diversos componentes de una sustancia, en particular, de la biomasa. La técnica

comprende la medición de la humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas en conjunto. Métodos gravimétricos estandarizados son comúnmente empleados para esta labor, por lo que se requiere una estricta observancia y aplicación de la normativa correspondiente.

Biomasa: El término "biomasa" hace referencia comúnmente a los residuos de materia vegetal que contienen una combinación de compuestos estructurales, tales como hemicelulosa, celulosa, lignina y cantidades menores de extraíbles. Este tipo de material orgánico está constituido por polímeros que presentan una amplia cadena de átomos de carbono, los cuales están unidos en una macromolécula mediante enlaces químicos que pueden ser entre átomos de carbono a carbono, átomos de carbono a oxígeno, o a otros elementos como azufre o nitrógeno.

Biopetróleo: El producto líquido obtenido por medio de la pirólisis de biomasa es conocido como biopetróleo, el cual se compone generalmente de compuestos oxigenados, fenoles, ácidos carboxílicos, aromáticos, parafinas y agua. Este líquido de tonalidad marrón oscuro presenta fluidez y su color varía según el tipo de biomasa y el tipo de pirólisis, pudiendo cambiar de un tono marrón-rojo oscuro a incluso un verde oscuro. El biopetróleo posee un aroma a humo, picante e irritante, que se atribuye a la existencia de ácidos y aldehídos de bajo peso molecular.

BTX: Sigla de Benceno, Tolueno y Xileno.

Celulosa: La celulosa es un polímero orgánico puro que está conformado exclusivamente por unidades de anhidro glucosa, las cuales se mantienen unidas para formar una gran molécula de cadena recta. Este polímero natural es un compuesto presente en plantas y madera, y se encuentra en diversas formas, donde una gran cantidad proviene de desechos domésticos e industriales. En la madera seca, las fibras de celulosa constituyen entre el 40 y el 50 % (p/p) de su masa. Debido a su disposición polimérica, la celulosa posee un esqueleto lineal o fibroso, en la que existen muchos puentes de hidrógeno entre los grupos oxidrilo de las cadenas adosadas de glucosa, lo

que la hace impenetrable a casi todos los solventes y poco propensa a la hidrólisis ácida y enzimática.

Descarboxilación: Reacción química en la que se remueve un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$) de una molécula en forma de dióxido de carbono (CO_2).

Deshidratación: Reacción química en la cual una molécula pierde agua.

Despolimerización: Reacción química contraria a la polimerización mediante la cual un polímero se fragmenta disminuyendo su peso molecular.

Dp: El grado de polimerización (D_p), definido como el cociente del peso molecular promedio del polímero y el peso molecular del monómero, es un parámetro que indica el número promedio de unidades monoméricas presentes en una macromolécula.

DRX: La técnica analítica denominada como "XRD", acrónimo de difracción de rayos X, se basa en el fenómeno físico donde los rayos X atraviesan la materia y se difractan en diversas direcciones, lo que permite la deducción de las fases cristalinas presentes en la muestra en análisis.

GC-FID: Sigla de Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Flama (FID por su sigla en inglés) es un instrumento que mide la concentración de una especie orgánica en una corriente gaseosa. Es un detector usado frecuentemente en cromatografía de gases (GC).

GC-MS: Sigla de Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masa (por su sigla en inglés) es una técnica analítica que combina la cromatografía de gases y la espectrometría de masas para realizar la identificación de las sustancias que componen una muestra.

GC-TCD: Sigla de Cromatografía de Gases con Detector de Conductividad Térmica (por su sigla en inglés) es una técnica analítica empleada para medir la concentración de los gases inorgánicos (Argón, Nitrógeno, Hidrógeno,

Dióxido de carbono, etc.) y moléculas pequeñas de hidrocarburos que componen una muestra.

Glucano: Dícese del polisacárido compuesto de múltiples unidades monómeras de D-glucosa que están unidos por enlaces glicosídicos.

Glucosa: Es un compuesto orgánico con fórmula $C_6H_{12}O_6$ y por tener seis átomos de carbono se la clasifica como una hexosa, asimismo se dice que es un monosacárido por ser un azúcar simple y como posee un grupo carbonilo también se la agrupa como un aldehído.

H₂-TPR: La Reducción a Temperatura Programada con Hidrógeno (H₂-TPR, por sus siglas en inglés) esta técnica analítica se aplica a materiales sólidos como por ejemplo los óxidos metálicos que se quieren emplear como catalizadores. Esta técnica permite saber el número y tipos de especies reducibles presentes, a qué temperatura se reducen las especies, su cinética de reducción y la clase de interrelación entre el metal y el soporte del catalizador. Para ello al catalizador se le aplica un gradiente de temperatura controlado bajo un flujo de hidrógeno en argón, el detector cuantifica el volumen de hidrógeno consumido lo cual permite determinar el porcentaje de reducción.

Hemicelulosa: Considerada como el segundo constituyente químico principal de la biomasa leñosa o poliosa, viene a ser una combinación de monosacáridos polimerizados que incluyen glucosa, manosa, galactosa, xilosa, arabinosa, 4-O-metil-ácido glucurónico y residuos de ácido galacturónico. Proviene de las cadenas de pentosas azucaradas, actúa como cementante que mantiene pegadas las micelas de la celulosa y la fibra.

HHV: El poder calorífico superior (PCS), conocido por su acrónimo en inglés (HHV), representa la magnitud de calor total liberado por la combustión completa de una unidad de masa de combustible, considerando el calor liberado en el cambio de fase del vapor de agua producido durante la combustión, el cual es condensado para este propósito.

Hidrólisis: Es el proceso mediante el cual las sustancias orgánicas e inorgánicas complejas son descompuestas en otras de menor complejidad mediante la acción del agua.

ICP: La técnica analítica conocida como plasma de acoplamiento inductivo (ICP) involucra la nebulización continua de una muestra líquida en un aerosol que es arrastrado por gas argón hacia la fuente de plasma, donde los analitos son atomizados y ionizados para producir espectros de emisión que son sometidos a cuantificación.

Levoglucosano: Es un hidrocarburo de fórmula $C_6H_{10}O_5$ con una estructura de tipo anillo y que suele formarse en la pirólisis de los compuestos de carbono.

Lignina: Es un polímero aromático que se sintetiza a partir de precursores fenilpropanoides. Las unidades químicas fundamentales de la lignina son normalmente siringilo, guayacilo y p-hidroxifenol, se entrelazan mediante una variedad de enlaces químicos para conformar una matriz altamente compleja. Dicha matriz incorpora diversos grupos funcionales, como oxhidrilo, metoxilo y carbonilo, que le otorgan a la macromolécula de lignina una elevada polaridad.

Lignum Vitae: Es el nombre en latín del “árbol de la vida” llamado así por sus propiedades medicinales. Es una madera de uso comercial conocida como guayacán, los árboles proceden del género *Guaiaacum* y son originarios del Caribe y la costa norte de Sudamérica.

MHV: Cuando se gasifica un material se obtienen compuestos gaseosos con un poder calorífico alto, medio y bajo. El poder calorífico medio (MHV por su sigla en inglés) es el obtenido de una mezcla gaseosa compuesta de etano, monóxido de carbono, hidrógeno, etc. y que está en el rango de 300 a 700 BTU/ft³.

N₂-sorci3n: La sorci3n por nitr3geno es una t3cnica anal3tica capaz de cuantificar el 3rea superficial de un material poroso midiendo la cantidad de nitr3geno que se adsorbe en la superficie del sorbato. Para la cuantificaci3n es necesario realizar un an3lisis de regresi3n de los datos recolectados, lo cual nos da una isoterma.

NH₃-TPD: Es un m3todo anal3tico que permite observar las mol3culas desorbidas de una superficie cuando la temperatura superficial aumenta. Los perfiles para la desorci3n del amoniacio por aumento de temperatura programada (NH₃-TPD) se obtienen variando la temperatura de la muestra de modo controlado, con esta t3cnica podemos caracterizar los sitios 3cidos (cantidad y fuerza) sobre la superficie de materiales catal3ticos como 3l3mina, s3lica-3l3mina amorfa, y zeolitas.

N3mero de Biot: N3mero adimensional que relaciona el intercambio de calor por conducci3n en un compuesto con el intercambio de calor por convecci3n en su superficie.

Olig3mero: Mol3cula que tiene un grado de polimerizaci3n por debajo de diez, es decir que est3 compuesta por menos de diez mon3meros.

Oxidaci3n: Reacci3n qu3mica en la cual un compuesto inorg3nico u org3nico reacciona con un oxidante y se produce una p3rdida aparente de electrones de un 3tomo o ion.

RFV: Es la sigla de racimos de frutos vac3os, el cual es la biomasa residual que se obtiene despu3s de la cosecha del fruto de la palma aceitera.

RSM: El m3todo de superficie de respuesta (RSM, por sus siglas en ingl3s) es una t3cnica del dise1o de experimentos (DOE) que busca ubicar las condiciones 3ptimas de operaci3n de un proceso. Para ello se deben determinar los factores relevantes del proceso mediante dise1os experimentales de tamizado o factoriales.

TG-DTA: En el análisis termogravimétrico (TG) una muestra de peso conocido es sometida a calentamiento programado y se mide la pérdida de masa a medida que la temperatura aumenta. El calentamiento se realiza en una atmósfera oxidante o inerte. Para el análisis térmico diferencial (DTA) se cuantifica la diferencia de temperaturas entre la muestra sometida al TG y un patrón de referencia estable que no experimenta cambios a lo largo del proceso térmico. Esto permite determinar los máximos y mínimos de la curva DTA, así se puede saber si el proceso es exotérmico (máximo) o endotérmico (mínimo) y con estos datos se determina el flujo de energía del proceso.

WHSV: La velocidad espacial horaria ponderada (WHSV, por su sigla en inglés) es el cociente del flujo másico por hora de la carga alimentada al reactor entre la masa del catalizador.

Zeolita: Palabra de raíz griega “zeo”, hervir y “lithos” piedra. Atendiendo a su estructura, la zeolita es un aluminosilicato cristalino, que es parte de los tectosilicatos, o silicatos tridimensionales en forma de tetraedros. La fórmula general es: $M_{x/m}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, donde, M el catión metálico, m es la carga del catión, z es el número de moléculas de agua, x e y son enteros tal que $y/x \geq 1$ y los compuestos entre los corchetes muestra la composición de la estructura de los aniones. Las zeolitas pueden ser agrupadas como zeolitas naturales y zeolitas sintéticas.

Zeolita HBeta: Es un tipo de zeolita sintética, conformada de un aluminosilicato con alto contenido en sílice, con poros grandes y de tipo cristalino. Por su alta relación Si/Al y gran resistencia ácida, generalmente se prefiere la zeolita beta en lugar de zeolitas tipo faujasita en diversas reacciones de conversión de hidrocarburos tales como hidrodesparafinado y en la reducción del punto de fluidez del petróleo. Además, la gran relación Si/Al hace que la zeolita beta sea hidrófoba y térmicamente estable incluso a altas temperaturas, por lo que puede utilizarse en aplicaciones de separación y catalíticas.

Zeolita HY: Es una zeolita sintética de tipo FAU y que por su carácter ácido se emplea en el craqueo catalítico de los hidrocarburos.

Zeolita HZSM-5: La zeolita HZSM-5 es un tipo de zeolita ZSM-5 con estructura MFI, en la cual se ha intercambiado el catión por un H^+ . Es ampliamente empleada como catalizador ácido y puede ser modificada en un amplio rango de relaciones Si/Al (desde 6 al infinito) para ser empleada en el craqueo del n-Hexano, conversión de metanol a hidrocarburos, etc.

Zeolita MFI: MFI son las siglas de Estructura de Mordenita Invertida (Mordenite Framework Inverted) y es un nombre que se le asigna a la zeolita ZSM-5 (Zeolita Socony Mobil 5).

Zeolita MMZZSM-5: La sigla MMZZSM-5 se descompone en MMZ ZSM-5, donde MMZ indica que es un material mesoporoso compuesto, por ZSM-5, por tanto, la sigla MMZZSM-5 indica que la zeolita está formada por aluminosilicatos mesoporosos hidrotermales altamente estables.

Zeolita USYs: Es un tipo de zeolita Y, la cual se ha sometido a un proceso de dealuminización lo que aumenta su estabilidad a las altas temperaturas, las siglas US indican su carácter ultraestable.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Muestras de biomasa

Se usaron 50 kg de racimos de frutos vacíos (RFV) de palma aceitera y 50 kg de bagazo de caña de azúcar (BCA) para los experimentos de pirólisis. Las muestras de RFV se obtuvieron en un fundo ubicado en el distrito y provincia de Lamas, San Martín y las muestras de BCA en la empresa Agroindustrial Pomalca S.A.A., productora de azúcar de caña en el mismo lugar. Las muestras de biomasa llegaron húmedas y se secaron hasta una humedad menor al 10 %. Luego se redujeron a un tamaño de partícula menor a 2 mm y después se pulverizaron a un tamaño de malla Nro. 20 (850 μ m), para finalmente tamizarlas al tamaño de partícula, según lo establecían los análisis de caracterización y los experimentos. Las muestras se guardaron en envases impermeables y en un lugar aireado para su empleo subsiguiente.



Figura 16 Tratamiento de los Racimos de Frutos Vacíos.



Figura 17 Tratamiento del Bagazo de caña de azúcar.

3.1.1 Caracterización de las muestras de biomasa

Se efectuó la evaluación de la biomasa tomando muestras con una humedad inferior al 10 %, a continuación se redujo su tamaño hasta menos de 2 mm y seguidamente se la pulverizó para alcanzar un menor o igual a la malla Nro. 20 (850 μ m), de acuerdo con el protocolo establecido en el Método A del NREL (NREL/TP-510-42620) (Hames et al., 2008) para el acondicionamiento de especímenes para análisis composicional. El diagrama de flujo aplicable a este proceso se presenta en la Figura 18, el cual se explica con detalle a continuación.

1. Acondicionar los especímenes para análisis composicional, método A.
2. Selección de la submuestra. Se determinó que el procedimiento del “Cono Sectorial de Papel” (Pretell, 2013) es la técnica adecuada para extraer submuestras representativas de la biomasa que ha sido pulverizada a un tamaño de partícula menor a 0.85 mm.
3. Análisis Elemental: Se efectuó de acuerdo al procedimiento ASTM D5373-Método A (ASTM, 1997) y ASTM D4239 (ASTM, 2014), se utilizó un analizador elemental de marca LECO, modelo 628 Series y se determinó la concentración porcentual del carbono, hidrógeno y nitrógeno (C/H/N), el contenido de azufre se determinó en el módulo 628 Series Sulfur Add-On Module y la concentración de oxígeno se consiguió por diferencia. Se procedió con muestras de un tamaño de partícula menor a 250 μ m que previamente se

secaron a 105 °C por 24 h, el ensayo se realizó por triplicado y los resultados se expresaron en base seca.

4. **Análisis Próximo:** Se efectuó por termogravimetría aplicando la norma ASTM D7582 (ASTM, 2012), se utilizó un analizador termogravimétrico TGA 4000 de Perkin Elmer, empleando un programa de calentamiento de temperatura ambiente hasta 105 °C, con una tasa de calentamiento de 15 °C/min, luego se mantiene una isoterma a 105 °C por 80 minutos, después un calentamiento de 105 °C a 950 °C con una tasa de calentamiento de 30 °C/min, luego se aplica una isoterma a 950 °C por 7 minutos. Los programas se usan empleando un caudal de nitrógeno de 70 cm³/min. El contenido de ceniza que existe en las muestras se evalúa con un programa de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta los 500 °C, con una velocidad de calentamiento de 8 °C/min, y un caudal de oxígeno de 70 cm³/min. Siempre se usaron muestras con un tamaño menor a 250 µm. Las muestras se almacenaron en un desecador por seis horas antes del ensayo. Cada ensayo se realizó por duplicado y los resultados se reportaron en base, así como se recibe (Pretell & Erazo, 2019).
5. **Análisis Químico:** Se extrajeron los extraíbles de las muestras de biomasa y sobre estas muestras sin extraíbles se efectuó el análisis de la concentración de libres de celulosa, lignina y holocelulosa. Se efectuaron tres análisis por parámetro.
 - a) *Limpieza de extraíbles:* Se quitaron las sustancias extraíbles empleando el estándar ASTM D1105 (ASTM, 2013). Se tomaron 10 g de una muestra de biomasa de un tamaño de partícula entre 250 y 420 µm y con una humedad menor al 10 %. Las muestras se colocaron en un desecador durante seis horas previas a la prueba. Después, se extrajo mediante la técnica Soxhlet, utilizando una solución de tolueno:etanol (2:1 v/v), luego una extracción con etanol y al final se extrajo con agua caliente. El producto se secó, pesó y almacenó como biomasa “libre de extraíbles” (Pretell & Erazo, 2019).

- b) *Contenido de lignina*: La concentración de lignina de Klason (Sjöholm et al., 2011), (Veiga et al., 2017) o lignina insoluble se cuantificó tomando una porción de 0.5 g de biomasa, esta se puso en un vaso de 50 cm³, se agregó 1 cm³ de H₂SO₄ al 72 % (m/m) con una pipeta, se mezcló la solución con una varilla de vidrio hasta disolver la muestra, luego se añadió 28 cm³ de agua, y se calentó hasta 80 °C, luego se filtró la solución caliente usando un filtro de fibra de vidrio. El remanente en el filtro se enjuagó con agua caliente hasta eliminar el ácido en el filtrado; se verificó la neutralidad con papel de tornasol. Después, se sacó el filtro más el residuo y se secó a 105 °C por 12 horas. Después, se enfrió, y pesó hasta peso constante (Pretell & Erazo, 2019). La concentración de lignina se calculó usando la ecuación 14.

$$\%Lignina = \frac{W_F}{W_M} \times 100 \quad (14)$$

Donde:

W_M = Peso inicial de la muestra libre de extraíbles (g)

W_F = Peso final de la muestra después del tratamiento (g)

- c) *Contenido de celulosa*: Se usó la metodología de Kurschner-Hoffer (Reid & Lynch, 1937), (Ouensanga, 1989), se tomó 1 g de muestra sin extraíbles, se agregó 50 cm³ de una disolución extractora de etanol: ácido nítrico (4:1 v/v), se extrajo durante una hora en un Soxhlet, después se filtró, y se volvió a realizar el proceso dos veces más. Luego de la tercera extracción, el sólido atrapado en el filtro se lavó con un chorro de etanol, luego con agua destilada hasta pH 7 (se comprobó el pH con papel indicador), el sólido se secó y pesó (Pretell & Erazo, 2019). El porcentaje de celulosa se determinó según la ecuación 15.

$$\%Celulosa = \frac{W_F}{W_M} \times 100 \quad (15)$$

Donde:

W_M = Peso inicial de la muestra libre de extraíbles (g)

W_F = Peso final de la muestra después del tratamiento (g)

- d) *Contenido de holocelulosa*: Se usó la metodología de Jayme-Wise (Macfarlane et al., 1999), (Prado et al., 2012), (Southon & Magana, 2010), a 0.5 g de biomasa libre de extraíbles, se le agregó 400 cm³ de agua destilada y se llevó a 70 °C, después se colocó 3 cm³ de ácido acético glacial y 4 g de clorito de sodio (NaClO₂), se mezcló todo delicadamente, esta secuencia se volvió a realizar completando 6 adiciones de ácido acético glacial y clorito de sodio en un periodo de 12 horas, teniendo la solución en todo momento a 70 °C, luego de la sexta repetición se dejó en reposo 12 horas. Después se filtró y lavó con agua destilada, se detuvo el lavado cuando la conductividad eléctrica del filtrado fue la misma a la del agua destilada. Finalmente, se secó y pesó a peso constante. La concentración de holocelulosa se determinó de acuerdo con la ecuación (16) (Pretell & Erazo, 2019):

$$\%Holocelulosa = \frac{W_F}{W_M} \times 100 \quad (16)$$

Donde:

W_M = Peso inicial de la muestra libre de extraíbles (g)

W_F = Peso final de la muestra después del tratamiento (g)

- e) *Contenido de hemicelulosa*: El porcentaje de hemicelulosa se calculó usando la ecuación (17) (Pretell & Erazo, 2019):

$$\%Hemicelulosa = \%Holocelulosa - \%Celulosa \quad (17)$$

El íntegro de los resultados obtenidos se expresa en una base libre de extraíbles.

6. *Análisis complementarios*: Se realizaron los siguientes análisis para complementar la caracterización de las muestras de biomasa.

- a) *Determinación del pH*: Dos gramos de muestra con un tamaño de partícula de 250 µm, se puso en un matraz de 125 cm³, se añadió 20 cm³ de agua destilada en una proporción 1:10, se puso en agitación por cuatro horas, se filtró y después se midió el pH al filtrado, usando un phmetro Hanna Instruments HI 255 (Romero Uscanga et al., 2014). Se efectuaron tres mediciones para cada biomasa.

- b) *Poder Calorífico Superior*: Se midió el poder calorífico superior (PCS) de acuerdo al estándar ASTM D5865 (ASTM, 2010), se colocó 0.5 a 1 g de biomasa pulverizada a un tamaño menor a 850 μm en una porta muestra y se quemó en un calorímetro Parr 1341 a condiciones controladas. El PCS se determinó empleando los registros de temperatura realizados antes y después de la combustión. El PCS se reportó en base, “así como es recibido”. Se realizaron tres ensayos por muestra para obtener la repetibilidad del ensayo. El poder calorífico inferior se obtuvo usando la Ecuación 18 (Prabir, 2010, p. 58).

$$PCI = PCS - 2260\left(\frac{9H}{100} + \frac{M}{100}\right) \quad (18)$$

Donde:

PCI = Poder calorífico inferior (kJ/kg)

PCS = Poder calorífico superior (kJ/kg)

H = Contenido de hidrógeno (%)

M = Contenido de humedad (%)

- c) *Análisis Termogravimétrico*: La respuesta térmica y estabilidad de las biomásas ensayadas, se evaluó por Análisis Termogravimétrico usando un equipo TGA 4000 de Perkin Elmer, los ensayos se ejecutaron desde 30 °C a 900 °C de temperatura, y una tasa de calentamiento de 20 °C/min, en un ambiente de nitrógeno y con un caudal de 20 cm^3/min (Pretell & Erazo, 2019). Se usaron muestras con humedad menor a un 10 % que fueron colocadas en un desecador por doce horas previas al análisis. Se emplearon muestras con partículas de un tamaño menor a 420 μm y mayor a 250 μm . Los datos obtenidos en la termogravimetría se procesaron con el software Pyris v 13 (Pretell & Erazo, 2019).
- d) *Espectroscopia FTIR*: Se llevó a cabo el análisis de espectro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las biomásas con el fin de evaluar la estructura molecular de la biomasa. Las bandas espectrales se obtuvieron mediante el uso de un espectrómetro FTIR IR-Affinity de Shimadzu más un accesorio

ATR MIRacle de Pike Technologies. El rango de número de onda utilizado en la obtención de los espectros se situó entre los valores de 500 a 4000 cm^{-1} , la resolución fue de 4 cm^{-1} y un total de 70 escaneos.

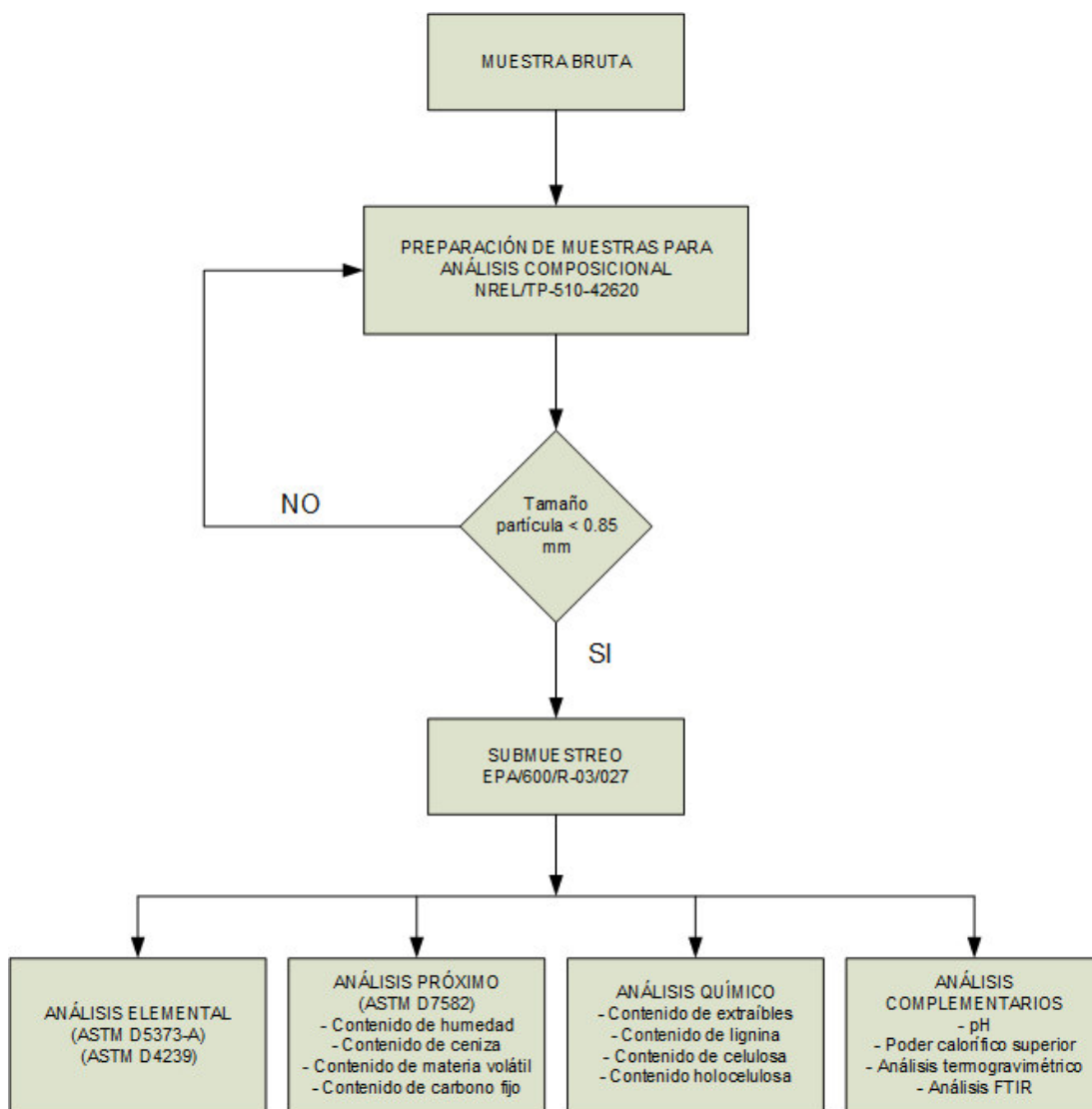


Figura 18 Diagrama de flujo de la caracterización de la biomasa.

3.2 Catalizadores

Los catalizadores empleados se muestran en el Cuadro 8 y la Figura 19, se estudiaron cinco catalizadores para el análisis cinético: a) catalizador de equilibrio de FCC (Ecat) de una refinería ubicada en Lima, Perú, comúnmente el Ecat está formado por zeolitas HY o USY, b) zeolita ZSM-5 en granos, zeolita ZSM-5 en polvo y zeolita Y en polvo compradas a ACS Material LLC y c) zeolita ZSM-5 en granos comprados a Naik Chemical Industry Equipment Packing Co., Ltd., los catalizadores se usaron sin tratamiento previo, los pélets se polvearon en un mortero de ágata y se tamizaron a 250 μm cuando se necesitó (Pretell & Erazo, 2020). La caracterización de los catalizadores consistió básicamente en la hoja de especificación de estos proporcionados por el fabricante y en el caso del catalizador de equilibrio se adjunta la hoja de análisis efectuada por la refinería. Adicionalmente, se llevó a cabo el análisis de superficie mediante el método BET utilizando un equipo Gemini VII 2390t de Micromeritics Instrument Corporation.

Cuadro 8 Catalizadores empleados en el análisis cinético

#	Catalizador	Presentación	Proveedor
a	Catalizador de equilibrio de FCC	Gránulo	Refinería local
b	Zeolita ZSM-5 (G360)	Gránulo	ACS Material LLC
c	Zeolita ZSM-5	Gránulo	Naik Chemical Industry Equipment Packing Co
d	Zeolita Y (Y-RE16)	Polvo	ACS Material LLC
e	Zeolita ZSM-5 (P-360)	Polvo	ACS Material LLC

Fuente. Elaboración propia



Figura 19 Catalizadores usados en este estudio: a) catalizador de equilibrio de FCC, b) Zeolita ZSM-5 (G360) gránulo, c) Zeolita ZSM-5 gránulo, d) Zeolita Y (Y-RE16) polvo, e) Zeolita ZSM-5 (P-360) polvo.

3.3 Reactivos

Se utilizaron reactivos analíticos de alta pureza con una pureza mínima del 99%. El alcohol isopropílico (Baker) se utilizó como solvente de extracción en la caracterización del biopetróleo, el n-pentano (Baker) se utilizó en la extracción de disolubles y el xileno (Fisher) se empleó para la cuantificación de la concentración de agua.

3.4 Equipo experimental

Seguidamente, se enumeran y se señalan las características del equipamiento que se usó para llevar a cabo los experimentos programados

(Figura 20) de pirólisis catalítica y cómo se llevó a cabo el análisis para caracterizar los productos formados en la pirólisis de la biomasa.

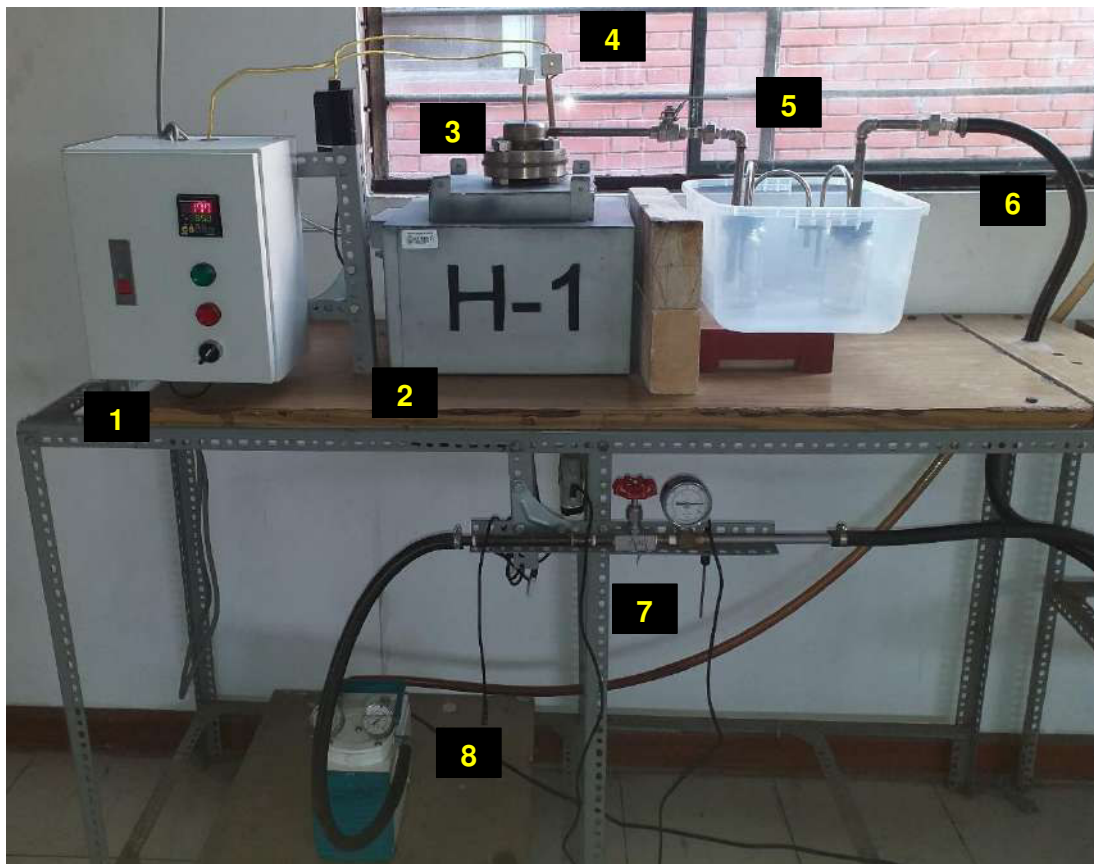


Figura 20 Equipo experimental para la pirólisis catalítica: 1) Sistema de control PID, 2) Horno, 3) Reactor de pirólisis, 4) Termocuplas (Horno y Reactor), 5) Sistema de condensación, 6) Salida de gases de pirólisis, 7) Control de vacío, 8) Bomba de vacío.

3.4.1 Reactor

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, se ha establecido que el reactor utilizado para la pirólisis rápida tendrá forma cilíndrica y estará construido de acero inoxidable, con un diámetro interior de 50 mm y de un largo de 170 mm. En uno de los extremos, habrá una brida para alojar la tapa, que también estará bridada y permitirá la conexión de la tubería de salida de los gases de pirólisis y la termocupla. La tapa, hecha en acero inoxidable y de un diámetro externo de 59 mm, tendrá un ducto al centro de 6.35 mm ($\frac{1}{4}$ pulgadas) que sacará los productos de la reacción y empatará el reactor al

sistema de condensación de gases, así como un orificio similar para el termopozo. El reactor empleado se presenta en la Figura 21.



Figura 21 Reactor de pirólisis y accesorios: 1) Brida inferior, 2) Empaque de alta temperatura, 3) Brida superior, 4) Salida de los gases de pirólisis, 5) Termopozo.

3.4.2 Sistema de calentamiento

Fue necesario realizar el diseño y la construcción de un horno eléctrico que permitiera una adecuada colocación del reactor de pirólisis y un rápido ensamblaje y desmontaje del sistema. El horno tiene una potencia de 2 kW y funciona a 220 V. Además, cuenta con una tapa desmontable ubicada en la parte superior, un termopar tipo K y un control electrónico PID —Autonics TZN4S— para el monitoreo y regulación de la temperatura.

3.4.3 Sistema de condensación

El reactor tiene una salida que es una tubería para reducir el diámetro de 6.35 mm (1/4 pulgadas) a 3.175 mm (1/8 pulgadas) la cual se empalma una tubería de aluminio que llega al sistema de condensación el cual está compuesto de cinco recipientes de vidrio unidos en serie y cubiertos por una solución de agua y etilén glicol para obtener un baño termostático de temperatura constante a 0 °C (Figura 22).

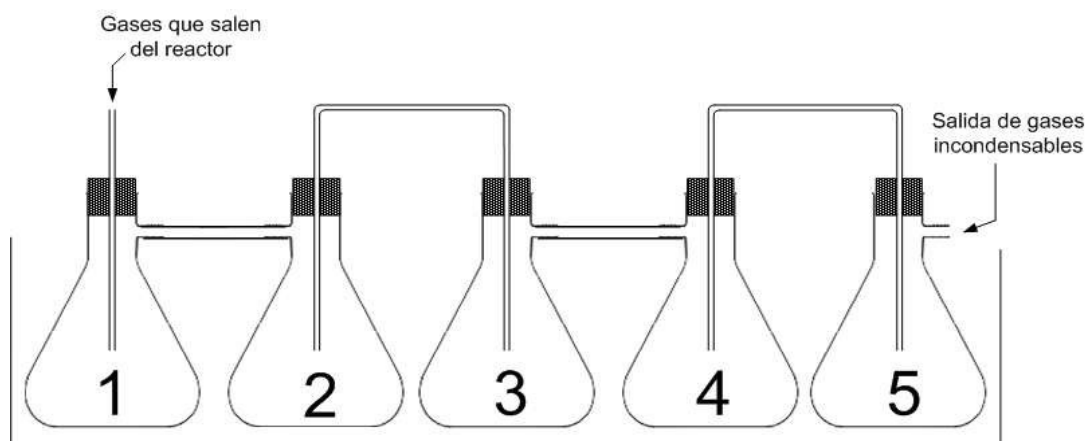


Figura 22 Sistema de condensación de los gases de pirólisis.

3.4.4 Sistema de acarreo de los gases de pirólisis

Es indispensable que la pirólisis se realice en una atmósfera pobre en oxígeno, lo cual puede ser alcanzado mediante la introducción de un gas inerte, como el nitrógeno, para saturar el reactor de pirólisis. Otra opción es generar un vacío y extraer los gases de pirólisis de manera rápida para reducir el tiempo de residencia. Se ha elegido la segunda alternativa debido a que requiere un menor consumo de suministros y equipos. Para esto, se empleó una bomba de vacío Gast modelo DOA P104-AA.

3.4.5 Tratamiento de gases generados

Después del sistema de condensación, los gases no condensables entran en contacto con un filtro de algodón que retiene los volátiles y las partículas si están existen y para que la bomba de vacío no funcione mal. A la salida de la bomba se conectan dos frascos lavadores de gases, de ese modo se descarga a la atmósfera un gas limpio (Figura 23). El primer frasco lavador contiene una solución de hidróxido de sodio al 15 % (p/v) y el segundo frasco lavador contiene una solución de metanol en agua al 30 % (v/v).

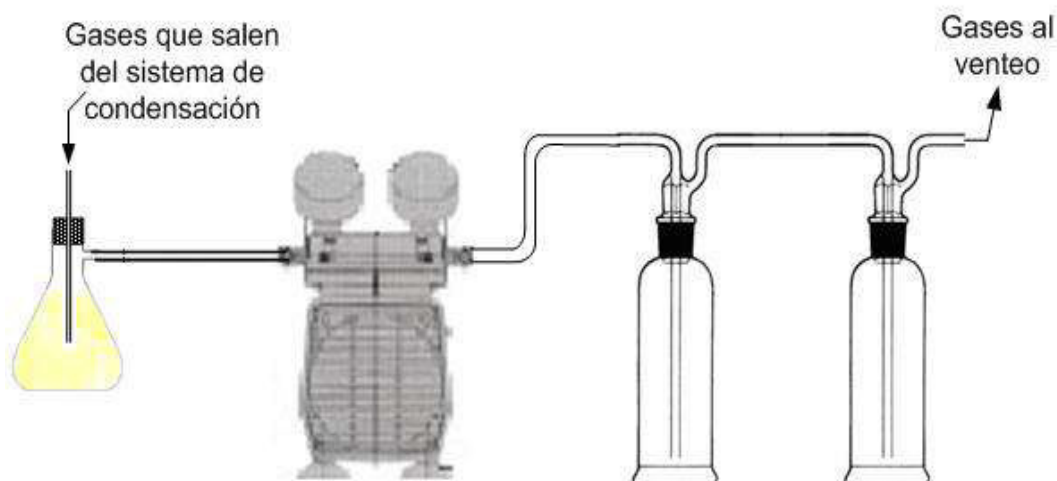


Figura 23 Sistema de tratamiento de gases generados.

3.5 Equipos auxiliares

Se utilizó una balanza Ohaus modelo Scout SE601F con capacidad de lectura hasta 0.1 g para la pesada de la muestra, mientras que para el resto de mediciones de peso se usó una balanza Ohaus modelo Adventurer AR1530 capaz de leer hasta 0.001 g.

3.6 Métodos

Se procedió en dos fases. En la Fase 1 (Figura 24), se realizó la pirólisis catalítica en un analizador termogravimétrico con el objetivo de evaluar los catalizadores y las velocidades de calentamiento. Se fijó la masa de la muestra de biomasa y la masa de catalizador y se varió el régimen de calentamiento, con estos datos se efectuó el análisis cinético. En función de este análisis se determinó el catalizador más activo para la pirólisis catalítica, el criterio a emplear fue el valor medio de la energía de activación, el cual se calculó empleando el procedimiento establecido por Ozawa-Flynn-Wall (Integral) y el método de Friedman (Diferencial), el valor de control fue el obtenido con la pirólisis sin catalizador.

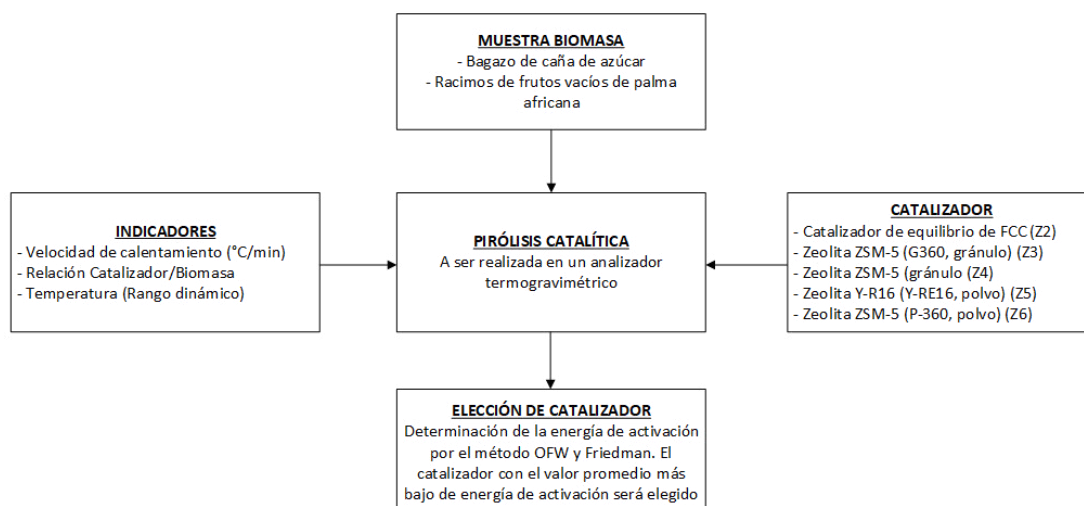


Figura 24 Fase 1 del procedimiento experimental.

En la segunda fase se procedió a realizar la pirólisis en un reactor especialmente diseñado para ello (acápite 3.4). Se empleó un diseño experimental factorial total como se muestra en el Cuadro 9 donde se evaluó la temperatura de pirólisis y la relación de catalizador: biomasa, se procesó dos biomosas, bagazo de caña de azúcar y racimos de frutos vacíos de la palma africana.

Cuadro 9 Matriz experimental

Temperatura (°C)	Relación Catalizador/Biomasa (% m/m)
400	0
	10
	20
500	0
	10
	20
600	0
	10
	20

Fuente. Elaboración propia

3.6.1 Análisis termogravimétrico no isotérmico

Se utilizó un analizador TGA 4000 de Perkin Elmer para llevar a cabo el análisis termogravimétrico no isotérmico. Las muestras de biomasa empleadas en el estudio estaban compuestas por partículas con un diámetro de partícula entre 177 y 250 μm y el catalizador tenía un diámetro de partícula menor a 250 μm . La biomasa se combinó con el catalizador en cantidades iguales y se dejó en un desecador por 12 horas. Se tomó entre 1 y 2 mg de este compuesto, se puso en un crisol de alúmina y se lo sometió a un calentamiento no isotérmico desde 30 °C hasta 900 °C a cuatro diferentes programas de calentamiento (5, 10, 15 y 20 °C/min). La primera etapa del calentamiento se llevó a cabo desde 30 °C hasta 105 °C a una velocidad de 5 °C/min y se dejó en 105 °C durante 15 minutos para retirar la humedad inicial de las muestras. Posteriormente, se procedió a calentar desde 105 °C hasta 900 °C, de acuerdo con la velocidad de calentamiento deseada. Durante todo el proceso se utilizó nitrógeno a una velocidad de 60 cm^3/min como gas inertizante. Para garantizar la repetibilidad, cada experimento se repitió al menos tres veces (Pretell & Erazo, 2020).

3.6.2 Análisis cinético

Con los datos obtenidos del Análisis termogravimétrico no isotérmico (3.6.1) se realizó el análisis cinético aplicando los métodos isoconversionales de Ozawa-Flynn-Wall (integral) y Friedman (diferencial) como se desarrolló en 2.6, este resultado permitió calcular la energía de activación, se eligió el catalizador con el valor medio de la energía de activación más bajo para la realización de la pirólisis catalítica a macroescala.

3.6.3 Procedimiento experimental de la pirólisis catalítica

Se realizó la pirólisis catalítica de los racimos de frutos vacíos (RFV) de palma aceitera y bagazo de caña de azúcar (BCA) por separado en un reactor tubular de acero inoxidable que se depositó en el interior un horno eléctrico diseñado exclusivamente para tal fin. El procedimiento experimental se realizó del siguiente modo:

Operaciones previas

1. Se pesan todos los componentes del reactor, kitsatos, manguera y conexiones del sistema de condensación.
2. Al menos 40 g de la biomasa se pesa, se agrega el 10 o 20 % del catalizador, como se detalla en el Cuadro 9, se mezcla homogéneamente, y se carga al reactor asegurando no superar los 9.2 cm de altura de la muestra al interior del equipo.
3. Se pone la tapa del reactor y se montan los accesorios, se comprueba que no haya fugas empalmándolo a una bomba de vacío.
4. Se coloca el reactor en el horno —el cual se ha diseñado para que el reactor quede automáticamente centrado en la zona de estabilidad térmica—, se empalma el termopar y se comprueba una vez más que todo este estanco uniéndolo a una bomba de vacío.
5. Se arma el sistema de condensación, se verifica que no presente fugas conectándolo a la bomba de vacío y luego se empata a la salida del reactor.
6. Se empalma el sistema de extracción de gases con el sistema de condensación y con el sistema de tratamiento de gases. El equipo está listo para iniciar el experimento (véase Figura 25).

Experimento de pirólisis

1. Se arranca la bomba de vacío y se la mantiene por 30 minutos para obtener un ambiente pobre en oxígeno y uniformizar el sistema. Se verifica que la presión fijada se mantenga en el valor establecido, si no se deben revisar los empaques en toda la línea.
2. Se procede a fijar la temperatura de pirólisis, en el sistema de control térmico del reactor, a 400, 500 o 600 °C.
3. Tras el encendido del horno, se inicia al registro de la temperatura del horno, el reactor, del sistema de condensación, y la presión. Completar el experimento toma un tiempo de 120 minutos.
4. Se apaga el horno, y se enfría el sistema por 60 minutos, se debe mantener la bomba de vacío en operación.

5. Se procede a desconectar el sistema de condensación, luego se limpia y pesa todas sus partes.
6. Se saca el reactor del horno, se reconecta al sistema de extracción de gases y se mantiene por 60 minutos, pasado ese tiempo el reactor alcanza la temperatura ambiente.
7. Se desmonta el reactor, se pesa. Análogamente, se pesan la tapa y todas las conexiones. Los valores obtenidos se registran en una hoja de Excel preparada para tal efecto.

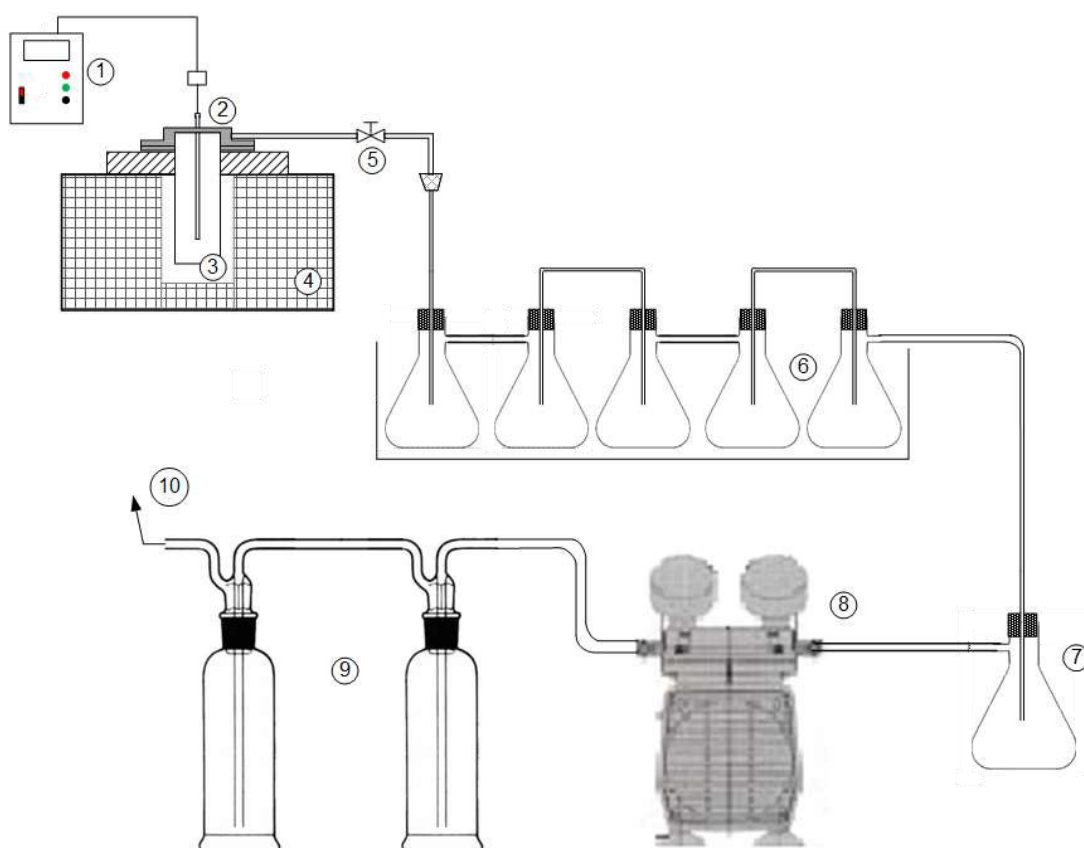


Figura 25 Esquema del ensamble de los equipos para el experimento de pirólisis: 1) Controlador PID de temperatura, 2) Termocupla, 3) Reactor tubular, 4) Horno eléctrico, 5) Válvula, 6) Sistema de condensación, 7) Sistema de condensación, 8) Bomba de vacío, 9) Sistema de tratamiento de gases, 10) Venteo de gases tratados.

Tratamiento de los productos

1. Se recolecta el producto líquido (biopetróleo) para su caracterización, se lavan todas las uniones con alcohol isopropílico. Se recupera el alcohol en un rotaevaporador y se almacena el líquido en un recipiente de vidrio ámbar, manteniéndolo refrigerado hasta el momento del ensayo.
2. El producto sólido de la pirólisis (biochar), se extrae del reactor y se pesa antes de empaquetarlo en papel aluminio. Luego, se almacena en un recipiente plástico hermético para análisis ulterior.
3. El catalizador se recupera y almacena para tratamiento o análisis posterior. Todas las corridas se realizan con catalizador fresco.
4. Los gases se lavan en el sistema de tratamiento y luego se envían al sistema de venteo del laboratorio.

Se llevaron a cabo dos réplicas de los experimentos de pirólisis para obtener una validez estadística en los resultados.

En general, se requieren alrededor de seis horas para completar un experimento, que incluye el armado, verificación de fugas, pirólisis, desmontaje, tratamiento y almacenamiento de muestras, y la limpieza posterior de los equipos para el siguiente experimento.

3.7 Evaluación de los parámetros de la pirólisis

3.7.1 Efecto del tamaño de la partícula

Se evaluó a nivel de TGA el efecto del tamaño de partícula de la biomasa sobre la pirólisis, para ello se fraccionó la biomasa molida en cinco tamaños de partícula (véase Cuadro 10) y se lo pirolizó a un régimen de calentamiento de 20 °C/min, flujo de nitrógeno de 20 cm³/min, en un rango de temperatura de 30 a 900 °C y con una masa de muestra entre 1 a 2 mg.

Cuadro 10 Tamaños de partícula de la biomasa

Código	Tamaño partícula (μm)
P1	>850
P2	<850, >500
P3	<500, >425
P4	<425, >250
P5	<250, >180

Fuente. Elaboración propia

3.7.2 Efecto del tipo de catalizador

Según el análisis cinético establecido en 3.6.2 se determinó que el catalizador a evaluar en los experimentos de pirólisis catalítica es el que posee la menor energía de activación.

3.7.3 Efecto de la presión de vacío

La serie inicial de experimentos se llevó a cabo con el objetivo de investigar el impacto de la presión de vacío sobre el rendimiento del biopetróleo durante la pirólisis. Se cargó 30 g de biomasa con un diámetro de partícula de 850 μm . Se evaluó el efecto de la presión de vacío para 50.529 kPa abs. y 33.597 kPa abs. La temperatura se mantuvo constante en 500 °C, con una tasa de calentamiento de 7 °C/min. Al término de cada experimento, se registró la cantidad de líquidos y sólidos obtenidos, mientras que la cantidad de gas se calculó por diferencia (Pretell, 2013).

3.7.4 Efecto de la temperatura y la relación catalizador/biomasa

Esta serie de ensayos se planteó para investigar el efecto de la temperatura y la relación catalizador/biomasa en los rendimientos de los productos de la pirólisis. En cada ensayo, se cargó al reactor 36 g de biomasa con un tamaño de partícula de 850 μm . La presión se fijó en 50.529 kPa abs., de acuerdo a los resultados previamente obtenidos en la sección 3.7.3. Asimismo, la velocidad de calentamiento se estableció en 7 °C/min. Se empleó como

catalizador el determinado en 3.7.2 y se varió la relación catalizador/biomasa entre 0 % a 20 % respectivamente. Se aplicó un diseño factorial total de dos factores (Relación catalizador/biomasa, Temperatura) con tres niveles para cada factor donde se busca maximizar el rendimiento de productos líquidos, utilizando el software Minitab se elaboró el diseño experimental, con dos réplicas, obteniéndose 18 experimentos para cada biomasa como se detalla en el Cuadro 11 (Véase Anexo E). Al término de la prueba se pesaron los líquidos y sólidos obtenidos y el peso del gas se determinó por diferencia.

Cuadro 11 Diseño experimental pirólisis de la biomasa

Orden Corrida	Relación Catalizador/Biomasa (% m/m)	Temperatura (°C)
1	0	400
2	0	400
3	0	500
4	0	500
5	0	600
6	0	600
7	10	400
8	10	400
9	10	500
10	10	500
11	10	600
12	10	600
13	20	400
14	20	400
15	20	500
16	20	500
17	20	600
18	20	600

Fuente. Elaboración propia

3.8 Caracterización del biopetróleo

La evaluación de las propiedades del biopetróleo, a fin de compararlo con los combustibles convencionales o el petróleo, implica la realización de pruebas estandarizadas como las establecidas por ASTM para medir la cantidad de

agua, poder calorífico, viscosidad y densidad. Asimismo, para conocer la composición química del biopetróleo, se empleó la espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y la cromatografía de gases con espectrometría de masas.

3.8.1 Contenido de agua (ASTM D95)

Es necesario determinar la concentración de agua en el biopetróleo para evaluar su calidad y desempeño como combustible. Para ello, se calientan dos mililitros de biopetróleo a reflujo con una disolución no miscible en agua (xileno), que co-destila con el agua presente en la muestra. El condensado —solvente y agua— se separa de manera continua en la trampa, donde el agua cae a la zona graduada y el solvente regresa al balón. La cantidad de agua en el biopetróleo se determina y se reporta en % (v/v).

3.8.2 Poder calorífico (ASTM D5865)

El poder calorífico de un combustible es la cantidad de calor liberado al ser quemado completamente, lo cual se evalúa en un calorímetro. El poder calorífico superior o bruto del combustible toma en cuenta el agua en su estado líquido, mientras que el poder calorífico inferior o neto del combustible asume el agua en fase vapor. El calor latente de vaporización del agua formada en la combustión es la diferencia entre estos dos poderes caloríficos. Se aplicó la norma ASTM D5865 (ASTM, 2010) para evaluar el poder calorífico superior (PCS) se tomó de 0.5 a 1 g de biomasa pulverizada con un diámetro menor a 850 μm , se quemó en un calorímetro Parr 1341 de acuerdo a la norma aplicada. El Poder Calorífico Superior (PCS) fue estimado por la medición de la variación de la temperatura antes y después de la combustión. El resultado del PCS se expresa en base, así como es recibido. Con el objetivo de garantizar la repetibilidad del ensayo, se realizaron tres repeticiones de cada prueba.

3.8.3 Viscosidad (ASTM D445)

El grado de resistencia de un fluido a fluir se denomina viscosidad. El transporte (bombeo) y la combustión (inyección) de un combustible dependen mucho de la viscosidad. Los valores de la viscosidad cinemática pueden determinarse usando tubos capilares Cannon-Fenske o Ubbelohde calibrados y colocados en un líquido a temperatura constante. Se evalúa el tiempo que requiere una cantidad fija de biopetróleo para que caiga por gravedad por el capilar del viscosímetro. La viscosidad cinemática se determina como el producto del tiempo que demora en fluir el biopetróleo por el coeficiente de calibrado del tubo capilar. Las mediciones se llevaron a cabo a 40 °C.

3.8.4 Densidad (ASTM D5002)

Respecto a las propiedades de combustión, la densidad no tiene mucha importancia, pero es necesaria para convertir la masa a volumen o viceversa a una temperatura estándar. Se determinó la densidad del biopetróleo mediante un medidor de densidad Anton Paar modelo DMA 35N. Se tomó 0.7 cm³ de biopetróleo y se la colocó en el porta muestra o tubo de oscilación. La variación en la frecuencia oscilatoria originada por la variación del peso en el tubo sumado a los datos de calibrado se emplea para calcular la densidad de la muestra a 15 °C en g/cm³.

3.8.5 Análisis FTIR

La espectroscopia vibracional de un compuesto es una característica física determinada. En consecuencia, el espectro infrarrojo puede usarse de modo análogo a la “huella digital” para reconocer un material desconocido comparándolo con los espectros conocidos o de referencia. Siempre es posible realizar una interpretación básica, aunque no se tenga una base de datos de espectros, teniendo en cuenta que los grupos funcionales en la molécula poseen espectros de absorción típicos (Pretell, 2013).

Se efectuó un análisis del espectro infrarrojo por FTIR del biopetróleo con el objetivo de establecer la existencia de los grupos funcionales representativos.

Las mediciones se realizaron en espectrómetro FTIR IR-Affinity de Shimadzu más un ATR MIRacle de Pike Technologies. Se obtuvieron los espectros en el rango de número de onda de 500 y 4000 cm^{-1} , y una resolución de 4 cm^{-1} y 70 escaneos (Pretell, 2013), (Pretell & Erazo, 2020).

3.8.6 Análisis CG-MS

En el análisis por cromatografía gaseosa (GC), la muestra se vaporiza y es inyectada por el tope de la columna cromatográfica. La extracción se realiza mediante el desplazamiento de una fase móvil de un gas inerte (He normalmente). La fase móvil no interactúa con el analito; solo lo transporta a lo largo de la columna. Esta técnica permite separar mezclas complejas, pero el problema es que la identificación está en función del tiempo de retención de los picos cromatográficos, en consecuencia, la determinación tiene un alto grado de incertidumbre en los casos de mezclas complejas como el biopetróleo. Por el contrario, la espectrometría de masas puede reconocer una sustancia pura, pero para el caso de mezclas se necesita separar los componentes individuales primero. Entonces, combinando ambas técnicas, GC (cromatografía de gases) y MS (espectrometría de masas) se obtiene la separación e identificación de mezclas complejas como el biopetróleo.

Para ello la muestra de biopetróleo fue extraída con diclorometano (DCM) para separar los compuestos orgánicos, luego el DCM se recupera en un rotaevaporador, después la muestra fue analizada en un cromatógrafo de gases Shimadzu, GC-2010 Plus equipado con un automuestreador AOC-6000, y una columna cromatográfica Restek, RTX-5MS, 30m x 0.25 mm ID x 0.25 μm . Acoplado a un espectrómetro de masas Shimadzu, GCMS-QP210 Ultra. Cada uno de los componentes del biopetróleo se obtiene como un pico cromatográfico y se determina aplicando el espectro de masas correspondiente. Así, el espectrómetro de masas proporciona los espectros y funciona como detector cromatográfico, y se obtiene un pico con un área proporcional a la cantidad del compuesto identificado.

3.9 Caracterización del biochar

La caracterización del biochar se efectuó realizando los siguientes ensayos:

- Análisis termogravimétrico
- Análisis próximo por termogravimetría (humedad, contenido de volátiles, ceniza y carbono fijo según ASTM E1131)
- Poder calorífico (ASTM D5865)
- Análisis FTIR

Todos estos ensayos han sido descritos en 3.1.1, 3.8.2 y 3.8.5.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Introducción

En la pirólisis catalítica al vacío del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera (RFV) se obtienen productos líquidos (biopetróleo), sólidos (biochar) y gaseosos. Los materiales y metodología empleados se han descrito en el Capítulo 3, en los acápites siguientes se presentan y discuten los resultados obtenidos.

4.2 Caracterización de la biomasa y catalizadores

4.2.1 Caracterización de las muestras de biomasa

4.2.1.1 *Análisis elemental, próximo y poder calorífico.* Los valores hallados para el análisis elemental, próximo y de poder calorífico se presentan en el Cuadro 12, y en el Cuadro 13 se presentan los valores reportados por investigaciones similares. En el caso del bagazo de caña de azúcar, tanto el carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se encuentran en el rango publicado en las referencias. Sin embargo, para el oxígeno, se reporta un valor menor, lo cual es positivo, dado que menores concentraciones de oxígeno representan una mayor potencia calorífica, un posible uso como combustible o una opción como materia prima para conversiones termoquímicas. Para el caso de los racimos de frutos vacíos de palma aceitera (RFV), solo hay un elemento que se encuentra en el rango referencial es el carbono, el hidrógeno se encuentra en un porcentaje superior al rango referencial, mientras que los elementos nitrógeno, azufre y oxígeno se encuentran en una proporción

inferior a los valores referenciales. Esto supone que los RFV, empleados como combustible, generarían una reducida cantidad de compuestos nitrogenados y azufrados. Las biomásas estudiadas presentan cantidades reducidas de nitrógeno y azufre que se consideran como precursores de los NOx y SOx que se generan cuando ocurre la combustión. Las concentraciones obtenidas para la composición elemental se corresponden con los resultados obtenidos en investigaciones similares (Pretell & Erazo, 2019).

Cuadro 12 Análisis elemental, Próximo y Poder Calorífico

Parámetro	Biomasa	
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera
Análisis Elemental (%) ^a		
C	45.13	45.31
H	6.37	6.46
N	0.21	0.47
S	0.05	0.07
O ^b	41.07	41.15
Relaciones Atómicas		
H/C	1.68	1.70
O/C	0.68	0.68
Análisis Próximo (%)		
Humedad	1.80	3.66
Ceniza	7.04	6.30
Materia Volátil	77.78	72.43
Carbono Fijo ^c	13.38	17.61
Índice de Reactividad		
MV/CF ^d	5.81	4.11
Poder Calorífico (kJ/kg)		
PCS ^e	18281.79	17313.72
PCI ^f	16945.45	15017.04

^a Resultados en base seca

^b El % oxígeno = 100 - %C - %H - %N - %S - %Ceniza_(base seca)

^c El carbono fijo se obtuvo por diferencia

^d MV = Materia Volátil, CF = Carbono Fijo

^e PCS, Poder Calorífico Superior

^f PCI, Poder Calorífico Inferior, por cálculo según ecuación 18

Fuente. Elaboración propia (Pretell & Erazo, 2019)

Cuadro 13 Análisis elemental – Valores referenciales

Parámetro	Biomasa			
	Bagazo de caña de azúcar		Racimos de frutos vacíos de palma aceitera	
	Análisis Elemental (%)			
C	44.86 ^a	45.3 ^b	44.84 ^c	46.83 ^d
H	5.87 ^a	6.8 ^b	6.41 ^c	6.28 ^d
N	0.24 ^a	0.5 ^b	1.41 ^c	0.66 ^d
S	0.06 ^a	0.3 ^b	0.4 ^c	0.24 ^d
O	48.97 ^a	47.1 ^b	47.34 ^c	45.99 ^d

^a (Paula et al., 2011), ^b (Varma & Mondal, 2016a), ^c (Asadieraghi & Daud, 2015),

^d (Yiin et al., 2018)

Fuente. Elaboración propia (Pretell & Erazo, 2019)

Se han calculado las relaciones atómicas para cada biomasa estudiada mediante los datos del análisis elemental, las relaciones muestran valores elevados que señalan la presencia de moléculas aromáticas y, también, muestran que en función a los procesos de calentamiento a los que sea expuesta la biomasa se lograría conseguir productos energéticamente más densos, como el biochar (Vriesmann et al., 2011).

Al comparar los resultados alcanzados en el análisis próximo con los reportados por otros investigadores (Cuadro 14), se puede constatar que en el caso del bagazo de caña de azúcar, las concentraciones de humedad y materia volátil son menores a los referenciales, mientras que la cantidad de ceniza es mayor al referencial y la concentración de carbono fijo se encuentra dentro del rango mostrado en las referencias. Para los racimos de frutos vacíos de palma aceitera, los parámetros humedad y ceniza se encuentran en el rango reportado por las referencias; el parámetro materia volátil hallado es menor al valor referencial y el contenido de carbono fijo es mayor (Pretell & Erazo, 2019).

La concentración de la humedad es un indicador de la calidad de la biomasa y cambia bastante según el tipo de residuo, el ambiente y almacenaje, existen dos clases de humedad, la intrínseca que es independiente a los factores climáticos y la extrínseca que depende del clima de la zona adonde se

encuentre la biomasa (Pretell & Erazo, 2019). Con fines de conversión termoquímica, se requiere que el contenido de humedad sea menor al 10 % (Varma & Mondal, 2016a), (García et al., 2012), los resultados obtenidos muestran que ambas sirven para fines de conversión energética.

Cuadro 14 Análisis próximo y Poder calorífico – Valores referenciales

Parámetro	Biomasa			
	Bagazo de caña de azúcar		Racimos de frutos vacíos de palma aceitera	
Análisis Próximo (%)				
Humedad	5.4 ^a	nr ^b	6.3 ^c	2.88 ^d
Ceniza	3.1 ^a	nr ^b	7.0 ^c	5.36 ^d
Materia Volátil	80.2 ^a	82.31 ^b	79.2 ^c	75.61 ^d
Carbono Fijo	11.3 ^a	17.16 ^b	7.5 ^c	16.42 ^d
Poder Calorífico (MJ/kg)				
PCS	18 ^a	17.88 ^b	16.9 ^c	nr ^d
Índice de Reactividad				
MV/CF ^e	7.09 ^a	4.79 ^b	10.56 ^c	4.60 ^d

^a (Varma & Mondal, 2016b), ^b (Paula et al., 2011),

^c (Asadieraghi & Daud, 2015), ^d (Yiin et al., 2018)

^e Calculado a partir de los datos de las referencias

nr No reportado en la referencia

Fuente. Elaboración propia (Pretell & Erazo, 2019)

La cantidad de materia volátil muestra los compuestos que son expulsados de la biomasa cuando se la somete a altas temperaturas, los componentes volátiles suelen ser combustibles (gases CxHy, CO o H₂) o no combustibles (CO₂, SO₂, NO_x) (García et al., 2012), altos valores de este parámetro favorecen la pirólisis de la biomasa. Los datos publicados muestran que la biomasa residual más atractiva para aplicar la pirólisis son el bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera (Pretell & Erazo, 2019).

El compuesto inorgánico de la biomasa que no se quema se denomina ceniza (García et al., 2012), su clase y composición cambia según la biomasa, las

características del suelo y el modo de cultivo (Virmond et al., 2013), los datos reportados son parcialmente altos para el bagazo de caña de azúcar, típicos para los racimos de frutos vacíos de palma aceitera. Investigaciones similares muestran que los altos contenidos de ceniza suelen poseer actividad catalítica desfavorable en los procesos pirolíticos, produciendo gases no condensables en menoscabo de los líquidos producidos (Asadieraghi & Daud, 2015). Igualmente, las cenizas suelen causar problemas de suciedad y la aparición de escorias (Varma & Mondal, 2016a).

La cantidad de carbono fijo es la masa residual, luego que la materia volátil se retira de la biomasa, sin tomar en cuenta la ceniza y la humedad presentes (García et al., 2012), viene a ser la parte más persistente al craqueo térmico, si se quiere obtener biochar por pirólisis viene a ser un parámetro relativo a la resistencia térmica del producto (Veiga et al., 2017). En cuanto a las biomásas evaluadas, si se pretende elaborar biochar, las materias primas más apropiadas considerando ese criterio serían los racimos de frutos vacíos de palma aceitera, y luego el bagazo de caña de azúcar (Pretell & Erazo, 2019).

Se calculó el índice de reactividad, el cual señala que el bagazo es el más reactivo, y después los racimos de frutos vacíos de palma (Pretell & Erazo, 2019). El PCS de modo similar tiene el mismo comportamiento. Los resultados del PCS en comparación con los reportes referenciales son concordantes en relación con el bagazo y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera. Normalmente, el valor del PCS cae al aumentar la concentración de ceniza (Syamsiro et al., 2012).

4.2.1.2 Análisis químico y determinación del pH. Se compararon los valores del análisis químico (Cuadro 15) versus valores referenciales (Cuadro 16). Se tiene que la lignina posee valores coherentes para ambas biomásas; para el bagazo, se tiene una diferencia absoluta en relación con el valor referencial del 0.81 %. Para la celulosa, el bagazo y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera son similares a los valores referenciales. Para la hemicelulosa, los valores obtenidos se hallan en el rango de los valores referenciales. Las diferencias observadas respecto a los valores referenciales

dependen del método aplicado en la determinación y de la clase tipo de biomasa empleada, ya que la morfología de la planta depende de muchos factores como el suelo, clima, tipo de cultivo y variedad de planta (Pretell & Erazo, 2019).

Cuadro 15 Análisis químico y pH

Parámetro	Biomasa	
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera
Análisis Químico (%)		
Holocelulosa	60.13	63.11
Lignina	26.01	27.75
Celulosa	46.63	45.53
Hemicelulosa ^s	13.50	17.58
Determinación del pH		
pH	4.88	4.87

^a Hemicelulosa obtenida por diferencia de la Holocelulosa y Celulosa

Fuente. Elaboración propia (Pretell & Erazo, 2019)

Cuadro 16 Análisis químico – Valores referenciales

Parámetro	Biomasa	
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera
Análisis Químico (%)		
Lignina	11.2 ^a 25.2 ^b	38.3 ^c 18.8 ^d
Celulosa	47.6 ^a 35.2 ^b	22.1 ^c 62.9 ^d
Hemicelulosa	39 ^a 33.28 ^b	35.8 ^c 28 ^d

^a (Varma & Mondal, 2016a), ^b (Ayeeni et al., 2015) ^c (Asadieraghi & Daud, 2015),

^d (Law et al., 2007)

Fuente. Elaboración propia (Pretell & Erazo, 2019)

Si las biomásas evaluadas van a emplearse como materia prima de procesos de conversión termoquímicos, se requiere que la concentración de lignina sea lo más pequeña posible, ya que la celulosa y hemicelulosa se degradan rápidamente, la relación Celulosa/Lignina y Hemicelulosa/Lignina se emplean

como indicadores, esta investigación reporta para el bagazo resultados de 1.79 y 0.52 para cada relación esto significa una concentración relativamente alta de lignina sobre la hemicelulosa. Los racimos de frutos vacíos de palma aceitera presentan 1.64 en la fracción Celulosa/Lignina y 0.63 para la Hemicelulosa/Lignina. Similarmente, al bagazo, la cantidad relativa de lignina es grande comparada a la hemicelulosa (Pretell & Erazo, 2019). Es preferible tener valores superiores a la unidad, ya que esto significaría la presencia de mayores cantidades de los compuestos más fragmentables. La lignina se fragmenta entre 500 °C a 900 °C, y la hemicelulosa se descompone entre 220 °C a 315 °C y la celulosa entre 315 °C a 400 °C (Varma & Mondal, 2016a). Esto indica que la reacción de pirólisis de estas biomásas necesitará condiciones más severas.

En cuanto al pH, no se hallaron valores referenciales en la literatura revisada; no obstante, se hallaron valores referenciales para la paja de trigo (Paula et al., 2011) con valores de pH 5.5 y 6.5. En esta investigación, los resultados obtenidos (4.87 a 5.52) indican un carácter ácido para las biomásas evaluadas.

4.2.1.3 Análisis termogravimétrico. En la Figura 26 y la Figura 27 se presentan los termogramas obtenidos del análisis termogravimétrico. La conducta de la biomasa en los procesos de ruptura térmica depende directamente de la composición química, específicamente de la cantidad de celulosa y lignina (Veiga et al., 2017). En la Figura 26 se puede señalar tres zonas, la primera zona va desde la temperatura ambiente hasta 120 °C donde ocurre la deshidratación y pérdida parcial de volátiles, la segunda zona va desde los 120 °C a 410 °C allí ocurre la degradación de la hemicelulosa (220 °C – 315 °C) y de la celulosa (315 °C – 400 °C) y también la expulsión de moléculas volátiles, en esta región transcurre la mayor degradación de la biomasa, finalmente se tiene la tercera zona que va de 410 °C a 650 °C donde ocurre la degradación de la lignina, y la oxidación del biochar (Mohammed et al., 2012).

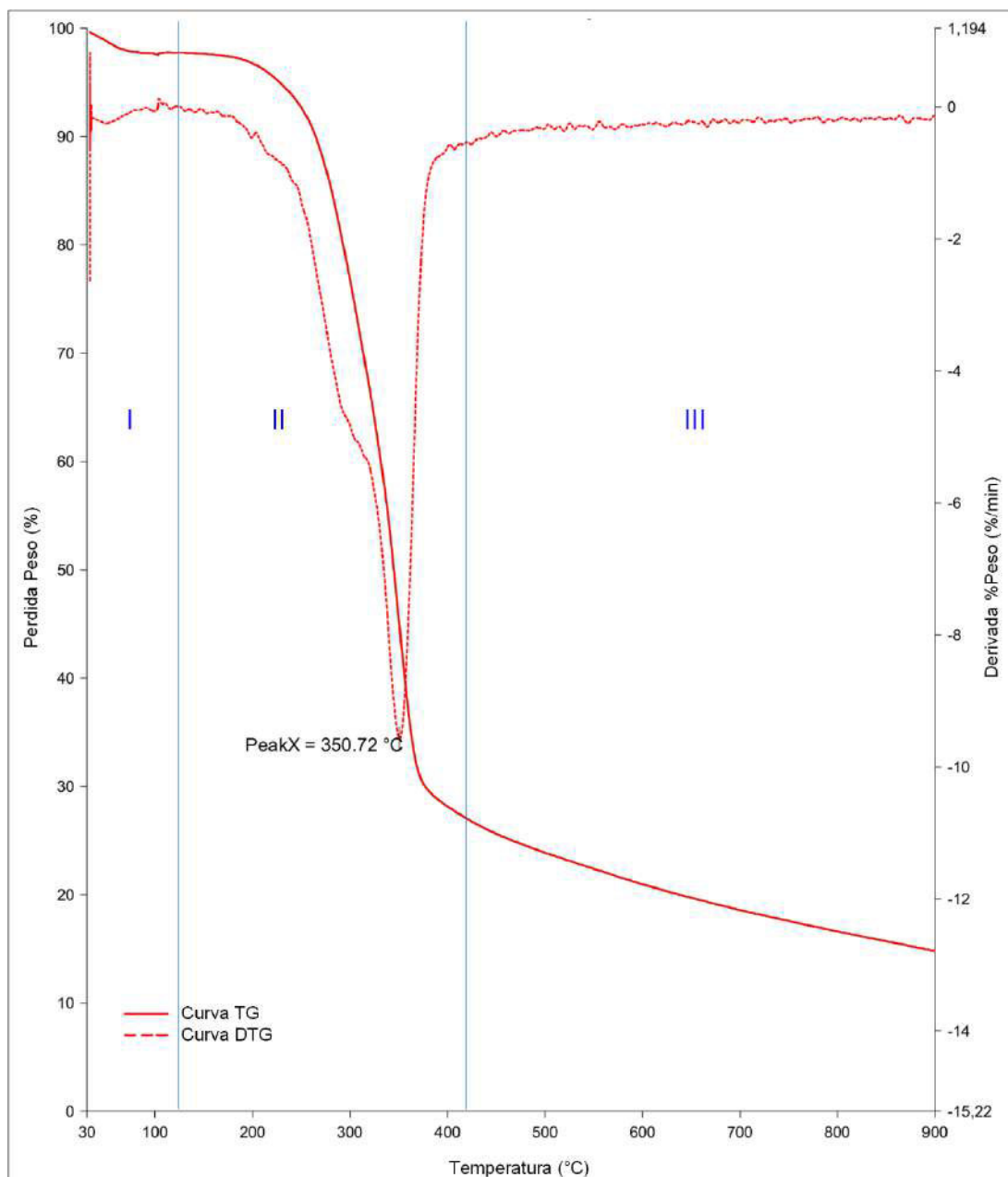


Figura 26 Curva termogravimétrica (TG) y Derivada de la curva termogravimétrica (DTG) del Bagazo de Caña de Azúcar (velocidad de calentamiento 10 °C/min, flujo de N₂ de 60 cm³/min).

Analizando la Figura 26 y 27, vemos que, a 120 °C (final zona I) el bagazo mantiene el 98.03 % de su masa, los racimos de frutos vacíos de palma aceitera el 94.60 %. Al término de la zona II, a 410 °C, el bagazo únicamente retiene el 27.93 % de su masa inicial y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera el 31.47 %, en el punto analizado la hemicelulosa y la celulosa se han degradado y también parte de la lignina, al término de la zona III con una

temperatura de 650 °C el bagazo retiene el 19.55 % de su masa inicial, y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera el 16.20 % (Pretell & Erazo, 2019).

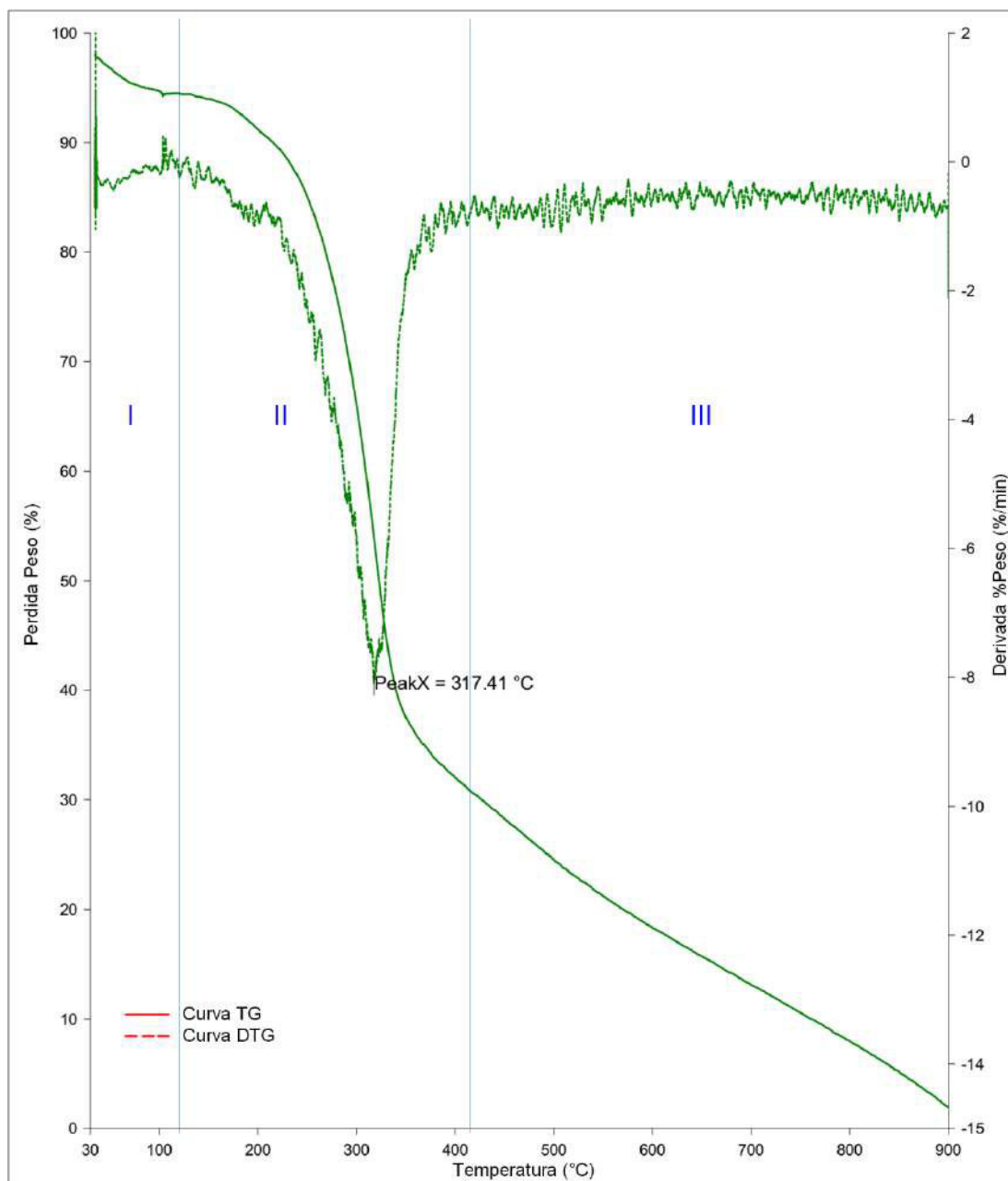


Figura 27 Curva termogravimétrica (TG) y Derivada de la curva termogravimétrica (DTG) de los Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera (velocidad de calentamiento 10 °C/min, flujo de N₂ de 60 cm³/min).

En cuanto a las curvas DTG, presentadas en la Figura 26 y 27, se muestran las temperaturas de mayor descomposición de las biomásas evaluadas. Para

el BCA ocurre a 350.72 °C donde se ha degradado el 55.27 %, en el caso de los RFV sucede a 317.41 °C y se ha degradado el 46.83 %. La biomasa que más se degrada es el BCA, y después los RFV. El comportamiento es parecido al constituido por la relación MV/CF mostrada en el Cuadro 12 (Pretell & Erazo, 2020).

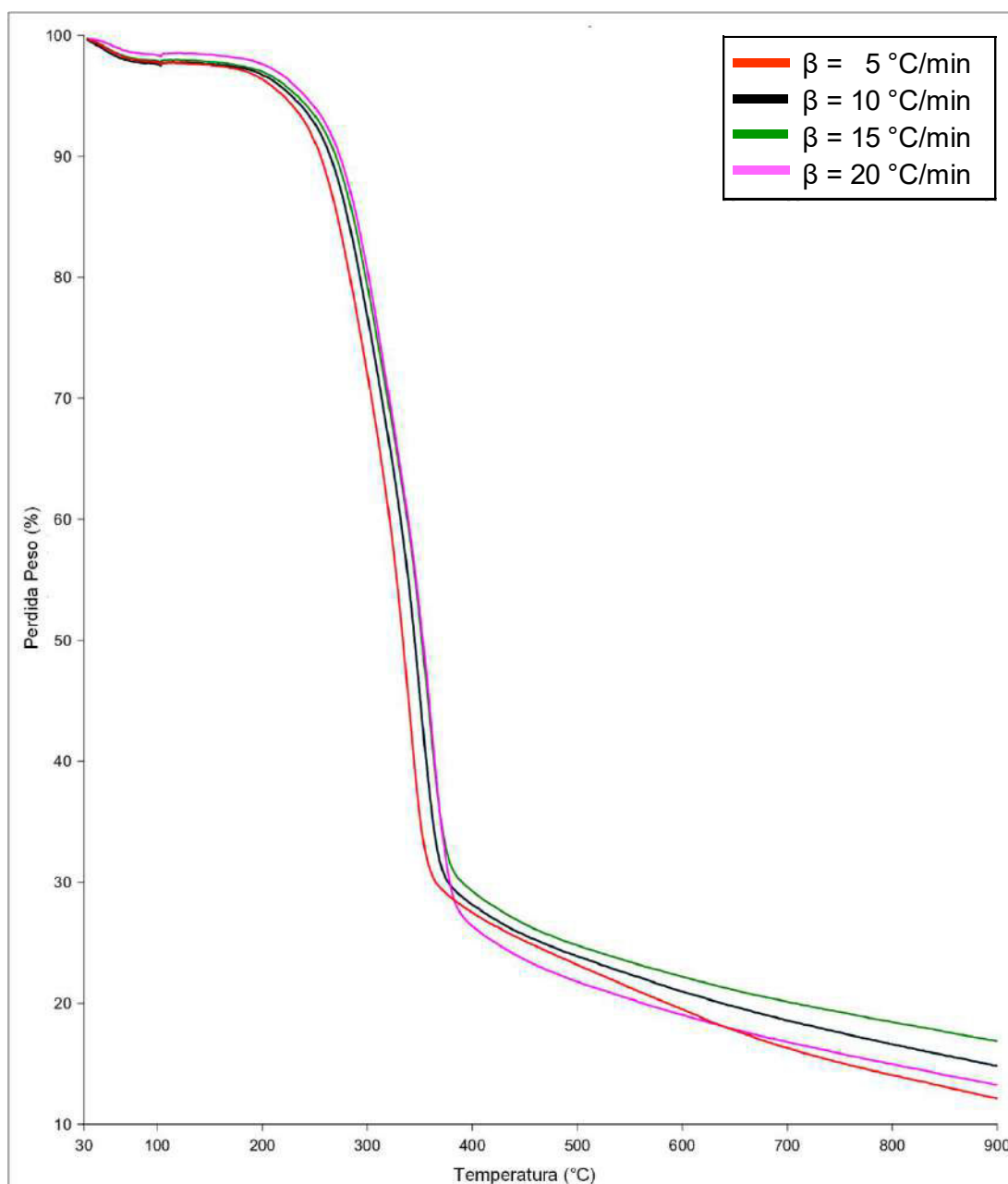


Figura 28 Curvas TG a diferentes velocidades de calentamiento para el Bagazo de Caña de Azúcar. (Pretell & Erazo, 2020)

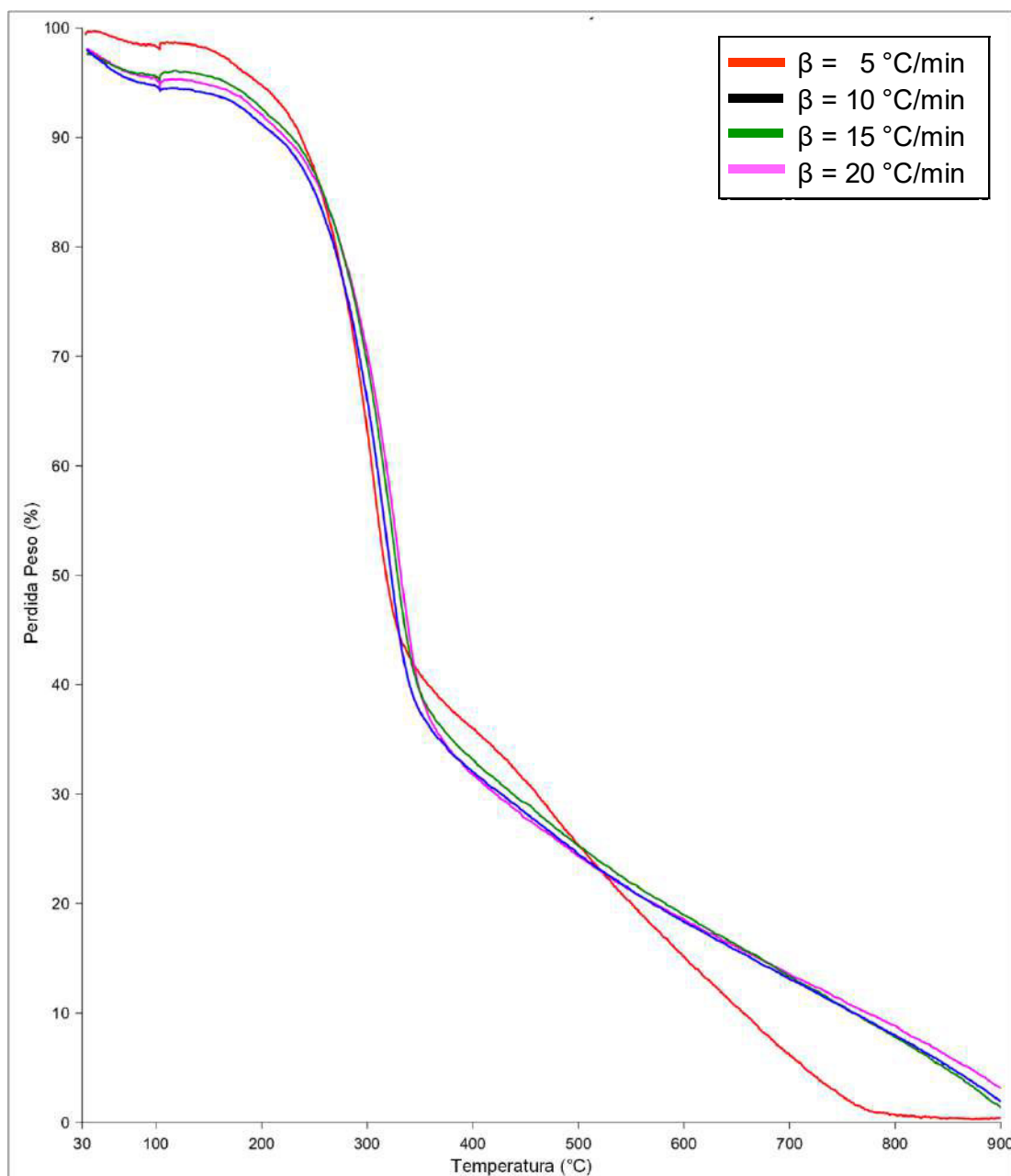


Figura 29 Curvas TG a diferentes velocidades de calentamiento para los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera.

Analizando las Figuras 28 y 29 se ve que, de acuerdo a las tasas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min, el integro de las curvas TG en las dos biomásas tienen una conducta semejante en las tres zonas analizadas antes.

4.2.1.4 Espectroscopia FTIR. La Figura 30 presenta los espectros FTIR de ambas biomásas las que son semejantes en las zonas de 550 a 650 cm^{-1} , 1000 a 1050 cm^{-1} , 1200 a 1300 cm^{-1} , 2300 a 2400 cm^{-1} , 2800 a 3000 cm^{-1} y

de 3100 a 3800 cm^{-1} . Las zonas identificadas señalan que existe lignina (850 a 750 cm^{-1}), celulosa, lignina y hemicelulosa (1246 a 950 cm^{-1}), hemicelulosa (1235 cm^{-1}), hemicelulosa y celulosa (1440 a 1400 cm^{-1}), lignina y celulosa (1510 a 1650 cm^{-1}), hemicelulosa (1730 cm^{-1}), grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ (2800 a 3000 cm^{-1}), grupos fenólicos, alcohólicos y carboxílicos (3000 a 3700 cm^{-1}) (Asadieraghi & Daud, 2015).

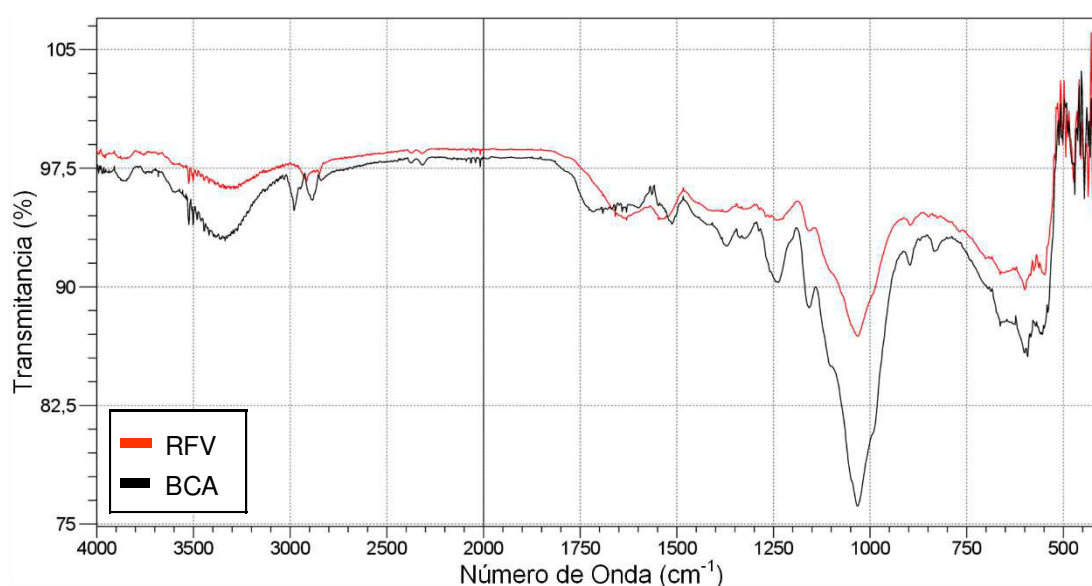


Figura 30 Espectros FTIR de los Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera (RFV) y Bagazo de Caña de Azúcar (BCA).

4.2.2 Caracterización de los catalizadores

En el Cuadro 17 se presenta las características de los catalizadores evaluados, en la columna final se muestra los resultados obtenidos a la medición del área superficial BET.

Cuadro 17 Propiedades de los catalizadores zeolíticos

Catalizador	Datos del fabricante				Área superficial BET ^a (m ² /g)
	Tipo	Forma	Razón molar, SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Densidad aparente (cm ³ /g)	
Cat. de FCC ^b	Granular	N.D.	N.D.	0.934	126
ZSM-5 ^c	Pélet	Na ⁺	360	0.680	377
ZSM-5 ^d	Esferas	NH ₄ ⁺	25 - 30	0.60 ~ 0.70	234
Y ^c	Polvo	H ⁺	>5	N.D.	596
ZSM5 ^c	Polvo	H ⁺	360	N.D.	358

^a Medido a muestras de catalizador con tamaño de partícula < 250 µm

^b Catalizador de equilibrio de FCC (Ecat), datos obtenidos de (Uriarte, 2018)

^c ACS Material LLC, USA

^d Naïke Chemical Industry Equipment Packing Co., Ltd., China

N.D. No Disponible

Fuente. Elaboración propia

4.3 Resultados del análisis termogravimétrico

4.3.1 Análisis termogravimétrico no isotérmico

En las Figuras 31 y 32 se muestran los resultados del análisis termogravimétrico no isotérmico a las muestras de biomasa y biomasa más catalizador en una proporción de 1:1 (Catalizador: Biomasa) de acuerdo con la codificación mostrada en el Cuadro 18.

Cuadro 18 Codificación de las muestras Biomasa: Catalizador

Código	Descripción
BCA o RFV	Biomasa sin catalizador
Z2	Catalizador de equilibrio de FCC + Biomasa
Z3	ZSM-5 en pélet (G360) + Biomasa
Z4	ZSM-5 en pélet esférico + Biomasa
Z5	Zeolita Y (Y-RE16), polvo + Biomasa
Z6	ZSM-5 polvo (P-360), polvo + Biomasa

Fuente. Elaboración propia (Pretell & Erazo, 2020)

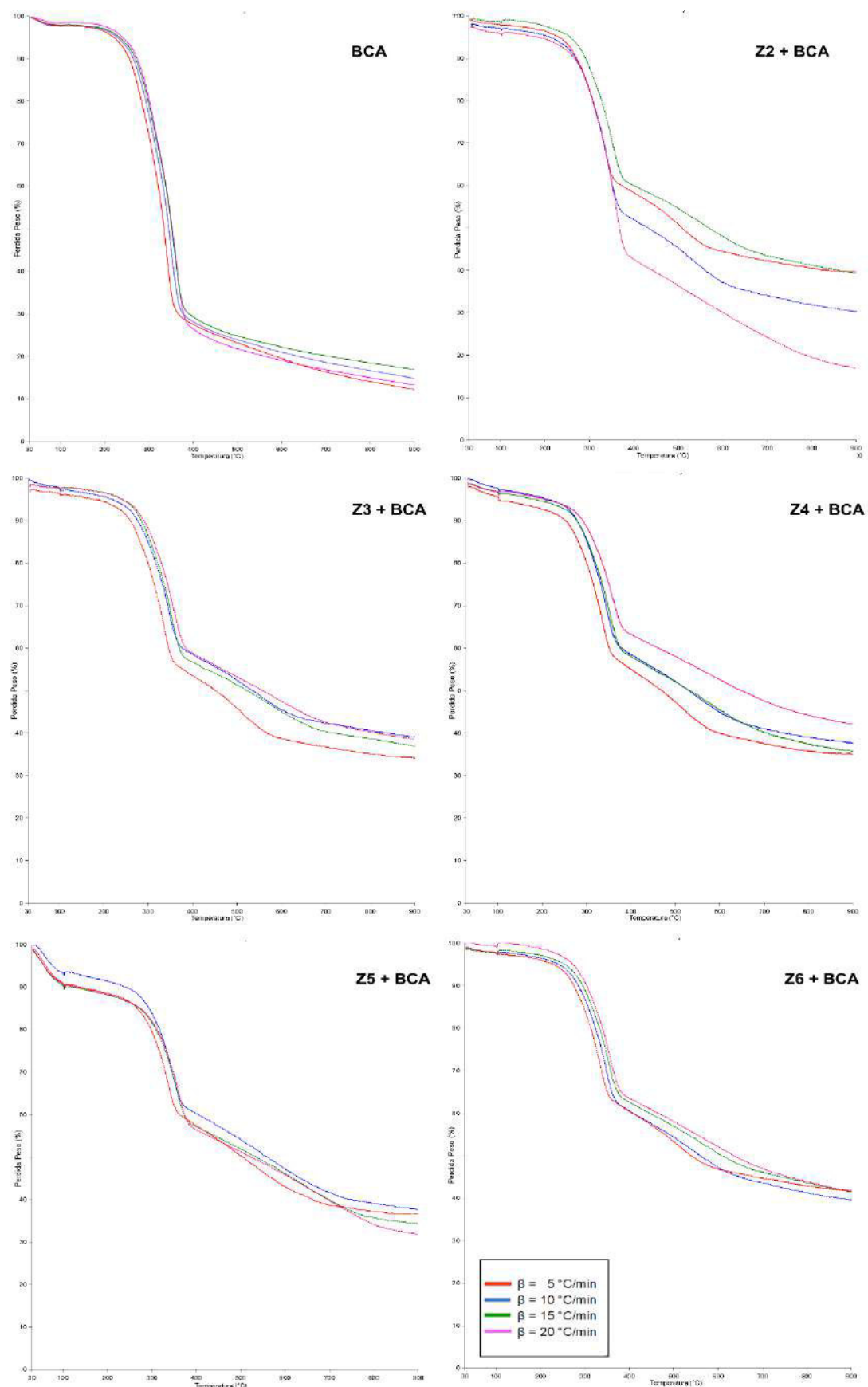


Figura 31 Curvas TGA a diferentes velocidades de calentamiento para: a) Bagazo, b) Z2, c) Z3, d) Z4, e) Z5 y f) Z6.

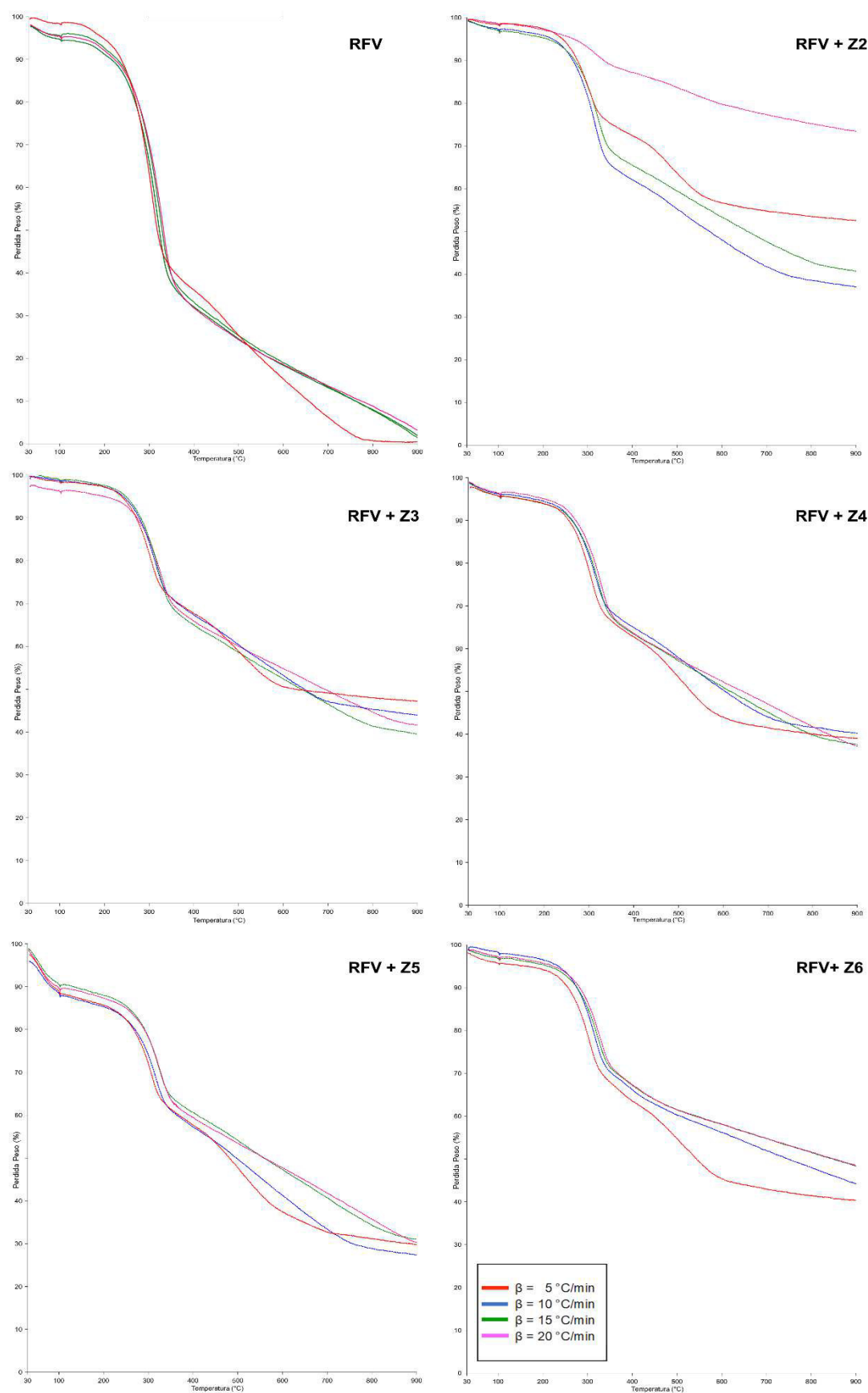


Figura 32 Curvas TGA a diferentes velocidades de calentamiento para: a) RFV, b) Z2, c) Z3, d) Z4, e) Z5 y f) Z6.

4.3.2 Análisis cinético

De acuerdo con los datos registrados en el análisis termogravimétrico no isotérmico, se determinó que se debería emplear el rango de 200 °C a 700 °C para el análisis cinético, utilizando los métodos de Ozawa-Flynn-Wall y Friedman, para calcular la energía de activación asociada a la pirólisis de las muestras de biomasa y de las mezclas de biomasa con catalizador. En el Anexo D se detallan los cálculos realizados.

4.3.2.1 Bagazo de caña de azúcar. En los Cuadros 19 y 20 se presentan los resultados de la energía de activación para conversiones de 0.05 a 0.80 calculados por los procedimientos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) y Friedman respectivamente. En los dos casos, el coeficiente de regresión lineal promedio R^2 cae entre 0.823 a 0.991 para el método de OFW y 0.807 a 0.991 por el método de Friedman. En la Figura 33 se representó la energía de activación promedio del BCA sin y con catalizador, de acuerdo con los dos métodos cinéticos utilizados. Considerando que el catalizador apropiado es aquel que tiene la menor energía de activación promedio respecto al de la biomasa sin catalizador, se obtiene que Z2 (catalizador de equilibrio de FCC o Ecat) es el adecuado de acuerdo a los dos métodos cinéticos aplicados. De igual modo, Z5 (zeolita HY) no es apropiada, ya que su energía de activación es más alta respecto a la de la biomasa sin catalizador. Los restantes catalizadores Z3, Z4 y Z6 son diferentes formas del ZSM-5 y todos tienen valores próximos entre ellos (Pretell & Erazo, 2020).

En el caso del BCA sin catalizador Ounas (2011) usando el método de OFW halló valores de la energía de activación de 163 – 235 kJ/mol para conversiones de 0.2 a 0.9 y Jayaraman (2018) usando el procedimiento de Friedman publicó valores de la energía de activación entre 121 – 276 kJ/mol para conversiones de 0.2 a 0.6, los valores promedios reportados en esta investigación para conversiones de 0.05 a 0.80 son de 139.57 kJ/mol usando el método de OFW y 147.88 kJ/mol aplicando el método de Friedman, los dos resultados son concordantes con los datos de las referencias mostradas (Pretell & Erazo, 2020).

Cuadro 19 Energía de activación para el BCA – Método de OFW

α	Energía de Activación (kJ/mol)					
	BCA	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
0.05	133.64	137.24	120.80	151.76	215.30	141.46
0.10	124.77	120.96	113.45	122.04	147.49	123.00
0.15	124.63	122.40	113.34	116.19	140.25	121.60
0.20	128.16	124.99	115.68	116.91	138.70	122.82
0.25	132.55	127.00	119.22	119.61	136.86	124.55
0.30	136.81	128.89	121.75	122.09	135.44	125.43
0.35	140.92	131.59	123.46	123.70	135.68	126.51
0.40	144.64	131.59	124.92	125.04	135.79	128.13
0.45	143.62	132.17	126.48	125.54	137.52	127.50
0.50	145.48	133.56	127.38	126.15	140.89	127.73
0.55	142.72	136.46	128.89	128.45	159.65	130.34
0.60	143.15	140.22	131.99	133.36	400.01	134.15
0.65	143.60	170.79	144.58	166.60	188.88	168.81
0.70	143.94	33.55	165.58	158.23	194.94	169.83
0.75	144.48	59.81	193.63	139.58	155.66	146.96
0.80	160.05	140.95	154.38	121.97	132.48	129.63
Media	139.57	123.26	132.84	131.08	168.47	134.28

Fuente. Elaboración propia (Pretell & Erazo, 2020)

Cuadro 20 Energía de activación para el BCA – Método de Friedman

α	Energía de Activación (kJ/mol)					
	BCA	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
0.05	122.74	119.22	110.43	124.71	173.05	122.53
0.10	119.91	113.54	107.86	106.41	128.94	113.33
0.15	124.58	118.52	111.45	107.96	126.89	115.82
0.20	131.83	125.02	116.25	113.56	130.13	120.17
0.25	139.14	128.49	121.39	119.72	131.18	124.01
0.30	143.45	129.78	124.50	123.47	131.29	125.02
0.35	146.17	132.25	125.73	124.56	134.04	125.20
0.40	146.93	132.94	126.57	125.64	140.21	127.21
0.45	142.50	134.93	128.88	127.28	155.96	128.20
0.50	142.40	142.52	132.90	131.15	176.36	131.63
0.55	139.48	160.89	140.33	137.35	197.93	140.06
0.60	139.88	177.07	147.13	140.40	460.62	143.37
0.65	144.63	205.47	156.08	169.33	184.81	174.85
0.70	161.74	3.38	163.75	152.30	181.04	167.40
0.75	191.23	41.73	182.42	124.74	129.63	136.05
0.80	229.43	116.78	131.88	101.36	112.67	111.48
Media	147.88	123.91	132.97	126.87	168.42	131.65

Fuente. Elaboración propia (Pretell & Erazo, 2020)

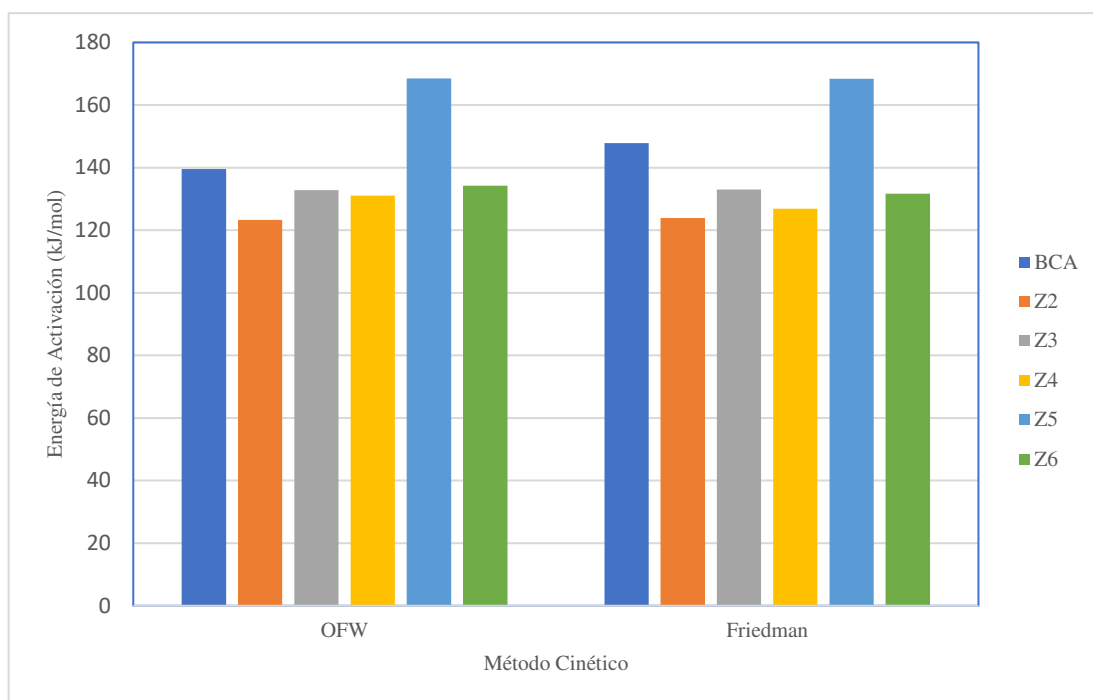


Figura 33 Energía de activación promedio de la biomasa BCA con y sin catalizador, calculada según OFW y Friedman. (Pretell & Erazo, 2020)

4.3.2.2 Racimos de Frutos Vacíos de Palma. En los Cuadros 21 y 22 se presentan los resultados de la energía de activación para conversiones de 0.05 a 0.80, estimados según las metodologías de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) y Friedman en cada caso. En los dos casos, el coeficiente de regresión lineal promedio R^2 cae entre 0.937 a 0.995 según el procedimiento de OFW y 0.880 a 0.980 según el procedimiento de Friedman, únicamente se reportan resultados de la energía de activación en el rango lineal y con un R^2 superior a 0.8. En la Figura 34 se representó la energía de activación promedio del RFV con y sin catalizador, de acuerdo con los dos métodos cinéticos usados. Ya que la energía de activación viene a ser la menor energía necesaria para iniciar la reacción (Ma et al., 2015), luego el catalizador apropiado viene a ser aquel con la menor energía de activación promedio respecto al de la biomasa sin catalizador, entonces Z2 (catalizador de equilibrio de FCC) es el adecuado de acuerdo a los dos métodos cinéticos. Los catalizadores Z6 (ZSM-5 polvo) y Z3 (ZSM-5 en pélet) siguen el mismo comportamiento en los dos análisis cinéticos, no ocurre de igual modo con el Z4 (ZSM-5 en pélet esférico) que satisface la regla de la energía de activación según el procedimiento de OFW, pero no de acuerdo al procedimiento de Friedman, también en el caso del Z5

(zeolita HY) la energía de activación es más alta que para la biomasa sin catalizador en ambos casos (Pretell & Erazo, 2020).

Cuadro 21 Energía de activación para los RFV – Método de OFW

α	Energía de Activación (kJ/mol)					
	RFV	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
0.05	432.64	N.A.	147.95	189.02	193.18	136.12
0.10	177.97	N.A.	136.27	174.94	165.63	119.45
0.15	147.66	149.45	130.84	160.09	153.56	114.58
0.20	137.68	132.24	130.04	153.70	152.80	115.41
0.25	131.82	118.94	129.23	153.05	152.43	114.27
0.30	125.62	108.04	129.98	152.37	154.26	113.45
0.35	126.11	96.69	130.86	153.91	156.57	117.48
0.40	124.12	N.A.	135.89	157.11	181.77	117.99
0.45	124.48	N.A.	144.16	173.85	N.A.	122.79
0.50	123.24	N.A.	168.99	N.A.	N.A.	129.90
0.55	126.42	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	171.95
0.60	127.54	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.65	151.22	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.70	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.75	N.A.	103.60	109.27	N.A.	N.A.	N.A.
0.80	N.A.	92.43	84.46	91.28	N.A.	N.A.
Media	158.19	114.48	131.49	155.93	163.77	124.85

N.A. valores de E que no son lineales y con $R^2 < 0.8$

Fuente. Elaboración propia (Pretell & Erazo, 2020)

Respecto a los RFV sin catalizador Nyakuma (2019) con el método de OFW obtuvo valores de la energía de activación promedio de 146.63 kJ/mol para conversiones entre 0.1 a 0.7, otros estudios usando los métodos de Popescu y DAEM reportaron promedios de la energía de activación de 137.85 kJ/mol para α entre 0.05 a 0.70, 147.08 kJ/mol para α de 0.05 a 0.70 y 177.33 kJ/mol para un α de 0.1 a 0.9, (Nyakuma et al., 2015), (Nyakuma et al., 2016), (Surahmanto et al., 2020); este trabajo obtuvo un promedio de la energía de activación de 158.19 kJ/mol con conversiones de 0.05 a 0.80. Se revisó la bibliografía especializada, pero no se encontraron publicaciones referidas a la cinética de los RFV mediante el método de Friedman, no obstante, lo reportado se ajusta a los resultados obtenidos según OFW para α 0.05 a 0.65.

Cuadro 22 Energía de activación para los RFV – Método de Friedman

α	Energía de Activación (kJ/mol)					
	RFV	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
0.05	302.02	59.39	131.68	175.21	191.78	119.01
0.10	136.89	136.03	123.64	159.04	159.30	108.00
0.15	119.72	115.62	121.77	150.57	152.30	105.48
0.20	117.77	99.39	122.92	147.02	155.70	109.66
0.25	117.60	N.A.	124.89	149.47	165.18	111.94
0.30	114.70	N.A.	129.68	154.89	187.35	113.70
0.35	116.93	N.A.	139.78	172.36	219.29	122.39
0.40	118.51	N.A.	155.82	197.66	283.28	133.25
0.45	122.00	N.A.	178.54	243.99	N.A.	155.49
0.50	127.42	N.A.	214.94	N.A.	N.A.	179.79
0.55	146.12	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	244.90
0.60	164.09	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.65	201.55	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.70	N.A.	102.32	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.75	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.80	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Media	146.56	113.34	144.37	172.24	189.27	136.69

N.A. valores de E que no son lineales y con $R^2 < 0.8$

Fuente. Elaboración propia (Pretell & Erazo, 2020)

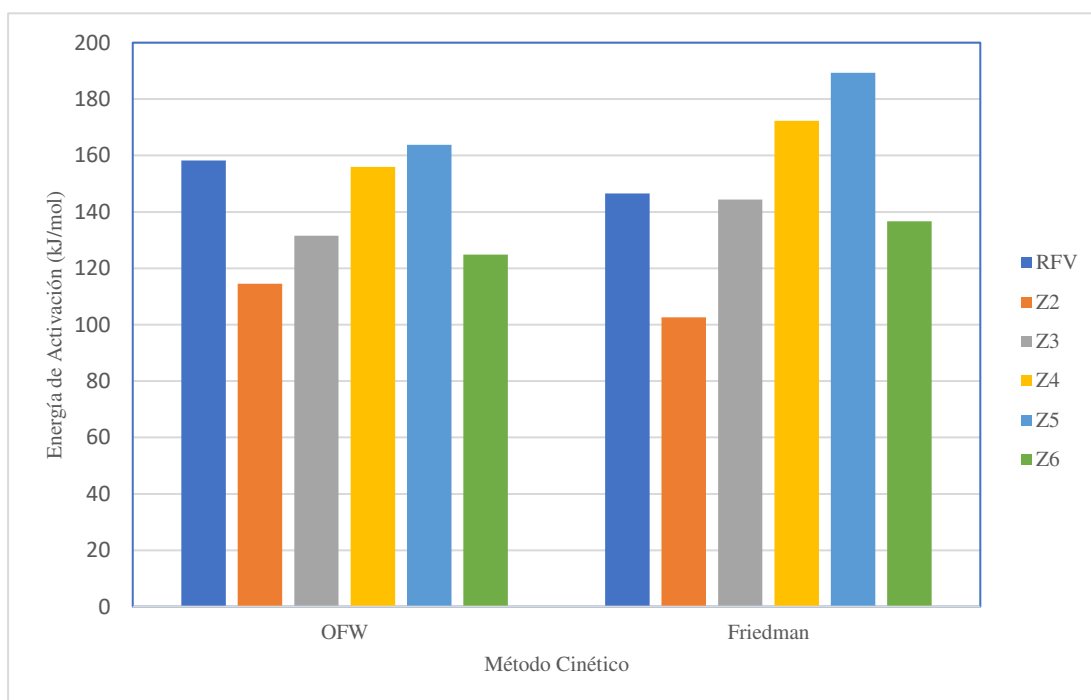


Figura 34 Energía de activación promedio de la biomasa RFV con y sin catalizador, calculada según OFW y Friedman. (Pretell & Erazo, 2020)

Los valores conseguidos para la energía de activación de las biomásas sin catalizador evidencian una buena correlación con estudios semejantes. Las energías de activación de la biomasa más el catalizador no se compararon con resultados semejantes, ya que, como sostiene Yang (2019), existen bastantes investigaciones sobre la cinética de la pirólisis de la biomasa, pero pocas respecto a la cinética de la pirólisis catalítica de la biomasa y menos aún para la pirólisis catalítica, usando zeolitas como catalizador. En la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y de los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera, las investigaciones analizan el impacto del catalizador sobre los rendimientos de líquidos, gases y sólidos.

Respecto a la pirólisis catalítica del BCA, el único catalizador con energía de activación superior al de la biomasa sin catalizador es el Z5 (zeolita HY). De igual manera, ocurre para los RFV, pero para el catalizador Z4 y solo cuando la energía de activación se calcula por el método de Friedman. De acuerdo con Naqvi (2015), pasada la degradación inicial de la biomasa, los alquitranes se carbonizan y el carbono podría incrementar la energía de activación. Las zeolitas macroporosas como la HY (Z5) admiten una veloz propagación de los reactivos y conducen a la creación de extensas moléculas poliaromáticas precursoras del coque, pero, las zeolitas mesoporosas como la ZSM-5 originan más hidrocarburos aromáticos y menos coque debido a su reducido tamaño de poro, lo que indica que los poros pequeños no permiten el ingreso a los precursores del coque (Rahman et al., 2018).

Los valores calculados para la energía de activación de los RFV y el catalizador Z4 empleando el procedimiento de Friedman podrían ser afectados por el ruido experimental de los datos termogravimétricos, ya que ellos son de carácter integral (Vyazovkin, 2015).

Resumiendo, el catalizador adecuado es el Z2 (catalizador de equilibrio de FCC) porque posee la energía de activación promedio más pequeña respecto al de la biomasa sin catalizador. El análisis cinético termogravimétrico ha sido publicado en el 18th LACCEI por (Pretell & Erazo, 2020).

4.4 Evaluación de los parámetros de la pirólisis catalítica

4.4.1 Efecto del tamaño de la partícula

Se determinó el efecto del tamaño de la partícula al ser pirolizada a nivel de TGA, se tomó una masa promedio de 1.6 mg, se la sometió a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, flujo de nitrógeno de 60 cm³/min, para llegar de temperatura ambiente a 900 °C. En la Figura 35 y 36 se muestran los termogramas para cada biomasa estudiada.

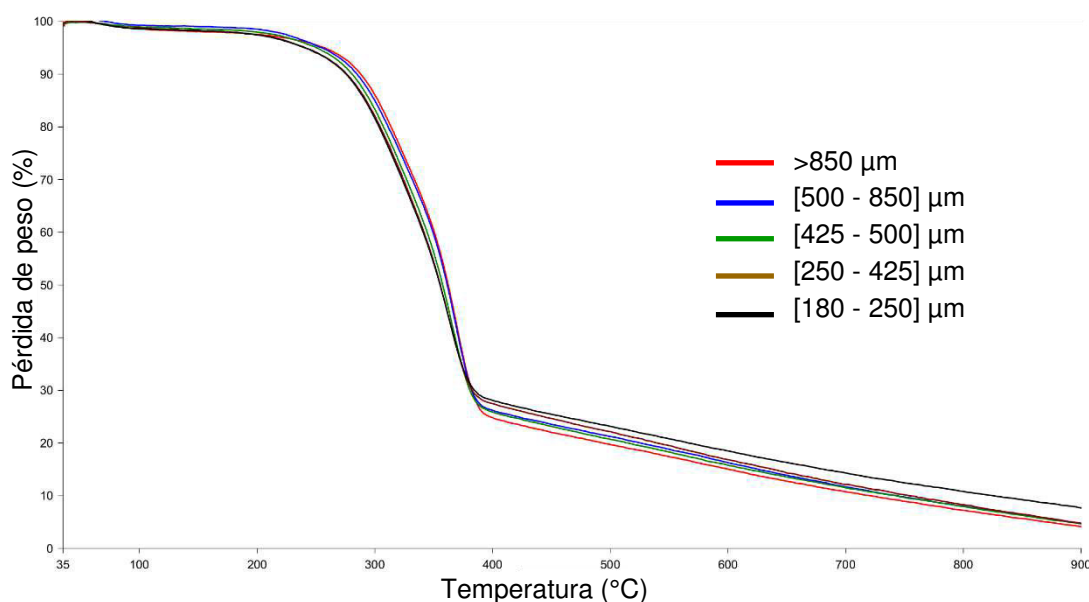


Figura 35 Efecto de variar el tamaño de partícula en la pirólisis del Bagazo de Caña de Azúcar – Análisis termogravimétrico.

En el caso de la pirólisis del Bagazo de Caña de Azúcar (BCA) se aprecia que a una temperatura menor de 400 °C en cuanto disminuye el tamaño de la partícula se incrementa la descomposición y que cuando solo queda el 30 % de BCA por descomponer el comportamiento es prácticamente el mismo, es decir no hay efecto del tamaño de partícula sobre la descomposición, pero pasado ese punto se registra que a menor tamaño de partícula menor grado de descomposición.

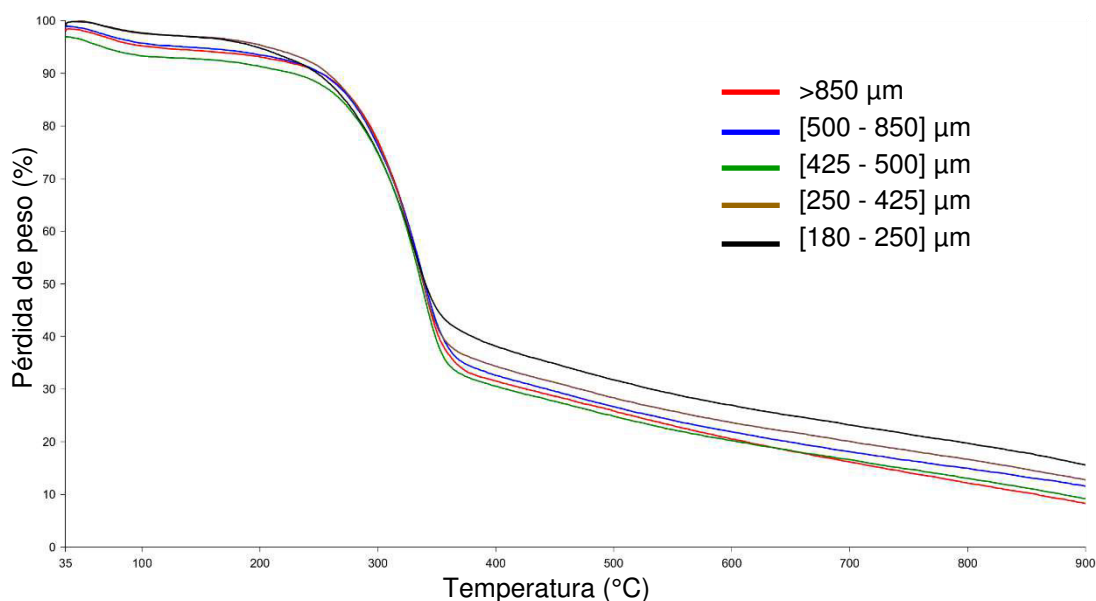


Figura 36 Efecto de variar el tamaño de partícula en la pirólisis de los Racimos de Frutos Vacíos – Análisis termogravimétrico.

Para el caso de la pirólisis de los Racimos de Frutos Vacíos (RFV) se aprecia que a una temperatura menor a 350 °C a medida que disminuye el tamaño de partícula aumenta el grado de descomposición llegando a un máximo de 60 % de pérdida de peso de los RFV, pero pasado ese punto se registra una tendencia inversa.

Esta disminución en el grado de descomposición cuando se reduce el tamaño de partícula pasados los 350 °C estaría indicando que cuando la celulosa y hemicelulosa están prácticamente descompuestas, la lignina que se descompone entre 300 a 550 °C (Kan et al., 2016) y el tamaño de la partícula estarían originando una resistencia a la transferencia de masa debido a la contracción de la biomasa a temperaturas mayores a 350 °C. Silva (2017) en su estudio sobre la cinética de la descomposición del bagazo de caña de azúcar encontró resultados similares al de esta investigación. Basados en estos resultados se optó por realizar los siguientes experimentos de pirólisis a macroescala con las biomásas de BCA y RFV con un tamaño de partícula mayor a 850 μm y menor a 1000 μm .

4.4.2 Efecto del tipo de catalizador

En 4.3.2 se realizó el análisis cinético a cinco tipos de catalizadores zeolíticos (Z2, Catalizador de equilibrio de FCC; Z3, ZSM-5; Z4, ZSM-5; Z5, Zeolita Y (Y-RE16); Z6, ZSM-5 polvo (P-360)). Se estableció como criterio que el catalizador a usar en la pirólisis a macroescala sería aquel que tuviera la energía de activación más baja. Como podemos ver del Cuadro 23, el catalizador Z2 (Catalizador de equilibrio de FCC) es el que tiene la menor energía de activación y, por tanto, será el catalizador que se empleará en la pirólisis a macroescala.

Cuadro 23 Energía de activación de catalizadores evaluados

Biomasa	Energía Activación (kJ/mol)			
	BCA ¹		RFV ²	
	Friedman	OFW ³	Friedman	OFW
Sin Cat	147.88	139.57	146.56	158.19
Z2	123.91	123.26	102.55	114.48
Z3	132.97	132.84	144.37	131.49
Z4	126.87	131.08	172.24	155.93
Z5	168.42	168.47	189.27	163.77
Z6	131.65	134.28	136.69	124.85

¹ Bagazo de caña de azúcar

² Racimos de frutos vacíos de palma aceitera

³ Ozawa-Flynn-Wall

Fuente. Elaboración propia (Pretell & Erazo, 2019)

4.4.3 Efecto de la presión de vacío

Se estudió cómo afecta la presión de vacío a los rendimientos en la pirólisis a macroescala del BCA y RFV. Se tomaron 30 g de biomasa y se varió la presión entre 33.597 kPa abs a 50.529 kPa abs, manteniendo una temperatura de 500 °C en el reactor y una velocidad de calentamiento de 7 °C/min. Los resultados se muestran en el Cuadro 24.

Cuadro 24 Efecto de la presión de vacío en los rendimientos

Presión abs. (kPa)	Temperatura de pirólisis (°C)	Rendimientos (% m/m)		
		Biopetróleo	Biochar	Gases
BCA				
33.597	500	46.33	13.00	40.67
50.529	500	47.22	8.56	44.22
RFV				
33.597	500	39.74	19.08	41.18
50.529	500	42.44	21.11	36.44

Fuente. Elaboración propia

Los resultados obtenidos indican que la variación en los rendimientos de biopetróleo solo son significativos para la pirólisis de los RFV, esto sumado a las dificultades en el equipamiento para mantener la presión de vacío de 33.597 kPa abs. nos llevó a trabajar los siguientes experimentos a 50.529 kPa abs.

4.4.4 Efecto de la temperatura y la relación catalizador/biomasa

Para evaluar el efecto de la temperatura y la relación catalizador/biomasa en la pirólisis catalítica del BCA y los RFV se realizaron los experimentos listados en el Cuadro 11 con el objetivo de maximizar el rendimiento de biopetróleo (En el Anexo E se detalla el procedimiento seguido). Se consideran dos factores, la temperatura y la relación catalizador/biomasa. Se trabajó con una temperatura de pirólisis de 400 °C, 500 °C y 600 °C, y una relación catalizador/biomasa de 0, 10 % y 20 %, se consideraron dos réplicas para cada corrida. La velocidad de calentamiento se mantuvo a 7 °C/min y la presión de vacío se fijó en 50.529 kPa abs en función a los datos hallados en los ensayos anteriores. La biomasa y el catalizador fueron previamente mezclados en las proporciones indicadas en forma análoga a los análisis experimentales efectuados a nivel de TGA. Los resultados que se obtuvieron se presentan en los acápites 4.4.4.1 y 4.4.4.2 para el caso de la pirólisis del BCA y la pirólisis de los RFV respectivamente.

4.4.4.1 Efecto de la temperatura y del catalizador/biomasa. Pirólisis BCA.

En el Cuadro 25 y las Figuras 37 y 38 se muestran los rendimientos de productos obtenidos en la pirólisis no catalítica y catalítica del BCA. Se puede apreciar que el contenido de biopetróleo aumenta en el rango de 400 a 500 °C y luego empieza a disminuir en el rango de 500 a 600 °C, tanto en la pirólisis no catalítica y catalítica. Se alcanza el pico de rendimiento en biopetróleo con el 20 % de catalizador y en el rango de temperatura de 400 a 500 °C. Respecto al comportamiento del biochar, este disminuye (Figura 38) cuando aumenta la temperatura y el contenido de gas crece al aumentar la temperatura. El efecto del catalizador es apreciable cuando la concentración del Ecat es del 20 %, donde los rendimientos de líquidos son los más altos. No se aprecia una gran diferencia de rendimiento entre 400 y 500 °C. Respecto al rendimiento del biochar, este es el menor en todas las temperaturas estudiadas.

Cuadro 25 Rendimientos de productos en la pirólisis del Bagazo de Caña de Azúcar

Relación Catalizador/ Biomasa	Temperatura pirólisis (°C)	Rendimientos % (m/m)		
		Biopetróleo	Biochar	Gases
0%	400	42.22	21.94	35.84
0%	400	48.33	21.11	30.56
0%	500	45.56	10.83	43.61
0%	500	47.22	18.61	34.17
0%	600	44.88	10.91	44.21
0%	600	43.61	15.31	41.08
10%	400	44.92	21.47	33.61
10%	400	42.17	24.76	33.07
10%	500	47.36	15.05	37.59
10%	500	44.78	15.36	39.86
10%	600	41.12	14.10	44.78
10%	600	41.09	14.16	44.75
20%	400	55.33	18.33	26.34
20%	400	56.33	18.66	25.01
20%	500	59.00	11.67	29.33
20%	500	54.67	11.69	33.64
20%	600	43.33	10.48	46.19
20%	600	43.33	10.56	46.11

Fuente. Elaboración propia

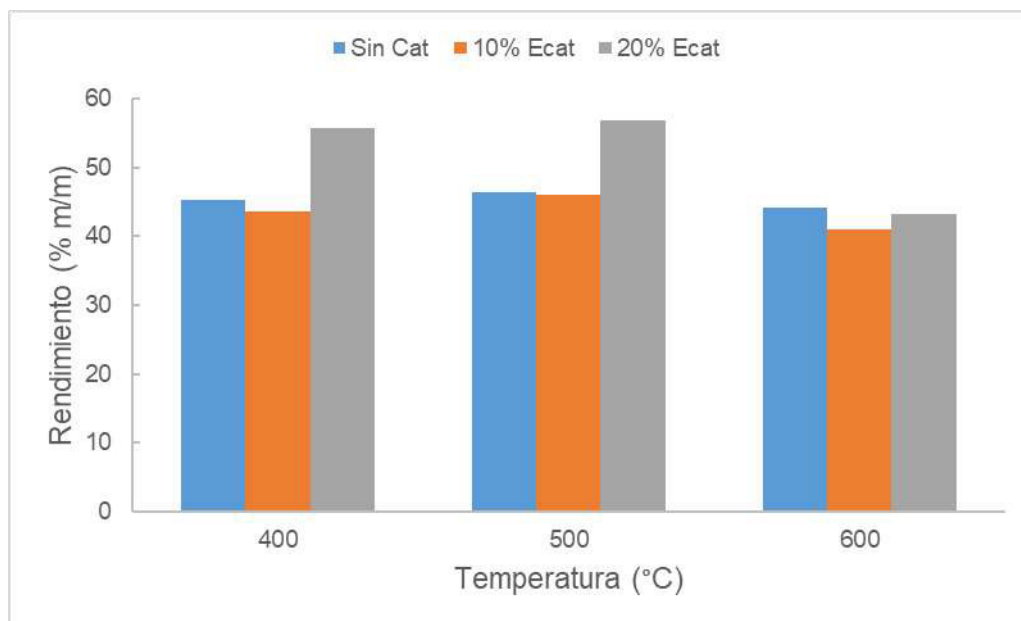


Figura 37 Rendimientos de productos líquidos (biopetróleo) a partir de la pirólisis del BCA.

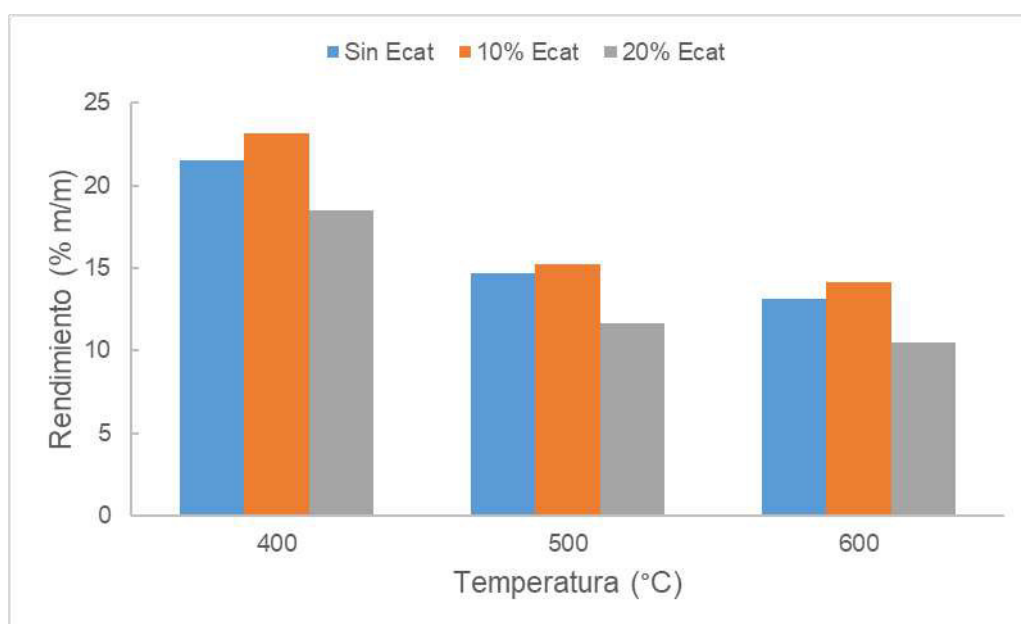


Figura 38 Rendimientos de productos sólidos (biochar) a partir de la pirólisis del BCA.

En el Cuadro 26 se efectúa un análisis de los resultados de rendimientos de productos hallados en esta investigación versus los resultados de investigaciones similares. En el caso de la pirólisis no catalítica se reportan valores de biopetróleo entre 3.67 % a 16.80 % en un rango de temperaturas de 400 a 550 °C (Kabir Ahmad et al., 2022) y un rendimiento de 11.70 % a

600 °C (Balasundram et al., 2017), en ambos casos los investigadores no detallan si el contenido de biopetróleo reportado incluye la fase acuosa. Estos valores son menores a los hallados en esta investigación, la cual considera como biopetróleo el total de productos líquidos recuperados, incluyendo la fase acuosa generada en el proceso. En el caso de la investigación de (Kabir Ahmad et al., 2022) se alcanza el pico de rendimiento a 500 °C, semejante a lo reportado en esta investigación. Respecto a la pirólisis catalítica no se halló investigaciones similares empleando Ecat como catalizador, por lo que se optó por comparar los resultados con investigaciones que emplean HZSM-5 un catalizador que es parecido. En este caso (Kabir Ahmad et al., 2022) y (Balasundram et al., 2017) reportan rendimientos de biopetróleo que son el doble y el cuádruple de lo hallado en la pirólisis no catalítica. En esta investigación se hallaron concentraciones ligeramente mayores en la pirólisis catalítica cuando se emplea Ecat como catalizador. En el caso del biochar, en las referencias analizadas se reportan concentraciones menores respecto a las halladas en la pirólisis no catalítica, la misma tendencia se mantiene en los resultados de esta investigación. Respecto al efecto del catalizador, Ecat en esta investigación, se puede establecer que el efecto sobre los rendimientos de biopetróleo a 400 y 500 °C es prácticamente el mismo, como se puede ver en la Figura 37.

Cuadro 26 Comparación de rendimientos de productos en la pirólisis del Bagazo de Caña de Azúcar vs. referencias

Tipo Pirólisis	Carga (g)	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)			Relación Cat/BM	Ref.
			Biopetróleo	Biochar	Gas		
No catalítica	2	400 - 550	3.67 - 16.80	46.20 - 54.80	32.30 - 50.10		1
ZSM-5	2	400 - 550	6.26 - 21.40	30.60 - 43.50	40.10 - 63.10	1:10	1
No catalítica	2	600	11.70	25.30	63.00		2
ZSM-5	2	600	40.20	22.20	37.70	1:2	2
No catalítica	36	400 - 600	45.28 - 44.25	21.53 - 13.11	33.19 - 42.64		3
Ecat	36	400 - 600	55.83 - 43.33	18.50 - 10.52	25.67 - 46.15	2:10	3

¹ Tomado de (Kabir Ahmad et al., 2022)

² Tomado de (Balasundram et al., 2017)

³ Esta Investigación

Fuente. Elaboración propia

Con los datos de los rendimientos de biopetróleo de la pirólisis del BCA mostrados en el Cuadro 25 se realizó un análisis de regresión para evaluar los efectos de la temperatura y la relación Catalizador/Biomasa respecto al rendimiento de biopetróleo, para ello se empleó el software estadístico Minitab v. 18 (Ver Anexo E). Los datos obtenidos se presentan en las Figuras 39, 40 y 41.

En la Figura 39 se aprecia que del análisis de regresión se establece que la temperatura de mayor rendimiento de biopetróleo es 434.34 °C y 20 % de relación Ecat/BCA, este resultado coincide parcialmente (20 % Ecat) con el análisis efectuado a los rendimientos de biopetróleo y mostrados en la Figura 37. En la Figura 40 se presenta el modelo que se obtiene al hacer el análisis de regresión y en la ecuación 19 se detalla la ecuación final del modelo.

$$\%Biopetr\acute{o}leo = -58.2 + 0.753X_1 + 0.423X_2 + 0.0508X_1^2 - 0.000421X_2^2 - 0.002868X_1X_2 \quad (19)$$

Donde:

X_1 = Relación Catalizador/Biomasa (%)

X_2 = Temperatura (°C)

Según el análisis de regresión, la relación Catalizador/Biomasa es el factor que aporta más a la construcción del modelo, seguido de la Temperatura. En la Figura 41 se presenta la evaluación estadística respecto al modelo, el cual puede explicar el 86.48 % de la variación del rendimiento de biopetróleo.

Podemos resumir diciendo que, para la pirólisis catalítica del BCA, el máximo rendimiento en biopetróleo según el modelo estadístico (Ecuación 19) se obtiene a 432.34 °C y con el 20 % de Ecat/BCA. Basados en esos resultados, se resolvió analizar el producto obtenido a 400 °C y con el 20 % Ecat/BCA.

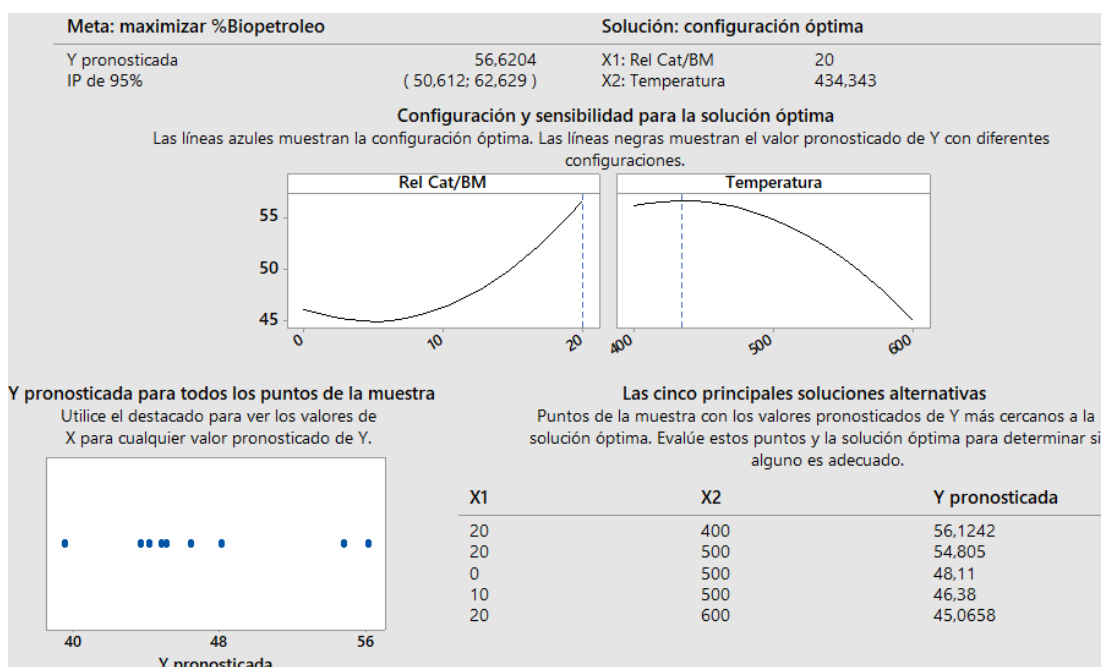


Figura 39 Regresión múltiple para rendimientos líquidos de biopetróleo a partir de la pirólisis del BCA – Predicción y optimización.

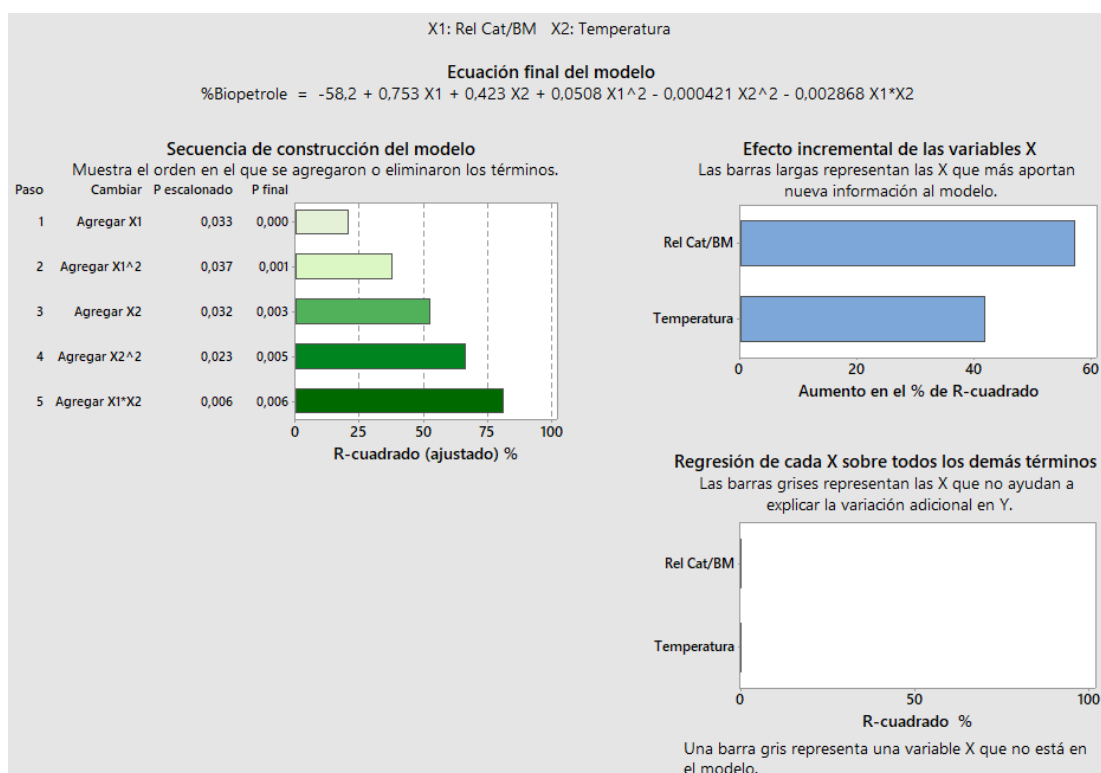


Figura 40 Regresión múltiple para rendimientos líquidos de biopetróleo a partir de la pirólisis del BCA – Construcción del modelo.

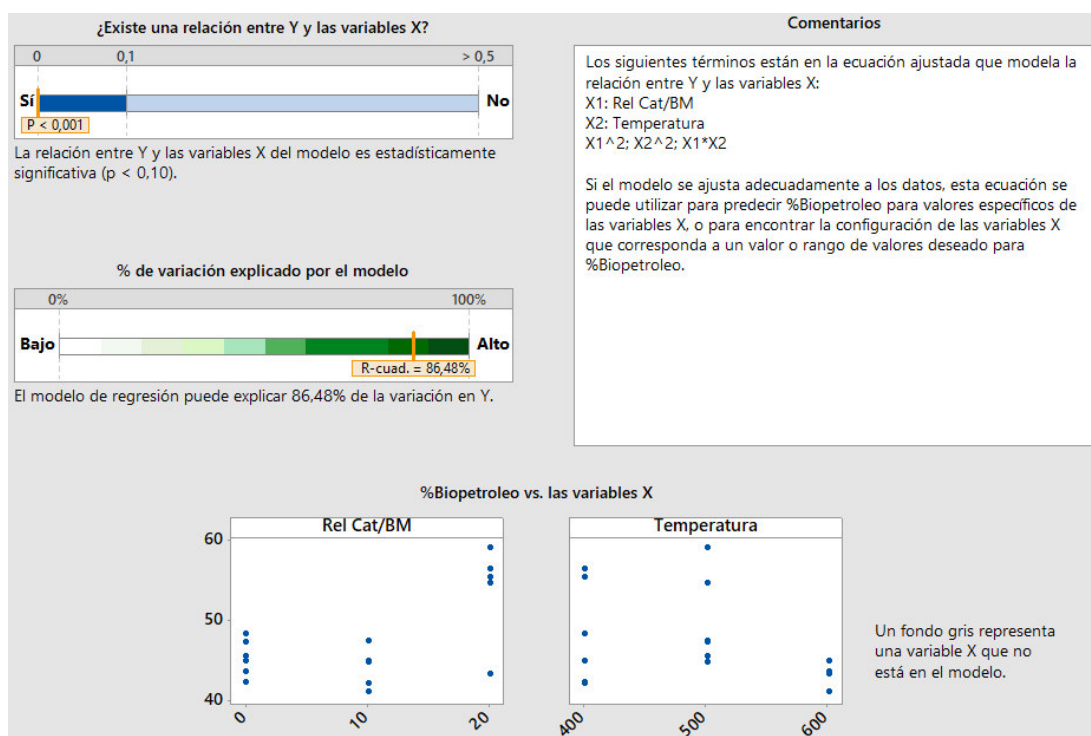


Figura 41 Regresión múltiple para rendimientos líquidos de biopetróleo a partir de la pirólisis del BCA – Resumen.

4.4.4.2 Efecto de la temperatura y del catalizador/biomasa. Pirólisis RFV.

En el Cuadro 27 y las Figuras 42 y 43 se presentan los rendimientos de productos obtenidos en la pirólisis no catalítica y catalítica de los RFV. Si se considera la pirólisis no catalítica, el rendimiento de biopetróleo (Figura 42) aumenta en el rango de 400 °C a 500 °C y decae entre 500 °C y 600 °C y se alcanza el mayor rendimiento de biopetróleo a 500 °C con un 51.32 %. Esta tendencia se repite también para la pirólisis catalítica, cuando la relación E_{cat}/RFV es del 20 % con un rendimiento de biopetróleo del 45.33 %, menor que para la pirólisis no catalítica. Para la pirólisis catalítica con una relación del 10 % de E_{cat}/RFV , el mayor rendimiento de biopetróleo se alcanza a 600 °C, siendo este del 52.97 %. Sobre el comportamiento del biochar este disminuye (Figura 43) cuando aumenta la temperatura, esta tendencia es similar en todos los casos. El contenido de gas crece al aumentar la temperatura.

Resumiendo, se puede establecer que el efecto del catalizador sobre el rendimiento de biopetróleo es positivo a 600 °C y cuando la relación E_{cat}/RFV

es del 10 %, pero cuando aumenta a 20 % se presenta un efecto negativo. Respecto al rendimiento del biochar, este disminuye en todas las temperaturas estudiadas.

Cuadro 27 Rendimientos de productos en la pirólisis de los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera

Relación Catalizador/ Biomasa	Temperatura pirólisis (°C)	Rendimientos % (m/m)		
		Biopetróleo	Biochar	Gases
0%	400	41.39	24.17	34.44
0%	400	45.83	25.56	28.61
0%	500	51.39	17.11	31.50
0%	500	51.25	17.07	31.68
0%	600	49.44	11.11	39.45
0%	600	47.22	11.45	41.33
10%	400	44.61	25.14	30.25
10%	400	47.83	19.88	32.29
10%	500	51.33	18.11	30.56
10%	500	51.64	18.01	30.25
10%	600	52.92	15.12	31.96
10%	600	53.01	15.30	31.39
20%	400	41.67	24.33	34.00
20%	400	44.00	23.00	33.00
20%	500	46.33	17.00	36.67
20%	500	44.33	24.67	31.00
20%	600	41.67	12.67	45.66
20%	600	39.67	18.33	42.00

Fuente. Elaboración propia

En el Cuadro 28 se comparan los resultados de los rendimientos de productos hallados en esta investigación versus los resultados de investigaciones similares. Para la pirólisis no catalítica a 500 °C, las investigaciones revisadas (Ro et al., 2018) y (Arita et al., 2020) reportan rendimientos de biopetróleo de 44.37 % y 42.50 % respectivamente, en ambos casos los investigadores no detallan si el contenido de biopetróleo reportado incluye la fase acuosa. Estos valores son similares a los hallados en esta investigación, (48.33 % de biopetróleo a 600 °C) la cual considera como biopetróleo el total de productos líquidos recuperados, incluyendo la fase acuosa generada en el proceso.

Respecto a la pirólisis catalítica se tiene resultados contradictorios cuando se usa Ecat y ZSM-5 como catalizador. (Ro et al., 2018) reporta que a 500 °C y con una relación Ecat/RFV de 1:1 se tiene el mayor rendimiento de biopetróleo y es 39 % y cuando se emplea ZSM-5 en iguales condiciones se tiene un rendimiento de 37 %; en cambio (Arita et al., 2020) reporta lo contrario, a 500 °C y con una relación Ecat/RFV de 1:10 se tiene un rendimiento de biopetróleo del 42.38 % y cuando se emplea ZSM-5 a las mismas condiciones se obtiene un rendimiento de biopetróleo del 45.87 %. En esta investigación se determinó que a 600 °C se tiene el pico de rendimiento de biopetróleo (52.97 %) con una relación de Ecat/RFV de 1:10, lo que es parecido a lo reportado por (Arita et al., 2020). La influencia del catalizador en los rendimientos de biopetróleo se aprecia que las investigaciones de (Arita et al., 2020) y (Ro et al., 2018) indican una leve disminución de rendimientos respecto a la pirólisis no catalítica cuando se emplea Ecat como catalizador. En el caso de (Arita et al., 2020) se tiene un aumento apreciable de rendimiento (42.50 % a 45.87 %) cuando se emplea ZSM-5 como catalizador. En esta investigación se tiene un leve incremento (51.32 % a 52.97 %) cuando se comparan los picos de rendimiento en la pirólisis no catalítica y catalítica respectivamente.

Cuadro 28 Comparación de rendimientos de productos en la pirólisis del Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera vs. referencias

Tipo Pirólisis	Carga (g)	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)			Relación Cat/BM	Ref.
			Biopetróleo	Biochar	Gas		
No catalítica	100	500	44.37	29.37	26.26		1
Ecat	100	500	39	32	29	1:1	1
ZSM-5	100	500	37	33	30	1:1	1
No catalítica	-	500	42.50	27.40	30.10		2
Ecat	-	500	42.38	26.32	31.30	1:10	2
ZSM-5	-	500	45.87	26.73	27.4	1:10	2
No catalítica	36	400 - 600	43.61 - 48.33	24.87 - 11.28	31.52 - 40.39		3
Ecat	36	600	46.22 - 52.97	22.51 - 15.21	31.27 - 31.82	1:10	3

¹ Tomado de (Ro et al., 2018)

² Tomado de (Arita et al., 2020)

³ Esta Investigación

Fuente. Elaboración propia

Del Cuadro 28 sobre los rendimientos del biochar (Arita et al., 2020) y (Ro et al., 2018) reportan valores parecidos a 500 °C, en esta investigación a 600 °C

se obtiene el mayor rendimiento en biopetróleo y los rendimientos de biochar son 11.28 % y 15.21 % en la pirólisis no catalítica y catalítica, esto se debe a la mayor temperatura y menor tiempo de residencia de los productos gaseosos (efecto del vacío) lo que reduce las reacciones de repolimerización (como se expuso en 2.4.2) y forma más compuestos gaseosos.

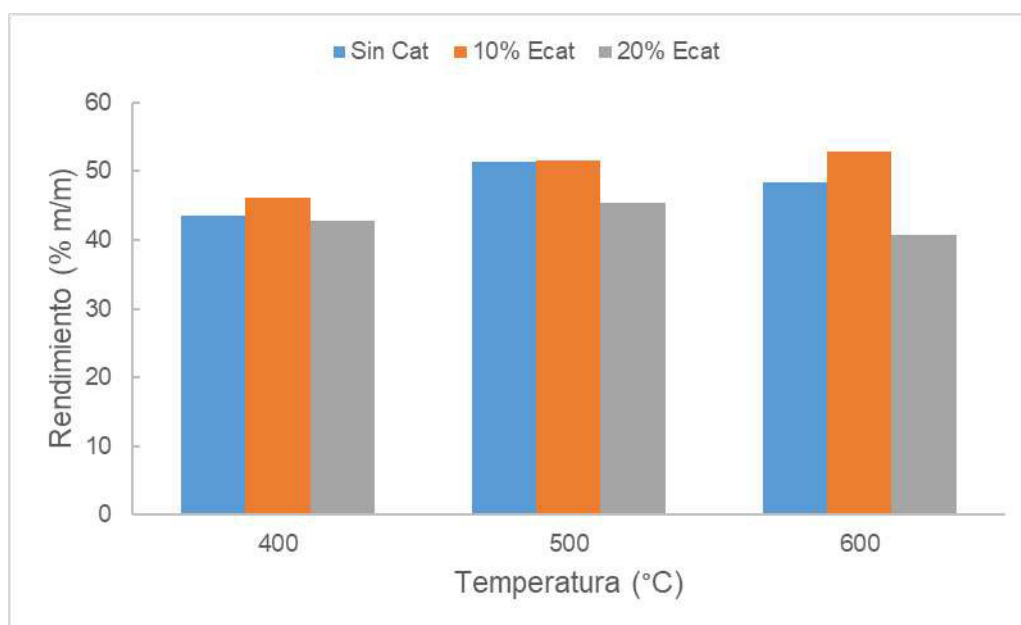


Figura 42 Rendimientos de productos líquidos (biopetróleo) a partir de la pirólisis de los RFV.

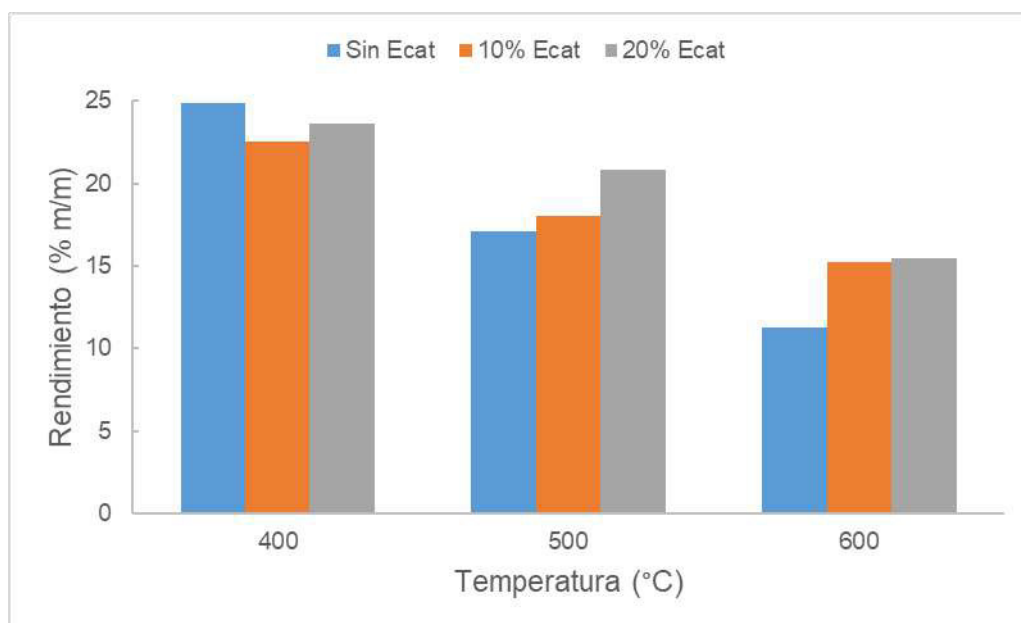


Figura 43 Rendimientos de productos sólidos (biochar) a partir de la pirólisis de los RFV.

Con los datos de los rendimientos de biopetróleo de la pirólisis de los RFV presentados en el Cuadro 27 se realizó un análisis de regresión para evaluar los efectos de la temperatura y la relación Catalizador/Biomasa respecto al rendimiento de biopetróleo, para ello se empleó el software estadístico Minitab v. 18 (Ver Anexo E). Los datos se presentan en las Figuras 44, 45 y 46.

En la Figura 44 se muestra que del análisis de regresión se establece que la temperatura de mayor rendimiento de biopetróleo es 600 °C y 7.49 % de relación Ecat/RFV, este resultado coincide parcialmente (Temperatura) con el análisis efectuado a los rendimientos de biopetróleo y presentados en la Figura 42. En la Figura 45 se presenta el modelo que se obtiene al hacer el análisis de regresión y en la ecuación 20 se detalla la ecuación final del modelo.

$$\%Biopetr\acute{o}leo = 36.12 + 0.734X_1 + 0.02327X_2 - 0.0487X_1^2 \quad (20)$$

Donde:

X_1 = Relación Ecat/RFV (%)

X_2 = Temperatura (°C)

Según el análisis de regresión, la Relación Catalizador/Biomasa es el factor que aporta más a la construcción del modelo, seguido de la Temperatura. En la Figura 46 se presenta la evaluación estadística respecto al modelo, el cual puede explicar el 83.75 % de la variación del rendimiento de biopetróleo.

Podemos resumir diciendo que para la pirólisis catalítica del RFV el máximo rendimiento en biopetróleo según el modelo estadístico (Ecuación 20) se obtiene a 600 °C y con 7.49 % de Ecat/RFV, basados en esos resultados se resolvió analizar el producto obtenido a 600 °C y 10 % Ecat/RFV.

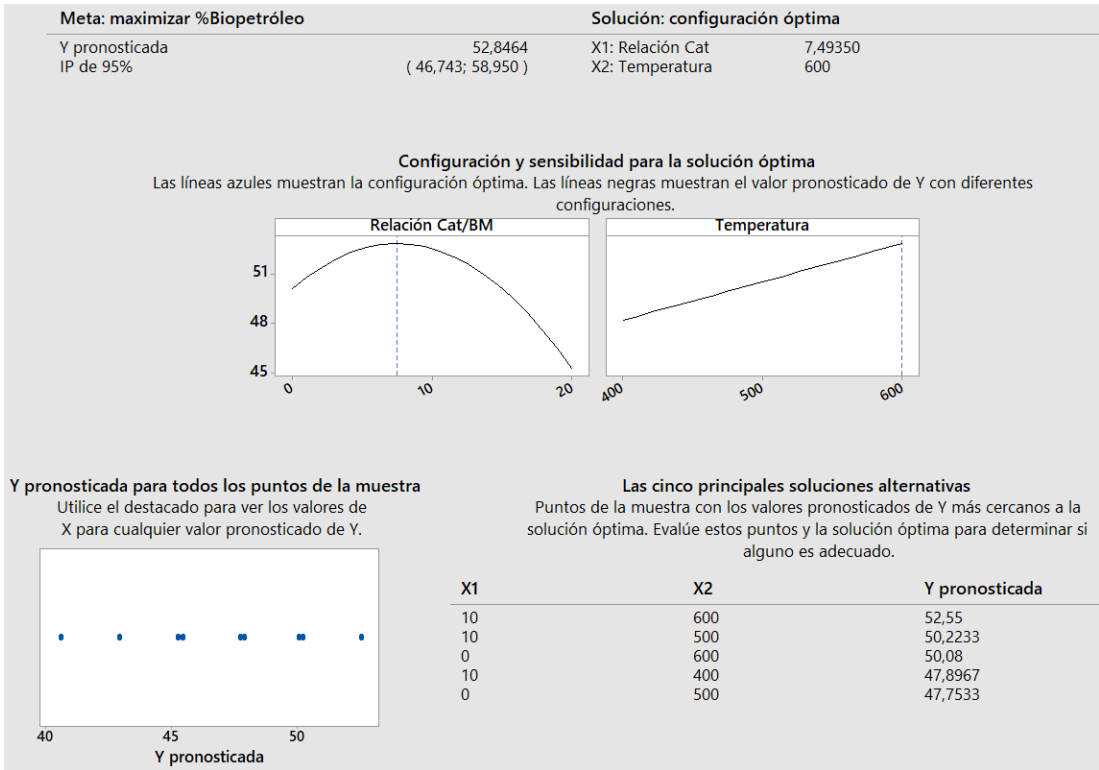


Figura 44 Regresión múltiple para rendimientos líquidos de biopetróleo a partir de la pirólisis de los RFV – Predicción y optimización.

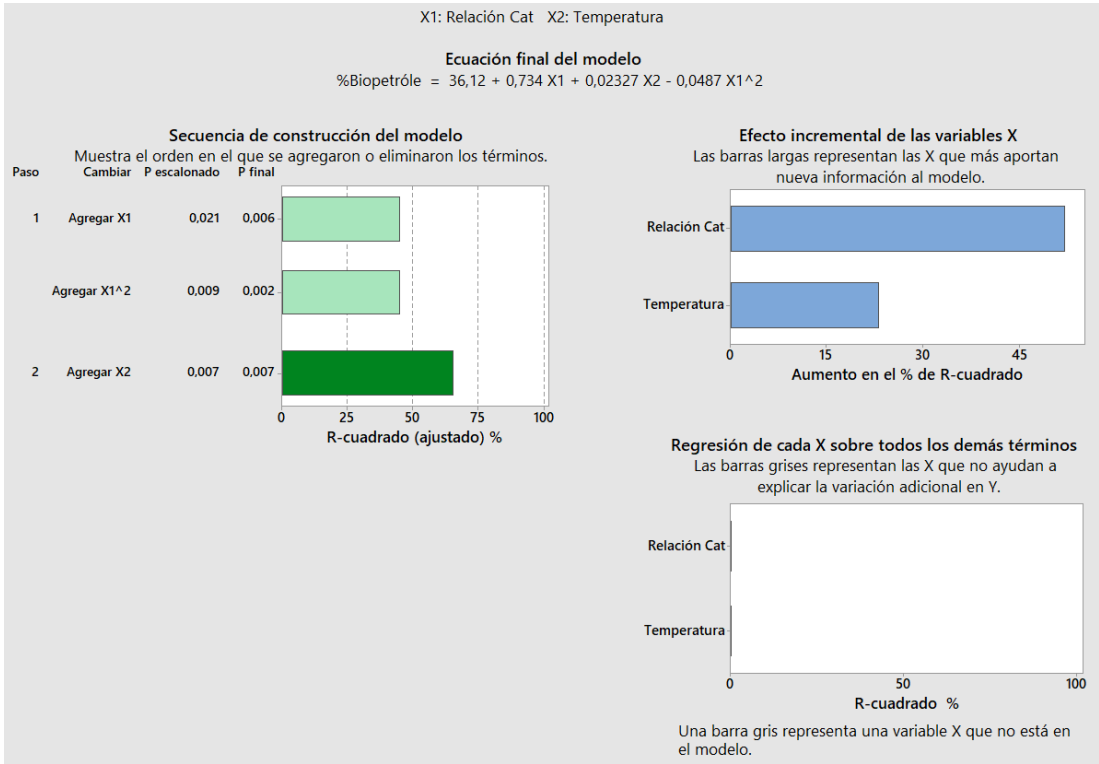


Figura 45 Regresión múltiple para rendimientos líquidos de biopetróleo a partir de la pirólisis de los RFV de Palma Aceitera – Construcción del modelo.

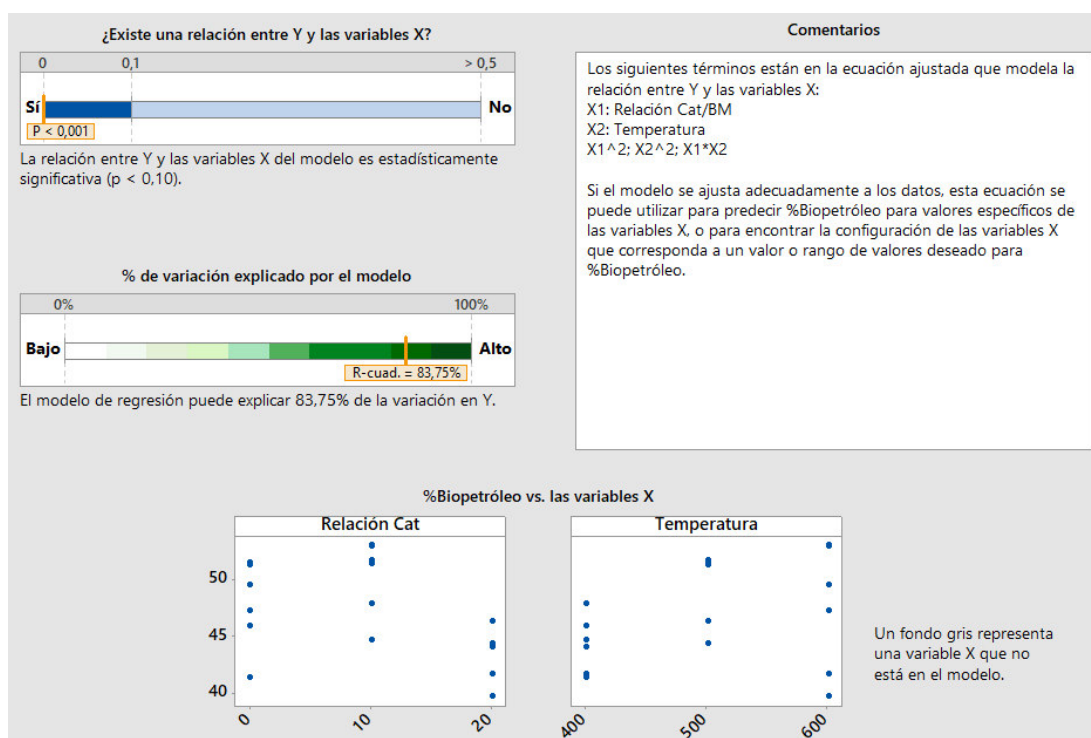


Figura 46 Regresión múltiple para rendimientos líquidos de biopetróleo a partir de la pirólisis de los RFV de Palma Aceitera – Resumen.

Se puede establecer que en el caso de ambas biomásas (BCA y RFV) la temperatura es un factor importante para llevar a cabo la pirólisis no catalítica, pero en el caso de la pirólisis catalítica el efecto de la relación Catalizador/Biomasa es el factor más importante, pero a su vez este factor se ve afectado por el tipo de biomasa pirolizada, cuando la biomasa es BCA una mayor relación Catalizador/Biomasa (20 %) permite trabajar a temperaturas menores (400 °C) ello debido probablemente a que su índice de reactividad (5.81) es mayor al del RFV (4.11) como se puede ver en el Cuadro 12. En el caso del RFV el contenido de lignina de 27.75 % (ver Cuadro 15) y un contenido de Materia Volátil del 72.43 % (ver Cuadro 12) lo hacen más refractario al tratamiento catalítico, por ello es que la temperatura de 600 °C y una relación Catalizador/Biomasa del 10 % producen al mayor rendimiento de biopetróleo.

4.5 Resultados sobre los productos de la pirólisis

4.5.1 Caracterización del biopetróleo obtenido en la pirólisis del BCA

Los análisis de caracterización se realizan sobre la muestra de líquidos total que se ha denominado biopetróleo, las muestras no presentan separación entre una fase acuosa y una fase orgánica. Del análisis hecho en 4.4.4 se determinó que los mayores rendimientos de biopetróleo en la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar se obtuvieron para la muestra del BCA con 20 % de catalizador y a una temperatura de 400 °C. En el Cuadro 29 se muestran los resultados de los ensayos fisicoquímicos efectuadas a la muestra de biopetróleo obtenido en la pirólisis no catalítica y en la pirólisis catalítica con 20 % de catalizador, en ambos casos a 400 °C.

Cuadro 29 Caracterización del biopetróleo obtenido en la pirólisis del Bagazo de Caña de Azúcar

Parámetro	Norma	BCA	BCA+20% ECAT
Contenido de Agua (% v/v)	ASTM D95	61.60	63.90
Poder Calorífico Superior (kJ/kg)	ASTM D5865	5697.46	7145.68
Viscosidad a 40 °C (cSt)	ASTM D445	0.986	1.100
Densidad (kg/m ³)	ASTM D5002	1038.6	1036.4

Fuente. Elaboración propia

Respecto a los resultados mostrados en el Cuadro 29, hay que considerar que el biopetróleo contiene compuestos de bajo punto de ebullición (< 100 °C) que son solubles en el agua (Oasmaa & Peacocke, 2001) y que van a ser cuantificados como agua cuando se determina el contenido de agua según ASTM D95. Apreciamos que el contenido de agua aumenta del 61.60 % v/v al 63.90 % v/v, lo mismo ocurre con el Poder Calorífico Superior y la Viscosidad. Si comparamos estos resultados con los obtenidos en otras investigaciones (ver Cuadro 30) se tiene que son parecidos a los publicados por (Miranda et al., 2021) para la pirólisis no catalítica y (Mendes et al., 2016) para la pirólisis

catalítica. Pese a que se registra una mejoría en las propiedades del biopetróleo obtenido catalíticamente, este no alcanza las especificaciones de un combustible comercial debido fundamentalmente a su alto contenido de agua.

Cuadro 30 Caracterización del biopetróleo obtenido en la pirólisis del Bagazo de Caña de Azúcar tomado de referencias bibliográficas

Parámetro	Pirólisis no catalítica ¹	Pirólisis catalítica ²	Pirólisis catalítica ³
Contenido de Agua (% m/m)	11 - 40	10.7 - 65.6	12.30
Poder Calorífico Superior (kJ/kg)	5000 - 40000	n.d.	17400
Viscosidad (cSt)	2 - 116	n.d.	21.80
Densidad (kg/m ³)	860 - 1260	1070 - 1140	1104

¹ Tomado de (Miranda et al., 2021)

² Tomado de (Mendes et al., 2016)

³ Tomado de (Kabir Ahmad et al., 2022)

Fuente. Elaboración propia

A fin de tener una idea de la calidad de los hidrocarburos presentes en la fracción orgánica del biopetróleo obtenido catalíticamente (20% catalizador y a 400 °C) se realizó una extracción con Diclorometano (DCM) grado HPLC, posteriormente se recuperó el DCM y el extracto orgánico fue analizado para determinar el PCS dando un valor de 26910 kJ/kg, confirmando que el agua presente en el biopetróleo reduce su calidad como combustible.

En la Fig. 47 se presentan los espectros infrarrojos del biopetróleo obtenido por pirólisis catalítica (con 20 % de catalizador) y no catalítica a 400 °C del BCA, se aprecia que ambos espectros son similares. En la región 3400 a 3500 cm⁻¹ indica la presencia de enlaces OH propio de los fenoles, la banda de absorción entre 3350 a 3200 cm⁻¹ indica la vibración de tensión C-O propia de los alcoholes. La banda entre 1550 a 1750 cm⁻¹ señala la vibración de tensión de los enlaces C=O propia de cetonas, aldehídos, ésteres y ácidos carboxílicos, las vibraciones de tensión de los enlaces C-H entre 1000 y 1100

cm^{-1} y las vibraciones de flexión en la banda 600 a 750 cm^{-1} indican la presencia de compuestos aromáticos. Resultados similares son reportados por (Teixeira Cardoso et al., 2019) y (Rabiu et al., 2018).

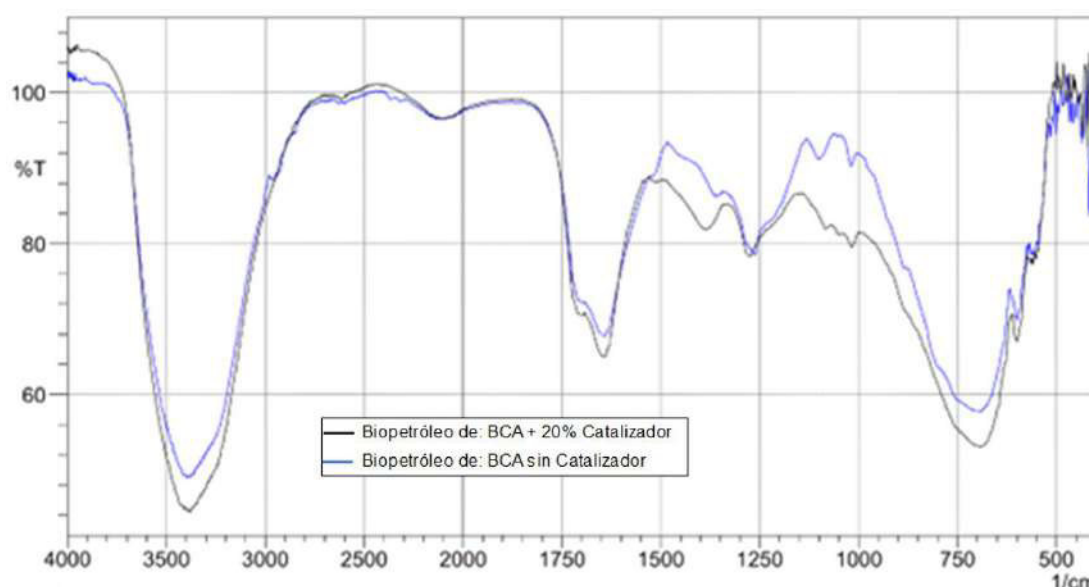


Figura 47 Espectros infrarrojo del biopetróleo obtenido en la pirólisis del BCA con y sin catalizador.

En la Fig. 48 y el Cuadro 31 se muestran los datos obtenidos del ensayo GC-MS de la fracción orgánica del biopetróleo obtenido para la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar a $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y con 20 % de Ecat. En el Cuadro 31 se listan los principales compuestos identificados y su abundancia relativa, en el Cuadro 32 se contrastan los resultados conseguidos versus los datos de las referencias bibliográficas, (Rabiu et al., 2018) y (Garba et al., 2018) reportan valores similares al de esta investigación para el contenido de fenoles, ambos emplean HZSM-5 como catalizador. (Kabir Ahmad et al., 2022) y (Teixeira Cardoso et al., 2019) reportan valores de 14.80 % y 73.34 % de fenoles respectivamente, lo que indica una amplia variabilidad en los resultados debido a las condiciones operativas, a la biomasa empleada, al tipo de catalizador y a la manera en cómo se realiza el análisis. La diferencia principal reside en que el análisis GC-MS mostrado en las referencias ha sido efectuada sobre toda la muestra de biopetróleo, a diferencia de esta

investigación que solo analiza la fase orgánica del biopetróleo, por lo que todos los compuestos solubles en la fase acuosa no han sido considerados. Asimismo, la relación catalizador/biomasa influye en la abundancia y tipo de compuestos detectados, (Kabir Ahmad et al., 2022) por ejemplo emplea una baja cantidad de catalizador —0.3 g de ZSM-5 por 50 g de biomasa— respecto a lo utilizado en esta investigación (6 g Ecat por 30 g de biomasa), además se debe considerar que el Ecat no es propiamente un ZSM-5 sino una zeolita HY aditivada con cantidades variables de ZSM-5 y otros compuestos.

Cuadro 31 Resultados del análisis GC-MS del extracto orgánico del biopetróleo obtenido en la pirólisis catalítica del Bagazo de Caña de Azúcar

Pico	Tiempo de retención	Área	% Área	Altura	% Altura	Nombre
1	3.196	3518581	4.37	1693071	5.43	1-Hydroxy-2-butanone
2	3.414	1222975	1.52	298715	0.96	Succindialdehyde
3	3.585	505560	0.63	196026	0.63	Cyclopentanone
4	4.335	10223762	12.70	4855112	15.57	3,5-Dimethylpyrazole
5	4.820	2473847	3.07	685205	2.20	2-Butanone
6	5.071	3297527	4.10	1583132	5.08	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
7	5.955	1145685	1.42	553412	1.77	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
8	6.148	5379158	6.68	1191362	3.82	2(5H)-Furanone
9	6.387	1242877	1.54	537620	1.72	1,2-Cyclopentanedione
10	6.789	930209	1.16	360828	1.16	2(5H)-Furanone, 5-methyl-
11	7.438	3632642	4.51	1096991	3.52	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
12	7.510	930145	1.16	385624	1.24	2-Butanone, 1-(acetyloxy)-
13	7.852	639862	0.79	247462	0.79	4-Methyl-5H-furan-2-one
14	7.982	9439744	11.73	3593291	11.52	Phenol
15	8.472	642002	0.80	279816	0.90	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
16	9.183	3448660	4.28	1299023	4.17	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
17	9.517	669479	0.83	282585	0.91	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
18	10.013	2270588	2.82	865267	2.78	Phenol, 2-methyl-
19	10.605	4422047	5.49	1297375	4.16	p-Cresol
20	10.991	4509480	5.60	1749676	5.61	Phenol, 2-methoxy-
21	11.824	1010500	1.26	402156	1.29	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
22	13.348	4817179	5.98	1713956	5.50	Phenol, 4-ethyl-
23	14.140	2108895	2.62	760284	2.44	Creosol
24	14.354	785669	0.98	315498	1.01	Catechol
25	15.965	1278641	1.59	365079	1.17	1,2-Benzenediol, 4-methyl-
26	16.389	1813415	2.25	754096	2.42	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
27	16.655	398756	0.50	191877	0.62	1,2-Benzenediol, 4-methyl-
28	17.975	4624170	5.74	2043578	6.55	Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	19.796	1062987	1.32	561156	1.80	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
30	21.157	733326	0.91	368352	1.18	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
31	21.245	427643	0.53	209437	0.67	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
32	24.295	369428	0.46	183066	0.59	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
33	24.806	523962	0.65	258199	0.83	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid

Fuente. Elaboración propia

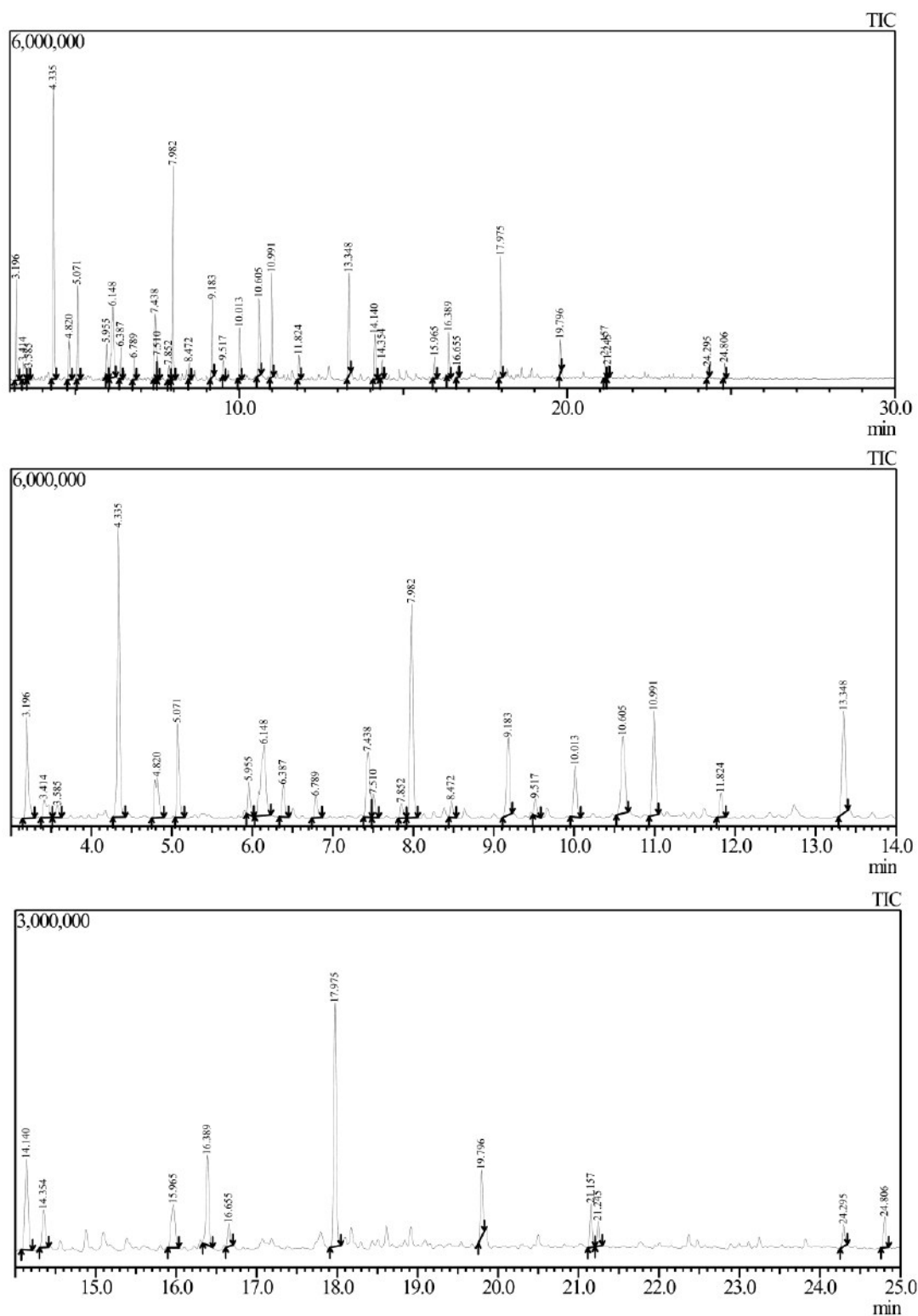


Figura 48 Espectros CG-MS del extracto orgánico del biopetróleo obtenido en la pirólisis del BCA con 20% de catalizador y a 400 °C.

Cuadro 32 Resultados del análisis GC-MS del biopetróleo obtenido en la pirólisis catalítica del Bagazo de Caña de Azúcar tomado de referencias bibliográficas versus esta investigación

Composición	Área del pico (%) obtenido por CG-MS				
	Esta Inv.	(Teixeira Cardoso et al., 2019)	(Kabir Ahmad et al., 2022)	(Garba et al., 2018)	(Rabiu et al., 2018)
Fenoles	36.75	73.34	14.80	28.37	29.63
Aromáticos	5.94	n.r.	26.20	11.40	3.26
Cetonas	23.65	5.38	2.00	6.02	9.13
Aldehídos	1.52	1.95	3.41	2.30	0.51
Otros	32.14	19.33	53.59	51.91	57.47

Fuente. Elaboración propia

4.5.2 Caracterización del biopetróleo obtenido en la pirólisis de los RFV

En este caso, la caracterización se efectúa sobre toda la muestra líquida a la que se ha denominado biopetróleo; no hay separación entre una fase acuosa y una fase orgánica. Del análisis realizado en 4.4.4 se determinó que los mayores rendimientos de biopetróleo en la pirólisis catalítica de los racimos de frutos vacíos de palma aceitera (RFV) se obtuvieron para la muestra de RFV con un 10 % de catalizador y a una temperatura de 600 °C. En el Cuadro 33 se muestran los datos obtenidos en los ensayos fisicoquímicos efectuados a la muestra de biopetróleo obtenido en la pirólisis no catalítica y en la pirólisis catalítica con 10 % de catalizador, ambos casos a la temperatura de 600 °C.

Cuadro 33 Caracterización del biopetróleo obtenido en la pirólisis de los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera

Parámetro	Norma	RFV	RFV + 10% ECAT
Contenido de Agua (% v/v)	ASTM D95	52.20	61.60
Poder Calorífico Superior (kJ/kg)	ASTM D5865	1340.46	4163.61
Viscosidad a 40 °C (cSt)	ASTM D445	0.921	1.239
Densidad (kg/m ³)	ASTM D5002	1013.1	1012.6

Fuente. Elaboración propia

Respecto al contenido de agua, esta aumenta de 52.20 % a 61.60 % (v/v) en la pirólisis catalítica de los RFV, estos valores son altos para la pirólisis no catalítica (Cuadro 34) y dependen mucho del tipo de pirólisis realizada, configuración del reactor y de cómo se ha tratado el producto final, en nuestro caso se ha tomado todo el producto líquido obtenido es decir agua y orgánicos por lo que los valores presentados son altos, por ejemplo (Ferreira et al., 2020) separa el producto líquido en una fase orgánica y una fase acuosa y la determinación del contenido de agua se realiza sobre la fase orgánica, en cambio (Thangalazhy-Gopakumar et al., 2018) trabaja sobre una muestra homogenizada y obtiene resultados casi diez veces mayores. Respecto a la pirólisis catalítica, los valores reportados en esta investigación se hallan en el mismo orden de magnitud a investigaciones similares que se muestran en el Cuadro 34. Los valores del poder calorífico superior y viscosidad son más bajos a los mostrados en el Cuadro 34, mejores a los obtenidos en la pirólisis no catalítica de los RFV, pero están afectados por el alto contenido de agua del biopetróleo. Sobre la densidad esta es parecida a los de investigaciones similares y como veremos más adelante reflejan el alto contenido de fenoles en el producto líquido, ya que la densidad del fenol es de 1070 kg/m³.

Cuadro 34 Caracterización del biopetróleo obtenido en la pirólisis de los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera tomado de referencias bibliográficas

Parámetro	Pirólisis no catalítica ¹	Pirólisis catalítica ²	Pirólisis catalítica ³
Contenido de Agua (% m/m)	3.68 - 34.22	50	n.d.
Poder Calorífico Superior (kJ/kg)	13460 - 36060	10425	24280
Viscosidad (cSt)	5.64 ^a - 38.4 @25°C	42.49 @25°C	n.d.
Densidad (kg/m ³)	900 - 1548	1069	1030

¹ Tomado de (Chang, 2014), (Ferreira et al., 2020) y (Thangalazhy-Gopakumar et al., 2018)

² Tomado de (Chan et al., 2014)

³ Tomado de (Arita et al., 2020)

^a Viscosidad, no indica temperatura

n.d. no disponible

Fuente. Elaboración propia

A fin de estimar la calidad de los hidrocarburos presentes en la fracción orgánica del biopetróleo obtenido catalíticamente (10 % catalizador y a 600 °C) se realizó una extracción con Diclorometano (DCM) grado HPLC, posteriormente se recuperó el DCM y el extracto orgánico fue analizado para determinar el PCS, dando un valor de 26127 kJ/kg y confirmando que el agua presente en el biopetróleo reduce su calidad como combustible. El valor obtenido (26127 kJ/kg) es mejor a los reportados en el Cuadro 33 para la pirólisis catalítica de los RFV (4163.61 kJ/kg) y similar al de (Arita et al., 2020) quien reportó 24280 kJ/kg.

La Figura 49 muestra los espectros infrarrojos del biopetróleo obtenido por pirólisis catalítica (con 10% de catalizador) y no catalítica a 600 °C de los RFV, ambos espectros son similares.

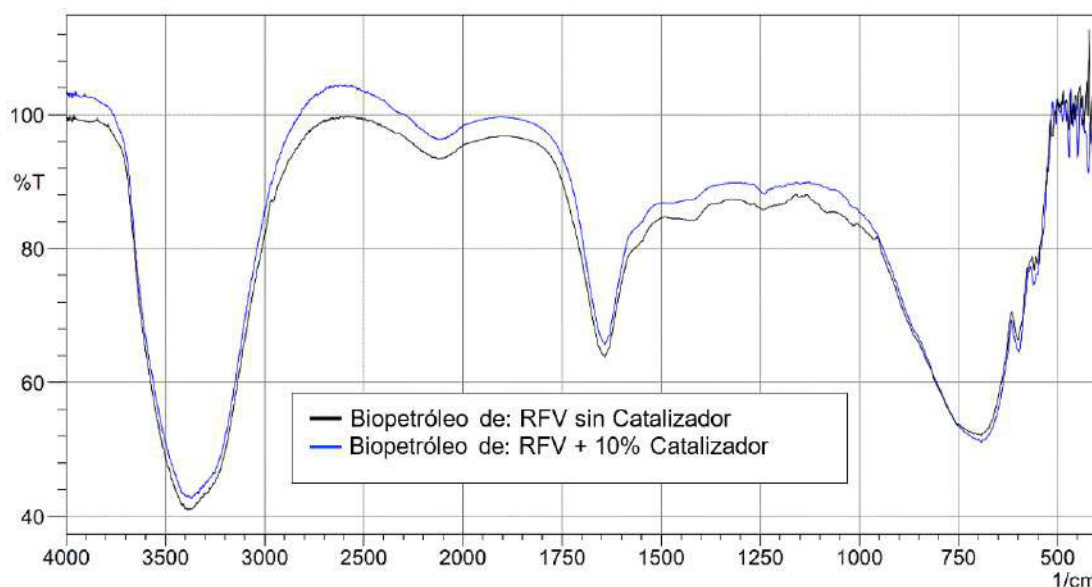


Figura 49 Espectros infrarrojo del biopetróleo obtenido en la pirólisis del RFV con y sin catalizador.

La banda de 3200 a 3500 cm^{-1} indica la vibración de tensión de los enlaces O-H y señala la presencia de compuestos fenólicos y alcoholes. La región de 2000 a 2300 cm^{-1} indica la vibración de tensión de los enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ y $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ y es señal de alquinos y compuestos nitrogenados. La vibración de tensión de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ está en la banda de 1550 a 1700 cm^{-1} e indica la

presencia de cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y ésteres. La presencia de compuestos aromáticos se aprecia en la región de 1200 a 1300 cm^{-1} que indica la vibración de tensión de los enlaces C-H y en la banda de 650 a 800 cm^{-1} indica la vibración de flexión de los enlaces C-H. Estos resultados son similares a los reportados por (Misson et al., 2009) y (Ferreira et al., 2020).

En la Figura 50 y el Cuadro 35 se muestran los resultados del ensayo CG-MS de la fracción orgánica del biopetróleo obtenido en la pirólisis catalítica de los RFV a 600 °C y con 10 % de Ecat. En el Cuadro 35 se listan los principales compuestos identificados y su abundancia relativa, en el Cuadro 36 se contrastan los resultados obtenidos versus los datos de las referencias bibliográficas, (Ro et al., 2018) y (Arita et al., 2020) muestran resultados entre 37.20 % a 70.20 % para el contenido de fenoles, las abundancias varían de acuerdo al tipo y cantidad de catalizador empleado, Ro utiliza una relación de 50 % de catalizador y obtiene mayores abundancias de fenoles cuando se emplea Ecat como catalizador en detrimento de la formación de aromáticos (4.10 %), él señala que el Ecat es más selectivo hacia la formación de compuestos fenólicos y eso se aprecia en los datos mostrados en el Cuadro 36 para el HZSM5 se tiene 40.20 % de aromáticos versus 4.10 % cuando se emplea Ecat, un rendimiento casi diez veces menor. Según (Arita et al., 2020) el alto contenido de compuestos fenólicos se debe principalmente a la lignina presente en la biomasa y a las reacciones de craqueo que ocurren durante la pirólisis. Como señala (Qiu et al., 2022) debido a la acumulación de carbono durante el uso del Ecat, los canales en la zeolita se vuelven inaccesibles a los reactantes, lo que reduce la deposición de carbono durante la pirólisis, por ello comparado con un catalizador de tamiz molecular ordinario, el Ecat tiene la ventaja de la anti-desactivación. Además, las pequeñas cantidades de partículas metálicas, como Fe, Ni y V, que se depositan en el sustrato durante el uso del Ecat, y los óxidos formados por estos metales favorecen la pirólisis catalítica de la biomasa hacia productos químicos de alto valor comercial, como hidrocarburos aromáticos y olefinas. En esta investigación, el Ecat se empleó sin ningún pretratamiento previo y los resultados mostrados indican que los productos obtenidos se orientan más a compuestos químicos de alto valor comercial que hacia combustibles.

Cuadro 35 Resultados del análisis GC-MS del extracto orgánico del biopetróleo obtenido en la pirólisis catalítica de los Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera

Pico	Tiempo de retención	Área	% Área	Altura	% Altura	Nombre
1	3.208	2257431	4.08	1172718	5.57	3-Pentanone
2	3.589	298232	0.54	154728	0.73	Cyclopentanone
3	4.160	108230	0.20	99138	0.47	Pyrazine, methyl-
4	4.346	5485248	9.91	2720287	12.91	3,5-Dimethylpyrazole
5	4.804	1621106	2.93	697553	3.31	2-Furanmethanol
6	5.093	1119438	2.02	464596	2.21	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
7	5.969	1212788	2.19	563192	2.67	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
8	6.123	3629216	6.56	879759	4.18	Butyrolactone
9	7.469	2759161	4.99	600035	2.85	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
10	7.870	364124	0.66	107856	0.51	4-Methyl-5H-furan-2-one
11	7.994	13657833	24.68	4986822	23.67	Phenol
12	8.402	562679	1.02	118754	0.56	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
13	8.490	294048	0.53	134845	0.64	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
14	8.647	307742	0.56	147580	0.70	Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride
15	9.179	1778741	3.21	724051	3.44	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
16	9.529	614699	1.11	259830	1.23	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
17	10.023	2083297	3.76	821883	3.90	Phenol, 2-methyl-
18	10.621	3339330	6.03	847719	4.02	Phenol, 3-methyl-
19	11.000	2239079	4.05	882863	4.19	Phenol, 2-methoxy-
20	11.830	478098	0.86	193341	0.92	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
21	13.354	1684363	3.04	589192	2.80	Phenol, 4-ethyl-
22	13.435	386520	0.70	133513	0.63	Phenol, 3,4-dimethyl-
23	14.150	819919	1.48	278379	1.32	Creosol
24	14.362	574171	1.04	215985	1.03	Catechol
25	15.972	1053494	1.90	283507	1.35	1,2-Benzenediol, 4-methyl-
26	16.395	569150	1.03	242065	1.15	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
27	16.659	312713	0.56	138835	0.66	1,2-Benzenediol, 4-methyl-
28	17.974	3430781	6.20	1511452	7.18	Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	18.615	255943	0.46	124136	0.59	1,3-Benzenediol, 4-ethyl-
30	19.796	744684	1.35	335499	1.59	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
31	19.855	253138	0.46	111591	0.53	trans-Isoeugenol
32	21.157	385302	0.70	197084	0.94	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
33	21.245	308069	0.56	146477	0.70	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
34	24.804	359191	0.65	179022	0.85	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid

Fuente. Elaboración propia

Cuadro 36 Resultados del análisis GC-MS del biopetróleo obtenido en la pirólisis catalítica de los Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera tomado de referencias bibliográficas versus esta investigación

Composición	Área del pico (%) obtenido por CG-MS				
	Esta Inv.		(Arita et al., 2020)		
	Ecat	HZSM5	Ecat	ZSM5	ZSM5+Ecat
Fenoles	51.89	37.20	70.20	63	56
Aromáticos	6.39	40.20	4.10	-	-
Cetonas	20.58	1.50	5.50	4	7
Otros	21.14	21.10	20.20	33	37

Fuente. Elaboración propia

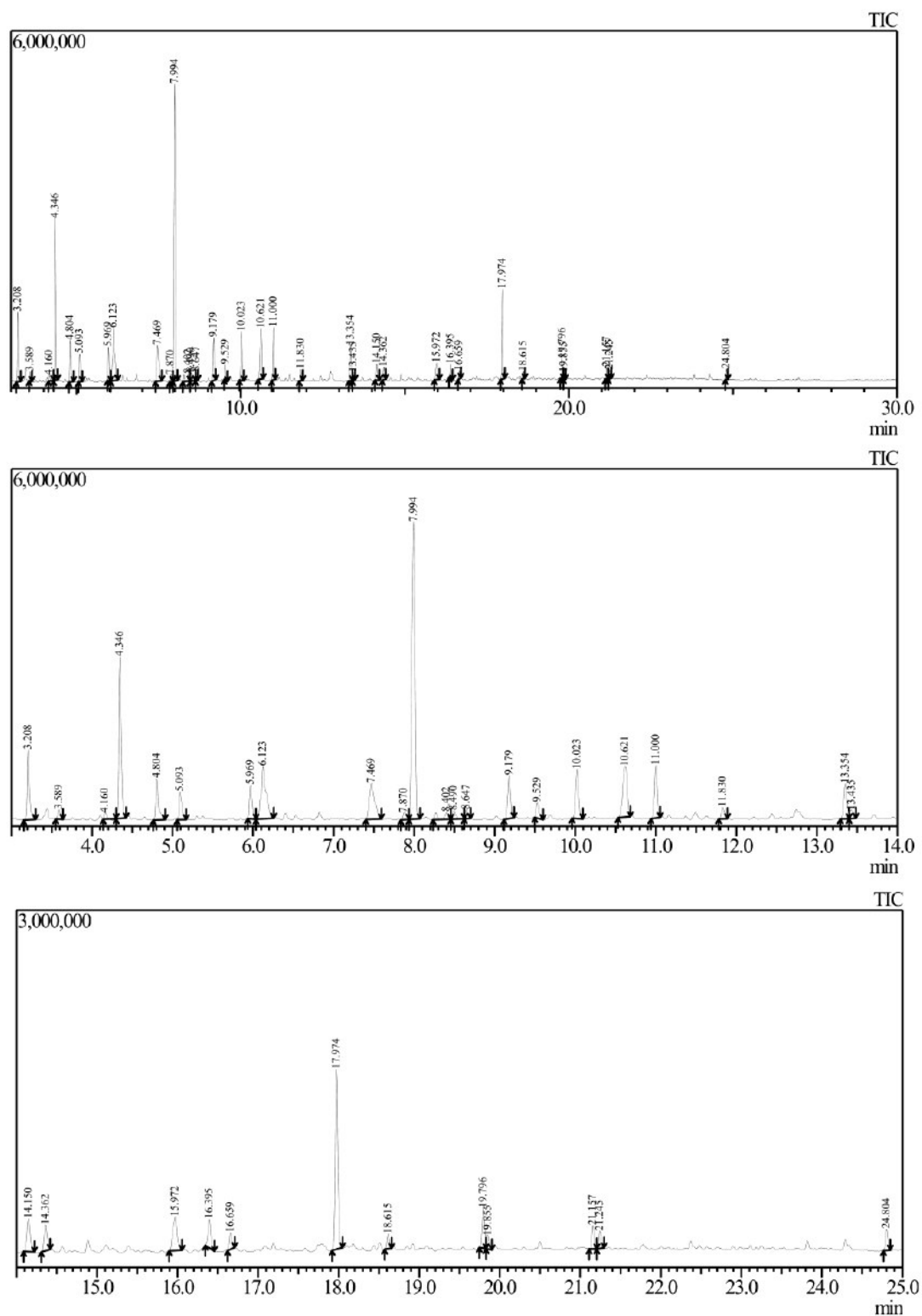


Figura 50 Espectros CG-MS del extracto orgánico del biopetróleo obtenido en la pirólisis del RFV con 10% de catalizador y a 600 °C.

4.5.3 Caracterización del biochar

Se muestran los resultados de los análisis de caracterización efectuados al biochar producido en la pirólisis no catalítica y catalítica del bagazo de caña de azúcar (BCA) y los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera (RFV).

4.5.3.1 Biochar obtenido de la pirólisis del BCA

Tanto para la pirólisis catalítica y no catalítica, las muestras de BCA se pirolizaron a 400 °C —punto de máximo rendimiento de líquidos— y para la pirólisis catalítica se empleó 20 % de catalizador. En el Cuadro 37 se muestran los valores obtenidos en el análisis próximo y el poder calorífico superior.

Cuadro 37 Caracterización del biochar obtenido en la pirólisis del Bagazo de Caña de Azúcar

Parámetro	Método	BCA	BCA + 20% ECAT
Análisis Próximo			
Humedad (% m/m)	ASTM D7582	4.97	1.43
Materia Volátil (% m/m)	ASTM D7582	9.88	19.16
Carbono Fijo (% m/m)	ASTM D7582	62.65	64.64
Ceniza (% m/m)	ASTM D7582	22.50	14.77
Poder Calorífico Superior (kJ/kg)	ASTM D240	21763.21	18665.35

Fuente. Elaboración propia

Miranda (2021) en su revisión de la pirólisis del bagazo de caña de azúcar muestra que los valores del Poder Calorífico Superior están entre 22000 a 29000 kJ/kg, en esta investigación se halló un valor de 21763.21 kJ/kg y 18665.35 kJ/kg para la pirólisis no catalítica y catalítica respectivamente, el primer valor es similar a lo reportado por Miranda, pero el segundo es menor. Respecto al Análisis Próximo (Miranda et al., 2021) indica que el contenido de Humedad está entre 1.98 % a 7.70 %, la Materia Volátil está entre 15.20 % a 57.30 %, el Carbono Fijo entre 16.52 % a 85.50 % y el contenido de Ceniza entre 3.60 % a 22.96 %, dependiendo de la clase de bagazo pirolizado, de las

condiciones operativas de la pirólisis y de la configuración de reactor empleada, en esta investigación los valores mostrados en el Cuadro 37 para la pirólisis no catalítica y catalítica se encuentran en los rangos señalados.

En la Figura 51 se presentan los espectros infrarrojos del biochar del BCA obtenido con y sin catalizador. En la región de 2800 a 3000 cm^{-1} se aprecia la vibración de tensión de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, en la banda de 1450 a 1600 cm^{-1} se tiene la vibración de tensión de los grupos $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $-\text{CONH}-$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{CH}_2-$, y $-\text{CH}_3$ que señalan la existencia de moléculas aromáticas y en la región de 650 a 850 cm^{-1} indica la vibración de tensión de los enlaces $\text{C}-\text{C}$ que señalan a los productos aromáticos, estos picos son débiles en el caso del biochar obtenido por pirólisis catalítica similar a lo que indica el análisis CG-MS del biopetróleo, resultados similares son reportados por (Miranda et al., 2021) y (Yang et al., 2021).

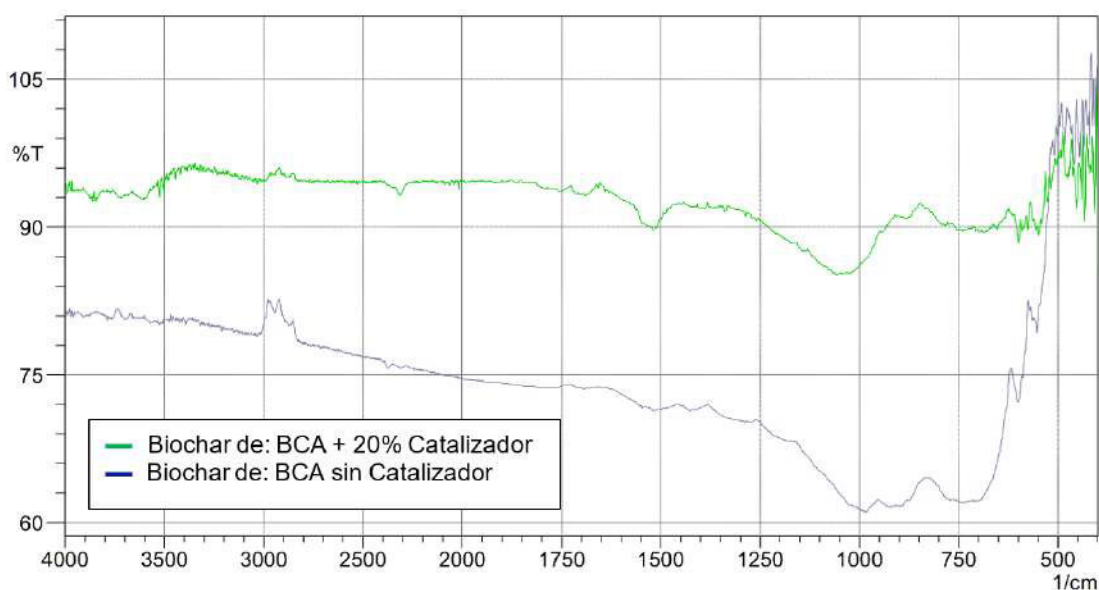


Figura 51 Espectros infrarrojo del biochar obtenido en la pirólisis del BCA con y sin catalizador.

La Figura 52 muestra las curvas termogravimétricas del biochar obtenido en la pirólisis catalítica y no catalítica del bagazo de caña de azúcar, hasta los 100 °C se produce la evaporación del agua que está contenida en los poros del biochar y varía entre 0.5 a 1.5 %, entre los 100 a 500 °C se produce una pérdida gradual de masa que fluctúa entre 2 a 5 % e indica la descomposición de los compuestos carbonosos, finalmente en la región entre los 500 a 900 °C se produce la mayor pérdida de masa del biochar, 12 % y 20 % para el biochar producto de la pirólisis catalítica y no catalítica respectivamente. Según (Boer et al., 2020) para aplicaciones energéticas un bajo contenido de materia volátil y de ceniza y un alto contenido de carbono fijo y un alto poder calorífico superior son deseables, en el caso del biochar obtenido de la pirólisis no catalítica se cumplen todas estas condiciones excepto la concentración de ceniza que es bastante alto; para la pirólisis catalítica los valores son referenciales, ya que el biochar está mezclado con el catalizador.

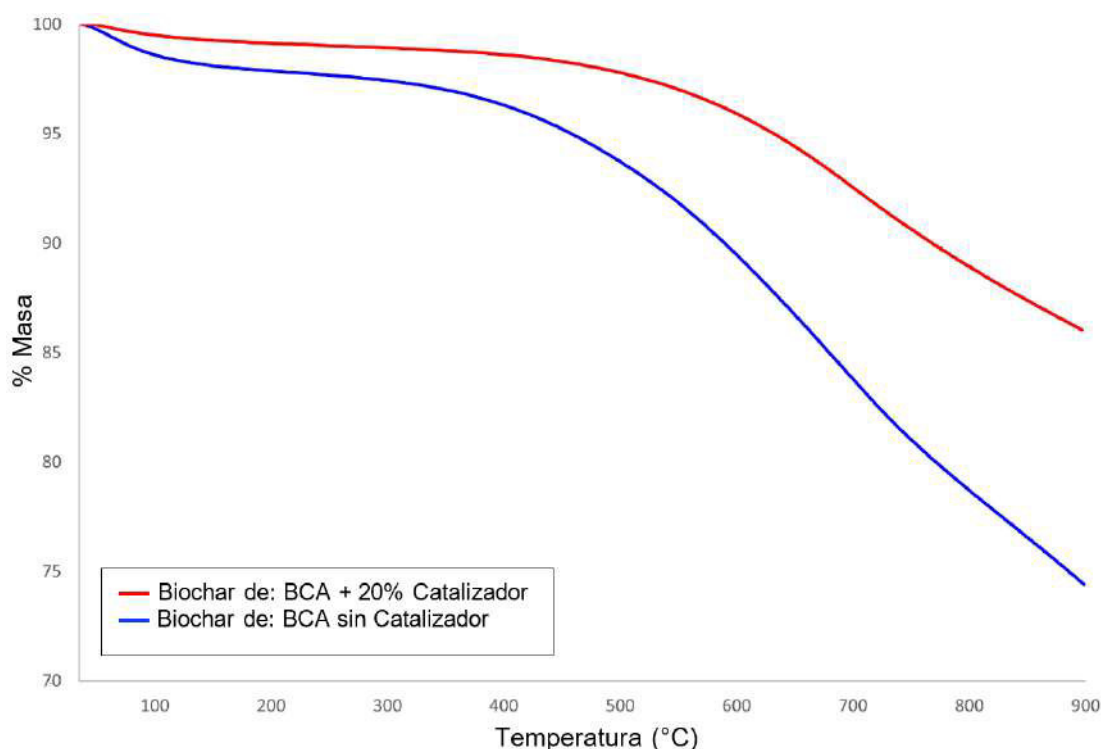


Figura 52 Curvas termogravimétricas del biochar obtenido en la pirólisis del BCA con y sin catalizador (velocidad calentamiento 20 °C/min, flujo N₂ 50 mL/min).

4.5.3.2 Biochar obtenido de la pirólisis de los RFV

Se muestran los resultados de los análisis de caracterización efectuados al biochar producido en la pirólisis no catalítica y catalítica de los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera. En ambos casos las muestras de RFV se pirolizaron a 600 °C —punto de máximo rendimiento de líquidos— y para la pirólisis catalítica se empleó 10 % de catalizador. En el Cuadro 38 se muestran los valores del análisis próximo y el poder calorífico superior.

Cuadro 38 Caracterización del biochar obtenido en la pirólisis catalítica y no catalítica de los RFV

Parámetro	Método	RFV	RFV + 10% ECAT
Análisis Próximo			
Humedad (% m/m)	ASTM D7582	8.87	2.17
Materia Volátil (% m/m)	ASTM D7582	16.92	11.07
Carbono Fijo (% m/m)	ASTM D7582	51.88	60.10
Ceniza (% m/m)	ASTM D7582	22.33	26.65
Poder Calorífico Superior (kJ/kg)	ASTM D240	23251.06	16797.71

Fuente. Elaboración propia

Los resultados mostrados para el Poder Calorífico Superior de, 23251.06 kJ/kg obtenido en la pirólisis no catalítica y 16797.71 kJ/kg de la pirólisis catalítica son parecidos a los publicados por (Ferreira et al., 2020) de 19270 kJ/kg, (Thangalazhy-Gopakumar et al., 2018) de 26060 kJ/kg y (Lee et al., 2017) de 26180. Respecto a la pirólisis catalítica no se han encontrado reportes de Poder Calorífico Superior del biochar obtenido en la pirólisis catalítica empleando Ecat como catalizador. Respecto al Análisis Próximo (Lee et al., 2017) y (Ferreira et al., 2020) reportan un contenido de Humedad de 1.03 % y 6.43 %, Materia Volátil de 27.46 % y 26.78 %, Carbono Fijo de 53.78 % y 57.22 % y el contenido de Ceniza de 17.73 % y 12.07 %, dependiendo de la clase de RFV pirolizado, de las condiciones operativas de la pirólisis y de la configuración de reactor empleada estos resultados pueden variar, en esta investigación los valores mostrados en el Cuadro 39 son

similares en el caso de la Humedad y Carbono Fijo, pero en el caso de la Materia Volátil los valores obtenidos son menores y el contenido de Ceniza es más alto esto probablemente debido a las condiciones operativas de la pirólisis.

En la Figura 53 se presentan los espectros infrarrojos del biochar del RFV obtenido con y sin catalizador. En la región de 2800 a 3000 cm^{-1} se aprecia la vibración de tensión de los grupos C-H que señala la presencia de alcanos, en la banda de 1700 a 1800 cm^{-1} se tiene la vibración de tensión del grupo C=O que indican la presencia de aldehídos y cetonas, la banda de 1350 a 1450 cm^{-1} señala la presencia alcanos; en la banda de 900 a 1150 cm^{-1} C-O indica que hay grupos fenólicos y alcohólicos; en la banda de 800 a 900 cm^{-1} indica la presencia de compuestos aromáticos; en la zona entre 650 a 750 cm^{-1} se registra la existencia de alquenos (=C-H). (Lee et al., 2017) y (Ferreira et al., 2020) reportan resultados semejantes a los de esta investigación.

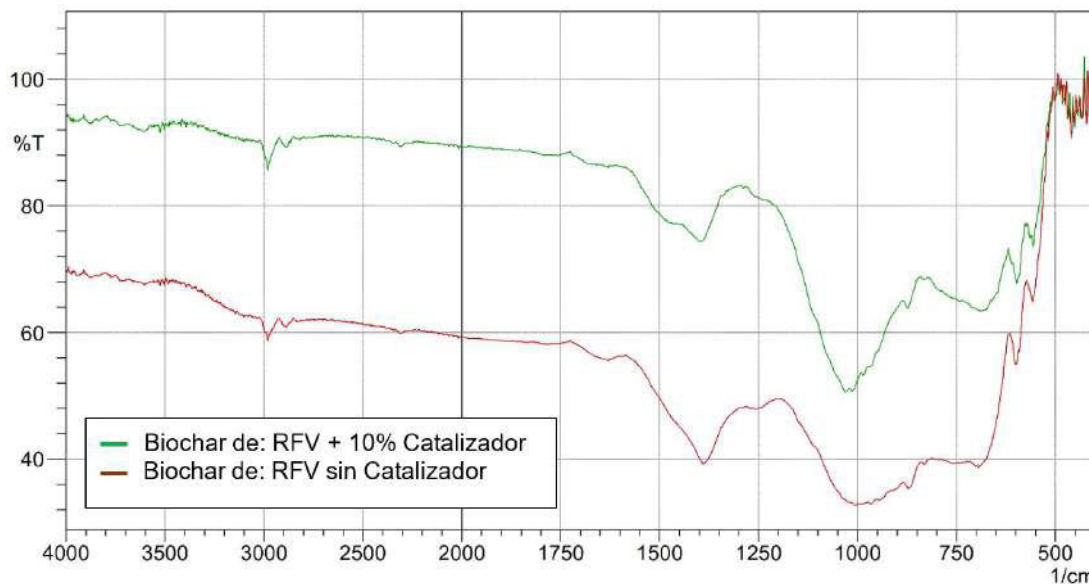


Figura 53 Espectros infrarrojo del biochar obtenido en la pirólisis del RFV con y sin catalizador.

La Figura 54 muestra las curvas termogravimétricas del biochar obtenido en la pirólisis catalítica y no catalítica de los RFV, hasta los 100 °C se produce la evaporación del agua que está contenida en los poros del biochar la que varía entre 2 a 3 %; entre los 100 a 500 °C se produce una pérdida gradual de masa comprendida entre 3 a 6 %, esto indica la descomposición de los compuestos carbonosos y finalmente en la región entre los 400 a 900 °C se produce la mayor pérdida de masa del biochar, 26% y 30% para el biochar producto de la pirólisis catalítica y no catalítica respectivamente.

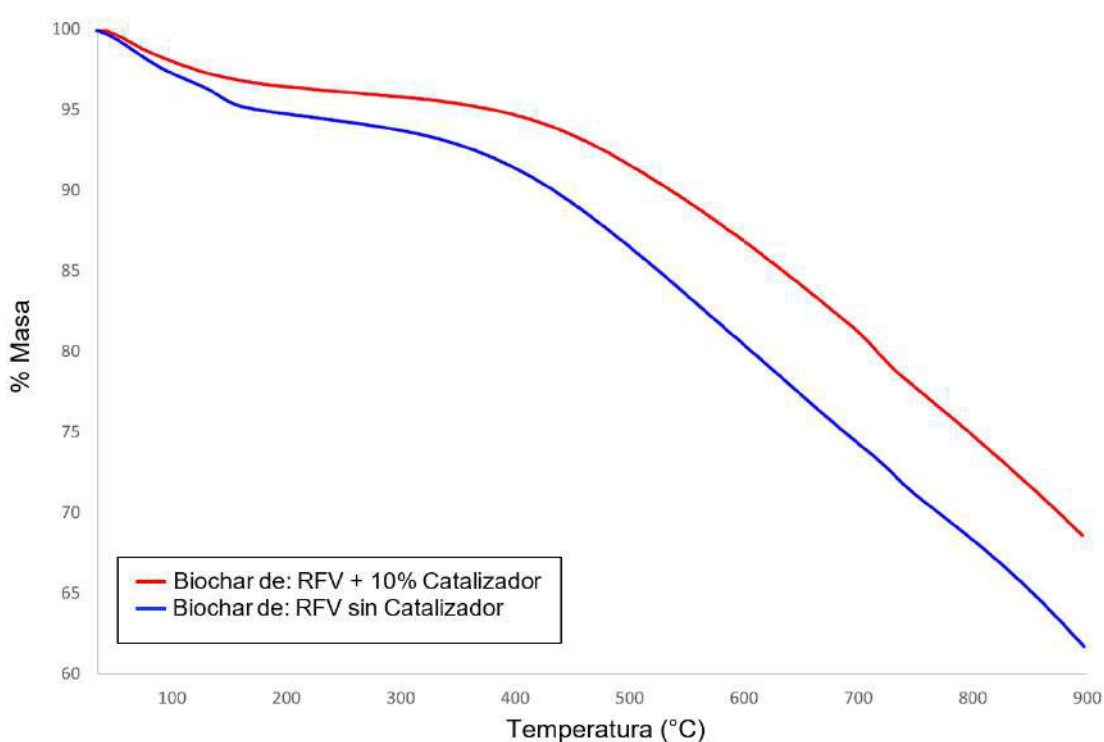


Figura 54 Curvas termogravimétricas del biochar obtenido en la pirólisis del RFV con y sin catalizador (velocidad calentamiento 20 °C/min, flujo N₂ 50 mL/min).

CONCLUSIONES

5.1 Conclusión general

Con el objetivo de determinar la influencia de la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar (BCA) y los racimos de frutos vacíos de la palma africana (RFV) en la calidad del biopetróleo, se efectuó un estudio para evaluar el efecto del tamaño de partícula, tipo de catalizador, presión de operación, temperatura y relación catalizador/biomasa en los rendimientos de biopetróleo. Los resultados indican que el mayor rendimiento de biopetróleo (55.83 %) se obtiene a 400 °C y una relación E_{cat}/BCA del 20 % para la pirólisis catalítica del BCA, para la pirólisis catalítica de los RFV, el mayor rendimiento de biopetróleo (52.97 %) se obtiene a 600 °C y una relación E_{cat}/RFV del 10 %. Del análisis estadístico (regresión múltiple) se establece que la relación $E_{cat}/Biomasa$ y la temperatura de pirólisis son los factores que más influyen en los rendimientos de biopetróleo considerando un tamaño de partícula menor a 1 mm y una presión de operación de 50.529 kPa abs. Se procedió a evaluar la calidad del biopetróleo obtenido en los puntos de mayor rendimiento, utilizando análisis fisicoquímicos (contenido de agua, poder calorífico superior, viscosidad y densidad), análisis FTIR y análisis GC-MS. A pesar de la mejora en las propiedades del biopetróleo obtenido mediante pirólisis catalítica, no cumple con las especificaciones de un combustible comercial debido a su alto contenido de agua. El análisis GC-MS de la fase orgánica del biopetróleo indica un alto contenido de fenoles (36.75 % y 51.89 %), cetonas (23.65 % y 20.58 %) y compuestos aromáticos (5.94 % y 6.39 %) para el biopetróleo del BCA y RFV, respectivamente. Estos resultados indican que los productos obtenidos están más orientados hacia compuestos químicos de alto valor comercial que hacia combustibles.

5.2 Sobre el efecto del tamaño de la partícula de la biomasa

Se ha establecido que la producción de biopetróleo aumenta a medida que el tamaño de partícula de la biomasa pirolizada disminuye, independientemente del tipo de biomasa utilizado. En este estudio, se llevó a cabo la pirólisis del bagazo de caña de azúcar (BCA) y los racimos de frutos vacíos de palma africana (RFV) mediante termogravimetría, y se determinó que el tamaño óptimo de partícula es de 850 μm . Cabe destacar que, si el tamaño de partícula es menor a 2 mm, los rendimientos de líquidos son prácticamente los mismos. Estos resultados nos llevaron a realizar los experimentos de pirólisis a macroescala utilizando biomasa de BCA y RFV con un tamaño de partícula mayor a 850 μm y menor a 1000 μm .

5.3 Sobre el tipo de catalizador en la pirólisis catalítica

En esta investigación se ha analizado el efecto del tipo de catalizador en la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de la palma africana, así como en la calidad del biopetróleo resultante. Para tal fin, se realizó un análisis cinético empleando cinco tipos de catalizadores zeolíticos (Catalizador de equilibrio de FCC; ZSM-5 en pélet; ZSM-5 pélet esférico; Zeolita Y; ZSM-5 en polvo) y se utilizaron los métodos isoconversionales de Ozawa-Flynn-Wall (integral) y Friedman (diferencial) para calcular la energía de activación en la pirólisis de cada tipo de biomasa evaluada con cada catalizador. Se estableció como criterio para seleccionar el catalizador a emplear en la pirólisis a macroescala aquel que presentara la menor energía de activación. Los resultados obtenidos indican que el catalizador de equilibrio de FCC exhibe la menor energía de activación, por lo que se ha seleccionado este catalizador para su uso en la pirólisis catalítica a macroescala.

5.4 Sobre la presión de operación de la pirólisis catalítica

Se determinó el grado de influencia de la presión de operación en la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar (BCA) y los racimos de frutos vacíos de la palma africana (RFV). En este estudio se evaluó el efecto de la presión de vacío en los rendimientos obtenidos en la pirólisis a macroescala de ambas biomásas. Para ello, se pirolizó el BCA y los RFV variando la presión entre 33.597 kPa abs. a 50.529 kPa abs., manteniendo una temperatura constante de 500 °C en el reactor y una velocidad de calentamiento de 7 °C/min. Los resultados indican que el rendimiento del biopetróleo se incrementa de manera proporcional a medida que se reduce la presión absoluta durante el proceso de pirólisis, independientemente del tipo de biomasa utilizada, pero los rendimientos no aumentan significativamente.

5.5 Sobre el efecto de la temperatura y la relación catalizador/biomasa

Con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura y la relación catalizador/biomasa en la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar (BCA) y los racimos de frutos vacíos de palma africana (RFV), se aplicó un diseño factorial total de dos factores (relación catalizador/biomasa, temperatura) con tres niveles para cada factor, donde se buscó maximizar el rendimiento de productos líquidos. El análisis de los resultados obtenidos indica que, para el caso de la pirólisis catalítica del BCA, el mayor rendimiento de biopetróleo (55.83 %) se obtiene a 400 °C y 20 % de relación E_{cat}/BCA . Para la pirólisis catalítica de los RFV, el mayor rendimiento de biopetróleo (52.97 %) se obtiene a 600 °C y 10 % de relación E_{cat}/RFV . El análisis estadístico indica que el factor que tiene mayor influencia en la pirólisis catalítica del BCA y los RFV es la relación catalizador/biomasa, seguida por la temperatura. El análisis de la materia prima indica que estos factores se ven afectados por el tipo de biomasa pirolizada. Cuando la biomasa es BCA, una mayor relación catalizador/biomasa (20 %) permite trabajar a temperaturas

menores (400 °C), lo cual probablemente se debe a que su índice de reactividad (5.81) es mayor que el del RFV (4.11). En el caso de los RFV, el contenido de lignina de 27.75 % y un contenido de materia volátil del 72.43 % los hacen más refractarios al tratamiento catalítico. Por ello, se obtiene el mayor rendimiento de biopetróleo a una temperatura de 600 °C y con una relación catalizador/biomasa del 10 %.

RECOMENDACIONES

6.1 Sobre el proceso experimental

Se sugiere llevar a cabo un estudio sobre la pirólisis catalítica del bagazo de caña de azúcar (BCA) y los racimos de frutos vacíos de palma africana (RFV) en un reactor de lecho fluidizado. Este estudio debe enfocarse en investigar el efecto del catalizador de craqueo catalítico con y sin pretratamiento.

6.2 Sobre los productos obtenidos

Se recomienda llevar a cabo estudios del biochar para su utilización en aplicaciones energéticas, así como en el desarrollo de carbón activado, soportes catalíticos y catalizadores para procesos pirolíticos. Además, se sugiere realizar investigaciones sobre el gas producido en la pirólisis catalítica con el fin de identificar posibles usos energéticos.

6.3 Sobre el catalizador

Se recomienda llevar a cabo investigaciones sobre catalizadores específicamente formulados para la pirólisis catalítica de la biomasa. Considerando los resultados obtenidos y con el objetivo de obtener biopetróleo se requieren catalizadores que orienten a la formación de hidrocarburos lineales y minimicen la formación de agua y eviten la formación de emulsiones agua-orgánicos para separar fácilmente el agua en etapas posteriores.

6.4 Sobre la obtención de moléculas de alto valor agregado

Se recomienda evaluar la posibilidad de obtener moléculas de alto valor agregado (fenoles, cetonas, etc.) en vista de los resultados obtenidos. Con el objetivo de investigar la posibilidad de generar biorefinerías para la obtención de productos químicos a partir de la pirólisis catalítica de la biomasa residual de la agroindustria lo que daría valor económico al residuo y crearía un nuevo circuito comercial, desarrollaría tecnología local y reduciría el impacto ambiental de los residuos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Salem, S. M., Constantinou, A., Leeke, G. A., Hafeez, S., Safdar, T., Karam, H. J., Al-Qassimi, M., Al-Dhafeeri, A. T., Manos, G., & Arena, U. (2019). A review of the valorization and management of industrial spent catalyst waste in the context of sustainable practice: The case of the State of Kuwait in parallel to European industry. *Waste Management and Research*, 37(11), 1127–1141.
<https://doi.org/10.1177/0734242X19876689>
- Al-Zubaidi, I., & Yang, C. (2020). Waste Management of Spent Petroleum Refinery Catalyst. *European Journal of Engineering Research and Science*, 5(8), 938–947. <https://doi.org/10.24018/ejers.2020.5.8.1929>
- Alonso-Fariñas, B., Rodríguez-Galán, M., Arenas, C., Arroyo Torralvo, F., & Leiva, C. (2020). Sustainable management of spent fluid catalytic cracking catalyst from a circular economy approach. *Waste Management*, 110, 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.046>
- Arenas, E., Arteaga, J., López, D., Sanchez, C., & Zapata Benabithé, Z. (2012). Obtención de biocombustibles producto de la pirolisis rápida de residuos de palma africana (*elaeis guineensis jacq.*). *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial: BSAA*, 10(2), 144–151.
- Arita, S., Nazarudin, N., Rahmiyati, L., Komariah, L. N., & Alfernando, O. (2020). Pyrolysis of empty fruit bunches to bio-oil using combination of ZSM-5 and spent FCC catalysts. *AIP Conference Proceedings*, 2242(June). <https://doi.org/10.1063/5.0007866>
- Asadieraghi, M., & Daud, W. M. A. W. (2015). In-depth investigation on thermochemical characteristics of palm oil biomasses as potential biofuel sources. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 379–391.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.08.017>
- Asadieraghi, M., & Wan Daud, W. M. A. (2015). In-situ catalytic upgrading of

- biomass pyrolysis vapor: Using a cascade system of various catalysts in a multi-zone fixed bed reactor. *Energy Conversion and Management*, 101, 151–163. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.05.008>
- ASTM. (1997). Standard Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. In *Astm* (Vol. 05, Issue 2002, p. 6).
- ASTM. (2010). *Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke* (pp. 1–14). <https://doi.org/10.1520/D5865-10A.2>
- ASTM. (2012). Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis. In *Astm* (pp. 1–9). <https://doi.org/10.1520/D7582>
- ASTM. (2013). D 1105 Standard Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood. In *Astm* (Vol. 96, Issue Reapproved, pp. 1–2). <https://doi.org/10.1520/D1105-96R13.4.2>
- ASTM. (2014). *Sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion* (pp. 1–6).
- Atienza-Martínez, M., Ábrego, J., Mastral, J. F., Ceamanos, J., & Gea, G. (2018). Energy and exergy analyses of sewage sludge thermochemical treatment. In *Energy* (Vol. 144). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.007>
- Atsonios, K., Panopoulos, K. D., Bridgwater, A. V., & Kakaras, E. (2015). Biomass fast pyrolysis energy balance of a 1kg/h test rig. *International Journal of Thermodynamics*, 18(4), 267–275. <https://doi.org/10.5541/ijot.5000147483>
- Ayeni, A., Adeeyo, O., Oresegun, O., & Oladimeji, T. (2015). Compositional analysis of lignocellulosic materials: Evaluation of an economically viable method suitable for woody and non-woody biomass. *American Journal of Engineering Research*, 4(4), 14–19. <https://doi.org/https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=56ace27964e9b21ed38b4567&assetKey=AS%3A323629718409216%401454170745211>
- Babu, B. V., & Chaurasia, A. S. (2003). Modeling for pyrolysis of solid particle: Kinetics and heat transfer effects. *Energy Conversion and Management*, 44(14), 2251–2275. <https://doi.org/10.1016/S0196->

8904(02)00252-2

- Bai, P., Etim, U. J., Yan, Z., Mintova, S., Zhang, Z., Zhong, Z., & Gao, X. (2019). Fluid catalytic cracking technology: current status and recent discoveries on catalyst contamination. In *Catalysis Reviews - Science and Engineering* (Vol. 61, Issue 3). Taylor & Francis.
<https://doi.org/10.1080/01614940.2018.1549011>
- Balasundram, V., Ibrahim, N., Kasmani, R. M., Isha, R., Abd Hamid, M. K., & Hasbullah, H. (2017). Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse using molybdenum modified HZSM-5 zeolite. *Energy Procedia*, 142, 793–800.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.128>
- Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., & Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 50(12), 3147–3157.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014>
- Basu, P. (2018). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. Practical Design and Theory* (Third Edit). Joe Hayton.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-374988-8.00003-9>
- Bertero, M., García, J. R., Falco, M., & Sedran, U. (2019). Equilibrium FCC catalysts to improve liquid products from biomass pyrolysis. *Renewable Energy*, 132(March), 11–18.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.086>
- Bhoi, P. R., Ouedraogo, A. S., Soloiu, V., & Quirino, R. (2020). Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 121(December 2019).
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109676>
- Boer, F. D., Valette, J., Commandré, J. M., Fournier, M., & Thévenon, M. F. (2020). Slow pyrolysis of sugarcane bagasse for the production of char and the potential of its by-product for wood protection. *Journal of Renewable Materials*, 9(1), 97–117.
<https://doi.org/10.32604/jrm.2021.013147>
- Bridgwater, A. V., & Peacocke, G. V. C. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(1), 1–73.
[https://doi.org/10.1016/s1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/s1364-0321(99)00007-6)

- Bulushev, D. A., & Ross, J. R. H. (2011). Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catalysis Today*, 171(1), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.005>
- Camargo, F. L. de. (2006). *Study of fast pyrolysis of sugarcane bagasse in a bubbling fluidized bed* [tese doutorado, Universidade Estadual de Campinas]. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/264132>
- Can, M. (2002). *Pyrolysis of Pine (Pinus Brutia Ten .) Chips : 1 . Effect of Pyrolysis Temperature and*. 347–355.
- Chan, Y. H., Dang, K. V., Yusup, S., Lim, M. T., Zain, A. M., & Uemura, Y. (2014). Studies on catalytic pyrolysis of empty fruit bunch (EFB) using Taguchi's L9 Orthogonal Array. *Journal of the Energy Institute*, 87(3), 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2014.03.008>
- Chang, S. H. (2014). An overview of empty fruit bunch from oil palm as feedstock for bio-oil production. *Biomass and Bioenergy*, 62, 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.01.002>
- Chaurasia, A. S., Babu, B. V., Kaur, A., & Thiruchitrambalam, V. (2005). Convective and Radiative Heat Transfer in Pyrolysis of a Biomass Particle. *Indian Chemical Engineer*, 47(January 2005), 75. https://www.academia.edu/16866753/Convective_and_radiative_heat_transfer_in_pyrolysis_of_a_biomass_particle
- Chen, X., Che, Q., Li, S., Liu, Z., Yang, H., Chen, Y., Wang, X., Shao, J., & Chen, H. (2019). Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. *Fuel Processing Technology*, 196(August). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106180>
- Chester, A. W., & Derouane, E. G. (2010). Zeolite characterization and catalysis: A tutorial. In *Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9678-5>
- Choi, S. J., Park, S. H., Jeon, J. K., Lee, I. G., Ryu, C., Suh, D. J., & Park, Y. K. (2013). Catalytic conversion of particle board over microporous catalysts. *Renewable Energy*, 54, 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.08.050>
- Corma, A., Huber, G. W., Sauvanaud, L., & O'Connor, P. (2007). Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC)

- reaction pathways and role of catalyst. *Journal of Catalysis*, 247(2), 307–327. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.01.023>
- Daugaard, D. E., & Brown, R. C. (2003). Enthalpy for pyrolysis for several types of biomass. *Energy and Fuels*, 17(4), 934–939. <https://doi.org/10.1021/ef020260x>
- Demirbas, A. (2003). Fuel conversional aspects of palm oil and sunflower oil. *Energy Sources*, 25(5), 457–466. <https://doi.org/10.1080/00908310303450>
- Demirbas, A. (2009a). Biomass Feedstocks. In *Biofuels. Securing the Planet's Future Energy Needs* (p. 336). Springer-Verlag London. <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-011-1>
- Demirbas, A. (2009b). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14–34. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>
- Demirbas, A. (2009c). Pyrolysis mechanisms of biomass materials. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 31(13), 1186–1193. <https://doi.org/10.1080/15567030801952268>
- Demirbas, A. (2009d). Thermochemical Conversion Processes. In *Biofuels. Securing the Planet's Future Energy Needs* (p. 336). Springer-Verlag London. <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-011-1>
- Demirbas, A. (2010a). Biomass Fractionation and Valorization. In *Biorefineries. For Biomass Upgrading Facilities* (p. 243). Springer-Verlag London. <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-721-9>
- Demirbas, A. (2010b). Fuels from Biomass. In *Biorefineries For Biomass Upgrading Facilities* (Vol. 26, pp. 33–73). <https://doi.org/10.18280/ti-ijes.630112>
- Demirbas, A., & Arin, G. (2002). An Overview of Biomass Pyrolysis. *Energy Sources*, 24, 471–482. <https://doi.org/10.1080/00908310252889979>
- Demirbas, M. F., & Balat, M. (2007). Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals: A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 66(October), 797–804. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/1319>
- Deris, R. R. R., Sulaiman, M. R., Darus, F. M., Mahmud, M. S., & Bakar, N. A. (2006). Pyrolysis of Oil Palm Trunk (OPT). *Symposium A Quarterly Journal In Modern Foreign Literatures*, December, 245–250.

- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129, 695–716.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
- Dickerson, T., & Soria, J. (2013). Catalytic fast pyrolysis: A review. *Energies*, 6(1), 514–538. <https://doi.org/10.3390/en6010514>
- Doyle, C. D. (1961). Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. *Journal of Applied Polymer Science*, 5(15), 285–292.
<https://doi.org/doi.org/10.1002/app.1961.070051506>
- Eaton, J. W. (2023). *GNU Octave*. <https://octave.org/about>
- EPA. (2007). Biomass Conversion : Emerging Technologies. In *EPA/600/R-07/144* (Issue December). www.epa.gov/sustainability
- Ferreira, M. F. P., Oliveira, B. F. H., Pinheiro, W. B. S., Correa, N. F., França, L. F., & Ribeiro, N. F. P. (2020). Generation of biofuels by slow pyrolysis of palm empty fruit bunches: Optimization of process variables and characterization of physical-chemical products. *Biomass and Bioenergy*, 140(June), 105707. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105707>
- Flynn, J. H., & Wall, L. A. (1966). A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Polymer Letters*, 4, 323–328. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>
- Friedman, H. L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 6(1), 183–195.
<https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
- Furimsky, E. (1996). Spent refinery catalysts: Environment, safety and utilization. *Catalysis Today*, 30(4), 223–286.
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(96\)00094-6](https://doi.org/10.1016/0920-5861(96)00094-6)
- Garba, M. U., Musa, U., Olugbenga, A. G., Mohammad, Y. S., Yahaya, M., & Ibrahim, A. A. (2018). Catalytic upgrading of bio-oil from bagasse: Thermogravimetric analysis and fixed bed pyrolysis. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 7(4), 776–781.
<https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2018.11.004>
- García de Lomas Gómez, M. (2015). *Viabilidad Científica, Técnica y Medioambiental del Catalizador Gastado de Craqueo Catalítico (FCC) como Material Puzolánico*. Universidad Autónoma de Madrid.

- García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*, 103(1), 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.004>
- Gómez, A., Klose, W., & Rincón, S. (2008). *Pirólisis de Biomasa Cuesco de palma de aceite*. <http://www.uni-kassel.de/upress/online/frei/978-3-89958-457-8.volltext.frei.pdf>
- Guedes, R. E., Luna, A. S., & Torres, A. R. (2018). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 134–149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019>
- Guilhaume, N., Schuurman, Y., & Geantet, C. (2021). The role of catalysis in the valorization of woody biomass fast pyrolysis liquids: Overview and contribution of IRCELYON. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.030>
- Gupta, R. B., & Demirbas, A. (2010). *Gasoline, Diesel, and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants* (First). Cambridge University Press.
- Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, A., Sluiter, J., & Templeton, D. (2008). *Preparation of Samples for Compositional Analysis: Laboratory Analytical Procedure (LAP)* (Issue August). <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42620.pdf>
- Helfgott, S. (2016). *El cultivo de la caña de azúcar en la costa peruana* (2da Edición). Universidad Nacional Agraria La Molina.
- IEA. (2020). *Key energy statistics*. <https://www.iea.org/world#overview>
- INEI. (2018). *Compendio estadístico del Perú*. https://www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/publicaciones_digitales/Est/Lib1635/cap13/cap13.pdf
- INSPECTRA S A. (2009). *Plan de Manejo Ambiental. Proyecto RLP 10 “Modificaciones en Unidades de UDP I/ UDV I - Refinería La Pampilla*. <http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGGAE/ARCHIVOS/estudios/EIAS-hidrocarburos/PMA/PMA-REPSOL-Modificaciones-en-Unidades-UDP-I-UDV-I.pdf>
- Isahak, W. N. R. W., Hisham, M. W. M., Yarmo, M. A., & Yun Hin, T. Y. (2012). A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5910–

5923. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>
- Jayaraman, K., Gokalp, I., Petrus, S., Belandria, V., & Bostyn, S. (2018). Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gasification using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 132(February 2017), 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.02.003>
- Kabir Ahmad, S. F., Md Ali, U. F., Md Isa, K., & Gopinath, S. C. B. (2022). Study on characterization of bio-oil derived from sugarcane bagasse (*Saccharum barberi*) for application as biofuel. *Clean Energy*, 6(2), 1062–1069. <https://doi.org/10.1093/ce/zkac012>
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (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>
- Kantarelis, E., & Zabaniotou, A. (2009). Valorization of cotton stalks by fast pyrolysis and fixed bed air gasification for syngas production as precursor of second generation biofuels and sustainable agriculture. In *Bioresource Technology* (Vol. 100, Issue 2, pp. 942–947). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.061>
- Klass, D. L. (1998). *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals* (Elsevier (ed.); Issue 2). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410950-6.X5000-4>
- Koçkar, Ö. M., Onay, Ö., Pütün, A. E., & Pütün, E. (2000). Fixed-bed pyrolysis of hazelnut shell: a study on mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil. *Energy Sources*, 22(10), 913–924. <https://doi.org/10.1037//1082-989X.5.2>
- Law, K. N., Daud, W. R. W., & Ghazali, A. (2007). Morphological and chemical nature of fiber strands of oil palm empty-fruit-bunch (OPEFB). *BioResources*, 2(3), 351–362.
- Lee, X. J., Lee, L. Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Ng, H. K. (2017). Biochar potential evaluation of palm oil wastes through slow pyrolysis: Thermochemical characterization and pyrolytic kinetic studies. *Bioresource Technology*, 236, 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.105>

- Luangkiattikhun, P., Tangsathitkulchai, C., & Tangsathitkulchai, M. (2008). Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes. *Bioresource Technology*, 99(5), 986–997.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.001>
- Ma, Z., Chen, D., Gu, J., Bao, B., & Zhang, Q. (2015). Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods. *Energy Conversion and Management*, 89, 251–259.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.074>
- Macfarlane, C., Warren, C. R., White, D. A., & Adams, M. A. (1999). A rapid and simple method for processing wood to crude cellulose for analysis of stable carbon isotopes in tree rings. *Tree Physiology*, 19(12), 831–835.
<https://doi.org/10.1093/treephys/19.12.831>
- Mante, O. D., & Agblevor, F. A. (2011). Catalytic conversion of biomass to bio-syn crude oil. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1(4), 203–215.
<https://doi.org/10.1007/s13399-011-0020-4>
- Mante, O. D., Agblevor, F. A., & McClung, R. (2013). A study on catalytic pyrolysis of biomass with Y-zeolite based FCC catalyst using response surface methodology. *Fuel*, 108, 451–464.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.027>
- Mendes, F. L., Ximenes, V. L., de Almeida, M. B. B., Azevedo, D. A., Tessarolo, N. S., & de Rezende Pinho, A. (2016). Catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse and pinewood in a pilot scale unit. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 395–404.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.001>
- MIDAGRI. (2020). *Serie de Estadísticas de Producción Agrícola*. Serie de Estadísticas de Producción Agrícola (SEPA).
http://frenteweb.minagri.gob.pe/sisca/?mod=consulta_cult
- MINEM. (2017). Balance Nacional de Energía 2017 - Perú. In *Ministerio de Energía y Minas*.
http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGEE/eficiencia_energetica/publicaciones/BNE_2017.pdf
- Miranda, N. T., Motta, I. L., Filho, R. M., & Maciel, M. R. W. (2021). Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and

- products properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149(June), 111394. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111394>
- Misson, M., Haron, R., Kamaroddin, M. F. A., & Amin, N. A. S. (2009). Pretreatment of empty palm fruit bunch for production of chemicals via catalytic pyrolysis. *Bioresource Technology*, 100(11), 2867–2873. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.060>
- Mohammed, M. A. A., Salmiaton, A., Wan Azlina, W. A. K. G., & Mohamad Amran, M. S. (2012). Gasification of oil palm empty fruit bunches: A characterization and kinetic study. *Bioresource Technology*, 110, 628–636. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.056>
- Montoya, J. I., Valdés, C., Chejne, F., Gómez, C. A., Blanco, A., Marrugo, G., Osorio, J., Castillo, E., Aristóbulo, J., & Acero, J. (2015). Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 379–387. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.007>
- Montoya, Jorge Iván, Chejne, F., Castillo, E., Acero, J., Gomez, C., Sarmiento, J., Valdes, C., Garzon, L., Osorio, J., Tirado, D., Blanco, A., Moreno, N., Marrugo, G., & Ospina, Y. (2014). Pirólisis rápida de biomasa. In *Pirólisis rápida de biomasa* (1era ed., Issue December). Universidad Nacional de Colombia, Ecopetrol.
- Naqvi, S. R., Uemura, Y., Osman, N., & Yusup, S. (2015). Kinetic study of the catalytic pyrolysis of paddy husk by use of thermogravimetric data and the Coats-Redfern model. *Research on Chemical Intermediates*, 41(12), 9743–9755. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-1962-0>
- New Climate Institute - Ecofys. (2015). *NAMA proposal for sustainable energy production from biomass waste in Peru* (Issue November). http://www.mitigationmomentum.org/downloads/NAMA-proposal-for-sustainable-energy-production-from-biomass-waste-in-Peru_November2015.pdf
- Nyakuma, B. B., Ahmad, A., Johari, A., & Abdullah, T. A. T. (2016). Thermogravimetric and kinetic analyses of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) Pellets using the distributed activation energy model. *Journal of Physical Science*, 27(3), 67–83. <https://doi.org/10.21315/jps2016.27.3.5>

- Nyakuma, B. B., Ahmad, A., Johari, A., Amran, T., Abdullah, T., Oladokun, O., Bello, A., Alkali, H., & Ahmed, S. I. (2015). PrePrints. *PeerJ PrePrints*, 3(e1150v1), 1–8.
<https://doi.org/dx.doi.org/10.7287/peerj.preprints.1150v1>
- Nyakuma, B. B., Wong, S., & Oladokun, O. (2019). Non-oxidative thermal decomposition of oil palm empty fruit bunch pellets: fuel characterisation, thermogravimetric, kinetic, and thermodynamic analyses. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00568-1>
- Oasmaa, A., & Peacocke, C. (2001). A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids. In *VTT Publications* (Issue 450).
<https://publications.vtt.fi/pdf/publications/2001/P450.pdf>
- ONU. (2010). *Desarrollo sostenible*.
<https://www.un.org/es/ga/president/65/issues/sustdev.shtml>
- ORPIC. (2013). Solutions for re-use of spent catalyst from RFCC. *The 21st Joint GCC-Japan Environment Symposium*, 11.
<https://www.jccp.or.jp/international/conference/docs/f6orpic-mr-rumhi-solutions-for-re-use-of-spent-catalyst-fr.pdf>
- Ouensanga, A. (1989). Variation of Fiber Composition in Sugar Cane Stalks. *Journal of the Society of Wood Science and Technology*, 21(2), 105–111. <https://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/view/124>
- Ounas, A., Aboulkas, A., El harfi, K., Bacaoui, A., & Yaacoubi, A. (2011). Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresource Technology*, 102(24), 11234–11238. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.010>
- Ozawa, T. (1965). A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38(11), 1881–1886.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
- Ozbay, N., Pütün, A. E., & Pütün, E. (2006). Bio-oil production from rapid pyrolysis of cottonseed cake: Product yields and compositions. *International Journal of Energy Research*, 30(7), 501–510.
<https://doi.org/10.1002/er.1165>
- Pandey, A. (2009). *Handbook of plant-based biofuels*. CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9780789038746>

- Park, H. J., Heo, H. S., Jeon, J. K., Kim, J., Ryoo, R., Jeong, K. E., & Park, Y. K. (2010). Highly valuable chemicals production from catalytic upgrading of radiata pine sawdust-derived pyrolytic vapors over mesoporous MFI zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3–4), 365–373.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.015>
- Park, S. H., Joo, S. H., Lee, H. W., Jung, S.-C., Park, Y.-K., Choi, S. J., & Jeon, J.-K. (2013). Catalytic conversion of *Laminaria japonica* over microporous zeolites. *Energy*, 66, 2–6.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.023>
- Paula, L. E. de R. e, Trugilho, P. F., Napoli, A., & Bianchi, M. L. (2011). Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. *CERNE*, 17(2), 237–246.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0104-77602011000200012>
- Penedo Medina, M., Sánchez Del Campo, A., & Falcón Hernández, J. (2008). Pirólisis de bagazo de caña a escala de laboratorio. Parte I: Influencia de condiciones de operación en el rendimiento de productos. *Tecnología Química*, XXVIII(2), 61–70.
<https://www.redalyc.org/pdf/4455/445543756008.pdf>
- Prabir, B. (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis - Practical Design and Theory. In *Biomass Gasification and Pyrolysis*.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00002-7>
- Prado, M., Hernández, J., Becerra, B., Palacios, H., Vargas, J. de J., & Rentería, M. (2012). Caracterización de hojas de mazorca de maíz y de bagazo de caña para la elaboración de una pulpa celulósica mixta. *Madera y Bosques*, 18(3), 37–51.
http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-04712012000300004
- Pretell, V. (2013). *Pirólisis rápida de biomasa de palma africana y caña de azúcar para la obtención de bio-petróleo* [Tesis Maestría, Universidad Nacional de Ingeniería-Perú].
<http://cybertesis.uni.edu.pe/handle/uni/2042>
- Pretell, V., Arroyo, J., & Ramos, W. (2021). Remediación De Suelos Amazónicos Altamente Contaminados Con Hidrocarburos Intemperizados, Aplicando El Proceso De Pirólisis Al Vacío. *19th*

LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: "Prospective and Trends in Technology and Skills for Sustainable Social Development" "Leveraging Emerging Technologies to Construct the Future", Buenos Aires -Argentina, 1–8.

<https://doi.org/10.18687/laccei2021.1.1.71>

Pretell, V., & Erazo, R. (2020). Catalytic pyrolysis of the Empty Fruit Bunches of the Oil Palm and the Sugarcane Bagasse : Non-Isothermal Thermogravimetric Kinetic Analysis. In LACCEI (Ed.), *18th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: "Engineering, Integration, and Alliances for a Sustainable Development" "Hemispheric Cooperation for Competitiveness and Prosperity on a Knowledge-Based Economy"* (Issue July, pp. 27–31).

<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.69>

Pretell, V., & Erazo, R. (2019). Evaluation of the physicochemical and thermogravimetric properties of three Peruvian biomasses for their energetic use. *Proceedings of the LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education and Technology, 2019-July*, 9.

<https://doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.282>

Prins, W. (2009). *Biomass fast pyrolysis, biorefinery opportunities and catalysis* (pp. 1–25). Universiteit Gent.

Qiu, B., Yang, C., Shao, Q., Liu, Y., & Chu, H. (2022). Recent advances on industrial solid waste catalysts for improving the quality of bio-oil from biomass catalytic cracking: A review. *Fuel*, 315(January).

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123218>

Rabiu, S. D., Auta, M., & Kovo, A. S. (2018). An upgraded bio-oil produced from sugarcane bagasse via the use of HZSM-5 zeolite catalyst.

Egyptian Journal of Petroleum, 27(4), 589–594.

<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.09.001>

Rafael Campos, L. G. (2011). *Propuesta Metodológica para Determinar Indicadores Ambientales que Permitan Evaluar el Desempeño Ambiental en Petroperú S.A. Operaciones Talara para el Período 2008 al 2010* [Universidad Nacional del Callao].

<http://repositorio.unac.edu.pe/handle/UNAC/3975>

Rahman, M. M., Liu, R., & Cai, J. (2018). Catalytic fast pyrolysis of biomass

over zeolites for high quality bio-oil – A review. *Fuel Processing Technology*, 180(June), 32–46.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.002>

Raja, S. A., Kennedy, Z. R., Pillai, B. C., & Lee, C. L. R. (2010). Flash pyrolysis of jatropha oil cake in electrically heated fluidized bed reactor. In *Energy* (Vol. 35, Issue 7, pp. 2819–2823).

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.03.011>

Ramos, W., Pretell, V., & Lujan, C. (2019, July 24). Pirólisis Catalítica de Residuos de Polipropileno para la Obtención de Combustibles Líquidos. *Proceedings of the 17th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: “Industry, Innovation, and Infrastructure for Sustainable Cities and Communities.”*

<https://doi.org/10.18687/laccei2019.1.1.302>

Reed, T. B., & Gaur, S. (1997). The High Heat of Fast Pyrolysis for Large Particles. In A. V. Bridgwater & D. G. B. Boocock (Eds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion* (pp. 97–103). Springer Science & Business Media, B. V. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_7

Reid, J. D., & Lynch, D. F. J. (1937). Cellulose Analysis. A Comparison of Three Principal Methods. *Industrial and Engineering Chemistry*, 9(12), 570–573. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ac50116a010>

Ro, D., Kim, Y. M., Lee, I. G., Jae, J., Jung, S. C., Kim, S. C., & Park, Y. K. (2018). Bench scale catalytic fast pyrolysis of empty fruit bunches over low cost catalysts and HZSM-5 using a fixed bed reactor. *Journal of Cleaner Production*, 176, 298–303.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.075>

Rocha, J. D., Gómez, E. O., Pérez, J. M. M., Cortez, L. A. B., Seye, O., & González, L. E. B. (2002). The Demonstration Fast Pyrolysis Plant To Biomass Conversion in Brazil. *Proceedings of World Renewable Energy Congress VII (WRC 2002)*, 55(19), 2–6.

Romero Uscanga, E., Montero Alpírez, G., Toscano Palomar, L., Pérez Pelayo, L., Torres Ramos, R., & Beleno Cabarcas, M. T. (2014). Determinación de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica; celulosa, hemicelulosa y lignina de la paja de trigo para su posterior pretratamiento biológico. *XVII Congreso Internacional En*

- Ciencias Agrícolas*, October 2015, 114–118.
<https://www.researchgate.net/publication/282365664>
- Sadeghbeigi, R. (2012). *Fluid Catalytic Craking Handbook*.
<https://doi.org/10.1016/C2010-0-67291-9>
- Sanna, A., Li, S., Linforth, R., Smart, K. A., & Andrésen, J. M. (2011). Bio-oil and bio-char from low temperature pyrolysis of spent grains using activated alumina. *Bioresource Technology*, 102(22), 10695–10703.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.092>
- Silva, J. C. G. da. (2017). *Estudo dos Parâmetros Cinéticos da Pirólise do Bagaço de Cana de Açúcar* [Universidade Federal da Paraíba].
<https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/12765>
- Sjöholm, E., Aldaeus, F., Nordström, Y., & Reimann, A. (2011). *COST Action FP0901 Round Robins of lignin samples* (Issue December).
http://web.abo.fi/fak/tkf/spk/costfp0901/IR108_COSTFP0901_RR_1Lignincontent.pdf
- Southon, J. R., & Magana, A. L. (2010). A comparison of cellulose extraction and ABA pretreatment methods from AMS 14C dating of ancient wood. *Proceedings of the 20th International Radiocarbon Conference*, 52(2), 1371–1379. <https://doi.org/10.1017/S0033822200046452>
- Strubinger, A., Morales, F., & Aponte, K. (2014). Environmental risk and use of FCC spent catalyst in mortars mixtures. *Revista de La Facultad de Ingenieria U.C.V.*, 29(4), 93–106.
http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0798-40652014000400009&lng=en&nrm=iso&tlng=en
- Suárez, D., Coral, K., & Gallegos, W. (2017). Estratégias de gestão ambiental para el manejo y disposición final del catalizador gastado de la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) generado en una refinería estatal de Ecuador. *INNOVA Research Journal*, 2(5), 28–44.
<https://doi.org/10.33890/innova.v2.n5.2017.163>
- Surahmanto, F., Saptoadi, H., Sulisty, H., & Rohmat, T. A. (2020). Investigation of the slow pyrolysis kinetics of oil palm solid waste by the distributed activation energy model. *Biofuels*, 11(6), 663–670.
<https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1387750>
- Syamsiro, M., Saptoadi, H., Tambunan, B. H., & Pambudi, N. A. (2012). A

- preliminary study on use of cocoa pod husk as a renewable source of energy in Indonesia. *Energy for Sustainable Development*, 16(1), 74–77. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2011.10.005>
- Tan, S., Zhang, Z., Sun, J., & Wang, Q. (2013). Recent progress of catalytic pyrolysis of biomass by HZSM-5. In *Chinese Journal of Catalysis* (Vol. 34, Issue 4, pp. 641–650). [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(12\)60531-2](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(12)60531-2)
- Teixeira Cardoso, A. R., Conrado, N. M., Krause, M. C., Bjerk, T. R., Krause, L. C., & Caramão, E. B. (2019). Chemical characterization of the bio-oil obtained by catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse (industrial waste) from the species *Erianthus Arundinaceus*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 102970. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102970>
- Thangalazhy-Gopakumar, S., Wei Lee, C., Gan, S., Kiat Ng, H., & Yee Lee, L. (2018). Comparison of Bio-Oil Properties from Non-Catalytic and In-Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Palm Empty Fruit Bunch. *Materials Today: Proceedings*, 5(11), 23456–23465. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.11.088>
- Torres Castellanos, N., & Torres Agredo, J. (2010). Uso del catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) como adición puzolánica - revisión Using. *Ingeniería e Investigación*, 30(2), 35–42.
- Ubillas, C. (2022). *Estimación de parámetros cinéticos mediante métodos isoconversionales en rocas sedimentarias de la cuenca Lancones - Perú* [Universidad Nacional de Ingeniería]. <http://hdl.handle.net/20.500.14076/22729>
- Ubillas, C., & Pretell, V. (2023). Cinética de la pirólisis del esquisto bituminoso por el método isoconversional de Kissinger-Akahira-Sunose y gráficos maestros. *Información Tecnológica*, 34(1), 163–172. <https://doi.org/10.4067/s0718-07642023000100163>
- Uddin, M. N., Techato, K., Taweekun, J., Rahman, M. M., Rasul, M. G., Mahlia, T. M. I., & Ashrafur, S. M. (2018). An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. *Energies*, 11(11). <https://doi.org/10.3390/en11113115>
- Uriarte, D. (2018). *Experimentación de la obtención de combustibles líquidos*

- a partir del polietileno de alta densidad* [Universidad Nacional de Ingenieria]. <http://cybertesis.uni.edu.pe/handle/uni/17060>
- Uzun, B. B., & Sarioğlu, N. (2009). Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks. *Fuel Processing Technology*, 90(5), 705–716.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.012>
- Valadez-Carmona, L., Ortiz-Moreno, A., Ceballos-Reyes, G., Mendiola, J. A., & Ibáñez, E. (2018). Valorization of cacao pod husk through supercritical fluid extraction of phenolic compounds. *Journal of Supercritical Fluids*, 131(September 2017), 99–105.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.011>
- Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., & Dewil, R. (2010). Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy*, 35(1), 232–242.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.04.019>
- Varma, A. K., & Mondal, P. (2016a). Physicochemical Characterization and Pyrolysis Kinetic Study of Sugarcane Bagasse Using Thermogravimetric Analysis. *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*, 138(5), 1–11. <https://doi.org/10.1115/1.4032729>
- Varma, A. K., & Mondal, P. (2016b). Physicochemical Characterization and Pyrolysis Kinetic Study of Sugarcane Bagasse Using Thermogravimetric Analysis. *Journal of Energy Resources Technology*, 138(5), 052205.
<https://doi.org/10.1115/1.4032729>
- Veiga, T. R. L. A., Lima, J. T., Dessimoni, A. L. de A., Pego, M. F. F., Soares, J. R., & Trugilho, P. F. (2017). Different Plant Biomass Characterizations for Biochar Production. *Cerne*, 23(4), 529–536.
<https://doi.org/10.1590/01047760201723042373>
- Virmond, E., Rocha, J. D., Moreira, R. F. P. M., & Jose, H. J. (2013). Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: A review, citing brazil as a case study. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(2), 197–229. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000200001>
- Vriesmann, L. C., Teófilo, R. F., & Petkowicz, C. L. D. O. (2011). Optimization of nitric acid-mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology.

- Carbohydrate Polymers*, 84(4), 1230–1236.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.009>
- Vyazovkin, S. (2015). *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Springer International Publishing.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-14175-6>
- Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520(1–2), 1–19.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
- Vyazovkin, S., Chrissafis, K., Di Lorenzo, M. L., Koga, N., Pijolat, M., Roduit, B., Sbirrazzuoli, N., & Suñol, J. J. (2014). ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochimica Acta*, 590, 1–23.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>
- Walsh Perú S.A. (2009). *Estudio de Impacto ambiental Modernización de Refinería Talara. Descripción del Proyecto* (Vol. 3).
<https://www.refineriatalara.com/wp-content/uploads/2018/01/EstudioImpactoambientalEIA.zip>
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., & Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33–86.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>
- Wiggers, V. R., Wisniewski, A., Madureira, L. A. S., Barros, A. A. C., & Meier, H. F. (2009). Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. *Fuel*, 88(11), 2135–2141.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.006>
- Wilkomirsky, I. (2010). Development of a flash pyrolysis process in a three-stages fluidized bed reactor. In M. Hiete (Ed.), *Challenges for Sustainable Biomass Utilisation: Proceedings of the Chilean-German Biociclo Workshop* (p. 134). KIT Scientific Publishing.
- Yang, H., Ji, G., Clough, P. T., Xu, X., & Zhao, M. (2019). Kinetics of catalytic biomass pyrolysis using Ni-based functional materials. *Fuel Processing Technology*, 195(March), 106145.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106145>

Yang, J., Malendoma, C., & Roy, C. (2000). Determination of the overall heat transfer coefficient in a vacuum pyrolysis moving and stirred bed reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 78(4), 633–642.

<https://doi.org/10.1205/026387600527581>

Yang, Jin, Tanguy, P. A., & Roy, C. (1995). Numerical model for the vacuum pyrolysis of scrap tires in batch reactors. *AIChE Journal*, 41(6), 1500–1512. <https://doi.org/10.1002/aic.690410614>

Yang, T., Meng, J., Jeyakumar, P., Cao, T., Liu, Z., He, T., Cao, X., Chen, W., & Wang, H. (2021). Effect of pyrolysis temperature on the bioavailability of heavy metals in rice straw-derived biochar.

Environmental Science and Pollution Research, 28(2), 2198–2208.

<https://doi.org/10.1007/s11356-020-10193-5>

Yiin, C. L., Yusup, S., Quitain, A. T., Uemura, Y., Sasaki, M., & Kida, T. (2018). Thermogravimetric analysis and kinetic modeling of low-transition-temperature mixtures pretreated oil palm empty fruit bunch for possible maximum yield of pyrolysis oil. *Bioresource Technology*, 255(December 2017), 189–197.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.132>

Yin, R., Liu, R., Mei, Y., Fei, W., & Sun, X. (2013). Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. *Fuel*, 112, 96–104.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.090>

Yokoyama, S. (2008). *The Asian Biomass Handbook A Guide for Biomass Production and Utilization*. The Japan Institute of Energy.

<https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2008.01259.x>

Zhang, H., Xiao, R., Huang, H., & Xiao, G. (2009). Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, 3(100), 1428–1434.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.031>

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>

ANEXOS

ANEXO A: Artículo 1

Evaluación de las Propiedades Fisicoquímicas y Termogravimétricas de Tres Biomosas Peruanas para su uso Energético

DOI: <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.282>

17th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: “Industry, Innovation, And Infrastructure for Sustainable Cities and Communities”, 24-26 July 2019, Jamaica.

Evaluation of the Physicochemical and Thermogravimetric Properties of Three Peruvian Biomasses for their Energetic use

Victor Pretell, MSc¹, Raymundo Erazo, Dr²

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretell@fip.uni.edu.pe

²Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú, ray2erazo@yahoo.es

Abstract -- Peru has a growing production of agricultural crops such as cocoa, sugarcane, and oil palm, which generates a large amount of agricultural waste. Only in the 2017 there was a combined production of 5.2 million tons of lignocellulosic waste, which is mostly left in the crop field, causing environmental and health problems. We performed the elemental analysis (content of C, H, N, O, S), proximate (moisture, volatile matter, ash and fixed carbon), chemical (cellulose, hemicellulose and lignin) and thermogravimetric. High heating value, pH and the IR spectrum of three agricultural biomasses (sugarcane bagasse, empty fruits bunches of oil palm and cocoa pod husks), was also measured. The biomasses evaluated have small values of nitrogen and sulfur, elements that are precursors of NO_x and SO_x when thermochemical conversion processes occur. The values reported for the elemental and proximate analysis and for the higher calorific value are consistent with previous studies. The results indicate that the sugarcane bagasse and empty fruits bunches of oil palm are suitable for processes such as pyrolysis or gasification, the cocoa pod husks have a high ash content that makes it difficult to use them as a load for those processes.

Keywords— Biomass, Physicochemical Properties, Thermogravimetric Analysis, Energy, Waste.

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.282>
ISBN: 978-0-9993443-6-1 ISSN: 2414-6390

Evaluación de las Propiedades Fisicoquímicas y Termogravimétricas de Tres Biomásas Peruanas para su uso Energético

Evaluation of the Physicochemical and Thermogravimetric Properties of Three Peruvian Biomasses for their Energetic use

Victor Pretell, MSc¹, Raymundo Erazo, Dr²

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretell@fip.uni.edu.pe

²Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú, ray2erazo@yahoo.es

Resumen El Perú tiene una producción creciente de cultivos agrícolas como el cacao, la caña de azúcar y la palma aceitera, que generan una gran cantidad de residuos agrícolas. Solo en el 2017 hubo una producción combinada de 5.2 millones de toneladas de residuos lignocelulósicos, que en su mayoría se dejan en el campo de cultivo, causando problemas ambientales y de salud. Se realizó el análisis elemental (contenido de C, H, N, O, S), proximal (humedad, materia volátil, ceniza y carbono fijo), químico (celulosa, hemicelulosa y lignina) y termogravimétrico. También se midió el poder calorífico, pH y el espectro IR de tres biomásas agrícolas (bagazo de caña de azúcar, racimos de frutos vacíos de palma aceitera y cáscaras de frutos de cacao). Las biomásas evaluadas tienen valores pequeños de nitrógeno y azufre, elementos que son precursores de NO_x y SO_x cuando se producen procesos de conversión termoquímica. Los valores reportados para el análisis elemental y proximal y para el poder calorífico superior son consistentes con estudios anteriores. Los resultados indican que el bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera son adecuados para procesos como la pirólisis o la gasificación, las cáscaras de frutos de cacao tienen un alto contenido de ceniza que hace que sea difícil usarlas como una carga para esos procesos.

Palabras clave Biomasa, Propiedades Fisicoquímicas, Análisis Termogravimétrico, Energía, Residuo.

Abstract Peru has a growing production of agricultural crops such as cocoa, sugarcane, and oil palm, which generates a large amount of agricultural waste. Only in the 2017 there was a combined production of 5.2 million tons of lignocellulosic waste, which is mostly left in the crop field, causing environmental and health problems. We performed the elemental analysis (content of C, H, N, O, S), proximate (moisture, volatile matter, ash and fixed carbon), chemical (cellulose, hemicellulose and lignin) and thermogravimetric. High heating value, pH and the IR spectrum of three agricultural biomasses (sugarcane bagasse, empty fruits bunches of oil palm and cocoa pod husks), was also measured. The biomasses evaluated have small values of nitrogen and sulfur, elements that are precursors of NO_x and SO_x when thermochemical conversion processes occur. The values reported for the elemental and proximate analysis and for the higher calorific value are consistent with previous studies. The results indicate that the sugarcane bagasse and empty fruits bunches of oil

palm are suitable for processes such as pyrolysis or gasification, the cocoa pod husks have a high ash content that makes it difficult to use them as a load for those processes.

Keywords Biomass, Physicochemical Properties, Thermogravimetric Analysis, Energy, Waste.

I. INTRODUCCIÓN

La biomasa vegetal es una de las fuentes de energía renovable empleada por la humanidad desde los albores de la civilización y actualmente está siendo estudiada debido a que las fuentes fósiles de energía como el petróleo, gas natural y carbón al estar distribuidas desigualmente en el mundo originan problemas de dependencia y seguridad energética a los importadores de petróleo [1], asimismo estas fuentes fósiles de energía originan emisión de gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄, etc.) que deben ser mitigadas.

El Perú en las últimas dos décadas ha crecido rápidamente en los cultivos agroindustriales para exportación y uso doméstico. Cultivos como el cacao, la palma aceitera y la caña de azúcar que en el año 2000 producían 24,786 toneladas, 181,155 toneladas y 7.13 millones de toneladas en el año 2017 produjeron 121,814 toneladas, 852,022 toneladas y 11.13 millones de toneladas respectivamente [2], esto ha significado prácticamente quintuplicar la producción de cacao y palma aceitera y casi duplicar la producción de caña de azúcar. Este crecimiento trae aparejada la producción de grandes cantidades de residuos lignocelulósicos [3], originando problemas de tipo ambiental y de salud como la propagación de enfermedades en los cultivos [4].

La cáscara del fruto del cacao o vaina del cacao (CFC) es el residuo más abundante del proceso de producción del cacao y es el 75% del peso de la fruta entera, los productores lo consideran un subproducto indeseable y lo dejan descomponer en el campo, por cada tonelada de almendras secas de cacao se producen 10 toneladas de CFC [4], [5], según datos oficiales el 2017 se produjeron 121,814 toneladas de cacao [2] y podemos

Digital Object Identifier (DOI):

<https://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.282>

ISBN: 978-0-9993443-6-1 ISSN: 2414-6390

estimar que se produjeron 1.2 millones de toneladas de CFC, las cuales han sido mínimamente aprovechadas.

Del bagazo de caña de azúcar se obtienen varios tipos de biomasa residual: Las hojas secas, verdes y las puntas denominadas también pajas o barbojo, el cogollo y el bagazo que es el residuo lignocelulósico que queda después de la molienda del tallo de la caña. Según las estadísticas oficiales el año 2016 se produjeron 2.9 millones de toneladas de bagazo de caña de azúcar [6].

La palma aceitera es un prolífico productor de biomasa. El aceite es sólo el 10% de la producción de la palma, el resto es biomasa. Una hectárea de palma aceitera puede producir entre 50 a 70 toneladas de biomasa residual. Los tipos de biomasa producida por la industria de la palma aceitera incluyen: racimos de frutos vacíos (RFV), fibras, cáscara, cáscaras hñmedas, almendras de palma, follaje y troncos. El 30.5% de esta biomasa residual está compuesta por los RFV [7], al año 2017 el área sembrada de palma en todo el país asciende a 58951 hectáreas [2] y se estima que la producción de racimos de frutos vacíos está en el orden de 1.1 millones de toneladas anuales.

La utilización de la biomasa vegetal o biomasa lignocelulósica para fines energéticos representa grandes ventajas porque respecto a la emisión de CO₂ puede ser considerada neutral ya que por el proceso fotosintético consume CO₂, y añade bajas cantidades de azufre y nitrógeno en la estructura de la planta, lo que reduce las emisiones de estos compuestos hacia la atmósfera [8]. Pese a sus innegables ventajas la biomasa también presenta problemas como su alto contenido de humedad inicial, heterogeneidad en forma y tamaño, baja densidad aparente [9], y con fuentes altamente dispersas lo que hace necesario realizar una evaluación minuciosa de sus propiedades para poder después definir el mejor uso como fuente energética ya sea en forma directa o indirecta [10].

La biomasa lignocelulósica normalmente es caracterizada por su composición elemental (contenido de C, H, N, O, S), análisis proxímico (humedad, materia volátil, ceniza y carbono fijo), análisis químico (celulosa, hemicelulosa y lignina), poder calorífico y análisis termogravimétrico [11]. Adicionalmente la medición del espectro IR proporciona información de los grupos funcionales que componen la biomasa.

El objetivo de este trabajo es caracterizar tres biomásas agroindustriales peruanas (cacao, la caña de azúcar, y la palma aceitera) para aprovechar sus residuos lignocelulósicos (Bagazo, RFV y CFC) con fines energéticos ya sea por combustión directa o por gasificación o pirólisis para la producción de combustibles gaseosos, líquidos o sólidos.

II. METODOLOGÍA

Se obtuvieron muestras de tres biomásas residuales: 50 kg de bagazo adquiridos en la Empresa Agroindustrial Pomalca S.A.A. localizada en el distrito de Pomalca, provincia de Chiclayo, Perú; 50 kg de RFV en una plantación particular

ubicada en el distrito y provincia de Lamas, Perú y 30 kg de CFC de una plantación ubicada en el distrito de Pácora, Provincia de Tocache, Perú. Todas las muestras fueron secadas en un espacio ventilado pero techado durante 15 días hasta que la humedad fue menor al 10%, luego fueron molidas en un molino de cuchillas hasta un tamaño de partícula menor a 850 µm y posteriormente fueron tamizadas a diferentes tamaños de malla según lo requieran los análisis respectivos. Todas las muestras fueron almacenadas en recipientes herméticos y en ambiente ventilado para su uso posterior.

A. Análisis Elemental

El análisis elemental se realizó según el estándar ASTM D5373-Metodo A y ASTM D4239, se empleó un analizador elemental de marca LECO, modelo 628 Series donde se analizó el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno (C/H/N), el análisis de azufre se realizó en el módulo 628 Series Sulfur Add-On Module y el contenido de oxígeno se obtuvo por diferencia. Se trabajó con muestras previamente secadas a 105 °C por 24 h y con un tamaño de partícula menor a 250 µm, todos los análisis se hicieron por triplicado, los resultados se reportan en base seca.

B. Análisis Proxímico

El análisis proxímico se realizó por termogravimetría según el estándar ASTM D7582, se empleó un analizador termogravimétrico TGA 4000 de Perkin Elmer, se empleó una rampa de calentamiento de temperatura ambiente a 105 °C a una velocidad de calentamiento de 15 °C/min, seguida de una isoterma a 105 °C por 80 minutos, luego una rampa de calentamiento de 105 °C a 950 °C a una velocidad de calentamiento de 30 °C/min, seguida por una isoterma a 950 °C por 7 minutos. Todas estas rampas se realizan bajo un flujo de nitrógeno de 70 cm³/min. Para la determinación de ceniza se realiza una rampa de calentamiento de temperatura ambiente a 500 °C a una velocidad de calentamiento de 8 °C/min bajo un flujo de oxígeno a 70 cm³/min. En todos los casos se trabajó con un tamaño de partícula menor a 250 µm, todas las muestras se mantuvieron en un desecador por seis horas antes del análisis. Se corrieron un mínimo de dos réplicas de cada ensayo. Los resultados se reportan en base as^o como es recibido.

C. Poder Calorífico

Se determinó el poder calorífico superior (PCS) según ASTM D5865, se tomó 0.5 a 1 g de biomasa pulverizada de un tamaño menor a 850 µm, se quemó en una bomba calorimétrica adiabática (Parr 1341) bajo condiciones controladas. El poder calorífico superior se calculó a partir de las observaciones de temperatura hechas antes y después de la combustión. El poder calorífico superior obtenido está reportado en base as^o como es recibido, se corrieron tres réplicas de cada prueba para asegurar la repetibilidad del ensayo.

La estimación del poder calorífico inferior se basa en la ecuación 1 [12].

$$PCI = PCS - 2260 \left(\frac{9H}{100} + \frac{M}{100} \right) \quad (1)$$

Donde:

PCI = Poder calorífico inferior (kJ/kg);

PCS = Poder calorífico superior (kJ/kg);

H = Contenido de hidrógeno (%);

M = Contenido de humedad (%)

D. Determinación del pH

Para la determinación del pH de las biomásas, se tomó una muestra de 2 g con tamaño de partícula menor a 250 µm, se la colocó en un matraz de 125 cm³, se agregó 20 cm³ de agua destilada en una relación 1:10, se agitó por cuatro horas, se filtró y finalmente se midió el pH al filtrado, empleando un potenciómetro Hanna Instruments HI 255 [13]. Se realizaron tres mediciones para cada biomasa.

E. Análisis Químico

Se efectuó la determinación del contenido de celulosa, lignina y holocelulosa a las muestras de biomasa, para ello se procedió a retirar los extraíbles y luego se realizó la determinación en las muestras libre de extraíbles, los ensayos se hicieron un mínimo de tres veces para cada análisis.

1) Limpieza de extraíbles: Se procedió a retirar los compuestos extraíbles según el método ASTM D1105 [14], se tomó 10 g de muestra de la biomasa con un tamaño de partícula menor a 420 µm y mayor a 250 µm y con un contenido de humedad menor al 10%, las muestras se mantuvieron en el desecador por 6 horas previo al ensayo y luego se procedió a la extracción Soxhlet con una mezcla de tolueno:etanol (2:1 v/v), seguida de una extracción con etanol y finalmente con agua caliente. El producto obtenido fue secado, pesado y almacenado como biomasa "libre de extraíbles".

2) Contenido de lignina: El contenido de lignina de Klason [15], [16] o lignina insoluble se determinó pesando una muestra de 0.5 g de biomasa, luego la muestra se colocó en un vaso de 50 cm³ y se agregó 1 cm³ de ácido sulfúrico al 72% (m/m) con una pipeta, se agitó el contenido del vaso con una bagueta de vidrio hasta que la muestra empezó a disolverse, luego se agregó 28 cm³ de agua, después se procedió a calentar hasta 80 °C, y se filtró mientras la solución aún estaba caliente a través de un filtro prepesado de fibra de vidrio. Se lavó el residuo retenido en el filtro con agua caliente hasta que no hubo ácido en el filtrado (se verificó con papel de tornasol), luego se removió el filtro con el residuo y se puso a secar a 105 °C por 12 horas, finalmente se enfrió y se pesó a peso constante. El porcentaje de lignina se determinó según la ecuación 2.

$$\% \text{Lignina} = \frac{W_F}{W_M} \times 100 \quad (2)$$

Donde:

W_M = Peso inicial de la muestra libre de extraíbles (g)

W_F = Peso final de la muestra después del tratamiento (g)

3) Contenido de celulosa: Se empleó el método de Kurschner-Hoffer [17], [18], se pesó 1 g de muestra libre de extraíbles, se agregó 50 cm³ de una solución extractora de etanol:ácido nítrico (4:1 v/v), se procedió a extraer por una hora en un equipo de extracción, luego se filtró y se repitió el proceso dos veces más. Al final de la tercera extracción, se lavó el sólido retenido en el filtro con un poco de etanol y después con agua destilada hasta que el filtrado sea neutro al papel pH, se dejó secar y se pesó hasta peso constante. El porcentaje de celulosa se determinó según la ecuación 3.

$$\% \text{Celulosa} = \frac{W_F}{W_M} \times 100 \quad (3)$$

Donde:

W_M = Peso inicial de la muestra libre de extraíbles (g)

W_F = Peso final de la muestra después del tratamiento (g)

4) Contenido de holocelulosa: Se empleó el método de Jayme-Wise [19], [20], [21], se tomó 0.5 g de biomasa libre de extraíbles, se agregó 400 cm³ de agua destilada y se calentó a 70 °C, luego se agregó 3 cm³ de ácido acético glacial y 4 g de clorito de sodio (NaClO_2), se agitó suavemente, este paso se repitió hasta completar 6 adiciones de ácido acético glacial y clorito de sodio en un periodo de 12 horas, manteniendo siempre la temperatura a 70 °C, después de la sexta adición se dejó reaccionar por 12 horas. Luego la muestra se filtró y lavó con agua destilada hasta que la conductividad eléctrica del filtrado fue similar a la conductividad del agua destilada empleada en el lavado. Se dejó secar y se pesó hasta peso constante. El contenido de holocelulosa se determinó como:

$$\% \text{Holocelulosa} = \frac{W_F}{W_M} \times 100 \quad (4)$$

Donde:

W_M = Peso inicial de la muestra libre de extraíbles (g)

W_F = Peso final de la muestra después del tratamiento (g)

4) Contenido de hemicelulosa: El contenido de hemicelulosa se determinó según:

$$\% \text{Hemicelulosa} = \% \text{Holocelulosa} - \% \text{Celulosa} \quad (5)$$

Todos los resultados del análisis químico se reportan en una base libre de extraíbles.

F. Análisis Termogravimétrico

La conducta térmica y estabilidad de las biomásas analizadas, fue investigada por Análisis Termogravimétrico empleando un analizador TGA 4000 de Perkin Elmer, todos los análisis se realizaron en un rango de temperatura entre 30 $^{\circ}\text{C}$ a 900 $^{\circ}\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 20 cm^3/min . Se trabajó con muestras con contenido de humedad menor a 10% y que estuvieron almacenadas en un desecador un mínimo de doce horas antes de ser usadas, se trabajó con un tamaño de partícula menor a 420 μm y mayor a 250. Todos los datos obtenidos en el análisis termogravimétrico fueron procesados con el software Pyris v 13.

G. Espectroscopia de IR (FTIR)

Se realizó un análisis del espectro infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) de las biomásas para así determinar la presencia de los grupos funcionales más importantes. Todos los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro FTIR IR-Affinity de Shimadzu con un ATR MIRacle de Pike Technologies. Los espectros se realizaron en un rango de frecuencias de 500 a 4000 cm^{-1} con resolución de 4 cm^{-1} y 70 escaneos.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Análisis Elemental, Práximo y Poder Calorífico

Los resultados de los análisis elemental, próximo y de poder calorífico se muestran en la Tabla I, en la Tabla II se dan los valores obtenidos en otras investigaciones. Para el caso del bagazo de caña de azúcar los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre están dentro del rango dado por las referencias pero en el caso del oxígeno se obtiene un valor más bajo, esto es positivo ya que menores valores de oxígeno significa mayor poder calorífico, un mejor uso como combustible o una mejor carga para procesos de conversión termoquímicos. En el caso de los racimos de frutos vacíos de palma aceitera el único elemento que se halla dentro del rango referencial es el carbono, el hidrógeno está en mayor porcentaje que el rango referencial y los elementos nitrógeno, azufre y oxígeno están en menor porcentaje que los valores referenciales, esto indica que los racimos de frutos vacíos de palma aceitera si se emplean como combustible emitirán bajas cantidades de compuestos nitrogenados y azufrados. Respecto a las cascavas de frutos de cacao los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se hallan en el rango de los valores referenciales dados en la Tabla II, el oxígeno está en menor porcentaje que el del rango referencial.

Las biomásas evaluadas tienen valores pequeños de los elementos nitrógeno y azufre que son precursores de los NO_x y SO_x cuando se da el proceso de combustión. Los valores reportados de la composición elemental son consistentes con los reportados en estudios previos.

TABLA I
ANÁLISIS ELEMENTAL, PRÓXIMO Y PODER CALORÍFICO

Parámetro	Biomasa		
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera	Cascavas de frutos de cacao
Análisis Elemental (%) ^a			
C	45.13	45.31	42.0
H	6.37	6.46	5.90
N	0.21	0.47	0.83
S	0.05	0.07	0.12
O ^b	41.07	41.15	36.6
Relaciones Atómicas			
H/C	1.68	1.70	1.67
O/C	0.68	0.68	0.65
Análisis Próximo (%)			
Humedad	1.80	3.66	4.35
Ceniza	7.04	6.30	13.92
Materia Volátil	77.78	72.43	65.31
Carbono Fijo ^c	13.38	17.61	16.42
Índice de Reactividad			
MV/CF ^d	5.81	4.11	3.98
Poder Calorífico (kJ/kg)			
PCS ^e	18281.79	17313.72	15328.70
PCI ^f	16945.45	15017.04	14030.33

^a Resultados en base seca

^b El % oxígeno = 100 - %C - %H - %N - %S - %Ceniza (base seca)

^c El carbono fijo se obtuvo por diferencia

^d MV = Materia Volátil, CF = Carbono Fijo

^e PCS, Poder Calorífico Superior

^f PCI, Poder Calorífico Inferior, por cálculo según ecuación 1

TABLA II
ANÁLISIS ELEMENTAL - VALORES REFERENCIALES

Parámetro	Biomasa		
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera	Cascavas de frutos de cacao
Análisis Elemental (%)			
C	44.86 ^a 45.3 ^b	44.84 ^c 46.83 ^d	48.82 ^e 41.59 ^f
H	5.87 ^a 6.8 ^b	6.41 ^c 6.28 ^d	7.89 ^e 6.18 ^f
N	0.24 ^a 0.5 ^b	1.41 ^c 0.66 ^d	1.95 ^e 1.67 ^f
S	0.06 ^a 0.3 ^b	0.4 ^c 0.24 ^d	1.49 ^e 0.10 ^f
O	48.97 ^a 47.1 ^b	47.34 ^c 45.99 ^d	39.85 ^e 50.46 ^f

^a [22], ^b [3], ^c [23], ^d [24], ^e [25], ^f [26]

Con los datos del análisis elemental se ha calculado las relaciones atómicas para cada biomasa evaluada, estas

relaciones muestran valores altos que indican la presencia de estructuras aromáticas y asimismo indican que de acuerdo a los tratamientos térmicos a que sea sometida la biomasa podría obtenerse compuestos más densos energéticamente como por ejemplo los biochar [5].

ANÁLISIS PRÓXIMO Y PODER CALORÍFICO - VALORES REFERENCIALES

Parámetro	Biomasa		
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera	Cascaras de frutos de cacao
Análisis Próximo (%)			
Humedad	5.4 ^a nr ^b	6.3 ^c 2.88 ^d	14.43 ^e 16.1 ^f
Ceniza	3.1 ^a nr ^b	7.0 ^c 5.36 ^d	6.99 ^e 13.5 ^f
Materia Volátil	80.2 ^a 82.31 ^b	79.2 ^c 75.61 ^d	58.75 ^e 49.9 ^f
Carbono Fijo	11.3 ^a 17.16 ^b	7.5 ^c 16.42 ^d	19.83 ^e 20.5 ^f
Poder Calorífico (MJ/kg)			
PCS	18 ^a 17.88 ^b	16.9 ^c nr ^d	18.87 ^e 17.0 ^f
Índice de Reactividad			
MV/CF ^g	7.09 ^a 4.79 ^b	10.56 ^c 4.60 ^d	2.92 ^e 2.43 ^f

^a [22], ^b [3], ^c [23], ^d [24], ^e [25], ^f [27]

^g Calculado a partir de los datos de las referencias

nr No reportado en la referencia

Analizando los datos obtenidos para el análisis próximo con los reportados en otras investigaciones (Tabla III) podemos ver que para el caso del bagazo de caña de azúcar los valores de humedad y materia volátil son menores al referencial, el contenido de ceniza es mayor y el contenido de carbono fijo está en rango reportado en las referencias. En el caso de los racimos de frutos vacíos de palma aceitera los parámetros humedad y ceniza están dentro del rango referencial, el parámetro materia volátil es menor al valor referencial y el carbono fijo es mayor. En las cascaras de frutos de cacao los parámetros humedad y carbono fijo están por debajo de rango referencial y el contenido de ceniza y materia volátil son mayores a los valores referenciales.

El parámetro humedad es un indicativo de la calidad de la biomasa y varía mucho dependiendo del tipo de residuo, el clima y almacenamiento, hay dos clases de humedad la intrínseca que no depende de factores climáticos y la extrínseca que está afectada por el clima de la zona donde se halle la biomasa. Para usos de conversión termoquímica (combustión, pirólisis, gasificación) el contenido de humedad debe estar por debajo del 10% [22], [8], en este caso los valores obtenidos indican que son aptas para fines de conversión termoquímica.

El contenido de materia volátil indica que componentes son retirados de la biomasa cuando esta es calentada a temperaturas elevadas, estos compuestos gaseosos pueden ser combustibles (gases C_xH_y, CO o H₂) e incombustibles (CO₂,

SO₂, NO_x) [8], valores altos de este parámetro facilitan la pirólisis de la biomasa. Los valores reportados indican que los residuos más atractivos para una conversión termoquímica por pirólisis son el bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera.

La ceniza es el componente inorgánico de la biomasa que queda después de la combustión [8], la composición y tipo de la ceniza varía de acuerdo al tipo de biomasa, a las condiciones del suelo y método de cultivo [28], los valores hallados son relativamente altos para el bagazo de caña de azúcar, normales para los racimos de frutos vacíos de palma aceitera y altos para las cascaras de frutos de cacao. Otras investigaciones indican que las concentraciones altas de ceniza pueden tener efectos catalíticos adversos en los procesos de conversión termoquímicos como la pirólisis, generando gases no condensables en detrimento de los productos líquidos [23]. Asimismo si las cenizas pueden originar problemas de ensuciamiento y formación de escorias [22].

El contenido de carbono fijo es la masa que queda después que la materia volátil ha sido expulsada de la biomasa, sin contar el contenido de ceniza y humedad [8], esta es la porción más resistente a la degradación térmica, para el caso de la obtención de biochar por pirólisis es un indicador de la estabilidad térmica del producto [16]. En las biomásas evaluadas si se busca obtener biochar las cargas más útiles desde ese punto de vista serían los racimos de frutos vacíos de palma aceitera, seguido de las cascaras de cacao y bagazo de caña de azúcar.

El índice de reactividad calculado indica que el bagazo es más reactivo seguido por los racimos de frutos vacíos de palma aceitera y al final las cascaras de frutos del cacao. El PCS también sigue esta tendencia. Los valores del PCS comparados con los referenciales muestran concordancia para el caso del bagazo y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera pero para las cascaras de frutos del cacao los valores reportados en esta investigación son menores a los referenciales, una probable explicación es el alto contenido de ceniza y el bajo índice de reactividad de esta biomasa, en general el PCS disminuye al aumentar el contenido de ceniza [27].

B. Análisis Químico y Determinación del pH

Los resultados del análisis químico (Tabla IV) comparado con los valores referenciales (Tabla V) muestran para la lignina valores concordantes para las tres biomásas, en el caso del bagazo hay una diferencia absoluta respecto al valor referencial de 1 0.81%. En el caso de la celulosa el bagazo y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera están acordes a los valores referenciales y las cascaras de frutos de cacao muestran una diferencia absoluta de 3.28% (celulosa) respecto al valor referencial. Para la hemicelulosa las cascaras de frutos de cacao están en rango de los valores referenciales pero el bagazo y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera están lejos. Estas diferencias dependen del método aplicado y del

tipo de biomasa analizada, pues la estructura de la planta está influenciada por diversos factores como el suelo, clima, tipo de cultivo, variedad de planta. Para el caso de la hemicelulosa todos los valores son consistentemente más bajos respecto a los referenciales excepto las cascavas de frutos del cacao.

TABLA IV
ANÁLISIS QUÍMICO Y PH

Parámetro	Biomasa		
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera	Cascavas de frutos de cacao
Análisis Químico (%)			
Holocelulosa	60.13	63.11	38.25
Lignina	26.01	27.75	16.3
Celulosa	46.63	45.53	31.72
Hemicelulosa ^a	13.5	17.58	6.54
Determinación del pH			
pH	4.88	4.87	5.52

^a Hemicelulosa obtenida por diferencia de la Holocelulosa y Celulosa

TABLA V
ANÁLISIS QUÍMICO-VALORES REFERENCIALES

Parámetro	Biomasa		
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera	Cascavas de frutos de cacao
Análisis Químico (%)			
Lignina	11.2 ^a 25.2 ^b	38.3 ^c 18.8 ^d	14.6 ^e 38.8 ^f
Celulosa	47.6 ^a 35.2 ^b	22.1 ^c 62.9 ^d	35 ^e 35.3 ^f
Hemicelulosa	39 ^a 33.28 ^b	35.8 ^c 28 ^d	11 ^e 6.0 ^f

^a [22], ^b [29], ^c [23], ^d [30], ^e [31], ^f [32]

Para que estas biomásas sean empleadas como cargas de procesos de conversión termoquímica es deseable que el contenido de lignina sea el menor posible, porque la celulosa y hemicelulosa son más fácilmente degradables, un indicador usual es la relación Celulosa/Lignina y Hemicelulosa/Lignina, en este caso se tiene que para el bagazo los valores son 1.79 y 0.52 respectivamente lo que indica un alto contenido relativo de lignina respecto a la hemicelulosa. Los racimos de frutos vacíos de palma aceitera tienen 1.64 para la relación Celulosa/Lignina y 0.63 para la Hemicelulosa/Lignina respectivamente y al igual que el bagazo la relación de lignina es muy alta respecto a la hemicelulosa. En el caso de las cascavas de frutos de cacao también la relación Hemicelulosa/Lignina es baja. En general sería deseable tener valores mayores a la unidad pues eso indicaría una mayor cantidad de los materiales fácilmente degradables, la lignina se descompone entre 500 °C a 900 °C mientras que la hemicelulosa se degrada entre 220 °C a 315 °C y la celulosa entre 315 °C a 400 °C [22] esto implica que la conversión

termoquímica de estas biomásas requeriría de condiciones más severas en el reactor.

Respecto al pH no se ha encontrado valores referenciales en la literatura revisada pero sí para la paja de trigo [13] con valores de pH 5.5 y 6.5, en nuestro caso los valores reportados (4.87 a 5.52) indican un carácter ácido para las biomásas evaluadas.

C. Análisis Termogravimétrico

Los resultados del análisis termogravimétrico se muestran en la Fig. 2 y Fig. 3

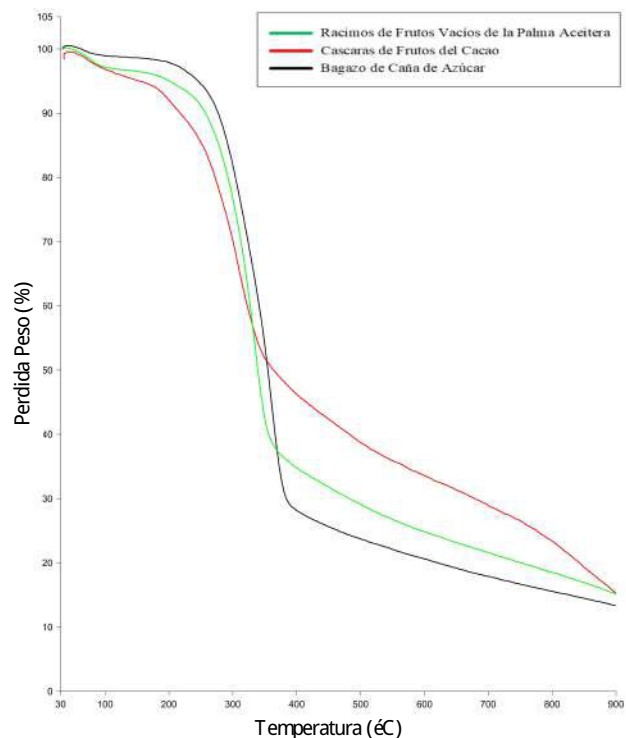


Fig. 2 Termogramas de los Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera, Cascavas de Frutos de Cacao y Bagazo de Caña de Azúcar (velocidad de calentamiento 20 °C/min, flujo de N₂ de 20 cm³/min)

El comportamiento de la biomasa durante los procesos de descomposición térmica son directamente dependientes de su composición química, especialmente del contenido de celulosa y lignina [16]. En la Fig. 2 podemos identificar tres regiones, en la primera región desde la temperatura inicial hasta 120 °C se identifica una etapa de deshidratación y pérdida parcial de volátiles, una segunda etapa entre 120 °C hasta 410 °C implica la descomposición de la hemicelulosa (220 °C ~ 315 °C) y la celulosa (315 °C ~ 400 °C) así como el desprendimiento de compuestos volátiles, en esta etapa se da la máxima descomposición de la biomasa, luego en una tercera etapa de 410 °C a 650 °C se da la descomposición de la lignina, y la oxidación del biochar [33].

De la Fig. 2 se tiene que a 120 °C (fin de la primera zona) el bagazo tiene el 98.82% de su masa, los racimos de frutos

vacios de palma aceitera el 96.83% y las cascaras de los frutos del cacao el 96.07%. Al final de la segunda zona a una temperatura de 410 °C el bagazo solo mantiene el 27.57% de su masa inicial, los racimos de frutos vacios de palma aceitera el 34.13% y las cascaras de los frutos del cacao el 45.42%, la biomasa más estable son las cascaras de los frutos del cacao; en ese punto ya se ha descompuesto la hemicelulosa y la celulosa y algo de la lignina, al final de la tercera zona a una temperatura de 650 °C el bagazo mantiene el 19.20% de su masa inicial, los racimos de frutos vacios de palma aceitera el 23.14% y las cascaras de los frutos del cacao el 31.38%.

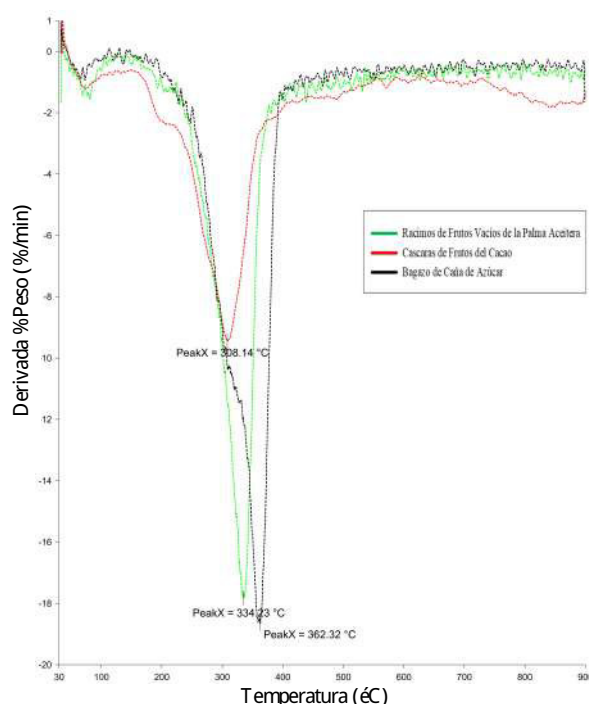


Fig. 3 Análisis Termogravimétrico Diferencial de los Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera, Cascaras de Frutos de Cacao y Bagazo de Caza de Azúcar

De la fig. 3 se obtiene las temperaturas de máxima descomposición de las biomásas. Para el bagazo a 362.32 °C se ha descompuesto hasta el 56.54%, para los racimos de frutos vacios de palma aceitera a 334.23 °C se han descompuesto hasta el 45.78% y para las cascaras de frutos de cacao a 308.14 °C se han descompuesto hasta el 33.53%.

La biomasa que se descompone más es el bagazo, seguido de los racimos de frutos vacios de palma aceitera y al final las cascaras de los frutos del cacao. Este orden es similar al obtenido por la relación MV/CF obtenida en la Tabla I.

D. Espectroscopia de IR (FTIR)

Los espectros de FTIR (Fig. 4) de las tres biomásas son similares en las regiones de 550 a 650 cm^{-1} , 1000 a 1050 cm^{-1} , 1200 a 1300 cm^{-1} , 2300 a 2400 cm^{-1} , 2800 a 3000 cm^{-1} y de 3100 a 3800 cm^{-1} . Estas regiones indican la presencia de

lignina (850 a 750 cm^{-1}), celulosa, lignina y hemicelulosa (1246 a 950 cm^{-1}), hemicelulosa (1235 cm^{-1}), hemicelulosa y celulosa (1440 a 1400 cm^{-1}), lignina y celulosa (1510 a 1650 cm^{-1}), hemicelulosa (1730 cm^{-1}), grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ (2800 a 3000 cm^{-1}), grupos fenólicos, alcohólicos y carboxílicos (3000 a 3700 cm^{-1}) [23].

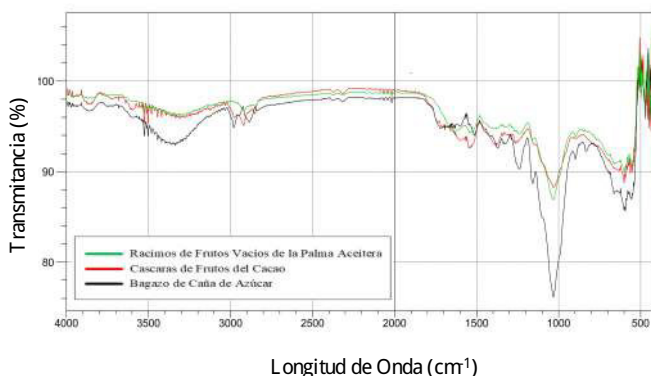


Fig. 4 Espectros FTIR de los Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera, Cascaras de Frutos de Cacao y Bagazo de Caza de Azúcar.

IV. CONCLUSIÓN

Se evaluaron tres biomásas agroindustriales peruanas: Bagazo de caza de azúcar, racimos de frutos vacíos de la palma aceitera y cascaras de frutos del cacao. Los resultados de los análisis elemental, proxímo, poder calorífico, análisis químico, análisis termogravimétricos y espectroscopia IR indican que el bagazo de caza de azúcar y los racimos de frutos vacios de palma aceitera pueden ser usados en procesos de conversión termoquímicos como la combustión, pirólisis o gasificación. Para el caso de las cascaras de frutos del cacao su alto contenido de ceniza y bajo contenido de hemicelulosa implica realizar estudios posteriores de procesos de pretratamiento a fin de que puedan ser empleados en procesos de conversión.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Unidad de Investigación de la Facultad de Ingeniería de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica y al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería por financiar este proyecto. Asimismo agradecemos al Grupo de Procesos Termoquímicos por el apoyo material en el desarrollo de la investigación.

REFERENCIAS

- [1] M. Amutio, J. F. Saldarriaga, A. Pablos, M. Olazar, J. Bilbao, and R. Aguado, "Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA)," *Fuel*, vol. 140, pp. 744-751, 2014.
- [2] Ministerio de Agricultura y Riego, "Serie de

- Estadísticas de Producción Agrícola, _ Serie de Estadísticas de Producción Agrícola (SEPA), 2019. [Online]. Available: http://frenteweb.minagri.gob.pe/sisca/?mod=consulta_cult. [Accessed: 20-Feb-2019].
- [3] L.-E.-R. Paula, 'Characterization of Residues from Plant Biomass for Use in Energy Generation, _ CERNE, vol. 17, no. 2, pp. 237-246, 2011.
- [4] L. Valadez-Carmona, A. Ortiz-Moreno, G. Ceballos-Reyes, J. A. Mendiola, and E. Ibáñez, 'Valorization of cacao pod husk through supercritical fluid extraction of phenolic compounds, _ J. Supercrit. Fluids, vol. 131, no. September 2017, pp. 99-105, 2018.
- [5] L. C. Vriesmann, R. F. Teófilo, and C. L. D. O. Petkowicz, 'Optimization of nitric acid-mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology, _ Carbohydr. Polym, vol. 84, no. 4, pp. 1230-1236, 2011.
- [6] MINEM, 'Balance Nacional de Energía 2016 - Perú, _ 2016.
- [7] V. Pretell, 'Pirólisis rápida de biomasa de palma africana y caña de azúcar para la obtención de bio-petróleo, _ Universidad Nacional de Ingeniería, 2013.
- [8] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, and J. L. Bueno, 'Characterization of Spanish biomass wastes for energy use, _ Bioresour. Technol., vol. 103, no. 1, pp. 249-258, 2012.
- [9] E. Viviana, R. Salcedo, A. Felipe, R. González, J. Manuel, and B. Burgos, 'Caracterización termogravimétrica de carbonizados de residuos provenientes de la uva Isabella (*Vitis labrusca*) Thermogravimetric characterization of chars of waste from Isabella grape (*Vitis labrusca*), _ vol. 3461.
- [10] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, and J. L. Bueno, 'Biomass proximate analysis using thermogravimetry, _ Bioresour. Technol., vol. 139, no. March, pp. 1-4, 2013.
- [11] J. Cai et al., 'Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass, _ Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 76, no. January, pp. 309-322, 2017.
- [12] B. Prabis, Biomass Gasification and Pyrolysis - A practical guide. 2010.
- [13] E. Romero Uscanga, G. Montero Alpírez, L. Toscano Palomar, L. Pérez Pelayo, R. Torres Ramos, and M. T. Beleno Cabarcas, 'Determinación de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica; celulosa, hemicelulosa y lignina de la paja de trigo para su posterior pretratamiento biológico, _ XVII Congr. Int. en Ciencias Agrícolas, no. October 2015, 2014.
- [14] ASTM, 'Standard Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood 1, _ Astm, vol. 96, no. Reapproved, pp. 1-2, 2013.
- [15] E. Sjöholm, F. Aldaeus, Y. Nordström, and A. Reimann, 'COST Action FP0901 Round Robins of lignin samples, _ no. January 2013, 2011.
- [16] M. F. F. Pego, T. R. L. A. Veiga, J. T. Lima, P. F. Trugilho, A. L. de A. Dessimoni, and J. R. Soares, 'Different Plant Biomass Characterizations for Biochar Production, _ Cerne, vol. 23, no. 4, pp. 529-536, 2018.
- [17] J. D. Reid and D. F. J. Lynch, 'Cellulose Analysis. A Comparison of Three Principal Methods, _ Ind. Eng. Chem, vol. 9, no. 12, pp. 570-573, 1937.
- [18] A. Ouensanga, 'Variation of Fiber Composition in Sugar Cane Stalks, _ J. Soc. Wood Sci. Technol., vol. 64134, no. 2, 1989.
- [19] C. Macfarlane, C. R. Warren, D. A. White, and M. A. Adams, 'A rapid and simple method for processing wood to crude cellulose for analysis of stable carbon isotopes in tree rings, _ Tree Physiol., vol. 19, no. 12, pp. 831-835, 1999.
- [20] M. Prado, J. Hernández, B. Becerra, H. Palacios, J. de J. Vargas, and M. Rentería, 'Caracterización de hojas de mazorca de maíz y de bagazo de caña para la elaboración de una pulpa celulósica mixta, _ Madera y bosques, vol. 18, no. 3, pp. 37-51, 1995.
- [21] J. R. Southon and A. L. Magana, 'A comparison of cellulose extratoin and ABA pretreatment methods from AMS 14C dating of ancient wood, _ Radiocarbon, vol. 52, no. 2, pp. 1371-1379, 2010.
- [22] A. K. Varma and P. Mondal, 'Physicochemical Characterization and Pyrolysis Kinetic Study of Sugarcane Bagasse Using Thermogravimetric Analysis, _ J. Energy Resour. Technol., vol. 138, no. 5, p. 052205, 2016.
- [23] M. Asadieraghi and W. M. A. W. Daud, 'In-depth investigation on thermochemical characteristics of palm oil biomasses as potential biofuel sources, _ J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 115, pp. 379-391, 2015.

- [24] C. L. Yin, S. Yusup, A. T. Quitain, Y. Uemura, M. Sasaki, and T. Kida, "Thermogravimetric analysis and kinetic modeling of low-transition-temperature mixtures pretreated oil palm empty fruit bunch for possible maximum yield of pyrolysis oil," *Bioresour. Technol.*, vol. 255, no. December 2017, pp. 189–197, 2018.
- [25] C. H. Tsai, W. T. Tsai, S. C. Liu, and Y. Q. Lin, "Thermochemical characterization of biochar from cocoa pod husk prepared at low pyrolysis temperature," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 8, no. 2, pp. 237–243, 2018.
- [26] A. O. Akinola, J. F. Eiche, P. O. Owolabi, and A. P. Elegbeleye, "Pyrolytic analysis of cocoa pod for biofuel production," *Niger. J. Technol.*, vol. 37, no. 4, p. 1026, 2018.
- [27] M. Syamsiro, H. Saptoadi, B. H. Tambunan, and N. A. Pambudi, "A preliminary study on use of cocoa pod husk as a renewable source of energy in Indonesia," *Energy Sustain. Dev.*, vol. 16, no. 1, pp. 74–77, 2012.
- [28] E. Virmond, J. D. Rocha, R. F. P. M. Moreira, and H. J. Jose, "Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: A review, citing Brazil as a case study," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 2, pp. 197–229, 2013.
- [29] A. Ayeni, O. Adeyo, O. Oresgun, and T. Oladimeji, "Compositional analysis of lignocellulosic materials: Evaluation of an economically viable method suitable for woody and non-woody biomass," *Am. J. Eng. Res.*, vol. 4, no. 4, pp. 14–19, 2015.
- [30] K. N. Law, W. R. W. Daud, and A. Ghazali, "Morphological and chemical nature of fiber strands of oil palm empty-fruit-bunch (OPEFB)," *BioResources*, vol. 2, no. 3, pp. 351–362, 2007.
- [31] R. Campos-Vega, K. H. Nieto-Figueroa, and B. D. Oomah, "Cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 81, no. September, pp. 172–184, 2018.
- [32] E. B. Laconi and A. Jayanegara, "Improving nutritional quality of cocoa pod (*Theobroma cacao*) through chemical and biological treatments for ruminant feeding: In vitro and in vivo evaluation," *Asian-Australasian J. Anim. Sci.*, vol. 28, no. 3, pp. 343–350, 2015.
- [33] M. A. A. Mohammed, A. Salmiaton, W. A. K. G. Wan Azlina, and M. S. Mohamad Amran, "Gasification of oil palm empty fruit bunches: A characterization and kinetic study," *Bioresour. Technol.*, vol. 110, pp. 628–636, 2012.

ANEXO B: Artículo 2

Pirólisis Catalítica de los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera y el Bagazo de Caña de Azúcar: Análisis Cinético Termogravimétrico No Isotérmico

DOI: <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.69>

18th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: “Engineering, Integration, and Alliances for a Sustainable Development” “Hemispheric Cooperation for Competitiveness and Prosperity on a Knowledge-Based Economy”, 27-31 July 2020, Virtual Edition.

Catalytic pyrolysis of the Empty Fruit Bunches of the Oil Palm and the Sugarcane Bagasse: Non-Isothermal Thermogravimetric Kinetic Analysis

Victor Pretell, MSc¹, Raymundo Erazo, Dr²

¹Universidad Nacional de Ingenier^oa, Per^u, vpretell@fip.uni.edu.pe

²Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Per^u, ray2erazo@yahoo.es

Abstract– *The kinetics of the catalytic pyrolysis of the empty fruit bunches of the oil palm (EFB) and the sugarcane bagasse (SCB) were investigated, using the non-isothermal thermogravimetric analysis. Two isoconversional methods were applied, the Friedman differential method and the Ozawa-Flynn-Wall integral method. Five catalysts were evaluated: Equilibrium catalyst of FCC (Z2), ZSM-5 in pellet (Z3), zeolite ZSM-5 in spherical pellet (Z4), Zeolite Y powder (Z5) and zeolite ZSM-5 powder (Z6). The activation energy in the pyrolysis of the biomass with and without catalyst was calculated. Biomass with a particle size between 177 to 250 μm was mixed with an equal amount of catalyst (particle size less than 250 μm). In the thermogravimetric analyzer, it was heated from 30 °C to 900 °C under non-isothermal conditions at four heating rates 5, 10, 15 and 20 °C/min respectively, using nitrogen at 60 cm³/min as inertizing gas. Regarding the SCB, it was obtained that the catalyst Z2 had the lowest activation energy of 123.26 kJ/mol (OFW) and 123.91 kJ/mol (Friedman) and the BCA without catalyst 139.57 kJ/mol (OFW) and 147.88 kJ/mol (Friedman) which indicates that it is the most useful for catalytic pyrolysis of SCB. In the pyrolysis of the EFB, activation energy values of 158.19 kJ / mol (OFW) and 146.56 kJ / mol (Friedman) were obtained without catalyst and that catalyst Z2 had the lowest values of activation energy, 114.48 kJ/mol (OFW) and 102.55 kJ/mol (Friedman), which indicates that it is suitable for catalytic pyrolysis of EFB. The catalyst with the highest activation energy was Z5 for both biomass and both methods (OFW and Friedman). For the SCB, values of 168.47 kJ/mol (OFW) and 168.42 kJ/mol (Friedman) were obtained and for EFB 163.77 kJ / mol (OFW) and 189.27 kJ/mol (Friedman), this indicates that it is not suitable for catalytic pyrolysis of SCB and EFB.*

Keywords– Pyrolysis, Isoconversion, Thermogravimetric analysis, Kinetic, Catalyst.

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.69>

ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

Pirólisis Catalítica de los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera y el Bagazo de Caña de Azúcar: Análisis Cinético Termogravimétrico No Isotérmico

Victor Pretell, MSc¹, Raymundo Erazo, Dr²

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretell@fip.uni.edu.pe

²Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú, ray2erazo@yahoo.es

Resumen Se investigó la cinética de la pirólisis catalítica de los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera (RFV) y del bagazo de caña de azúcar (BCA), usando el análisis termogravimétrico no isotérmico. Se aplicaron dos métodos isoconversionales el método diferencial de Friedman y el método integral de Ozawa-Flynn-Wall. Se evaluaron cinco catalizadores: Catalizador de equilibrio de FCC (Z2), ZSM-5 en pellet (Z3), zeolita ZSM-5 en pellet esférico (Z4), Zeolita Y en polvo (Z5) y zeolita ZSM-5 en polvo (Z6). Se calculó la energía de activación en la pirólisis de la biomasa con y sin catalizador. La biomasa con un tamaño de partícula entre 177 a 250 μ m se mezcló con una cantidad igual de catalizador (tamaño de partícula menor a 250 μ m). En el analizador termogravimétrico se calentó de 30 $^{\circ}$ C a 900 $^{\circ}$ C en condiciones no isotérmicas a cuatro regímenes de calentamiento 5, 10, 15 y 20 $^{\circ}$ C/min respectivamente, empleando nitrógeno a 60 cm^3/min como gas inertizante. Respecto al BCA se obtuvo que el catalizador Z2 tenía la energía de activación más baja y de 123.26 kJ/mol (OFW) y 123.91 kJ/mol (Friedman) y el BCA sin catalizador 139.57 kJ/mol (OFW) y 147.88 kJ/mol (Friedman) lo que indica que es el más útil para la pirólisis catalítica del BCA. En la pirólisis de los RFV se obtuvo valores de la energía de activación de 158.19 kJ/mol (OFW) y 146.56 kJ/mol (Friedman) sin catalizador y que el catalizador Z2 tuvo los menores valores de la energía de activación, 114.48 kJ/mol (OFW) y 102.55 kJ/mol (Friedman) respectivamente, lo que indica que es el adecuado para la pirólisis catalítica de los RFV. El catalizador con mayor energía de activación fue el Z5 para ambas biomásas y ambos métodos (OFW y Friedman). Para el BCA se obtuvo valores de 168.47 kJ/mol (OFW) y 168.42 kJ/mol (Friedman) y para los RFV 163.77 kJ/mol (OFW) y 189.27 kJ/mol (Friedman).

Palabras clave Pirólisis, Isoconversión, Análisis termogravimétrico, Cinética, Catalizador.

Abstract The kinetics of the catalytic pyrolysis of the empty fruit bunches of the oil palm (EFB) and the sugarcane bagasse (SCB) were investigated, using the non-isothermal thermogravimetric analysis. Two isoconversional methods were applied, the Friedman differential method and the Ozawa-Flynn-Wall integral method. Five catalysts were evaluated: Equilibrium

catalyst of FCC (Z2), ZSM-5 in pellet (Z3), zeolite ZSM-5 in spherical pellet (Z4), Zeolite Y powder (Z5) and zeolite ZSM-5 powder (Z6). The activation energy in the pyrolysis of the biomass with and without catalyst was calculated. Biomass with a particle size between 177 to 250 μ m was mixed with an equal amount of catalyst (particle size less than 250 μ m). In the thermogravimetric analyzer, it was heated from 30 $^{\circ}$ C to 900 $^{\circ}$ C under non-isothermal conditions at four heating rates 5, 10, 15 and 20 $^{\circ}$ C/min respectively, using nitrogen at 60 cm^3/min as inertizing gas. Regarding the SCB, it was obtained that the catalyst Z2 had the lowest activation energy of 123.26 kJ/mol (OFW) and 123.91 kJ/mol (Friedman) and the BCA without catalyst 139.57 kJ/mol (OFW) and 147.88 kJ/mol (Friedman) which indicates that it is the most useful for catalytic pyrolysis of SCB. In the pyrolysis of the EFB, activation energy values of 158.19 kJ/mol (OFW) and 146.56 kJ/mol (Friedman) were obtained without catalyst and that catalyst Z2 had the lowest values of activation energy, 114.48 kJ/mol (OFW) and 102.55 kJ/mol (Friedman), which indicates that it is suitable for catalytic pyrolysis of EFB. The catalyst with the highest activation energy was Z5 for both biomass and both methods (OFW and Friedman). For the SCB, values of 168.47 kJ/mol (OFW) and 168.42 kJ/mol (Friedman) were obtained and for EFB 163.77 kJ/mol (OFW) and 189.27 kJ/mol (Friedman), this indicates that it is not suitable for catalytic pyrolysis of SCB and EFB.

Keywords Pyrolysis, Isoconversion, Thermogravimetric analysis, Kinetic, Catalyst.

I. INTRODUCCIÓN

La demanda mundial de energía es creciente y para el 2040 se espera que el 85 % se cubra con energías renovables y con gas natural, además las energías renovables serán la mayor fuente de generación de energía eléctrica [1]. La biomasa es una de las tres fuentes de energía primaria más abundante en el planeta después del carbón y los hidrocarburos fósiles (petróleo y gas natural).

El Perú es un país de ingresos medios que en los últimos veinte años ha tenido un crecimiento sostenido, esto se ha reflejado en el campo de los cultivos agroindustriales para exportación y uso doméstico. Cultivos la palma aceitera y la

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.69>

ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

caza de azúcar que en el año 2000 producían 181,155 toneladas y 7.13 millones de toneladas, al año 2018 produjeron 921,001 toneladas y 11.72 millones de toneladas respectivamente, esto ha significado prácticamente quintuplicar la producción de palma aceitera y casi duplicar la producción de caña de azúcar. Este crecimiento trae aparejada la producción de grandes cantidades de residuos lignocelulósicos como los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera (RFV) y el bagazo de caña de azúcar (BCA), que pueden originar problemas de tipo ambiental y de salud como la propagación de enfermedades en los cultivos [2]. Esta biomasa residual es una carga atractiva como fuente potencial de hidrocarburos y productos químicos con casi cero emisiones de dióxido de carbono [3].

La pirólisis es un proceso termoquímico donde la biomasa es sometida a calentamiento en ausencia de oxígeno y puede ser convertida en productos gaseosos, líquidos (tar) y sólidos (char), estos productos pueden ser usados como combustibles o precursores para la obtención de productos químicos, las ventajas de la pirólisis respecto a la gasificación y combustión es que tiene menores requerimientos de temperatura, que procede en ausencia de oxígeno y da productos líquidos de alta calidad [3], [4], [5], [6], pese a ello la transformación de la biomasa por pirólisis es altamente dependiente de la cinética de las reacciones de pirólisis, por eso es necesario conocer la cinética de la pirólisis de la biomasa para poder diseñar, modelar y optimizar adecuadamente el reactor, equipo clave en los procesos a escala industrial [7].

Las zeolitas son un tipo de aluminosilicato cristalino con poros homogéneos y estructura tridimensional, formado por tetraedros de silicio y aluminio que están coordinados por puentes de oxígeno no lineales. Debido a sus propiedades ácidas y a la selectividad de forma se aplican en la pirólisis catalítica de la biomasa lignocelulósica y por ello están siendo estudiadas extensamente. Las zeolitas como la ZSM-5 son efectivas para convertir los compuestos altamente oxigenados contenidos en el biopetróleo en aromáticos como el benceno, tolueno y xileno (BTX). El catalizador de equilibrio de los procesos de craqueo catalítico fluidizado que se emplean en la refinación del petróleo está básicamente compuesto por zeolita-Y con cantidades variables de aditivos que pueden ser ZSM-5, cada cierto periodo de tiempo se retira una cantidad del catalizador para ser reemplazado por catalizador fresco porque el catalizador va perdiendo parte de su actividad catalítica ya que se depositan coque y metales sobre su superficie. Se estima que en una unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC) se puede generar entre 300-600 ton/año de catalizador gastado [8], [9].

La cinética de la pirólisis de la biomasa es comúnmente estudiada por análisis termogravimétrico (TGA), esta técnica permite medir la pérdida de masa versus el tiempo o la temperatura en una atmósfera sin oxígeno y a una velocidad de calentamiento constante. El análisis termogravimétrico se puede desarrollar a condiciones isotérmicas o no isotérmicas. Se prefieren las condiciones no isotérmicas porque pese a que son más sensibles al ruido experimental son menos

susceptibles a los errores en la medición de la masa, y también se requieren menos datos que en el caso del análisis isotérmico [10], [11]. La Confederación Internacional para Análisis Térmicos y Calorimetría (ICTAC) a través de su comité de cinética ha establecido una serie de lineamientos para la obtención de datos cinéticos válidos que se centran en el control de la temperatura, velocidad de calentamiento, tipo y flujo de la atmósfera gaseosa y presión que se establecen en el equipo y la forma y tamaño de la muestra a procesar [12]. El propósito del análisis cinético desde el punto de vista computacional es establecer relaciones matemáticas entre la velocidad de descomposición de la biomasa, la conversión y la temperatura, para ello la forma más directa es determinar el triplete cinético: Energía de activación (E_a), factor de frecuencia (A) y modelo de la reacción $f(\alpha)$ [13]. Para ello hay varios métodos que se pueden aplicar, los cuales se pueden clasificar en dos tipos generales: a) ajuste de las funciones y b) cinética libre (isoconversional). En el primer caso los datos termogravimétricos se ajustan por correlación estadística a una serie de modelos matemáticos (diferenciales o integrales) que determinan los modelos cinéticos de la reacción. En el segundo caso no se requiere suponer un modelo de la reacción y se puede determinar los parámetros cinéticos precisos basados en los datos termogravimétricos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento [14], [15]. El método isoconversional se subdivide en diferencial e integral, para el caso diferencial la aproximación propuesta por Friedman es la más usada; en el caso integral hay varias aproximaciones como las de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Starink [13].

La biomasa lignocelulósica se compone de celulosa, hemicelulosa y lignina más una pequeña cantidad de extractables y ceniza. La celulosa es el componente más abundante de la biomasa (40 - 60 %), y está compuesta de cadenas largas de unidades de glucosa, pero difiere en cada biomasa en los extremos de la cadena, grado de polimerización y la cristalinidad. La pirólisis de la celulosa ocurre entre los 315 °C a 400 °C y la energía de activación está entre 166-250 kJ/mol. La hemicelulosa está compuesta de heteropolisacáridos y es el 15 - 30 % de la biomasa. La pirólisis se da en el rango de 220 °C a 315 °C y la energía de activación entre 169.7-186.8 kJ/mol. La lignina se compone de tres unidades básicas: alcohol coníferico, alcohol sináptico y alcohol p-coumarílico. Estas unidades se unen y forman una estructura tridimensional amorfa que representa el 10 - 25 % de la biomasa. La pirólisis de las muestras de lignina ocurre en un rango de temperatura de 44 °C a 824 °C con la energía de activación en el rango de 237.1-266.6 kJ/mol [8], [16].

En este trabajo se investiga la cinética de la pirólisis catalítica de los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera y del bagazo de caña de azúcar, usando el análisis termogravimétrico no isotérmico con el objetivo de comparar la actividad de catalizadores zeolíticos como la zeolita-Y, ZSM-5 y catalizador de equilibrio de FCC.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Muestras de biomasa

Se obtuvieron muestras de dos biomásas residuales: 50 kg de bagazo adquiridos en la Empresa Agroindustrial Pomalca S.A.A. localizada en el distrito de Pomalca, provincia de Chiclayo, Perú y 50 kg de RFV en una plantación particular ubicada en el distrito y provincia de Lamas, Perú. Todas las muestras fueron secadas en un espacio ventilado pero techado durante 15 días hasta que la humedad fue menor al 10%, luego fueron molidas en un molino de cuchillas hasta un tamaño de partícula menor a 850 μm y posteriormente fueron tamizadas a diferentes tamaños de malla según lo requerían los análisis respectivos. Todas las muestras fueron almacenadas en recipientes herméticos y en ambiente ventilado para su uso posterior. La caracterización de la biomasa fue reportada en una publicación anterior [17], parte de ella se muestra en la Tabla I.

Tabla I
ANÁLISIS ELEMENTAL, PRÓXIMO, QUÍMICO Y PODER CALORÍFICO

Parámetro	Biomasa	
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera
Análisis Elemental (%) ^a		
C	45.13	45.31
H	6.37	6.46
N	0.21	0.47
S	0.05	0.07
O ^b	41.07	41.15
Análisis Próximo (%)		
Humedad	1.80	3.66
Ceniza	7.04	6.30
Materia Volátil	77.78	72.43
Carbono Fijo ^c	13.38	17.61
Análisis Químico (%)		
Holocelulosa	60.13	63.11
Lignina	26.01	27.75
Celulosa	46.63	45.53
Hemicelulosa ^d	13.50	17.58
Poder Calorífico (kJ/kg)		
PCS ^e	18281.79	17313.72

^a Resultados en base seca

^b El % oxígeno = 100 - %C - %H - %N - %S - %Ceniza (base seca)

^c El carbono fijo se obtuvo por diferencia

^d MV = Materia Volátil, CF = Carbono Fijo

^e PCS, Poder Calorífico Superior

B. Catalizadores

Los catalizadores empleados se muestran en la Tabla II, se emplearon cinco catalizadores: a) catalizador de equilibrio de craqueo catalítico de una refinería local en la ciudad de

Lima, Perú, en general el catalizador de equilibrio esta compuesto de zeolitas HY o USY, b) zeolita ZSM-5 en pellet, zeolita ZSM-5 en polvo y zeolita Y en polvo adquiridas a ACS Material LLC y c) zeolita ZSM-5 esférica adquirida a Naik Chemical Industry Equipment Packing Co., Ltd., no se realizó ningú pretratamiento a los catalizadores antes de su uso, los pellets fueron molidos a polvo en un mortero de ágata y tamizados a un tamaño menor a 250 μm cuando fue necesario. Para el análisis BET se empleó un analizador Gemini VII 2390t de Micromeritics Instrument Corporation.

Tabla II
PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES ZEOLÍTICOS

Catalizador	Datos del fabricante				Área superficial BET ^a (m ² /g)
	Tipo	Forma	Razón molar, SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Densidad aparente (cm ³ /g)	
Cat. de FCC ^b	Granular	N.D.	N.D.	0.934	126
ZSM-5 ^c	Pellet	Na ⁺	360	0.68	377
ZSM-5 ^d	Esferas	NH ₄ ⁺	25 - 30	0.60 ~ 0.70	234
Y ^c	Polvo	H ⁺	>5	N.D.	596
ZSM5 ^c	Polvo	H ⁺	360	N.D.	358

^a Medido a muestras de catalizador con tamaño de partícula < 250 μm

^b Catalizador de equilibrio de FCC, datos obtenidos de [18]

^c ACS Material LLC, USA

^d Naik Chemical Industry Equipment Packing Co., Ltd., China

N.D. No Disponible

Tabla III
CODIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS

Código	Descripción
BCA o RFV	Biomasa sin catalizador
Z2	Catalizador de equilibrio de FCC + Biomasa
Z3	ZSM-5 en pellet (G360) + Biomasa
Z4	ZSM-5 en pellet esférico + Biomasa
Z5	Zeolita Y (Y-RE16), polvo + Biomasa
Z6	ZSM-5 polvo (P-360), polvo + Biomasa

C. Análisis termogravimétrico no isotérmico

Para el análisis termogravimétrico no isotérmico se empleó un analizador TGA 4000 de Perkin Elmer. Las muestras de biomasa con un tamaño de partícula entre 177 a 250 μm fueron mezcladas con una cantidad igual de catalizador (tamaño de partícula menor a 250 μm), se colocaron en un desecador por 12 horas y luego se tomó a 2 mg de esa mezcla y se lo colocó en un crisol de alúmina y se calentó de 30 $^{\circ}\text{C}$ a 900 $^{\circ}\text{C}$ en condiciones no isotérmicas a cuatro regímenes de calentamiento 5, 10, 15 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ respectivamente. La primera etapa de calentamiento fue de 30 $^{\circ}\text{C}$ a 105 $^{\circ}\text{C}$ a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo en 105 $^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos para eliminar la humedad residual de las muestras, luego se calentó de 105 $^{\circ}\text{C}$ a 900 $^{\circ}\text{C}$ según la velocidad de calentamiento deseada (5, 10, 15 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y cuando se

llegó a 900 °C se mantuvo por 10 minutos. Como gas inertizante se usó nitrógeno a 60 cm³/min durante todo el proceso. Cada experimento se repitió al menos tres veces para asegurar la repetibilidad.

D. Análisis cinético

Considerando la conversión de la muestra como:

$$a = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (1)$$

Donde: m_0 es la masa inicial de la muestra, m la masa en cualquier momento y m_f la masa final de la muestra. Luego la descomposición térmica de la biomasa se puede expresar por:

$$\frac{da}{dt} = k(T) f(a) \quad (2)$$

Siendo: T la temperatura, $f(a)$ el modelo de la reacción y $k(T)$ la constante de la velocidad de la reacción expresada por la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (3)$$

Donde: A es el factor de frecuencia (min⁻¹), E la energía de activación (kJ/mol), R la constante universal de los gases (8.314 x 10⁻³ kJ/K.mol) y T la temperatura en K. Para determinar la energía de activación empleando los datos generados por el análisis termogravimétrico hay varias aproximaciones de las cuales consideramos una aproximación isoconversional diferencial (Friedman) e isoconversional integral (Ozawa-Flynn-Wall).

1) Método de Friedman: Si se tiene que el programa de calentamiento varía linealmente según:

$$T = T_0 + \beta t \quad (4)$$

Donde β es la velocidad de calentamiento, diferenciando la ecuación (4) respecto a t y combinando con la ecuación (2) y (3) se tiene:

$$\beta \frac{da}{dT} = (e^{-E/RT})(A f(a)) \quad (5)$$

Tomado logaritmo natural a la ecuación (5) se tiene:

$$\ln\left(\beta \frac{da}{dT}\right)_{a,i} = \ln(A f(a)) - \frac{E}{RT_{a,i}} \quad (6)$$

Donde a es la conversión e i denota la velocidad de calentamiento β . Luego para un 15. cualquiera el valor de E_{15} se puede hallar de la pendiente de la recta obtenida por graficar

$$\ln\left(\beta \frac{da}{dT}\right)_{a,i} \text{ vs. } \frac{1}{T_{a,i}}$$

Se recomienda trabajar en el intervalo de 0.1 a 0.9 para la conversión 15 y a un paso de 0.05. El método de Friedman tiene como ventaja que se puede aplicar no solamente a un programa de calentamiento lineal sino que podemos aplicarlo a la temperatura real de la muestra la cual se puede desviar de la temperatura establecida por el efecto térmico inducido por el proceso, su desventaja radica en que es sensible al ruido experimental de los datos termogravimétricos que son de naturaleza integral [19].

2) Método de Ozawa-Flynn-Wall (OFW): Los datos integrales son mejor tratados por métodos isoconversionales integrales, si combinamos la ecuación (2) y (3) se tiene:

$$\frac{da}{f(a)} = Ae^{-E/RT} dt \quad (7)$$

Integrando la ecuación (7) tenemos:

$$\int_0^a \frac{da}{f(a)} = \int_0^t Ae^{-E/RT} dt \quad (8)$$

Como $f(a)$ no se conoce, entonces $\int_0^a \frac{da}{f(a)}$ puede ser

expresada como $g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)}$ lo que viene a ser la forma

integral del modelo de reacción, acomodando la ecuación (8) queda como:

$$g(a) = A \int_0^t e^{-E/RT} dt \quad (9)$$

si el programa de calentamiento es lineal y expresado por la ecuación (4), diferenciando respecto a T y reemplazando en la ecuación (9) se tiene:

$$g(a) = \frac{A}{b} \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{AE}{bR} p(x) \quad (10)$$

La integral no tiene una solución analítica y se resuelve por integración numérica o por una función de aproximación. OFW propone la aproximación de Doyle [20] para $p(x) = 0.0048e^{-1.052E/RT}$, reemplazando en la ecuación (10) se

tiene $b = \left(\frac{AE}{Rg(a)}\right)(0.00484)e^{-1.052E/RT}$, tomando logaritmo

natural y acomodando queda:

$$\ln(b) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(a)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT_{a,i}} \quad (11)$$

Entonces para un cualquiera el valor de E se puede obtener de la pendiente de la recta obtenida de graficar $\ln(b)$ vs. $\frac{1}{T_{a,i}}$.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Análisis termogravimétrico no isotérmico

En la Fig. 1 se identifican tres regiones, en la primera región desde la temperatura inicial hasta 120 °C se da la etapa de deshidratación y pérdida parcial de volátiles, la segunda etapa se da entre 120 °C hasta 410 °C que implica la descomposición de la hemicelulosa (220 °C - 315 °C) y la celulosa (315 °C - 400 °C) así como el desprendimiento de compuestos volátiles, aquí ocurre la máxima descomposición de la biomasa, luego en una tercera etapa entre 410 °C a 650 °C se da la descomposición de la lignina, y la oxidación del biochar [21]. De la Fig. 1 (curva DTG) se obtienen las temperaturas de máxima descomposición de las biomásas estudiadas, para el BCA a 350.72 °C se ha descompuesto hasta el 55.27 %, para los RFV a 317.28 °C se descompone hasta el 46.83 %. La biomasa que se descompone más es el BCA, seguido por los RFV. Este orden es similar al establecido por

la relación MV/CF expuesta en la Tabla I. Si analizamos la Fig. 2 vemos que, a los regímenes de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min, todas las curvas TGA muestran un comportamiento similar con las tres regiones mencionadas anteriormente, el comportamiento es análogo para los RFV.

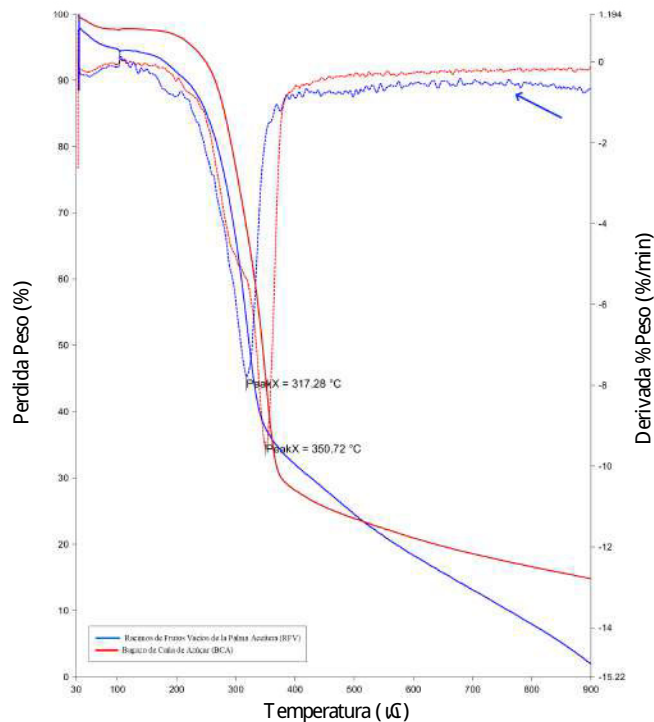


Fig. 1 Curvas TGA y DTG del Bagazo de Caña de Azúcar y de los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera, obtenidas a $\beta=10$ °C/min, flujo de N_2 de 60 cm³/min

B. Análisis cinético

De los resultados obtenidos por el análisis termogravimétrico se decidió trabajar en el rango de 200 °C a 700 °C para el análisis cinético empleando los métodos de Ozawa-Flynn-Wall y Friedman, para determinar la energía de activación de las muestras de biomasa y de los diferentes catalizadores evaluados.

1) Bagazo de caña de azúcar: En las Tablas IV y V se muestran los valores de la energía de activación para el rango de conversión de 0.05 a 0.80 calculado por los métodos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) y Friedman respectivamente. En ambos métodos el coeficiente de regresión lineal promedio R^2 está entre 0.823 a 0.991 para el método de OFW y 0.807 a 0.991. En la Fig. 3 se grafica la energía de activación promedio del BCA sin y con catalizador, según los dos métodos cinéticos empleados. Si el catalizador adecuado es aquel que presenta la energía de activación promedio más baja respecto al de la biomasa sin catalizador se tiene que Z2 (catalizador de equilibrio de FCC) es el mejor según ambos métodos cinéticos. Asimismo, Z5 (zeolita HY) no es adecuada porque su energía de activación es mayor que el de la biomasa sin catalizador. Los otros catalizadores Z3, Z4 y Z6 son

diferentes formas del ZSM-5 y todos presentan valores relativamente cercanos entre sí.

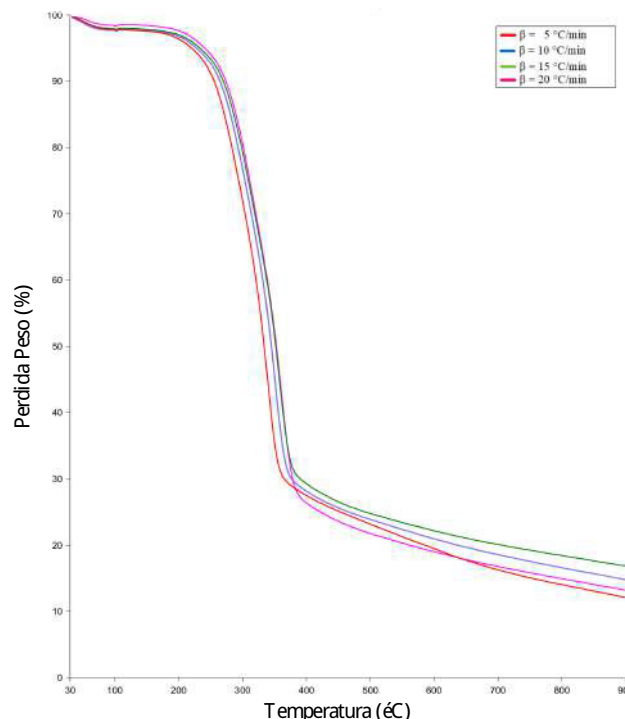


Fig. 2 Curvas TGA a diferentes velocidades de calentamiento para el Bagazo de Caña de Azúcar

TABLA IV
ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA EL BCA - MÉTODO OFW

15.	Energía de Activación (kJ/mol)					
	BCA	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
0.05	133.64	137.24	120.80	151.76	215.30	141.46
0.10	124.77	120.96	113.45	122.04	147.49	123.00
0.15	124.63	122.40	113.34	116.19	140.25	121.60
0.20	128.16	124.99	115.68	116.91	138.70	122.82
0.25	132.55	127.00	119.22	119.61	136.86	124.55
0.30	136.81	128.89	121.75	122.09	135.44	125.43
0.35	140.92	131.59	123.46	123.70	135.68	126.51
0.40	144.64	131.59	124.92	125.04	135.79	128.13
0.45	143.62	132.17	126.48	125.54	137.52	127.50
0.50	145.48	133.56	127.38	126.15	140.89	127.73
0.55	142.72	136.46	128.89	128.45	159.65	130.34
0.60	143.15	140.22	131.99	133.36	400.01	134.15
0.65	143.60	170.79	144.58	166.60	188.88	168.81
0.70	143.94	33.55	165.58	158.23	194.94	169.83
0.75	144.48	59.81	193.63	139.58	155.66	146.96
0.80	160.05	140.95	154.38	121.97	132.48	129.63
Media	139.57	123.26	132.84	131.08	168.47	134.28

Para el BCA sin catalizador Ounas [7] empleando el método de OFW reporto valores de la energía de activación de 163 ~ 235 kJ/mol en un rango de conversión de 0.2 a 0.9 y Jayaraman [22] empleando el método de Friedman reporto valores de la energía de activación entre 121 ~ 276 kJ/mol en un rango de conversión de 0.2 a 0.6, los valores promedios hallados en esta investigación para un rango de conversión de 0.05 a 0.80 son de 139.57 kJ/mol aplicando el método de OFW y 147.88 kJ/mol empleando el método de Friedman, ambos valores están en concordancia con los de las investigaciones citadas.

TABLA V
ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA EL BCA - MÉTODO DE FRIEDMAN

15.	Energía de Activación (kJ/mol)					
	BCA	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
0.05	122.74	119.22	110.43	124.71	173.05	122.53
0.10	119.91	113.54	107.86	106.41	128.94	113.33
0.15	124.58	118.52	111.45	107.96	126.89	115.82
0.20	131.83	125.02	116.25	113.56	130.13	120.17
0.25	139.14	128.49	121.39	119.72	131.18	124.01
0.30	143.45	129.78	124.50	123.47	131.29	125.02
0.35	146.17	132.25	125.73	124.56	134.04	125.20
0.40	146.93	132.94	126.57	125.64	140.21	127.21
0.45	142.50	134.93	128.88	127.28	155.96	128.20
0.50	142.40	142.52	132.90	131.15	176.36	131.63
0.55	139.48	160.89	140.33	137.35	197.93	140.06
0.60	139.88	177.07	147.13	140.40	460.62	143.37
0.65	144.63	205.47	156.08	169.33	184.81	174.85
0.70	161.74	3.38	163.75	152.30	181.04	167.40
0.75	191.23	41.73	182.42	124.74	129.63	136.05
0.80	229.43	116.78	131.88	101.36	112.67	111.48
Media	147.88	123.91	132.97	126.87	168.42	131.65

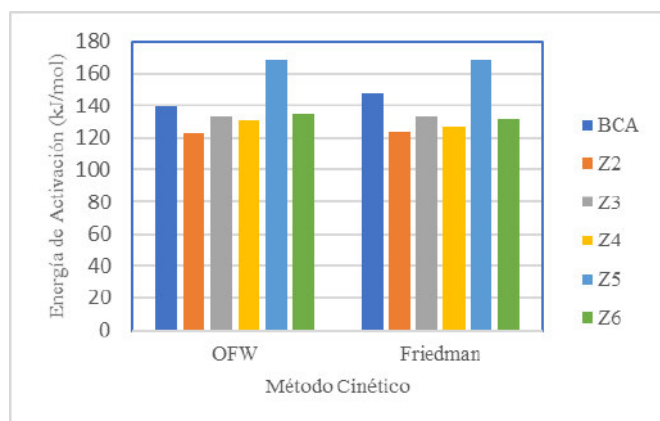


Fig. 3 Energía de activación promedio de la biomasa BCA con y sin catalizador, calculada según OFW y Friedman

2) Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera (RFV): En las Tablas VI y VII se muestran los valores de la energía de activación para el rango de conversión de 0.05 a 0.80 calculado por los métodos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) y Friedman respectivamente. En ambos métodos el coeficiente de regresión lineal promedio R^2 está entre 0.937 a 0.995 para el método de OFW y 0.880 a 0.980 para el método de Friedman, solo se están reportando valores de la energía de activación en el rango lineal y con un R^2 mayor a 0.8. En la Fig. 4 se grafica la energía de activación promedio del RFV con y sin catalizador, según los dos métodos cinéticos empleados. Como la energía de activación representa la mínima energía requerida para que la reacción se inicie [14], entonces el catalizador adecuado será el que presente la energía de activación promedio más baja respecto al de la biomasa sin catalizador, luego Z2 (catalizador de equilibrio de FCC) es el mejor según ambos métodos cinéticos, Los catalizadores Z6 (ZSM-5 polvo) y Z3 (ZSM-5 en pellet) muestran la misma tendencia en ambos análisis cinéticos, no sucede lo mismo con el Z4 (ZSM-5 en pellet esférico) el cual cumple el criterio de la energía de activación según el método de OFW, pero no según el método de Friedman, asimismo para el caso del Z5 (zeolita HY) la energía de activación es mayor que el de la biomasa sin catalizador para ambos casos.

TABLA VI
ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA LOS RFV - MÉTODO OFW

16.	Energía de Activación (kJ/mol)					
	RFV	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
0.05	432.64	N.A.	147.95	189.02	193.18	136.12
0.10	177.97	N.A.	136.27	174.94	165.63	119.45
0.15	147.66	149.45	130.84	160.09	153.56	114.58
0.20	137.68	132.24	130.04	153.70	152.80	115.41
0.25	131.82	118.94	129.23	153.05	152.43	114.27
0.30	125.62	108.04	129.98	152.37	154.26	113.45
0.35	126.11	96.69	130.86	153.91	156.57	117.48
0.40	124.12	N.A.	135.89	157.11	181.77	117.99
0.45	124.48	N.A.	144.16	173.85	N.A.	122.79
0.50	123.24	N.A.	168.99	N.A.	N.A.	129.90
0.55	126.42	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	171.95
0.60	127.54	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.65	151.22	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.70	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.75	N.A.	103.60	109.27	N.A.	N.A.	N.A.
0.80	N.A.	92.43	84.46	91.28	N.A.	N.A.
Media	158.19	114.48	131.49	155.93	163.77	124.85

N.A. valores de E que no son lineales y con $R^2 < 0.8$

Para los RFV sin catalizador Nyakuma [23] empleando el método de OFW reporto valores de la energía de activación promedio de 146.63 kJ/mol en un rango de

conversión de 0.1 a 0.7, otras investigaciones aplicando los métodos de Popescu y DAEM han reportado valores promedio de la energía de activación de 137.85 kJ/mol para un 15 de 0.05 a 0.70, 147.08 kJ/mol para un 15 de 0.05 a 0.70 y 177.33 kJ/mol para un 15 de 0.0.1 a 0.9; esta investigación tiene un valor promedio de la energía de activación de 158.19 kJ/mol para un 15 de 0.05 a 0.80 [24], [10], [5], la revisión bibliográfica realizada no ha hallado trabajos sobre la cinética de los RFV aplicando el método de Friedman pero lo reportado está en concordancia con los valores hallados según OFW para 150.05 a 0.65.

TABLA VII
ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA LOS RFV - MÉTODO DE FRIEDMAN

15.	Energía de Activación (kJ/mol)					
	RFV	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
0.05	302.02	59.39	131.68	175.21	191.78	119.01
0.10	136.89	136.03	123.64	159.04	159.30	108.00
0.15	119.72	115.62	121.77	150.57	152.30	105.48
0.20	117.77	99.39	122.92	147.02	155.70	109.66
0.25	117.60	N.A.	124.89	149.47	165.18	111.94
0.30	114.70	N.A.	129.68	154.89	187.35	113.70
0.35	116.93	N.A.	139.78	172.36	219.29	122.39
0.40	118.51	N.A.	155.82	197.66	283.28	133.25
0.45	122.00	N.A.	178.54	243.99	N.A.	155.49
0.50	127.42	N.A.	214.94	N.A.	N.A.	179.79
0.55	146.12	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	244.90
0.60	164.09	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.65	201.55	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.70	N.A.	102.32	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.75	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.80	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Media	146.56	102.55	144.37	172.24	189.27	136.69

N.A. valores de E que no son lineales y con $R^2 < 0.8$

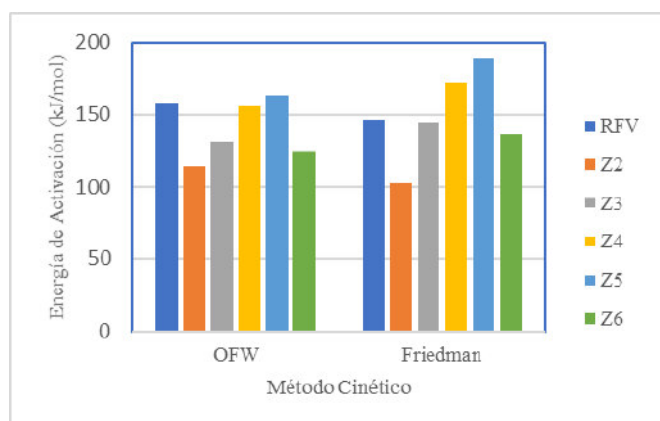


Fig. 4 Energía de activación promedio de la biomasa RFV con y sin catalizador, calculada según OFW y Friedman

Los resultados hallados de la energía de activación de las biomásas sin catalizador muestran una excelente correlación con investigaciones similares. Las energías de activación de la biomasa más el catalizador no han podido ser comparados con similares porque como afirma Yang en [25] hay muchos estudios sobre la cinética de la pirólisis de la biomasa pero hay mucho menos sobre la cinética de la pirólisis catalítica de la biomasa y en este caso particular menos sobre la pirólisis catalítica empleando zeolitas como catalizador para la pirólisis del bagazo de caña de azúcar y de los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera, la mayoría de los trabajos se han enfocado en el efecto del catalizador sobre los rendimientos de productos líquidos, gaseosos y sólidos.

En el caso de la pirólisis catalítica del BCA el catalizador Z5 (zeolita HY) es el único con energía de activación mayor al de la biomasa sin catalizador, esto ocurre también para los RFV, pero solo para el catalizador Z4 y cuando la energía de activación es calculada por el método de Friedman. Como señala Navqi en [26] después de la descomposición inicial de la biomasa los productos líquidos alquitranados se carbonizan y ese carbono puede aumentar la energía de activación. Las zeolitas macroporosas como la HY (Z5) permiten una rápida difusión de los reactantes y llevan a la formación de grandes compuestos poliaromáticos que producen coque, en cambio las zeolitas mesoporosas como la ZSM-5 producen más hidrocarburos aromáticos y menos coque debido a su tamaño de poro más pequeño, lo que sugiere que un tamaño de poro pequeño impide la entrada de los grandes precursores del coque [16].

Los resultados de la energía de activación calculadas para los RFV y el catalizador Z4 aplicando el método de Friedman pueden estar influenciadas por el ruido de los datos experimentales ya que los datos son esencialmente del tipo integral [19].

IV. CONCLUSIONES

Se investigó la cinética de la pirólisis catalítica de los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera y del bagazo de caña de azúcar, usando el análisis termogravimétrico no isotérmico, se aplicaron dos métodos isoconversionales el método diferencial de Friedman y el método integral de Ozawa-Flynn-Wall, se evaluaron cinco catalizadores y se concluye que el catalizador de equilibrio de FCC (Z2) presenta la menor energía de activación respecto a la energía de activación de la pirólisis de la biomasa sin catalizador y por tanto sería el más útil para la pirólisis catalítica del BCA y de los RFV. La zeolita HY (Z5) es el catalizador con la mayor energía de activación y el menos útil para el proceso de pirólisis catalítica.

El análisis cinético por métodos isoconversionales integrales aplicado a los datos termogravimétricos no isotérmicos permite determinar de modo fiable las energías de activación en la pirólisis con y sin catalizador de las biomásas lignocelulósicas.

En general todos los catalizadores del tipo ZSM-5 mostraron energías de activación similares lo que indica que potencialmente todos ellos podrían ser útiles en el proceso de pirólisis catalítica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Unidad de Investigación de la Facultad de Ingeniería de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica de la UNI por el apoyo prestado para la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] British Petroleum, 'BP Energy Outlook 2019 edition The Energy Outlook explores the forces shaping the global energy transition out to 2040 and the key uncertainties surrounding that', 2019.
- [2] Ministerio de Agricultura y Riego, 'Serie de Estadísticas de Producción Agrícola', Serie de Estadísticas de Producción Agrícola (SEPA), 2020. [Online]. Available: http://frenteweb.minagri.gob.pe/sisca/?mod=consulta_cult. [Accessed: 15-Jan-2020].
- [3] V. S. Y. Soon, B. L. F. Chin, and A. C. R. Lim, 'Kinetic study on pyrolysis of oil palm frond', *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 121, no. 1, 2016, doi: 10.1088/1757-899X/121/1/012004.
- [4] K. G. Santos, T. S. Lira, V. V. Murata, M. Ganesella, and M. A. S. Barrozo, 'Pyrolysis of sugarcane bagasse: A consecutive reactions kinetic model from TGA experiments', *Mater. Sci. Forum*, vol. 660-661, pp. 593-598, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.593.
- [5] F. Surahmanto, H. Saptoadi, H. Sulistyono, and T. A. Rohmat, 'Investigation of the slow pyrolysis kinetics of oil palm solid waste by the distributed activation energy model', *Biofuels*, vol. 0, no. 0, pp. 1-8, 2017, doi: 10.1080/17597269.2017.1387750.
- [6] Z. Chen et al., 'Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis', *Bioresour. Technol.*, vol. 192, pp. 441-450, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.05.062.
- [7] A. Ounas, A. Aboulkas, K. El harfi, A. Bacaoui, and A. Yaacoubi, 'Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis', *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 24, pp. 11234-11238, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.09.010.
- [8] X. Chen et al., 'Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield', *Fuel Process. Technol.*, vol. 196, no. August, 2019, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106180.
- [9] A. Strubinger, F. Morales, and K. A. Aponte, 'Environmental risk and use of FCC spent catalyst in mortars mixtures', *Rev. la Fac. Ing.*, vol. 29, no. 4, pp. 93-106, 2014.
- [10] B. B. Nyakuma, A. Ahmad, A. Johari, and T. A. T. Abdullah, 'Thermogravimetric and kinetic analyses of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) Pellets using the distributed activation energy model', *J. Phys. Sci.*, vol. 27, no. 3, pp. 67-83, 2016, doi: 10.21315/jps2016.27.3.5.
- [11] P. Luangkiattikhun, C. Tangsathitkulchai, and M. Tangsathitkulchai, 'Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes', *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 5, pp. 986-997, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.03.001.
- [12] S. Vyazovkin et al., 'ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations', *Thermochim. Acta*, vol. 590, pp. 1-23, 2014, doi: 10.1016/j.tca.2014.05.036.
- [13] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, 'ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data', *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1-2, pp. 1-19, 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [14] Z. Ma, D. Chen, J. Gu, B. Bao, and Q. Zhang, 'Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods', *Energy Convers. Manag.*, vol. 89, pp. 251-259, 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2014.09.074.
- [15] A. K. Varma and P. Mondal, 'Physicochemical Characterization and Pyrolysis Kinetic Study of Sugarcane Bagasse Using Thermogravimetric Analysis', *J. Energy Resour. Technol.*, vol. 138, no. 5, pp. 1-11, 2016, doi: 10.1115/1.4032729.
- [16] M. M. Rahman, R. Liu, and J. Cai, 'Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil - A review', *Fuel Process. Technol.*, vol. 180, no. June, pp. 32-46, 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.08.002.
- [17] V. Pretell and R. Erazo, 'Evaluation of the Physicochemical and Thermogravimetric Properties of Three Peruvian Biomasses for their Energetic use', in *Industry, Innovation, and Infrastructure for Sustainable Cities and Communities: Proceedings of the 17th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education and Technology*, 2019, no. July 2019, pp. 24-26, doi: <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.282>.
- [18] D. Uriarte, 'Experimentación de la obtención de combustibles líquidos a partir del polietileno de alta densidad', *Universidad Nacional de Ingeniería*, 2018.
- [19] S. Vyazovkin, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Springer International Publishing, 2015.
- [20] C. D. Doyle, 'Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 15, pp. 285-292, 1961, doi: doi.org/10.1002/app.1961.070051506.
- [21] M. A. A. Mohammed, A. Salmiaton, W. A. K. G. Wan Azlina, and M. S. Mohamad Amran, 'Gasification of oil palm empty fruit bunches: A characterization and kinetic study', *Bioresour. Technol.*, vol. 110, pp. 628-636, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.056.
- [22] K. Jayaraman, I. Gokalp, S. Petrus, V. Belandria, and S. Bostyn, 'Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gasification using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models', *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 132, no. February 2017, pp. 225-236, 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2018.02.003.
- [23] B. B. Nyakuma, S. Wong, and O. Oladokun, 'Non-oxidative thermal decomposition of oil palm empty fruit bunch pellets: fuel characterisation, thermogravimetric, kinetic, and thermodynamic analyses', *Biomass Convers. Biorefinery*, 2019, doi: 10.1007/s13399-019-00568-1.
- [24] B. B. Nyakuma et al., 'Kinetic analysis of Oil Palm Empty Fruit Bunch (OPEFB) pellets as Feedstock for Pyrolysis', *PeerJ Prepr.*, vol. 3, no. e1150v1, pp. 1-8, 2015, doi: [dx.doi.org/10.7287/peerj.preprints.1150v1](https://doi.org/10.7287/peerj.preprints.1150v1).
- [25] H. Yang, G. Ji, P. T. Clough, X. Xu, and M. Zhao, 'Kinetics of catalytic biomass pyrolysis using Ni-based functional materials', *Fuel Process. Technol.*, vol. 195, no. March, p. 106145, 2019, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106145.
- [26] S. R. Naqvi, Y. Uemura, N. Osman, and S. Yusup, 'Kinetic study of the catalytic pyrolysis of paddy husk by use of thermogravimetric data and the Coats-Redfern model', *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 12, pp. 9743-9755, 2015, doi: 10.1007/s1164-015-1962-0.

ANEXO C: Resultados análisis CG-MS



INFORME TÉCNICO N° 1103 – 22 – LABICER

1. DATOS DEL SOLICITANTE

- 1.1 NOMBRE DEL SOLICITANTE : VICTOR HUGO PRETELL HUAMÁN
1.2 R.U.C. : 08988157

2. CRONOGRAMA DE FECHAS

- 2.1 FECHA DE RECEPCIÓN : 27 / 09 / 2022
2.2 FECHA DE ANÁLISIS : 28 / 09 / 2022
2.3 FECHA DE EMISIÓN : 05 / 10 / 2022

3. ANÁLISIS SOLICITADO : ANÁLISIS CUALITATIVO Y SEMICUANTITATIVO

4. DATOS REFERENCIALES DE LA MUESTRA SEGÚN EL SOLICITANTE

- 4.1 IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA : 01 MUESTRA DE LÍQUIDO DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASA DE RACIMOS DE FRUTOS VACÍOS DE LA PALMA ACEITERA
4.2 CODIFICACIÓN : RFV-20-L-600-27-09

5. LUGAR DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA : LABORATORIO LABICER - FACULTAD DE CIENCIAS

6. CONDICIONES AMBIENTALES : Temperatura: 20.1°C; Humedad relativa: 65 %

7. MÉTODO UTILIZADO : CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS

8. EQUIPOS UTILIZADOS

Cromatógrafo de gases. SHIMADZU, GC-2010 Plus.
Automuestreador. AOC-6000.
Detector de espectrometría de masas. SHIMADZU, GCMS-QP210 Ultra.
COLUMNA GC: RESTEK. RTX-5MS, 30m x 0.25 mm ID x 0.25 µm df. Serial: 1346249.

9. RESULTADOS

ANÁLISIS	RESULTADO
Cualitativo y semicuantitativo por GC-MS (Inyección líquida)	De los 34 componentes orgánicos detectados, los que presentan mayor área relativa son: • Phenol: 24.68% • 3,5-Dimethylpyrazole: 9.91% • Butyrolactone: 6.56% • Phenol, 2,6-dimethoxy-: 6.20% • Phenol, 3-methyl-: 6.03 Los demás compuestos se muestran en la Tabla N°1 (Anexos).

- (1) La identificación (análisis cualitativo) de los compuestos es el resultado probabilístico obtenido por el software del equipo GCMSsolution de SHIMADZU utilizando la librería NIST 2014. La probabilidad se mide por el SI (Similarity index) que se encuentra en cada espectro de masa (en el texto superior a la gráfica). Normalmente se usa el rango de SI de 85 a 100.

- (2) El análisis semicuantitativo se basa en la siguiente fórmula: $\text{área relativa del compuesto (\%)} = (\text{API} / \text{TAP}) \times 100$, donde API: Área de pico individual, TAP: Área de picos totales.



10. VALIDEZ DEL INFORME TÉCNICO

El Informe técnico es válido solo para la muestra y las condiciones indicadas en los ítems del uno (1) al cuatro (4) del presente informe técnico.


Bach. Jesús Utano Reyes
Analista Químico
LABICER –UNI




M.Sc. Ily Marilu Maza Mejía
Responsable de análisis
Jefe de Laboratorio
CQP 1149

El Laboratorio no se responsabiliza del muestreo ni de la procedencia de la muestra.

ANEXO

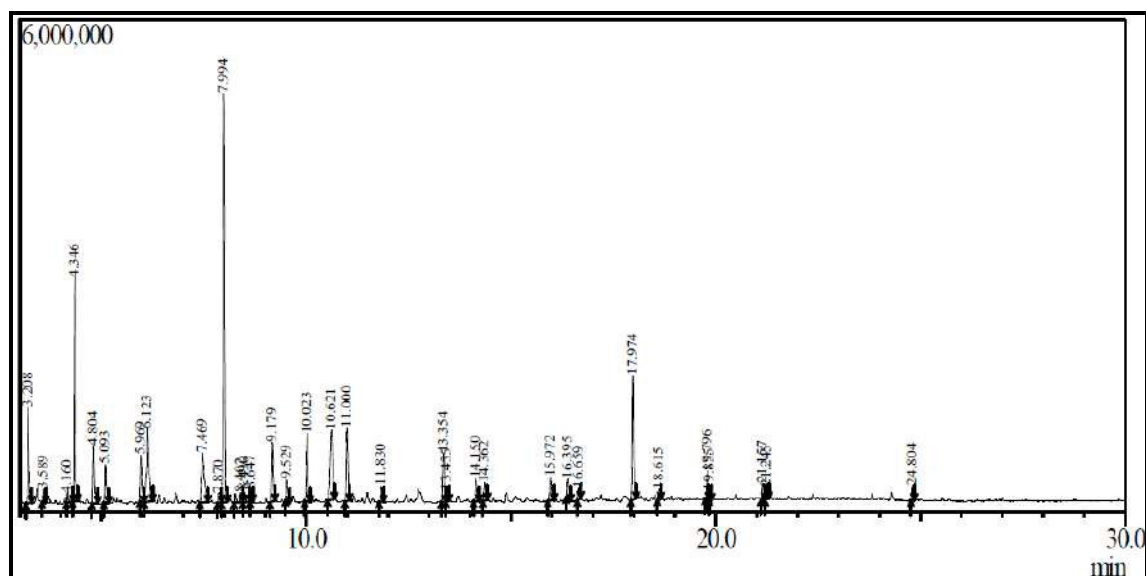


FIGURA N°1. CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA

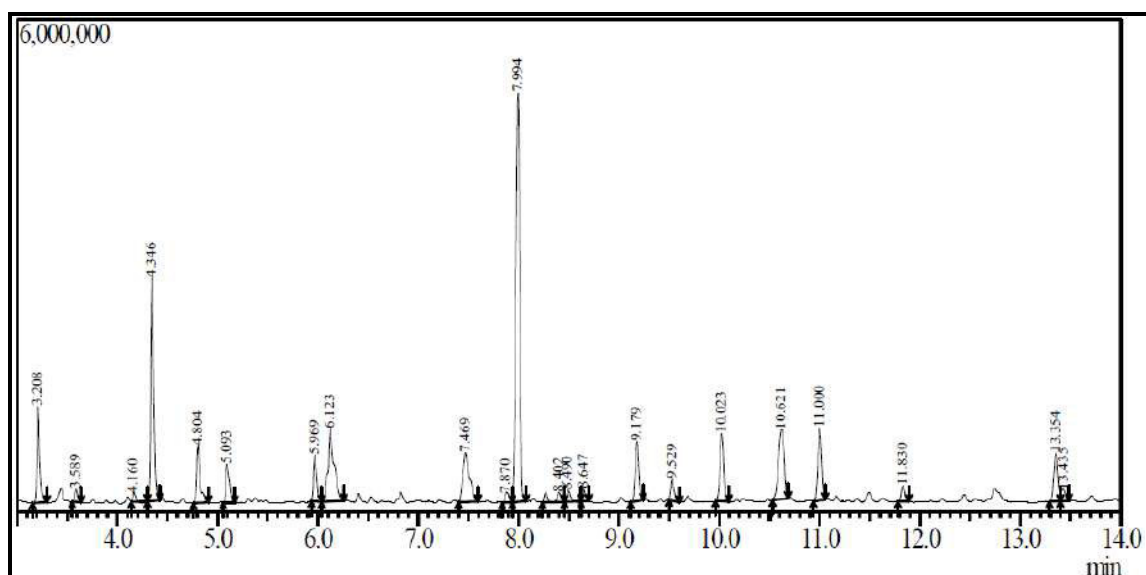


FIGURA N°2. CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA DE 3 A 14 MINUTOS

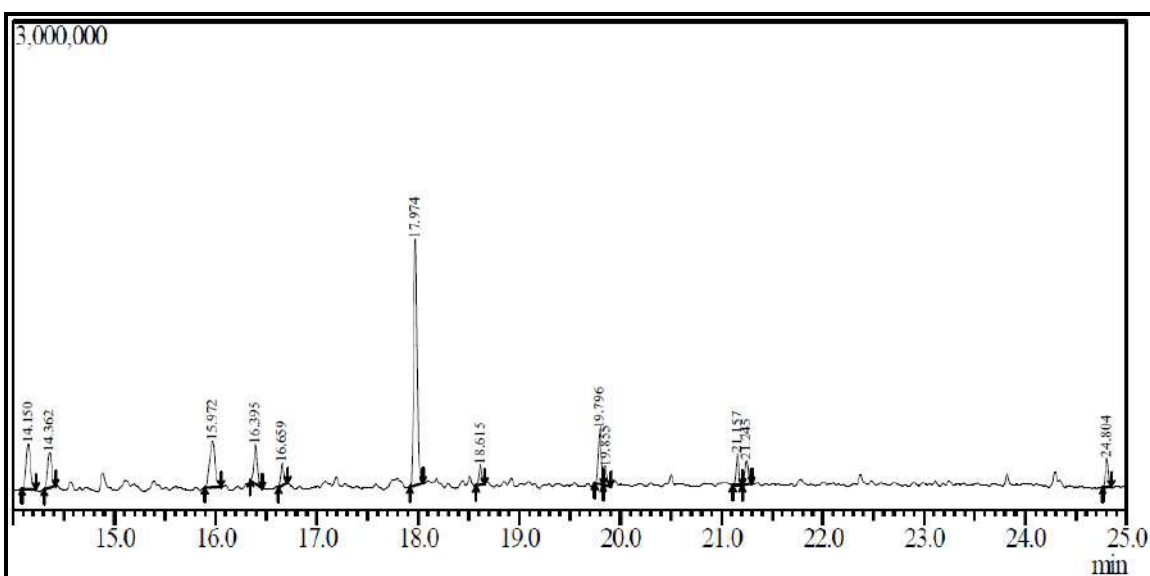


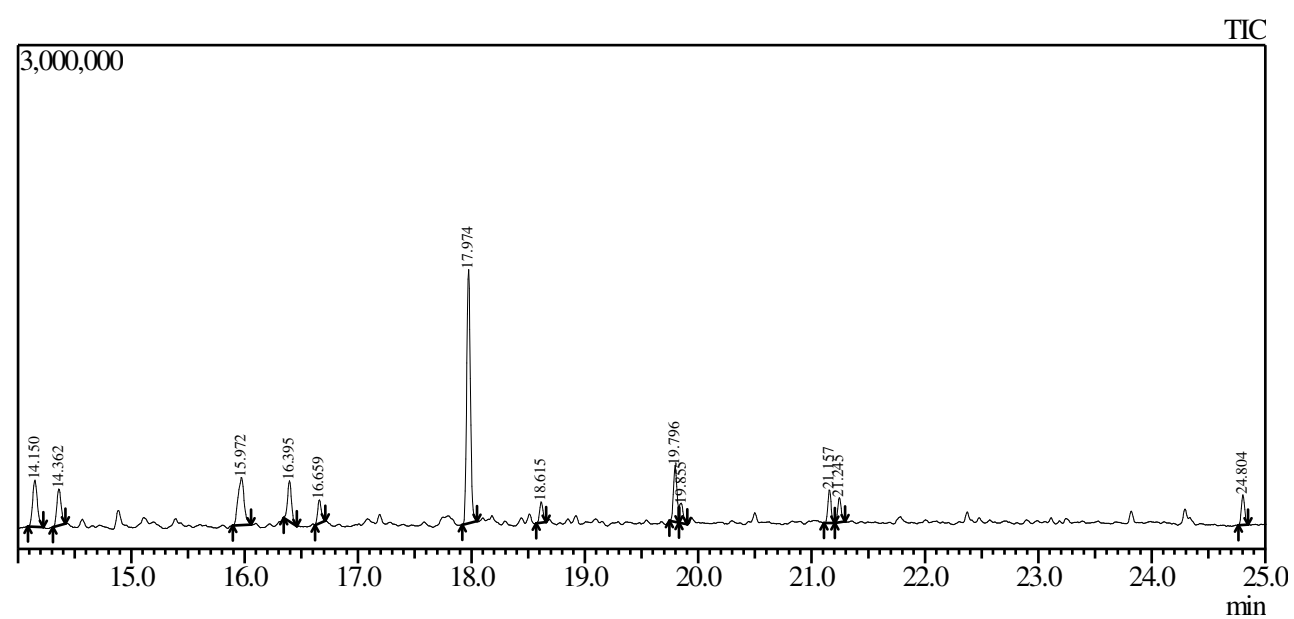
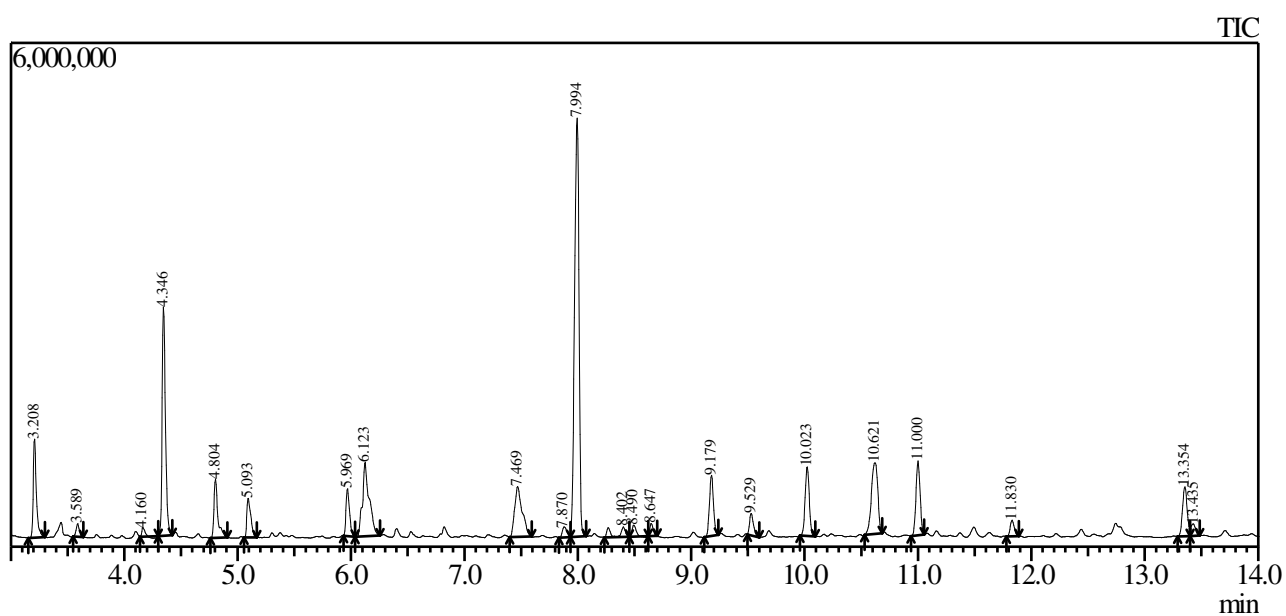
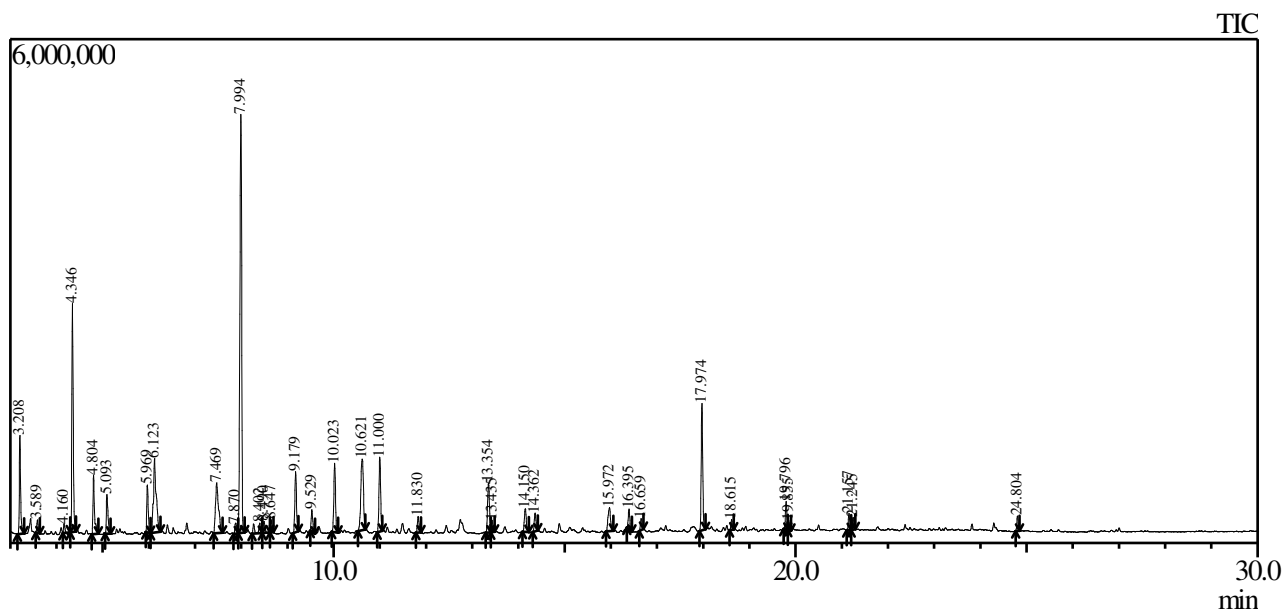
FIGURA N°3. CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA DE 14 A 25 MINUTOS



TABLA N°1. DATOS CROMATOGRÁFICOS DE LA MUESTRA

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	3.208	2257431	4.08	1172718	5.57	3-Pentanone
2	3.589	298232	0.54	154728	0.73	Cyclopentanone
3	4.160	108230	0.20	99138	0.47	Pyrazine, methyl-
4	4.346	5485248	9.91	2720287	12.91	3,5-Dimethylpyrazole
5	4.804	1621106	2.93	697553	3.31	2-Furanmethanol
6	5.093	1119438	2.02	464596	2.21	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
7	5.969	1212788	2.19	563192	2.67	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
8	6.123	3629216	6.56	879759	4.18	Butyrolactone
9	7.469	2759161	4.99	600035	2.85	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
10	7.870	364124	0.66	107856	0.51	4-Methyl-5H-furan-2-one
11	7.994	13657833	24.68	4986822	23.67	Phenol
12	8.402	562679	1.02	118754	0.56	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
13	8.490	294048	0.53	134845	0.64	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
14	8.647	307742	0.56	147580	0.70	Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride
15	9.179	1778741	3.21	724051	3.44	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
16	9.529	614699	1.11	259830	1.23	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
17	10.023	2083297	3.76	821883	3.90	Phenol, 2-methyl-
18	10.621	3339330	6.03	847719	4.02	Phenol, 3-methyl-
19	11.000	2239079	4.05	882863	4.19	Phenol, 2-methoxy-
20	11.830	478098	0.86	193341	0.92	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
21	13.354	1684363	3.04	589192	2.80	Phenol, 4-ethyl-
22	13.435	386520	0.70	133513	0.63	Phenol, 3,4-dimethyl-
23	14.150	819919	1.48	278379	1.32	Creosol
24	14.362	574171	1.04	215985	1.03	Catechol
25	15.972	1053494	1.90	283507	1.35	1,2-Benzenediol, 4-methyl-
26	16.395	569150	1.03	242065	1.15	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
27	16.659	312713	0.56	138835	0.66	1,2-Benzenediol, 4-methyl-
28	17.974	3430781	6.20	1511452	7.18	Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	18.615	255943	0.46	124136	0.59	1,3-Benzenediol, 4-ethyl-
30	19.796	744684	1.35	335499	1.59	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
31	19.855	253138	0.46	111591	0.53	trans-Isoeugenol
32	21.157	385302	0.70	197084	0.94	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
33	21.245	308069	0.56	146477	0.70	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
34	24.804	359191	0.65	179022	0.85	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid
		55347958	100.00	21064287	100.00	







INFORME TÉCNICO N° 1104 – 22 – LABICER

1. DATOS DEL SOLICITANTE

- 1.1 NOMBRE DEL SOLICITANTE : VICTOR HUGO PRETELL HUAMÁN
1.2 R.U.C. : 08988157

2. CRONOGRAMA DE FECHAS

- 2.1 FECHA DE RECEPCIÓN : 27 / 09 / 2022
2.2 FECHA DE ANÁLISIS : 28 / 09 / 2022
2.3 FECHA DE EMISIÓN : 05 / 10 / 2022

3. ANÁLISIS SOLICITADO : ANÁLISIS CUALITATIVO Y SEMICUANTITATIVO

4. DATOS REFERENCIALES DE LA MUESTRA SEGÚN EL SOLICITANTE

- 4.1 IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA : 01 MUESTRA DE LÍQUIDO DE LA PIROLISIS DE BIOMASA DE BAGAZO DE CAÑA
4.2 CODIFICACIÓN : BCA-20-L-400-26-09

5. LUGAR DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA : LABORATORIO LABICER - FACULTAD DE CIENCIAS

6. CONDICIONES AMBIENTALES : Temperatura: 20.1°C; Humedad relativa: 65 %

7. MÉTODO UTILIZADO : CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS

8. EQUIPOS UTILIZADOS

Cromatógrafo de gases. SHIMADZU, GC-2010 Plus.

Automuestreador. AOC-6000.

Detector de espectrometría de masas. SHIMADZU, GCMS-QP210 Ultra.

COLUMNA GC: RESTEK. RTX-5MS, 30m x 0.25 mm ID x 0.25 µm df. Serial: 1346249.

9. RESULTADOS

ANÁLISIS	RESULTADO
Cualitativo y semicuantitativo por GC-MS (Inyección líquida)	De los 33 componentes orgánicos detectados, los que presentan mayor área relativa son: • 3,5-Dimethylpyrazole: 12.70% • Phenol: 11.73% • 2(5H)-Furanone: 6.68% • Phenol, 4-ethyl-: 5.98% • Phenol, 2,6-dimethoxy-: 5.74% Los demás compuestos se muestran en la Tabla N°1 (Anexos).

- (1) La identificación (análisis cualitativo) de los compuestos es el resultado probabilístico obtenido por el software del equipo GCMSsolution de SHIMADZU utilizando la librería NIST 2014. La probabilidad se mide por el SI (Similarity index) que se encuentra en cada espectro de masa (en el texto superior a la gráfica). Normalmente se usa el rango de SI de 85 a 100.

- (2) El análisis semicuantitativo se basa en la siguiente fórmula: área relativa del compuesto (%) = $(API / TAP) \times 100$, donde API: Área de pico individual, TAP: Área de picos totales.



10. VALIDEZ DEL INFORME TÉCNICO

El Informe técnico es válido solo para la muestra y las condiciones indicadas en los ítems del uno (1) al cuatro (4) del presente informe técnico.


Bach. Jesús Utano Reyes
Analista Químico
LABICER –UNI




M.Sc. Ily Marilu Maza Mejía
Responsable de análisis
Jefe de Laboratorio
CQP 1149

El Laboratorio no se responsabiliza del muestreo ni de la procedencia de la muestra.

ANEXO

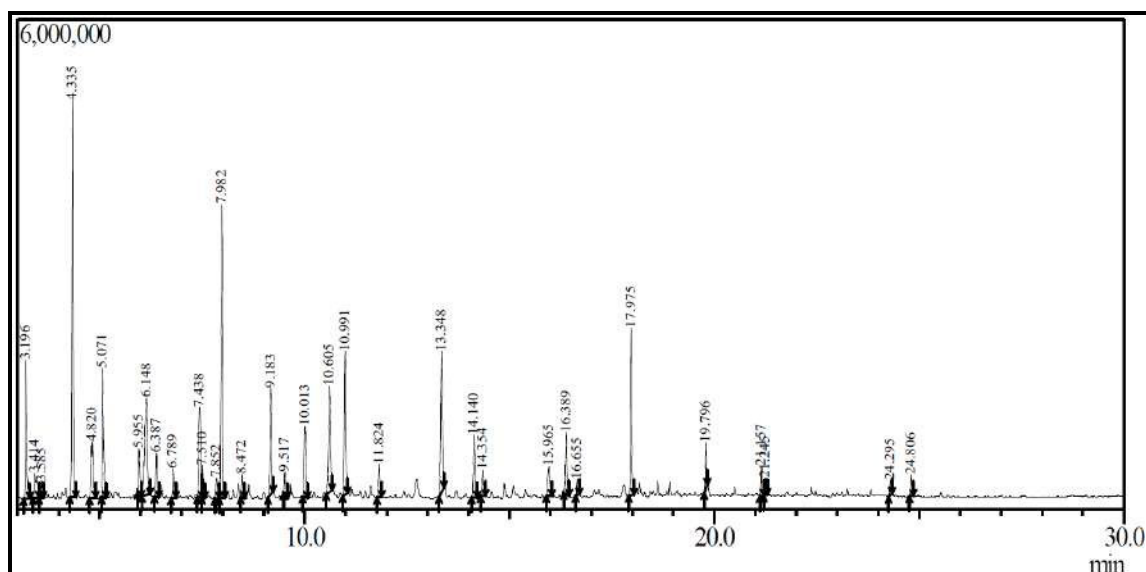


FIGURA N°1. CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA

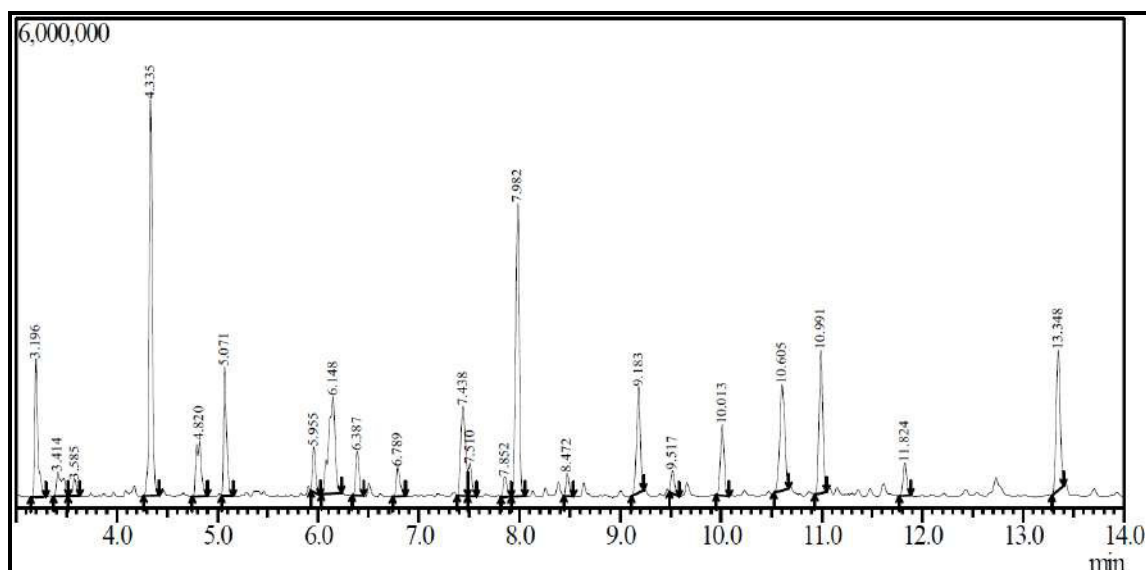


FIGURA N°2. CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA DE 3 A 14 MINUTOS

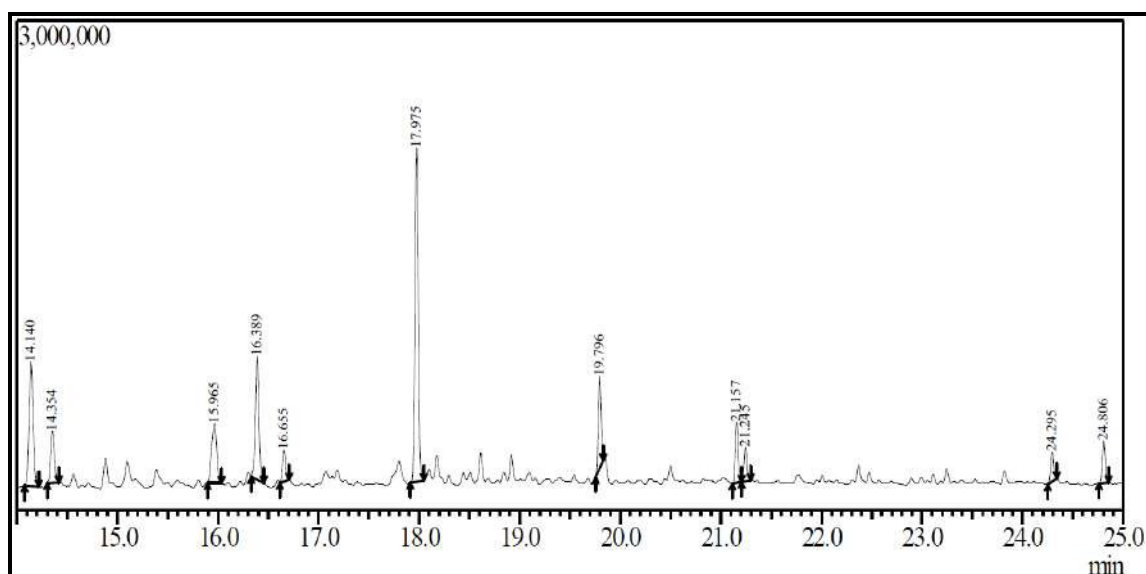


FIGURA N°3. CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA DE 14 A 25 MINUTOS



TABLA N°1. DATOS CROMATOGRÁFICOS DE LA MUESTRA

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	3.196	3518581	4.37	1693071	5.43	1-Hydroxy-2-butanone
2	3.414	1222975	1.52	298715	0.96	Succindialdehyde
3	3.585	505560	0.63	196026	0.63	Cyclopentanone
4	4.335	10223762	12.70	4855112	15.57	3,5-Dimethylpyrazole
5	4.820	2473847	3.07	685205	2.20	2-Butanone
6	5.071	3297527	4.10	1583132	5.08	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
7	5.955	1145685	1.42	553412	1.77	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
8	6.148	5379158	6.68	1191362	3.82	2(5H)-Furanone
9	6.387	1242877	1.54	537620	1.72	1,2-Cyclopentanedione
10	6.789	930209	1.16	360828	1.16	2(5H)-Furanone, 5-methyl-
11	7.438	3632642	4.51	1096991	3.52	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
12	7.510	930145	1.16	385624	1.24	2-Butanone, 1-(acetyloxy)-
13	7.852	639862	0.79	247462	0.79	4-Methyl-5H-furan-2-one
14	7.982	9439744	11.73	3593291	11.52	Phenol
15	8.472	642002	0.80	279816	0.90	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
16	9.183	3448660	4.28	1299023	4.17	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
17	9.517	669479	0.83	282585	0.91	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
18	10.013	2270588	2.82	865267	2.78	Phenol, 2-methyl-
19	10.605	4422047	5.49	1297375	4.16	p-Cresol
20	10.991	4509480	5.60	1749676	5.61	Phenol, 2-methoxy-
21	11.824	1010500	1.26	402156	1.29	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
22	13.348	4817179	5.98	1713956	5.50	Phenol, 4-ethyl-
23	14.140	2108895	2.62	760284	2.44	Creosol
24	14.354	785669	0.98	315498	1.01	Catechol
25	15.965	1278641	1.59	365079	1.17	1,2-Benzenediol, 4-methyl-
26	16.389	1813415	2.25	754096	2.42	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
27	16.655	398756	0.50	191877	0.62	1,2-Benzenediol, 4-methyl-
28	17.975	4624170	5.74	2043578	6.55	Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	19.796	1062987	1.32	561156	1.80	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
30	21.157	733326	0.91	368352	1.18	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
31	21.245	427643	0.53	209437	0.67	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
32	24.295	369428	0.46	183066	0.59	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
33	24.806	523962	0.65	258199	0.83	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid
		80499401	100.00	31178327	100.00	



ANEXO D: Procedimiento para el análisis cinético isoconversional

Paso 1. Análisis termogravimétrico: A la muestra de biomasa o biomasa más catalizador se le realizó el análisis termogravimétrico como se ha descrito en 3.6.1, de ese modo se obtienen cuatro juegos de datos de acuerdo a la velocidad de calentamiento aplicada (5, 10, 15 y 20 °C/min) a cada velocidad de calentamiento se tiene cientos de datos (Temperatura vs. variación de la masa de la muestra) los cuales deben ser procesados para poder determinar la energía de activación. Al final del análisis se tiene para cada muestra 4 juegos de datos más la replica y el blanco respectivo.

Cuadro E1 Muestras obtenidas por el análisis termogravimétrico no isotérmico

Descripción	Velocidad de calentamiento (°C/min)			
	5	10	15	20
Biomasa sin catalizador	1	1	1	1
Catalizador de equilibrio de FCC + Biomasa	1	1	1	1
ZSM-5 en pélet (G360) + Biomasa	1	1	1	1
ZSM-5 en pélet esférico + Biomasa	1	1	1	1
Zeolita Y (Y-RE16), polvo + Biomasa	1	1	1	1
ZSM-5 polvo (P-360), polvo + Biomasa	1	1	1	1

Paso 2. Cálculo de la energía de activación: Para determinar la energía de activación se desarrolló un programa computacional en GNU Octave (Eaton, 2023) un software de dominio público similar al MATLAB, para el tratamiento de los datos termogravimétricos y la obtención de la energía de activación aparente según el método isoconversional integral de Ozawa-Flynn-Wall o el método diferencial de Friedman. El código ha sido desarrollado por Ubillas (2022) como parte de su tesis de grado y ha sido publicado (Ubillas & Pretell, 2023) en su aplicación a la cinética del esquisto bituminoso y se presenta aquí adaptado para el caso de la pirólisis catalítica de la biomasa.

Al inicio se fijan los siguientes parámetros en el programa:

- i. N: Número de archivos que se ingresan lo que es igual al número de velocidades de calentamiento realizadas en el análisis termogravimétrico no isotérmico.
- ii. R: constante de los gases ideales.
- iii. T_o : Temperatura inicial del análisis cinético.
- iv. T_f : Temperatura final del análisis cinético.
- v. n: Número de puntos para los valores de conversión en el rango de 0.05 a 0.80.

Luego de establecer los parámetros iniciales, el programa pide los archivos Excel que contienen los datos del análisis termogravimétrico no isotérmico (una hoja de cálculo para cada rampa de calentamiento 5, 10, 15 y 20 °C/min).

Posteriormente, el programa toma los datos termogravimétricos obtenidos de los libros de Excel y procede a eliminar las masas crecientes mediante la comparación de los valores de la masa con la subsiguiente, donde si esta última es superior a la anterior, se depura junto a la temperatura y tiempo de reacción asociado.

Seguidamente, el programa genera una serie de vectores de longitud de 50 puntos para cada una de las variables (temperatura, masa y tiempo). Luego, se transforma la variable masa en forma de conversión mediante la ecuación 3, donde el programa genera vectores de longitud "n" para las nuevas variables de (temperatura, masa y tiempo) correspondiente a cada grado de conversión en el rango de 0.05 a 0.80. La longitud de los vectores debe ser iguales para que el cálculo de los parámetros cinéticos sea posible.

A continuación, el programa genera los vectores necesarios para la regresión lineal mediante un ciclo "*for*". Los vectores se calculan dependiendo del método isoconversional que se va a emplear. Para el método Ozawa-Flynn-Wall el vector "y" corresponde a $\ln(\beta)$ y el vector "x" corresponde a $1000/T_{\alpha,i}$.

Para el método Friedman el vector “y” corresponde a $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})_{\alpha,i}$ y el vector “x” corresponde a $1000/T_{\alpha,i}$.

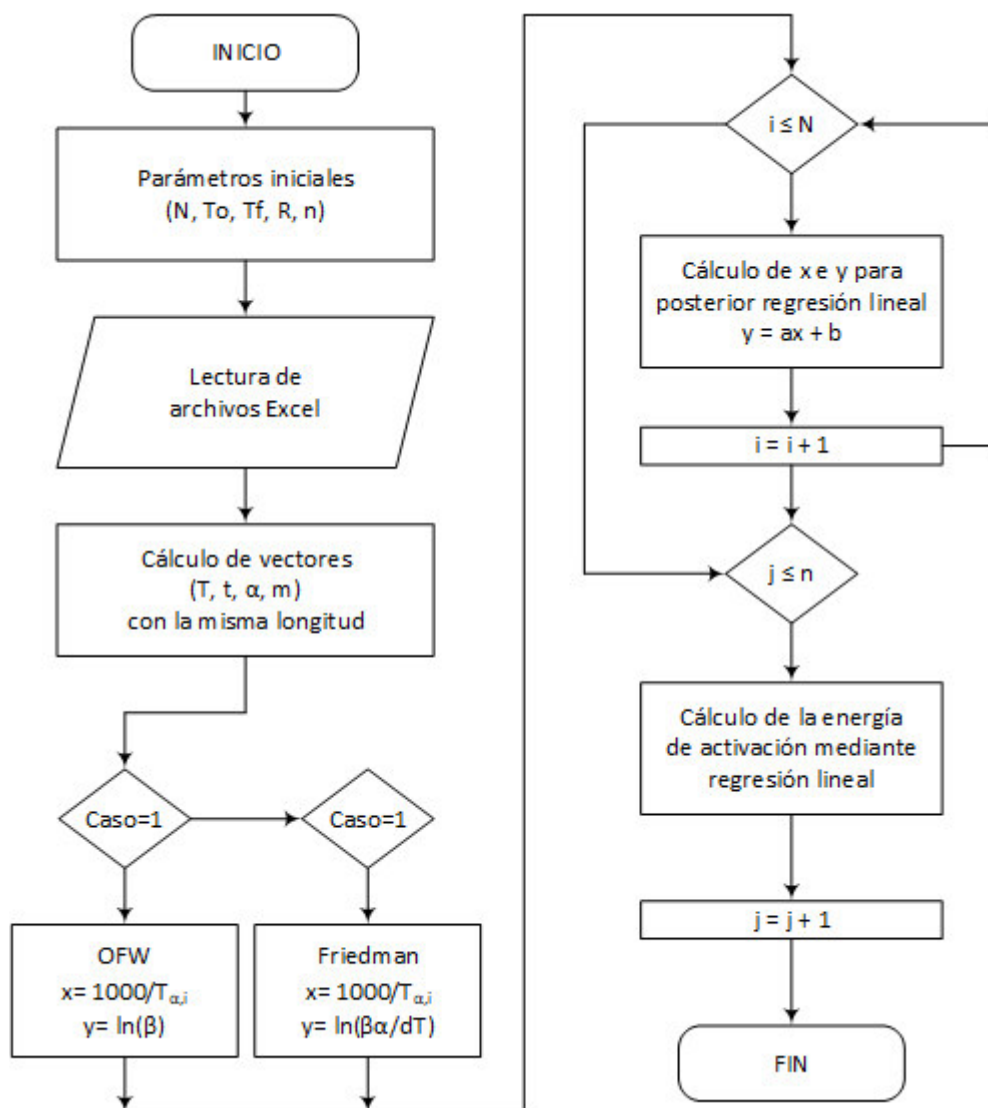


Figura E1 Algoritmo para el cálculo de la energía de activación.

El programa realiza usando un ciclo "for" la regresión lineal de los valores x e y obtenidos previamente para cada método isoconversional, calculando un vector de "n" puntos de E_a e intercepto que contiene como parámetro al factor preexponencial.

Paso 3. Ejecución del programa: En el ambiente de GNU Octave se procede a escribir:

```
biomasa_ejecucion
```

Luego pedirá el número de archivos

Input: 4

Luego pedirá uno a uno el nombre de los archivos

Luego el programa se ejecuta automáticamente y al término se cierra, generando el archivo de datos y los gráficos respectivos.

Paso 4. Resultados: El programa produce gráficos de Conversión vs. Temperatura, DTG vs. Temperatura, $\ln(d\alpha/dT)$ vs. $1000/T$. Asimismo, la tabla de resultados conteniendo la energía de activación y el coeficiente R^2 de la regresión lineal en cada punto de conversión analizado. A continuación, se muestra en los Cuadros E2 y E3 la tabla de resultados y en la Figura E2 un ejemplo de los gráficos que genera el programa.

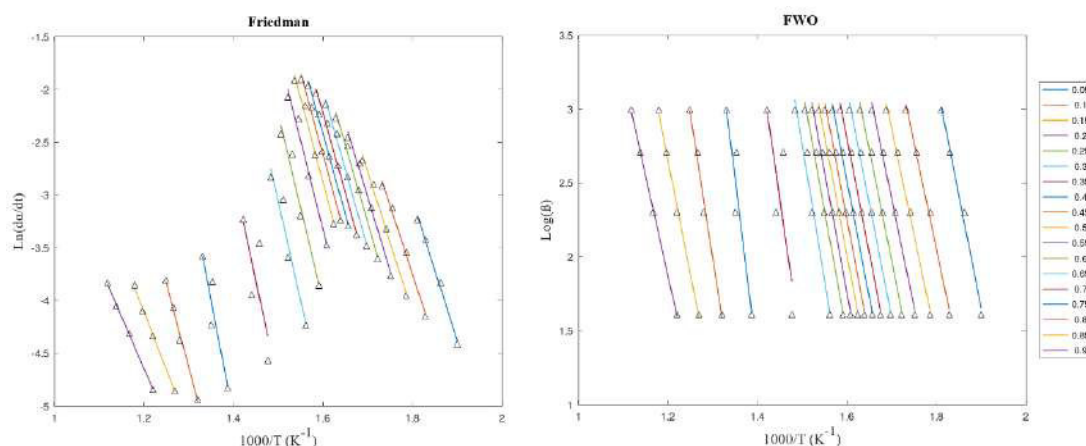


Figura E2 Energía de activación para la pirólisis del BCA+Z3 .

Cuadro E2 Bagazo de caña de azúcar (BCA) – Energía de Activación

alpha	BCA sin catalizador				BCA catalizador Z2			
	OFW		FR		OFW		FR	
	E(kJ/mol)	R^2	E(kJ/mol)	R^2	E(kJ/mol)	R^2	E(kJ/mol)	R^2
0.05	133.64	0.984	122.74	0.989	137.24	0.953	119.22	0.970
0.10	124.77	0.992	119.91	0.993	120.96	0.981	113.54	0.985
0.15	124.63	0.991	124.58	0.991	122.40	0.984	118.52	0.986
0.20	128.16	0.991	131.83	0.991	124.99	0.985	125.02	0.987
0.25	132.55	0.991	139.14	0.991	127.00	0.987	128.49	0.989
0.30	136.81	0.990	143.45	0.992	128.89	0.987	129.78	0.989
0.35	140.92	0.991	146.17	0.994	131.59	0.988	132.25	0.990
0.40	144.64	0.994	146.93	0.996	131.59	0.991	132.94	0.991
0.45	143.62	0.994	142.50	0.997	132.17	0.991	134.93	0.988
0.50	145.48	0.996	142.40	0.996	133.56	0.992	142.52	0.979
0.55	142.72	0.995	139.48	0.992	136.46	0.989	160.89	0.954
0.60	143.15	0.997	139.88	0.995	140.22	0.978	177.07	0.896
0.65	143.60	0.995	144.63	0.990	170.79	0.907	205.47	0.790
0.70	143.94	0.992	161.74	0.970	33.55	0.001	3.38	0.000
0.75	144.48	0.995	191.23	0.966	59.81	0.011	41.73	0.002
0.80	160.05	0.968	229.43	0.927	140.95	0.447	116.78	0.422
Prom.	139.57	0.991	147.88	0.986	123.26	0.823	123.91	0.807

alpha	BCA catalizador Z3				BCA catalizador Z4			
	OFW		FR		OFW		FR	
	E(kJ/mol)	R^2	E(kJ/mol)	R^2	E(kJ/mol)	R^2	E(kJ/mol)	R^2
0.05	120.80	0.983	110.43	0.987	151.76	0.999	124.71	0.978
0.10	113.45	0.990	107.86	0.984	122.04	0.979	106.41	0.937
0.15	113.34	0.990	111.45	0.984	116.19	0.971	107.96	0.945
0.20	115.68	0.987	116.25	0.981	116.91	0.968	113.56	0.957
0.25	119.22	0.986	121.39	0.984	119.61	0.966	119.72	0.963
0.30	121.75	0.986	124.50	0.987	122.09	0.970	123.47	0.970
0.35	123.46	0.987	125.73	0.989	123.70	0.972	124.56	0.974
0.40	124.92	0.991	126.57	0.992	125.04	0.972	125.64	0.972
0.45	126.48	0.990	128.88	0.987	125.54	0.975	127.28	0.968
0.50	127.38	0.991	132.90	0.979	126.15	0.975	131.15	0.963
0.55	128.89	0.987	140.33	0.957	128.45	0.969	137.35	0.953
0.60	131.99	0.981	147.13	0.927	133.36	0.957	140.40	0.941
0.65	144.58	0.942	156.08	0.878	166.60	0.880	169.33	0.864
0.70	165.58	0.448	163.75	0.373	158.23	0.947	152.30	0.943
0.75	193.63	0.805	182.42	0.770	139.58	0.983	124.74	0.985
0.80	154.38	0.981	131.88	0.984	121.97	0.993	101.36	0.994
Prom.	132.84	0.939	132.97	0.921	131.08	0.967	126.87	0.957

alpha	BCA catalizador Z5				BCA catalizador Z6			
	OFW		FR		OFW		FR	
	E(kJ/mol)	R^2	E(kJ/mol)	R^2	E(kJ/mol)	R^2	E(kJ/mol)	R^2
0.05	215.30	0.985	173.05	0.993	141.46	0.997	122.53	0.996
0.10	147.49	0.993	128.94	0.985	123.00	0.997	113.33	0.997
0.15	140.25	0.994	126.89	0.991	121.60	0.998	115.82	0.998
0.20	138.70	0.993	130.13	0.991	122.82	0.998	120.17	0.999
0.25	136.86	0.995	131.18	0.995	124.55	0.999	124.01	0.999
0.30	135.44	0.995	131.29	0.995	125.43	0.999	125.02	1.000
0.35	135.68	0.995	134.04	0.994	126.51	0.999	125.20	0.999
0.40	135.79	0.996	140.21	0.995	128.13	0.999	127.21	0.999
0.45	137.52	0.996	155.96	0.999	127.50	0.999	128.20	0.999
0.50	140.89	0.994	176.36	1.000	127.73	1.000	131.63	1.000
0.55	159.65	0.996	197.93	0.998	130.34	0.998	140.06	1.000
0.60	400.01	0.643	460.62	0.568	134.15	1.000	143.37	0.999
0.65	188.88	0.136	184.81	0.084	168.81	0.990	174.85	0.980
0.70	194.94	0.532	181.04	0.448	169.83	0.980	167.40	0.962
0.75	155.66	0.782	129.63	0.754	146.96	0.984	136.05	0.973
0.80	132.48	0.898	112.67	0.903	129.63	0.987	111.48	0.982
Prom.	168.47	0.870	168.42	0.856	134.28	0.995	131.65	0.993

Cuadro E3 Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera (RFV) – Energía de Activación

alpha	RFV sin catalizador				RFV catalizador Z2			
	OFW		FR		OFW		FR	
	E(kJ/mol)	R ²	E(kJ/mol)	R ²	E(kJ/mol)	R ²	E(kJ/mol)	R ²
0.05	432.64	0.994	302.02	0.995	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.10	177.97	1.000	136.89	0.999	N.A.	N.A.	136.03	0.854
0.15	147.66	0.998	119.72	0.996	149.45	0.957	115.62	0.946
0.20	137.68	0.999	117.77	0.999	132.24	0.996	99.39	0.803
0.25	131.82	0.998	117.60	0.998	118.94	0.978	N.A.	N.A.
0.30	125.62	0.998	114.70	0.998	108.04	0.931	N.A.	N.A.
0.35	126.11	1.000	116.93	1.000	96.69	0.858	N.A.	N.A.
0.40	124.12	0.999	118.51	0.999	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.45	124.48	1.000	122.00	1.000	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.50	123.24	0.999	127.42	0.997	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.55	126.42	1.000	146.12	0.980	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.60	127.54	0.999	164.09	0.938	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.65	151.22	0.957	201.55	0.807	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.70	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	102.32	0.918
0.75	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	103.60	0.938	N.A.	N.A.
0.80	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	92.43	0.901	N.A.	N.A.
Prom	158.19	0.995	146.56	0.977	114.48	0.937	113.34	0.880

Se excluyen del promedio los valores de E que no son lineales y con R² < 0.8

alpha	RFV catalizador Z3				RFV catalizador Z4			
	OFW		FR		OFW		FR	
	E(kJ/mol)	R ²	E(kJ/mol)	R ²	E(kJ/mol)	R ²	E(kJ/mol)	R ²
0.05	147.95	0.974	131.68	0.994	189.02	0.911	175.205	0.968
0.10	136.27	0.997	123.64	0.999	174.94	0.974	159.036	0.990
0.15	130.84	0.998	121.77	0.999	160.09	0.973	150.568	0.992
0.20	130.04	0.999	122.92	0.999	153.70	0.985	147.015	0.996
0.25	129.23	1.000	124.89	0.999	153.05	0.992	149.472	0.999
0.30	129.98	1.000	129.68	0.998	152.37	0.996	154.887	1.000
0.35	130.86	1.000	139.78	0.995	153.91	0.998	172.358	0.994
0.40	135.89	1.000	155.82	0.984	157.11	1.000	197.655	0.967
0.45	144.16	0.992	178.54	0.953	173.85	0.998	243.986	0.913
0.50	168.99	0.889	214.94	0.838	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.55	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.60	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.65	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.70	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.75	109.27	0.839	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.80	84.46	0.896	N.A.	N.A.	91.28	0.871	N.A.	N.A.
Prom	131.49	0.965	144.37	0.976	155.93	0.970	172.24	0.980

Se excluyen del promedio los valores de E que no son lineales y con R² < 0.8

alpha	RFV catalizador Z5				RFV catalizador Z6			
	OFW		FR		OFW		FR	
	E(kJ/mol)	R ²	E(kJ/mol)	R ²	E(kJ/mol)	R ²	E(kJ/mol)	R ²
0.05	193.18	1.000	191.78	0.970	136.12	0.950	119.01	0.927
0.10	165.63	1.000	159.30	0.996	119.45	0.948	108.00	0.945
0.15	153.56	0.998	152.30	0.992	114.58	0.965	105.48	0.970
0.20	152.80	0.994	155.70	0.985	115.41	0.970	109.66	0.980
0.25	152.43	0.993	165.18	0.977	114.27	0.979	111.94	0.987
0.30	154.26	0.990	187.35	0.959	113.45	0.983	113.70	0.987
0.35	156.57	0.970	219.29	0.899	117.48	0.985	122.39	0.984
0.40	181.77	0.935	283.28	0.805	117.99	0.984	133.25	0.982
0.45	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	122.79	0.977	155.49	0.970
0.50	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	129.90	0.977	179.79	0.966
0.55	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	171.95	0.946	244.90	0.934
0.60	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.65	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.70	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.75	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.80	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Prom	163.77	0.985	189.27	0.948	124.85	0.969	136.69	0.967

Se excluyen del promedio los valores de E que no son lineales y con R² < 0.8

Paso 5. Código del programa en GNU Octave: Se presenta parte del código del programa.

Archivo: biomasa_ejecución.m

```

long=input('Ingrese numero de archivos: ');
alf=linspace(5,90,18);
R=8.314;

%FUNCIONES
[x,m,Temp_data,Temp_conv,Tiem_conv,tiem_data,To,bet,beto,beto1,beto2]
= analisismasa(long,alf);
[E_f,y_l,Rsq2,A_f]=fow(To,beto,R,alf);
[E_kas,y_kas,Rsq2_kas,A_kas]=kas(To,beto1,R,alf);
[y_frid]=derivada_friedman(Temp_conv,long,alf,bet)
[E_frid,y_friedman,Rsq2_frid,A_frid]=friedman(To,y_frid,R,alf);
[E_starinks,y_starinks,Rsq2_starinks,A_starinks]=starinks(To,beto2,R,alf);
[rec_der,der_real]=model_friedman(alf,bet,E_frid,To,A_frid,R,y_frid); %
RECONSTRUCCION DE LA CURVA
[alfa_fow]=model_fow(To,E_f,A_f,alf,long,bet); % RECONSTRUCCION FOW
[alfa_Kas]=model_kas(To,E_kas,A_kas,alf,R,long,bet); %
RECONSTRUCCION KAS
[alfa_starinks]=model_starinks(To,E_starinks,A_starinks,alf,R,long,bet);
%RECONSTRUCCION STARINKS
[y_masa]=derivada_masa(tiem_data,long,m);

%TEXTOS *.txt

#T1=[Temp_data(:,1),tiem_data(:,1),m(:,1)];
#T2=[Temp_data(:,2),tiem_data(:,2),m(:,2)];
#T3=[Temp_data(:,3),tiem_data(:,3),m(:,3)];
#T4=[Temp_data(:,4),tiem_data(:,4),m(:,4)];
#save archivo1.txt T1
#save archivo2.txt T2
#save archivo3.txt T3
#save archivo4.txt T4
%%%%% TABLAS
m_1=length(alf);
fprintf('          FOW          Friedman\n')
fprintf(' alpha  E(kJ/mol) A(min-1) R^2  E(kJ/mol) A(min-1) R^2\n')
for i=1:m_1
    fprintf('%8.3f %8.3f %8.2e %8.3f %8.3f %8.2e
%8.3f\n',alf(i)/100,E_f(i)/1000,A_f(i),Rsq2(i),E_frid(i)/1000,A_frid(i),Rsq2_frid(
i))

```

```

endfor

for i=1:long
    alfa1(:,i)=alf;
end

cl=length(To(:,1));
for i=1:cl
    for j=1:long
        beto_c(i,j)=beto(j);
    end
end

%figure(1);
%plot(Temp_conv,alfa1,'Marker','o','LineWidth',1)
%title('Alfa ','FontName','Times New Roman','FontSize', 14)
%legend('h2','h3','h3.5','h4','Orientation','vertical','Location','northwest')
%nombre=input('%Conversion: ','s');
%carp=uigetdir('C:\Users\carlos123\Desktop\Ing_pretell\Datos RFV\imagen
rfv');
%nombre=[carp,'\',nombre];
#hgsave(nombre);
%saveas(gcf,nombre,'png');

%figure(2);
%plot(Temp_data,m,'Marker','o','LineWidth',1)
%title('TG','FontName','Times New Roman','FontSize', 14)
%legend('h2','h3','h3.5','h4','Orientation','vertical','Location','southwest')
%nombre=input('%Masa: ','s');
%carp=uigetdir('C:\Users\carlos123\Desktop\Ing_pretell\Datos RFV\imagen
rfv');
%nombre=[carp,'\',nombre];
#hgsave(nombre);
%saveas(gcf,nombre,'png');

%figure(3) % derivada masa
%plot(Temp_data,y_masa,'Marker','o','LineWidth',1)
%title('DTG ','FontName','Times New Roman','FontSize', 14)
%xlabel('Temperatura (°C)','FontName','Times New Roman','FontSize', 14)
%ylabel('DTG, %/min','FontName','Times New Roman','FontSize', 14)
%legend('h2','h3','h3.5','h4','Orientation','vertical','Location','southeast')
#legend('2.5°C/min','5°C/min','10°C/min','20°C/min','Orientation','vertical','Loc
ation','southwest')

```

```
#set(legend,'FontName','Times New
Roman','FontUnits','points','FontSize',10,'FontWeight','normal','FontAngle','no
rmal');
#legend('boxoff')
%nombbre=input('nombbre de la derivada: ','s');
%carp=uigetdir('C:\Users\carlos123\Desktop\Ing_pretell\Datos RFV\imagen
rfv');
%nombbre=[carp,'\',nombbre];
#hgsave(nombbre);
%saveas(gcf,nombbre,'png');
```

```
%figure(4); % METODO OZAWA-FLYNN_WALL
```

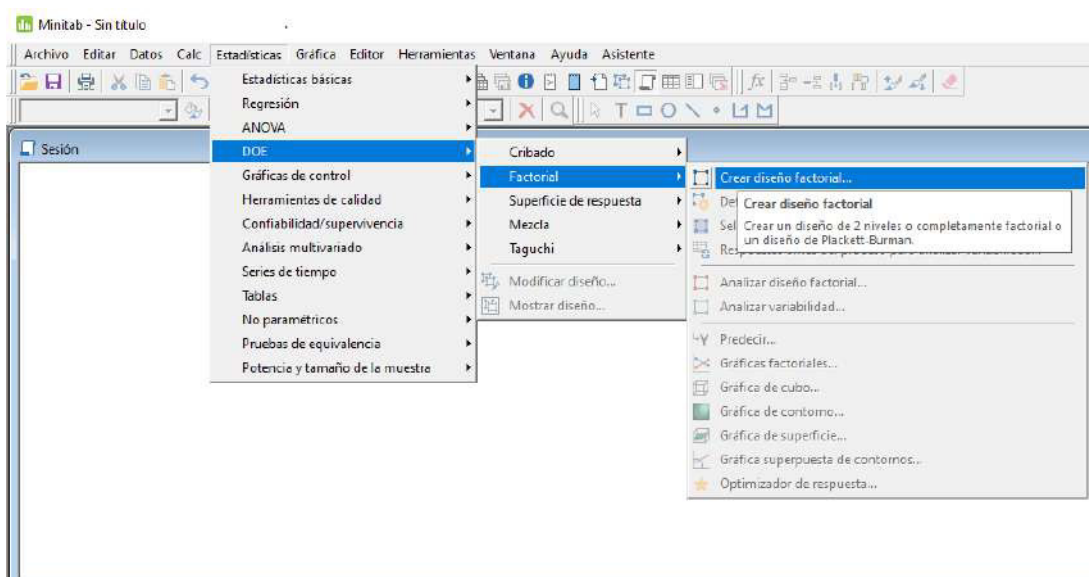
```
%plot(1000*To,beto_c,'k^','LineWidth',1,1000*To,y_l)
%title('FWO ','FontName','Times New Roman','FontSize', 14)
%xlabel('1000/T (K^-^1)','FontName','Times New Roman','FontSize', 14)
%ylabel('Log( $\beta$ )','FontName','Times New Roman','FontSize', 14)
%nombbre=input('FWO: ','s');
%carp=uigetdir('C:\Users\carlos123\Desktop\Ing_pretell\Datos RFV\imagen
rfv');
%nombbre=[carp,'\',nombbre];
#hgsave(nombbre);
%saveas(gcf,nombbre,'png');
```

```
%figure(5); % METODO FRIEDMAN
```

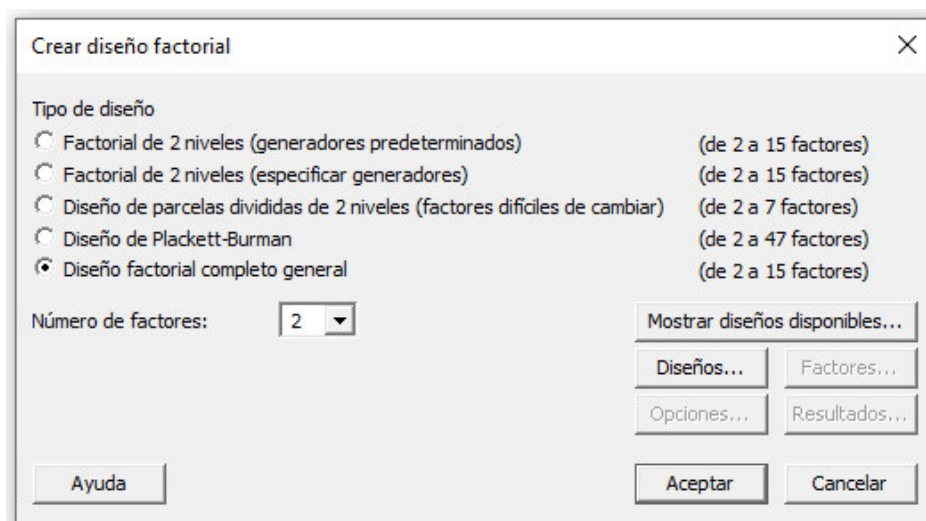
```
%plot(1000*To,y_frid,'k^','LineWidth',1,1000*To,y_friedman)
%title('Friedman','FontName','Times New Roman','FontSize', 14)
%xlabel('1000/T (K^-^1)','FontName','Times New Roman','FontSize', 14)
%ylabel('Ln(d\alpha/dt)','FontName','Times New Roman','FontSize', 14)
%nombbre=input('FR: ','s');
%carp=uigetdir('C:\Users\carlos123\Desktop\Ing_pretell\Datos RFV\imagen
rfv');
%nombbre=[carp,'\',nombbre];
#hgsave(nombbre);
%saveas(gcf,nombbre,'png');
```

ANEXO E: Evaluación de los efectos de la temperatura y la relación Catalizador/Biomasa versus rendimiento de biopetróleo

Paso 1. Crear el modelo experimental: Se empleó un diseño factorial total de dos factores (Relación catalizador/biomasa, Temperatura) con tres niveles para cada factor donde se busca maximizar el rendimiento de productos líquidos, utilizando el software Minitab se elaboró el diseño experimental, con dos réplicas, obteniéndose 18 experimentos para cada biomasa, como se detalla a continuación:



Luego, elegimos “Diseño factorial total” con dos factores:



Luego, elegimos “Diseños” y ponemos nombre a los factores y el número de niveles por cada factor:

Factor	Nombre	Número de niveles
A	Rel Cat/BM	3
B	Temperatura	3

Número de réplicas: 2

☐ Bloque en réplicas

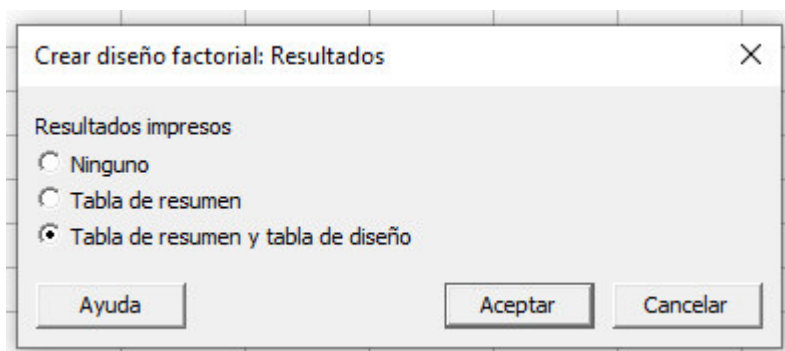
Ayuda Aceptar Cancelar

Luego elegimos “Factores” y ponemos nombres a los factores y asignamos valores a cada nivel. Para la Rel Cat/BM tomamos 0 %, 10 % y 20 %. Para la temperatura trabajamos con 400 °C, 500 °C y 600 °C.

Factor	Nombre	Tipo	Niveles	Valores de nivel		
A	Rel Cat/BM	Numérico	3	0	10	20
B	Temperatura	Numérico	3	400	500	600

Ayuda Aceptar Cancelar

Luego elegimos “Resultados” y establecemos “Tabla de resumen y tabla de diseño”.



Paso 2. Se realizan las corridas experimentales, como se muestra en el Cuadro 11, para tener los resultados de los rendimientos de productos líquidos (%Biopetróleo) los cuales se usarán en el análisis de resultados.

Cuadro 11 Diseño experimental pirólisis de la biomasa

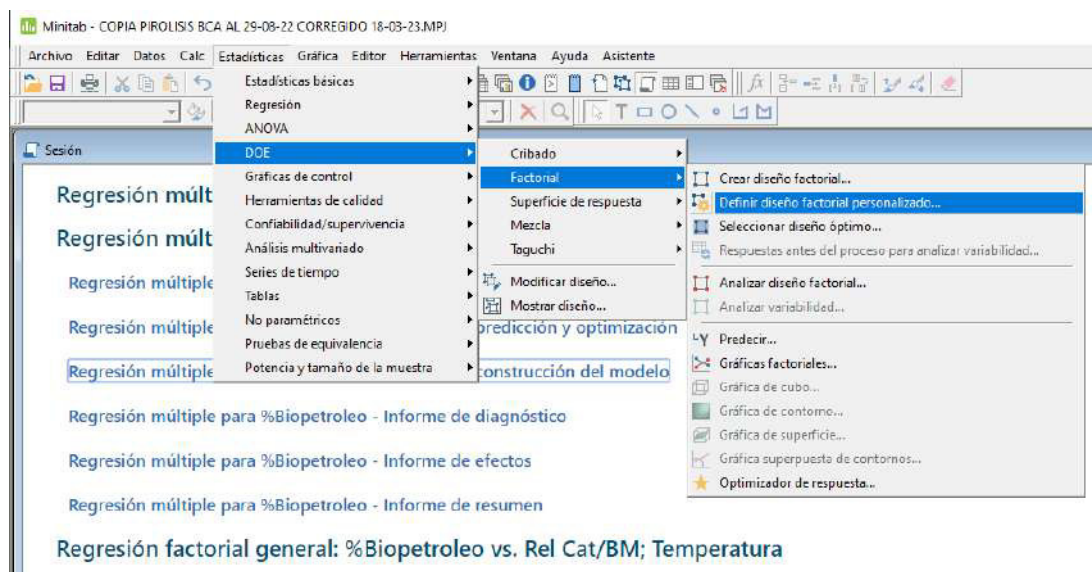
Orden Corrida	Relación Catalizador/Biomasa (% m/m)	Temperatura (°C)
1	0	400
2	0	400
3	0	500
4	0	500
5	0	600
6	0	600
7	10	400
8	10	400
9	10	500
10	10	500
11	10	600
12	10	600
13	20	400
14	20	400
15	20	500
16	20	500
17	20	600
18	20	600

Fuente. Elaboración propia

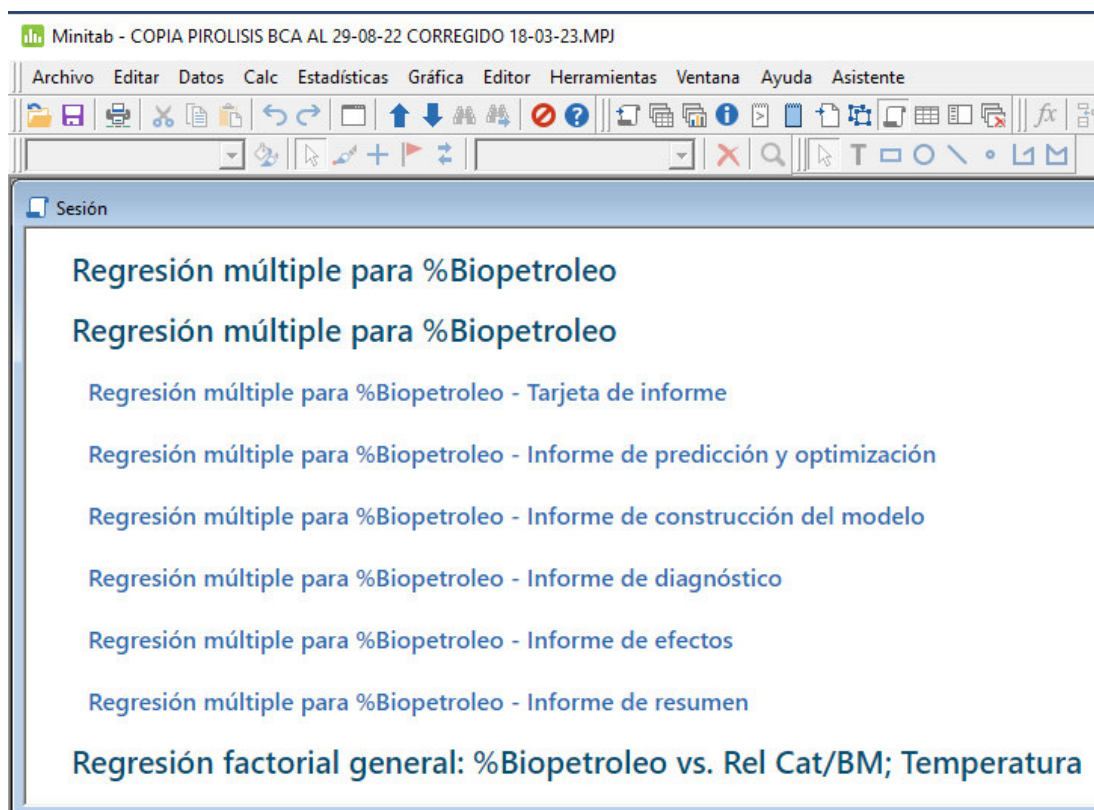
Paso 3. Con los resultados experimentales se carga en el Minitab (Cuadro 25 o Cuadro 27):

↓	C1	C2	C3
	Rel Cat/BM	Temperatura	%Biopetroleo
1	0	400	42,22
2	0	400	48,33
3	0	500	45,56
4	0	500	47,22
5	0	600	44,88
6	0	600	43,61
7	10	400	44,92
8	10	400	42,17
9	10	500	47,36
10	10	500	44,78
11	10	600	41,12
12	10	600	41,09
13	20	400	55,33
14	20	400	56,33
15	20	500	59,00
16	20	500	54,67
17	20	600	43,33
18	20	600	43,33

Se procede al análisis según:



Y se obtiene:



Los resultados se muestran en 4.4.4.1 y 4.4.4.2.