

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENEIRÍA QUÍMICA

**STRATEGIES FOR THE IMPROVEMENT OF
CATALYST STABILITY IN THE STEAM
REFORMING OF BIOMASS PYROLYSIS
VOLATILES**

TESIS DOCTORAL

Enara Fernández Sáenz

Febrero, 2022

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENEIRÍA QUÍMICA

**STRATEGIES FOR THE IMPROVEMENT OF
CATALYST STABILITY IN THE STEAM
REFORMING OF BIOMASS PYROLYSIS
VOLATILES**

MEMORIA

Que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química

Presenta

Doña Enara Fernández Sáenz

Febrero, 2022

ÍNDICE

OBJETIVOS	3
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. PERSPECTIVAS DEL H₂	9
1.1.1. Situación actual del H ₂	9
1.1.2. Aplicaciones del H ₂	10
1.1.3. Producción de H ₂ a partir de biomasa	13
1.2. PIRÓLISIS Y REFORMADO CON VAPOR EN LÍNEA	22
1.2.1. Configuración de reactores	24
1.2.2. Condiciones de operación	26
1.2.3. Catalizadores	32
1.2.4. Desactivación de catalizadores	37
1.3. ESTRATEGIAS PARA LA ATENUACIÓN DE LA DESACTIVACIÓN	48
1.3.1. Composición de la biomasa	48
1.3.2. Configuración del reactor	54
1.3.3. Condiciones de operación	59
1.3.4. Pirólisis catalítica	65
2. EXPERIMENTAL	71
2.1. MATERIALES	73
2.1.1. Alimentación	73

2.1.2. Catalizadores guarda	74
2.1.3. Catalizador de reformado	76
2.2. PLANTA PILOTO	78
2.2.1. Sistema de alimentación de sólidos	79
2.2.2. Sistema de alimentación de gases	80
2.2.3. Sistema de alimentación de líquidos	81
2.2.4. Sistema de reacción	81
2.2.5. Sistema de separación	84
2.3. CONDICIONES DE OPERACIÓN	86
2.3.1. Etapa de pirólisis	86
2.3.2. Etapa de reformado	87
2.4. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS	89
2.4.1. Análisis de los volátiles	89
2.4.2. Análisis del bio-oil	98
2.4.3. Análisis de la fracción sólida	99
2.5. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	100
2.5.1. Catalizadores frescos	100
2.5.2. Catalizadores desactivados	110
2.6. ÍNDICES DE REACCIÓN	113
3. EFFECT OF REACTOR CONFIGURATION ON THE STEAM REFORMING OF BIOMASS PYROLYSIS VOLATILES	115
3.1. BIOMASS FAST PYROLYSIS	118

3.2. EFFECT OF REFORMING REACTOR CONFIGURATION ON THE CATALYST ACTIVITY AND STABILITY	122
3.2.1. Initial activity (zero time on stream)	122
3.2.2. Catalyst stability	127
3.3. COKE DEPOSITION	133
3.4. DISCUSSION	140
4. EFFECT OF PYROLYSIS TEMPERATURE ON THE STEAM REFORMING OF BIOMASS PYROLYSIS VOLATILES	143
4.1. EFFECT OF TEMPERATURE ON BIOMASS FAST PYROLYSIS	146
4.1.1. Product fraction yields	147
4.1.2. Gas and bio-oil composition	150
4.1.3. Char fraction	159
4.2. EFFECT OF PYROLYSIS TEMPERATURE ON THE ACTIVITY AND STABILITY OF THE REFORMING CATALYST	165
4.3. COKE DEPOSITION	172
4.4. DISCUSSION	178
5. EFFECT OF GUARD BEDS ON THE STEAM REFORMING OF BIOMASS PYROLYSIS VOLATILES	181
5.1. IN-LINE CATALYTIC CRACKING OF BIOMASS PYROLYSIS VOLATILES	184

5.1.1. Effect of cracking catalyst on product fraction yields	184
5.1.2. Effect of cracking catalysts on gas and bio-oil composition	185
5.2. EFFECT OF GUARD BEDS ON THE ACTIVITY AND STABILITY OF THE REFORMING CATALYST	193
5.3. COKE DEPOSITION	202
5.3.1. Coke desposition on guard beds	202
5.3.2. Coke desposition on the Ni/Al ₂ O ₃ reforming catalyst	205
5.4. DISCUSSION	211
6. SUMMARY	213
7. CONCLUSIONS	219
8. NOMENCLATURE	227
9. BIBLIOGRAPHY	235
10. DISSEMINATION OF RESULTS	287
10.1. PUBLICATIONS DERIVED FROM THE THESIS	289
10.2. OTHER PUBLICATIONS	291
11. APPENDIXES	293

Objetivos

Esta Tesis Doctoral se enmarca en una amplia línea de investigación que aborda el desarrollo de procesos térmicos y catalíticos para la valorización de residuos de biomasa para la obtención de combustibles líquidos, materias primas (olefinas, aromáticos) o H_2 . La motivación de esta Tesis radica en estudios previos sobre la producción de H_2 a partir de la gasificación de biomasa y plásticos con y sin catalizador, la gasificación y reformado en línea del HDPE (Erkiaga, 2014), pirólisis y reformado en línea de distintos plásticos (Barbarias, 2015) y pirólisis y reformado en línea de biomasa (Arregi, 2017; Santamaria, 2019).

La tecnología propuesta con dos reactores en línea, un reactor spouted bed para la pirólisis rápida de biomasa (primera etapa) y un lecho fluidizado para el reformado (segunda etapa), ha demostrado ser una estrategia viable para la producción de H_2 . Los conocimientos adquiridos en la pirólisis de biomasa y reformado catalítico con vapor en línea con un catalizador comercial de níquel soportado en alúmina fueron el punto de partida para establecer las condiciones óptimas de funcionamiento del proceso (Arregi, 2017). Asimismo, el estudio de la desactivación y regeneración del catalizador comercial fijó la deposición de coque como principal mecanismo de desactivación del catalizador, aunque se observó una ligera sinterización del Ni causante de la desactivación irreversible del catalizador. En este escenario, el catalizador de Ni/Al_2O_3 fue modificado en trabajos posteriores con objeto de mejorar la actividad y estabilidad del catalizador y progresar en el desarrollo del proceso (Santamaria, 2019).

Aunque se han conseguido avances significativos en el proceso de pirólisis y reformado de biomasa para la obtención de hidrógeno, la desactivación del catalizador sigue siendo uno de los principales retos a abordar, causado por la compleja naturaleza de los volátiles formados en la pirólisis de la biomasa. Por ello, esta Tesis persigue el objetivo general de mejorar la estabilidad del catalizador de reformado (se utilizará el catalizador de reformado comercial basado en Ni/Al_2O_3 empleado en estudios anteriores), para lo cual se pretenden realizar avances en el diseño de reactores y catalizadores y en la optimización de las condiciones de operación. Atendiendo a la experiencia adquirida en estudios previos, es sabido que la deposición de coque depende de la composición de la corriente de volátiles a tratar, pero la contribución de cada uno de los compuestos en el mecanismo de formación de coque es aún incierta. Por lo tanto, en esta Tesis se aborda la modificación de la corriente de volátiles mediante estrategias como la optimización de las condiciones de operación de la primera etapa o el uso de catalizadores guarda, en aras de obtener una mayor estabilidad del catalizador de reformado y avanzar hacia el escalado del proceso.

Para lograr el objetivo principal, han sido propuestos los siguientes objetivos específicos:

- Comparación de distintas configuraciones de reactores (lecho fijo y lecho fluidizado) para la etapa de reformado de los volátiles formados en la pirólisis de biomasa. El estudio se abordará atendiendo a la actividad y estabilidad del catalizador, así como a las propiedades del catalizador desactivado y a la cantidad y naturaleza del coque depositado. Este propósito implica los siguientes sub-objetivos:
 - ✓ Evaluación y comparación de los productos de reformado (H_2 , CO_2 , CO) y subproductos (CH_4 , hidrocarburos C_2-C_4 y compuestos oxigenados sin reaccionar) en ambas configuraciones, donde los productos son analizados en línea por cromatografía e implica un estudio del efecto de la configuración del reactor tanto en la actividad inicial del catalizador como en la evolución de los índices de reacción con el tiempo de reacción.
 - ✓ Estudio y comparación de las principales causas del deterioro de la actividad del catalizador en cada configuración, mediante la caracterización de los catalizadores desactivados y del coque depositado.
 - Atenuación de la desactivación del catalizador de reformado mediante la modificación de la temperatura de pirólisis de biomasa. La temperatura de pirólisis tiene un efecto notable en la composición de la corriente de volátiles obtenida, lo cual permite ajustar esta variable en aras de obtener una corriente con baja concentración de precursores de coque. Además, cabe destacar que en la estrategia de pirólisis y reformado en línea planteada es necesario introducir vapor de agua para la etapa de reformado, el cual se introduce en la primera etapa de pirólisis evitando el uso de N_2 como agente fluidizante. En estudios previos se observó el carácter inerte del vapor de agua a bajas temperaturas ($500\text{ }^\circ C$), pero formará parte del mecanismo de reacción a altas temperaturas. Para el cumplimiento de este objetivo se plantean los siguientes sub-objetivos:
 - ✓ Estudio del efecto de la temperatura ($500-800\text{ }^\circ C$) en la pirólisis de biomasa con vapor de agua sobre: i) el rendimiento de las fracciones de productos (gas, bio-oil y char); ii) la composición de la corriente
-

volátil (gas y bio-oil) a alimentar a la etapa de reformado; iii) las propiedades del char.

- ✓ Análisis del efecto de la temperatura de pirólisis sobre la actividad y estabilidad del catalizador de reformado. Se determinará la evolución de los índices de reacción con el tiempo, relacionándola con la composición de la corriente detallada anteriormente para cada temperatura de pirólisis, pudiendo así definir los productos presumiblemente refractarios y/o con tendencia a la formación de coque.
- ✓ Caracterización del catalizador desactivado y del coque depositado sobre su superficie a diferentes temperaturas de pirólisis. La relación de las propiedades del catalizador desactivado y la cantidad, ubicación y naturaleza del coque con la composición de la corriente reformada a cada temperatura de pirólisis permitirá avanzar en la determinación de los principales precursores de coque y en el mecanismo de deposición del coque.
- Mejora de la estabilidad del catalizador de reformado mediante el uso de catalizadores guarda ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, catalizador de FCC desactivado y olivina) en una etapa intermedia. El uso de estos catalizadores situados antes de la etapa de reformado permitirá acondicionar la corriente de volátiles a reformar, para minimizar la presencia de compuestos frente a los cuales el catalizador de reformado presenta baja actividad o estabilidad. Para ello se plantean los siguientes sub-objetivos:
 - ✓ Determinación de la actividad de los catalizadores guarda para la modificación de la corriente de volátiles formada en la pirólisis de biomasa. Se estudiará el efecto de cada catalizador sobre el rendimiento y la composición de la fracción gaseosa y líquida. Asimismo, se relacionará la distribución de productos obtenida con las propiedades de cada catalizador.
 - ✓ Análisis del efecto de cada catalizador guarda en el comportamiento del catalizador de reformado, atendiendo tanto a su actividad como a su estabilidad. Se relacionará la distribución de productos alimentada a la etapa de reformado para cada catalizador guarda con la evolución de los índices de reacción con el tiempo.

- ✓ Caracterización de los catalizadores guarda y el catalizador de reformado desactivado en cada caso, así como la caracterización del coque depositado. Los resultados del deterioro del catalizador y la cantidad, naturaleza y ubicación del coque se relacionarán con la corriente de volátiles tratada y el comportamiento del catalizador de reformado.

El análisis detallado de todos los resultados persigue avanzar en el proceso de pirólisis de biomasa y reformado en línea para la obtención de H₂, planteando diferentes estrategias para atenuar la desactivación del catalizador de reformado y alargar su vida útil. Además, cabe destacar que los resultados obtenidos supondrán una gran contribución para un mejor entendimiento de la relación entre la composición de la corriente de volátiles alimentada a la etapa de reformado, la actividad y estabilidad del catalizador, el deterioro de las propiedades del catalizador, la cantidad, naturaleza y ubicación del coque y el mecanismo de desactivación por deposición de coque, abriendo la posibilidad de definir los productos más refractarios al reformado así como los principales precursores de coque.

1

Introducción

El contenido de esta Tesis se enmarcará analizando brevemente la situación actual del H₂ así como sus principales aplicaciones y haciendo hincapié en las diferentes rutas termoquímicas para la producción de H₂ a partir de la biomasa como materia prima (Apartado 1.1). El proceso de pirólisis de biomasa y reformado de los volátiles producidos en línea se describirá en el Apartado 1.2, detallando las principales causas de la desactivación del catalizador de reformado. En este apartado se enmarcará la Tesis dentro del trabajo del grupo de investigación, indicando los principales resultados obtenidos en trabajos previos. Finalmente, en el Apartado 1.3 se analizarán diferentes estrategias para modificar la composición de la corriente de volátiles de la pirólisis de biomasa y atenuar así la desactivación que sufre el catalizador de reformado.

1.1. PERSPECTIVAS DEL H₂

1.1.1. Situación actual del H₂

El consumo mundial de energía ha aumentado considerablemente durante los últimos años debido al crecimiento sustancial de la población mundial y el desarrollo industrial, estimando un progresivo aumento de casi un 28 % para el 2040 (IEA, 2018). Actualmente la mayor parte de esta energía, un 80 %, es producida principalmente por combustibles fósiles (IEA, 2013), los cuales son recursos energéticos limitados en estado decreciente, que liberan gases de efecto invernadero con impactos adversos al cambio climático.

Según estadísticas de la Agencia Internacional de Energía, se producen aproximadamente 70 millones de toneladas de H₂ cada año a nivel mundial, de las cuales el 96 % se producen a partir de combustibles fósiles (Sdanghi y cols., 2020). En la Figura 1.1 se observa la distribución de fuentes de energía para la obtención de H₂ así como la distribución del consumo de H₂ por sectores. En concreto, en la Figura 1.1a se observa la distribución real de las fuentes de energía para la producción del H₂, siendo estas el reformado de vapor del gas natural (49 %), la oxidación parcial de hidrocarburos (petróleo) (29 %), gasificación del carbón (18 %) y la electrólisis del agua (4 %). Tanto la oxidación parcial de hidrocarburos como la gasificación de carbón son tecnologías maduras con un largo recorrido industrial, mientras que la electrólisis de agua ha demostrado ser una alternativa válida y respetuosa con el medio ambiente, pese a que su coste es mayor que el reformado con vapor.

La mayor parte del H₂ producido (80 %) se destina principalmente a tres industrias cuyo objetivo es la producción de materias primas existentes: refinerías, la producción de amoníaco para urea u otros fertilizantes y la producción de otras sustancias químicas, como el metanol. Así, el consumo global de H₂ se distribuye de la siguiente manera: producción de amoníaco para urea y otros fertilizantes (51 %), procesos de refinería como el hidrocrackeo o hidrotratamientos (p. ej., desulfurización) (31 %), síntesis del metanol y derivados (10 %), procesamiento (p. ej., combustible para cohetes, combustible para automóviles o industria de semiconductores) (5 %), producción de otros productos químicos (p. ej., polímeros, poliuretanos, ácidos grasos) (1 %), H₂ licuado para tratamiento térmico de acero, soldadura de metales, conformado y producción de vidrio y gas de recubrimiento (1 %) (Figura 1.1b).

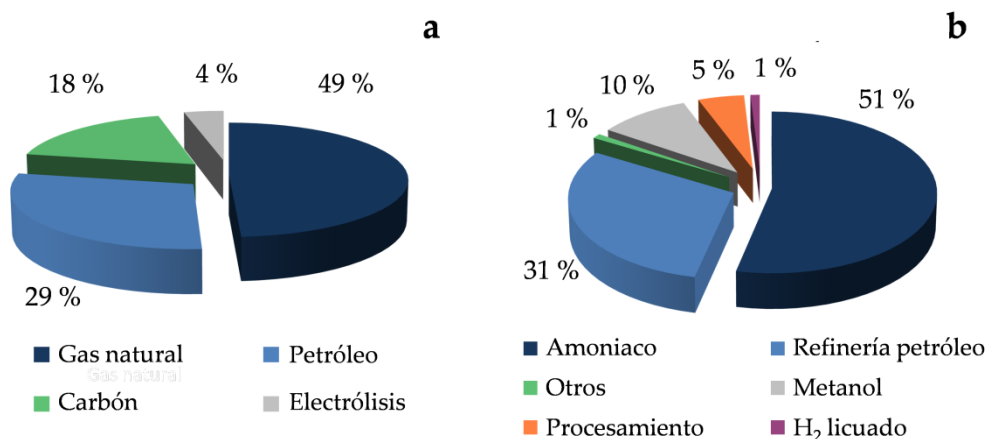


Figura 1.1. a) Producción mundial de H₂ y b) consumo mundial de H₂.

El grado de pureza depende del proceso, y si bien el tratamiento de metales y su uso como refrigerante requiere una pureza baja, las plantas de fabricación de semiconductores y la hidrogenación de aceite para consumo humano requieren de niveles de purificación superiores al 99.999 % de H₂, que es suministrado mediante tanques de gas o criostatos líquidos.

1.1.2. Aplicaciones del H₂

A pesar de que el H₂ se anuncia principalmente como un portador de energía prometedor, especialmente para aplicaciones móviles, puede abordar una amplia gama de aplicaciones, que pueden clasificarse en: i) transporte, ii) fuente de calor y

energía en edificios, iii) fuente de energía para la industria, iv) materia prima para la industria y v) sistema energético para energías renovables variables.

- **H₂ en el transporte**

El H₂ en el sector del transporte es considerado un buen candidato para contribuir a la descarbonización, ya que estos vehículos no generan emisiones de CO₂ ni contaminantes (Sgobbi y cols., 2016). El H₂ tiene el contenido energético específico más alto de todos los combustibles convencionales (Balat y Kirtay, 2010), de 122 kJ g⁻¹, que es 2.75 veces mayor que los hidrocarburos combustibles (Kapdan y Kargi, 2006). Así el H₂ almacena aproximadamente 2.6 veces más energía por unidad de masa que la gasolina (9.5 kg de H₂ equivalen al de 25 kg de gasolina) (Rusu y cols., 2012). Por el contrario, la desventaja es que necesita un volumen estimado de 4 veces más que la gasolina para almacenar esa energía.

El H₂ (debido a su baja densidad gravimétrica) ha superado importantes desafíos en cuanto a su almacenamiento y distribución (Salvi y Subramanian, 2015; Dominković y cols., 2018). El H₂ puede almacenarse a bordo de un vehículo principalmente como gas comprimido, como líquido criogénico, como hidruro metálico o adsorbido en compuestos de carbono (Balat, 2007; Zubizarreta y cols., 2009). Así, la principal dificultad de utilizar H₂ en el transporte es el alto coste de inversión de los vehículos de pila de combustible (FCV), que podría resolverse en el futuro mediante la disminución de los costes de producción de H₂ y pilas de combustible (Ajanovic y Haas, 2018). Además, dada la viabilidad del H₂ como combustible, los vehículos de pila de combustible (FCEV) impulsados por H₂ podrían complementar los vehículos eléctricos de batería (BEV) para lograr una descarbonización profunda de todos los segmentos del transporte para el 2050 (IEA Technology Roadmap, 2015). De este modo, los FCEVs serían los más adecuados para aplicaciones con requisitos de largo alcance y una gran necesidad de flexibilidad, mientras que los BEV son convenientes para vehículos que recorren distancias más cortas. Además, no existen barreras técnicas en la comercialización de FCEV ligeros, y varios fabricantes de automóviles, como Toyota, Hyundai y Honda, han desarrollado vehículos diversos, con un rango operativo de 400-550 km (IEA, 2017). Asimismo, los autobuses de pila de combustible, las carretillas elevadoras para usos industriales, los trenes, los tranvías, e incluso los barcos propulsados por turbinas de H₂, ya están técnicamente preparados para su uso.

- **H₂ como fuente de calor y energía en edificios**

El sector de la edificación representa el 32 % del consumo de energía final. En términos de consumo de energía primaria, representan alrededor del 40 % en la mayoría de los países (IEA, 2013). Este consumo se divide principalmente en consumo de electrodomésticos, calefacción, refrigeración y uso de agua caliente. Además, alrededor del 75 % de este calor es generado mediante combustibles fósiles produciendo emisiones de CO₂. Cabe destacar que la única contribución sustancial de combustibles renovables es la de la biomasa, proporcionando un 9 % del uso total de energía (Dodds y cols., 2015). La demanda de energía y la tecnología empleada para proporcionar calor y energía en los edificios depende en gran medida de las condiciones climáticas y del nivel de desarrollo de cada país. En países poco desarrollados o con una alta densidad de población la biomasa es el combustible principalmente utilizado, mientras que el gas natural o el petróleo se emplean en países más desarrollados (Hydrogen Council, 2017).

Los sistemas de calefacción, ventilación y aire acondicionado de los edificios pueden funcionar en cogeneración con la pila de combustible (CHP), contribuyendo al aporte de energía y calefacción, así como ser un respaldo eléctrico alternativo a los sistemas de alimentación interrumpida y/o los generadores diesel. En Japón, el programa de cogeneración *Ene-Farm* fue diseñado para un desarrollo masivo de micro-CHP para hogares mediante sistemas implementados con alimentación de gas natural y con el objetivo de reemplazar éste por H₂ (Mansilla y cols., 2018). Además, el proyecto *H2home*, que forma parte de la iniciativa *HYPOS* (Hydrogen Power Storage & Solutions East German), ha propuesto una tecnología basada en una planta de cogeneración de H₂ para un uso altamente eficiente de la energía eléctrica, térmica y de refrigeración proporcionada por H₂ verde en aplicaciones domésticas. Concluye que el uso de H₂ verde para el suministro de energía en los edificios es una opción prometedora que contribuirá a la descarbonización (Herrmann y cols., 2019).

- **H₂ como fuente de energía y calor en la industria**

La industria es el segundo mayor consumidor de energía siendo responsable de la cuarta parte de las emisiones mundiales de CO₂ (Hydrogen Council, 2017). Por lo tanto, la descarbonización en aplicaciones energéticas en este sector es prometedor, de tal manera que el uso de hidrógeno podría desplazar a combustibles fósiles en la producción de productos petroquímicos o en la industria del acero (Herz y cols., 2019; Argenta y Memoli, 2020). Además, la producción de H₂ puede realizarse a partir de fuentes renovables, tal como la biomasa lignocelulósica, para su

utilización en procesos de hidrocrackeo e hidrotratamiento durante el proceso de refinado del crudo.

Las posibles aplicaciones del H₂ y las pilas de combustible incluyen la sustitución del hidrógeno por gas natural en algunos procesos y el uso de tecnologías de cogeneración (CHP). La industria es un mercado importante para la cogeneración, ya que muchas empresas que utilizan cantidades significativas de calor de proceso encuentran que generar su propia electricidad puede ayudar a compensar los costes de producción (IEA, 2014; Dodds y cols., 2015).

- **H₂ como materia prima en la industria**

Como se ha comentado en el Apartado 1.1.1, gran parte del H₂ producido se utiliza como materia prima en la industria del petróleo, industria de producción de amoníaco y metanol. Sin embargo, el H₂ empleado es producido principalmente por combustibles fósiles, como el petróleo, carbón y el gas natural. Dada la ascendente tendencia mundial en la producción de estas industrias, es previsto que aumente la demanda de H₂ como materia prima en las próximas décadas.

- **H₂ como sistema energético para energías renovables variables (ERV)**

La energía renovable variable (ERV) es aquella producida a partir de fuentes renovables, que se puede almacenar o transformar para su posterior utilización en otros sectores del sistema energético. Por tanto, el H₂ puede contribuir a abastecer la demanda energética con H₂ almacenado, mejorando el despliegue de energías renovables (Uyar y Beşikci, 2017; Colbertaldo y cols., 2019), que podría convertirse en electricidad mediante el uso de pilas de combustibles o turbinas (IEA, 2017). Además, el H₂ es un combustible adecuado para almacenar grandes cantidades de energía durante largos períodos de tiempo lo que podría asegurar el suministro de energía cuando la generación de energía renovable sea escasa o durante los picos de demanda alta (Cruz y cols., 2018).

1.1.3. Producción de H₂ a partir de biomasa

La biomasa es una de las fuentes de energía verde y limpia más versátiles y diversificadas, además de ser la cuarta fuente de energía más abundante del mundo (Bhattacharya y cols., 2012), con una contribución actual considerable (10-14 %) de la energía total mundial (World energy scenarios, 2016; Zou y cols., 2018). Por esa razón el desarrollo de tecnologías para la obtención de H₂ a partir de

biomasa ha merecido una atención notable en la bibliografía (Levin y Chahine, 2010; Kirtay, 2011; Rezania y cols., 2017; Arregi y cols., 2018c).

La biomasa contiene una variedad de materiales orgánicos, principalmente celulosa, hemicelulosa, lignina y, en pequeñas cantidades, lípidos, proteínas, azúcares simples y almidones (Vassilev y cols., 2010; Zhang y cols., 2010). También contiene componentes inorgánicos como Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na y una fracción de agua (Vassilev y cols., 2010). Para la producción sostenible de H₂, la biomasa se puede recolectar en la naturaleza como madera forestal y residuos, residuos agrícolas, acuicultura, subproductos de materiales biológicos, componentes orgánicos de aguas residuales y desechos municipales.

Las tecnologías para la valorización eficiente de la biomasa y la obtención de un producto útil de alto rendimiento se clasifican en dos categorías: conversión bioquímica (biológica) y termoquímica (Gollakota y cols., 2018; Pandey y cols., 2019). La Figura 1.2 muestra las rutas directas e indirectas para la producción de H₂.

Las rutas bioquímicas para la producción de H₂ se pueden clasificar en los siguientes grupos: i) digestión anaerobia, ii) fermentación, y iii) procesos metabólicos (Hallenbeck y Benemann, 2002; Gautam y cols., 2019). Por lo general, los procesos de conversión bioquímica son muy lentos pero muy respetuosos con el medio ambiente y consumen menos energía en comparación con los procesos termoquímicos (Das y Veziroğlu, 2001).

Las conversiones termoquímicas son en general mucho más rápidas que las bioquímicas y se llevan a cabo a temperaturas superiores, destacando para la producción de H₂ a gran escala la gasificación y la pirólisis (Iribarren y cols., 2014; Lopez y cols., 2018). En estos procesos en primer lugar se obtiene gas de síntesis y bio-oil, respectivamente, para posteriormente mediante reformado con vapor y reacción de desplazamiento del gas de agua producir hidrógeno (Parajuli y cols., 2015). Los autores Nikolaidis y Poullikkas (2017) determinaron que en el futuro, la pirólisis y la gasificación serían un enfoque más económico y viable para la producción de H₂ a partir de biomasa. Nahar y cols. (2017) hicieron también hincapié en el proceso de reformado del gas de síntesis para la generación de H₂. Además, en la bibliografía se ha estudiado ampliamente el reformado del bio-oil obtenido en la etapa de pirólisis así como su gasificación con vapor (Koppatz y cols., 2011; Remiro y cols., 2013a; Xie y cols., 2016; Cortazar y cols., 2018a). Recientemente, Arregi y cols. (2018c) presentaron la revisión de varias rutas termoquímicas para la producción de H₂ a partir de la biomasa, en las que el

proceso de dos etapas en línea de reformado con vapor de los volátiles de la pirólisis de biomasa se considera una buena alternativa a los procesos de gasificación y reformado del bio-oil, ya que presenta ciertas ventajas: i) posibilidad de operar en las condiciones óptimas en cada etapa debido a la integración de dos reactores en la misma unidad, ii) evitar la formación de tar y iii) una mayor producción de H₂ (Xiao y cols., 2011; Ma y cols., 2014; Santamaria y cols., 2019a).

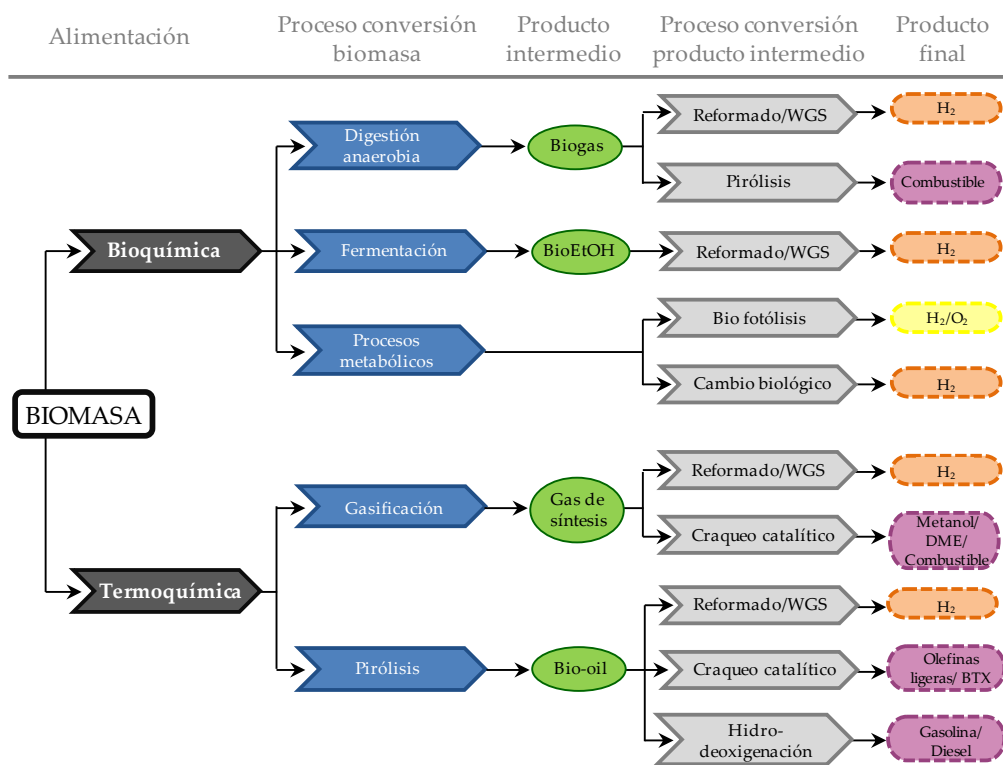


Figura 1.2. Rutas de producción de H₂ a partir de biomasa (Adaptado de Balat y Kirtay (2010)).

Ante este escenario, la selección de la tecnología adecuada implica una evaluación de los aspectos económicos, la disponibilidad de biomasa y la viabilidad de tratar los productos intermedios en grandes unidades de conversión catalítica. A continuación se describen las principales rutas termoquímicas para la producción de H₂ a partir de biomasa, es decir, la gasificación y reformado del bio-oil, y en el siguiente apartado se detalla la pirólisis y reformado con vapor en línea, objeto de esta Tesis.

- **Gasificación de biomasa con vapor de agua**

Durante las últimas décadas, la gasificación con vapor de biomasa ha sido ampliamente estudiada en la bibliografía, ya que puede generar gas de síntesis rico en H_2 (Guan y cols., 2016; Aydın y cols., 2017) y los productos gaseosos pueden usarse directamente como combustibles o productos intermedios en la producción de combustibles y productos químicos a gran escala (Heidenreich y Foscolo, 2015; Sikarwar y cols., 2016). Sin embargo, la implementación de este proceso depende en gran medida de la ubicación geográfica de los recursos naturales, ya que el coste del transporte de la materia prima haría que este proceso no fuera competitivo (Miao y cols., 2012). La Figura 1.3 muestra un esquema del proceso de gasificación de biomasa con vapor de agua.

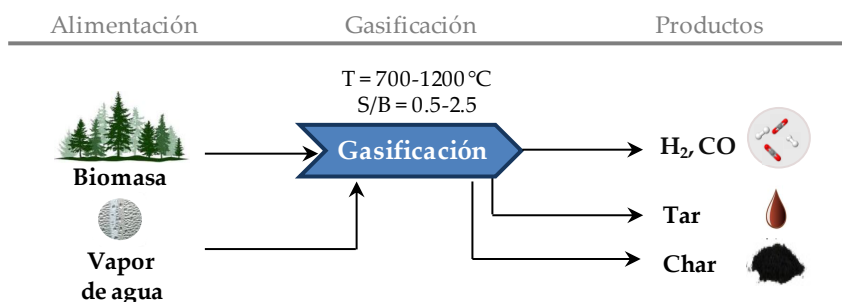


Figura 1.3. Esquema del proceso de gasificación de biomasa con vapor de agua para la obtención de H_2 .

La gasificación de biomasa se realiza en un rango de temperatura que varía de 700 a 1200 °C, en un medio de reacción compuesto por aire, oxígeno, vapor de agua y/o sus mezclas, el cual actúa como agente gasificante y da lugar a la formación de una corriente gaseosa compuesta por H_2 , CO, CO_2 , CH_4 y otros hidrocarburos (Arregi y cols., 2018c). El uso del vapor de agua como agente gasificante (gasificación con vapor frente a la gasificación con aire) implica un alto coste energético (se necesitan temperaturas de reacción > 700 °C), sin embargo hace que el rendimiento de H_2 obtenido aumente, así como el poder calorífico de la corriente gaseosa (Parthasarathy and Narayanan, 2014).

La composición estándar del producto de la gasificación de biomasa con vapor de agua es la siguiente: i) un producto gaseoso compuesto por H_2 (30-50 % en volumen), CO (25-40 % en volumen), CO_2 (8-20 % en volumen) y CH_4 (6-15 % en volumen), ii) una fracción de tar, que consiste en una mezcla compleja de

hidrocarburos aromáticos y iii) una fracción sólida de carbón que representa la biomasa no gasificada (Erkiaga y cols., 2014; Arregi y cols., 2018c).

Los productos obtenidos en la gasificación con vapor de biomasa están muy influenciados por varios factores, que inciden en la producción de H₂: i) configuración del reactor, ii) el tipo de biomasa seleccionada, iii) condiciones de operación, como la temperatura de reacción (Lu y cols., 2012; Parthasarathy y Narayanan, 2014), relación vapor/biomasa (Kumar y cols., 2009; Acharya y cols., 2010), el tiempo de residencia (Kirtay, 2011; Wei y cols., 2013) y iv) el efecto del catalizador (Alvarez y cols., 2014c).

Se ha estudiado una amplia gama de configuraciones de reactores para la gasificación de biomasa: i) reactor de lecho fijo (corriente ascendente y corriente descendente), ii) reactor de lecho fluidizado, iii) reactor de arrastre, iv) reactor de horno rotatorio, v) reactor de plasma, vi) reactor de caída libre y vii) reactor de spouted bed (Heidenreich y Foscolo, 2015; Mahinpey y Gomez, 2016; Molino y cols., 2016; Sikarwar y cols., 2016; Susastriawan y cols., 2017; Cortazar y cols., 2018a). La elección de cada tipo de reactor depende del tipo de biomasa alimentada, su composición, el contacto entre la materia prima y el agente gasificante, el tiempo de residencia y la tasa de transferencia de calor. Sin embargo, la producción de H₂ obtenida en todos los casos ronda el 4.6 % de H₂ (como valor medio en peso) y con concentraciones de tar en el rango de 4-140 g (Nm³)⁻¹. Los reactores de lecho fluidizado son adecuados para el proceso de gasificación con vapor de biomasa debido a las altas producciones de H₂ (6.9 % en peso), rendimientos de gas (alrededor de 1 a 1.4 Nm³ kg⁻¹ de biomasa) (Gil y cols., 1999; Göransson y cols., 2011), y presentar las mejores cualidades a la hora del escalado industrial, ya que aseguran un buen contacto entre las fases, un buen control de la temperatura y flexibilidad operacional con alta conversión de la biomasa y baja producción de tar (Kaushal y Tyagi, 2012; Molino y cols., 2016).

El catalizador juega un papel importante para mejorar la producción de H₂ a partir de la gasificación de biomasa, clasificándose en catalizadores primarios (en el mismo reactor de gasificación) o secundarios (en línea al reactor de gasificación). Entre los diferentes catalizadores utilizados, los basados en Ni han adquirido especial atención ya que pueden reducir el contenido de tar y aumentar la producción de H₂, debido a su alta actividad y costo relativamente bajo (Wu y Williams, 2011; Zhao y cols., 2015). Los catalizadores de origen natural, como la dolomita, la olivina y los materiales arcillosos han sido empleados en el proceso de gasificación como catalizadores primarios para la conversión del tar por su bajo coste económico (Boot-Handford y cols., 2018; Cortazar y cols., 2019), pudiendo ser

utilizados como catalizadores guarda protegiendo del tar u otras impurezas a los metales que se encuentran en un segundo lecho en línea.

En los últimos años se ha desarrollado la gasificación supercrítica con agua como alternativa a la gasificación convencional para biomásas con alto contenido de humedad (típicamente > 30 % en peso) (Reddy y cols., 2014; 2016; Cherad y cols., 2016; Nanda y cols., 2016), con objeto de evitar los altos costes de secado a los que debería someterse la materia prima (Yakaboğlu y cols., 2015). El proceso se lleva a cabo a temperaturas superiores a 374 °C y presiones superiores a 22.1 MPa, con diferentes tipos de catalizadores homogéneos y/o heterogéneos (álcalis, metales de transición y carbono activo) (Yan y cols., 2006; Azadi y Farnood, 2011; Kang y cols., 2013). Este proceso muestra altas tasas de conversión, siendo los productos gaseosos obtenidos principalmente H₂, CO₂ y, en cantidades menores pero variables, CH₄ e hidrocarburos de cadena corta, como etano, eteno, propano y propeno, así como el CO (Reddy y cols., 2014; Qian y cols., 2016; Safari y cols., 2016; 2018; Correa y cols., 2018; Ibrahim y Akilli, 2019; Okolie y cols., 2019). Esta tecnología se enfrenta a distintos retos para poder ser atractiva para la industria actual y encontrar un sitio en el mercado: i) la corrosión, ii) el diseño del reactor, iii) selección de materiales apropiados y iv) obstrucción o taponamiento por sales debido a la baja solubilidad de las sales en agua supercrítica (Adar y cols., 2017). Sin embargo, estos problemas pueden mitigarse mediante la elección adecuada de la configuración del reactor.

- **Reformado del bio-oil**

El reformado del bio-oil, cuyo esquema se muestra en la Figura 1.4, es una ruta indirecta termoquímica para la producción de H₂. Dado que el bio-oil producido en la pirólisis tiene una densidad energética mayor que la propia biomasa, la pirólisis se puede llevar a cabo *in-situ* en el lugar donde se encuentra la materia prima y posteriormente el bio-oil obtenido se transporta a las unidades de reformado catalítico con vapor de agua.

En condiciones de pirólisis rápida (pirólisis instantánea), la biomasa sufre una degradación térmica en ausencia de oxígeno a temperaturas moderadas (450-600 °C) y tiempos de residencia cortos (< 2s) (Bridgwater, 2012; Guedes y cols., 2017), logrando rendimientos de bio-oil entre 60 y 75 % en masa, char (15-25 % masa) y gas (10-20 % masa) (Amutio y cols., 2012b).

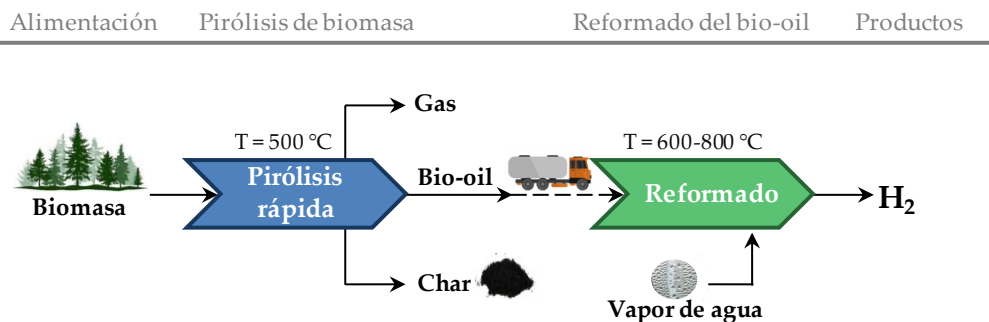


Figura 1.4. Esquema del proceso de pirólisis rápida de biomasa y reformado del bio-oil.

Aunque la composición del bio-oil obtenida depende del tipo de biomasa utilizada, en general puede decirse que es una mezcla compleja de compuestos oxigenados (ácidos, aldehídos, cetonas, ésteres, alcoholes y éteres), azúcares, furanos, hidrocarburos (tales como alquenos y aromáticos), fenoles (fenoles, anisoles, catecoles, guayalcoles, siringoles, etc.) y agua obtenida por reacciones químicas y por la humedad de la biomasa (Amutio y cols., 2012b; Wang y cols., 2013a; Alvarez y cols., 2015b). Estos compuestos tienen una alta reactividad e inestabilidad térmica y son propensos a reacciones no deseadas durante el almacenamiento y transporte, reduciendo así la estabilidad y su utilidad. Asimismo, la composición del bio-oil le confiere otras propiedades indeseables, tales como alta corrosividad y viscosidad. Además el contenido de agua en el bio-oil generalmente está entre el 15 y el 30 %, dependiendo del tipo de biomasa alimentada, lo que afecta sus propiedades de calentamiento e ignición. Sin embargo, este alto contenido de agua no resulta problemático para el reformado del bio-oil, por lo que este proceso es una buena alternativa para la producción de H_2 a partir de una fuente renovable.

Uno de los principales inconvenientes del reformado del bio-oil son los problemas operacionales causados por la vaporización del mismo, debidos a la repolimerización de los derivados de lignina durante su calentamiento y la consiguiente formación de un residuo sólido. Estas dificultades impulsaron el estudio del proceso con compuestos modelo, para aumentar el conocimiento de los mecanismos de reacción. Entre los compuestos modelos estudiados, destacan el etanol (Fatsikostas y Verykios, 2004; Mattos y cols., 2012; Li y cols., 2018b), ácido acético (Basagiannis y Verykios, 2007a; Nabgan y cols., 2017b; Li y cols., 2018b), fenoles (Rioche y cols., 2005; Li y cols., 2016) y butanol (Yadav y Vaidya, 2019). Sin

embargo, la reactividad de estos compuestos cambia dependiendo de la mezcla de reacción, es decir si se alimentan de forma individual o mezclados.

Algunos autores han realizado experimentos alimentando sólo fracción acuosa del bio-oil (Basagiannis y Verykios, 2007b; Remiro y cols., 2013b; 2013c; Valle y cols., 2013). Estos estudios se han llevado a cabo principalmente en reactores de lecho fijo (Remón y cols., 2015) y lecho fluidizado (Medrano y cols., 2011). Mientras que en el reactor de lecho fijo se obtiene un mayor rendimiento de H_2 (Remón y cols., 2014), la deposición de coque en el reactor de lecho fluidizado es menor (Lan y cols., 2010). Se han desarrollado también otras configuraciones como reactores de spouted bed, procesos de dos etapas con lecho fijo y lecho fluidizado y procesos de dos etapas con dos reactores de lecho fijo (Chen y cols., 2017b; Nabgan y cols., 2017a). Kechagiopoulos y cols. (2009) llevaron a cabo el reformado de la fase acuosa del bio-oil en un reactor de spouted bed cónico y observaron que la formación de coque se redujo significativamente por las características de este reactor.

Los retos asociados al reformado del bio-oil completo han sido solventados mediante una configuración en línea de dos etapas. En el grupo de investigación ProCatVaRes se desarrolló una estrategia combinada de separación de la lignina pirolítica, causante de los problemas operacionales debido a su repolimerización y consecuente formación de residuo sólido (además de la formación de coque en la segunda etapa de reformado), una primera etapa térmica y el posterior reformado del bio-oil restante en un reactor de lecho fluidizado (Remiro y cols., 2013b; 2013c; Valle y cols., 2013). Esta estrategia basada en un sistema continuo compuesta por dos unidades en serie se abordó también con el reformado con vapor oxidativo (OSR) del bio-oil crudo (Arandia y cols., 2020). Por otra parte, Yao y cols. (2014) utilizaron un reactor de lecho fijo en el cual se volatilizó la fracción acuosa del bio-oil a 400 °C y posteriormente se realizó la etapa de reformado.

El segundo gran reto en el proceso de reformado del bio-oil completo es la severa desactivación que sufre el catalizador de reformado, el cual se da fundamentalmente por deposición de coque. En este sentido, los esfuerzos en la bibliografía se centran en el diseño de catalizadores activos y estables bajo estas severas condiciones de operación. Gao y cols. (2017) estudiaron la estabilidad del catalizador nano-Ni/cerámica en el reformado del bio-oil crudo. Se han probado varios catalizadores de Ni de tipo soportado (en $La_2O_3-\alpha Al_2O_3$, CeO_2 y $Ce_2O_2-ZrO_2$) o a granel (perovskitas de Ni-La y espinela de $NiAl_2O_4$) en el reformado con vapor oxidativo del bio-oil crudo, mostrando mejor equilibrio entre actividad-selectividad-estabilidad para el catalizador $Ni/La_2O_3-\alpha Al_2O_3$ (Arandia y cols.,

2018). Remiro y cols. (2018a; 2019) investigaron el mecanismo de desactivación de un catalizador comercial Rh/CeO₂-ZrO₂ en el reformado con vapor del bio-oil crudo, siendo los cambios estructurales en el catalizador la causa de desactivación en un primer momento, mientras que la deposición de coque encapsulante (con oxigenados como precursores) fue la causa del segundo período de desactivación.

Por otra parte, con el objetivo de mejorar la estabilidad del catalizador de reformado, se han estudiado diversas estrategias para modificar la composición del bio-oil a tratar. Así, Valle y cols. (Valle y cols., 2019a) estudiaron la eliminación de los compuestos fenólicos del bio-oil crudo mediante métodos de extracción líquido-líquido y envejecimiento acelerado (extracción solvente-anti-solvente con diclorometano y agua), para obtener un bio-oil tratado apropiado para el reformado con vapor. Asimismo, se ha estudiado la estrategia de un pre-reformado con un catalizador de bajo coste (dolomita) en el reformado con vapor (SR) del bio-oil crudo con el objetivo de mejorar la estabilidad del catalizador Ni-espínela (García-Gómez y cols., 2021). Además, se verificó el doble papel que desempeña la dolomita como catalizador absorbente de CO₂ en el mismo reformado del bio-oil crudo (Valle y cols., 2019b; 2020).

Se ha propuesto la gasificación del bio-oil como alternativa a la gasificación de biomasa para la producción de gas de síntesis, reduciendo de este modo los costes del transporte de la biomasa y ofreciendo flexibilidad al proceso (Li y Hu, 2014). Además, el char formado en la etapa de pirólisis es adecuado para la producción de H₂, mejorando así el proceso, mediante una alimentación en forma de bio-suspensión compuesta por bio-oil y char en la unidad de gasificación (Trippe y cols., 2011; Yao y cols., 2016). El proceso de la gasificación del bio-oil tiene lugar a temperaturas más elevadas que el reformado (alrededor de 800-1400 °C), y se da en presencia de catalizadores primarios o sin catalizadores (Arregi y cols., 2018c). De esta forma, los valores de H₂ producido rondan los 1.4 a 12.6 % en peso (Panigrahi y cols., 2003; Kan y cols., 2010; Chhiti y cols., 2011; Latifi y cols., 2015). En consecuencia, el menor desarrollo tecnológico de esta ruta termoquímica se debe a los costes elevados, el menor rendimiento de H₂ y la eficiencia energética del proceso (Zhang y cols., 2013).

1.2. PIRÓLISIS Y REFORMADO CON VAPOR EN LÍNEA

Entre las diferentes rutas termoquímicas mencionadas anteriormente para la producción de H_2 a partir de biomasa, el proceso en dos etapas de pirólisis de biomasa y reformado con vapor en línea de los volátiles formados ha ido ganando especial atención (Figura 1.5). Esta estrategia presenta diversas ventajas respecto al proceso de gasificación debido a que la etapa de pirólisis y reformado se llevan a cabo por separado, pudiendo optimizar las condiciones de cada una de ellas (Park y cols., 2010). De esta forma la etapa de reformado se lleva a cabo a temperaturas más bajas en comparación con el proceso de gasificación, permitiendo el uso de catalizadores activos para el reformado, lo que evita la formación de tar, reduce costes de materiales y evita la desactivación del catalizador por sinterización (Barbarias y cols., 2016a; 2016b; 2016c). Además, mediante el proceso de dos etapas se evita que la biomasa y las impurezas de ésta entren en contacto directo con el catalizador de reformado, ya que quedan retenidas en el reactor de pirólisis (Wu y Williams, 2010; Arregi y cols., 2017). Cabe destacar que mientras este proceso se centra en la producción de H_2 , en el proceso de gasificación el producto principal obtenido es el gas de síntesis, que posteriormente debe someterse a un proceso catalítico para mejorar el rendimiento de H_2 (Barbarias y cols., 2016b).

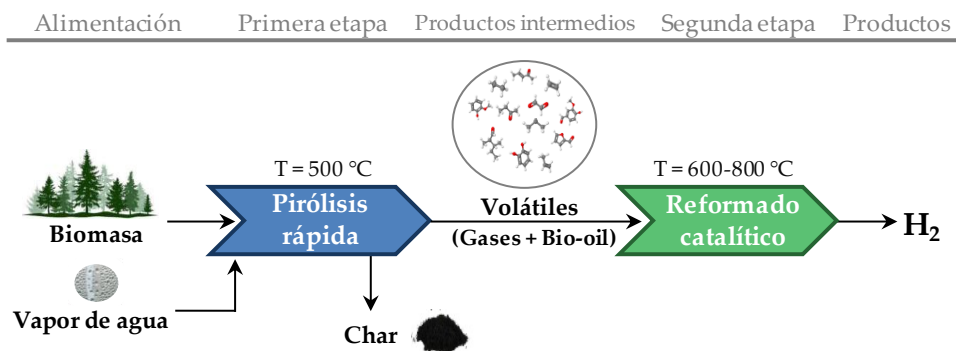


Figura 1.5. Esquema del proceso de pirólisis de biomasa y reformado con vapor en línea.

Por otro lado, el proceso de dos etapas de pirólisis-reformado presenta varias ventajas respecto a la alternativa de reformado del bio-oil, que son las siguientes: i) evitar la manipulación del bio-oil, haciendo especial hincapié en evitar los problemas relacionados con el almacenaje del bio-oil y la evaporación, puesto que los volátiles generados en la etapa de pirólisis de biomasa se valorizan en línea en la etapa de reformado, obteniendo un mayor rendimiento de H_2 , y ii) la facilidad

que proporciona un proceso continuo para el progresivo escalado a nivel industrial.

Las principales reacciones que toman parte en la etapa de reformado de los volátiles generados en la pirólisis se muestran en la Tabla 1.1. Las reacciones principales son: reacción de reformado del bio-oil (eq. (1.1)), CH₄ (eq. (1.3)), hidrocarburos ligeros (eq. (1.4)) y la reacción de WGS (eq. (1.2)). Además, cuando el catalizador de reformado se va desactivando con el tiempo, tienen lugar las reacciones secundarias: reacción de craqueo (eq. (1.5)), interconversión (eq. (1.6)), metanización (eqs. (1.7) y (1.8)) y reacción de Boudouard (eq. (1.9)).

Tabla 1.1. Reacciones involucradas en el reformado de los volátiles de la pirólisis de biomasa.

Reformado del bio-oil:	$C_nH_mO_k + (n - k)H_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2} - k\right)H_2$	(1.1)
Water Gas Shift (WGS):	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	$\Delta H = -41.2 \text{ kJmol}^{-1}$ (1.2)
Reformado con vapor del CH ₄ :	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H = 206.3 \text{ kJmol}^{-1}$ (1.3)
Reformado con vapor de HCs:	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2$	(1.4)
Craqueo del bio-oil:	$C_nH_mO_k \rightarrow C_xH_yO_z + C_aH_b + CH_4 + CO + CO_2 + C$	(1.5)
Inter-conversión:	$C_nH_mO_k \rightarrow C_xH_yO_z$	(1.6)
Metanización:	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + HO_2$	(1.7)
	$CO + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2HO_2$	(1.8)
Reacción de Boudouard:	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H = 162.4 \text{ kJmol}^{-1}$ (1.9)

La distribución de los productos obtenidos en el reformado en línea de los volátiles de la pirólisis de biomasa se ve afectada por diversos factores, que son: i) configuración de reactores, ii) condiciones de operación y iii) catalizadores. A continuación se discutirán estos factores, realizando una comparación de los

resultados más relevantes de la bibliografía e incluyendo los avances más significativos del grupo de investigación ProCatVaRes en el tema.

1.2.1. Configuración de reactores

La elección de un reactor adecuado en la etapa de pirólisis es esencial en el proceso, ya que condiciona la distribución de los productos generados y los rendimientos obtenidos, los cuales, posteriormente son alimentados a la etapa de reformado. Los reactores más utilizados en la bibliografía para la pirólisis de biomasa son los reactores de lecho fluidizado burbujeante, lecho fluidizado circulante, reactores de cono rotativo, reactores ablativos, reactores de vacío, reactores de tornillo sinfín y reactores spouted bed (Bridgwater, 2012; Garcia-Nunez y cols., 2017; Bridgwater, 2018), los cuales se describirán en el siguiente apartado. Posteriormente, los productos generados en la etapa de pirólisis son reformados en la segunda etapa, para la cual, los reactores comúnmente utilizados son los de lecho fijo y lecho fluidizado (Lan y cols., 2010; Erkiaga y cols., 2015). Las configuraciones de reactores estudiadas en la bibliografía para el proceso de pirólisis de biomasa y reformado en línea se muestran en la Figura 1.6.

El grupo de investigación encabezado por el profesor Williams llevó a cabo estudios en lecho fijo en dos etapas para un proceso discontinuo (Figura 1.6a), en el cual la biomasa de serrín de madera es pirolizada en la primera etapa y los volátiles generados circulan a través de la etapa de reformado (Olaleye y cols., 2014; Chen y cols., 2016; Jin y cols., 2018; Akubo y cols., 2019), al igual que Duman y cols. (2017). Del mismo modo, otros autores han llevado a cabo sus estudios en configuraciones de dos etapas de lecho fijo utilizando otras materias primas como astillas de madera, abono de estiércol de cerdo, bagazo de lodos de depuradora (Xiao y cols., 2013; Cao y cols., 2014), madera de cedro (Kaewpanha y cols., 2017), bagazo (Jafarian y cols., 2017) y mazorca de maíz (Cao y cols., 2017).

Otro tipo de configuraciones de reactores han sido estudiados en la bibliografía, como un reactor de lecho fluidizado para la pirólisis de la materia prima seguido de un reactor de lecho fijo donde se lleva a cabo la etapa de reformado (Figura 1.6b) (Koike y cols., 2013; Wang y cols., 2013d; Xiao y cols., 2013). Por otra parte, Efika y cols. (2012) llevaron a cabo el proceso con alimentación continua, en un reactor tornillo sinfín para la etapa de pirólisis y un reactor de lecho fijo para reformar los volátiles de la pirólisis (Figura 1.6c). Ma y cols. (2014) mejoraron el proceso de dos etapas introduciendo una etapa intermedia, en la cual se producía

la gasificación simultánea de los productos volátiles y la fracción sólida (Figura 1.6d).

Dentro del grupo de investigación ProCatVaRes, Arregi y cols. (2016; 2018a) llevaron a cabo el proceso de pirólisis de biomasa en un reactor spouted bed y posteriormente el reformado con vapor en línea en un reactor de lecho fluidizado (Figura 1.6e). Esta original configuración se aplicó también en la valorización de plásticos (Erkiaga y cols., 2015; Barbarias y cols., 2016a; 2016c) y mezcla de biomasa/plásticos (Arregi y cols., 2017). La valorización de plásticos se llevó a cabo inicialmente en la configuración spouted bed/lecho fijo (Figura 1.6f) (Erkiaga y cols., 2015).

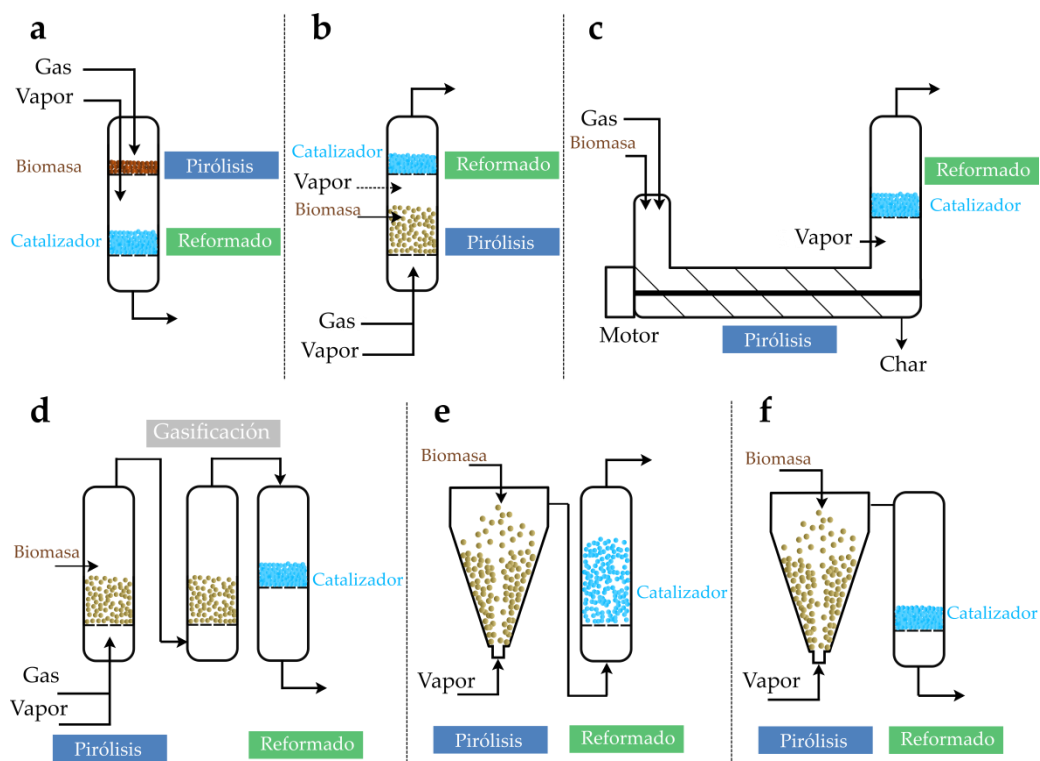


Figura 1.6. Configuraciones de reactores para la pirólisis de biomasa y reformado con vapor en línea: a) lecho fijo/lecho fijo; b) lecho fluidizado/lecho fijo, c) horno de tornillo/lecho fijo, d) lecho fluidizado/flujo arrastrado/lecho fijo, e) spouted bed/lecho fluidizado (Arregi y cols., 2018a) y f) spouted bed/lecho fijo (Erkiaga y cols., 2015).

1.2.2. Condiciones de operación

- **Temperatura de reformado**

El reformado con vapor es un proceso endotérmico, por lo que aumentar la temperatura potencia el reformado de compuestos oxigenados, aumentando la conversión y la producción de H₂. Sin embargo, dado que la reacción WGS es una reacción exotérmica favorecida por las bajas temperaturas, es necesario encontrar la temperatura óptima para maximizar la producción de H₂.

Estudios del grupo de investigación ProCatVaRes analizaron el efecto de la temperatura en el reformado con vapor de los volátiles de la pirólisis de biomasa, en el rango de 550-700 °C con un tiempo espacial de 20 g_{cat} min g_{volátiles}⁻¹ y una relación S/B=4, utilizando un catalizador comercial de reformado de metano de Ni/Al₂O₃. Como se muestra Figura 1.7 a 550 °C la conversión es inferior a 60 %, siendo drástica la disminución que sufre con el tiempo de reacción (conversión inferior al 40 % en 20 min). A temperaturas más elevadas la conversión aumenta, pero el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de H₂ es insignificante una vez alcanzada la conversión completa (por encima de 600 °C), de 93.5 % entre los 600 y 700 °C (Arregi y cols., 2016). Además, no se observan diferencias significativas en la evolución de la conversión con el tiempo de reacción en el rango de 600-700 °C (Arregi y cols., 2018a).

Xiao y cols. (2011; 2013) estudiaron la pirólisis y reformado en línea de diferentes biomásas sobre catalizadores de Ni en un sistema de dos reactores de lecho fluidizado y determinaron una temperatura mínima de 600 °C para lograr un alto grado de conversión. La evolución de los rendimientos de los gases respecto al tiempo muestra que el rendimiento de H₂ y el CO₂ disminuyen con el tiempo de reacción al igual que la conversión de los volátiles.

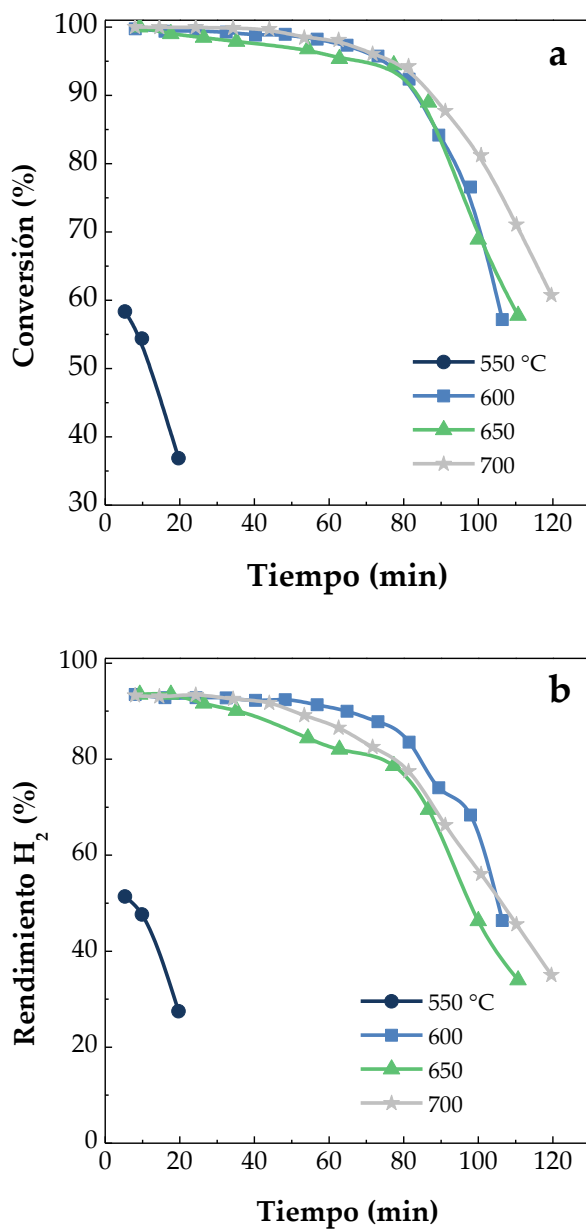


Figura 1.7. Efecto de la temperatura de reformado en: a) la evolución de la conversión de volátiles y b) evolución del rendimiento de H₂ con el tiempo. Condiciones del reformado: tiempo 20 g_{cat} min g_{volátiles}⁻¹ y relación S/B=4 (Arregi y cols., 2018a).

- **Tiempo espacial**

La optimización del tiempo espacial es otro factor clave del proceso de reformado con vapor de los volátiles formados en la pirólisis de biomasa. Diversos autores han demostrado que un aumento del tiempo espacial potencia las reacciones de reformado con vapor, así como la reacción de WGS, favoreciendo la formación de H_2 y CO_2 (Xiao y cols., 2011; Cao y cols., 2014; Shen y cols., 2015b).

Así, dentro del grupo de investigación, Arregi (2017) estudió el efecto que tiene el tiempo espacial en el reformado de los volátiles de la pirólisis de biomasa con el catalizador comercial de Ni/Al_2O_3 , usando tiempos espaciales entre 2.5 y 30 $g_{cat} \min g_{volatiles}^{-1}$ a 600 °C y una relación S/B=4. Se determinó una alta producción de H_2 de 11.7 % en masa con un tiempo espacial de 30 $g_{cat} \min g_{volatiles}^{-1}$, ya que se ven favorecidas tanto las reacciones de reformado como el desplazamiento de la reacción de WGS al aumentar el tiempo espacial (Figura 1.8).

Del mismo modo, la conversión disminuye con el tiempo de reacción, siendo esta caída menos pronunciada cuando los tiempos espaciales utilizados son superiores. En consecuencia, para un tiempo espacial de 30 $g_{cat} \min g_{volatiles}^{-1}$ se mantiene una conversión completa en los primeros 140 min, mientras que para el tiempo espacial de 20 $g_{cat} \min g_{volatiles}^{-1}$ la desactivación del catalizador se observa después de 60 min. Además, la disminución de la conversión es más pronunciada para los valores de tiempos de residencia más bajos (10 y 15 $g_{cat} \min g_{volatiles}^{-1}$) (Arregi y cols., 2018a).

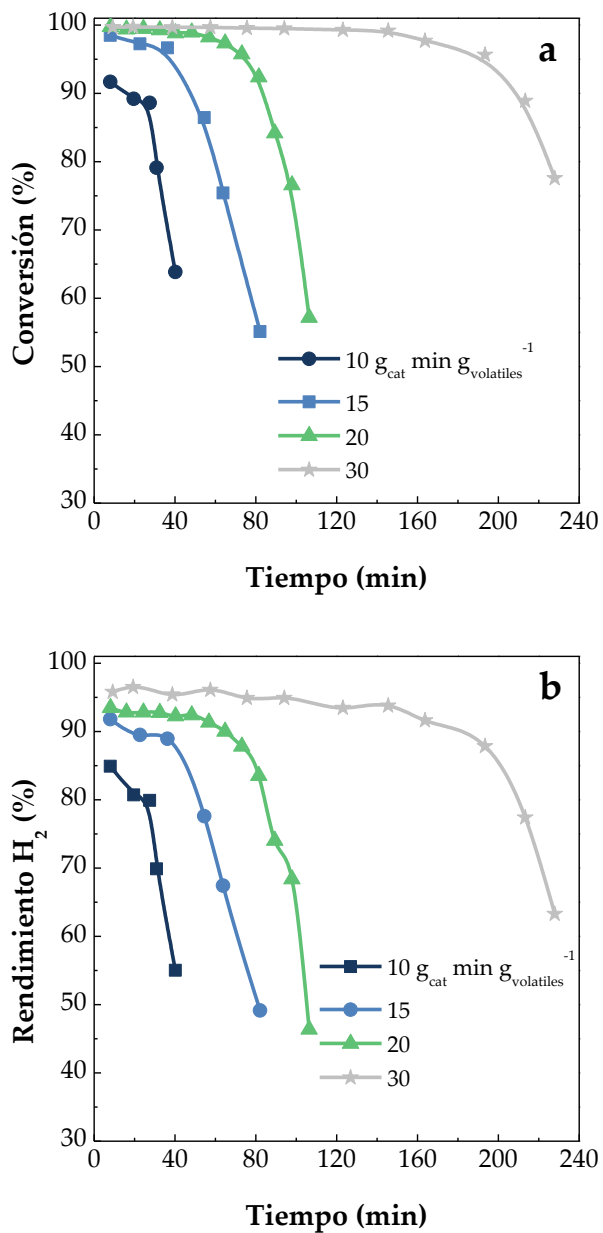


Figura 1.8. Efecto del tiempo espacial en: a) la evolución de la conversión de volátiles y b) evolución del rendimiento de H₂ con el tiempo. Condiciones del reformado: 600 °C y relación S/B=4 (Arregi y cols., 2018a).

- **Relación vapor/biomasa (S/B)**

Son diversos los agentes de reformado utilizados en la bibliografía, siendo el vapor de agua uno de los más empleados. El vapor desplaza el equilibrio de las reacciones de reformado del bio-oil (eq (1.1)) y la reacción WGS (eq. (1.2)), hacia la producción de H_2 . Sin embargo, la relación S/C (vapor/carbono) no puede aumentar en el proceso sin limitación. Quan y cols. (2017) llevaron a cabo el reformado con vapor del bio-oil sobre un catalizador Fe/olivina alcanzando la conversión máxima del bio-oil y el máximo rendimiento del H_2 con una relación S/C=2. Una mayor relación S/C impide que las moléculas del bio-oil sean absorbidas en los centros ácidos del catalizador al estar éstos ocupados por moléculas de H_2O , disminuyendo así el rendimiento del H_2 (Arregi y cols., 2017; Liu y cols., 2017).

Dentro del grupo de investigación (Arregi y cols., 2018a), en el estudio del efecto de la relación S/B entre 2 y 5 (relación de S/C entre 3.9 y 9.7), llevando a cabo el reformado de los volátiles de la pirólisis de biomasa a 600 °C y con un tiempo espacial de $20 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volátiles}}^{-1}$, se concluyó que el efecto sobre la conversión de los volátiles es casi insignificante con valores de S/B superiores a 4 (S/C=7.7), ya que hay un exceso de agua, siendo los valores de conversión por encima del 99.5 % para todas las relaciones S/B (Figura 1.9). La relación S/B tiene también un efecto directo en la desactivación de los catalizadores en las condiciones mencionadas anteriormente, confirmándose que la desactivación del catalizador se atenúa considerablemente a altas relaciones de S/B, especialmente de 2 a 3.

El estudio paramétrico realizado por Arregi y cols. (2016) sobre el reformado con vapor de volátiles de la pirólisis de biomasa con un catalizador comercial de Ni, permitió la selección de las condiciones de operación óptimas, utilizadas en esta Tesis: temperatura de reformado de 600 °C, tiempo espacial $20 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volátiles}}^{-1}$ y una relación S/B=4.

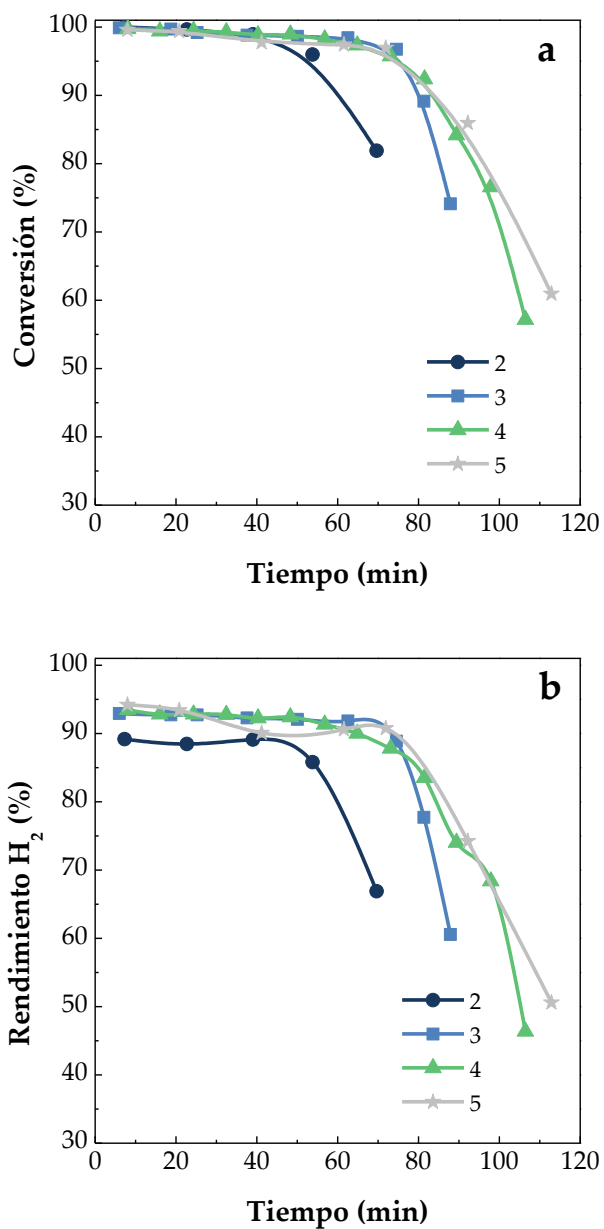


Figura 1.9. Efecto de la relación S/B en: a) la evolución de la conversión de los volátiles y b) evolución del rendimiento de H₂ con el tiempo. Condiciones de reformado: 600 °C y tiempo espacial de 20 g_{cat} min g_{volátiles}⁻¹ (Arregi y cols., 2018a).

- **Reformado autotérmico (ATR)/reformado con vapor oxidativo (OSR)**

El reformado autotérmico (ATR) es otra alternativa para la producción de H₂ mediante reformado con vapor de oxigenados o bio-oil. ATR es una combinación de reformado con vapor (SR) y oxidación parcial (PO) de hidrocarburos para la producción de H₂, CO₂ y CO. Por lo tanto, el calor generado por la oxidación/oxidación parcial del bio-oil o de los compuestos oxigenados de pirólisis puede compensar el requerimiento de calor en la reacción endotérmica de reformado (Vagia and Lemonidou, 2008). Además la formación de agua *in-situ* ayuda a que el SR se propague sin agregar agua externa y energía en términos de exceso de vapor. La relación molar O₂/alimentación es aproximadamente superior a 0.3-0.5 en condiciones de reformado autotérmico, mientras que los resultados de H₂ obtenidos son altos, en el rango de 71-80 % del rendimiento estequiométrico (O₂/alimentación > 7) (Kale y Kulkarni, 2010; Hajjaji y Pons, 2013; Lopez y cols., 2020). Czernik y cols. (2014) también obtuvieron un rendimiento de H₂ de 9-11 g por 100 g de bio-oil en un proceso de reformado con vapor catalítico autotérmico a 800-850 °C.

1.2.3. Catalizadores

El rendimiento de los productos obtenidos y la resistencia frente a la desactivación de los catalizadores de reformado determinan la eficiencia y la estabilidad del proceso (Santamaria y cols., 2021a). Por ello, en las últimas décadas, se ha abordado en la bibliografía el desarrollo y estudio de una amplia gama de catalizadores metálicos para el reformado de compuestos oxigenados derivados de la pirólisis de biomasa. La Figura 1.10 muestra los principales elementos utilizados en los catalizadores heterogéneos para diversas funcionalidades, así como su comportamiento en los catalizadores para la producción de H₂ en el reformado con vapor de los oxigenados derivados de la pirólisis de biomasa: fase activa (Ni, Fe, Co, Pt, Pd...), soporte (Al, Zr, La...) y promotor (Zr, La, Ce...).

El catalizador más ampliamente estudiado en la bibliografía es el Ni/Al₂O₃ (tanto comercial como sintetizado) (Hou y Hughes, 2001; Auprêtre y cols., 2002; Arregi y cols., 2016). El níquel ha demostrado tener una alta actividad tanto en el reformado de compuestos oxigenados derivados de la pirólisis de biomasa, así como en el reformado con vapor de metano, la reacción de WGS y la descomposición del amoníaco (Xu y cols., 2010; Li y cols., 2015b; Guan y cols., 2016). Además, su costo moderado ha hecho de este metal una opción interesante en comparación con otras fases activas como los metales nobles (Rh, Ru, Pd, Pt...). Por otro lado, la alúmina

es el soporte más utilizado en los catalizadores de reformado, ya que su alta área superficial permite una dispersión adecuada de Ni y proporciona estabilidad y resistencia mecánica al catalizador, lo que hace que este soporte sea adecuado para configuraciones de reactores de lecho fluidizado (Charisiou y cols., 2017).

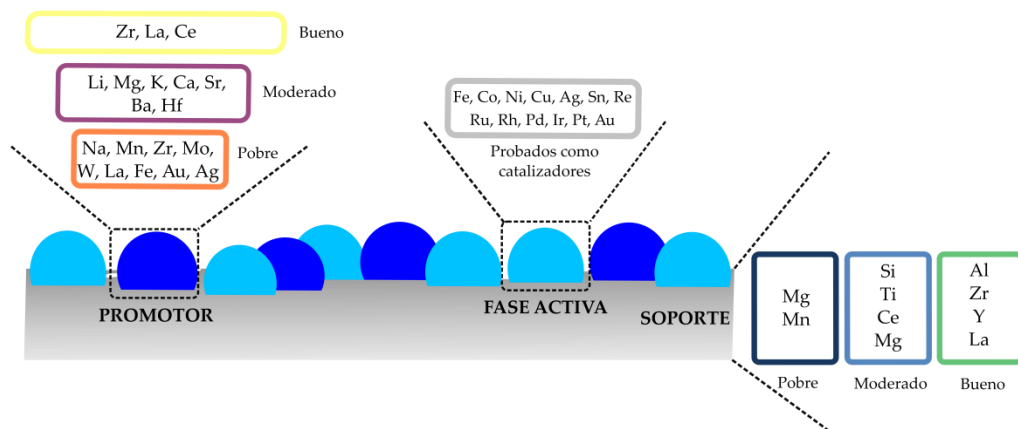


Figura 1.10. Principales componentes utilizados para la producción de H₂ en la pirólisis de biomasa y reformado con vapor en línea (Adaptado de Yung y cols. (2009)).

El soporte influye significativamente en la actividad y estabilidad del catalizador durante la reacción. En la bibliografía se han estudiado diversos soportes para la fase activa de Ni, tales como SiO₂, MgO, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃ y CeO₂, los cuales mejoran la estabilidad en comparación con el catalizador de Ni soportado sobre Al₂O₃. Así, en estudios realizados para el proceso en dos etapas de pirólisis-reformado con vapor de biomasa, Miyazawa y cols. (2006) llevaron a cabo una prueba de actividad de diferentes catalizadores soportados de Ni, observando que la conversión de oxigenados a 650 °C disminuía de la siguiente manera: Ni/Al₂O₃ > Ni/ZrO₂ > Ni/TiO₂ > Ni/CeO₂ > Ni/MgO. Además, concluyeron que el soporte sólo tiene influencia en la dispersión de Ni, mientras que el metal Ni es el responsable de la actividad del catalizador. Asimismo, Efika y cols. (2012) analizaron la influencia del método de síntesis para un catalizador de Ni/SiO₂, que se preparó mediante humedad incipiente y mediante el método de sol-gel. Los resultados mostraron que el catalizador preparado por el método sol-gel tenía un área superficial más alta (765 m² g⁻¹), y por lo tanto condujo a un rendimiento de gas más alto, mientras que el rendimiento de gas obtenido con el catalizador Ni/SiO₂ preparado por el método de humedad incipiente fue menor, que se asocia con un área superficial inferior de 136 m² g⁻¹.

La incorporación de un promotor contribuye a mejorar la actividad, la selectividad y la estabilidad, ya que modifica la fase activa y/o el soporte. En el reformado de los volátiles de la pirólisis de biomasa, promotores como elementos lantánidos (CeO_2 y La_2O_3), alcalinotérreos (Mg, Ca), alcalinos (K), o metales de transición (Mn) han demostrado una mejora de la estabilidad catalítica. El CeO_2 es considerado como un promotor prometedor para catalizadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ debido a sus características redox y capacidad de almacenamiento de oxígeno. Así, Efika y cols. (2012) compararon diferentes catalizadores basados en Ni, obteniendo la mayor producción de H_2 con un catalizador de $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que contiene una alta carga de CeO_2 (20 % en peso). Además, Kimura y cols. (2006) concluyeron que una mayor interacción entre el Ni y CeO_2 da lugar a una mayor conversión y estabilidad del catalizador. El catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con MgO como promotor con varias composiciones ha sido analizado por Li y cols. (2014b), observándose que el catalizador de $\text{Ni}/\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ con una relación en peso de $\text{Ni}/\text{Mg}/\text{Al}$ de 9/66/25 exhibió mejor actividad y estabilidad que los catalizadores basados en Ni soportados en Al_2O_3 o en MgO . Por otra parte, la adición de K_2CO_3 en un catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mejora la conversión de carbono y producción de H_2 debido a que la incorporación del promotor atenúa la sinterización de la fase metálica de Ni (Kuchonthara y cols., 2012). Del mismo modo, Koike y cols. (2013) utilizaron un catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con MnO_x como promotor, demostrando que una composición del catalizador óptima, en la cual la interacción entre el metal Ni y el MnO_x se modifica positivamente, mejora la actividad catalítica, pero que un exceso de MnO_x implica una disminución en el número de átomos de Ni en la superficie, reduciendo la actividad catalítica.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el Ni es la fase activa más ampliamente utilizada debido a su alta actividad en las reacciones de reformado y su costo moderado. Sin embargo, con objeto de mejorar la actividad catalítica se han agregado otros metales nobles como Rh, Pt, Pd y Ru así como los metales de transición como Fe, Co o Cu, formando catalizadores bimetálicos. Wang y cols. (2011b) analizaron el rendimiento de los catalizadores de $\text{Ni-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el reformado con vapor de los volátiles de la pirólisis, obteniendo una actividad superior a la correspondiente a los catalizadores monometálicos de Ni y Fe. La aleación formada por Ni-Fe mejoró la reacción de reformado de volátiles y redujo la desactivación del catalizador, ya que el Fe proporciona átomos de oxígeno. Este mismo grupo de investigación analizó el catalizador $\text{Fe-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, observando una mayor actividad y estabilidad de este catalizador en comparación con los de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Wang y cols., 2012). De manera similar, estos autores evaluaron diferentes catalizadores de $\text{Ni-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y observaron que el desempeño de los catalizadores bimetálicos con la composición óptima era mucho mejor que

los catalizadores monometálicos de Ni y Co en términos de actividad catalítica y vida del catalizador (Wang y cols., 2013d).

En el grupo de investigación ProCatVaRes se estudiaron diversos soportes y promotores para un catalizador de Ni en el reformado con vapor de los volátiles de la pirólisis de biomasa a 600 °C. Los soportes elegidos fueron Al₂O₃, SiO₂, MgO, TiO₂ y ZrO₂ (Santamaria y cols., 2018b; 2019a) y los resultados mostraron que tanto el rendimiento a H₂ como la estabilidad disminuyeron en orden Ni/ZrO₂ ≈ Ni/Al₂O₃ > Ni/MgO > Ni/ TiO₂ > Ni/SiO₂, siendo Ni/ZrO₂, Ni/Al₂O₃ y Ni/MgO más activos y estables a lo largo del tiempo, obteniendo una conversión casi completa (> 98 %) a tiempo cero (Figura 1.11a). La mayor actividad catalítica de Ni/ZrO₂, Ni/Al₂O₃ y Ni/MgO se debe a las propiedades redox del ZrO₂, la alta superficie específica de Al₂O₃ y la alta accesibilidad de los oxigenados a los centros de Ni para Ni/MgO, respectivamente. Mientras tanto, la baja actividad catalítica del Ni/SiO₂ fue atribuida a la estructura porosa del SiO₂ que dificultaba el acceso de moléculas voluminosas del bio-oil.

En cuanto a los promotores, se estudió la incorporación de promotores de MgO, La₂O₃ y CeO₂ en un catalizador Ni/Al₂O₃ (Figura 1.11b) (Santamaria y cols., 2019b; 2020b). Mientras que el Ni/MgO-Al₂O₃ es menos estable que el catalizador Ni/Al₂O₃ debido a la formación de la espinela MgAl₂O₄ y las dificultades para reducir el Ni que interactúa con esta espinela, los catalizadores Ni/CeO₂-Al₂O₃ y Ni/La₂O₃-Al₂O₃ atenúan notablemente la desactivación del catalizador.

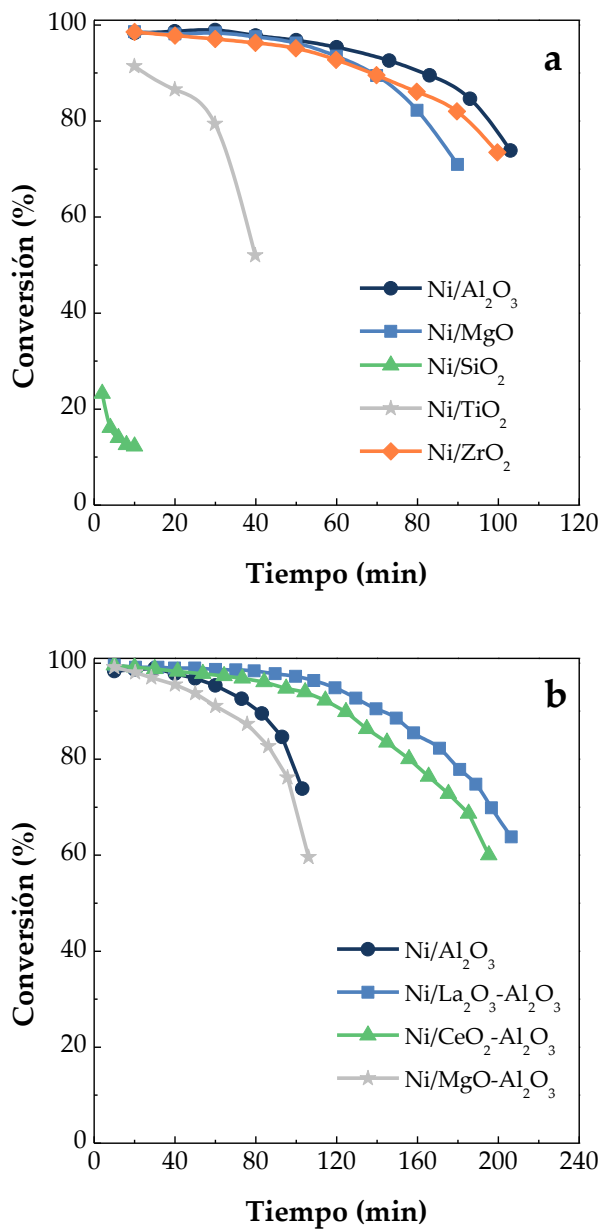


Figura 1.11. Efecto del: a) soporte y b) de la adición del promotor en la evolución de la conversión de los volátiles (Santamaria y cols., 2018b; 2019a; 2019b; 2020b). Condiciones de reformado: 600 °C y relación S/B=4.

1.2.4. Desactivación del catalizador

La desactivación del catalizador y la pérdida de actividad catalítica y/o selectividad con el tiempo es un problema y una constante preocupación en los procesos catalíticos (Argyle y Bartholomew, 2015). Muchos son los mecanismos intrínsecos que llevan a la pérdida de actividad de un catalizador, como: i) envenenamiento, ii) ensuciamiento y deposición de coque, iii) sinterización, iv) vaporización, v) formación de compuestos y vi) degradación mecánica. En muchos procesos el catalizador no se desactiva sólo por un único mecanismo, si no por la combinación de una serie de mecanismos, por lo que las causas de desactivación se clasifican en tres grupos: i) naturaleza química, ii) mecánica y iii) térmica. En la Tabla 1.2 se resumen las mayores causas de desactivación de un catalizador.

Tabla 1.2. Causas de desactivación de un catalizador.

Mecanismo	Tipo	Resultado
Envenenamiento	Química	Pérdida de centros activos
Ensuciamiento y deposición de coque	Mecánica	Pérdida de superficie y taponamiento
Sinterización	Térmica	Pérdida de superficie, área soporte y centros activos
Volatilización de compuestos	Química	Pérdida de fase catalítica
Formación de compuestos	Química	Pérdida de fase catalítica y de la superficie
Degradación mecánica	Mecánica	Pérdida de catalizador y superficie interna

Los catalizadores utilizados en los procesos de reformado con vapor de oxigenados derivados de la biomasa sufren una rápida y severa desactivación, tal como se puede observar en la Figura 1.11. En estos procesos, las causas más importantes de la pérdida de actividad son la sinterización del metal, y sobre todo la deposición de coque (Ochoa y cols., 2020), las cuales se analizarán a continuación.

- **Sinterización**

La sinterización es un proceso activado térmicamente y de naturaleza física, que da lugar a la aglomeración y crecimiento de las partículas metálicas en la superficie, lo que conlleva la pérdida de superficie activa (Rostrup-Nielsen y cols., 2007; Satyanarayana y cols., 2016). La sinterización puede darse en: i) las partículas metálicas y/o ii) degradación térmica del soporte.

Los mecanismos que favorecen el crecimiento de partículas más grandes a expensas de la disminución y/o desaparición de partículas más pequeñas son: i) migración atómica, que implica el desprendimiento de átomos de metal o cristalitos a la superficie del soporte y la captura por cristalitos grandes, conocido como maduración de Ostward, ii) migración de cristalitos enteros sobre la superficie del soporte, formando partículas mas grandes por colisión y coalescencia, y iii) propagación y división, que se da únicamente a temperaturas muy altas (Figura 1.12) (Bartholomew, 2001; 2015; Sehested, 2006).

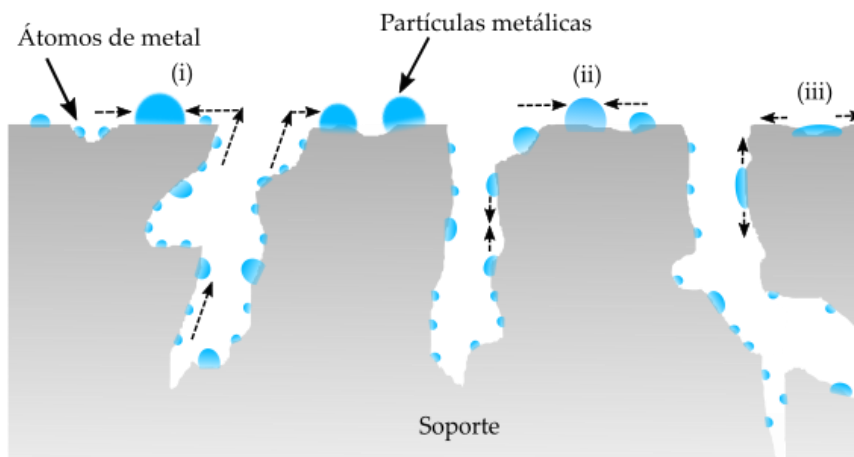


Figura 1.12. Desactivación por sinterización: i) migración atómica, ii) migración de cristalitos y iii) propagación.

El proceso de sinterización está influenciado por varios factores, siendo la temperatura el factor más común y teniendo lugar la sinterización generalmente a altas temperaturas de reacción ($T > 500\text{ °C}$). Las reacciones a bajas temperaturas favorecen la migración atómica mientras que la migración de cristalitos se da a altas temperaturas. El efecto de la temperatura sobre la sinterización de metales u óxidos se entiende por las siguientes correlaciones:

$$\text{Temperatura Hutting:} \quad T_H = 0.3 T_{mp} \quad (1.10)$$

$$\text{Temperatura Tamman:} \quad T_T = 0.5 T_{mp} \quad (1.11)$$

donde, T_{mp} es la temperatura de fusión en Kelvin. De esta forma, al aumentar la temperatura, la vibración de los átomos de la superficie aumenta, y una vez alcanzada la temperatura Hutting los átomos de la superficie menos fuertemente unidos en los sitios defectos (bordes o esquinas) se disocian y difunden fácilmente sobre la superficie, volviéndose los átomos móviles al alcanzar la temperatura Tamman (Trane y cols., 2012; Argyle y Bartholomew, 2015). En el caso del níquel, fase metálica más común en los catalizadores de reformado, su temperatura Tamman (590 °C) conduce a la sinterización inevitable si el reformado se realiza a temperaturas superiores de 600 °C.

Ochoa y cols. (2017a) establecieron la sinterización como una de las causas de desactivación del catalizador de Ni en el proceso de reformado en línea de los volátiles de la pirólisis de HDPE a 700 °C. Además, partículas metálicas más grandes aceleran de forma clara la sinterización (Christensen y cols., 2006), así como el contenido de vapor en el reformado (Christensen y cols., 2006; Li y Gong, 2014). La sinterización del metal, especialmente para el Ni, en condiciones de reformado puede minimizarse mediante la adición de distintos promotores como K y Cu (Frusteri y cols., 2004; Wang y cols., 2009), la adición de metales nobles (Morales-Cano y cols., 2015), y el uso de otros soportes (Glasson y cols., 2002).

En la degradación térmica del soporte la pérdida del área es por: i) sinterización del soporte, favoreciendo la sinterización del metal y cambiando la interacción metal-soporte, y/o ii) colapso de su estructura porosa lo que dificulta el acceso de los reactivos a las partículas metálicas dentro de los poros (Bartholomew y Argyle, 2015). La degradación del soporte de Al_2O_3 , el más utilizado en el reformado de los volátiles de la pirólisis de biomasa, tiene lugar por transformaciones de fase, cuya variedad de fase incluye $\gamma-Al_2O_3$ (300-450 °C), $\delta-Al_2O_3$ (850 °C), $\theta-Al_2O_3$ (1000 °C) y $\alpha-Al_2O_3$ (1125 °C), reduciéndose el área de superficie de forma considerable hasta alcanzar su forma más estable. Por otra parte, la presencia de algunos promotores puede dar lugar a la formación de fases de espinela térmicamente estables, inhibiendo la sinterización del soporte, como la que se forma de la adición de óxidos de Ca, Ba, Ni y La al soporte Al_2O_3 (Pasel y cols., 2016).

Por tanto, la desactivación de los catalizadores por sinterización puede conducir a: i) pérdida de área superficial catalítica debido al crecimiento de cristalitos de la fase catalítica, y ii) pérdida de área de soporte y de área superficial catalítica debido al colapso del soporte/poros del soporte.

- **Ensuciamiento y deposición de coque**

El ensuciamiento es la deposición física de especies de la fase fluida sobre la superficie del catalizador, lo que da como resultado la pérdida de actividad del catalizador debido al bloqueo de centros y/o poros (Boskovic y Baerns, 2004; Argyle y Bartholomew, 2015). En sus etapas avanzadas puede dar lugar a la desintegración de las partículas del catalizador y la obstrucción del reactor.

En procesos catalíticos con alimentación rica en hidrocarburos y oxigenados, como el reformado, existen varias etapas de deposición de coque y desactivación del catalizador (Figura 1.13): i) fuerte quimisorción del coque depositado como monocapa (formación de carburo) o fisorción en multicapa, obstaculizando el acceso a los centros activos, ii) cobertura total (encapsulado) de los centros activos haciendo inaccesible a los reactantes (como los compuestos oxigenados de $C_nH_mO_k$ o el vapor, en el caso del reformado con vapor), iii) taponamiento de los microporos y/o mesoporos del catalizador, bloqueando el acceso a los centros activos en el interior de los poros y iv) cambios y/o desintegración de la estructura del catalizador y taponamiento del reactor en etapas avanzadas de crecimiento de coque (Ochoa y cols., 2020).

Los mecanismos de formación de coque en las reacciones de reformado con vapor tienen lugar mediante la formación y transformación de varias especies carbonosas intermedias y estables como se muestra en la Figura 1.14 (Bartholomew, 1982; 2001; Trimm, 1983). Así, los compuestos oxigenados e hidrocarburos dan lugar tanto a especies carbonosas intermedias adsorbidas como a especies carbonosas sólidas, donde las especies adsorbidas evolucionarán finalmente hacia la formación de especies sólidas. El mecanismo sugiere que las especies carbonosas más reactivas y amorfas adsorbidas en los centros metálicos a bajas temperaturas, como C_α y C_β , se convierten a temperaturas más altas en especies menos reactivas, gráficas y condensadas, como C_v y C_c (Argyle y Bartholomew, 2015). Por lo que en el reformado a elevadas temperaturas de reacción (600-850 °C), C_v y C_c son las principales formas estables de especies carbonosas presentes en la superficie del catalizador, siendo impulsada la formación de esta última por difusión de capas gráficas y su posterior desarrollo (Ginsburg y cols., 2005).

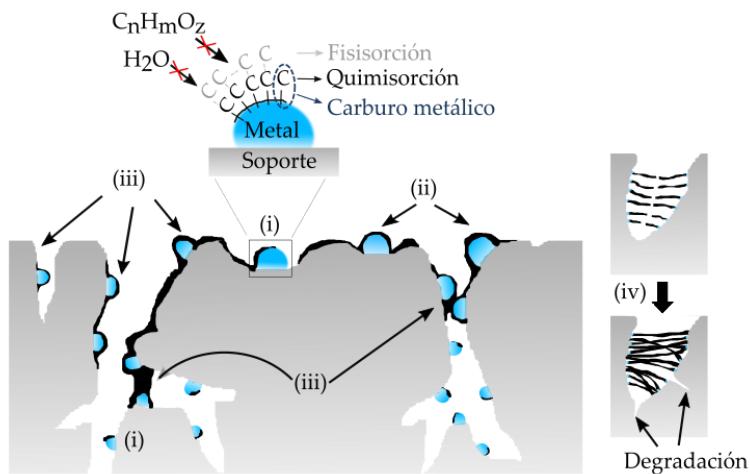


Figura 1.13. Etapas de desactivación por deposición de coque en un catalizador metálico soportado: i) quimisorción o fisiorción, ii) encapsulamiento de las partículas metálicas, iii) taponamiento del poro y, iv) degradación de la estructura del catalizador por el crecimiento masivo de nanotubos de carbono (Ochoa y cols., 2020).

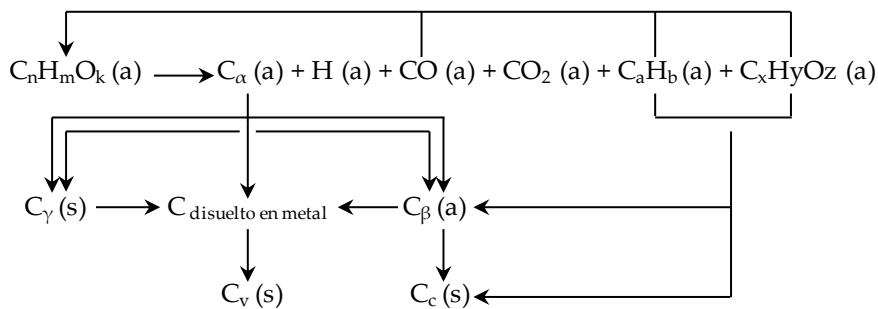


Figura 1.14. Formación y transformación de varias especies de coque durante el reformado de $C_nH_mO_k$. (Adaptado de Bartholomed (1982); Trimm (1997)). Nota: "a" y "s" se refieren a los estados adsorbidos y sólidos respectivamente.

Es de mencionar que diferentes estudios de reformado han distinguido tres tipos de coque o especies carbonosas basados en su ubicación y/o morfología:

Coque encapsulante: Se forma por: i) la adsorción en centros metálicos de los compuestos de la alimentación a reformar ($C_nH_mO_k$), así como de los compuestos oxigenados y/o no oxigenados formados por las reacciones secundarias, seguido por ii) la posterior condensación o polimerización de estos precursores en toda la superficie de la partícula metálica, dando como resultado una película de coque que cubre o encapsula la partícula metálica. Este coque depositado en las partículas metálicas se forma a temperaturas relativamente bajas ($T < 500\text{ }^\circ\text{C}$), y es mayoritariamente el responsable de la desactivación del catalizador, ya que bloquea el acceso de los centros metálicos a los reactantes.

Coque filamentosos: Este coque se forma a temperaturas más altas ($T > 450\text{ }^\circ\text{C}$), y generalmente se refiere a la formación de nanotubos de carbono (CNTs) y/o a nanofibras de carbono (CNFs), debido a su morfología filamentosos. El mecanismo de formación implica: i) la adsorción de precursores de coque en sitios metálicos y disociación para dar carbono atómico, ii) difusión de carbono a través de la masa y/o superficie de la partícula metálica, iii) nucleación y iv) precipitación sobre la base o la superficie de la partícula metálica. En el primer caso (deposición sobre la base), este proceso continuo separa físicamente el cristal metálico de la superficie en la que se apoya, levantándolo a medida que crece el filamento de carbono, con la partícula metálica en su parte superior (Trimm, 1997; 1999; Chen y cols., 2005; Helveg y cols., 2011).

Coque pirolítico: Se forma por craqueo térmico de hidrocarburos u oxigenados a altas temperaturas de reacción ($T > 600\text{ }^\circ\text{C}$), cuando las reacciones de reformado están totalmente desfavorecidas en etapas donde el catalizador esta desactivado. Los productos de craqueo (precursores del coque) se depositan en la superficie del catalizador y forman una capa de coque que provoca su encapsulamiento total, llenando incluso los huecos creados por el coque filamentosos, disminuyendo la actividad del catalizador. Se evita mediante el desarrollo de catalizadores altamente activos, así como mediante la regeneración del catalizador (combustión de coque) antes de alcanzar un grado de desactivación severo (Montero y cols., 2015).

Es de mencionar que en el proceso de pirólisis de biomasa y reformado con vapor, se ha observado una deposición secuencial del coque de naturaleza amorfa (Ochoa y cols., 2018a; Remiro y cols., 2019): i) a tiempos de reacción bajos el coque se deposita tanto sobre partículas metálica y soporte, ii) a tiempos de reacción altos, cuando la encapsulación de partículas metálicas por coque es significativa, la deposición del coque sobre las partículas metálicas disminuye y por tanto se promueve la deposición de coque sobre el soporte.

En la bibliografía se muestra que la estructura y la ubicación del coque tiene mayor incidencia que su contenido en la desactivación del catalizador, por lo que el coque encapsulante, generalmente de naturaleza amorfa, es el principal responsable de una importante desactivación del catalizador, bloqueando el acceso de los reactivos a los centros metálicos donde se depositan (Trane-Restrup y cols., 2013; Vicente y cols., 2014a; 2014c).

La deposición de coque puede controlarse mediante el uso de un catalizador óptimo y una combinación apropiada de condiciones de proceso, tal como se discutirá a continuación.

- **Efecto de las condiciones de reformado sobre la desactivación del catalizador**

La temperatura de reformado tiene un notable efecto sobre la desactivación del catalizador, tal como se ha observado en la Figura 1.7. Altas temperaturas de reformado favorecen la gasificación *in-situ* del coque depositado. Además, la desactivación del catalizador no solo está influenciada por la cantidad de coque depositado, sino también por su naturaleza, y estas propiedades están a su vez influenciadas por la temperatura de reacción. Así, se obtiene un menor contenido de coque amorfo a altas temperaturas debido a la menor concentración de compuestos oxigenados del bio-oil en el medio de reacción (Arregi, 2017). Por otro lado, cabe destacar que las altas temperaturas utilizadas en el proceso también pueden ocasionar la sinterización del catalizador llevando a su desactivación. Sin embargo se ha visto que operando a 600 °C (temperatura relativamente baja) se evita la desactivación irreversible del catalizador por sinterización de Ni (Trane y cols., 2012).

Asimismo, la deposición de coque sobre la superficie del catalizador está estrechamente relacionada con el tiempo espacial utilizado, obteniendo menores cantidades de coque por unidad de masa de biomasa con valores de tiempos espaciales superiores, como se muestra en la Figura 1.8. La utilización de altos tiempos espaciales promueve las reacciones de reformado y reduce la concentración de oxigenados, los cuales son considerados los precursores del coque.

Una mayor presencia del vapor de agua en el medio de reacción (mayor relación S/B) reduce considerablemente la desactivación del catalizador (Figura 1.9), debido a que la menor concentración de oxigenados conduce a mayores velocidades de reformado de los precursores del coque (Arregi y cols., 2018a). Además, como ha

sido estudiado en la bibliografía, un uso alto de la relación S/B también promueve la gasificación de los precursores de coque minimizando su deposición sobre la superficie del catalizador (García y cols., 2000; Fu y cols., 2014; Gao y cols., 2015).

En cuanto a la estrategia del reformado oxidativo para operar bajo condiciones autotérmicas, se ha observado que la coalimentación de oxígeno no solo permite alcanzar un balance energético neutro en el proceso de reformado, sino que también promueve la atenuación de la desactivación del catalizador, como se ha estudiado en la bibliografía con diferentes alimentaciones (Cai y cols., 2008; Trane-Restrup y Jensen, 2015; Cui y Kær, 2018). De esta forma, en el proceso de reformado con vapor oxidativo (OSR) puede retrasarse la formación de coque por el aumento de la relación O/C y/o el aumento de la relación S/C, lo que favorece la combustión de carbono, mejorando así la estabilidad del catalizador en comparación con las condiciones de SR (Modafferi y cols., 2008). Además, es posible evitar la formación de coque para relaciones S/C > 1 y con temperaturas superiores a 300 °C (Hajjaji y Pons, 2013). Sin embargo, la adición de oxígeno debe controlarse cuidadosamente para evitar reducciones significativas en la producción de H₂ así como la oxidación del catalizador metálico y la consiguiente pérdida de actividad (Nahar y Dupont, 2013).

La composición del catalizador de reformado también afecta significativamente a la deposición de coque, siendo los promotores los que mejoran la velocidad de gasificación del carbono adsorbido o de los precursores de coque y/o inhiben las reacciones de formación de especies carbonosas, minimizando el contenido de coque en la superficie del catalizador (Bartholomew, 2001; Valle y cols., 2013; Nogueira y cols., 2014; Li y cols., 2016). En el grupo de investigación ProCatVaRes, Santamaria y cols. (2020a; 2020b) estudiaron el efecto de la adición de distintos promotores (La₂O₃, CeO₂ y MgO) sobre un catalizador de Ni/Al₂O₃, observando una influencia significativa en la estabilidad de este catalizador (Figura 1.11b). En el caso del catalizador Ni/MgO-Al₂O₃ se observó una peor estabilidad que el catalizador Ni/Al₂O₃, presumiblemente debido a la formación de la espinela MgAl₂O₄. Sin embargo, la adición de CeO₂, mejoró la estabilidad del catalizador debido a las propiedades redox del CeO₂ que aumentan la disponibilidad del oxígeno superficial, así como su mayor capacidad de adsorción de agua, mejorando la gasificación de precursores de coque y atenuando la desactivación. La incorporación del promotor La₂O₃ también atenuó la desactivación del catalizador, dado que el La₂O₃ reduce la acidez del soporte e inhibe la formación de coque y promueve la gasificación del coque depositado por su capacidad para favorecer la adsorción y disociación del agua.

- **Regeneración del catalizador de reformado**

La desactivación del catalizador debido a la deposición de coque es más severa en los catalizadores basados en Ni que en los metales nobles (Obradović y cols., 2013; Grilc y cols., 2014; Chen y cols., 2017b). Ochoa y cols. (2017a) estudiaron la desactivación en la pirólisis de biomasa y reformado catalítico con vapor en línea observando que los oxigenados fenólicos son los que principalmente producen coque amorfo que se deposita encapsulando los sitios activos de Ni (Marquevich y cols., 1999; Chen y cols., 2017b; Ochoa y cols., 2018a). En consecuencia, uno de los principales desafíos en el reformado de volátiles de pirólisis de biomasa es mejorar la estabilidad del catalizador de Ni, mediante la atenuación de la desactivación y su regeneración.

Los estudios bibliográficos que involucran la regeneración del catalizador de reformado se centran principalmente en el reformado de hidrocarburos, como el metano (Dufour y cols., 2015; Abdelsadek y cols., 2016; Rego de Vasconcelos y cols., 2018), y los compuestos oxigenados puros, como el etanol (Pereira y cols., 2008; Bednarczuk y cols., 2015; 2016; Montero y cols., 2016; Zhao y Lu, 2016; Pinton y cols., 2017), dimetiléter (Oar-Arteta y cols., 2014; 2015; 2016) o glicerol (Sanchez y Comelli, 2012; Bobadilla y cols., 2015). Li y cols. (2014c) estudiaron el reformado con vapor del tar de biomasa en un catalizador de Ni-Fe/Mg/Al, que muestra una mejor regenerabilidad que el de Ni-Fe/ α -Al₂O₃. Remiro y cols. (2018b) consiguieron la regeneración completa de un catalizador de espinela de NiAl₂O₄ por combustión en *ex-situ* a 850 °C en el reformado del bio-oil crudo. Sin embargo, Montero y cols. (2016) realizaron el estudio de regeneración de un catalizador Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ utilizado en el reformado de etanol y observaron una desactivación irreversible del mismo debido a la sinterización del níquel. Para solventar este problema propusieron una etapa previa de equilibrado del catalizador a alta temperatura, lo cual da lugar a menores conversiones y rendimientos, pero evita la desactivación irreversible del catalizador en los sucesivos ciclos de reacción-regeneración.

Con el objetivo de implantar a nivel industrial el proceso de dos etapas de pirólisis y reformado en línea, Arregi y cols. (2018b) estudiaron la regeneración de un catalizador comercial de reformado de Ni mediante la combustión de coque a 700 °C, realizada en el propio lecho fluidizado de reformado. La Figura 1.15 muestra la evolución de la conversión y los rendimientos de los productos con el tiempo a lo largo de 6 ciclos consecutivos de reformado/regeneración.

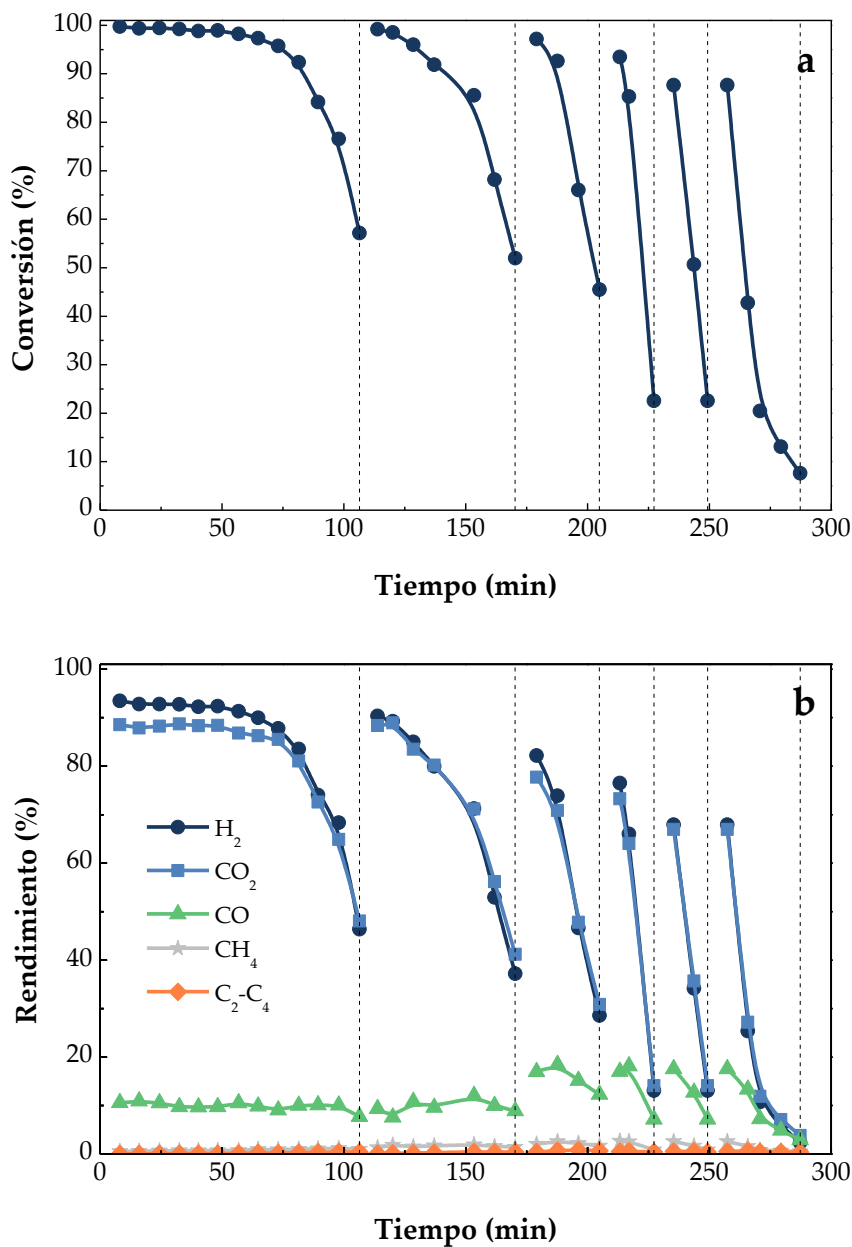


Figura 1.15. a) Evolución de la conversión y b) los rendimientos de los productos con el tiempo a lo largo de 6 ciclos consecutivos de reacción-regeneración (Arregi y cols., 2018b).

Se observó que el catalizador sólo se regenera parcialmente, ya que la conversión como el rendimiento de H₂ inicial disminuyen, desde 99.7 a 87.6 % y desde 93.5 hasta 68 %, respectivamente. Debido a esta desactivación irreversible, la pérdida de actividad con el tiempo de reacción resulta ser más rápida en cada ciclo. Sin embargo, a partir del quinto ciclo, el catalizador mantiene la actividad y la evolución de la conversión y el rendimiento de H₂ son prácticamente iguales de un ciclo a otro. La caracterización de los catalizadores desactivados y regenerados mostró que la desactivación irreversible observada en los cinco primeros ciclos se debe a la sinterización del níquel, y que esta sinterización se produce presumiblemente en la etapa de regeneración (realizada a 700 °C). Sin embargo, el fenómeno de sinterización de Ni se atenuó en sucesivas etapas de regeneración, en las que el catalizador alcanzó un estado pseudoestable.

La elección de la temperatura de regeneración depende del tipo de coque formado, que a su vez, como se ha comentado anteriormente, se ve influenciado por las condiciones de operación y sobre todo por la composición del catalizador de reformado. En este sentido, Santamaría y cols. (2018a; 2019a; 2019b; 2020b) observaron que el coque depositado sobre los catalizadores que contienen ZrO₂, Ce₂O₃ y La₂O₃ como soporte o promotor presentan una menor temperatura de combustión que el depositado sobre el catalizador comercial de Ni utilizado por Arregi y cols. (2018b). Esta menor temperatura de combustión del coque es atribuible a las propiedades redox de estos materiales que aumentan la disponibilidad del oxígeno en la superficie del catalizador. Por lo tanto, la regeneración de estos catalizadores podría realizarse a menores temperaturas (hasta 600 °C) y evitar así la desactivación irreversible del catalizador por sinterización del níquel.

1.3. ESTRATEGIAS PARA LA ATENUACIÓN DE LA DESACTIVACIÓN

Uno de los principales cuellos de botella para el escalado del proceso de reformado con vapor de los volátiles formados en la pirólisis de biomasa es la rápida desactivación que sufre el catalizador de reformado. Atendiendo a los apartados anteriores, en el proceso de pirólisis-reformado de biomasa la principal causa de desactivación del catalizador de Ni es la deposición de coque. Como se ha discutido anteriormente, esta deposición puede atenuarse mediante una adecuada selección de las condiciones de operación y sobre todo del catalizador. En este sentido, se están realizando numerosos esfuerzos en la bibliografía en el diseño de catalizadores de reformado de oxigenados, consiguiéndose reducir considerablemente la desactivación mediante la incorporación de los promotores adecuados. Sin embargo, la naturaleza compleja de los compuestos derivados de la pirólisis de biomasa hace que la desactivación del catalizador sea excesivamente rápida. Este hecho es más notorio en el proceso de pirólisis y reformado en línea, donde la totalidad de los volátiles producidos son transferidos al reactor de reformado.

Por ello, resulta fundamental desarrollar estrategias adicionales al diseño del catalizador y optimización de las condiciones de reformado. La desactivación por deposición de coque depende en gran medida de la composición del medio de reacción, siendo en el proceso de reformado del bio-oil los compuestos fenólicos identificados como los principales precursores de coque por muchos autores (Gayubo y cols., 2010; Valle y cols., 2013; 2019b; Ochoa y cols., 2017b). Por ello la adecuación de la composición de los volátiles formados en la etapa de pirólisis para su posterior reformado en línea es una alternativa atractiva en aras de minimizar la desactivación por coque. Las principales variables que afectan al proceso de pirólisis de biomasa y por consiguiente a la composición del bio-oil obtenido son: i) la composición de la biomasa, ii) la configuración del reactor, iii) las condiciones de operación y iv) el catalizador empleado en la pirólisis, tanto *in-situ* como en línea.

1.3.1. Composición de la biomasa

Se han estudiado diversos tipos de biomasa en la bibliografía para su valorización por pirólisis, siendo las más utilizadas las biomásas lignocelulósicas, tanto leñosas (residuos o cultivos leñosos), como herbáceas (residuos o cultivos agrícolas)

(Carpenter y cols., 2014; Sharifzadeh y cols., 2019). Se ha observado que la composición de la biomasa afecta considerablemente al rendimiento y a la distribución de los productos obtenidos (Neves y cols., 2011). Lim y cols. (2016) observaron que un mayor contenido de materia volátil, alto poder calorífico, carbono, nitrógeno y una menor cantidad de humedad, cenizas, carbono fijo, hidrógeno, oxígeno y azufre presentes en la materia prima de la biomasa dan como resultado un mayor rendimiento de bio-oil.

Los tres componentes principales que se encuentran en la biomasa se degradan a distinta temperatura (hemicelulosa 220-315 °C, celulosa 260-400 °C y lignina 160-900 °C), dando lugar a la formación de distintos compuestos (Shen y cols., 2015a). La biomasa con mayor contenido de celulosa y hemicelulosa produce mayor rendimiento de bio-oil que la biomasa con alto contenido en lignina, ya que ésta es más estable estructuralmente y más difícil de descomponer, dando mayor rendimiento de char (Akhtar y Saidina Amin, 2012). Quan y cols. (2016) investigaron el comportamiento de pirólisis de los tres componentes más importantes de la biomasa a 500 °C, dando como resultado la pirólisis de la celulosa un 18.67 % de bio-oil, mientras que la pirólisis de hemicelulosa produce un 30.83 % y la lignina genera un pequeño rendimiento líquido del 0.5 %. La composición de la biomasa no solo afecta al rendimiento sino a la composición de los productos de pirólisis, siendo los principales productos del líquido de celulosa azúcares (levoglucosano) y en concentraciones más bajas, fenoles simples, cetonas, aldehídos y alcoholes. El bio-oil de lignina está compuesto casi exclusivamente de fenoles complejos de alto peso molecular y la pirólisis de la hemicelulosa da como productos cetonas, fenoles, ácidos y aldehídos (Collard y Blin, 2014; Părpăriță y cols., 2014; Stefanidis y cols., 2014; Chang y cols., 2016).

En los estudios realizados en la bibliografía se ha constatado que el contenido y composición de cenizas de la biomasa es el factor individual que más afecta al rendimiento y composición de productos (Carpenter y cols., 2014). Un alto contenido de cenizas contribuye a disminuir el rendimiento de bio-oil y aumenta la producción de char y gas (Alvarez y cols., 2015b). Éste es el caso de biomásas herbáceas y residuos agrícolas, donde además el bio-oil formado presenta más problemas de corrosión e inestabilidad (Carpenter y cols., 2014).

En el grupo de investigación ProCatVaRes se ha estudiado la pirólisis de varias biomásas en el reactor spouted bed cónico: serrín de pino (Amutio y cols., 2012b), cáscara de arroz (Alvarez y cols., 2014a), residuos forestales tales como la ginesta, acacia y carqueja (Amutio y cols., 2013), eucalipto (Amutio y cols., 2015), así como otras biomásas de distinta naturaleza como la cáscara de naranja proveniente de la

industria alimentaria (Alvarez y cols., 2018), lodos de depuradora (Alvarez y cols., 2015a) y microalgas (Azizi y cols., 2020). En la Tabla 1.3 se comparan los resultados obtenidos por el grupo de investigación en estos estudios, mostrando las características clave de cada biomasa, el rendimiento del bio-oil obtenido en cada caso, junto con los compuestos mayoritarios identificados en el bio-oil.

Como se observa en la Tabla 1.3, los rendimientos de bio-oil obtenidos con la tecnología del reactor de spouted bed cónico son muy altos, debido a las propiedades de este reactor, como se comentará en el siguiente apartado. Atendiendo a los residuos forestales (pino, eucalipto, ginesta, carqueja y acacia), que tienen unas propiedades similares (lignocelulósicos, con contenido de cenizas del 1 % y humedad en torno al 9 %), tanto el rendimiento del bio-oil obtenido como su composición son similares, siendo los compuestos mayoritarios el agua, fenoles y cetonas.

Al analizar los resultados obtenidos con la cáscara de arroz, se observa que el rendimiento de bio-oil obtenido es menor que en el caso de los residuos forestales, atribuible a su mayor contenido en cenizas (12.9 %). Sin embargo, esta disminución no es tan acusada debido a las excelentes propiedades del reactor de spouted bed cónico para minimizar las reacciones secundarias que reducen el rendimiento del bio-oil. El bio-oil obtenido en este caso también está mayoritariamente compuesto por agua, fenoles y cetonas, con un mayor contenido de ácidos que en el caso de los residuos forestales. Es destacable que si bien la humedad de la cáscara de arroz es baja, el agua sigue siendo el compuesto mayoritario en el bio-oil, debido a que se forma por reacciones de deshidratación que ocurren durante la pirólisis. Al pirolizar cáscara de naranja, que es un material lignocelulósico, pero presenta también un contenido del 35 % de pectina, se obtiene un rendimiento del 54.9 % de bio-oil, estando éste compuesto por agua, cetonas, furanos y ácidos, con un menor contenido de fenoles.

Finalmente, las materias primas compuestas por lípidos, carbohidratos y proteínas como los lodos de depuradora y microalgas, que además tienen un alto contenido de cenizas, son los que menores rendimientos de bio-oil presentan. Además, debido a la degradación de las proteínas se forman compuestos nitrogenados. En el caso de los lodos de depuradora, al estar compuestos también por lignina, el bio-oil restante presenta también una alta concentración de fenoles. Sin embargo, las microalgas dan lugar a un líquido con un contenido mayor de hidrocarburos, derivados de las reacciones de pirólisis de los tres constituyentes de la biomasa original.

Tabla 1.3. Comparación de los rendimientos de bio-oil y sus propiedades para distintas biomásas en la pirólisis realizada en el reactor de spouted bed cónico.

Biomasa	Propiedades de la biomasa	Rendimiento de bio-oil	Compuestos mayoritarios del bio-oil
Pino (madera) (Amutio y cols., 2012b)	Lignocelulósica, 0.5 % cenizas, 9.4 % humedad	75.3 % a 500 °C	Agua > fenoles > cetonas
Eucalipto (madera, corteza y hojas) (Amutio y cols., 2015)	Lignocelulósica, 1.2 % cenizas, 9.5 % humedad	75.4 % a 500 °C	Agua > fenoles > cetonas
Ginesta (Amutio y cols., 2013)	Lignocelulósica, 0.4 % cenizas, 9.2 % humedad	79.5 % a 500 °C	Agua > cetonas > fenoles
Acacia (Amutio y cols., 2013)	Lignocelulósica, 1 % cenizas, 9.3 % humedad	72.1 % a 500 °C	Agua > fenoles > cetonas
Carqueja (Amutio y cols., 2013)	Lignocelulósica, 1.2 % cenizas, 9.3 % humedad	75.1 % a 500 °C	Agua > fenoles > cetonas
Cáscara de arroz (Alvarez y cols., 2014a)	Lignocelulósica, 12.9 % cenizas, 1.1 % humedad	70 % a 450 °C	Agua > fenoles > ácidos > cetonas
Cáscara de naranja (Alvarez y cols., 2018)	Lignocelulósica, 35 % pectina, 2.3 % cenizas	54.9 % a 500 °C	Agua > furanos > cetonas > ácidos
Lodos de depuradora (Alvarez y cols., 2015a)	Lípidos, carbohidratos, proteínas, lignina. 37.2 % cenizas, 4.9 % nitrógeno, 2.1 % azufre	49 % a 500 °C	Agua > fenoles > nitrogenados > cetonas

Tabla 1.3. Continuación.

Biomasa	Propiedades de la biomasa	Rendimiento de bio-oil	Compuestos mayoritarios del bio-oil
Microalga <i>Nannochloropsis</i> (Azizi y cols., 2020)	Lípidos, proteínas, carbohidratos. 21.5 % cenizas, 7.7 % nitrógeno	58 % a 500 °C	Agua > cetonas > nitrogenados > hidrocarburos
Microalga <i>Tetraselmis</i> (Azizi y cols., 2020)	Lípidos, proteínas, carbohidratos. 32.8 % cenizas, 7.3 % nitrógeno	58 % a 500 °C	Nitrogenados > agua > hidrocarburos > alcoholes
Microalga <i>Isochrysis galbana</i> (Azizi y cols., 2020)	Lípidos, proteínas, carbohidratos. 23.5 % cenizas, 7.6 % nitrógeno	66 % a 500 °C	Agua > alcoholes > hidrocarburos > nitrogenados

Como se ha observado, el tipo de biomasa pirolizada tiene un notable efecto tanto sobre el rendimiento de los productos obtenidos como en su composición. Sin embargo, la implantación a gran escala de la tecnología de la pirólisis rápida debe pasar por su adaptabilidad y flexibilidad para tratar biomásas de distinta naturaleza. Las tecnologías deben ser robustas para poder producir altos rendimientos de bio-oil con las materias primas disponibles en cada caso, teniendo en cuenta la variación estacional y el coste de la biomasa (Sharifzadeh y cols., 2019). Por ello, la selección de la materia prima a emplear en el proceso de pirólisis no puede estar condicionada sólo por el rendimiento y composición de los productos a obtener, sino por otros factores tales como su disponibilidad y coste, ya que se estima que el coste de la biomasa es uno de los más importantes de las plantas de pirólisis (Rogers y Brammer, 2012).

Con el objetivo de reducir la variabilidad de las propiedades de la biomasa y mejorar las propiedades fisicoquímicas del bio-oil producido en la pirólisis, se han estudiado diversos pretratamientos de la biomasa en la bibliografía, los cuales

pueden clasificarse en (Figura 1.16): i) tratamiento físico, ii) térmico, iii) químico y iv) biológico (Hu y Gholizadeh, 2019).

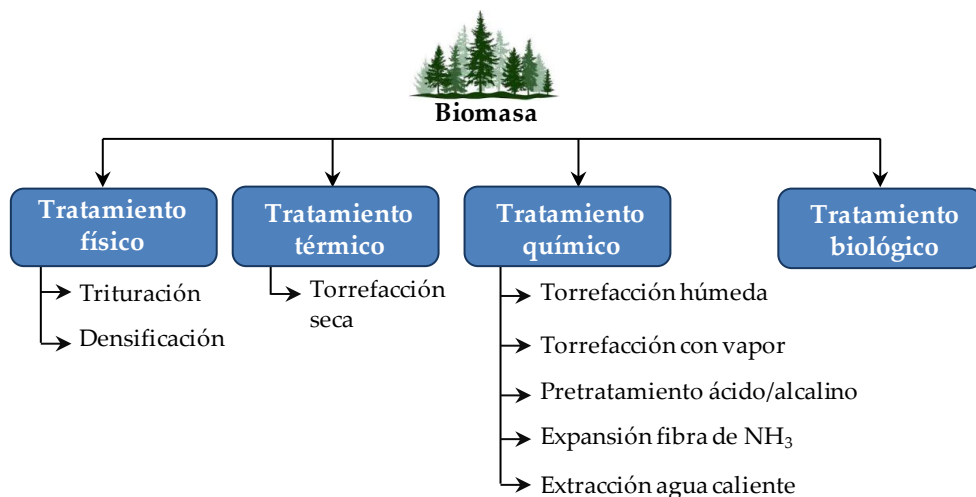


Figura 1.16. Esquema de los pretratamientos de la biomasa.

Los tratamientos más utilizados son la trituración, la torrefacción seca y el pretratamiento ácido para la eliminación de minerales. La disminución del tamaño de partícula de la biomasa hasta un rango óptimo (de 0.6 a 1.25 mm) aumenta el rendimiento de bio-oil al mejorar la transferencia de calor (Ateş y cols., 2004; Varma y Mondal, 2017). La torrefacción seca (DT) degrada parcialmente la hemicelulosa, obteniéndose un bio-oil con un menor contenido en agua (Chen y cols., 2015), ácidos, furanos, cetonas y aldehídos y un mayor contenido de fenoles y levoglucosano (Neupane y cols., 2015; Ren y cols., 2016; Chen y cols., 2017a). Finalmente, se han realizado varios estudios para la eliminación de los minerales presentes en la biomasa mediante pretratamiento ácido, ya que presentan actividad catalítica, reduciendo el rendimiento del bio-oil (Hu y Gholizadeh, 2019). Son diversos los ácidos estudiados en la bibliografía como el ácido trifluoroacético, HCl, H₂SO₄, HNO₃ y H₃PO₄ (Marzialetti y cols., 2008), destacando el H₂SO₄ ya que favorece la rotura de los enlaces C-O en la estructura de la biomasa (Kumagai y cols., 2015). Mediante el pretratamiento ácido se logra incrementar el rendimiento del bio-oil en peso entre un 19-27 % (Brown y cols., 2001; Lee y cols., 2011; Wang y cols., 2011a; Wang y cols., 2015c). Por otro lado, la densidad y el poder calorífico de la biomasa tratada aumenta, lo que da lugar a un mayor rendimiento y una mejor calidad del bio-oil (Scott y cols., 2001; Carpenter y cols., 2014; Mohammed y cols., 2017).

1.3.2. Configuración del reactor

Los reactores de pirólisis rápida de biomasa se han diseñado para cumplir con la alta transferencia de calor y el bajo tiempo de residencia (menor a 2 s) requeridos para un alto rendimiento de bio-oil (Bridgwater, 2012). Son muchas las configuraciones de reactor de pirólisis estudiadas en la bibliografía a escala de laboratorio, siendo las que se han escalado a plantas piloto, demostración o incluso a escala industrial: i) reactor de lecho fluidizado burbujeante, ii) reactor de lecho fluidizado circulante, iii) reactor cono rotatorio, iv) reactor ablativo, v) reactor de tornillo sinfín, y vi) reactor spouted bed cónico (Bridgwater, 2012; Garcia-Nunez y cols., 2017; Hu y Gholizadeh, 2019). El esquema de la configuración de reactores para la pirólisis rápida se muestra en la Figura 1.17.

El reactor de lecho fluidizado burbujeante (BFB) (Figura 1.17a) es hidrodinámicamente estable para partículas de biomasa pequeñas (0.5-2 mm). La transferencia de calor y el gradiente de temperatura en el reactor están delimitados por la velocidad del agente fluidizante y la fluidodinámica. El rendimiento de bio-oil obtenido oscila entre el 70 y el 75 % en peso, sin embargo, el char (15 % aproximadamente) contamina el producto líquido por lo que es necesario el uso de sistemas de retención de sólidos, como ciclones. Son diversas las plantas de pirólisis rápida que han utilizado este tipo de reactor a escala industrial como *Dynamotive*, con dos plantas de 100 t/día (West Loren en 2006) y 200 t/día (Canadá en 2008) y *Agri-Therm* (Canadá) con un diseño original de este reactor (lecho fluidizado y combustor del char) para convertir residuos de biomasa agrícolas con una capacidad de 10 t/día (Badger y Fransham, 2006).

La principal diferencia entre un reactor de lecho fluidizado circulante (CFB) (Figura 1.17b) y burbujeante (BFB) radica en el tiempo de residencia de los volátiles/gas, de 0.5-1 s a 2-3 s respectivamente, y también en una integración energética considerablemente mejor (Mohan y cols., 2006). Tiempos de residencia más cortos conducen a un aumento del rendimiento del bio-oil debido a la atenuación de reacciones secundarias que conllevan a la formación de gas (Sembiring y cols., 2015). El lecho fluidizado circulante utiliza una alta velocidad de fluido (10 a 1000 kg m⁻² y de 2 a 12 s), que proporciona un mejor contacto gas-sólido, dando lugar a un rendimiento de bio-oil del 65 % en peso con tiempos de residencia cortos de 0.5 s a 500 °C (Manon y cols., 2007). *Ensyn* (Canadá) construyó plantas de pirólisis de biomasa de 150-400 t/día de capacidad (Radlein y Quignard, 2013). En 2013 *Valmet y Fortum* puso en marcha la primera planta comercial combinada de calor y energía utilizando la tecnología del reactor CFB para

producir biocombustibles a partir de la pirólisis de biomasa además de electricidad y calor.

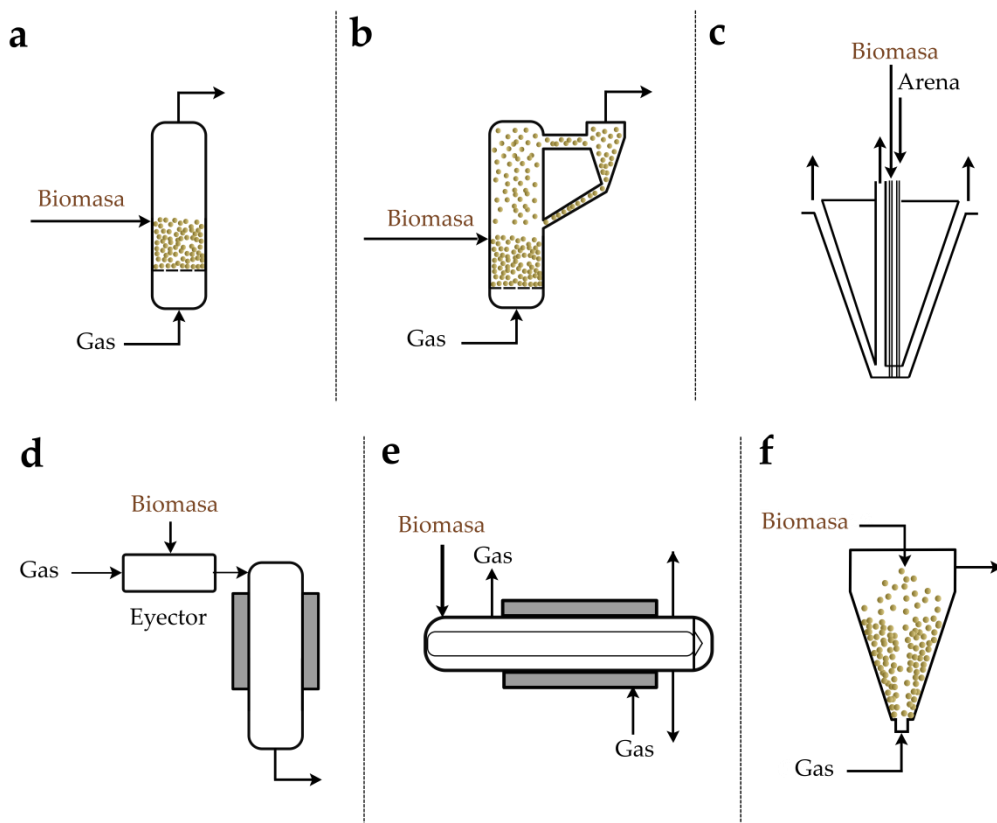


Figura 1.17. Configuraciones del reactor para la pirólisis rápida: a) reactor de lecho fluidizado burbujeante, b) reactor de lecho fluidizado circulante, c) reactor cono rotatorio, d) reactor ablativo, e) reactor tornillo sinfín y f) reactor spouted bed.

El reactor de cono rotatorio (RCR) (Figura 1.17c) utiliza la fuerza centrífuga para el aporte de calor en lugar de un gas fluidizante. Contiene tres subsistemas: i) pirolizador de cono giratorio, ii) elevador para separación de arena y iii) combustor del char. La biomasa alimentada y la arena se introducen en la base del cono rotatorio mientras que los sólidos se mueven hasta el borde del cono por la fuerza centrífuga. La corriente de gas no condensable se usa para promover la transferencia de calor y la mezcla dentro del reactor. El char y la arena se envían a una cámara de combustión donde la arena se vuelve a calentar antes de

introducirse en la base del cono con la biomasa fresca (Sharifzadeh y cols., 2019). El rendimiento del bio-oil producido ronda el 60 a 70 % en masa (Bridgwater, 2012). BTG desarrolló en Hengelo (Países Bajos) una planta a escala industrial de pirólisis de biomasa en su proyecto *EMPYRO Project* en 2015, produciendo simultáneamente 76 t/día de bio-oil, vapor de proceso, electricidad y ácidos orgánicos acuosos (Van der Beld y Meulenbroek, 2015).

En el reactor ablativo (Figura 1.17d), la biomasa se presiona contra una superficie giratoria calentada que degrada la madera y deja una película de bio-oil que posteriormente se evapora. El proceso está limitado por la velocidad de aporte de calor al reactor. A través de esta tecnología, se obtiene un rendimiento de líquido del 70 al 75 % en una atmosfera de N₂ (Bridgwater, 2012). Además, las velocidades de reacción en el reactor dependen de la presión aplicada, la temperatura de la superficie del reactor y el contacto entre la biomasa y la superficie caliente. *PyTec Thermo-chemische Anlagen GmbH* (Alemania) construyó en Hamburgo una planta a escala industrial con capacidad de procesamiento de 6 t/día de biomasa (Radlein y Quignard, 2013).

En el reactor de tornillo sinfín (Figura 1.17e) las partículas de arena y la biomasa se alimentan en un extremo del tornillo a través de un tubo cilíndrico calentado sin oxígeno, y un canal a través del tubo eleva la materia prima a la temperatura de pirólisis deseada, desvolatilizándose la biomasa. Puy y cols. (2011) utilizaron un tornillo sinfín para la producción de bio-oil a partir de residuos forestales obteniendo un rendimiento de líquido del 59 % en masa. *ARBI-Tech* (Canadá) ofrece un sistema de tornillo sinfín estando en proceso de desarrollo de una planta comercial de 50 t/día (Preto, 2010). *Renewable Oil International LLC* (EEUU) ha construido 4 unidades, la mayor de las cuales tiene una capacidad de 4.8 t/día (Bridgwater, 2012).

El reactor spouted bed cónico (CSBR) (Figura 1.17f) consta de una sección cilíndrica superior y una sección cónica inferior. La geometría cónica aporta las siguientes ventajas: i) sencillez de construcción y diseño, ii) pequeña pérdida de carga, iii) contacto vigoroso entre partículas, iv) elevada velocidad de transmisión de calor y de materia entre fases, v) versatilidad en el flujo de gas, vi) reducido tiempo de residencia del gas y vii) facilidad para trabajar en régimen continuo para el sólido.

La Figura 1.18 muestra la evolución del movimiento de las partículas sólidas y la correspondiente evolución de la pérdida de carga, al aumentar la velocidad de gas. Cuando se utilizan velocidades de gas adecuadas, el régimen spouted bed (Figura

1.18b) y spouted bed diluido (Figura 1.18d) son alcanzados con una pérdida de carga del lecho característica y con flujos de gas y de sólidos estables. Además, entre el régimen spouted bed y el spouted diluido hay un régimen de transición (Figura 1.18c).

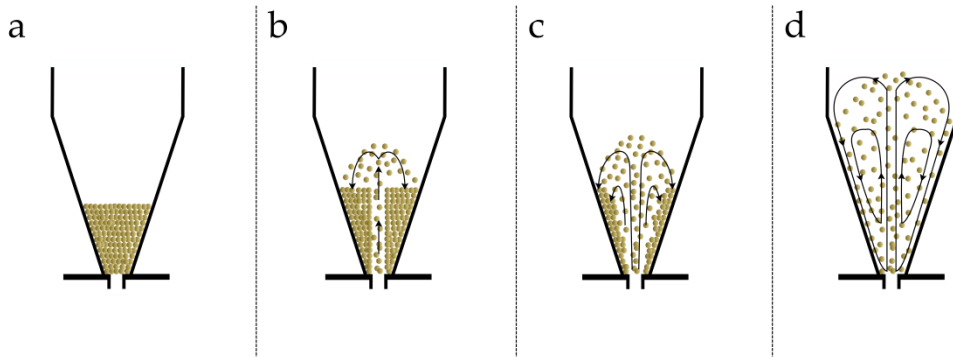
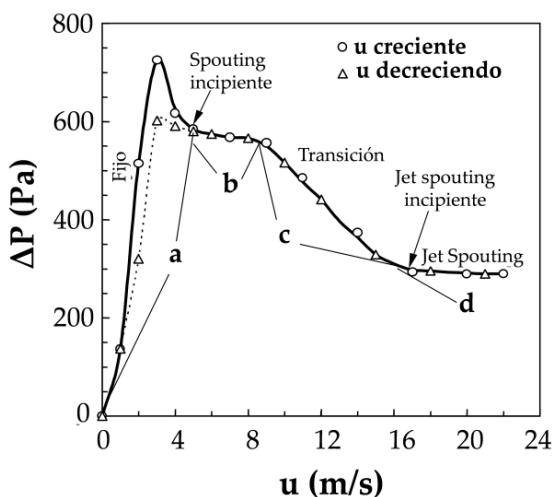


Figura 1.18. Evolución de la pérdida de carga y del movimiento de las partículas al aumentar la velocidad del gas en un spouted bed cónico (Olazar y cols., 1992).

En el régimen spouted bed se distinguen tres zonas en el lecho en las que el contacto gas-sólido tiene características diferenciadas:

- i) zona spout o zona central, con flujo ascendente: alta porosidad debido a la baja concentración de partículas, extendiéndose desde la entrada de gas hasta la superficie del lecho (zona de la fuente) donde las partículas se proyectan hacia la zona anular.
- ii) zona anular que rodea el spout: el flujo del sólido es descendente similar al de un lecho móvil, que se incorpora transversalmente.
- iii) zona de la fuente: situada sobre las zonas anteriores, las partículas que acceden con una trayectoria vertical cambian su trayectoria para incorporarse a la zona anular, distinguiéndose una región central (ascenso del sólido) y una periférica (las partículas circulan hacia la pared del reactor y caen hacia la zona anular). Además, operar en el régimen spouted bed diluido (jet spouted bed) implica el movimiento cíclico de las partículas en las tres regiones, logrando una porosidad similar en todo el lecho, con valores de hasta 0.90.

Basada en los conocimientos adquiridos tras los diferentes estudios fluidodinámicos en prototipos en régimen discontinuo realizados (Olazar y cols., 2004; 2006; San José y cols., 2007), se han desarrollado unidades de pirólisis a escala de laboratorio para biomasa lignocelulósica y residuos agroforestales (Amutio, 2011; Alvarez, 2015), lodos de depuradora (Alvarez, 2015), plásticos (Elordi, 2010) y neumáticos (Lopez, 2008). En estas plantas se utiliza arena como sólido coadyuvante, que se fluidiza mediante nitrógeno y la materia prima es alimentada por la parte superior (Figura 1.17f).

Las características del reactor de spouted bed cónico anteriormente mencionadas dan lugar a un vigoroso movimiento del sólido en el reactor, lo cual favorece la transferencia de calor a la biomasa, obteniéndose además cortos tiempos de residencia de los volátiles. Así, se promueve una rápida conversión de la biomasa y se reducen las reacciones secundarias de craqueo, obteniéndose altos rendimientos de bio-oil. Como consecuencia, el rendimiento del bio-oil obtenido en un reactor spouted bed es superior al del reactor de lecho fluidizado, siendo alrededor del 65 % para el reactor fluidizado y un 75 % en masa para reactor spouted bed. Así, en los estudios realizados por el grupo de investigación ProCatVaRes para distintas biomásas en el reactor de spouted bed cónico (CSBR) se observaron altos rendimientos de bio-oil (Tabla 1.3). Los excelentes resultados en plantas de laboratorio han llevado a la implementación de esta tecnología a escala de planta piloto en una unidad de pirólisis de biomasa con alimentación continua, en la cual se procesan 25 kg h^{-1} (Fernandez-Akarregi y cols., 2013; Makibar y cols., 2015).

Las revisiones bibliográficas realizadas ponen de manifiesto que las diferentes características de los reactores empleados hacen que sea el rendimiento de bio-oil el que varía significativamente (Bridgwater, 2012; Garcia-Nunez y cols., 2017; Guedes y cols., 2018; Hu y Gholizadeh, 2019). Así, Guedes y cols. (2018) concluyeron que el reactor de spouted bed cónico es el que reporta los mayores rendimientos de bio-oil, siendo estos superiores al 70 % a escala de laboratorio y algo menores para la planta piloto.

1.3.3. Condiciones de operación

Las condiciones de operación del proceso de pirólisis afectan en gran medida al rendimiento de los productos obtenidos así como a la composición del bio-oil. Los parámetros más importantes son: i) temperatura, ii) velocidad de calentamiento, iii) tiempo de residencia, iv) presión, v) caudal de alimentación y vi) atmósfera de pirólisis (Guedes y cols., 2018).

- **Temperatura**

Los numerosos estudios realizados en la bibliografía en diversos tipos de reactores muestran que si bien la temperatura óptima para obtener el mayor rendimiento del bio-oil varía en función de la biomasa alimentada al proceso de pirólisis, ésta se sitúa alrededor de los 500 °C (Akhtar y Saidina Amin, 2012; Bridgwater, 2012; Guedes y cols., 2018; Hu y Gholizadeh, 2019). Así, temperaturas más altas de pirólisis dan lugar a reacciones secundarias de craqueo de los volátiles para producir más gases, mientras que a temperaturas más bajas las reacciones secundarias de condensación aumentan el rendimiento del char (Bridgwater, 2012).

En el grupo de investigación ProCatVaRes, Amutio y cols. (2012b) llevaron a cabo la pirólisis de serrín de pino en un reactor de CSBR en un rango de temperatura de 400 a 600 °C, observándose un aumento del rendimiento del bio-oil de un 71 % al 75 % en masa a temperaturas de 400 y 500 °C. Sin embargo, a 600 °C el rendimiento se redujo a un 65 %, ya que a temperaturas elevadas se observó un craqueo secundario de los volátiles, lo que da como resultado un mayor rendimiento de gas y una disminución del bio-oil producido (Figura 1.19a). En la pirólisis de la cáscara de arroz realizado en un rango de temperatura de 400-600 °C en un reactor CSBR, se obtuvo un rendimiento máximo de bio-oil del 70 % en masa a 450 °C, disminuyendo ligeramente con la temperatura como consecuencia del aumento del rendimiento de gas (Figura 1.19b) (Alvarez y cols., 2014a).

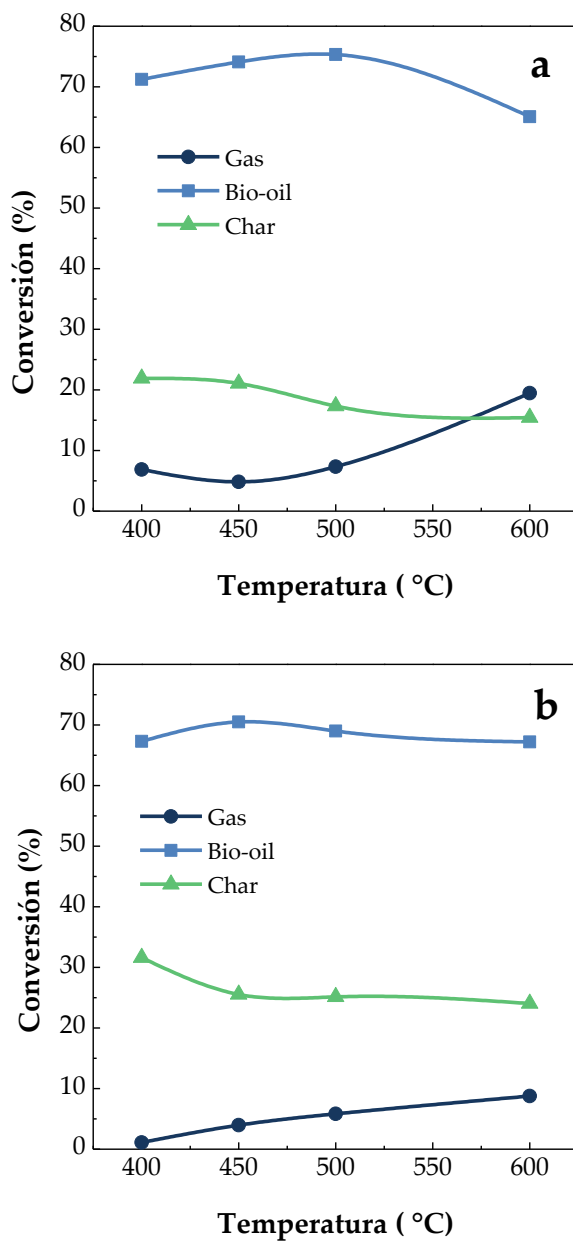


Figura 1.19. Efecto de la temperatura en los rendimientos de gas, líquido y char en el reactor CSRB: a) serrín de madera (Amutio y cols., 2012b) y b) cáscara de arroz (Alvarez y cols., 2014a).

Además, la temperatura influye también en la composición del bio-oil producido. Así, en el estudio llevado a cabo por Amutio y cols. (2012b) con serrín de pino se observó que el agua es el compuesto mayoritario, cuyo rendimiento aumenta ligeramente con la temperatura (desde 23.3 % a 400 °C hasta 27.2 % a 600 °C). En el caso de la fracción orgánica, los fenoles son el grupo funcional más importante y su rendimiento alcanza su punto máximo a 500 °C y disminuye notablemente a 600 °C. Dentro de la fracción fenólica, el rendimiento de guayacoles disminuye al aumentar la temperatura, mientras que el de los catecoles aumenta, así como el de los alquilfenoles a temperaturas superiores de 600 °C. Por otra parte, el rendimiento de las cetonas, sacáridos y furanos disminuyen al aumentar la temperatura de pirólisis. En el caso de los aldehídos su mayor rendimiento se obtuvo a 600 °C ya que las reacciones de craqueo conducen a una mayor cantidad de aldehídos ligeros. La concentración de ácidos y alcoholes no sufrió cambios importantes con la temperatura (entre los 400 y 600 °C), aunque en el caso de los alcoholes se observó un aumento de compuestos ligeros y una disminución de los compuestos de mayor peso molecular a altas temperaturas como consecuencia de las reacciones de craqueo. En el estudio realizado por Alvarez y cols. (2014a) con la cáscara de arroz se observó que el aumento de temperatura reduce la concentración de cetonas y ácidos, y aumenta la formación de fenoles, pero el contenido de agua, sustancias nitrogenadas, éteres y aldehídos no se ven afectados.

- **Velocidad de calentamiento**

La pirólisis rápida se lleva a cabo a altas velocidades de calentamiento (100-1000 °C s⁻¹) y tiempos de residencia cortos (≈ 1 s), obteniendo un rendimiento del líquido 30 % superior al de la pirólisis lenta (Sharma y cols., 2015). Las bajas velocidades de calentamiento no favorecen la degradación de la biomasa, y contribuyen a la formación de char y coque (Sharma y cols., 2015). Sin embargo, una alta velocidad de calentamiento minimiza las reacciones de craqueo y descomposición secundarias, mejorando así el rendimiento y la calidad del bio-oil (Xiong y cols., 2018).

- **Tiempo de residencia**

Los volátiles producidos en la pirólisis de biomasa pueden sufrir reacciones secundarias de craqueo térmico, repolimerización y recondensación, reduciendo el rendimiento del bio-oil (Akhtar y Saidina Amin, 2012; Guedes y cols., 2018). Asadullah y cols. (2013) observaron un aumento del 14 % en el rendimiento del

bio-oil aumentando el caudal de N_2 de 1 L min^{-1} a 2 L min^{-1} en la pirólisis de cáscara de semilla de palma. Sin embargo Garg y cols. (2016) observaron que el rendimiento de líquido disminuyó de 44 % a 30 % con el aumento del caudal de gas de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ en la pirólisis de semillas de babool en un reactor de lecho fijo. Un flujo de gas más alto en el proceso conduce a un tiempo de residencia de los volátiles más corto, provocando un incremento en el rendimiento de bio-oil. Sin embargo, un flujo de gas muy alto reduce el rendimiento de líquido debido a la incompleta volatilización de la biomasa (Huang y cols., 2018).

Lopez y cols. (2019) realizaron un estudio cinético de la pirólisis de biomasa en un reactor spouted bed cónico (CSBR) para determinar la influencia de los principales parámetros (temperatura y tiempo de residencia) que inciden en el proceso de pirólisis. Se determinó que el tiempo de residencia juega un papel importante en la distribución de los productos y que su efecto es más pronunciado a temperaturas elevadas. Además, se demostró que reducir el tiempo de residencia de los gases en el reactor por debajo del valor de 0.8 s no aumenta significativamente el rendimiento del bio-oil.

- **Presión**

La presión tiene un impacto significativo en la distribución de productos de la pirólisis. Cuando la pirólisis se lleva a cabo a presión superior a la atmosférica (1 MPa) el rendimiento del char y el gas aumentan, ya que a altas presiones el tiempo de residencia de los vapores en el reactor aumenta, promoviendo el craqueo secundario (Zhang y cols., 2016). A presión atmosférica el componente principal del gas es el CO mientras que a presiones elevadas se acelera la liberación de CO_2 debido principalmente a la decarboxilación. Además, el contenido de oxígeno en el bio-oil también se reduce como resultado de la deshidratación y descarboxilación (Qian y cols., 2014).

La pirólisis a vacío sin embargo, reduce el tiempo de residencia de los volátiles. De este modo se produce un bio-oil con compuestos de alto peso molecular. Amutio y cols. (2011) llevaron a cabo la pirólisis a vacío (0.25 atm) de biomasa lignocelulósica en un reactor CSBR a 400 y 500 °C obteniendo altos rendimientos de bio-oil, del 77 % a 500 °C y a 0.25 atm. El bio-oil producido es ligeramente más pesado y menos oxigenado, mientras que la fracción sólida (char) posee unas características superficiales mejoradas.

- **Caudal de alimentación**

El caudal de alimentación de la biomasa influye en la fluidodinámica, la velocidad de transferencia de calor, tiempo de residencia de los volátiles y en las reacciones secundarias. Xiong y cols. (2013) estudiaron el efecto del caudal de alimentación de una biomasa compuesta por 42 % de celulosa, 34 % hemicelulosa y 24 % lignina en un rango de 1.6 a 2.7 kg h⁻¹ en un reactor de lecho fluidizado burbujeante, observando que por debajo del 1.92 kg h⁻¹ su efecto en la distribución de los productos es insignificante. Sin embargo, por encima de 1.92 kg h⁻¹ hay un efecto negativo en el rendimiento del bio-oil obtenido, ya que la transferencia de calor es limitada y la desvolatilización de la biomasa es incompleta. Otros autores obtuvieron resultados similares al estudiar la pirólisis de madera de eucalipto en un reactor fluidizado a 450 °C, reduciéndose el rendimiento de bio-oil de 70 % a 66 % al disminuir el caudal de alimentación de 90 g min⁻¹ a 100 g min⁻¹ (Heidari y cols., 2014).

- **Atmósfera de pirólisis**

Pese a ser el nitrógeno el gas más utilizado en los estudios de la pirólisis de biomasa debido a su carácter inerte, otros gases como el aire y el vapor de agua también han sido empleados en aras de avanzar en el escalado del proceso. La pirólisis oxidativa/autotérmica implica la adición de oxígeno o aire en el proceso, dando como resultado un régimen autotérmico que facilita la integración energética y reduce los costos operativos (Amutio y cols., 2012a).

Amutio y cols. (2012a) llevando a cabo la pirólisis oxidativa de serrín de pino en un reactor spouted bed cónico (CSBR). Los rendimientos de agua y gas aumentaron con el aumento de la concentración de oxígeno mientras que el rendimiento de char y compuestos orgánicos en el bio-oil disminuyeron ligeramente debido a las reacciones de oxidación de los volátiles de pirólisis. Resultados similares obtuvieron Milhé y cols. (2013) llevando a cabo la pirólisis autotérmica en un lecho fijo. Además, Daouk y cols. (2017) verificaron que los rendimientos de compuestos orgánicos en el bio-oil de la pirólisis oxidativa en lecho fijo eran menores que en la pirólisis alotérmica, aumentando la producción de agua y gas.

El bio-oil producido en la pirólisis oxidativa tiene un poder calorífico relativamente menor, mayor contenido de oxígeno y menor rendimiento de compuestos pesados. Amutio y cols. (2012a) concluyeron que la composición del bio-oil se ve influenciada ligeramente por la adición de oxígeno (hasta 4.1 % en

vol. de oxígeno a la corriente de entrada), siendo el agua el compuesto más afectado y en menor medida los fenoles y sacáridos. Estos autores observaron un mínimo en el contenido de fenoles con la concentración de oxígeno en el medio de pirólisis, lo cual hace que se obtenga un bio-oil más adecuado para su posterior transformación catalítica. Sin embargo, Li y cols. (2014a; 2015a) llevaron a cabo la pirólisis autotérmica en un lecho fluidizado, obteniendo un mayor rendimiento de compuestos fenólicos. Jiang y cols. (2018) observaron que la adición de oxígeno disminuyó considerablemente los aromáticos en los bio-oil, ya que se provoca la oxidación de aromáticos a gases no condensables y también inhibe la formación de aromáticos policíclicos. Kim y cols. (Kim y cols., 2014b) obtuvieron menores rendimientos de otros compuestos oxigenados ligeros como acetol y furfural. Asimismo, observaron que la adición de oxígeno de forma controlada tiene un efecto positivo en la producción de azúcares y monómeros fenólicos (Kim y cols., 2014a; 2014b).

La realización de la pirólisis utilizando vapor de agua presenta ciertas ventajas (Pütün y cols., 2008; Kan y Li, 2015): i) aumenta el rendimiento de compuestos orgánicos oxigenados, suprimiendo el craqueo secundario de los volátiles de la pirólisis, ii) facilita la purificación del producto gaseoso, iii) disminuye la energía de activación de la pirólisis de biomasa y la temperatura de descomposición (Jakab, 1997), y iv) reduce la formación de coque aproximadamente de 1/3 a 1/2 en la pirólisis catalítica debido a las reacciones de reformado parcial de los precursores de coque en presencia de vapor (Liu y cols., 2014).

Arregi y cols. (2016) estudiaron la pirólisis de serrín de pino en un reactor de spouted bed cónico (CSBR) introduciendo vapor de agua como agente fluidizante, en la etapa previa al reformado de los volátiles producidos. La pirólisis se llevó a cabo a 500 °C (temperatura en la que se maximiza el rendimiento de bio-oil) y se comparó con la pirólisis en atmósfera inerte (N₂) determinando que el vapor no causa ningún cambio significativo en los rendimientos y propiedades de los compuestos orgánicos derivados de la pirólisis de biomasa. Sin embargo, Kantarelis y cols. (2013) estudiaron la pirólisis con vapor de una mezcla de madera de pino y abeto en un lecho burbujeante, determinando que la presencia de agua afecta al rendimiento de los productos y promueve la eliminación de oxígeno del bio-oil. De esta manera el bio-oil obtenido contiene una menor cantidad de ácidos carboxílicos y mayor concentración de levoglucosano. Otros autores también observaron un efecto más pronunciado del vapor de agua sobre la pirólisis de la biomasa al operar en un lecho fijo, con un aumento significativo en el rendimiento de bio-oil (Özbay y cols., 2001; Pütün y cols., 2006). Estas diferencias significativas se deben a los distintos sistemas de reacción y condiciones de operación utilizados,

en los que la temperatura y el tiempo de residencia de los volátiles y vapor de agua juegan un papel fundamental. Así, el corto tiempo de residencia del gas característico del reactor de spouted bed cónico y la baja temperatura de reacción utilizada (500 °C) minimizan el impacto del vapor de agua en las reacciones de pirólisis.

1.3.4. Pirólisis catalítica

El uso de catalizadores en la pirólisis de biomasa promueve la mejora de la calidad del bio-oil ya que se ven favorecidas las reacciones de desoxigenación de los volátiles formados, reduciendo el contenido de compuestos oxigenados y aumentando la proporción de hidrocarburos en el bio-oil (Khosravanipour Mostafazadeh y cols., 2018; Rahman y cols., 2018; Zhang y cols., 2018; Sharifzadeh y cols., 2019; Bhoi y cols., 2020; Hassan y cols., 2020; Kan y cols., 2020; Liu y cols., 2020b; Abou Rjeily y cols., 2021; Norouzi y cols., 2021).

Los catalizadores más empleados en la pirólisis catalítica son las zeolitas, catalizadores bifuncionales de zeolitas con fase metálica y óxidos metálicos, los cuales buscan convertir los compuestos oxigenados (fenoles, alcoholes, ácidos, cetonas y furanos) en HC (olefinas, parafinas, hidrocarburos aromáticos monocíclicos y aromáticos policíclicos) (Hoff y cols., 2016; Bhoi y cols., 2020; Li y cols., 2020b).

En la pirólisis catalítica con zeolitas (siendo las más utilizadas HZSM-5, HY y H β) los volátiles formados en la pirólisis se difunden a través de los poros de las zeolitas y se adsorben en sus centros ácidos para la conversión a hidrocarburos (Liang y cols., 2021). La zeolita HZSM-5 es la que mayor desoxigenación promueve, debido a su selectividad de forma (Cai y cols., 2020). La utilización de zeolitas disminuye el rendimiento del bio-oil, estando su composición condicionada por la estructura porosa y los centros ácidos de la zeolita (Aho y cols., 2008). Los hidrocarburos, fenoles, cresoles, bencenodiolos y guayacoles y sus derivados son los principales compuestos obtenidos a partir del craqueo de los compuestos oxigenados más pesados, reduciendo el contenido total de oxígeno de la fracción orgánica del bio-oil, si bien el rendimiento de agua también aumenta (Williams y Nugranad, 2000; Thangalazhy-Gopakumar y cols., 2012; Ro y cols., 2018). Por otra parte, la adición de una estructura mesoporosa a la estructura del HZSM-5 aumenta la vida útil y el rendimiento del catalizador al reducir la formación de coque, siendo éste uno de los mayores problemas de la pirólisis catalítica de biomasa (Bu y cols., 2018). En este sentido, en los últimos años se están

desarrollando zeolitas de porosidad hierárquica para proveer a las zeolitas de una notable mesoporosidad manteniendo sus microporos intrínsecos, lo que facilitaría la difusión de los compuestos de mayor peso molecular hacia los centros activos (Mardiana y cols., 2022).

Los catalizadores soportados por zeolitas que utilizan metales como Zn, Cu, Ni, Mo, Fe y Al, dan lugar a catalizadores bifuncionales con centros ácidos y metálicos (Aho y cols., 2010; Maisano y cols., 2017; Schultz y cols., 2017). Los centros ácidos promueven, mayoritariamente las reacciones de craqueo y ciclación, mientras que los metálicos favorecen las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación (Balasundram y cols., 2020). También se han utilizado metales nobles (Au, Ag, Pt, Pd) en catalizadores soportados con zeolitas, ya que aumenta la vida útil del catalizador evitando la oxidación del metal (Lazdovica y cols., 2016). Saraçoğlu y cols. (2017) estudiaron la producción del bio-oil con un catalizador ZSM-5 modificado con Fe, potenciando la formación de compuestos fenólicos y aromáticos, ya que se aumentaba la eliminación de oxígeno de la fase orgánica del bio-oil. Iliopoulou y cols. (2012) estudiaron la incorporación de Ni y Co en ZSM-5 en la pirólisis de biomasa *in-situ*, produciendo menor cantidad de bio-oil pero de mejor calidad respecto al catalizador ZSM-5 original. Además, todos los catalizadores modificados con metal exhibieron una reactividad limitada hacia la producción de agua, mientras que simultáneamente mejoraron la producción de aromáticos y fenoles. En la pirólisis de biomasa sobre una zeolita H β modificada con Cu se observó una mayor selectividad para la formación de hidrocarburos (Widayatno y cols., 2016). Finalmente, Yung y cols. (2016) utilizaron un catalizador de Ni/ZSM-5 con diferentes cargas de Ni (1.2 %, 3.1 %, 6.2 %), obteniendo una mejor conversión de compuestos oxigenados en hidrocarburos aromáticos, y aumentando el número de aromáticos con el aumento de la carga de Ni.

Los catalizadores de óxidos metálicos han sido ampliamente estudiados en la bibliografía, debido a sus propiedades redox y/o propiedades ácido/base (Chen y cols., 2019b). Los más utilizados han sido los óxidos metálicos ácidos (tales como SiO₂ y Al₂O₃), básicos (MgO y CaO) y de metales de transición (ZnO, CuO, Fe₂O₃, TiO₂, ZrO₂, MnO₂ y CeO₂) (Chen y cols., 2019b; Bhoi y cols., 2020). La Al₂O₃ es el óxido metálico ácido más utilizado, ya que promueve las reacciones de deshidratación, obteniéndose una fracción orgánica del bio-oil menos oxigenada, pero con un aumento del contenido de agua. Así, Stefanidis y cols. (2011) observaron una reducción del contenido de oxígeno del bio-oil de un 50 %, llegando hasta un valor del 24 % cuando se realizaba la pirólisis en presencia de Al₂O₃, incrementándose el rendimiento de agua desde 21.4 hasta 29 %. Del mismo modo, Mante y cols. (2018) también obtuvieron un bio-oil de alta calidad con un

contenido de oxígeno de tan sólo un 15 %; sin embargo, el rendimiento del bio-oil fue muy bajo, sólo del 17.1 %. En el estudio realizado por Dayton y cols. (2021) también se observó un bajo rendimiento de la fracción orgánica del bio-oil (8 %), que sin embargo presentaba un bajo contenido en oxígeno del 21 %. Los óxidos metálicos básicos como el CaO y MgO promueven las reacciones de cetonzación y condensación aldólica de los ácidos carboxílicos y compuestos carbonilos, dando lugar a un bio-oil con un menor contenido de oxígeno (Khromova y cols., 2013; Chen y cols., 2019a). En cuanto a los catalizadores de óxidos de metales de transición, Guda y Toghiani (2017) observaron que el ZrO₂ y TiO₂ dan lugar a una disminución de los fenoles, ácidos y azúcares en la composición del bio-oil, mientras que Maisano y cols. (2017) redujeron el contenido de oxígeno en el bio-oil hasta 6.78 % con un catalizador de CeO₂.

La pirólisis catalítica puede realizarse tanto *in-situ*, es decir, colocando el catalizador en el propio lecho de pirólisis, como en un reactor en línea. En la pirólisis catalítica en línea, el catalizador se coloca separado aguas abajo del proceso de pirólisis de biomasa, de modo que el catalizador no está en contacto directo con la biomasa, si no con los volátiles generados en la pirólisis. Puede disponerse en un solo lecho, en dos etapas en serie o incluso una serie con varias combinaciones de distintos tipos de catalizadores, Figura 1.20. En comparación con la pirólisis *in-situ* ofrece: i) similar actividad de desoxigenación (Wang y cols., 2015a; Lisa y cols., 2016), ii) mayor flexibilidad y controlabilidad, al poder realizar la etapa catalítica a diferentes condiciones de operación, iii) menor formación de coque, ya que la biomasa no está en contacto directo con el catalizador (Gamliel y cols., 2015), iv) menor relación catalizador/biomasa, y v) la regeneración y la recuperación del catalizador se puede realizar de forma más sencilla.

La combinación de la pirólisis de biomasa *in-situ* y en línea puede aplicarse para la mejora del bio-oil obteniendo una mayor desoxigenación. Kumar y cols. (2019) combinaron la pirólisis *in-situ* y en línea de serrín de madera de pino sobre catalizadores de Cu/zeolita y Ni/zeolita eliminando el 98 % de compuestos oxigenados y produciendo más hidrocarburos (HC aromáticos y alifáticos). Además, un estudio de la pirólisis de la lignina con zeolita natural *in-situ* combinada con HZSM-5 en línea demostró que se generan más aromáticos y la deposición de coque es menor debido al tratamiento primario *in-situ* (Lee y cols., 2016). Asimismo, se han estudiado más configuraciones de pirólisis, como la pirólisis catalítica en línea de dos o tres etapas (Güngör y cols., 2012; Huang y cols., 2015a; Hu y cols., 2017; Ro y cols., 2018; Kumar y cols., 2019).

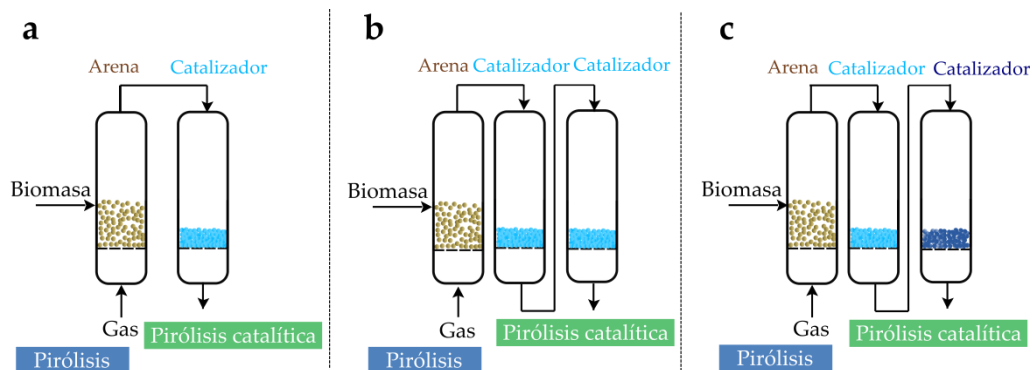


Figura 1.20. Configuración de la pirólisis catalítica en línea: a) un lecho, b) dos lechos y c) serie con varias combinaciones de catalizadores.

Siguiendo la estrategia de realizar la pirólisis catalítica en línea o la combinación de ambas, se ha investigado la utilización de materiales minerales naturales ricos en óxidos metálicos tales como la dolomita, olivina o alúmina, como catalizadores eficientes y de bajo costo, para la viabilidad de su implementación industrial. En concreto, estos materiales han encontrado una amplia aplicación en las plantas industriales como catalizadores guarda, con el objetivo de minimizar la desactivación y alargar la vida útil del catalizador. La alimentación pasa a través de un catalizador guarda, ya sea en un reactor en línea o dentro del mismo reactor principal, antes de llegar al lecho del catalizador principal, modificando la corriente de alimentación (Josuinkas y cols., 2014; Argyle y Bartholomew, 2015).

Así, catalizadores primarios como la dolomita, la olivina, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o el catalizador FCC desactivado han sido extensamente estudiados en la gasificación de biomasa (Shen y Yoshikawa, 2013; Soomro y cols., 2018; Islam, 2020). Varios autores han informado de la actividad de la dolomita y la olivina para las reacciones de reformado y craqueo (Abu El-Rub y cols., 2004), mientras que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es eficaz en la descomposición del tar y mejora la producción de hidrógeno (Kuramoto y cols., 2009). El uso de un catalizador FCC desactivado es de especial relevancia ya que aumenta la vida útil del material de desecho de una refinería (Abu El-Rub y cols., 2008; Cortazar y cols., 2019).

Centrándonos en el proceso de pirólisis de biomasa, Ro y cols. (2019) estudiaron la pirólisis de lignina en un reactor de lecho fijo utilizando catalizadores de bajo coste (bentonita, olivina y catalizador FCC desactivado) como catalizadores *in-situ*, y un catalizador HZSM-5 colocado aguas abajo en un segundo reactor de lecho fijo. Observaron una mayor actividad catalítica y una menor deposición de coque

cuando se probó la bentonita. Valle y cols. (2019b) abordaron la modificación de la corriente de alimentación del bio-oil mediante su mejora catalítica continua sobre dolomita en un sistema de reacción de bajo costo. Llegaron a la conclusión de que la composición del bio-oil mejorado era adecuada para procesos de valorización posteriores, como la producción de H₂ mediante reformado con vapor o hidrocarburos aromáticos mediante un proceso de hidrogenación-craqueo en dos etapas.

2

Experimental

2.1. MATERIALES

2.1.1. Alimentación

La biomasa utilizada como alimentación en este estudio ha sido serrín de madera de pino (*pinus insignis*), uno de los residuos de biomasa más representativos en Europa. Este material con las propiedades que se muestran en la Tabla 2.1, es proveniente de la industria maderera (serrería), y no ha sido tratado con ningún producto. La biomasa ha sido triturada con un molino *Restsch SM 2000*, posteriormente tamizada a un tamaño de partícula en el intervalo de 1-2 mm, y luego secada a temperatura ambiente hasta un contenido de humedad por debajo de 10 % masa. El tamaño de partícula seleccionado fue para asegurar el correcto funcionamiento del alimentador en la planta piloto de pirólisis-reformado (una alimentación continua de caudales bajos) y una alta transferencia de calor.

Tabla 2.1. Propiedades del serrín de madera de pino.

Análisis elemental (% masa)	
Carbono	49.33
Hidrógeno	6.06
Nitrógeno	0.04
Oxígeno	44.57
Análisis inmediato (% masa)	
Material volátil	73.4
Carbono fijo	16.7
Cenizas	0.5
Humedad	9.4
Potencia calorífica (MJ kg⁻¹)	
	19.8

La realización del análisis elemental se ha llevado a cabo en un analizador *LECO CHN-932* y *VTF-900*, dotado de un introductor de muestras automático con capacidad para 50 muestras. La ultra-microbalanza *SARTORIUS M2P* (precisión ± 0.001 mg) está conectada en línea con el ordenador para realizar el procesado de los datos del analizador. Como se observa en la Tabla 2.1, la cantidad de nitrógeno en la biomasa es prácticamente despreciable, por lo que su fórmula empírica es: $\text{CH}_{1.47}\text{O}_{0.67}$.

Por otro lado, el contenido en material volátil, carbono fijo y cenizas se ha determinado mediante una termobalanza *TGA Q500IR* de *TA Instruments*. Primero, la muestra es calentada en atmósfera inerte hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que la pérdida de masa es atribuida a la materia volátil. Después, el aire es introducido, lo que conlleva la combustión del carbono fijo, siendo la cantidad remanente cenizas. Por último, la potencia calorífica inferior ha sido medida con una bomba calorimétrica isoperibólica *Parr 1356*.

2.1.2. Catalizadores guarda

Los materiales utilizados en la pirólisis catalítica situados aguas abajo de la etapa de pirólisis en un reactor de lecho fijo son los siguientes: γ -alúmina, catalizador FCC desactivado y olivina. La selección de estos materiales está motivada por la búsqueda de un abanico de propiedades que condicionen el comportamiento en la etapa de pirólisis de biomasa, modificando la composición de la corriente entrante a la etapa posterior del reformado con vapor, así como el bajo coste económico de estos materiales. Así, se ha seleccionado un catalizador de carácter básico (olivina) y activo para reformar los compuestos oxigenados derivados de la biomasa y dos de carácter ácido (γ -alúmina y catalizador FCC desactivado) que muestran buena actividad en las reacciones de craqueo. Estos catalizadores han sido previamente utilizados por el grupo de investigación como catalizadores primarios en el proceso de gasificación de biomasa para promover el craqueo del tar (Erkiaga y cols., 2013; Cortazar y cols., 2019). Además, con fines comparativos se ha usado también arena de sílice (inerte) para poder determinar así el efecto del craqueo térmico en esta etapa.

La olivina utilizada ha sido suministrada por la empresa *Sibelco*, mientras que la γ -alúmina se ha obtenido a través de la empresa *Alfa Aesar*. Los materiales han sido molidos (*Restsch SM 2000*) y tamizados hasta obtener el tamaño de partícula deseado, siendo 0.8-1.6 mm para todos los casos.

El catalizador de FCC desactivado lo ha suministrado *Petronor* (Muskiz, Bizkaia), el cual es recogido en la purga a la salida del regenerador de la unidad de FCC y se considera un residuo a tratar (contiene trazas de Cu, Ni, V, Sb, Fe, Na, Re_2O_3 y P_2O_5). En este catalizador la zeolita HY (en torno a un 16 %) se encuentra embebida en una matriz meso y macroporosa de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, con un tamaño de partícula de entre 20-149 μm y un diámetro promedio de 81 μm . Para obtener partículas de tamaño apropiado (0.8-1.6 mm) y una resistencia mecánica adecuada para usarla en el reactor, el catalizador FCC desactivado ha sido aglomerado con bentonita. La bentonita ha sido proporcionada por *Exaloid* en forma sódica, por lo que ha sido tratada con una disolución de NH_4NO_3 para pasar a la forma amónica y poder ser utilizada como aglomerante. Mediante la aglomeración, aparte de mejorar la resistencia mecánica del catalizador, se aportan los mesoporos y macroporos de la bentonita.

La Figura 2.1 muestra el método de preparación del catalizador de FCC desactivado (Elordi y cols., 2012). En primer lugar, el catalizador suministrado ha sido regenerado, quemando el contenido de coque (0.8 % masa) con aire a 550 °C durante 1 h, y luego molido para facilitar la aglomeración. Una vez eliminado el contenido de coque, el catalizador FCC ha sido aglomerado con la bentonita (en una proporción 50/50 en masa) utilizando el método de extrusión húmeda mediante un émbolo hidráulico de alta presión a través de orificios circulares de diámetro entre 1 y 2 mm. Los extruidos se han secado a temperatura ambiente durante 24 h y posteriormente han sido tamizados y separada la fracción con diámetro de partícula comprendida en el intervalo de 0.8-1.6 mm. A la fracción tamizada, se le ha realizado un secado en la estufa a 110 °C durante 24 h. Finalmente, el catalizador se ha calcinado a 575 °C durante 2 h, con una velocidad de calentamiento de 5 °C min^{-1} .



Figura 2.1. Esquema del método de preparación del catalizador FCC desactivado.

2.1.3. Catalizador de reformado

Para la etapa de reformado con vapor se ha utilizado un catalizador comercial de reformado de CH₄, denominado ReforMax® 330 (G90LDP), que ha sido suministrado por *Süid Chemic*. El catalizador en su forma original se encuentra en forma de anillo perforado (19 x 16 mm), con lo que ha sido molido y tamizado para la obtención de un tamaño de partícula deseado, 0.4-0.8 mm, el cual es adecuado para lograr un régimen de fluidización estable.

El catalizador consta de una fase metálica de Ni soportada con Al₂O₃, la cual está dopada con Ca, siendo el contenido de NiO 14 % en masa. Dado el acuerdo de

confidencialidad firmado con la empresa suministradora de dicho material, no es posible desvelar su composición, pero si su fórmula química está basada en NiO, CaAl₃O₄ y Al₂O₃.

La selección de este catalizador está motivada principalmente por la disponibilidad, evitando problemas de reproducibilidad en la preparación del catalizador, ya que se requiere una cantidad significativa de éste para la realización de la experimentación programada. Por otro lado, el hecho que sea un catalizador comercial asegura la continuidad de la investigación y el uso por otros investigadores. Además, este catalizador mostró buenos resultados en estudios previos del grupo de investigación en el reformado con vapor de los volátiles derivados de la pirólisis de serrín de pino (Arregi, 2017). Por otra parte, también quedó verificada su eficiencia en el reformado con vapor de los volátiles formados en la pirólisis de HDPE (Barbarias, 2015) y mezclas de biomasa/HDPE (Arregi, 2017), así como en el reformado de etanol, con pequeñas diferencias con respecto a los catalizadores de Ni y Co soportados en Al₂O₃ y SiO₂ que fueron preparados específicamente (Vicente, 2012).

2.2. PLANTA PILOTO

El esquema general de la planta piloto utilizada para el proceso de pirólisis y reformado con vapor en línea se muestra en la Figura 2.2. El sistema de reacción consiste en dos reactores en línea: reactor de spouted bed con geometría cónica (CSBR) en el cual se lleva a cabo la pirólisis de biomasa, y un reactor de lecho fijo o fluidizado (FBR) donde tiene lugar el reformado con vapor de los volátiles generados en la pirólisis.

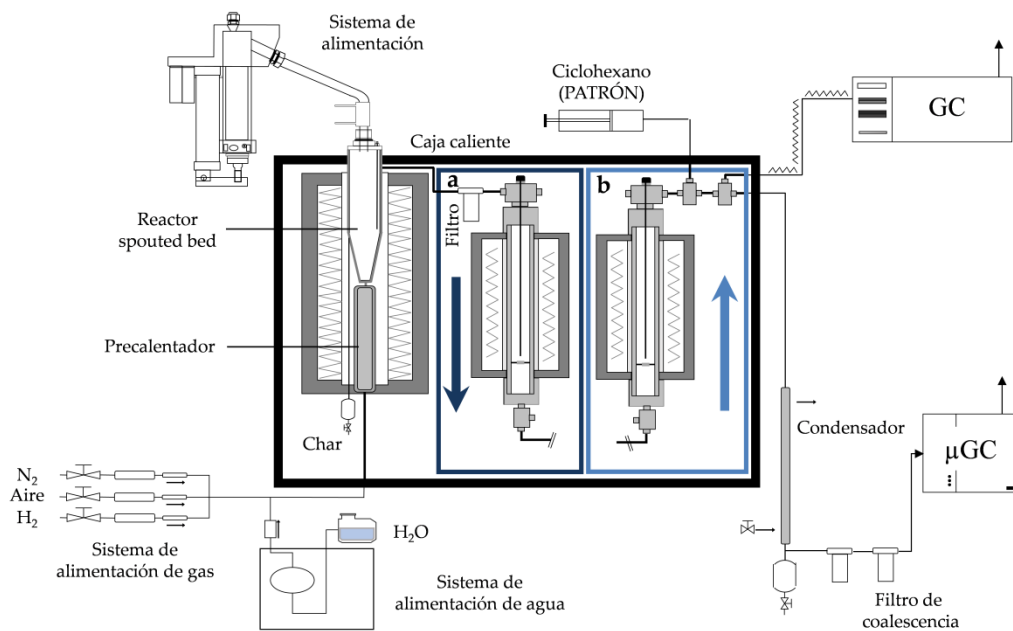


Figura 2.2. Esquema de la planta piloto: reactor spouted bed para la pirólisis de biomasa y a) lecho fijo o b) lecho fluidizado para el reformado con vapor.

Esta planta está basada en la experiencia previa del grupo de investigación en estudios de fluidodinámica en frío (Olazar y cols., 1992; 1993b; 1993c; 1994a; 1994b) y el diseño y uso de otros sistemas de reacción equipados con un reactor spouted bed en la pirólisis y gasificación de biomasa (Aguado, 1999; Amutio, 2011; Erkiaga, 2014), pirólisis de neumáticos (Velez, 2004; Arabiourrutia, 2007; Lopez, 2008), pirólisis y gasificación de plásticos (Gaisan, 2002; Elordi, 2010; Artetxe, 2012; Erkiaga, 2014) pirólisis y reformado en línea de plásticos (Barbarias, 2015) y pirólisis y reformado en línea de biomasa (Arregi, 2017; Santamaria, 2019).

La planta piloto consta de los siguientes componentes:

- 1) Sistema de alimentación de sólidos
- 2) Sistema de alimentación de gases
- 3) Sistema de alimentación de líquidos
- 5) Sistema de reacción
- 6) Sistema de separación de productos

Además, para la detección de cualquier aumento de presión debido a una posible obstrucción de los filtros y conocer la pérdida de carga de la planta, la instalación está equipada con un medidor de presión diferencial. A continuación, se realiza una descripción de cada parte de la unidad.

2.2.1. Sistema de alimentación de sólidos

El sistema de alimentación de biomasa (Figura 2.3) consiste en un recipiente cilíndrico con 30 mm de diámetro interno, equipado con un eje vertical conectado a un pistón de carrera de 60 cm. Cuando el pistón sube, la biomasa es empujada hacia la parte superior del sistema de alimentación. Para facilitar la dosificación del sólido, el alimentador dispone de un vibrador, el cual es accionado mediante un interruptor en la unidad de control.

La biomasa se carga en el alimentador mediante un conducto situado en la parte superior del sistema de alimentación. A medida que el pistón se eleva, la biomasa se descarga en el reactor de pirólisis por un cabezal de rebose, a través de un tubo de 3/4". Éste está refrigerado en contracorriente con agua de red, evitando así la obturación de la entrada al reactor. Además, el sistema está conectado a un gas inerte (N_2) mediante el cual se introduce un pequeño caudal en el alimentador a través de un tubo de 1/8", facilitando el flujo de sólidos hacia el interior del reactor y evitando la condensación tanto de la corriente volátil como del vapor de agua en el alimentador.

La velocidad ascendente del pistón está regulada por un controlador *Toho TTM-204*. Esta velocidad está programada en fábrica, para un intervalo de velocidad entre 0 y 100, siendo el 100 el valor correspondiente a la velocidad máxima de ascensión de 80 mm min^{-1} y que representa un caudal de 5 g min^{-1} de biomasa.

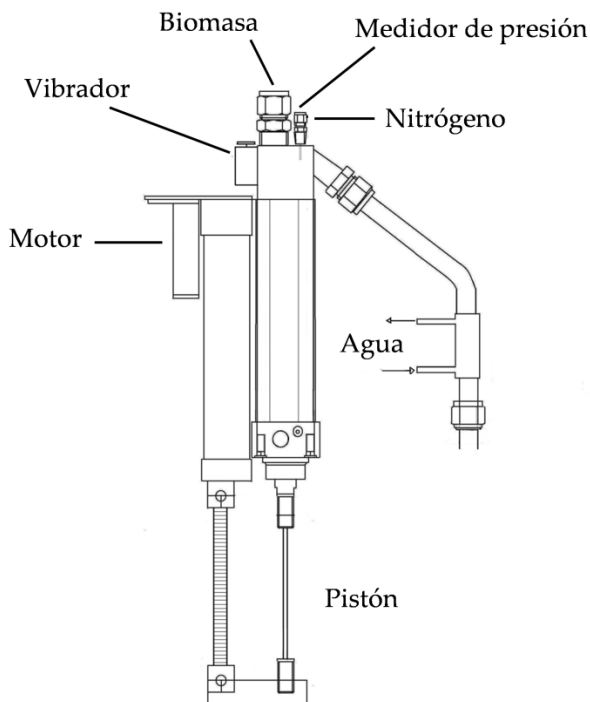


Figura 2.3. Dispositivo de alimentación de biomasa.

2.2.2. Sistema de alimentación de gases

El equipo de reacción está provisto de un sistema de alimentación de gases, permitiendo alimentar N_2 , aire y H_2 a la parte inferior del reactor de pirólisis. Para ello, cada línea de gas dispone primero de una válvula manual (*HOKE*), y un controlador de flujo másico (*Bronkhorst High-Tech*) para regular el caudal. El caudal máximo suministrado por el controlador másico de N_2 y de aire es de 20 L min^{-1} mientras que el controlador másico de H_2 es de 5 L min^{-1} . Finalmente, la planta dispone de tres válvulas antirretorno (*HOKE*), localizadas después de los controladores de flujo másico, para evitar la circulación en sentido inverso en la línea. Las tres líneas de gases se unen para alimentar una única corriente gaseosa al reactor de pirólisis.

2.2.3. Sistema de alimentación de líquidos

Para generar el vapor de agua requerido en la etapa de reformado y para la fluidización del reactor spouted bed, así como del reactor de lecho fluidizado, se ha utilizado una bomba de la firma *Gilson 307*, situada fuera de la caja caliente, alimentando el vapor de agua al reactor de spouted bed. Es una bomba de desplazamiento positivo cuyo caudal máximo de diseño es 10 mL min^{-1} .

El agua circula a través de una válvula reguladora de presión (*back pressure*), que impide la circulación de flujo en sentido inverso en la línea y genera una sobrepresión de 34 bar en el cabezal de la bomba respecto al sistema de reacción, mejorando así el funcionamiento de la bomba. Antes de ingresar al precalentador, el agua es vaporizada por medio de un cartucho calefactor situado dentro de la caja caliente.

Además, con el objetivo de cerrar el balance de materia, se introduce ciclohexano como compuesto de referencia en la corriente de salida. Para ello se ha instalado una bomba de dosificación de líquidos de la firma *Harvard Apparatus*. Se trata de una bomba de jeringa cuyo caudal máximo puede llegar a los $88.28 \text{ mL min}^{-1}$.

2.2.4. Sistema de reacción

El sistema consta de dos reactores en línea: un reactor de pirólisis (reactor spouted bed de geometría cónica) y un reactor de reformado catalítico (reactor de lecho fijo o lecho fluidizado). Es de señalar que se ha trabajado sólo con el reactor de spouted bed cónico (sin el segundo lecho en línea) en los ensayos de pirólisis de biomasa.

Estos elementos están ubicados dentro de un horno de convección forzada de acero inoxidable de $800 \times 800 \times 800 \text{ mm}$. La caja caliente contiene dos cartuchos de 1500 W cada uno y dos ventiladores centrífugos, provocando la convección forzada dentro del horno. De este modo, se mantiene la temperatura de la caja a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, evitando la condensación de los compuestos pesados tanto antes como después del reactor de reformado con vapor, para llevar a cabo el análisis cromatográfico.

- **Reactor de pirólisis**

La Figura 2.4 muestra el esquema del reactor de pirólisis y las dimensiones principales de éste. Se trata de un reactor spouted bed de geometría cónica con una sección cilíndrica en la parte superior. Las dimensiones del reactor son las siguientes: altura total del reactor, H_T , 297 mm; altura de la sección cónica, H_C , 77 mm; ángulo de la sección cónica, γ , 30 °. El diámetro de la sección cilíndrica, D_C , es de 54.8 mm, el diámetro del fondo del lecho, D_i , 12.5 mm y el diámetro de la entrada de gas, D_0 , 4.9 mm. Estas dimensiones, que garantizan la estabilidad del lecho, se han establecido en base al conocimiento previo del grupo de investigación sobre la fluidodinámica del spouted bed cónico para diferentes materiales (Olazar y cols., 1992; 1993a; 1993b; 1994a; San José y cols., 1993; 1995). El buen comportamiento del reactor spouted bed cónico en la pirólisis rápida, y en particular, en la pirólisis de materiales con textura irregular, tamaño no uniforme y/o materiales pegajosos (implican serias limitaciones cuando se han utilizado otras tecnologías de contacto sólido-gas) es atribuible a la alta velocidad de la fase gaseosa y sólida, y el contacto de éstas a contracorriente, lo cual aumenta la transferencia de calor entre las fases (Makibar y cols., 2011).

El reactor en la parte superior tiene dos entradas, una correspondiente al tubo de la alimentación del sólido y otra entrada de 1/8 " donde se instala un termopar que se extiende hasta la mitad de la parte cónica para controlar la temperatura del lecho. Adicionalmente, en la parte inferior del reactor se localiza un precalentador de gas, el cual se compone de una carcasa cilíndrica de acero inoxidable, con 31 cm de altura y 2.7 cm de diámetro interno. A fin de aumentar el área superficial para calentar los gases a la temperatura de reacción, el precalentador de gas está relleno de tubos de acero inoxidable.

El reactor spouted bed se encuentra situado en el interior de un horno, que consiste en una carcasa de acero inoxidable cuya pared esta rellena de fibra cerámica. El horno con 52 cm de longitud y 1250 W de potencia, proporciona el calor suficiente para mantener la temperatura de reacción deseada y precalentar la corriente gaseosa a la temperatura de reacción.

Para la eliminación continua de las partículas de char (producto sólido de la pirólisis) formadas en el reactor de pirólisis, éste cuenta con un tubo de salida lateral. Esta separación se logra en base a diferentes trayectorias descritas por las partículas de char y las partículas de arena en el reactor de pirólisis, lo cual ha sido verificado por el grupo de investigación (Lopez y cols., 2009; Amutio y cols., 2012a).

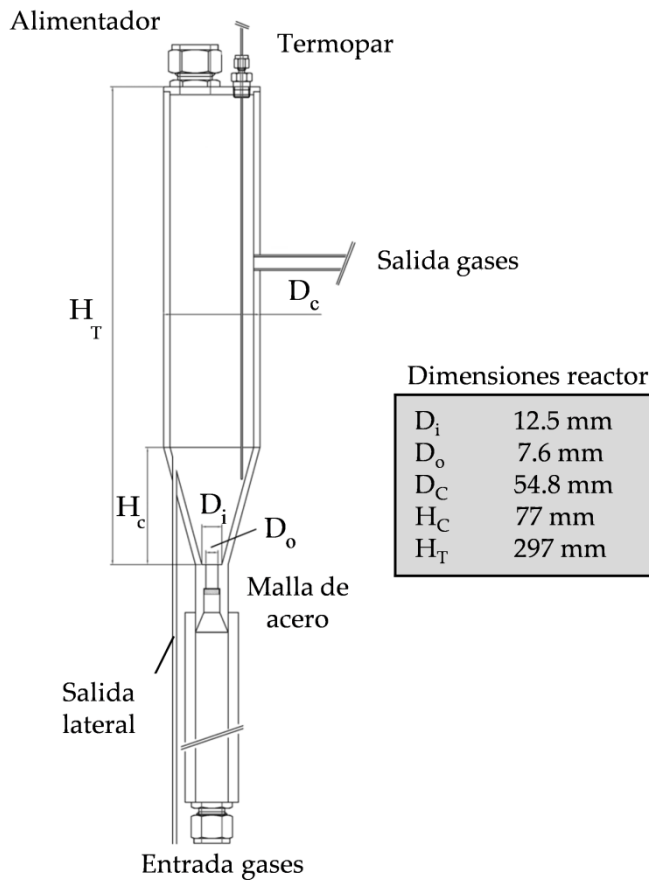


Figura 2.4. Esquema del reactor de spouted bed cónico y sus principales dimensiones en mm.

- **Reactor de reformado**

El reactor, que se muestra en la Figura 2.5, es un cilindro de acero inoxidable cuyas dimensiones son las siguientes: longitud de 440 mm y diámetro interno de 38.1 mm.

En esta Tesis, la etapa de reformado con vapor de los volátiles formados en la pirólisis de biomasa se ha realizado tanto en lecho fijo como en lecho fluidizado, a fin de determinar la configuración óptima de reacción. Además, por simplicidad los ensayos que involucran el catalizador guarda se han realizado en lecho fijo, colocando en primer lugar el lecho guarda, seguido por el catalizador de reformado, separados por una malla metálica. La operación en lecho fijo o

fluidizado se realiza simplemente cambiando la entrada de los volátiles provenientes de la etapa de pirólisis, siendo ésta por la parte superior en el caso del reactor de lecho fijo e inferior para el fluidizado.

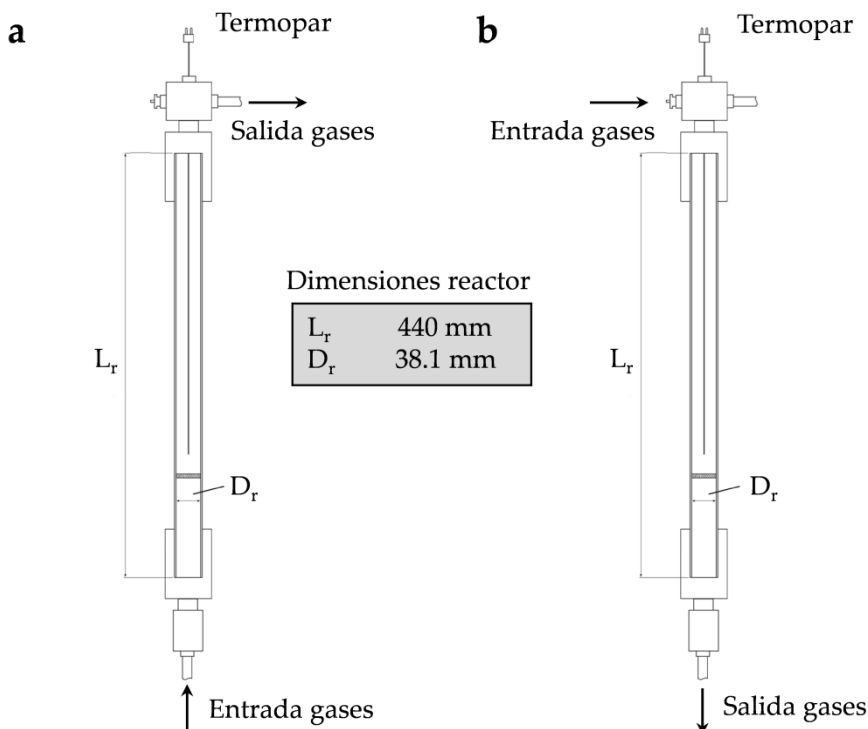


Figura 2.5. Esquema del reactor de reformado catalítico con sus dimensiones en mm en a) lecho fluidizado y b) lecho fijo.

El reactor de reformado se encuentra situado en el interior de un horno compuesto por una carcasa de acero inoxidable relleno de fibra cerámica en el interior de las paredes. El horno, que tiene unas dimensiones de 305 mm de longitud y una potencia de 550 W, proporciona la energía calorífica necesaria para mantener la temperatura de reacción, la cual se controla mediante un termopar inmerso en el lecho del catalizador.

2.2.5. Sistema de separación

A lo largo de la planta piloto se encuentran distintos sistemas de separación. En primer lugar, los volátiles generados en la etapa de pirólisis en el reactor de

spouted bed cónico circulan a través de un ciclón de alta eficiencia, eliminando las partículas finas de char arrastradas del lecho. La corriente gaseosa se alimenta a través de una entrada lateral y abandona el ciclón desde la parte superior.

Por otra parte, tras el reactor de reformado, la corriente de productos circula a través de un filtro de acero sinterizado ($5\ \mu\text{m}$) con el fin de retener los finos del catalizador elutriados. Esta corriente se dirige a continuación a una "T", donde se desvía una muestra al cromatógrafo de gases para su análisis. El resto de la corriente se conduce al sistema de separación líquido-gas (L-G), el cual está provisto de un condensador y un filtro de coalescencia.

El condensador consiste en dos tubos coaxiales. La corriente de volátiles que abandona la caja caliente circula a través del tubo interno del condensador, mientras que el agua a temperatura ambiente circula por el tubo externo. El condensador está unido a un depósito de 150 mL para retener y evacuar los productos líquidos. Finalmente, la corriente gaseosa se dirige a un filtro de coalescencia (SMC) para retener las microgotas (neblinas) y emulsiones de la corriente.

2.3. CONDICIONES DE OPERACIÓN

2.3.1. Etapa de pirólisis

En esta Tesis la pirólisis de biomasa se ha realizado utilizando vapor de agua como agente fluidizante, ya que es necesario para el proceso posterior de reformado. De este modo se evita la utilización de nitrógeno en esta etapa, que diluiría la corriente de volátiles a reformar a continuación, así como los productos obtenidos.

Este sistema complejo de reacción, con dos reactores en línea, hace necesario un estudio fluidodinámico previo para la selección del caudal y del tamaño de partícula a utilizar, con el fin de lograr un régimen de fluidización adecuado en ambos lechos (spouted bed para la pirólisis y lecho fluidizado para el reformado). Por ello, tras un estudio fluidodinámico realizado con los dos reactores en línea, se ha establecido un caudal de 3 mL min^{-1} de agua que corresponde a un flujo de vapor de 3.73 NL min^{-1} (aproximadamente una velocidad relativa de 1.2 respecto a la velocidad mínima de spouted bed), con 50 g de arena de sílice de diámetro en el intervalo de 0.3-0.335 mm.

El serrín de pino ha sido alimentado de forma continua con un caudal de 0.75 g min^{-1} . Bajo estas condiciones, se logra un movimiento vigoroso del lecho, y el char formado en la etapa de pirólisis es continuamente eliminado a través de una salida lateral en el reactor spouted bed y recogido en un recipiente (Figura 2.4) evitando así su acumulación.

En el proceso de pirólisis de biomasa con vapor de agua, la variable de operación estudiada ha sido la temperatura de reacción. El intervalo de temperatura seleccionado ha sido de $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$. En estudios previos del grupo de investigación se estableció que $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ es la temperatura donde se maximiza el rendimiento de bio-oil en la pirólisis de serrín de pino, utilizando nitrógeno como agente fluidizante (Amutio y cols., 2012b). Por debajo de esta temperatura el rendimiento de la fracción sólida (char) de la pirólisis aumenta considerablemente, disminuyendo así la cantidad de volátiles a tratar en la etapa posterior de reformado (y por consiguiente la producción de hidrógeno a obtener). Por otro lado el valor máximo de temperatura de reacción ha sido $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura en la que comienza a ser notable el proceso de gasificación de la biomasa con vapor de agua (Erkiaga y cols., 2014). De este modo se estudia tanto el proceso de pirólisis y gasificación, como su transición.

2.3.2. Etapa de reformado

Las condiciones de operación de la etapa de reformado se han establecido en base a la experiencia previa adquirida el grupo de investigación en la pirólisis de biomasa y reformado catalítico con vapor en línea (Arregi, 2017). El efecto detallado de estas condiciones de operación se ha descrito en el Apartado 1.2.2.

- **Etapa de reformado de vapor en lecho fluidizado**

Mediante estudios fluidodinámicos en el reactor de lecho fluidizado se ha determinado que para el caudal de volátiles emanados del spouted bed, la cantidad de lecho adecuada en el reactor de reformado catalítico es de 25 g. Además, el tamaño de partícula óptimo del catalizador de reformado y de la arena de sílice con la que se ha mezclado el catalizador es 0.4-0.8 mm y 0.3-0.355 mm, respectivamente.

La temperatura en la etapa de reformado ha sido 600 °C, dado que en estudios previos se observó que un aumento de la temperatura hasta 700 °C tuvo un efecto limitado sobre los rendimientos y composición del producto, y podría conllevar a la sinterización del Ni. Por otro lado, trabajando a temperaturas inferiores a 600 °C, se obtienen valores de conversión más bajos, lo que puede implicar problemas operativos y alta deposición de coque en el catalizador (Arregi, 2017).

Además, se ha seleccionado una relación vapor/biomasa (S/B) de 4, que equivale a un caudal de alimentación de biomasa de 0.75 g min⁻¹ y de agua de 3 mL min⁻¹. Este valor fue considerado el más adecuado en el estudio realizado por Arregi (2017), dado que valores de S/B superiores mejoran ligeramente el rendimiento del H₂, pero a su vez implican un mayor requerimiento energético en el proceso.

- **Etapa de reformado con vapor en lecho fijo**

Para analizar la influencia de la configuración del reactor de reformado, esta segunda etapa del proceso de pirólisis de biomasa y reformado con vapor en línea se ha llevado a cabo también en un lecho fijo. El tamaño de partícula del catalizador comercial de reformado utilizado en lecho fijo ha sido el mismo que el empleado al trabajar en lecho fluidizado, 0.4-0.8 mm. Sin embargo, el tamaño de partícula de la arena de sílice con la cual se mezcla el catalizador ha sido de 1-2 mm en el lecho fijo, mientras que en el fluidizado la arena utilizada era de 0.3-0.355 mm. La selección de este tamaño de partícula radica en varias razones: i) el

uso de partículas de mayor tamaño evitaría un buen contacto entre el gas y el lecho, además de generar caminos preferenciales del gas procedente del reactor de spouted bed al atravesar el lecho, y ii) tamaños más pequeños generarían una pérdida de carga mayor en el proceso. Por otra parte, la cantidad de lecho utilizada ha sido equivalente al volumen de lecho utilizado en la configuración de lecho fluidizado (30 mL).

La variable analizada ha sido el tiempo espacial empleado en el reformado con vapor: 2.5, 5, 10, 15, 20 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{volátiles}}^{-1}$. De este modo el lecho formado por el catalizador de reformado y arena corresponde a una masa de lecho de 43.63 g, 43.06 g, 42.27 g, 41.61 g y 40.61 g, respectivamente. La temperatura de reformado y la relación vapor/biomasa (S/B) han sido igual que en el lecho fluidizado, 600 °C y 4, respectivamente.

En el estudio del efecto de los catalizadores guarda en el proceso de pirólisis de biomasa y reformado en línea, el reactor de lecho fijo en la etapa de reformado es dividido en dos secciones: i) la etapa de acondicionamiento con el lecho de catalizador guarda (arena de sílice, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, catalizador FCC y olivina, con un tamaño de partícula de 0.8-1.6 mm), que se encuentra en la sección superior del reactor, y ii) el lecho formado por el catalizador de reformado, que está compuesto por una mezcla de arena (1-2 mm) y el catalizador comercial de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (G90LDP) (0.4-0.8 mm). Se utilizó una malla de acero para dividir ambas fracciones, facilitando la separación de éstas para su posterior caracterización.

Cabe destacar que los catalizadores guarda utilizados (arena de sílice, olivina, alúmina y FCC) tienen una densidad de lecho muy diferente: arena de sílice, 2600 kg m^{-3} ; olivina, 3300 kg m^{-3} ; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1666 kg m^{-3} y; FCC, 1246 kg m^{-3} . Por lo tanto, la masa del lecho guarda de estos materiales se eligió para tener el mismo volumen de lecho en todos los experimentos (30 mL), que fue la correspondiente a un GHSV de volátiles de 3100 h^{-1} . Las masas correspondientes fueron 44.2 g de arena de sílice, 46.2 g de olivina, 19.9 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 17.3 g de catalizador FCC. Además, se utilizó el mismo volumen de lecho (30 mL) para la mezcla de catalizador comercial $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (G90LDP) y arena de sílice, que corresponde a 9.4 g y 32.22 g de catalizador de reformado y arena de sílice, respectivamente.

2.4. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

2.4.1. Análisis de los volátiles

Los volátiles procedentes del reactor de reformado han sido analizados en línea mediante un cromatógrafo de gases, mientras que los gases permanentes se han analizado en un micro-cromatógrafo. Una muestra de la corriente de salida del reactor de reformado (previa a la condensación) se envía al cromatógrafo de gases mediante una línea termostaticada a 280 °C, impulsada por una bomba de succión conectada al venteo del cromatógrafo. Se introduce ciclohexano como patrón externo ($0.075 \text{ mL min}^{-1}$) en la corriente de salida del reactor para realizar la cuantificación de los productos. Por otro lado, el análisis de los gases no condensables se realiza después del sistema de condensación del líquido (enfriado con agua de red) y un sistema de filtrado (filtro de coalescencia). Con el objetivo de garantizar la reproducibilidad, en cada reacción y trabajando bajo condiciones de estado estacionario se ha repetido el muestreo al menos en 5 ocasiones.

- **Cromatografía de gases**

El cromatógrafo de gases HP 6890 está equipado con una válvula de muestreo, un inyector, una columna y un detector de ionización de llama (FID). En la Figura 2.6 se muestra un esquema de la válvula de muestreo del cromatógrafo. En la posición "off" la muestra circula por el *loop* impulsado por una bomba de succión conectada al venteo. El H_2 que actúa como gas portador circula a través de la columna llegando finalmente al detector. La válvula de muestreo gira por medio de un actuador neumático, pasando a la posición "on" con la consiguiente inversión de flujos. En esta posición, el H_2 circula a través del *loop*, de forma que su contenido se envía al inyector. En el inyector de tipo *split/splitless* es donde una pequeña parte de la muestra es inyectada en la columna y el resto se envía al venteo. La columna utilizada ha sido una HP Pona, de 50 m de longitud, 0.2 mm de diámetro interno y $0.5 \mu\text{m}$ de espesor. El programa de temperatura usado en el horno del cromatógrafo se muestra en la Figura 2.7, que consiste en: 3 min a 40 °C para obtener una buena separación entre los hidrocarburos ligeros; una secuencia de $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta 305 °C y 17 min a esta temperatura para que todos los compuestos sean arrastrados de la columna.

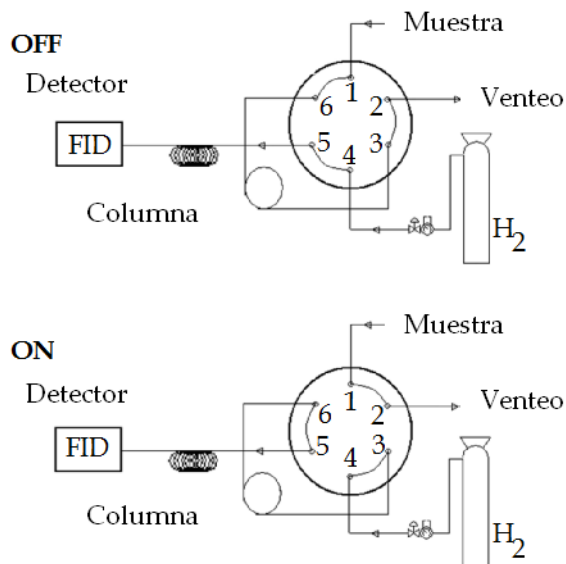


Figura 2.6. Sistema de muestreo del cromatógrafo HP 6890.

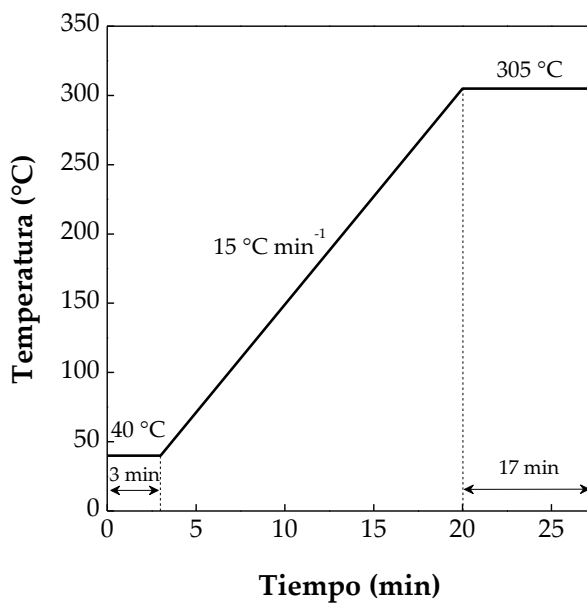


Figura 2.7. Programa de temperatura del horno del cromatógrafo HP 6890.

El cromatógrafo HP 6890 está equipado con un detector FID, el cual proporciona una relación área/masa proporcional para hidrocarburos (Harmanos, 1997) por lo que el factor de los hidrocarburos se considera la unidad. Sin embargo, los compuestos heteroaromáticos no se oxidan de la misma forma que los hidrocarburos, por lo que el área cromatográfica no corresponde a la masa del producto. En el caso de los oxigenados, al no quemarse el oxígeno, el área será siempre menor que la verdadera masa presente de estos compuestos. Por lo tanto se deben calcular los valores de respuesta FID para los compuestos oxigenados presentes en los productos de biomasa.

La determinación experimental de estos factores se ha realizado mediante mezclas patrón. Además de introducir concentraciones conocidas de los compuestos mayoritariamente presentes en el bio-oil, se ha añadido un hidrocarburo (con tiempo de retención diferente al oxigenado, para evitar el solapamiento de los picos), para poder establecer el factor respuesta con respecto al de los hidrocarburos. Los valores correspondientes a los compuestos oxigenados presentes en los productos se han obtenido a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{f_{OX}}{f_{HC}} = \frac{m_{OX}}{m_{OH}} \cdot \frac{A_{HC}}{A_{OX}} \quad (2.1)$$

donde, f_{OX} y f_{HC} son los factores de respuesta, m_{OX} y m_{HC} las masas y A_{OX} y A_{HC} las áreas cromatográficas de los compuestos oxigenados e hidrocarburos, respectivamente.

Los factores determinados para los principales compuestos volátiles de la pirólisis de la madera de serrín de pino se muestran en la Tabla 2.2. Es de mencionar que el valor de los factores de respuesta depende de la naturaleza del enlace entre los átomos de C y O, y de la relación de concentraciones de C, H y O. Los ácidos muestran un factor de respuesta elevado, mientras que en el ácido benzoico este valor de respuesta se reduce considerablemente, debido a que la proporción de O es menor que en el caso de los ácidos más ligeros. Es destacable también, el elevado factor del levoglucosano, al igual que el de otros sacáridos. En el caso de los fenoles en cambio el valor del factor es bajo.

Tabla 2.2. Factores de respuesta del análisis cromatográfico de los compuestos mayoritarios del bio-oil.

Compuesto	M (g mol ⁻¹)	Fórmula	Factor de respuesta
Metanol	32	CH ₄ O	3.5
Acetaldehído	45	C ₂ H ₅ O	2.2
Ácido fórmico	46	CH ₂ O ₂	4.7
Acetona	58	C ₃ H ₆ O	2.2
Ácido acético	60	C ₂ H ₄ O ₂	4.6
2- propanol	60	C ₃ H ₈ O	2.2
Ácido propanóico	74	C ₂ H ₆ O ₂	2.0
Glicerina	92	C ₃ H ₈ O ₃	3.6
Fenol	94	C ₆ H ₆ O	1.2
Furfural	96	C ₅ H ₄ O ₂	2.4
2- furanmetanol	98	C ₅ H ₆ O ₂	2.4
Ciclohexanona	98	C ₆ H ₁₀ O	1.5
Catecol	110	C ₆ H ₈ O ₂	1.8
Ácido benzoico	122	C ₇ H ₆ O ₂	1.4
Guayalcol	124	C ₇ H ₈ O ₂	1.6
Vanilina	152	C ₈ H ₈ O ₃	2.2
Levoglucosano	162	C ₆ H ₁₀ O ₅	5.0
Eugenol	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1.4

En la Figura 2.8 se muestra un ejemplo del cromatograma de la corriente correspondiente a la fracción volátil de la pirólisis a 500 °C. Se puede observar una distribución de productos compleja, habiendo varios picos mayoritarios. La fracción gaseosa no condensable (C₁-C₄) aparece aproximadamente en los 3 primeros minutos y posteriormente, hasta el minuto 6.5, aparece la fracción más ligera del bio-oil y después comienzan a salir los compuestos más pesados como el levoglucosano y el catecol entre otros. Sin embargo, debido a los elevados factores de respuesta sobre todo de los compuestos más ligeros, los resultados a simple vista pueden ser erróneos.

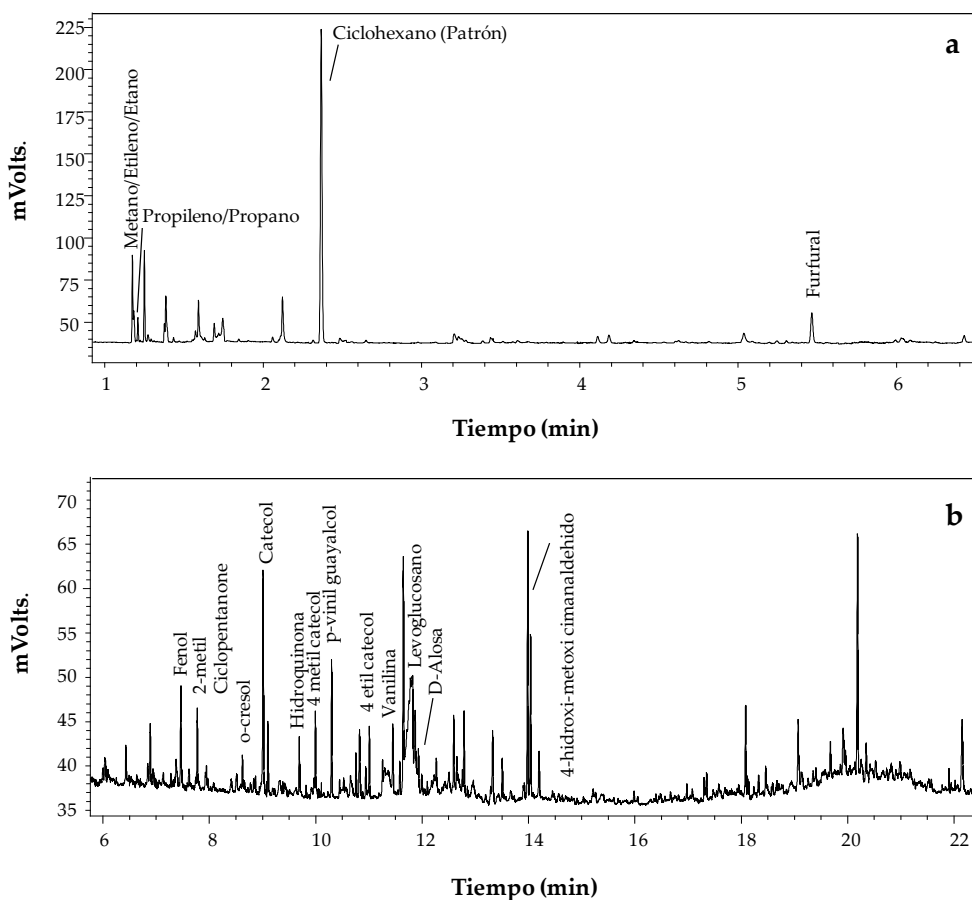


Figura 2.8. Cromatograma de la fracción de productos volátiles de la pirólisis a 500 °C. La gráfica a) hasta tiempo de residencia 6.5 min y b) después 6.5 min.

En el caso de la pirólisis y reformado con vapor en línea, con el fin de facilitar el análisis de los productos se han utilizado dos factores de respuesta promedio; uno para los compuestos oxigenados ligeros y otro para los compuestos oxigenados pesados. La elección de los factores, que se muestran en la Tabla 2.3, se ha realizado teniendo en cuenta que, como se ha comentado anteriormente, los compuestos oxigenados más ligeros tienen una mayor proporción de oxígeno y por ello su factor de respuesta es más elevado. Se ha adoptado esta simplificación ya que los compuestos de bio-oil no convertidos sólo se observan cuando el catalizador de reformado está completamente desactivado, es decir, son subproductos del proceso.

Tabla 2.3. Factores promedio de respuesta de los compuestos ligeros y pesados no convertidos en la etapa de reformado.

Compuestos	Tiempo de residencia (min)	Factor promedio de respuesta
Ligeros	< 6.5	2.75
Pesados	> 6.5	1.75

A modo de ejemplo, en la Figura 2.9 se muestra un cromatograma de reformado con vapor catalítico de los volátiles formados en la pirólisis de biomasa, correspondiente a un experimento donde el reformado se realiza a 600 °C, con un tiempo espacial de 15 g_{cat} min g_{volátiles}⁻¹, relación vapor/biomasa de 4 y a tiempo cero de reacción (catalizador fresco). Como se puede observar, el catalizador tiene gran actividad, por lo que la fracción mayoritaria en el cromatograma es la correspondiente a C₁-C₃ y no hay presencia de compuestos oxigenados.

Sin embargo, a medida que avanza el tiempo de reacción y el catalizador de reformado se va desactivando, aumentan los compuestos de bio-oil no convertidos, observándose en el cromatograma un amplio abanico de compuestos oxigenados.

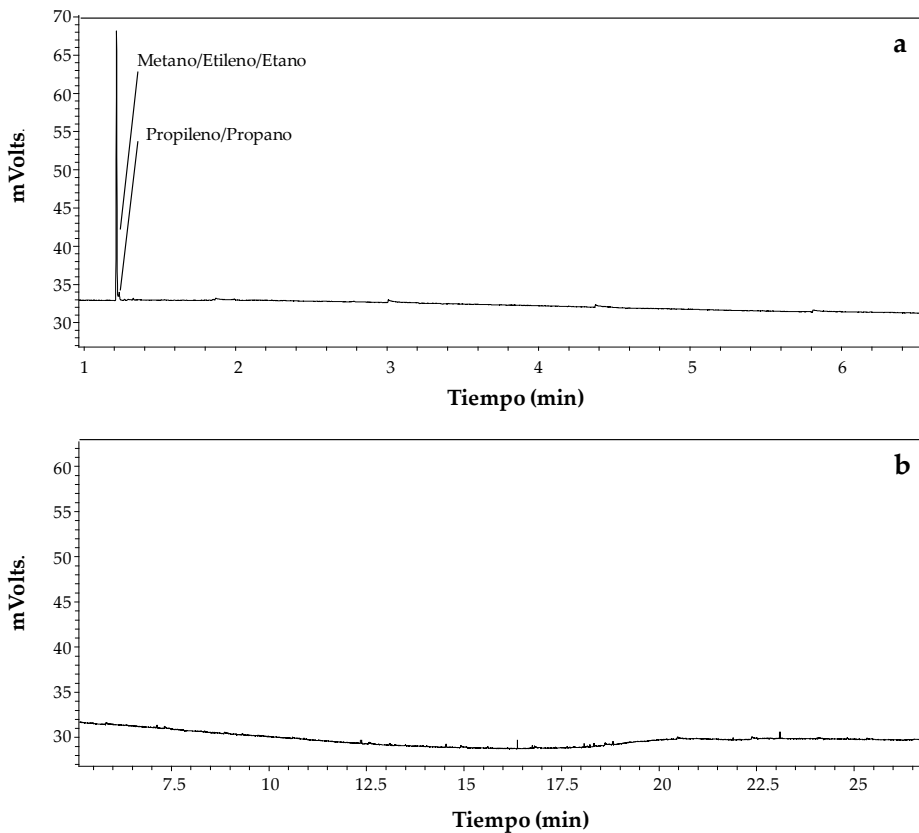


Figura 2.9. Cromatograma del proceso catalítico de reformado de pirólisis de biomasa con catalizador comercial Ni/Al₂O₃ (G90LDP): a) fracción ligera y b) fracción pesada. Condiciones de operación: 600 °C; tiempo espacial 15 g_{cat} min g_{volátiles}⁻¹; relación S/B de 4; a tiempo cero

- **Micro-cromatografía de gases**

El micro-cromatógrafo de gases *Varian 4900* ha sido utilizado para determinar las concentraciones de H₂, CH₄, CO y CO₂, así como para la determinación de la relación metano/etano/etileno y propano/propileno (ya que estos compuestos aparecen solapados en el GC en dos picos, tal como se muestra en las Figura 2.8 y 2.9). El análisis de los gases permanentes se ha realizado una vez condensado todo el líquido como se ha comentado anteriormente. Este cromatógrafo consta de tres

canales compuestos por tres módulos analíticos, que incluyen inyector, columna y detector:

- ✓ *Canal analítico 1:* Este canal está constituido de una columna capilar de tipo tamiz molecular, Molecular Sive 5 (10 m x 0.12 mm) y un detector micro TCD donde se configura en análisis de H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO.
- ✓ *Canal analítico 2:* Provisto por una columna capilar Porak Q (PPQ, 10 m x 0.2 mm) y un detector micro TCD, donde se analizan el CH₄, CO₂, etileno, etano, propileno, propano y compuestos oxigenados.
- ✓ *Canal analítico 3:* Consiste en una columna capilar tipo Plot Alúmina (10 m x 0.32 mm) y un detector TCD. Realiza el análisis de los hidrocarburos ligeros hasta C₆ (incluyendo los isómeros de butenos y pentenos).

Los tres canales del micro-cromatógrafo poseen un microinyector con reflujó (*backflush*) con volumen de inyección variable. En la Figura 2.10 se muestra el sistema de *backflush* automático, que permite programar los flujos, así como la inversión de flujo en cada columna evitando la entrada de compuestos no deseados en los canales. Para ello se tiene una pre-columna y una columna analítica conectada a un punto de presión, haciendo posible la inversión del flujo del gas portador a través de la pre-columna a un tiempo prefijado, denominado así tiempo de *backflush*. Una vez que los compuestos hayan pasado la columna analítica, donde se lleva a cabo la separación del compuesto, la válvula de *backflush* se acciona, invirtiendo el flujo en la pre-columna con lo que los componentes que permanecen en ella son enviados al venteo.

Además, el control termostático del sistema de inyección que posee el micro-cromatógrafo cuenta con un canal independiente de control de temperatura de hasta 110 °C y un sistema de entrada de muestras y línea de muestras independiente para cada canal. En la Tabla 2.4 se muestran las condiciones del método de análisis del cromatógrafo utilizadas.

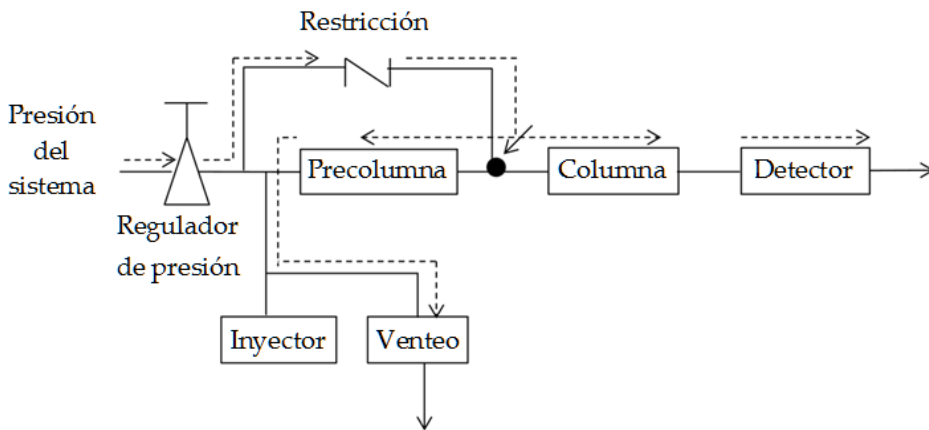


Figura 2.10. Diagrama de flujo del sistema de reflujo del micro-cromatógrafo Varian 4900.

Tabla 2.4. Condiciones del método de análisis del micro-GC Varian 4900.

Parámetro	MS5	PPQ	Alúmina
Temperatura columna (°C)	90	95	110
Temperatura inyector (°C)	110	110	110
Presión (psi)	20	20	20
Tiempo de <i>backflush</i> (s)	8.0	9.0	9.0
Tiempo de inyección (ms)	50	50	20
Tiempo de análisis (s)	240	240	240

La Tabla 2.5 muestra los factores de corrección aplicados a cada compuesto identificado en el micro-cromatógrafo de gases necesarios para llevar a cabo la determinación de la fracción másica en función del área de cada pico.

Tabla 2.5. Factores de respuesta en el micro-GC Varian 4900 para los compuestos identificados.

Compuesto	TCD 1	TCD 2	TCD 3
Hidrógeno	376	-	-
Metano	4.2	2.1	-
Monóxido de carbono	3.5	-	-
Dióxido de carbono	-	1.7	-
Etileno	-	2.8	4.3
Etano	-	2.8	4.2
Propileno	-	1.8	3.5
Propano	-	1.7	3.3

2.4.2. Análisis del bio-oil

La identificación de los componentes de la fracción líquida recogida en el depósito después del sistema de condensación (la fracción volátil condensable) se ha llevado a cabo en un cromatógrafo *Shimadzu 2010*, acoplado a un espectrómetro de masas *Shimadzu QP2010S*. Para ello el líquido se ha disuelto en acetona, evitando el ensuciamiento de los componentes del cromatógrafo.

El equipo consta de una columna BPX-5 de 50 m de longitud, 0.22 mm de diámetro interno y 0.25 μm de espesor, que separa los componentes en base a su peso molecular. La secuencia de temperatura utilizada para la identificación de los compuestos ha sido la misma utilizada en el cromatógrafo de gases para el análisis en línea de los volátiles *GC HP 6890* (Figura 2.7). Las variables del cromatógrafo *Shimadzu 2010* son: presión 208.6 kPa; flujo total 16 mL min^{-1} , flujo en la columna 1 mL min^{-1} , velocidad lineal 28 cm s^{-1} ; flujo purga 3 mL min^{-1} y *Split* de 25:1. Los valores de las variables en el espectrómetro de masas han sido: temperatura de la fuente de iones, 200 °C; temperatura de la interfase, 300 °C; *solvent cut time* 5.7 min; intervalo de masas detectado 40-400. Los picos se han identificado por comparación de sus espectros con los de la *Liberia NIST*.

2.4.3. Análisis de la fracción sólida

El char obtenido en la pirólisis de serrín de pino a diferentes temperaturas se ha caracterizado realizando los siguientes análisis: superficie específica, microscopía electrónica de barrido SEM, análisis elemental y análisis inmediato.

El análisis elemental e inmediato de las muestras de char se ha realizado utilizando la metodología y equipamiento descrito en el Apartado 2.1. Los análisis de superficie específica y microscopía electrónica de barrido se detallan en el siguiente apartado de caracterización de catalizadores.

2.5. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

En este apartado se detallan las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores frescos y se muestran los resultados obtenidos en estos análisis, tanto para los catalizadores guarda, como para el catalizador de reformado. Además, se describen las técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores desactivados, mostrándose en este caso los resultados obtenidos en los correspondientes capítulos de resultados.

2.5.1. Catalizadores frescos

En la Tabla 2.6 se resumen las técnicas utilizadas en la caracterización de los catalizadores frescos, las cuales se describen posteriormente con mayor detalle.

Tabla 2.6. Técnicas utilizadas en la caracterización de los catalizadores.

Técnica	Objetivo	Equipo	Catalizador
Isoterma de adsorción-desorción	Estructura porosa	<i>Micromeritics ASAP 2010</i>	Guardas y reformado
Espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF)	Carga metálica	<i>Axios 2055, PANalytical</i>	Guardas y reformado
Reducción a Temperatura Programada (TPR)	Especies metálicas	<i>Micromeritics Autochem 2920</i>	Reformado
Desorción a temperatura programa de NH ₃ (TPD)	Acidez total	<i>Micromeritics Autochem 2920</i>	Guardas
Adsorción diferencial de base terc-butilamina	Fuerza ácida	Calorímetro <i>TG-DSC111</i> acoplado a un espectrómetro de masas <i>Thermostac Balzers Instruments</i> .	Guardas

- **Propiedades físicas**

Las propiedades físicas de los catalizadores, tanto el área de superficie específica (BET), el volumen de poro y el tamaño medio de poro, han sido determinados mediante el método de adsorción-desorción de N₂ en un *Micromeritics ASAP 2010*. Este procedimiento se basa en la técnica de volumen estático, es decir, la medición de adsorción se lleva a cabo mediante el uso de ecuaciones de balance de materia y ecuaciones de estado para el gas y mediciones de presión. La metodología experimental consiste en la desgasificación de la muestra a 150 °C durante 8 h, eliminando cualquier impureza que pueda haber en la muestra. Tras la desgasificación se lleva a cabo la adsorción-desorción de N₂ (pureza del 99.9995 %) en múltiples etapas de equilibrio hasta que la muestra alcanza el punto de saturación a temperatura criogénica (N₂ líquido). El área de superficie se calcula en base a la ecuación BET, mientras que la distribución de poro se determina mediante el método BJH.

En la Figura 2.11 se muestran las isothermas adsorción-desorción de N₂ correspondientes a los catalizadores guarda y al catalizador comercial de reformado. Además, la Tabla 2.7 muestra los valores de área superficial, área de microporos, volumen de poro y tamaño de poro de estos catalizadores, calculado en base a las isothermas mostradas. Esta tabla también recoge las características de la arena de sílice utilizada como inerte en las reacciones de craqueo, a modo comparativo.

Según la clasificación propuesta por la IUPAC las isothermas correspondientes al catalizador γ -Al₂O₃ y al catalizador FCC se pueden considerar una mezcla entre las isothermas de Tipo I y Tipo IV, que corresponden a materiales que contienen tanto microporos como mesoporos (microporoso inferior a 2 nm y mesoporo 2-5 nm), cuyo lazo de histéresis se genera a presión relativa 0.7 para la γ -Al₂O₃ y 0.4 en el caso del catalizador FCC (histéresis característica de la isoterma H3). El catalizador FCC basado en la zeolita HY ha sido aglomerado con bentonita para incrementar la superficie mesoporosa que facilita la difusión de las moléculas y evita el bloqueo de los poros externos de la zeolita por deposición de coque (Bu y cols., 2018). Es conocido que estos materiales mesoporosos presentan un tamaño uniforme de poros, y promueven las interacciones entre las moléculas orgánicas con los centros activos (Liu y cols., 2014). Sin embargo, el catalizador FCC presenta una área superficial microporosa (56.7 m² g⁻¹) lo que evidencia la presencia de la zeolita en la estructura. Finalmente, la isoterma de adsorción-desorción de la olivina corresponde a una isoterma Tipo II, un material no poroso con una adsorción de N₂ baja en las presiones relativas iguales a la unidad.

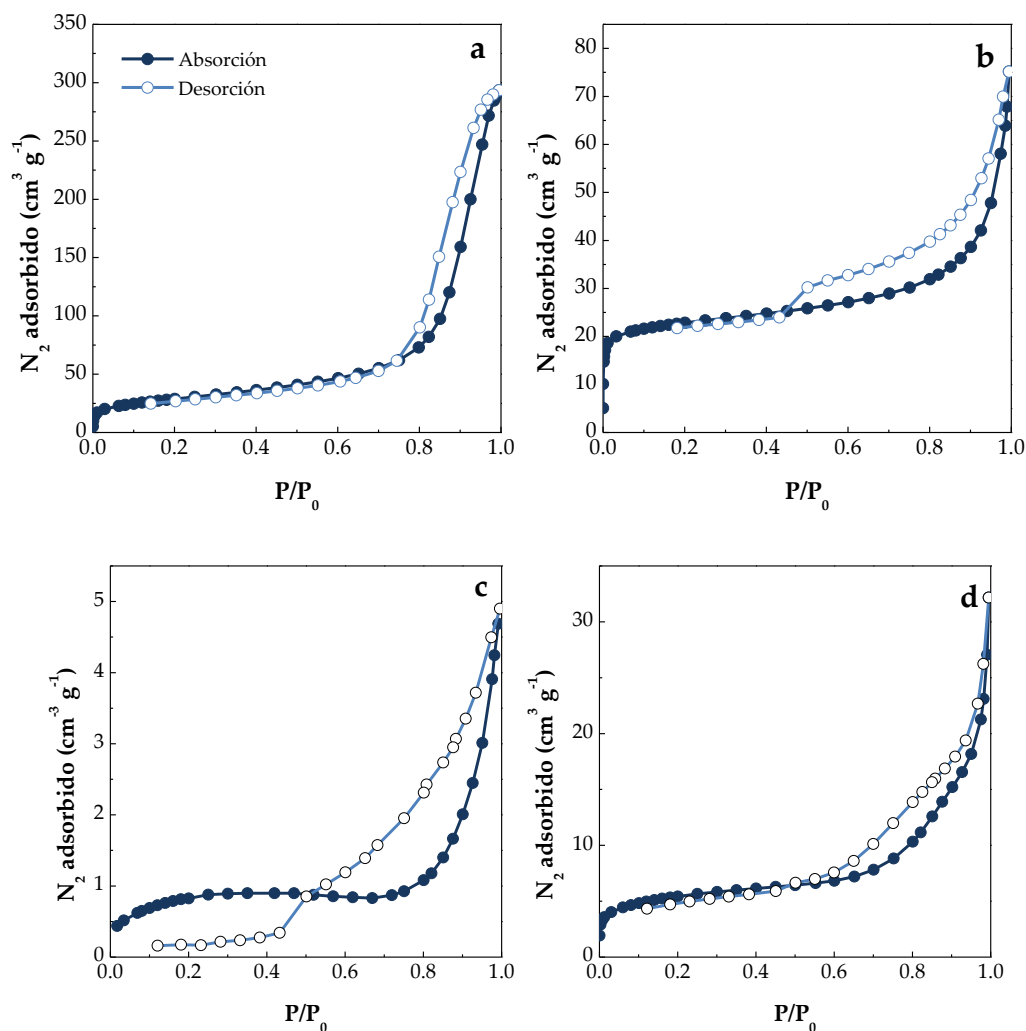


Figura 2.11. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores: a) γ - Al_2O_3 , b) catalizador FCC desactivado, c) olivina, y d) catalizador de reformado Ni/ Al_2O_3 (G90LDP).

En cuanto al catalizador de reformado, la isoterma representa una histéresis característica de las isothermas H3, que por encima de la presión relativa 0.4 muestra el ciclo típico de histéresis de materiales mesoporosos (promedio del tamaño de poro de 122 Å) que muestran una alta adsorción de N_2 cercana a las presiones relativas iguales a la unidad.

Tabla 2.7. Propiedades físicas de los catalizadores guarda y del catalizador de reformado.

Catalizador	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{microporo}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{poro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_{poro} (Å)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	100.6	11.5	0.42	169
FCC	81.3	56.7	0.09	168
Olivina	2.4	0.7	0.003	-
Arena	0.6	-	-	-
Ni/ Al_2O_3 (G90LDP)	19.0	8.7	0.04	122

- **Composición química**

Mediante la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF) se ha cuantificado la carga metálica total (% masa) de cada catalizador, así como de la arena utilizada como inerte. El catalizador comercial de reformado no ha sido analizado debido al acuerdo de confidencialidad firmado con la empresa suministradora.

Las muestras en polvo de cada catalizador han sido fundidas en una perla de vidrio borada en un microhorno de inducción. El fundente Spectromelt A 12 de Merck (ref. n° 11802) y las muestras fueron mezcladas en proporciones aproximadas de 20:1. El análisis químico de cada muestra se realizó en atmósfera de vacío, empleando un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF) de la marca *PANalytical*, modelo AXIOS, equipado con un tubo de Rh y tres detectores (flujo de gas, centelleo y sellado de Xe). Para la confección de las rectas de calibrado se han utilizado patrones internacionales bien caracterizados de rocas y minerales conocidos. Este análisis se ha llevado a cabo en el centro de servicios (SGIker) en la Universidad del País Vasco (EHU/UPV).

En la Tabla 2.8 se muestra el contenido metálico (% masa) de cada catalizador, tanto para los catalizadores guarda empleados como para el catalizador de reformado (en este último caso se muestran los valores suministrados por el proveedor).

Tabla 2.8. Contenido metálico de los catalizadores guarda y el catalizador Ni/Al₂O₃ (G90LDP).

Contenido metálico	γ -Al ₂ O ₃	FCC	Olivina	Arena	Ni/Al ₂ O ₃ (G90LDP)
MgO (% masa)	-	1.09	48.79	-	-
SiO ₂ (% masa)	0.02	53.93	43.18.	98.0	-
NiO (%masa)	-	0.05	-	-	14
Fe ₂ O ₃ (%masa)	-	2.10 ^a	7.68	-	-
CaO (% masa)	-	0.24	0.12	-	-
Al ₂ O ₃ (% masa)	99.98	31.90	0.04	-	-
Na ₂ O (% masa)	-	0.38	0.06	-	-
TiO ₂ (% masa)	-	0.85	0.02	-	-
MnO (% masa)	-	0.01	0.11	-	-
Re ₂ O ₃ (% masa)	-	2.50	-	-	-
P ₂ O ₅ (% masa)	-	0.22	-	-	-
V ₂ O ₅ (% masa)	-	0.20	-	-	-
K ₂ O	-	0.24	-	-	-
La ₂ O ₃	-	1.25 ^b	-	-	-
SO ₃	-	0.13	-	-	-
Cl	-	0.15 ^b	-	-	-

^a Expresado como total del Fe₂O₃.

^b Determinado por *software* semi-cuantitativo.

El catalizador FCC desactivado está compuesto principalmente por SiO₂ y Al₂O₃, así como varios óxidos metálicos acumulados en el catalizador durante los ciclos de reacción-regeneración de la unidad de refinería. En la olivina destaca la

presencia de un alto contenido del Fe_2O_3 (7.68 % masa), siendo la cantidad de Fe un factor determinante para la actividad del catalizador, ya que promueve el reformado de los compuestos oxigenados (Richardson y cols., 2012). La olivina ha sido ampliamente empleada en la reducción del tar obtenido de la gasificación de la biomasa debido a su actividad de craqueo y el hecho de que promueve las reacciones de reformado, así como el bajo coste comparado con los catalizadores metálicos (Devi y cols., 2003; Shen y Yoshikawa, 2013). Diversos autores han establecido que la actividad catalítica de la olivina depende de la cantidad de Fe presente en la composición de la olivina, así como el estado de oxidación en la que se encuentra el Fe, siendo más activo cuando su estado de reducción es mayor (Shen y Yoshikawa, 2013; Claude y cols., 2019). Finalmente, se observa que la arena y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contienen pequeñas cantidades de impurezas.

- **Reducibilidad de las especies metálicas**

Mediante la reducción a temperatura programada (TPR) se han determinado las diferentes especies metálicas reducibles en el catalizador de reformado (diferentes estados de oxidación o diferentes interacciones metal-soporte) y la temperatura en la que ocurre dicha reducción.

El procedimiento de esta técnica de análisis cualitativo se basa en exponer el sólido a un gas reductor (generalmente H_2 diluido en un gas inerte), mientras que se mantiene una secuencia de temperatura lineal. La velocidad de reducción se determina midiendo continuamente el H_2 consumido, lo que permite conocer la naturaleza de las especies reducidas en la muestra. El equipo utilizado para llevar a cabo este análisis es un *Micromeritics Autochem 2920*, donde una corriente de H_2 de un 10 % en volumen en Ar ($50 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-1}$) circula a través de la muestra (50-100 mg). La muestra se calienta desde temperatura ambiente hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad constante de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, mientras que la señal del detector TCD y la temperatura son constantemente grabadas. Para evitar interferencias con la señal TCD el agua generada durante la reducción es retirada mediante un lecho guarda de 1-propanol/ N_2 (líquido), localizado entre el detector y la muestra.

La Figura 2.12 muestra el perfil de TPR del catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (G90LDP), en el que se observan dos picos bien diferenciados:

- Pico principal alrededor de $550 \text{ }^\circ\text{C}$: se atribuye a la reducción de NiO interactuando con el soporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- Pico a 700 °C: corresponde a la espinela NiAl_2O_4 , basada en la composición genérica proporcionada por el proveedor.

Además, el perfil TPR también permite establecer la temperatura de reducción del catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (G90LDP), que debe ser reducido antes de ser usado en la etapa de reformado, eligiéndose una temperatura de 710 °C.

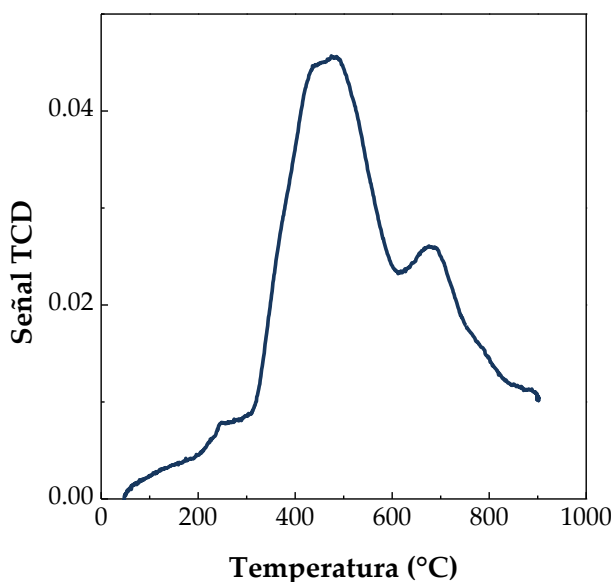


Figura 2.12. Perfil TPR del catalizador de reformado $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (G90LDP).

- **Acidez total y Distribución de la fuerza ácida**

Las dos técnicas empleadas para determinar las propiedades ácidas de los catalizadores guarda han sido la desorción a temperatura programa de NH_3 (TPD) y la calorimetría de adsorción con base de terc-butilamina (t-BA). La primera se ha utilizado para medir la acidez total de los catalizadores y la segunda para determinar la fuerza ácida de cada catalizador.

La desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco se ha realizado en un *Autochem II 2920* y el procedimiento seguido consta de las siguientes etapas: i) tratamiento de barrido de las muestras, ii) adsorción de la base, iii) desorción de la base fisisorbida y iv) desorción de la base quimisorbida a temperatura programada. Para ello se hace un barrido con un caudal de He de 160 mL min^{-1} durante 30 min a 550 °C eliminando las posibles impurezas que pueda tener la

muestra. Una vez se haya estabilizado la temperatura a 150 °C, se incorpora 150 $\mu\text{L min}^{-1}$ de NH_3 hasta la saturación completa. Después se detiene la alimentación de NH_3 y se realiza un barrido con He, circulando 20 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ a 150 °C para eliminar las moléculas fisisorbidas. Por último, se registra de forma continua la señal TCD de la temperatura de desorción programada del NH_3 quimisorbido en la rampa de 150 a 550 °C.

La Figura 2.13 muestra las curvas de TPD de NH_3 de los catalizadores frescos utilizados, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, catalizador de FCC y olivina. Además la Tabla 2.9 muestra la acidez total de los catalizadores.

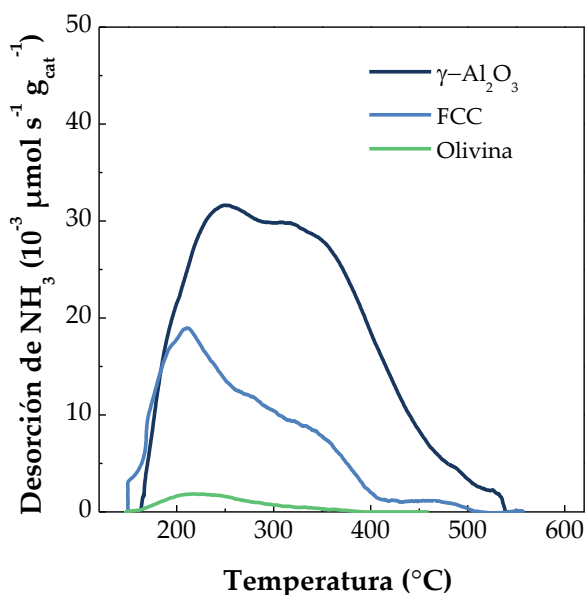


Figura 2.13. Desorción a temperatura programa del NH_3 de los catalizadores guarda.

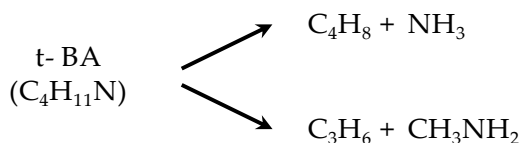
Tabla 2.9. Acidez total de los catalizadores guarda.

Catalizador	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	106
FCC	47
Olivina	6

El área bajo la curva TPD cuantifica la cantidad total de base adsorbida, que es proporcional a la acidez total del catalizador. En la Figura 2.13 se observa que la mayor área bajo la curva TPD corresponde al catalizador γ -Al₂O₃ siendo su acidez total de 106 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ (Tabla 2.9). La baja acidez del catalizador FCC respecto al catalizador γ -Al₂O₃ es atribuida al hecho de haber sido aglomerado con bentonita, disminuyendo el contenido de zeolita HY. Siguiendo el criterio de considerar centros ácidos más fuertes los que requieren una temperatura más elevada para la desorción de NH₃, se pueden distinguir tres intervalos de temperatura de desorción correspondientes a centros de diferente fuerza ácida: acidez fuerte 420-550 °C; acidez media, 280-420 °C; acidez débil, 150-280 °C (Ding y cols., 2007). Se puede observar que ninguno de los tres catalizadores presenta una acidez fuerte.

Los catalizadores ácidos mejoran la deshidratación y decarbonilación de los componentes oxigenados, formando carbono monóxido y agua como productos primarios mediante la reacción de desoxigenación (Hassan y cols., 2020), reacciones de craqueo, oligomerización, alquilación, isomerización, ciclación y aromatización a través de un mecanismo de iones de carbonio (Liu y cols., 2014). La acidez moderada que presentan estos catalizadores guarda empleados conlleva una baja actividad deoxigenativa, pero al mismo tiempo a una baja tasa de formación de coque por ciclización y reacciones secundarias de condensación (Engtrakul y cols., 2016; Nishu y cols., 2020). En cambio, catalizadores básicos como la olivina, mejoran la quetonización y las reacciones de condensación aldólica (Hassan y cols., 2020).

Como información complementaria a la acidez total obtenida por desorción a temperatura programa de NH₃ (TPD), se ha determinado la fuerza ácida de los catalizadores guarda mediante calorimetría con terc-butilamina. La utilización de la terc-butilamina puede considerarse complementaria a la más convencional de NH₃ (Aguayo y cols., 1990) y presenta las siguientes ventajas: i) mayor sensibilidad en la medida, por la mayor masa molecular de la terc-butilamina; ii) mayor capacidad para discriminar centros de fuerza ácida muy diferentes, identificando desde centros fuertemente ácidos (con valores de adsorción superiores a 200 kJ mol⁻¹ (Gayubo y cols., 1996)) hasta centros débilmente ácidos; iii) permite identificar productos de desorción-craqueo, porque en la desorción tiene lugar el craqueo de la base, la cual transcurre mediante dos posibles rutas (Mieville y Meyers, 1982):



En las condiciones del análisis, la ruta de descomposición es la primera, con formación de buteno y NH_3 exclusivamente. Para la determinación de la fuerza ácida se ha utilizado un *calorímetro TG-DSC111* (con una bomba de inyección *Harward*) con un controlador CS32, acoplado a una *microbalanza B111* y mediante una línea calorifugada a un espectrómetro de masas *Thermostar Balzers Instruments*.

El procedimiento experimental, muy similar al utilizado en la TPD, consta de las siguientes etapas: i) una limpieza de la superficie mediante un barrido de He (80 mL min^{-1}) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1h, y la estabilización a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ del caudal de He (20 mL min^{-1}); ii) inyección de la t-BA para saturar la muestra ($150 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$ de t-BA a $100 \text{ }^\circ\text{C}$); iii) barrido con He (20 mL min^{-1}) de la base fisisorbida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$; iv) desorción de la base quimisorbida, mediante el calentamiento de la muestra con una rampa de temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en corriente de He (20 mL min^{-1}). Mediante este equipo se mide simultáneamente el flujo de calor y la variación de masa adsorbida, de modo que la relación directa entre ambas señales proporciona la medida de la fuerza ácida de los centros (definida como la capacidad de la superficie del sólido para convertir la base adsorbida en su ácido conjugado).

En la Figura 2.14 se muestran los resultados de la fuerza ácida de los catalizadores guarda. El catalizador de γ -alúmina que posee una mayor acidez total, $114 \text{ } \mu\text{mol t-BA g}_{\text{cat}}^{-1}$, tiene centros de fuerza ácida bastante moderada, en torno a los $70 \text{ kJ mol t-BA}^{-1}$. Sin embargo el catalizador preparado de una unidad de FCC tiene una menor acidez total, $68 \text{ } \mu\text{mol t-BA g}_{\text{cat}}^{-1}$ y una fuerza ácida superior que el resto, la cual ronda los $120 \text{ kJ mol t-BA}^{-1}$. Por el contrario, el catalizador de olivina muestra una acidez total muy inferior al resto ($8 \text{ } \mu\text{mol t-BA g}_{\text{cat}}^{-1}$), casi imperceptible.

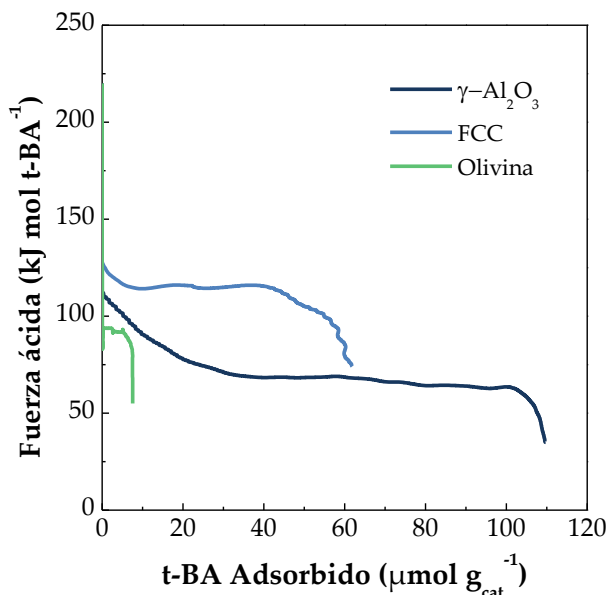


Figura 2.14. Fuerza ácida de los catalizadores guarda.

2.5.2. Catalizadores desactivados

La principal causa de desactivación de los catalizadores en este proceso es la deposición de coque, tanto para el catalizador de reformado como para los catalizadores guarda. Con objeto de determinar la cantidad, naturaleza y la localización del coque depositado, se han empleado las siguientes técnicas de análisis: Oxidación a temperatura programada (TPO), Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Además, para los catalizadores guarda también se han determinado las propiedades físicas mediante adsorción-desorción de N_2 , con la metodología descrita en el Apartado 2.5.1.

- **Oxidación a temperatura programa (TPO)**

El análisis de oxidación a temperatura programada (TPO) del coque depositado sobre el catalizador permite obtener información acerca de la cantidad de coque depositado, así como de su naturaleza y ubicación. La combustión del coque se ha realizado con aire en una termobalanza *T.A Instruments TGA Q5000*.

La cuantificación de la cantidad de coque se realiza por diferencia entre la masa inicial y final de la muestra durante el análisis TPO, de modo que el contenido de coque (C_C , % en masa) se define de la siguiente manera:

$$C_C = \frac{m_i - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

donde, m_i corresponde a la masa del catalizador desactivado, mientras que m_0 es la masa del catalizador después de la combustión de coque, teniendo en cuenta la ganancia de peso debido a la oxidación de la fase metálica. Cabe destacar que, en el caso del catalizador de reformado, su fase activa de níquel se oxida en paralelo a la combustión del coque, generando un incremento de masa durante la combustión. Por lo tanto, debe cuantificarse en primer lugar la ganancia de masa que viene dada por la oxidación del Ni, para posteriormente restarla a los análisis de combustión de coque.

El procedimiento de la combustión de coque consiste en realizar en primer lugar un barrido con N_2 , a fin de eliminar la cantidad de agua presente en la muestra para no ser cuantificada posteriormente. Para ello se introduce un caudal de N_2 de 50 ml min^{-1} y a continuación se calienta mediante una rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (la temperatura es suficientemente baja para evitar la combustión por parte del coque depositado). Esta temperatura se mantiene durante 20 min para completar la eliminación del agua en la muestra, y se enfría hasta los $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada la temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, se realiza un cambio de gases, introduciendo un flujo de aire de 50 ml min^{-1} durante 5 min. Tras ese tiempo, la muestra se somete a un calentamiento controlado mediante una rampa de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$, la cual se mantiene durante 10 min para completar la combustión de coque. Una vez finalizada la combustión se realiza un proceso de enfriamiento mediante una rampa de $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar los $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía SEM (*Scanning Electron Microscopy*) se realiza en un equipo JEOL JSM-6400, con filamento de W. Al haz de electrones se le aplica una tensión de aceleración de 20 kV y la intensidad de la corriente está comprendida entre $6 \cdot 10^{-11}$ y $6 \cdot 10^{-10}$. Para el estudio de los sólidos, las muestras se preparan en forma de pastillas y se adhieren a un soporte de bronce con pasta de Ag coloidal, para la posterior aplicación de la técnica.

- **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Las imágenes nanométricas de los catalizadores se han obtenido en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) *Philips CM200* con una lente supertwin (resolución puntual 0.235 nm), dotado de un sistema de microanálisis EDX (espectroscopía de dispersión energética de rayos X), con una resolución de 137.4 eV. Las muestras son colocadas en un porta-muestras de doble inclinación (*Philips PW 6595/05*), se genera vacío y se procede a la obtención de sus imágenes.

2.6. ÍNDICES DE REACCIÓN

Se han definido los siguientes índices de reacción para cuantificar los resultados: la conversión de la etapa de reformado, los rendimientos de los productos y el rendimiento de hidrógeno. Adicionalmente, se han definido el rendimiento específico de gas, la producción de hidrógeno y el vapor de agua reaccionado.

- **Conversión de reformado (X, %):** La conversión en la etapa de reformado se ha definido como la relación entre unidades equivalentes de C en el producto gaseoso y las unidades de C en la corriente alimentada a la etapa de reformado.

$$X = \frac{C_{\text{gas}}}{C_{\text{volátiles}}} \cdot 100 \quad (2.3)$$

Cabe señalar que la cantidad de carbono contenida en la fracción sólida (char) producido en la etapa de pirólisis no se considera para el cálculo de la conversión en la etapa de reformado, ya que este producto se elimina del proceso antes de la etapa de reformado.

- **Rendimiento del producto carbonado (Y_i, %):** El rendimiento de cada producto o fracción de productos, *i*, se ha calculado referido a la corriente de volátiles de pirólisis:

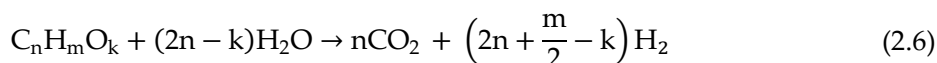
$$Y_i = \frac{F_i}{F_{\text{volátiles}}} \cdot 100 \quad (2.4)$$

donde, *F_i* y *F_{volátiles}* son los caudales molares de cada producto *i*, y el caudal de la corriente de volátiles de pirólisis a la entrada del reactor de reformado, respectivamente, ambos expresados en unidades equivalente de C (C moles/unidad de tiempo).

- **Rendimiento de H₂ (Y_{H₂}, %):** El rendimiento de H₂ se ha determinado como el porcentaje del máximo estequiométrico:

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2}}{F_{\text{H}_2}^0} \cdot 100 \quad (2.5)$$

donde, F_{H_2} es el caudal molar de H_2 y $F^0_{H_2}$ el máximo estequiométrico, correspondiente a la composición de los volátiles de pirólisis ($C_nH_mO_k$), los cuales serán alimentados al reactor de reformado:



- **Rendimiento específico de gas (Y_{gas} , $m^3 kg^{-1}$):** El rendimiento específico de gas se ha definido como:

$$Y_{gas} = \frac{Q_{gas}}{m_0} \cdot 100 \quad (2.7)$$

donde, Q_{gas} es el flujo volumétrico del gas producido y m_0 el caudal másico de la biomasa alimentada en el proceso.

- **Producción de H_2 (P_{H_2} , % en masa):** La producción de H_2 ha sido calculada como la masa de H_2 producida por unidad de biomasa alimentada en la etapa de pirólisis:

$$P_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_0} \cdot 100 \quad (2.8)$$

donde, m_{H_2} y m_0 son los caudales másicos de H_2 producido y la biomasa introducida en el proceso.

- **Vapor reaccionado (R_{vapor} , % en masa):** El vapor reaccionado se ha definido como la cantidad de vapor utilizada en la reacción de reformado por la unidad de masa de biomasa en la alimentación. Se calcula en base al balance de masa de H, considerando el H contenido en la corriente de volátiles de pirólisis, el vapor introducido en el proceso y el H_2 obtenido en la etapa de reformado.

3

**Effect of reactor
configuration on the steam
reforming of biomass
pyrolysis volatiles**

The aim of this chapter is to determine the performance of fixed bed and fluidized bed reactors in the steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles, paying special attention to the differences observed in catalyst performance and deactivation. A conical spouted bed reactor (CSBR) has been used for the pyrolysis step, and then the volatiles produced have been fed into a fixed or fluidized bed reactor (FBR) for the reforming step (Figure 3.1).

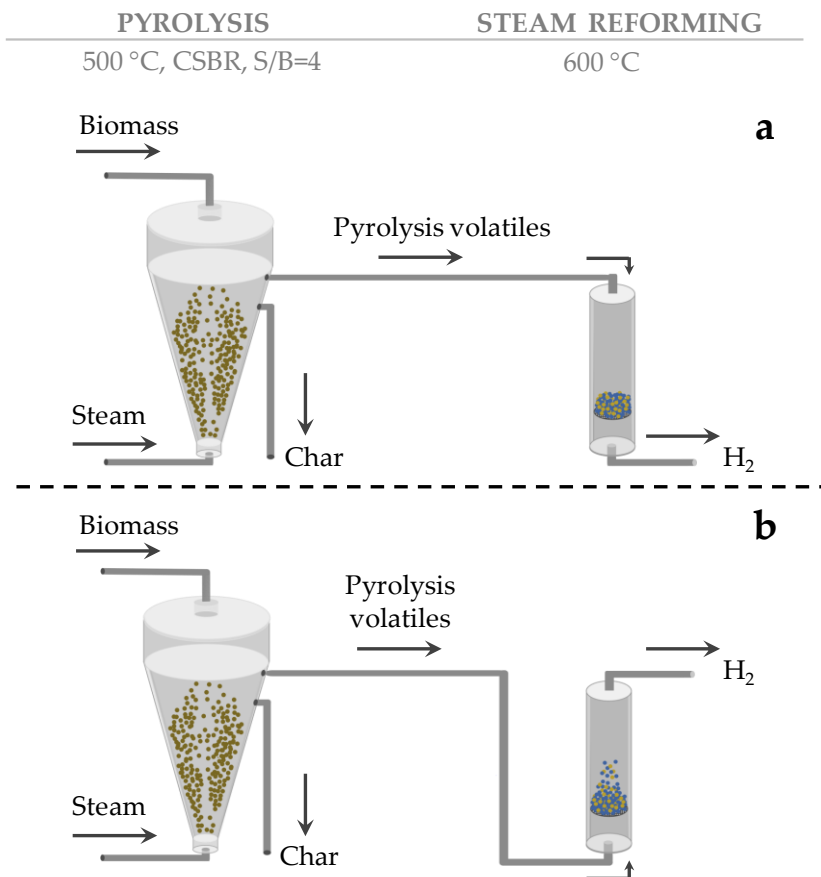


Figure 3.1. Scheme of pyrolysis-reforming process of biomass with: a) fixed bed and b) fluidized bed configurations in the reforming step.

Section 3.1 presents the results obtained in the biomass pyrolysis step with the aim of defining the volatile stream fed into the reforming unit. Then, in order to determine the influence of the reforming reactor used, Section 3.2 approaches the reforming step in detail. Thus, Sections 3.2.1 and 3.2.2 compare the influence the reforming reactor has on the initial catalyst activity and the evolution of the reaction indices with time on stream, respectively. Moreover, Section 3.3 analyzes the causes of the catalyst deactivation in both reforming reactors. Finally, the discussion of the most relevant results is presented in Section 3.4.

3.1. BIOMASS FAST PYROLYSIS

Continuous biomass fast pyrolysis has been carried out in a conical spouted bed reactor under the optimum operating conditions (Section 2.3), which are based on the experience of the research group and are established for maximizing the bio-oil production (Amutio et al., 2012b).

The conical spouted bed reactor has been previously proven to be a suitable technology for biomass fast pyrolysis (Amutio, 2011; Alvarez, 2015). Thus, the vigorous cyclic movement of the particles in the reactor results in high heat and mass transfer rates, high mixing of the solid and short gas residence times, allowing handling irregular texture solids such as biomass. Moreover, the biomass/sand ratio required for a suitable fluidization is lower than in fluidized bed reactors, which leads to higher biomass mass flow rates per reactor volume unit. It is to note the versatility in the gas flow rate, which allows operating from the minimum spouting to a very dilute spouting regime (San José et al., 1993; Cui and Grace, 2008). Besides, the spouted bed reactor shows great capability to operate in isothermal regime and without defluidization problems even with sticky materials (Artetxe et al., 2010; Orozco et al., 2021), attaining a well-defined, reproducible and uniform product stream. This feature is especially relevant as in order to study the second step in this pyrolysis-reforming process, it is essential to ensure the reproducibility of the oxygenated volatile product stream obtained in the first one.

It is to highlight that previous studies determined the inert nature of steam when pyrolysis is carried out at low temperatures (500 °C), with the product distribution being equal to that obtained when N₂ is used (Arregi, 2017). Therefore, in order to simplify the process, steam has been fed as fluidizing agent into the pyrolysis reactor instead of N₂, avoiding volatile products dilution in the pyrolysis step and increasing the reforming rate.

The product distribution obtained in the biomass steam pyrolysis at 500 °C is showed in Table 3.1. The fast pyrolysis of pine wood sawdust in a conical spouted bed reactor leads to a wide product distribution; therefore, the products obtained in the pyrolysis step have been grouped into three different fractions: i) gaseous fraction, composed by CO₂, CO, H₂ and small amounts of C₁-C₄ hydrocarbons, ii) liquid fraction or bio-oil, composed of a mixture of oxygenate compounds and water, and iii) solid fraction or char, which is the biomass fraction that cannot be volatilized.

The bio-oil fraction is maximized, obtaining a yield of around 75 wt%, due to the conical spouted bed reactor characteristics and the operating conditions used. In fact, the essential features of fast pyrolysis process for producing liquids are attained: i) very high heating and heat transfer rates, ii) carefully controlled temperature (around 500 °C), iii) short vapor residence times (typically below 1 s), iv) rapid removal of the char from the reaction environment, and v) rapid cooling of the pyrolysis vapors (Tsai et al., 2007). This liquid has a complex composition, including different families of oxygenated compounds: phenols (16.5 wt%), ketones (6.4 wt%), saccharides (4.5 wt%), furans (3.3 wt%), acids (2.7 wt%), alcohols (2.0 wt%) and aldehydes (1.9 wt%). It is to note the high water content (25 wt%) obtained, stemmed from dehydration reactions and biomass moisture, which will also be a reactant in the reforming step. In contrast, the gas yield obtained is low, around 7.3 wt%, and made up of mainly CO and CO₂ (3.3 wt% for each one), with minor contents of CH₄, C₂-C₄ hydrocarbons and H₂.

These gas and bio-oil fractions formed in the biomass pyrolysis process are the volatile products that will subsequently be reformed in the second step. The molecular formula of this stream is CH_{1.93}O_{0.92}, without taking into account the water. This is the composition to be used in the mass balances of the reforming reactor in order to estimate the reactions indices in the second step.

As shown in Table 3.1 the char yield obtained under these conditions is of around 17 wt%. This char can be used for the production of absorbents (Alvarez et al., 2014b; Wang et al., 2015b), fertilizers (Uchimiya et al., 2015), catalyst support (Domínguez et al., 2013; Ren et al., 2014; Shen et al., 2014), and solid amenders (Smith et al., 2013), providing the process with higher economic viability.

It is to note that in this Thesis the inert nature of steam in biomass pyrolysis at 500 °C has been also verified, as the product distribution obtained has been equal to that obtained by Arregi (2017), which is in turn equivalent to the one reported when N₂ was used as fluidizing agent (Amutio et al., 2012b).

Table 3.1. Yields of biomass pyrolysis products (wt%) at 500 °C.

Compound	Yield (wt%)
Gas	7.33
Carbon dioxide	3.27
Carbon monoxide	3.38
Hydrogen	0.004
Methane	0.36
Ethylene	0.09
Ethane	0.06
Propylene	0.07
Propane	0.05
Others	0.03
Unidentified	0.01
Bio-oil	75.33
Acids	2.73
Acetic acid	1.11
Aldehydes	1.93
Formaldehyde	0.35
Acetaldehyde	0.16
Alcohols	2.00
Methanol	0.69
Glycerine	1.11

Table 3.1. Continued.

Compound	Yield (wt%)
Ketones	6.37
Acetone	0.67
Acetol	1.53
Cyclohexanone	1.23
Phenols	16.49
Alkyl-phenols	1.80
Cresols	0.67
Catechols	7.16
Pyrocatechol	4.08
Guaiacols	7.53
Guaiacol	1.86
Furans	3.32
2-Furanmethanol	0.75
Saccharides	4.46
Levoglucosan	2.78
Others	0.06
Unidentified	12.61
Water	25.36
Char	17.34

3.2. EFFECT OF REFORMING REACTOR CONFIGURATION ON THE CATALYST ACTIVITY AND STABILITY

In spite of the potential interest of the pyrolysis-reforming strategy, the technical development of the process is limited and most of the studies in the literature are of preliminary nature, as they have been mainly performed in laboratory scale units under batch conditions (Arregi et al., 2018c; Lopez et al., 2018). In fact, the most studied reactor configuration is made up of two fixed bed reactors operating in batch regime (Cao et al., 2014; Chen et al., 2016; Dong et al., 2017; Kumagai et al., 2019). Regarding units that operate with continuous biomass feed the research group of Prof. Tomishige proposed a process based on two laboratory scale fixed bed reactors (Wang et al., 2011b; 2013b). Xiao et al. (2011; 2013) developed a continuous bench reaction system that combined a fluidized bed reactor for biomass pyrolysis and fixed bed for the catalytic steam reforming, and in the continuous process implemented by Efika et al. (2012) a screw kiln coupled with a fixed bed reactor was used.

The configuration proposed by our research group headed by Prof. Olazar, based on a conical spouted bed reactor for biomass pyrolysis and a fluidized bed one for the reforming of the volatiles (Arregi et al., 2016; 2018a; Santamaria et al., 2018b; 2019b), is preceded by the study carried out for the pyrolysis-reforming of waste plastics performed in a spouted bed-fixed bed unit (Erkiaga et al., 2015). However, operation with this feed and fixed bed regime in the reforming step led to excessive coke formation and subsequent operational problems associated with bed plugging (Erkiaga et al., 2015; Lopez et al., 2015). So, to overcome the operational problems in HDPE valorization, the reforming fixed bed reactor was replaced by a fluidized bed one (Barbarias et al., 2016a). Therefore, it was clearly established that reactor configuration has an essential function in the reforming process. Consequently, in order to progress in the technical development of the biomass pyrolysis and in-line reforming strategy, and understand the role played by the reforming reactor in this case, catalyst activity and stability are compared in this study by using fixed and fluidized bed reactors in the reforming step.

3.2.1. Initial activity (zero time on stream)

In order to compare the performance of the reforming process in fixed and fluidized bed regimes, the conversion of pyrolysis volatiles was compared by operating with different space times (Figure 3.2). The runs were performed under

the same conditions, i.e., pyrolysis and reforming temperatures of 500 and 600 °C, respectively, and S/B ratio of 4. The main reactions described in Table 1.1 (Section 1.2) are considered in the reforming process.

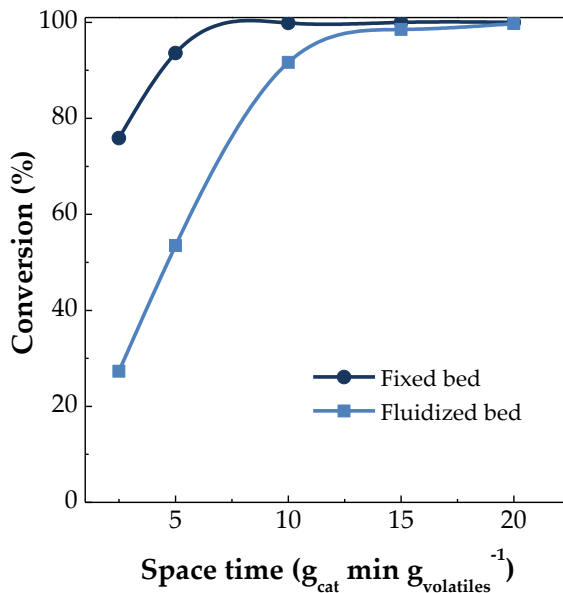


Figure 3.2. Comparison of the reforming step conversion at zero time on stream in fixed and fluidized bed reactors. Reforming conditions: 600 °C; S/B ratio, 4.

Remarkable differences are observed, obtaining higher conversion values for all space times studied with the fixed bed reactor and this effect being more significant operating with low space time values. Thus, a space time of 10 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$ was enough for the fixed bed reactor to attain almost full conversion (> 98 %). However, when the reactor operated under fluidized bed regime, a space time of 15 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$ was required to obtain a similar conversion. Furthermore, great differences were observed when low space times were used. Hence, a space time of 2.5 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$ in the fixed bed reactor led to a conversion of 75.9 %, whereas that obtained in the fluidized bed reactor was of 27.3 %. This evidences the higher efficiency in the transformation of pyrolysis volatiles when the catalyst is used under fixed bed conditions.

This different performance should be attributed to the different contact between the catalyst and gaseous stream in the two configurations used. In the case of the fluidized bed reactor the gas flow pattern is much more complex than in fixed

beds. One fraction of the gas crosses the bed through the dense phase, whereas the remaining fraction does it in the form of bubbles (Kunni and Levenspiel, 2013). Given that the dense phase porosity is relatively low, almost the whole bed solid inventory is in this phase; however, porosity of the bubble phase is near to 1, as very few particles are within the bubble. Accordingly, the contact in the dense phase is efficient, and the conversion rate in this phase is therefore high. Nevertheless, there is almost no contact between the catalyst and gaseous products in the bubbles and, furthermore, there are also diffusional restrictions for reactant transfer from the bubbles to the dense phase. Hence, the flow regime in the bubbling fluidized bed leads to a fraction of gas bypassing the contact with the catalyst, with the subsequent reduction in conversion. In addition, the gas flow rate in the reforming reactor decreased slightly with the advance of catalyst deactivation, which involves an additional challenge to attain plug flow contact.

The poorer contact of the volatiles with the catalyst attained in the fluidized bed with respect to that in the fixed bed explains the lower conversion obtained in the former using the same space time (Figure 3.2). Remón et al. (2013; 2014) have reached similar conclusions when they compared the performance of fixed bed and fluidized bed reactors in bio-oil reforming. Lan et al. (2010) reported higher hydrogen yields in a fluidized bed reactor than in a fixed bed one. Nevertheless, their results correspond to experiments carried out with higher S/C ratios, with this fact hindering a suitable comparison because an increase in this parameter promotes reforming and WGS reactions, and therefore enhances hydrogen production (Liu et al., 2013; Fu et al., 2014; Gao et al., 2015; Arregi et al., 2016).

The yields of the gaseous products and their concentration using different space times are shown in Figure 3.3, when the reforming step runs in a fixed bed reactor (Figure 3.3a and b) and in a fluidized bed one (Figure 3.3c and d). As observed, the results again evidence the higher efficiency of the fixed bed for the catalytic conversion of biomass derived volatiles, as the H₂ and CO₂ yields obtained in the fixed bed configuration are higher than the ones obtained in the fluidized bed one for all space times analyzed. Regardless of the reactor used, fixed bed or fluidized bed reactor, an increase in space time to 20 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹ ensured full conversion of biomass pyrolysis volatiles to gaseous products due to the displacement of reforming reactions (eq. (1.1)) and WGS reaction (eq. (1.2)). Under these conditions, H₂ and CO₂ yields were only slightly lower in the fluidized bed with respect to those obtained in the fixed bed, 93.4 % and 88.5 % versus 94.2 % and 89.3 %, respectively.

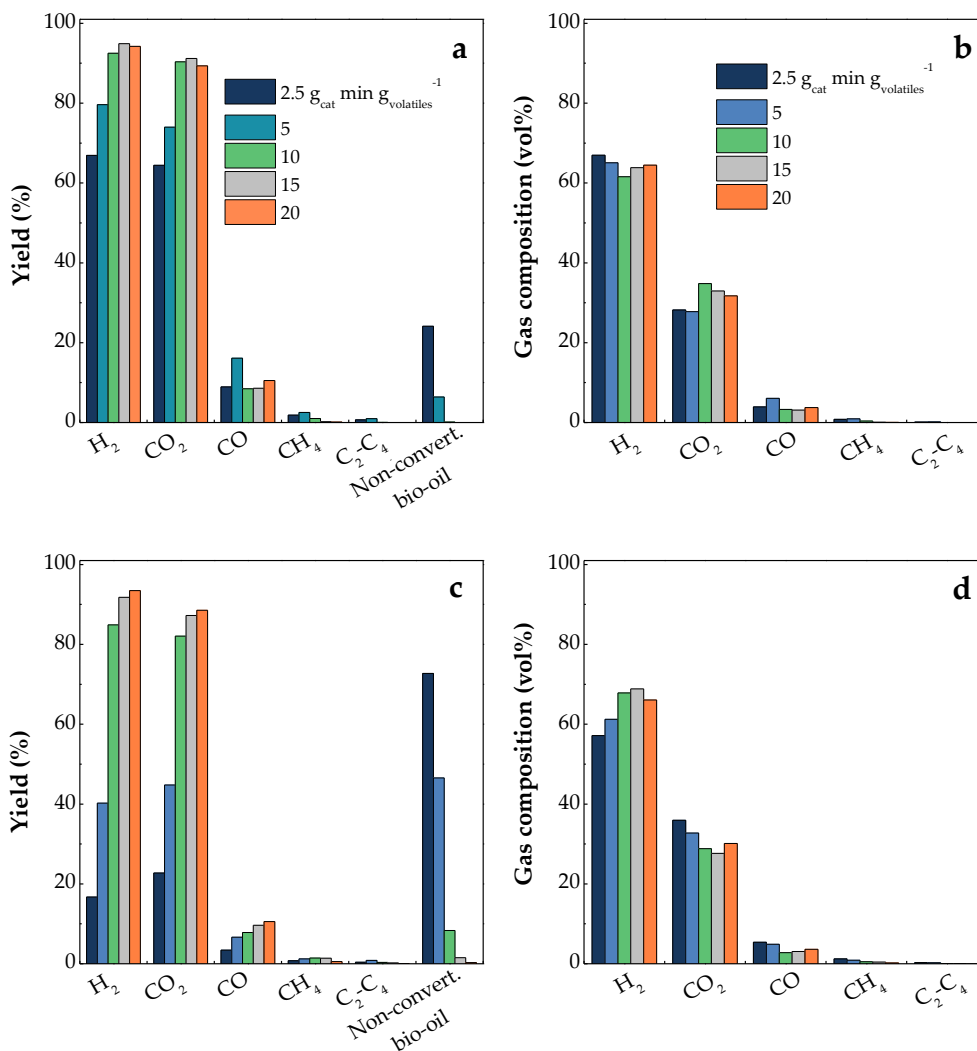


Figure 3.3. Individual yields of gaseous products obtained with different space time values: a) fixed bed and c) fluidized bed reactor, and their concentration: b) fixed bed and d) fluidized bed reactor.

Interestingly, at high space times (10, 15 and 20 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹) the yield of non-converted bio-oil compounds is almost negligible under fluidized bed conditions. However, in the fixed bed reactor there is no presence of these non-converted bio-oil compounds even at low space-time values, evidencing the good performance of the fixed bed reactor configuration for the reforming step. Moreover, the effect of space time and reactor configuration on gas composition (Figure 3.3b and d) is not as relevant as its effect on gas compounds yields. Finally, it should be noted that in

both reactor configurations the extent of secondary bio-oil cracking reactions is limited even under low conversion values, due to the low concentration of cracking compounds detected, such as methane and light hydrocarbons.

The H₂ and gas productions per unit of biomass fed obtained in the pyrolysis and in line steam reforming are showed in Table 3.2. This definition of the reaction indices allows an easy comparison of the results reported with other reactor configurations or even in different processes. As previously commented, it can be seen that using low space times H₂ and gas productions are higher in the fixed bed reactor, due to the better contact between catalyst and gaseous stream. Besides, an increase in space time enhances H₂ production in both the fixed and fluidized bed reactors (Arregi et al., 2018a). Thus, the H₂ production obtained with a space time of 20 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹ in both reforming configurations is similar, corresponding to values of around 11 wt%.

Table 3.2. H₂ and gas productions obtained with different spaces times. Refoming conditions: 600 °C; S/B ratio, 4.

	2.5	5	10	15	20
H₂ prod. (wt%) (a/b)	7.81/0.98	9.71/3.55	9.20/10.73	10.17/12.45	10.46/11.16
Gas prod. (Nm ³ kg ⁻¹) (a/b)	1.47/0.41	1.72/0.88	1.68/1.84	1.78/2.04	1.82/1.89

^a Fixed bed reactor and ^b fluidized bed reactor.

These results clearly reveal the potential of the two-step process, consisting of a spouted bed reactor for biomass fast pyrolysis and a fluidized or fixed bed reactor for the in-line reforming of pyrolysis volatiles. It should be noted that the results reported in the literature are generally lower than those obtained in this study with a space time of 20 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹. Thus, Xiao et al. (2013) reported a hydrogen production of 10 wt% using Ni supported on coal char in a reaction unit made up of two fixed bed reactors. Operating in a similar experimental unit with a Ni/Al₂O₃ catalyst, Cao et al. (2014) obtained a hydrogen production of 11.6 wt% in the reforming of sewage sludge pyrolysis volatiles, but, this yield was reported on a dry ash-free basis. The same authors also studied the reforming of biomass pyrolysis volatiles in a continuous unit with a fluidized bed for the pyrolysis step

and a fixed bed for the reforming one, reporting a maximum hydrogen yield of 9.3 wt% (Xiao et al., 2011). Recently, Gai et al. (2019) obtained a high hydrogen yield (10.9 wt%) in the reforming of sewage sludge volatiles on Ni/hydrochar in a batch reactions system including two fixed bed reactors.

The alternative route to the pyrolysis-reforming process, i.e. bio-oil reforming, usually gives way to H₂ production values in the 10-15 wt% range (Wu et al., 2008; Salehi et al., 2011; Seyedeyn Azad et al., 2012; Remiro et al., 2013c; Arregi et al., 2018c). However, it should be noted that these productions are based on bio-oil mass unit and not on the original biomass mass unit, with the bio-oil yield being below 75 % even under the optimum pyrolysis conditions (Bridgwater, 2012; Oasmaa et al., 2016).

In addition, in gasification processes H₂ productions are lower than those reported in the current pyrolysis-reforming strategy, with the values being below 8 wt% even using suitable primary catalysts and under optimum operating conditions (Cortazar et al., 2019). Similarly, gas production values are in the 0.9 to 1.2 Nm³ kg_{biomass}⁻¹ range (Koppatz et al., 2011; Rapagnà et al., 2011; Erkiaga et al., 2014), which are far from the 1.82 and 1.89 Nm³ kg_{biomass}⁻¹ values obtained in the pyrolysis-reforming process in fixed and fluidized bed reactors, respectively, with a space time of 20 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹.

3.2.2. Catalyst stability

Fast catalyst deactivation rate is one of the most relevant challenges faced by the reforming of both bio-oil and biomass pyrolysis volatiles (Trane et al., 2012; Arregi et al., 2018c). Accordingly, the comparison of catalyst deactivation when the experiments run in fixed bed or fluidized bed configuration is essential. Therefore, the evolution of conversion (Figure 3.4), product yields (Figure 3.5) and gaseous products concentrations (Figure 3.6) with time on stream have been studied.

As observed in Figure 3.4, operation under fixed bed regime led to higher conversion values and lower deactivation rates for all the studied space times. It can be seen that for the highest space time studied (20 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹), conversion decreased from 100 % to 60.3 % for 145 min on stream in a fixed bed reactor, while in the fluidized bed one it decreased from 99.7 % to 57.2 % in the first 106 min. These results are explained, as commented in the previous section, by the poorer contact between the catalyst and the volatile stream provided by the fluidized bed, due to gas mainly by-passing in the form of bubbles.

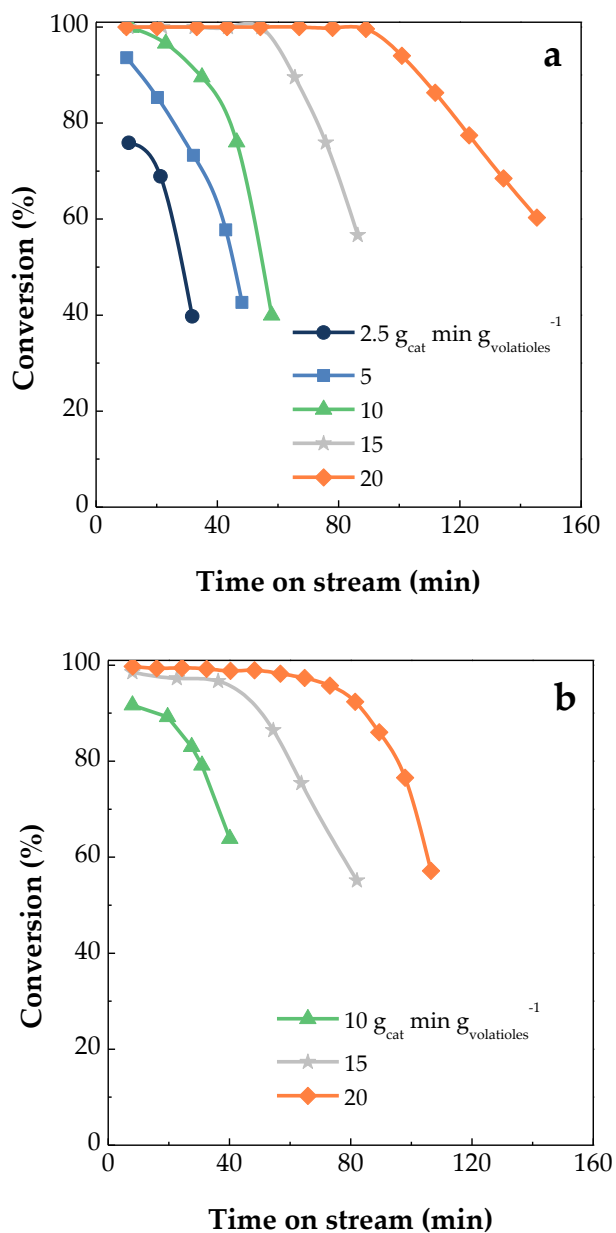


Figure 3.4. Evolution of the reforming conversion with time on stream for different space time values: a) fixed bed and b) fluidized bed configuration.

Moreover, the deactivation behavior is strongly conditioned by the composition of the reaction environment. In fact, catalyst deactivation in this process is mainly due to coke deposition, with the biomass derived oxygenates being the main coke precursors (Tanksale et al., 2010; Trane-Restrup and Jensen, 2015; Chen et al., 2017b; Arregi et al., 2018a; Santamaria et al., 2019a). A fluidized bed reactor ensures a well-mixed regime for the catalyst, with all catalyst particles having a similar contact with pyrolysis volatiles, and therefore a similar deactivation level at a given time. However, the situation in the fixed bed is completely different. Actually, the catalyst located at the initial section of the bed inlet undergoes fast deactivation, as the particles in this stretch are the first to be in contact with the product from the pyrolysis step. The deactivation front is initially close to the inlet, but gradually moves towards the outlet as time on stream is longer, until the entire bed of catalyst is deactivated.

This effect is clearly observed in the evolution of conversion with time on stream shown in Figure 3.4 for fixed and fluidized beds. Thus, the former allows attaining full conversion until a given time corresponding to the arrival of the deactivation front to the end of the catalyst bed. Subsequent to this time, conversion decreases in a sharp way. However, in the fluidized bed reactor configuration the reforming conversion decreases steadily until the catalyst has undergone severe deactivation, and in a pronounced way when the whole bed is considerably deactivated. Moreover, the deactivation in the reforming of biomass pyrolysis volatiles is of autocatalytic nature (Arregi et al., 2018a). Thus, the higher concentration of oxygenates in the reaction environment, as well as the partial deactivation of the catalyst, accelerate coke deposition, and consequently the deactivation process. This difference in the behavior of fluidized and fixed bed reactors was also observed under conditions in which conversion is full at the reactor outlet. Thus, operating with a space time of $20 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$, a conversion higher than 95 % was attained for 85 min on stream using a fluidized bed, whereas this conversion was maintained for longer than 100 min in the fixed bed (Figure 3.4). Similarly, a better performance of the fixed bed reactor was also evidenced for lower space times.

The evolution of product yields with time on stream obtained in the fixed and fluidized bed reforming reactors with space times of 10 and $20 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$ is shown in Figure 3.5. It should be noted that time scales of the fixed bed are different to those of the fluidized bed.

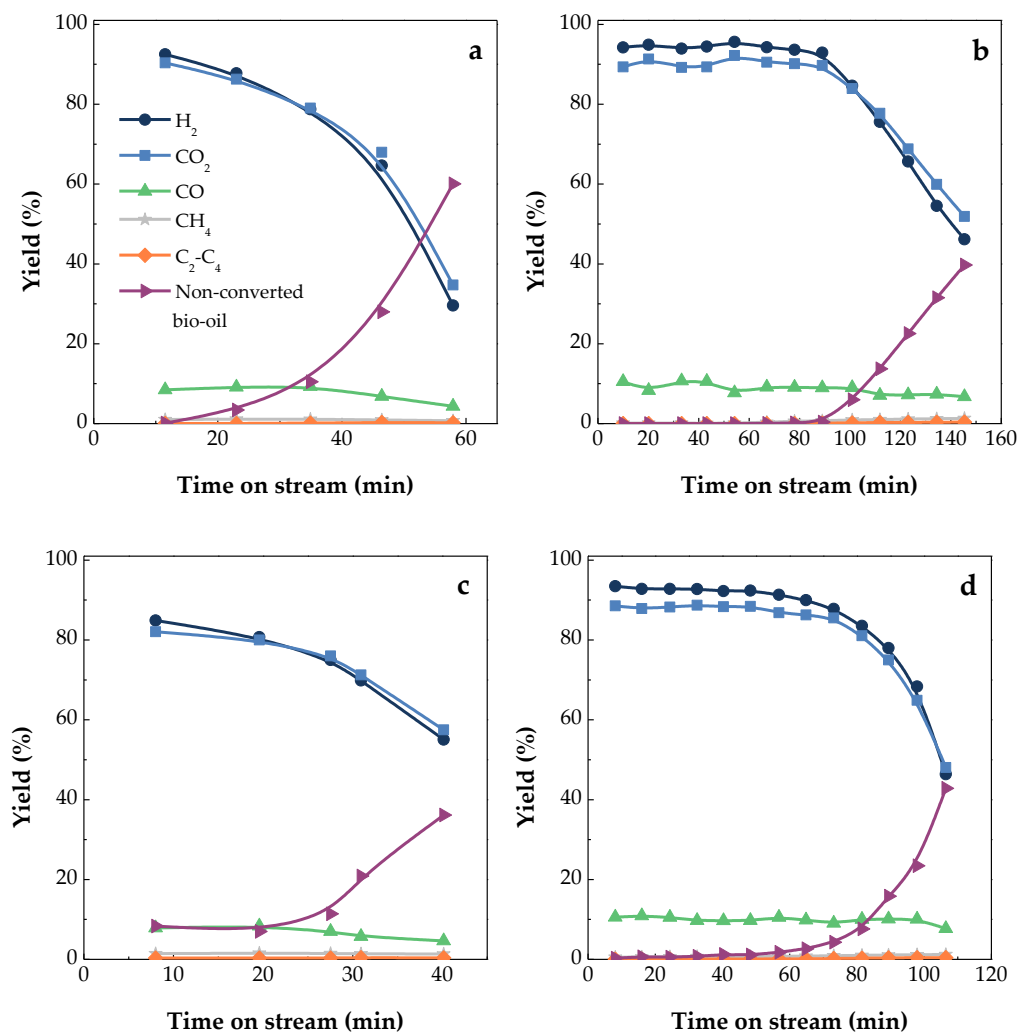


Figure 3.5. Evolution of product yields with time on stream for different space time values: a) fixed bed, $10 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$, b) fixed bed, $20 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$, c) fluidized bed, $10 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$ and d) fluidized bed $20 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$.

As observed, long time on stream led to a reduction in H_2 and CO_2 yields, which is associated with the deactivation of the catalyst for WGS (eq. (1.2)) and reforming (eq. (1.1) and eq. (1.3)) reactions. However, there is no clear trend in the evolution of CO yield, as its lower formation rate in the reforming reaction due to deactivation was compensated by its lower conversion to CO_2 by WGS reaction. Furthermore, the yield of non-converted bio-oil compounds increases with time on

stream due to the lower extent of the reforming reaction. Finally, the yields of CH₄ and other light hydrocarbons are low, even when catalyst deactivation is remarkable, as these compounds are formed by secondary cracking competing with reforming ones (Bimbela et al., 2013; Fu et al., 2014). However, the relative low temperature and limited residence time in the reforming reactor attenuated cracking reactions and the formation of these compounds.

The analysis of the evolution of product yields also revealed the better performance of the fixed bed reactor in the attenuation of deactivation. Thus, operating with a space time of 20 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹, H₂ yield was maintained above 90 % for more than 90 min continuous operation in the fixed bed, whereas the yield dropped below this value subsequent to 65 min operation in the fluidized bed. Additionally, the shape of hydrogen (and CO₂) yield curves, with acceleration in their decreasing rate, clearly reveals the aforementioned autocatalytic effect, with this trend being more pronounced in the case of the fluidized bed reactor.

The evolution of gaseous products concentration with time on stream when experiments have been carried with a space time of 10 and 20 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹ in fixed and fluidized bed reactor configuration are displayed in Figure 3.6. It can be seen that H₂, CO₂ and CO concentrations are almost constant with time on stream for both reactor configurations and space times studied. It is to note that slightly higher concentrations of CH₄ and C₂-C₄ hydrocarbons are obtained when time on stream is increased due to the enhancement of secondary cracking reactions when catalyst is deactivated.

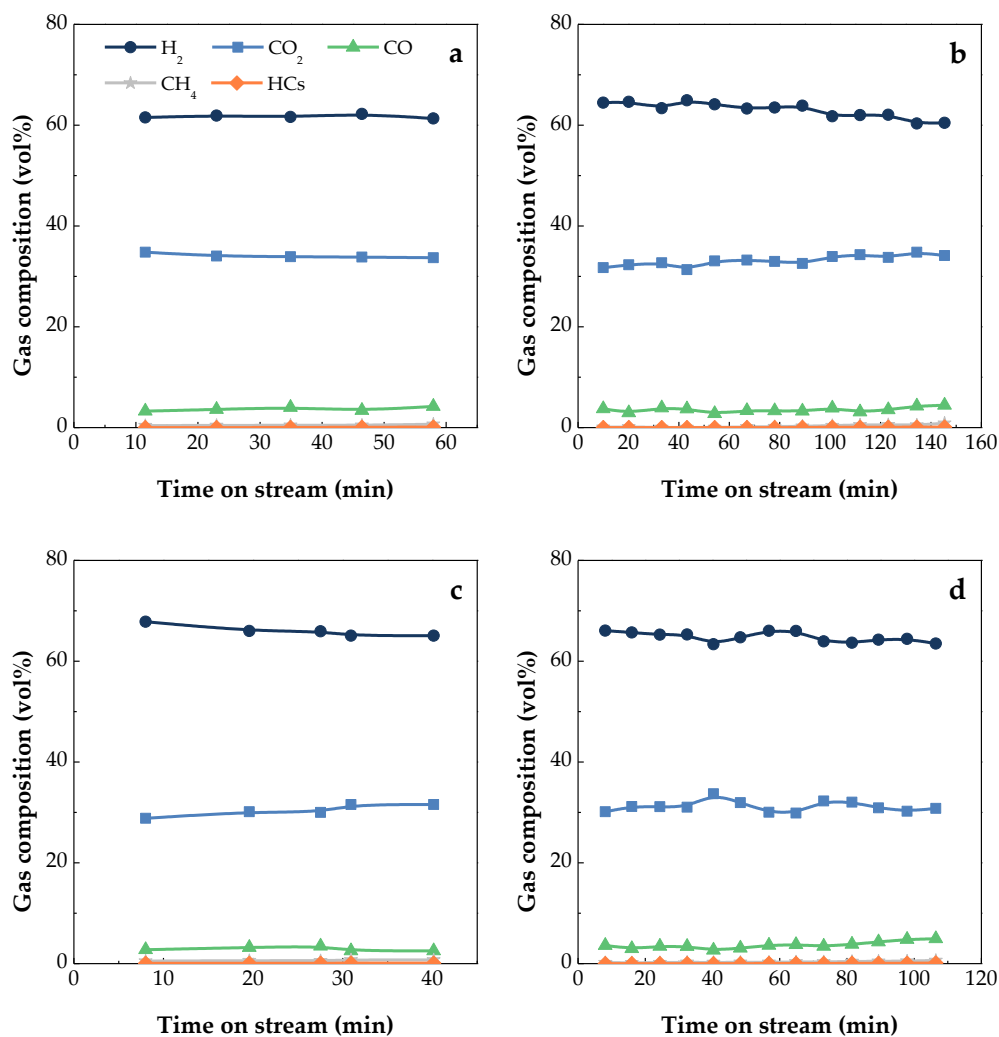


Figure 3.6. Evolution of gaseous products concentration with time on stream for different space time values: a) fixed bed, $10 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$, b) fixed bed, $20 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$, c) fluidized bed, $10 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$ and d) fluidized bed $20 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$.

3.3. COKE DEPOSITION

The steam reforming of oxygenates is affected by fast catalyst deactivation, with coke formation and metal sintering being the main causes (Bartholomew, 2001; Argyle and Bartholomew, 2015). Metal sintering is a physical process of metal crystallite migration and coalescence, which is mainly controlled by temperature. This process causes a reduction in the available active metal surface, and therefore a loss of catalytic activity (Argyle and Bartholomew, 2015). However, the low reforming temperature used in this study (600 °C) is only slightly higher than Ni Tamman temperature (590 °C), and avoids major Ni sintering, as reported in a previous detailed analysis of the deactivation involving these catalysts (Ochoa et al., 2018a). Accordingly, the main cause of catalyst deactivation in this process is coke deposition. This section deals with the influence the reforming reactor design has on the coke deposited over the Ni/Al₂O₃ commercial catalyst during the steam reforming of biomass pyrolysis volatiles.

Coke deposition in oxygenates steam reforming has been studied widely in the literature. Some authors have identified different fractions corresponding to coke deposited on metal particles, on metal-support interfaces and on supports (Góralski et al., 2002; Medrano et al., 2011; 2013b; Remiro et al., 2013c). Besides, Aramburu (2016) found that catalyst deactivation during the steam reforming of raw bio-oil, rather than being directly related to the amount of coke deposited, is associated to its nature and position. Thus, higher deactivation is attained when a higher amount of encapsulating coke is deposited, whose formation is related to the concentration of bio-oil oxygenates in the reaction medium. The coke formation and its content have been determined by temperature programmed oxidation (TPO), as it has been described in Section 2.5.2. The amount of coke deposited in each reforming configuration is shown in Table 3.3. It is to note that the catalysts analyzed in this section have been used for different times on stream due to their dissimilar deactivation rates in the runs with different space times in both reactor designs. Thus, the duration of the runs and the amount of biomass fed depends on the deactivation rate, as all runs were stopped when a similar final conversion value was reached (50-60 %). Therefore, the information of coke amount is completed with the values of the average coke deposition rate per catalyst unit in Table 3.3, whose values have been obtained from the TPO profiles shown in Figure 3.7, and has been assessed by considering the different times on stream for each reactor configurations and space times (Figure 3.4).

Table 3.3. Values of coke content on the deactivated catalyst (C_c) and the average coke deposition rate (rc).

Space time ($\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$)	Time on stream (a/b) (min)	Biomass feed (a/b) (g)	C_c (a/b) (wt%)	rc (a/b) ($\text{mg}_{\text{coke}} \text{g}^{-1} \text{g}_{\text{biomass}}^{-1}$)
2.5	32	24	3.6	1.50
10	58/40	43/30	4.4/5.5	1.01/1.83
20	145/106	109/80	5.9/9.9	0.59/1.25

^a Fixed bed reactor and ^b fluidized bed reactor.

As observed, operation in the fluidized bed reactor caused a higher coke deposition rate in relation to that obtained in the fixed bed one. These results are consistent with the evolution of conversion with time on stream observed for the fixed and fluidized bed reactors (Figure 3.4); that is, coke deposition rate is higher in the fluidized bed due to the higher deactivation rate. In the bio-oil steam reforming study carried out by Lan et al. (2010), it was observed a higher coke deposition rate in the fixed bed reactor than in fluidized bed. Nevertheless, this result may be conditioned by the higher S/C ratios it is used in the fluidized bed operation. In fact, an increase in steam partial pressure not only promotes in situ coke gasification, but also reduces reactant partial pressure, and therefore coking reactions, with the subsequent reduction of coke content (Garcia et al., 2000; Wang et al., 2007; Li et al., 2009; Fu et al., 2014; Arregi et al., 2018a).

Moreover, Table 3.3 also shows that an increase in space time caused a remarkable reduction in the coke deposition rate. This fact is related to the higher conversion obtained with high space times, which reduces the concentration of coke promoters, especially phenols, and minimizes their deposition. A similar effect of space time on coke deposition has been reported in the literature on the steam reforming of bio-oil and biomass fast pyrolysis volatiles (Arregi et al., 2018a; Valle et al., 2018).

As aforementioned, catalyst deactivation is not only conditioned by the amount of the coke deposited but also by its nature and location. TPO curves provide information on the nature and location of the coke deposited in the spent catalysts, and therefore contributes to understanding the deactivation mechanism. Figure 3.7a and Figure 3.7b show the TPO curves of the cokes obtained at different space time values in fixed and fluidized bed reactors, respectively.

It is widely recognized that the temperature of coke combustion is closely related to two fundamental aspects that define it, namely the nature of the coke and its location on the catalyst. In this type of metallic catalysts deactivated in the steam reforming of oxygenates, a lower combustion temperature of the coke deposited is associated with a more hydrogenated and/or oxygenated nature and/or a higher proximity of coke to metallic sites, as they catalyze coke combustion. Conversely, higher coke combustion temperatures correspond to a less hydrogenated and/or oxygenated nature, a higher aromaticity and/or a further location from metallic sites (Vicente et al., 2014a; 2014c; Montero et al., 2015; Ochoa et al., 2017b). According to the literature, a closer proximity of coke to metallic sites is usually observed in the form of encapsulating coke, whereas filamentous coke is located away from the metallic sites (Ochoa et al., 2020).

These curves clearly reveal the presence of two main coke species, whose characteristics have been described in the literature on the reforming of oxygenates (Bimbela et al., 2012; Nogueira et al., 2014; Arregi et al., 2018a; Valle et al., 2018), and are as follow: i) Coke I: This coke is located close to Ni metallic sites, which not only promote its combustion at low temperatures (< 450 °C), but also its in situ gasification throughout the reforming process. This coke encapsulates Ni sites and is mainly of amorphous nature; ii) Coke II: This coke is located on the support, but not covering the Ni sites. Accordingly, its combustion is not activated by the metal and takes place at higher temperatures (450 to 600 °C). This coke is more condensed and structured as time on stream is longer.

In spite of the similar nature of the cokes deposited on the catalysts in fixed and fluidized bed reactors, differences are observed concerning the amount of each type of coke, depending on the reactor configuration and space time used. Figure 3.8 shows the results obtained from the deconvolution in Gaussian peaks of the TPO profiles in Figure 3.7.

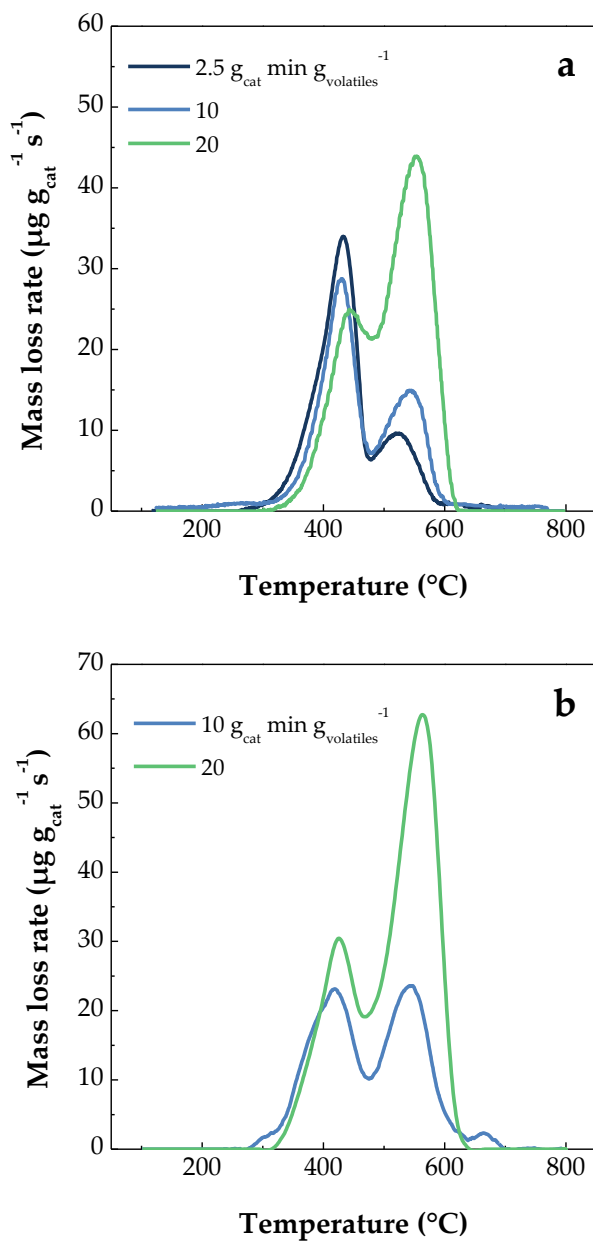


Figure 3.7. TPO profiles of the deactivated catalysts obtained in: a) fixed bed and b) fluidized bed reactors.

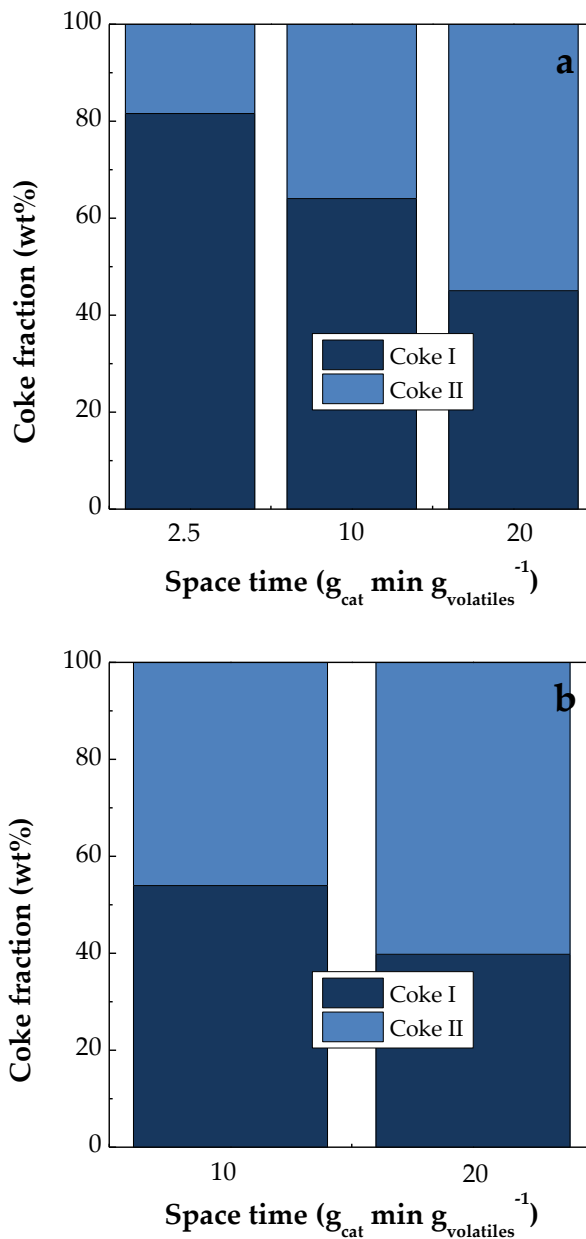


Figure 3.8. Coke mass fractions obtained by deconvolution in Gaussian peaks of the TPO profiles: a) fixed bed and b) fluidized bed reactors.

It can be seen (Figures 3.7 and 3.8) that an increase in space time leads to the formation of a more structured coke (Coke II), which is mainly formed by the evolution of Coke I as time of stream increases. Moreover, higher amount of Coke II is observed in the samples taken from the fluidized bed reactor. This result evidence that the formation of the two types of coke occurs sequentially, i.e., once the metal sites have been blocked by Coke I, the higher concentration of oxygenates in the reaction environment in the fluidized reactor leads to the subsequent formation of Coke II.

Regarding the combustion temperature of these two types of coke, it is noted that as space time was increased, the peaks shifted to higher temperatures, in both fixed and fluidized beds. This fact is also due to the increase in time on stream, which favored the evolution of coke towards more ordered and stable structures, whose combustion temperatures are higher (Arregi et al., 2018a). Moreover, although the coke is preferably deposited close to the metallic sites for short times on stream, it becomes more condensed and structured as the reaction evolves, and deposits are located at further positions from the sites on the catalyst surface, and therefore lead to the mentioned displacement of the peaks in the TPO profile.

Figure 3.9 and Figure 3.10 show the images of scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) of the catalysts deactivated in both reactor configurations, respectively. These results complement the ones obtained in the TPO analysis and allow analyzing the morphology of the deposited coke.

Figure 3.9 reveals that the nature of the coke deposited on the catalyst in both reactors is amorphous and disordered. In addition, Figure 3.10 shows that all Ni⁰ particles are coated with amorphous coke in both samples (dark areas are the ones corresponding to Ni⁰ particles and coke). Although filamentous coke could be formed in the reforming of oxygenated compounds (Vicente et al., 2014c; Papageridis et al., 2016) and especially in the reforming of hydrocarbons (Barbarias et al., 2016b; 2016c; Ochoa et al., 2017b), the SEM and TEM images reveal that the coke deposited in the catalysts does not show any specific morphology and the formation of filamentous coke is hindered in the reaction medium. In fact, the lack of filamentous coke could be related to the low concentration of potential filamentous coke precursors (CO, CH₄ and C₂-C₄ hydrocarbons) in the reaction environment (Figure 3.9 and Figure 3.10). Previously, Arregi et al. (2018a) and Santamaria et al. (2019a) also observed a lack of filamentous coke in the steam reforming of biomass pyrolysis volatiles using a fluidized bed reactor, which was attributed to the low extent of Boudouard and light hydrocarbons decomposition reactions.

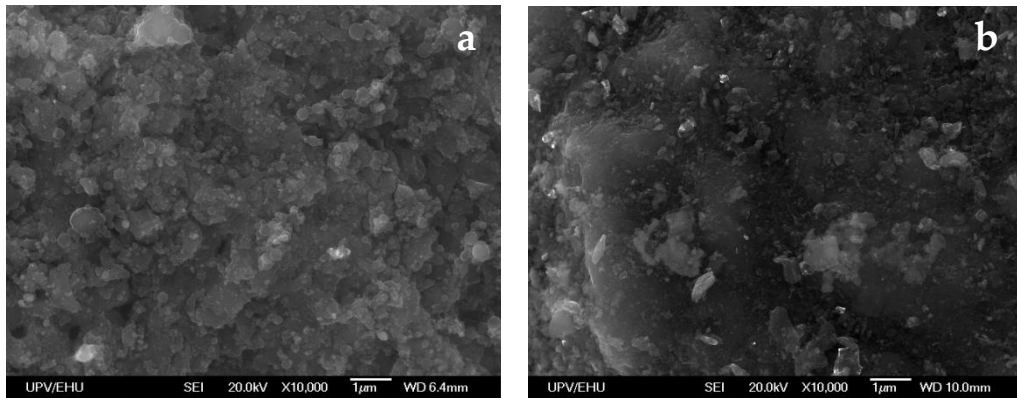


Figure 3.9. SEM images of deactivated catalyst in different reactor configurations: a) fixed bed and b) fluidized bed. Space time $20 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$.

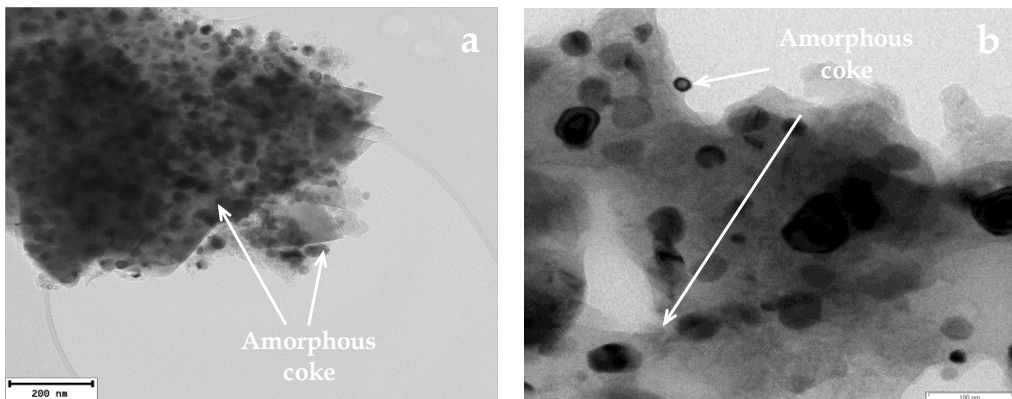


Figure 3.10. TEM images of the catalyst deactivated for different reactor configurations: a) fixed bed and b) fluidized bed. Space time $20 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$.

3.4. DISCUSSION

As stated in the previous sections, the fixed bed reactor showed a higher capacity for the in-line transformation of biomass pyrolysis volatiles into a hydrogen rich gas. Thus, for the different space times analyzed, the fixed bed reactor was able to reach higher conversion values. In addition, it also showed a lower coke deposition, and consequently a lower deactivation rate.

However, these differences were minimized as the space time of the catalyst was higher (Figure 3.2). Thus, when the results obtained at $20 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$ are analyzed, the initial conversion and the hydrogen yield and production are almost identical. Comparing the catalyst activity decay over the reforming reaction time, Figure 3.4, the highest space time studied is able to keep full conversion for almost 90 min on stream in the fixed bed reactor, whereas a conversion of 99 % may only be maintained for 50 min in the fluidized bed. Nevertheless, there is low deactivation rate at the beginning of the reaction in the fluidized bed, and high conversions ($> 95 \%$) are therefore obtained in the first 75 min. Conversion drastically falls when either catalyst deactivation is significant in the fluidized bed or the deactivation front has reached the outlet of the reactor in the fixed bed. The complex composition of the biomass pyrolysis volatiles leads to rapid deactivation in both configurations, making necessary to regenerate or replace the catalyst every few minutes. Accordingly, the development of regeneration strategies plays a key role in the selection of the full-scale reactor design for operating in the pyrolysis-reforming process.

Therefore, given that differences in conversion and deactivation between the fixed and fluidized bed reactors are attenuated at high space time values, additional factors should be considered for the selection of the reforming reactor. Thus, fluidized beds have certain practical advantages over fixed beds from a scale up perspective. Accordingly, the intrinsic characteristics of biomass pyrolysis volatiles should be carefully considered. Thus, steam reforming is a highly endothermic process, and high heat flow rates are therefore required to ensure operation under isothermal conditions (Ayalur Chattanathan et al., 2012; Guan et al., 2016; Chen et al., 2017b; Arregi et al., 2018c). In this respect, the fluidized bed reactors allows transferring higher heat rates and controlling better operating conditions due to the solid phase mixing regime. In fact, full-scale fixed beds hinder a good control of process temperature due to the uneven distribution of the reaction zone (and therefore heat demand) and radial heat transfer limitations. In these reactors, scaling up requires configurations based on parallel-bed small diameter

multitubular reactors. This arrangement has a more complex design and higher capital and operating costs than the fluidized bed reactor.

In the same line, oxidative steam reforming by injecting oxygen in the reforming reactor has been proposed to face process endothermicity (Cai et al., 2008; Nahar and Dupont, 2013). This strategy can also contribute to attenuating catalysts deactivation rate, given that coke combustion is also promoted. In this case, the solid circulation regime and gas-solid contact in fluidized beds may avoid the formation of high oxygen partial pressure regions in the reactor, hot spots and temperature control issues. This point is critical to ensure catalyst stability and prevent sintering or oxidation of the catalyst metallic phase.

Moreover, the development of the pyrolysis and in-line reforming process is greatly conditioned by the fast deactivation rate of the catalyst (Arregi et al., 2018c; Lopez et al., 2018; Pandey et al., 2019). Although the fixed bed showed in this respect a slightly better performance, especially when operating with low space times, the deactivation rate was rather high (differences are less significant when operating with high space times). This fact makes necessary the development of advanced regeneration strategies for the full-scale operation. Once again, fluidized bed reactors provide greater versatility, as catalyst circulation strategies between reaction and regeneration units can be implemented. It should be also taken into account that severe coke deposition may occur under certain conditions, as when operating with low steam/biomass ratios (Arregi et al., 2018a; Barbarias et al., 2018b; Valle et al., 2018) or handling feedstocks with high coke formation tendency, such as waste plastics (Erkiaga et al., 2015). This severe coke formation causes major operational problems in the fixed bed regime, such as bed plugging (Li et al., 2009; Medrano et al., 2011; Zhang et al., 2011a; Erkiaga et al., 2015).

Obviously, certain essential aspects should be considered pertaining fluidized bed reactors, for example higher design complexity and investment or the problems associated with catalysts attrition. However, the features involving the reforming of pyrolysis volatiles, such as energy requirements and fast reactivation rates, make the fluidized bed a suitable alternative for full-scale operation.

4

**Effect of pyrolysis
temperature on the steam
reforming of biomass
pyrolysis volatiles**

In order to progress towards the scaling up of the process, this chapter focuses on studying the influence of pyrolysis temperature on the composition of the produced volatile stream and its impact on hydrogen production and catalyst stability in the subsequent reforming step. The scheme of the process is displayed in Figure 4.1. Therefore, Section 4.1.1 studies the effect of pyrolysis temperature in the 500-800 °C range on product yields when steam is introduced as fluidizing agent in a conical spouted bed reactor. Then, Section 4.1.2 deals with the volatile fraction and their properties in order to assess their suitability for the subsequent in-line reforming. It is to highlight that the knowledge of the volatile stream composition has allowed determining the main bio-oil compounds responsible for the deactivation of the reforming catalyst. In addition, the char fraction has also been characterized in Section 4.1.3, as it may have numerous applications, which contribute to improving process profitability. Besides, Section 4.2 studies the effect of pyrolysis temperature on the reforming catalyst's performance. The coke deposited over Ni/Al₂O₃ commercial reforming catalyst is analyzed in Section 4.3, in order to identify the main coke precursors and progress in the knowledge of the coke deposition mechanism. Finally, Section 4.4 addresses a general discussion of the process studied.

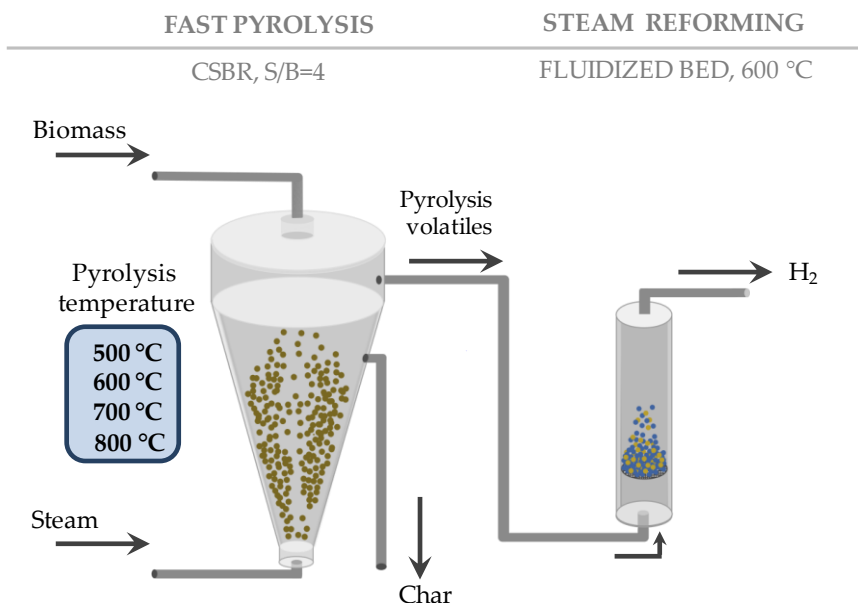


Figure 4.1. Scheme of the biomass fast pyrolysis and in-line steam reforming in a fluidized bed reactor.

4.1. EFFECT OF TEMPERATURE ON BIOMASS FAST PYROLYSIS

In the two step pyrolysis and in-line steam reforming strategy developed by the CPWV research group of the UPV/EHU, the steam required for the reforming process is introduced in the pyrolysis reactor as fluidizing agent. As aforementioned, previous studies carried out at 500 °C (temperature at which bio-oil yield is maximized) revealed that steam did not cause any significant change on the yields and properties of the volatiles derived from biomass pyrolysis (the observed differences compared to N₂ atmosphere were within the experimental error) (Arregi et al., 2016). Besides, the inert nature of steam at 500 °C has been corroborated in Section 3.1. However, if temperature is increased steam will take part in the pyrolysis reactions changing the reaction mechanism, product yields and properties, becoming at temperature above 800 °C a gasification process (Erkiaga et al., 2014; Cortazar et al., 2018a).

Pyrolysis under steam atmosphere has been scarcely studied in the literature, with most of the studies being conducted in fixed bed reactors, at 550 °C (Özbay et al., 2001; Önal et al., 2011), 600 °C (Önal et al., 2017) and in the 400-700 °C range (Pütün et al., 2006), apart from one study in a fluidized bed reactor in the 400-500 °C range (Kantarelis et al., 2013), as well as few ones dealing with catalytic steam pyrolysis (Ateş et al., 2005; Garcia et al., 2008; Pütün et al., 2008; Kantarelis et al., 2014a; 2014b). These studies revealed that steam has a positive impact on the yield of bio-oil as secondary cracking reactions are reduced, as well as bio-oil composition is improved by decreasing the content of acids and increasing the aliphatics' one, the H/C ratio and the heating value of bio-oils.

Thus, this section studies the effect pyrolysis temperature in the 500-800 °C range has on product fraction yields (Section 4.1.1), volatile stream composition (Section 4.1.2) and char properties (Section 4.1.3) when steam is introduced as fluidizing agent in a conical spouted bed reactor (CSBR). Therefore, the results provided in this section are of uttermost significance for contributing to the knowledge on biomass steam pyrolysis and entail an important progress in the biomass pyrolysis-reforming process proposed in this study, in which volatile stream modification could attenuate catalyst deactivation by coke deposition.

4.1.1. Product fraction yields

The pyrolysis products have been grouped into gas, bio-oil and char fractions and their yields are displayed in Figure 4.2. Although the term bio-oil is used for the whole range of temperatures studied, it should be noted that the liquid product obtained at high temperatures, especially at 800 °C, has a nature and composition similar to the tar obtained in biomass gasification (Shen and Yoshikawa, 2013; Zhou et al., 2018).

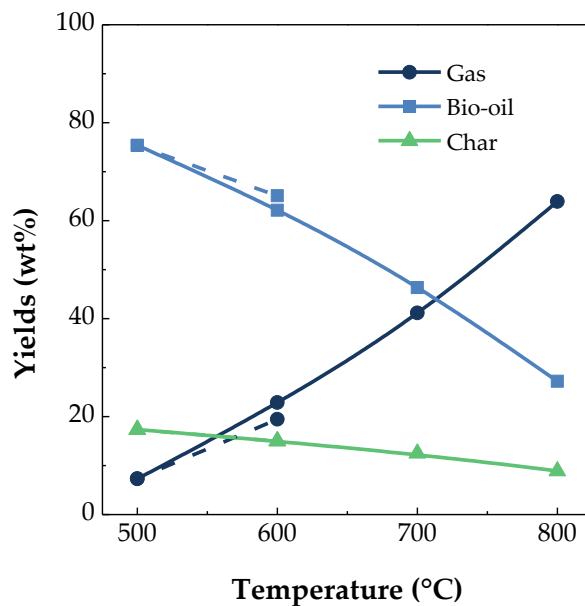


Figure 4.2. Product yields obtained in pinewood pyrolysis using steam as fluidizing agent in the 500-800 °C range. (Dash lines correspond to the results obtained in a previous study using N₂ as fluidizing agent (Amutio et al., 2012b)).

It is observed that gas is the main fraction at 800 °C, whose yield considerably increases from 7.3 wt% at 500 °C to 63.9 wt% at 800 °C. Nevertheless, bio-oil is the predominant fraction at 500, 600 and 700 °C, but its yield is significantly reduced when temperature is increased (from 75.4 wt% at 500 °C to 27.2 wt% at 800 °C), due to the secondary bio-oil cracking reactions that promote gas formation (Akhtar and Saidina Amin, 2012; Kan et al., 2016). An increase in temperature led to a reduction in the char yield, from 17.3 wt% at 500 °C to 8.9 wt% at 800 °C. Below 700 °C, an increase in temperature promotes the devolatilization of biomass

components, with temperatures higher than 600 °C being required to ensure lignin degradation (Haykiri-Acma et al., 2010). Moreover, at high temperatures the presence of steam in the reaction environment promotes char conversion by heterogeneous steam gasification (Di Blasi, 2009; González-Vázquez et al., 2018). The aforementioned results are consistent with the ones reported in literature for lignocellulosic biomass pyrolysis in an inert environment, i.e., the maximum liquid yield is obtained at temperatures in the 450-550 °C range (Akhtar and Saidina Amin, 2012; Kan et al., 2016; Ahmed et al., 2020).

Regarding the pyrolysis studies conducted under steam atmosphere, Pütün et al. (2006) investigated the effect of temperature on the steam pyrolysis of cottonseed cake in a fixed bed reactor in the 400-700 °C range and observed a maximum organic liquid yield of 31.7 wt% at 550 °C, with a significant reduction at 700 °C. Kantarelis et al. (2013) conducted the steam pyrolysis of pine and spruce wood mixture in a bubbling fluidized bed reactor at 400, 450 and 500 °C. Given the low temperatures used, an increase in this operating parameter had a positive impact on the bio-oil yield, obtaining a maximum yield of 41.6 wt%. The higher liquid yields obtained in the current study using a conical spouted bed reactor in comparison with other technologies have been also reported in previous biomass pyrolysis studies (Amutio et al., 2012b; 2015; Fernandez-Akarregi et al., 2013; Alvarez et al., 2014a; 2018; Makibar et al., 2015; Azizi et al., 2020). The characteristic cyclic movement of the solid confers high heat and mass transfer rates and low gas residence times upon this reactor (Makibar et al., 2011), which hinder secondary cracking reactions.

Analyzing the results obtained at the highest temperature range, in which the gas is the predominant fraction, the specific gas productions obtained have been 0.38 and 0.67 m³ kg⁻¹ at 700 °C and 800 °C respectively, with a bio-oil (or tar) contents of 785 and 264 g Nm⁻³. The results obtained in the current study are consistent with the gas production of 0.73 m³ kg⁻¹ and tar content of 364 g Nm⁻³ reported in a previous gasification study in a CSBR at 800 °C using an S/B ratio of 1 (Erkiaga et al., 2014). In fact, an increase in S/B favors gas production, and therefore reduces tar formation due to its reforming (Göransson et al., 2011; Valderrama Rios et al., 2018). The low specific gas production and high tar contents at 700 °C are evidence of a low reactivity and so low extent of tar steam reforming reactions at this temperature, probably due to the short gas residence time in the CSBR, and therefore low rates of the mentioned reactions at this temperature. The studies carried out in the literature at gasification temperatures between 700 and 800 °C also reveal a remarkable improvement in the gasification performance with temperature, as gas production is 1.2-2 times higher (Rapagnà et al., 2000; Xiao et

al., 2017; Zhang and Pang, 2017) and tar contents 0.75-10 times lower when temperature is increased from the lowest to the highest value in this range (Rapagnà et al., 2000; Fremaux et al., 2015; Zhang and Pang, 2017). However, the tar contents obtained in the current study are high compared to the ones obtained with other gasification technologies in the literature (Valderrama Rios et al., 2018), which is explained by the low residence time of the gas in the CSBR. It should be noted that the tar content in the CSBR was considerably reduced in later studies performed in an improved version of this reactor (Cortazar et al., 2018b), in which suitable primary catalysts were used (Cortazar et al., 2019).

As shown in Figure 4.2, a comparison of the results obtained in the current study (using steam as fluidizing agent) with the ones previously obtained (using nitrogen) shows that the differences observed at 500 °C are not significant when the same biomass and reactor are used under nitrogen and steam atmospheres at 500 and 600 °C (higher temperatures were not analyzed in that case because the aim was to maximize bio-oil yield) (Amutio et al., 2012b). Similarly, the small differences observed at 600 °C in the yields of both the gas (a slight increase from 19.5 wt% with N₂ to 22.9 wt% with steam) and the bio-oil yield (65.1 wt% with N₂ and 62.1 wt% with steam), reveal that steam does not play a significant role on the pyrolysis process at this temperature. In fact, steam reforming reactions are highly endothermic and high temperatures are required for their promotion (Ren et al., 2019).

In the studies carried out in the literature in fixed bed reactors by pyrolyzing cottonseed cake (Pütün et al., 2006), potato skin (Önal et al., 2011) and almond shell (Önal et al., 2017) with steam, a positive effect was observed on organic liquid yields at 550 and 600 °C, reporting values between 1.21 and 1.54 times higher than those obtained under nitrogen atmospheres. The authors of these studies concluded that steam is adsorbed on the char surface, inhibiting the adsorption of volatiles and preventing secondary cracking reactions. In addition, steam was also found to react with the products and reduce char formation. Regarding a study conducted in a fluidized bed reactor (Kantarelis et al., 2013), an increase in the organic liquid yield was observed when steam was in the feed at 500 °C, although the increase was lower than those reported for fixed bed reactors. The organic liquid yield increased from around 37 wt% when nitrogen was used to 41.6 wt% for an S/B value of 0.5, with a further increase of the steam/biomass ratio promoting gas formation. However, the differences in the yields obtained in the current study in the conical spouted bed reactor evidenced that steam has a rather low impact, which is explained by the aforementioned short residence time of gas.

4.1.2. Gas and bio-oil composition

In this section, the volatile stream composition obtained at each pyrolysis temperature is analyzed. It is to note that the volatile stream fed to the reforming reactor is made up of condensable products (bio-oil fraction) and non-condensable compounds (gas fraction), whose trends are analyzed separately in this chapter for a better understanding of the results obtained. Besides, due to the wide product distribution obtained, bio-oil products have been lumped according to the compounds nature. It is to highlight that more than 85 wt% of the bio-oil fraction is identified, which is shown in detail in Appendix A.

Gas fraction is composed of CO₂, CO, H₂, CH₄ and C₂-C₄ hydrocarbons, as shown in Figure 4.3. The yields of all gaseous compounds increase with temperature (Figure 4.3a), due to the promotion of secondary cracking reactions at high pyrolysis temperatures. CO₂ is the main gaseous compound at low temperatures, whereas the yield of CO prevails over 600 °C, which is explained by the predominance of decarbonylation reactions over those of decarboxylation at high temperatures (Uddin et al., 2014). Moreover, steam reforming reactions are enhanced under steam atmosphere (Parthasarathy and Narayanan, 2014) and the equilibrium of water shift reaction is hindered at high temperatures (Arregi et al., 2018c). The yield of C₁-C₄ hydrocarbons is also increased with temperature due to the enhancement of cracking reactions. H₂ yield is low at 500 and 600 °C, but is significant at higher temperatures, especially at 800 °C, as a result of the contribution of steam reforming reactions of biomass derived volatiles.

The analysis of the composition of the gaseous stream (Figure 4.3b) reveals a change in the trend of the volumetric composition of the gas between 700 °C and 800 °C. Thus, the concentration of CO increases steadily from 500 to 700 °C, but decreases at 800 °C. In a similar way, the reduction in CO₂ concentration and the increase in that of C₁-C₄ hydrocarbons levels off at 800 °C. These results confirm that the reaction pathway at 800 °C is controlled by gasification reactions. Thus, the steam gasification studies reported in the literature at high temperatures show a decreasing trend in the concentration of CO, methane and C₂-C₄ hydrocarbons and an increasing one in that of H₂, due to the extent of highly endothermic steam reforming reactions (Parthasarathy and Narayanan, 2014; Arregi et al., 2018c).

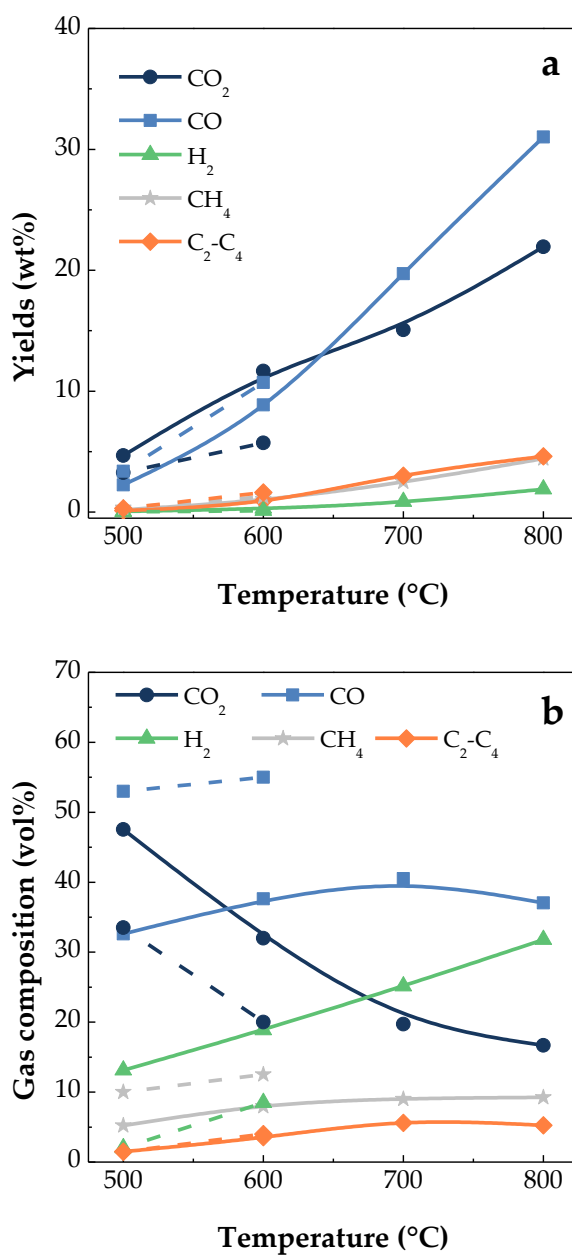


Figure 4.3. Influence of steam pyrolysis temperature on: a) yields (wt%) of the gaseous compounds, and b) volume concentration of the gas fraction. (Dash lines correspond to the results obtained in a previous study using N₂ as fluidizing agent (Amutio et al., 2012b)).

Similar results were obtained by Dascomb et al. (2013), who analyzed the steam gasification of wood pellets in a fluidized bed gasifier. They reported that the hydrogen concentration increased at all temperatures up to 850 °C, obtaining a maximum H₂ concentration of 51 vol% at the optimum operating conditions (T=853 °C, S/B=2.9, τ=4.5 s).

As shown in Figure 4.3, steam has an influence on the composition of the gaseous fraction obtained, as it allows increasing the contents of CO₂ and H₂ and decreasing those of CO and hydrocarbons (Göransson et al., 2011; Karmakar and Datta, 2011; Cortazar et al., 2018a) over those obtained in a previous study using nitrogen as fluidizing agent (Amutio et al., 2012b). This is evidence that steam reforming of gaseous hydrocarbons and the water gas shift reactions are promoted when water is in the feed due to the increase in the steam partial pressure in the reaction environment. In the study carried out by Kantarelis et al. (2013) in a fluidized bed reactor at 500 °C, a positive effect was observed when steam was in the feed (with a S/B of 0.67), as it led to an increase in H₂ and CO₂ yields and decrease in those of CO and light hydrocarbons.

As aforementioned, more than 100 compounds have been identified in the characterization of the bio-oil fraction (detailed in Appendix A), which have been grouped into chemical families. Table 4.1 shows the detailed composition of the liquid fraction obtained at different temperatures. Besides, the results obtained in a previous pyrolysis study using N₂ as fluidizing agent have also been included in order to facilitate their comparison (Amutio et al., 2012b). Moreover, Figure 4.4 shows the influence of pyrolysis temperature on the yields of the different bio-oil families (Figure 4.4a) and phenolic compounds (Figure 4.4b).

As observed in Table 4.1 and Figure 4.4a, phenols are the main bio-oil compounds in all the temperature range studied, except at 800 °C (hydrocarbons are the main fraction at this temperature). In turn, the phenolic group has been divided into three different groups: guaiacols (methoxyphenols), catechols (benzenediols), and alkyl-phenols. As regards alcohols, ketones and saccharides their concentrations and yields decrease at high pyrolysis temperatures. Light alcohols such as methanol or glycerol, are favored at low temperatures, whereas the heavier ones (polycyclic aromatic alcohols) are promoted at high temperatures. A similar trend is observed for furans. Concerning ketones, some of the compounds are only formed at low temperatures (such as acetone or hydroxyacetone), whereas others are mainly produced at intermediate ones.

Table 4.1. Composition of the liquid fraction obtained in the pinewood pyrolysis process using steam as fluidizing agent in 500-800 °C range (wt%).

Compounds	500 °C steam/N ₂ ^a	600 °C steam/N ₂ ^a	700 °C steam	800 °C steam
Acids	4.00/3.62	7.00/3.84	0.00	0.00
Aldehydes	3.29/2.56	9.18/6.59	16.67	0.94
Ketones	9.64/8.46	8.42/5.81	5.80	0.82
Alcohols	2.43/2.65	2.85/2.26	0.75	1.04
Polycyclic Aromatic Alcohols	0.27/0.00	0.00/0.00	1.10	2.27
Phenols	21.98/21.89	18.16/17.18	27.00	18.58
<i>Alkyl-phenols</i>	2.16/2.39	3.31/1.78	14.72	18.58
<i>Catechols</i>	10.99/9.50	13.95/12.60	12.28	0.00
<i>Guaiacols</i>	8.84/10.00	0.90/0.29	0.00	0.00
Furans	3.10/4.41	1.89/2.32	3.71	4.17
Saccharides	6.03/5.92	4.92/3.50	3.20	0.00
Hydrocarbons	0.00/0.00	0.76/0.00	2.14	32.20
<i>Non-aromatics</i>	0.00/0.00	0.76/0.00	0.81	0.00
<i>Light aromatics (BTX)</i>	0.00/0.00	0.00/0.00	0.74	3.57
<i>PAHs</i>	0.00/0.00	0.00/0.00	0.00	28.63
Others	0.09/0.08	0.00/0.37	1.04	0.07
Unidentified	16.52/16.74	16.50/16.38	3.75	4.73
Water	32.44/33.62	30.32/41.75	34.83	35.18

^a Results obtained in a previous pyrolysis study using N₂ as fluidizing agent (Amutio et al., 2012b).

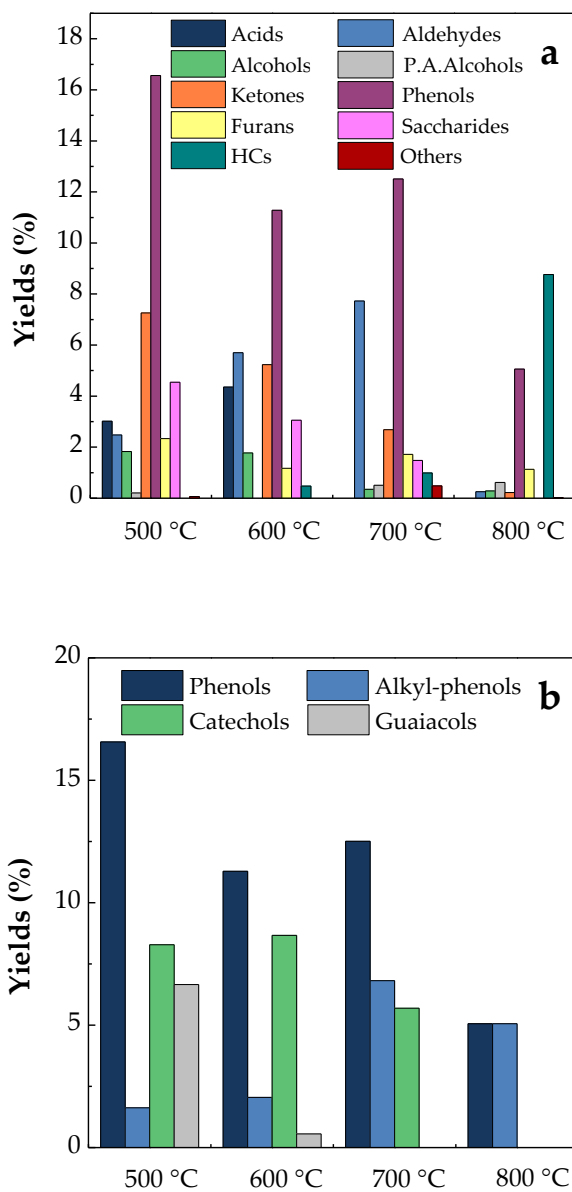


Figure 4.4. Influence of steam pyrolysis temperature on the yields of: a) the bio-oil fraction, and b) phenolic compounds.

The fraction of saccharides, mainly composed of levoglucosan, is reduced at high temperatures due to their low thermal stability (Shen et al., 2015a). Acids and aldehydes peak at intermediate temperatures, but following different trends. Thus, whereas acids peak at 600 °C to disappear at 700 and 800 °C, aldehydes reach their peak at 700 °C. These compounds are mainly produced from cellulose and hemicellulose pyrolysis through different formation pathways, whose significance depends on the interaction of cellulose and hemicellulose with the lignin and the ashes in the biomass, thus making difficult to predict and fully understand their final yields in the obtained bio-oil (Shen et al., 2015a; Wang et al., 2017; Zong et al., 2020). The rise on the acids' concentration when pyrolysis temperature is increased from 500 to 600 °C is explained by the preferential formation of acetic acid by deacetylation reactions (Kantarelis et al., 2013). As regards aldehydes, the significant increase in their concentration when temperature is raised from 500 to 700 °C is related to the formation of benzaldehyde-derived compounds. Thus, one of the possible mechanism involving the conversion of guaiacol compounds when temperature is increased is related to their transformation into 2-hydroxybenzaldehyde by homolysis of the O—H bonds (Valderrama Rios et al., 2018). At high temperatures, these compounds are destroyed and more stable compounds are produced, namely phenol and the hydrocarbon fraction. It should be noted that similar trends have been reported in the literature for the evolution of tar composition with temperature, i.e., from primary (made up of highly oxygenated and ramified compound) to tertiary (condensed non-ramified nor oxygenated aromatics) compounds, when steam or an inert gas have been used (Font Palma, 2013; Hernández et al., 2013; Santamaria et al., 2021b).

The only group whose concentration and overall yield is increased with temperatures is the one of hydrocarbons. Thus, it is insignificant at low temperatures, but the prevailing one at 800 °C, which is explained by the destruction of functional species, and therefore by avoiding the formation of oxygenated compounds (Akhtar and Saidina Amin, 2012). At 600 °C, the only hydrocarbons detected have been linear hydrocarbons, whereas at 700 °C, single-ring aromatics are also formed. However, at 800 °C the polyaromatic hydrocarbons (PAHs), particularly naphthalene and indene, are the main compounds in the organic liquid fraction.

As mentioned before, the phenolic fraction has been divided into three different groups, i.e., guaiacols, catechols and alkyl-phenols, whose individual yields at different steam pyrolysis temperatures are displayed in Figure 4.4b. As observed, catechols have been the main phenolic compounds detected in the 500-600 °C range, and alkyl-phenol concentration increases considerably from 500 to 700 °C

due to the formation of methyl-phenol compounds. However, the concentration of guaiacols is sharply reduced from 500 to 600 °C (from 6.66 to 0.56 wt%, respectively). Thus, guaiacols are transformed into the following compounds: i) catechol by demethylation reactions, where O—CH₃ bond of the methoxy group on the aromatic ring of the guaiacol is initially cleaved to produce an HO-contained phenoxy radical and methyl radical, ii) o-cresol and 2-hydroxybenzaldehyde by O—H bond homolysis, and iii) phenol and carbon monoxide by demethoxylation reactions (Shen et al., 2015a; Kawamoto, 2017).

Moreover, a reduction in the yield of phenolic compounds was observed at 800 °C due to the full transformation of guaiacol and catechol compounds. Nevertheless, the concentration of alkyl-phenols in the organic liquid fraction considerably increased (18.58 wt%, Table 4.1), with phenol being the main component. It is to note that the overall yield of phenolic compounds sharply reduces as temperature is increased (Figure 4.4a), as a result of their decomposition to more stable compounds (aromatics and gases) at high temperatures (Valderrama Rios et al., 2018). At the low temperature range (500-600 °C), this decrease is due to the drastic reduction in the yield of guaiacols as temperature is increased, as they are the primary products of softwood lignin decomposition, which are converted into catechols and phenols as temperature is increased above 450 °C (Kawamoto, 2017).

These results are consistent with the tar compositions reported in the literature for biomass steam gasification, as tar evolves to more stable compounds with temperature (Huber et al., 2006; Hernández et al., 2013; Valderrama Rios et al., 2018). Figure 4.5 shows the main chemical components of biomass tars obtained at different temperatures. In this regard, several researches have reviewed the change in the composition of organic liquid products derived from biomass pyrolysis and steam gasification with temperature (Milne et al., 1998; Huber et al., 2006; Valderrama Rios et al., 2018). Milne et al. (1998) reported that, at lower temperature, i.e., pyrolysis temperature below 500 °C, biomass compounds decompose to primary products made up of oxygenate and condensable organic compounds, such as acids, aldehydes, ketones, furans, alcohols, complex oxygenates, phenols, guaiacols, syringols and complex phenols. As temperature is being increased to 700 °C, the primary products start to be converted into secondary ones (composed of benzenes, phenols, catechols, naphthalenes, biphenyls, phenanthrenes, benzofurans and benzaldehydes) and therefore their concentration sharply increases at the same time as primary product concentration decreases. Finally, at high temperatures (over 800 °C), primary compounds are fully transformed into alkyl tertiary products (methyl derivatives of aromatics

such as methylacenaphthylene, methylnaphthalene, toluene or indene) and condensed tertiary products or large polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).

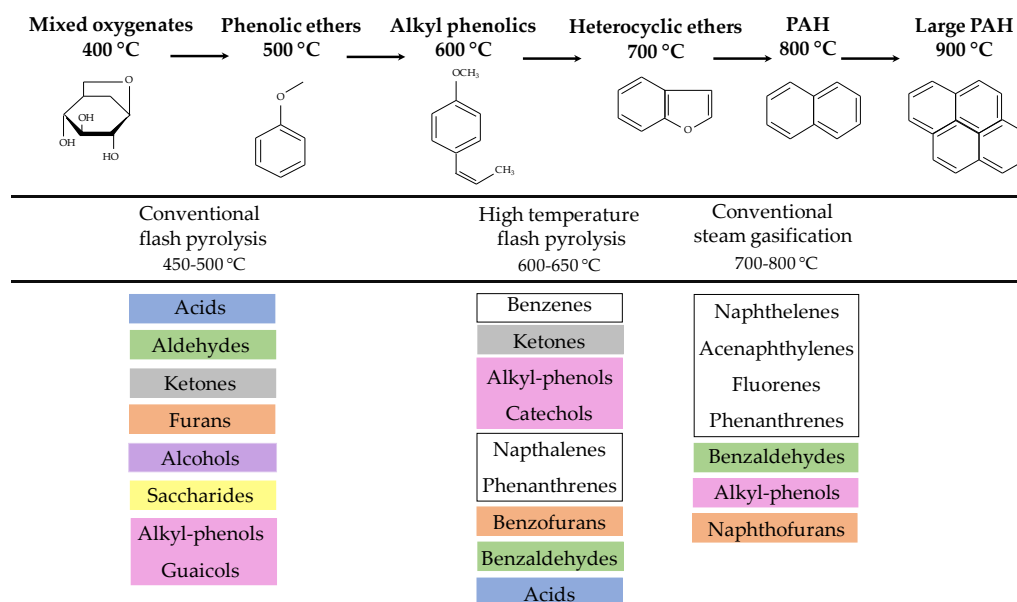


Figure 4.5. Chemical composition in biomass tars (Adapted from Huber et al. (2006)).

Moreover, the tar composition obtained in a previous study wherein steam gasification was conducted in a CSBR at 800 °C with an S/B ratio of 1 (Erkiaga et al., 2014) is consistent with the results obtained in this Thesis. Thus, in both cases, the primary products derived from biomass pyrolysis are almost fully transformed into secondary and tertiary ones. Furthermore, the concentration of heavy ketones (9H-Fluoren-9-one), polycyclic aromatic alcohols (1-Naphtalenol) and furans (2,3-dihydrobenzofuran) is also similar in both cases. The phenolic fraction (within the heterocyclic compound group in the previous study) is mostly composed of alkyl-phenols, and its concentration in the tar obtained in this Thesis is considerable higher. Finally, the hydrocarbon fraction is the predominant one in both cases, wherein similar concentrations are obtained for light aromatics (mainly composed of toluene) and light polyaromatic hydrocarbons (with naphthalene being the major compound). As previously mentioned, an increase in S/B ratio from 1 to 4 leads to a decrease on the overall tar yield, although the composition of this organic liquid fraction is not considerable affected.

Table 4.2 compares the ultimate analysis of the liquids obtained at the four pyrolysis temperatures studied. As expected the liquid produced at higher temperatures is less oxygenated and has higher carbon content due to the aforementioned loss of oxygenated compounds and promotion of hydrocarbons formation. This fact is particularly evident in the runs conducted at 800 °C, wherein the hydrocarbon formation prevails. Besides, the high oxygen content in the bio-oil obtained at lower range of temperatures (500 and 600 °C), is consequence of the high water content of the samples. Conversely, the water content in the organic liquid fraction decreases as temperatures is increased due to the higher amount of reacted water (mainly involved in steam reforming reactions), which contributes to the sharp reduction in the oxygen content of the organic liquid sample obtained at 800 °C.

Table 4.2. Ultimate analysis (wt%) of the organic liquid obtained in the steam pyrolysis of pinewood in the 500-800 °C temperature range.

	500 °C steam/N ₂ ^a	600 °C steam/N ₂ ^a	700 °C steam	800 °C steam
Ultimate analysis (wt%)				
Carbon	42.6/41.7	45.0/40.6	46.8	56.0
Hydrogen	8.3/8.2	8.3/8.9	8.6	8.1
Oxygen	49.1/50.1	46.6/50.5	44.6	35.9
H/C	2.36/2.34	2.22/2.61	2.20	1.73
O/C	0.86/0.90	0.78/0.94	0.71	0.48

^a Results obtained in a previous pyrolysis study using N₂ as fluidizing agent (Amutio et al., 2012b).

The results shown in Table 4.2 for the lower temperatures (500 and 600 °C) are consistent with those obtained in the previous pinewood pyrolysis study conducted with N₂ as fluidizing agent (Amutio et al., 2012b). Similarly, the elemental composition of the organic liquid obtained in this Thesis is also in the range of the typical values for lignocellulosic bio-oils reported in the literature (Chiamonti et al., 2007; Demirbas, 2007; Alvarez et al., 2018; Echresh Zadeh et al.,

2021) with carbon content in the range of 32-48 wt% and the oxygen content between 44 and 60 wt% (Chiaramonti et al., 2007).

4.1.3. Char fraction

The char obtained at different steam pyrolysis temperatures has been characterized, since its valorization may contribute to enhancing the economic feasibility of this process. Amongst the several char applications, those worth mentioning are related to its use as adsorbents (Huang et al., 2015b; Garg and Das, 2020), activated carbons (Alvarez et al., 2015c; Zhang et al., 2021), fertilizers (Ghodake et al., 2021; Patel et al., 2021) or catalyst support (Chen et al., 2020).

Accordingly, the ultimate and proximate analyse of the chars obtained are displayed in Table 4.3. As observed, the proximate analysis results show that fixed carbon increases as temperature is raised due to the increase in the release of volatile matter as temperature is raised. The ash yield in the 500-600 °C temperature range is rather low (1.7 and 2.8 wt% at 500 and 600 °C, respectively), which is due to the low amount of ash in the biomass raw material (0.5 wt%). Moreover, the slight increase in the ash yield at 600 °C is consequence of the higher volatile matter released by the enhancement of devolatilization and cracking reactions, with the ashes being retained within the carbonaceous matrix (Alvarez et al., 2018). Nevertheless, the ash yields obtained at 700 and 800 °C are significantly higher, 8.5 and 10.5 wt%, respectively. In fact, there is a significant extent of char steam gasification reactions at these temperatures, which promote the conversion of char to hydrogen rich gas.

These results are also reflected in the elemental analysis, as it observed in Table 4.3. Thus, the carbon content follows two different trends: firstly, as temperature is increased from 500 to 600 °C, carbon content increases from 83.72 to 89.98 wt%, respectively. Then, as temperature is further increased, carbon content decreases to 86.64 and 78.03 wt% at 700 and 800 °C respectively. The lower carbon content at 700 °C compared to the ones at the lower temperatures is due to the increase in the ash yield. Oxygen concentration also follows different trends, as it decreases from 11.54 to 3.56 wt% when temperature is increased from 500 to 700 °C, but increases to 9.54 wt% when the run is conducted at 800 °C. Thus, Zhang et al. (2011b) reported that in the steam gasification process, the O content on the char surface increased due to the H₂O dissociation into O or O-containing radicals, which may react with char to form various O-containing intermediates (complexes). The increase in O content at the initial stages of char gasification was also observed by

Alvarez et al. (2019), who analyzed the evolution of biomass char features during steam gasification in the 800-900 °C temperature range.

Table 4.3. Influence of pyrolysis temperature on char properties.

Properties	500 °C steam/N₂^a	600 °C steam/N₂^a	700 °C steam	800 °C steam
Ultimate analysis (wt%)				
Carbon	83.72/82.70	89.98/89.43	86.64	78.03
Hydrogen	2.94/2.94	1.41/1.40	1.21	1.89
Nitrogen	0.10/0.10	0.10/0.10	0.09	0.09
Oxygen	11.54/11.40	5.74/5.71	3.56	9.54
Proximate analysis (wt%)				
Volatile matter	23.8/23.5	20.7/14.1	12.5	7.4
Fixed carbon	74.5/73.6	76.5/82.5	79.0	82.2
Ash	1.7/2.9	2.8/3.4	8.5	10.5
H/C	0.42/0.42	0.19/0.19	0.17	0.29
O/C	0.10/0.10	0.05/0.05	0.03	0.09
HHV (MJ kg⁻¹)	30.63	31.26	29.98	27.77

^a Results obtained in a previous pyrolysis study using N₂ as fluidizing agent (Amutio et al., 2012b).

^b "HHV = 0.328C + 1.4306H - 0.0237N + 0.0929S - (1-A/100) · (40.11H/C) + 0.346; where C, H, S, O, N and A are the mass percentages on a dry basis of carbon, hydrogen, sulfur, oxygen, nitrogen and ash content of the fuels, respectively (Grabosky, M. and Bain, R., 1979).

These values also evidence that the use of steam as fluidizing agent has negligible influence on the properties of the chars obtained at low pyrolysis temperatures (500-600 °C), since similar trends have been reported in previous biomass pyrolysis studies conducted with N₂ as fluidizing agent (Amutio et al., 2012b; Alvarez et al., 2018). At 700 °C, the results show that, although steam may take part in gasification reactions, char gasification kinetic is rather low, and therefore the influence of pyrolysis temperature on the char properties is not of great significance. However, at 800 °C, despite the short duration of the runs (of around 10 min), steam has a considerable influence on char properties.

It is noteworthy that the calorific values of all the char samples are higher than those of other conventional solid fuels, such as lignite or coal, which make them suitable for their further valorization for energy production. Moreover, higher calorific values were observed for the char samples obtained at 500 and 600 °C using steam instead of N₂ as fluidizing agent (Amutio et al., 2012b). Pütün et al. (2005) also reported better char properties when they used steam in the pyrolysis of olive residues under different atmospheres.

The physical properties of the chars have been determined by N₂ adsorption, measuring the BET surface area and average pore diameter as shown in Figure 4.6. As observed, the char obtained at 500 °C is composed of mainly mesopores, with the BET surface area being rather low (16.2 m² g⁻¹). As temperature is increased, microporosity is enhanced, which leads to the improvement of the surface area from 72.9 m² g⁻¹ at 600 °C to 495.0 m² g⁻¹ at 800 °C (Figure 4.6a).

Alvarez et al. (2019) reported the formation of micropores at 800 °C in the steam gasification, which was attributed to the slow gasification kinetics at this temperature, as this allows a better diffusion of steam through the narrow pores. These results are of great relevance for the application of the solid product as active carbon. Thus, the high surface area obtained at 800 °C confers commercial value upon the solid product and improves the overall economy of the pyrolysis-reforming strategy.

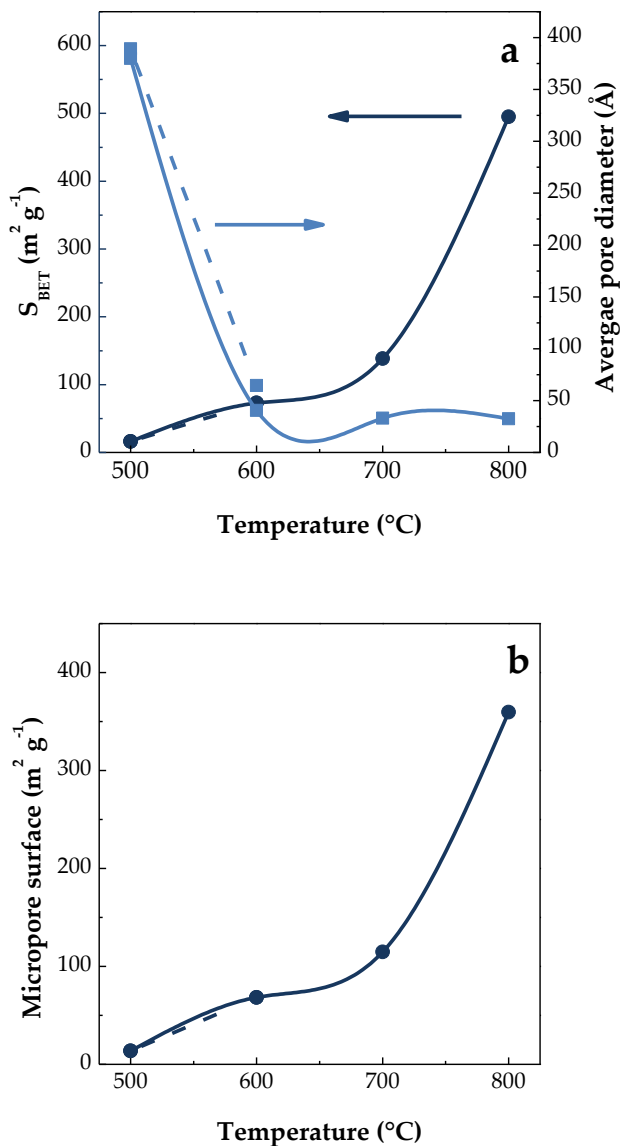


Figure 4.6. Influence of the pyrolysis temperature on the physical properties of char: a) BET surface area and average pore diameter, and b) micropore surface. (Dash lines correspond to the results obtained in a previous study using N_2 as fluidizing agent (Amutio et al., 2012b)).

Figure 4.7 shows the SEM images of the chars obtained in the 500-800 °C range. As observed, all char samples have amorphous and heterogeneous structure, with considerable differences between lengthwise and cross sectional cuts. In the cross section SEM images of the char samples obtained in the 500-700 °C range, development of longitudinal cells with a diameter of around 10 µm is evident. Moreover, well-defined grooves are also observed, which confer roughness upon the char samples. As temperature is increased, two main facts are revealed: i) deeper and better defined grooves due to more severe reaction conditions and, ii) the formation of smaller pores, which is consistent with the previous results of N₂ adsorption-desorption.

At 800 °C, the influence of steam on the char sample is also evident in the SEM images. Although well-formed cells are observed in the char (Figure 4.7g), fractures are also evident in the structure due to gasification reactions. It should be noted that full conversion of the char particles has not been attained, as the steam pyrolysis runs were performed for 10 min, and these images correspond therefore to the initial stages of char gasification reactions. In addition, Figure 4.7h reveals an incipient disintegration of the grooves, as well as a further development of microporosity in the char structure.

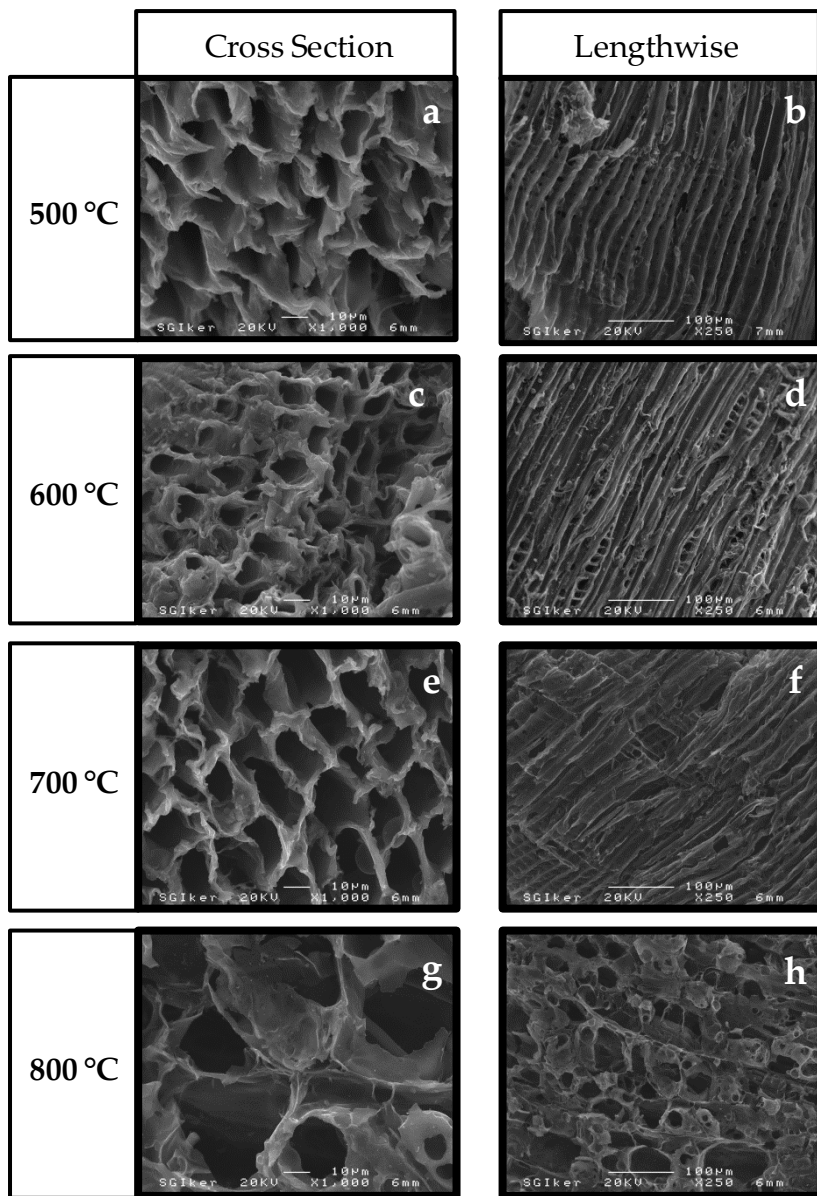


Figure 4.7. SEM images of chars obtained at 500 °C: a) cross section, b) lengthwise cut; at 600 °C: c) cross section, d) lengthwise cut; at 700 °C: e) cross section, f) lengthwise cut; and at 800 °C: g) cross section, h) lengthwise cut.

4.2. EFFECT OF PYROLYSIS TEMPERATURE ON THE ACTIVITY AND STABILITY OF THE REFORMING CATALYST

The composition of the condensable (liquid) product fraction plays a remarkable role in the performance of the reforming step. In fact, the bio-oil composition greatly influences the mechanisms of catalyst deactivation and coke deposition (Li et al., 2020a). The aforementioned results clearly reveal the impact of pyrolysis temperature on bio-oil yield and its composition. Thus, the composition of pyrolysis volatiles may be modified by changing pyrolysis conditions. Furthermore, conversion of bio-oil into gaseous products may be promoted by operating at high temperatures, which has a positive impact on the subsequent steam reforming step.

Once the influence of pyrolysis temperature on the composition of the volatile stream was ascertained, the impact of the latter on the reforming catalyst activity and stability was analyzed. Thus, Figure 4.8 shows the evolution of volatile conversion with time on stream, and Figure 4.9 and Figure 4.10 the yields and composition of the individual products.

Figure 4.8 shows that at zero time on stream conversion is almost full in the reforming of the biomass pyrolysis volatiles obtained at 500, 700 and 800 °C, as similar conversion values of 99.62, 99.16 and 99.81 %, respectively, are attained. However, when pyrolysis is carried out at 600 °C, a lower initial conversion is obtained (96.01 %). This poorer initial performance of the catalyst for the reforming of the volatiles obtained at 600 °C is related to the different composition of the volatile stream, especially to the higher yield of carboxylic acids and benzaldehydes contained in the fractions of acids and aldehydes, respectively (Table 4.1). In fact, the low reactivity of these compounds, mainly acetic acid, is well-known in the literature on the steam reforming of bio-oil (Bimbela et al., 2012; Remón et al., 2015; Cheng and Dupont, 2017), with carboxylic acids being more refractory as their aliphatic carbon chain is longer (Li et al., 2018a).

Regarding catalyst stability, significant differences were observed when biomass pyrolysis was performed at different temperatures, which is evidence of the high influence pyrolysis volatile composition has on the catalyst performance and its deactivation. Thus, the increase in pyrolysis temperature remarkably attenuates catalyst deactivation in the reforming step, achieving the best performance at 800 °C. It is to note that, under these conditions, the volatile stream is partially gasified in the first reactor, with the yield of gaseous products being rather high (63.92

wt%) and that of bio-oil relatively low (27.22 wt%). Furthermore, the composition of the bio-oil contributes to attenuating catalyst deactivation, since the concentration of oxygenated compounds decreases as temperature is increased, especially that of phenolic compounds (catechol and guaiacols), which are regarded as the main coke precursors by several authors (Trane-Restrup and Jensen, 2015; Valle et al., 2019a; Ochoa et al., 2020).

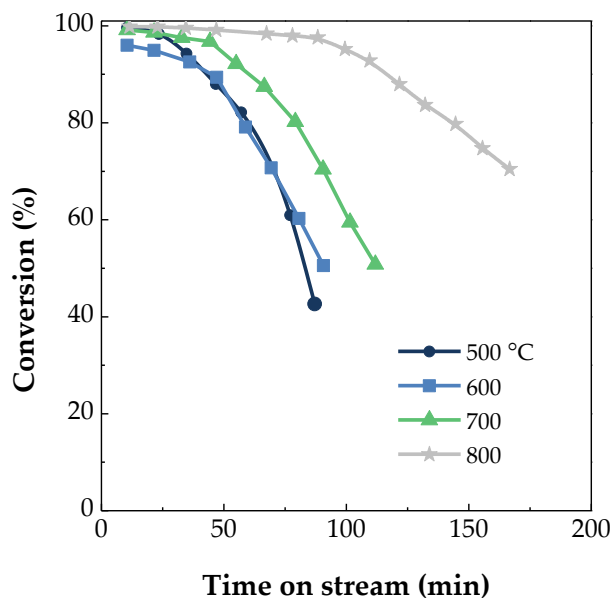


Figure 4.8. Effect of pyrolysis temperature on the evolution of oxygenates conversion with time on stream in the reforming of pyrolysis volatiles. Reforming conditions: 600 °C; S/B ratio, 4; space time of $15 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{volatiles}}^{-1}$.

Although the initial conversion was the lowest one when the biomass pyrolysis was performed at 600 °C, the deactivation rate was slightly lower than that observed in the reforming of the pyrolysis volatiles obtained at 500 °C, which decreased to 50.54 % after 91 min on stream. This trend is related to the higher bio-oil yield obtained in the biomass pyrolysis carried out at 500 °C, i.e., a higher concentration of oxygenated compounds in the reaction environment, which leads to a faster catalyst deactivation (Arregi et al., 2017). Ochoa et al. (2017b) studied the role of oxygenated compounds in the coke formation and composition, identifying methoxyphenols (guaicols) and levoglucosan (saccharides) as the main coke precursors. Therefore, the different catalyst deactivation rate observed in the reforming of the volatiles obtained at 500 °C and 600 °C may be also related to the

composition of the bio-oil obtained (Figure 4.4a). Thus, on the one hand, the distribution of phenolic compounds changes, with a decrease of especially guaiacol yield when temperature is raised (6.66 wt% at 500 °C and 0.56 wt% at 600 °C) and, on the other hand, a lower yield of saccharides is obtained as temperature is raised (4.54 wt% at 500 °C and 3.06 wt% at 600 °C), with that of levoglucosan being especially lower.

Regarding the reforming of biomass pyrolysis volatiles obtained at 700 °C, an intermediate trend is observed, i.e., the commercial Ni/Al₂O₃ catalyst showed almost full conversion for the first 32 min on stream, but sharply decreased to 50.78 % after 112 min on stream. This initial period of almost full conversion is longer than those observed at lower temperatures and must be related to the partial gasification attained in the first step, in which the yield of bio-oil was 46.32 wt% (Figure 4.2). However, the deactivation of the reforming catalyst is relatively fast, which is presumably due to the composition of the pyrolysis volatiles obtained at 700 °C. In fact, this deactivation trend is attributed to the high yield of aldehydes (7.72 wt%), mainly benzaldehydes, and phenolic fraction (12.51 wt%), especially catechols, which are well-known as coke precursor compounds (Gayubo et al., 2005; Remón et al., 2015).

The results in Figure 4.9 show the evolution of H₂, CO₂, CO, CH₄, C₂-C₄ hydrocarbons and non-converted bio-oil yields when different pyrolysis temperatures were used. As observed, the values obtained at zero time on stream are consistent with those shown in Figure 4.8, with the lowest yield of H₂ (85.9 %) and CO₂ (84.6 %) being attained in the reforming of the volatiles obtained at 600 °C. This is explained by the lower extension of reforming and WGS reactions due to the presence of more refractory compounds in the volatile stream, such as acetic acid (Remón et al., 2015; Cheng and Dupont, 2017). Besides, although similar initial conversion values are obtained when the pyrolysis is carried out at 500 °C, 700 °C and 800 °C (Figure 4.8), some differences are observed in the individual yields of the products, such as the decrease in the initial yields of H₂ and CO₂ from 92.0 % and 90.6 % to 87.7 % and 86.7 %, respectively, when pyrolysis temperature is increased from 500 °C to 800 °C. Figure 4.9 also shows that higher CH₄ yields are attained at zero time on stream as pyrolysis temperature is increased from 500 °C to 800 °C (from 1.3 % to 4.0 %), which is due to the higher CH₄ yield obtained in the pyrolysis step, i.e., higher CH₄ concentration in the volatile stream fed into the reforming reactor.

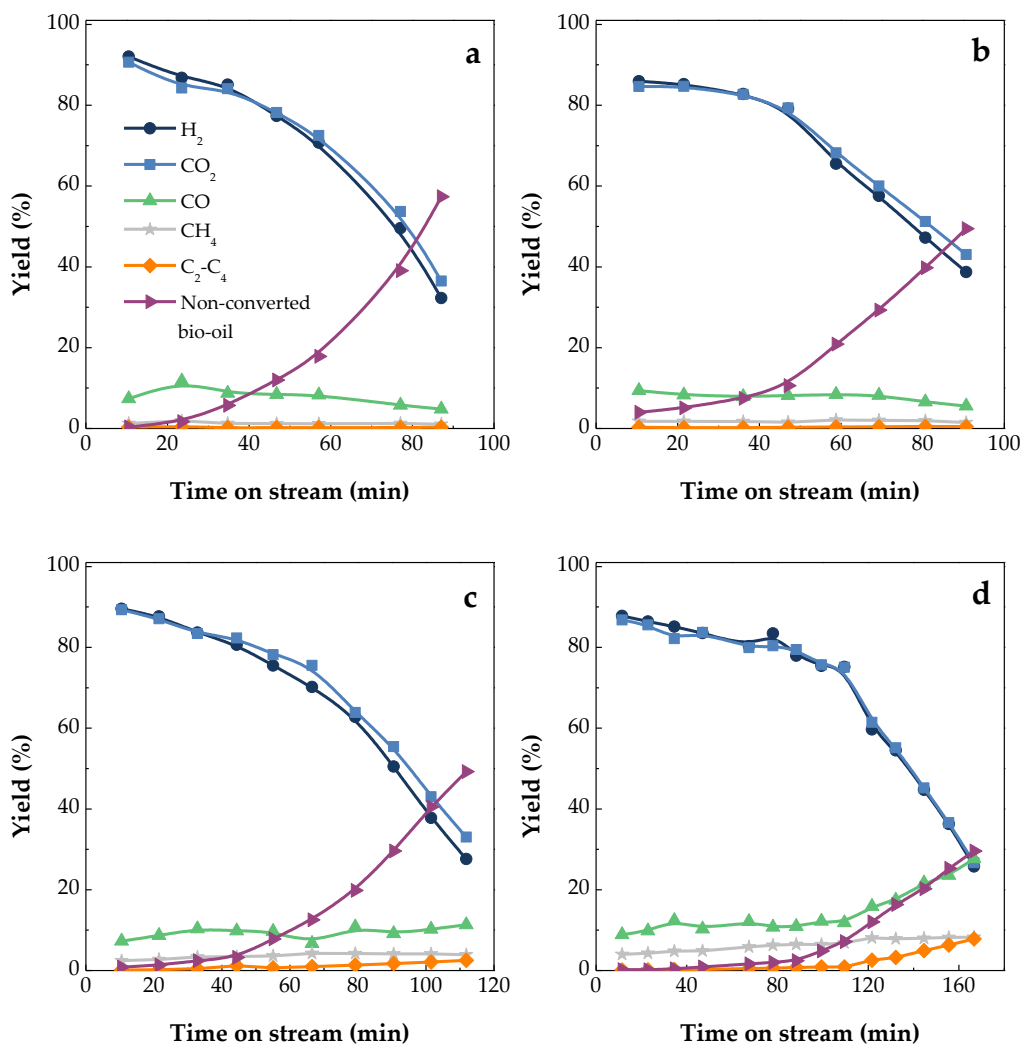


Figure 4.9. Effect of pyrolysis temperature on the evolution of the individual product yields with time on stream in the reforming step. Pyrolysis temperatures: a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C and d) 800 °C.

However, regarding H₂ and gas productions obtained at zero time on stream (Table 4.4), it can be observed that an increase in pyrolysis temperature has a positive effect on both values. It should be noted that these reaction indices include not only the reforming step, but also the previous pyrolysis step, and they are defined per kg of biomass fed into the pyrolysis-reforming unit. Therefore, as pyrolysis temperature is increased from 500 °C to 800 °C, H₂ production increases from 9.56 wt% to 12.95 wt%, and the gas production from 1.71 Nm³ kg⁻¹ to 2.23

$\text{Nm}^3 \text{ kg}^{-1}$. This fact may be related to the char gasification when pyrolysis temperature is increased (Figure 4.2), as the char yield decreases from 17.34 wt% at 500 °C to 8.86 wt% at 800 °C, and therefore a higher amount of carbon is reformed in the second step. Consequently, the efficiency and carbon conversion of the pyrolysis-reforming process is favored as pyrolysis temperature is increased due to the enhancement of char gasification. Besides, the H_2 and gas production values obtained are higher than the ones previously obtained in the biomass pyrolysis-reforming on modified catalysts (Santamaria et al., 2020a; 2020b), as well as in biomass gasification (Cortazar et al., 2021). Furthermore, the values attained are higher than those obtained by other authors in the literature (Arregi et al., 2018c; Islam, 2020; Santamaria et al., 2021a).

Table 4.4. H_2 and gas productions obtained on the reforming catalysts at different pyrolysis temperatures. Reforming conditions: 600 °C; S/B ratio, 4; space time of 15 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$.

	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
H_2 prod. (wt%)	9.56	9.93	10.78	12.95
Gas prod. ($\text{Nm}^3 \text{ kg}^{-1}$)	1.71	1.77	1.92	2.23

Regarding the evolution of H_2 and CO_2 yields with time on stream, it can be seen that they decrease as time on stream is increased at any pyrolysis temperature due to the lower extent of steam reforming and WGS reactions when the reforming catalyst is deactivated. The effect of pyrolysis temperature on the evolution of H_2 and CO_2 yields is consistent with that observed for the evolution of volatile stream conversion (Figure 4.8). Besides, Figure 4.9 reveals that the non-converted bio-oil yield increases as reaction proceeds and the deactivation rate is higher due to the higher bio-oil concentration in the reaction environment, which is evidence of the role played by the non-converted bio-oil compounds as coke precursors. It should be noted that this autocatalytic deactivation behaviour was previously described in the steam reforming of biomass pyrolysis volatiles (Arregi et al., 2018a; Santamaria et al., 2020a; 2020c).

It is noteworthy that the trend in the evolution of CO yield depends on the pyrolysis temperature. Furthermore, catalyst deactivation has no significant effect on the CO yield in the reforming of the volatiles obtained at 500 °C and 600 °C due to the balance between the attenuation of reforming and WGS reactions and the enhancement of cracking reactions. However, an increase in CO yield is observed

when biomass pyrolysis is carried out at 700 °C and especially at 800 °C, which is explained by the different pyrolysis volatile composition obtained, as CO concentration at the reactor inlet is higher at this temperature than at lower ones. Thereby, at zero time on stream, the catalyst shows activity for WGS reaction and so CO/CO₂ ratio decreases, whereas this ratio increases, attaining values close to the reactor inlet composition, when the catalyst is deactivated.

Moreover, the evolution of gaseous product concentrations with time on stream for biomass pyrolysis at different temperatures and in-line steam reforming is displayed in Figure 4.10. As observed, the effect of volatiles stream composition of biomass pyrolysis at low temperatures on the evolution of the gaseous products concentrations obtained in the reforming step is not as pronounced as in the case of product yields. Thus, almost all the gases produced come from the reforming reactions, and therefore slight differences are appreciated at 500 and 600 °C. Accordingly, H₂, CO₂ and CO concentrations are nearly constant, with their values being of around 62.42, 33.17 and 3.77 vol%, respectively.

However, H₂ concentration at 700 and 800 °C is maintained almost constant for the first 80 min on stream, and then decreased from 62.7 to 54.04 vol% for 112 min on stream at 700 °C, whereas at 800 °C, this decrease is more pronounced from 68.8 to 44.8 vol% after 167 min on stream. The CO₂ concentration also shows the same tendency as H₂ at high temperatures. On the contrary, CO concentration increased with time on stream from 2.7 to 10.5 vol% at 700 °C, and from 3.1 to 23.0 vol% at 800 °C. The CH₄ and C₂-C₄ hydrocarbons concentrations are very low in all the cases at zero time on stream, and then increased with time on stream. Likewise, this increase is more pronounced when the volatile stream fed in the reforming step came from biomass pyrolysis conducted at higher temperatures. At a pyrolysis temperature of 800 °C, CH₄ and C₂-C₄ concentrations increased from 1.41 to 6.88 vol% and from 0.02 to 3.10 vol%, respectively for 167 min on stream. As previously mentioned, this fact is related to the different composition of the pyrolysis volatile stream, which is composed of higher amount of CO and CH₄ at the reactor inlet. Besides, as catalyst is deactivated, a lower extension of the WGS reaction (eq. (1.2)) as well as the enhancement of cracking reactions (eq. (1.5)) is observed, which involves a higher concentration of CO, CH₄ and C₂-C₄ hydrocarbons in the reforming product stream.

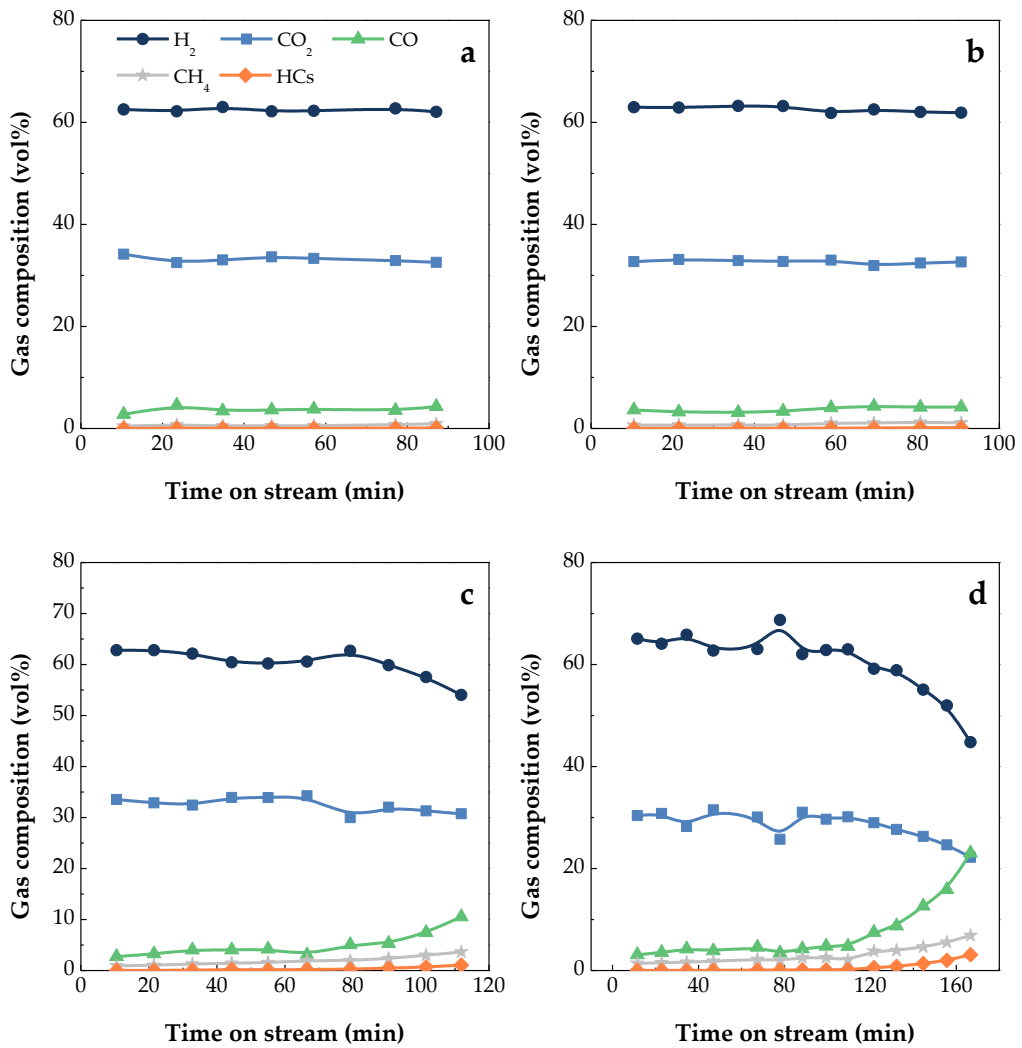


Figure 4.10. Effect of pyrolysis temperature on the evolution of the gaseous products concentration with time on stream in the reforming step: a) a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700°C and d) 800 °C.

4.3. COKE DEPOSITION

In order to evaluate the influence of the volatile stream composition obtained at different pyrolysis temperatures on the coke deposited (main cause of catalyst deactivation), the deactivated catalysts were characterized by temperature programmed oxidation (TPO), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The TPO profiles of the spent catalysts are shown in Figure 4.11. Moreover, the results derived from the TPO profiles (coke amount and average coke deposition rate per biomass mass unit) are set out in Table 4.5.

Table 4.5. Values of coke content (C_c) and total amount of coke deposited per biomass mass unit (r_c) on the commercial Ni/Al₂O₃ catalyst for different pyrolysis temperatures.

Pyrolysis temperature (°C)	Time on stream (min)	Biomass feed (g)	C_c (wt%)	r_c (mg _{coke} g ⁻¹ g _{biomass} ⁻¹)
500	87	65	2.66	0.41
600	91	68	2.11	0.31
700	112	84	1.59	0.19
800	167	125	1.37	0.11

As observed, the coke deposition rate on the catalysts decreases as pyrolysis temperature is raised, which is due to the lower bio-oil yield obtained in the pyrolysis step at high temperatures. Therefore, the highest coke deposition rate on the Ni/Al₂O₃ reforming catalyst (0.41 mg_{coke} g_{cat}⁻¹ g_{biomass}⁻¹) occurs when pyrolysis has been carried out at 500 °C, which is consistent with the faster decrease in conversion (Figure 4.8) and H₂ and CO₂ yields (Figure 4.9) with time on stream. Hence, this highest coke deposition rate is related to the highest amount of bio-oil fed into the reforming step, as well as the composition of this bio-oil, i.e., high yields of phenolic compounds, especially catechols (8.28 wt%) and guaiacols (6.66 wt%) at 500 °C, with these phenolic compounds being identified as the main coke precursors by several authors (Trane-Restrup and Jensen, 2015; Ochoa et al., 2017b; Valle et al., 2019a).

The TPO profiles of the coke deposited on the catalyst (Figure 4.11) clearly show that the composition of the pyrolysis volatile stream affects not only the amount of the coke deposited, but also its nature and location. According to the nature or morphology of the coke, three types are identified in the literature (Ochoa et al., 2020): i) encapsulating coke (combustion temperature below 500 °C) deposited on metal particles, which is generally formed from oxygenated and non-oxygenated hydrocarbons adsorbed on the metal sites and subsequently condensed or polymerized; ii) filamentous coke (combustion temperature above 450 °C), which is generally formed by Boudouard reaction or CO reduction and decomposition of CH₄ and light hydrocarbons; and iii) pyrolytic coke (combustion temperature above 600 °C), which is formed by thermal cracking of oxygenated and non-oxygenated hydrocarbons under severe deactivation conditions. Apart from the coke morphology, the position of the coke in the catalyst particle has great influence on the combustion temperature because combustion is catalyzed by metal sites, and coke combustion temperature decreases when they are close to one another (Ochoa et al., 2020; Santamaria et al., 2020b).

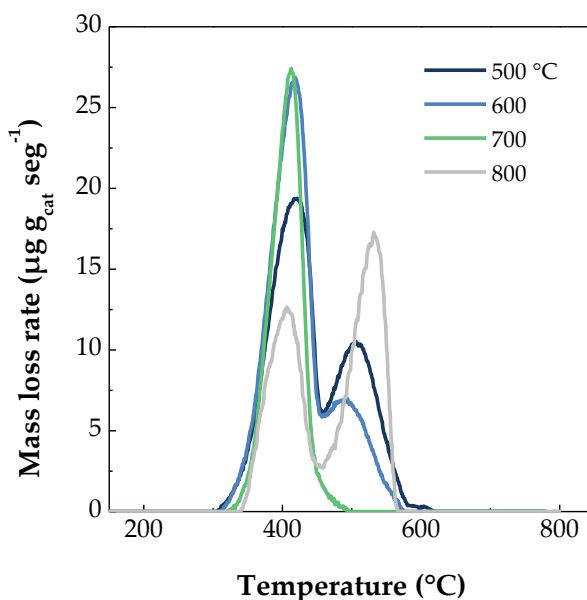


Figure 4.11. TPO profiles of the deactivated commercial Ni/Al₂O₃ catalyst when different temperatures are used in the pyrolysis step.

Figure 4.11 reveals that the combustion of the coke deposited on the catalyst in the reforming of the volatiles obtained at 500 °C leads to two clearly differentiated peaks at 425 °C and 500 °C. Based on the composition of the volatiles obtained at 500 °C

(Figure 4.2 and Table 4.1), the first peak is due to the coke formed by the adsorption and condensation of bio-oil oxygenates on Ni active sites, whereas the second peak is related to either a more condensed structure composed of highly ordered aromatics or an amorphous coke deposited on the support (Ochoa et al., 2018a). Figure 4.12 shows each coke content obtained from the deconvolution (in two Gaussian peaks) and integration of the TPO profiles in Figure 4.11.

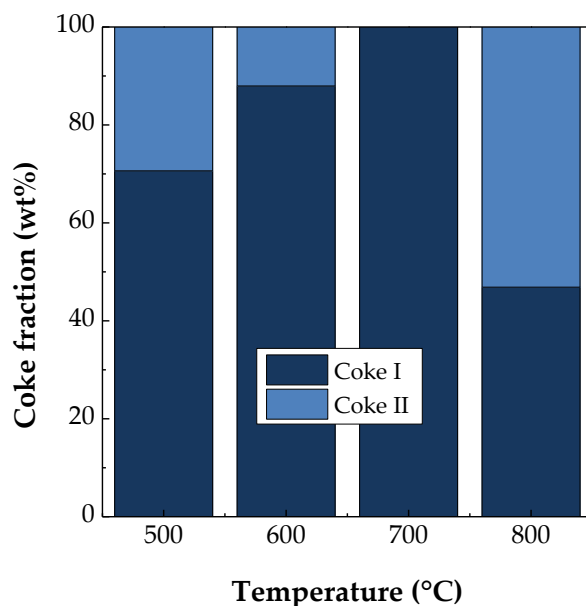


Figure 4.12. Coke fraction with respect to total coke mass obtained from the deconvolution of the TPO profiles of the reforming catalyst at different pyrolysis temperatures.

It should be noted that Coke II decreases when pyrolysis is carried out at higher temperatures (600 °C and 700 °C), which is correlated with the lower catalyst deactivation rate due to the lower bio-oil amount in the volatile stream and so the lower yield of coke precursors, such as guaiacol compounds. In fact, Zhang et al. (2020) reported that guaiacol and furfural produced not only a substantial amount of coke, which is related to the difficulty for cracking benzene ring structures (π -conjugated ring structures), but the coke deposited was also more graphite like, whose combustion temperature is higher. Moreover, previous results have demonstrated that, once the coke is deposited on the Ni sites (Coke I), its formation rate decreases, leading to the deposition of another type of coke on the support surface (that burning at around 500 °C) (Ochoa et al., 2018a). Besides, the slight reduction in Coke I (first combustion peak) in the run corresponding to a

pyrolysis temperature of 500 °C is due to the higher evolution degree of coke precursors towards more condensed structures, as their yield is considerably higher than in the runs conducted at higher pyrolysis temperatures.

It is noteworthy that combustion peaks at higher temperatures (540 °C) are registered for the coke deposited on the catalyst in the reforming of the pyrolysis volatiles obtained at 800 °C. The TPO profile of this coke shows also two clearly differentiated combustion peaks. The first one is associated with the encapsulating coke deposited on Ni active sites formed by oxygenated and non-oxygenated compounds in the reaction environment. However, the second peak is related to the filamentous coke, since the concentration of potential filamentous coke precursors (CO and CH₄) in the reaction environment is higher at this pyrolysis temperature than at lower ones (Figure 4.3).

In order to gain insight into the coke nature and morphology of the coke deposited on the catalyst, Figure 4.13 and Figure 4.14 show the SEM and TEM images of the catalyst used for reforming the streams obtained at the four pyrolysis temperatures.

As observed the coke deposited on the catalyst used for reforming the pyrolysis volatiles obtained at 500, 600 and 700 °C is rather loose, with a disorder structure, and mainly deposited encapsulating the Ni particles. Regarding the TEM image of the coke deposited on the catalyst used in the reforming of the pyrolysis volatiles obtained at 800 °C, it can be seen that filamentous coke is also formed. This result is consistent with the TPO profiles (Figure 4.11), and reveals that the higher amount of CO and light hydrocarbons in the pyrolysis volatiles obtained at 800 °C leads to the formation of filamentous carbon by Boudouard or decomposition reactions (Ochoa et al., 2020). This filamentous coke formation has been reported in the steam reforming of different oxygenates, such as ethanol (Vicente et al., 2014a; 2014c; Montero et al., 2015; Słowik et al., 2016), dimethyl ether (Vicente et al., 2013; 2014b), bio-oil (Remiro et al., 2013c), phenol and naphthalene (Meng et al., 2019), and especially in the reforming of waste plastics pyrolysis volatiles (Acomb et al., 2014; Ochoa et al., 2017a; Barbarias et al., 2018a).

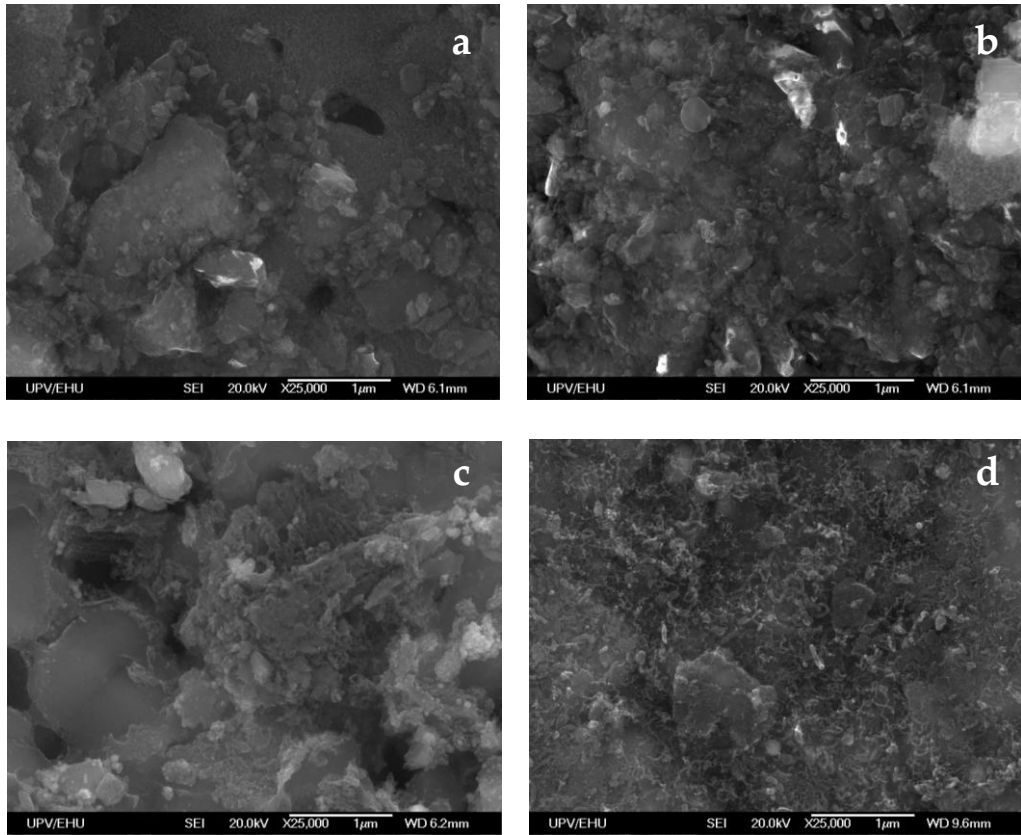


Figure 4.13. SEM images of the commercial Ni/Al₂O₃ catalyst deactivated when pyrolysis has been carried out at different pyrolysis temperatures: a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C and d) 800 °C.

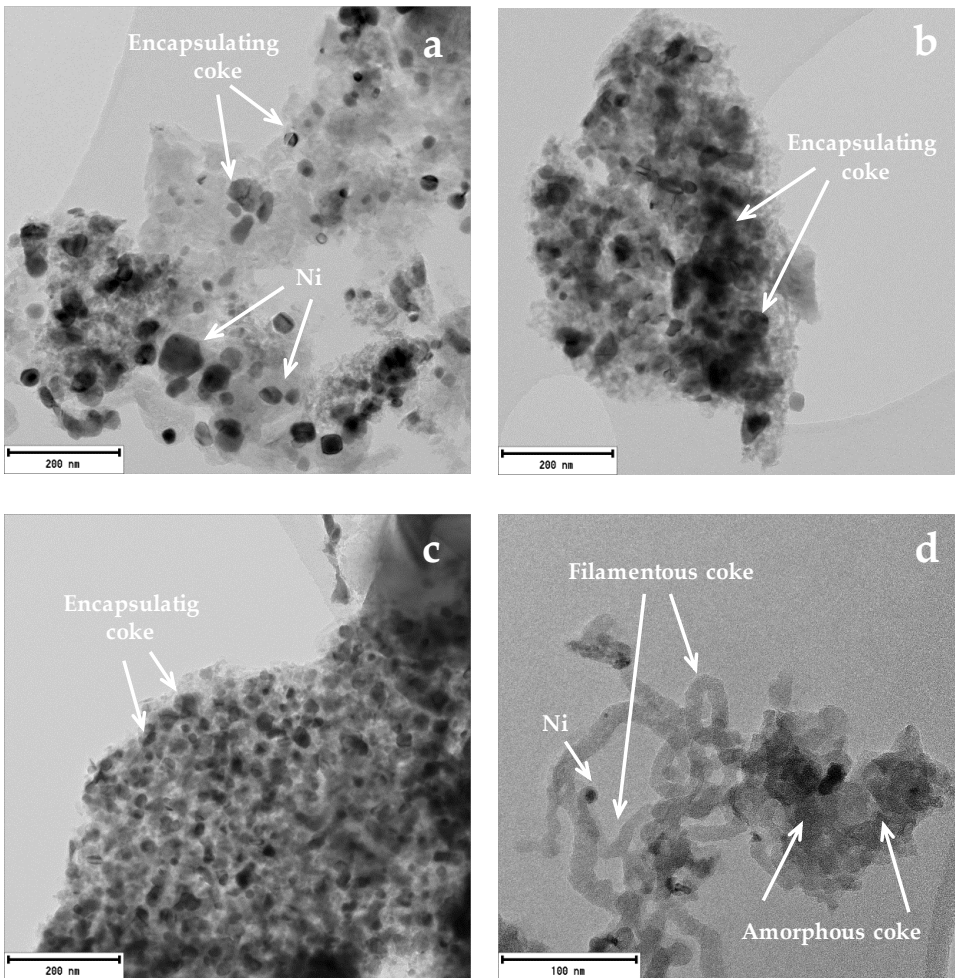


Figure 4.14. TEM images of the commercial Ni/Al₂O₃ reforming catalyst when pyrolysis has been carried out at different temperatures: a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C and d) 800 °C.

4.4. DISCUSSION

The results obtained in this study reveal that catalyst deactivation can be attenuated by modifying the temperature in the pyrolysis step, which allows tuning the composition of the volatile stream to be fed into the reforming step, and therefore reducing coke deposition.

An increase in pyrolysis temperature greatly influenced the product distribution and the composition of the gas and liquid compounds. Thus, gas production was enhanced as temperature was increased, whereas bio-oil and char fractions were progressively reduced. The composition of the bio-oil revealed that an increase in temperature led to the formation of more stable compounds. Accordingly, phenols were the main fraction in the 500-700 °C range, being predominant the presence of guaicol and catechols at 500 °C, which were transformed to alkyl-phenols as temperature was gradually raised. At 800 °C, the primary products derived from biomass pyrolysis were almost negligible, being the major fraction the hydrocarbons one, mainly composed of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).

At low pyrolysis temperatures (500-600 °C) the use of steam as fluidizing agent instead of N₂ does not have considerable influence neither in the product yields nor in the product composition. At 700 °C, the low gas production and high bio-oil yield obtained reveal the low contribution of steam in the reaction mechanism, which is ascribed to the short residence time in the CSBR and the low reaction rates of reforming reactions. Conversely, at 800 °C, the reaction pathway is controlled by gasification reactions, i.e., steam reforming and char heterogeneous gasification.

Concerning the pyrolysis and in-line steam reforming process, the reforming catalyst performance and stability is highly influenced by the volatile stream composition, with an increase in pyrolysis temperature attenuating the deactivation of the reforming catalyst. Thus, low pyrolysis temperatures of 500, 600 and even 700 °C lead to fast catalyst deactivation due to the large amount of bio-oil formed and its composition, which is mainly composed of potential coke precursors, such as phenols (specifically guaiacols and catechol) and saccharides (levoglucosan).

Catalyst deactivation is considerably attenuated when the pyrolysis step is carried out at 800 °C, with catalyst maintaining the initial activity for 67 min on stream. Thus, the lower amount of bio-oil, as well as the lower content of phenolic

compounds in the volatile stream lead to a lower average coke deposition rate. In addition, the coke formed in the reforming catalyst is both of encapsulating and filamentous nature, as a result of the higher concentrations of CO and light hydrocarbons in the reaction environment, as well as filamentous carbon by Boudouard and decomposition reactions.

Furthermore, carrying out the pyrolysis step at 800 °C increases H₂ production (12.95 wt%), as well as gas production (2.23 Nm³ kg⁻¹), due to the enhancement of char gasification reactions. However, operating at high temperatures implies higher energetic requirements and therefore the selection of the most suitable conditions will require an economic and energetic assessment of the overall process.

5

**Effect of guard beds on the
steam reforming of biomass
pyrolysis volatiles**

This chapter deals with the production of H_2 from biomass (pinewood sawdust) in a two-step pyrolysis-steam reforming process wherein different guard catalysts ($\gamma-Al_2O_3$, spent FCC catalyst and olivine) have been tested in the reforming reactor (Figure 5.1). Thus, a dual objective is pursued: i) enhance catalyst activity and stability in the reforming step by conditioning the biomass pyrolysis volatile stream using highly available and inexpensive catalysts, and ii) provide a further understanding of the reactivity of the main bio-oil compounds and their role in the deactivation of the reforming catalyst. Firstly, the effect of guard beds on the volatiles yield and composition has been analyzed in Section 5.1, in order to define the product stream fed to the reforming step. Then, Section 5.2 deals with the effect of each guard bed on the reforming catalyst activity and stability and Section 5.3 studies the coke deposited over reforming and guard catalyst in each case. Finally, Section 5.4 addresses a general discussion.

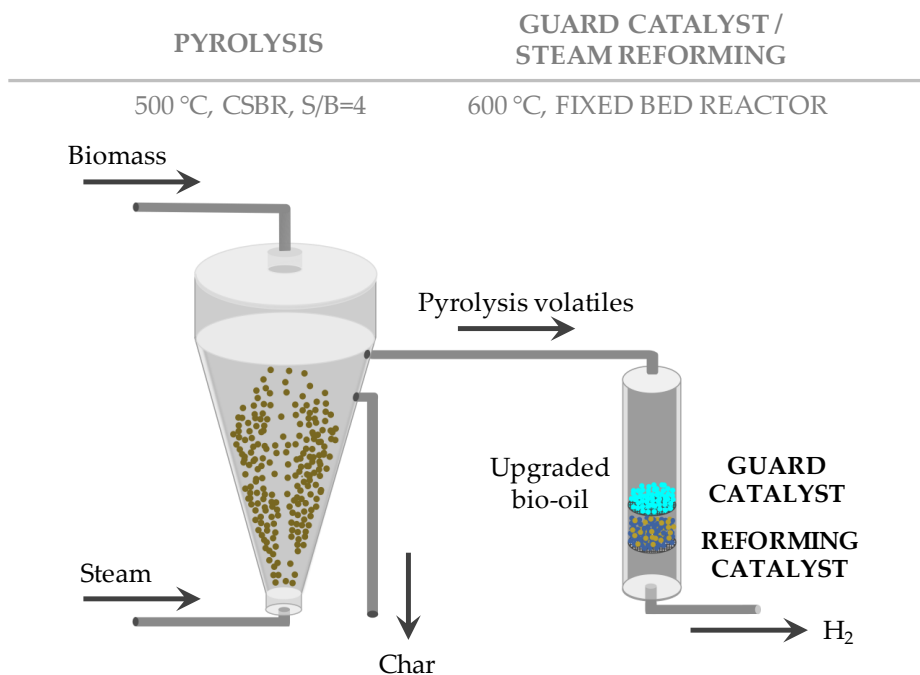


Figure 5.1. Scheme of the biomass pyrolysis and in-line steam reforming using guard beds.

5.1. IN-LINE CATALYTIC CRACKING OF BIOMASS PYROLYSIS VOLATILES

5.1.1. Effect of cracking catalyst on product fraction yields

As aforementioned, the pyrolysis step has been carried out at 500 °C and the cracking step using different low cost catalysts (γ -Al₂O₃, spent FCC and olivine) at 600 °C. Apart from their suitable catalytic activity, the selection of the materials was based on their low cost, and bearing in mind their possible application as guard beds prior to the steam reforming step. Additionally, inert silica sand has also been used to assess the contribution of thermal cracking reactions. The characterization of the cracking catalysts have been detailed in the experimental section (Section 2.5).

The overall product distribution obtained in the two-step pyrolysis-cracking process is a complex mixture of many compounds, and so the products have been grouped into gas, bio-oil and char fractions. Figure 5.2 shows the effect of each catalyst on the product fraction yields. Besides, the yields of each fraction obtained in the first pyrolysis step at 500 °C have been included, so as to compare the results obtained when no guard bed is used. It is to note that the char fraction is continuously removed from the pyrolysis reactor, and it is not therefore fed into the second catalytic step. Accordingly, the yield of char remains constant in all the runs (17.34 wt%), independently of the catalyst used.

As observed, all catalysts are active for cracking, as they increase the yield of the gas fraction in detriment of that of the bio-oil. Furthermore, bio-oil cracking is more severe as the acidity of the catalyst is higher. Thus, when the spent FCC is used, the gas yield increases from 7.30 wt% to 26.11 wt%, and when γ -Al₂O₃ is used to 32.34 wt%. However, a basic catalyst, such as olivine, has lower cracking activity, as it only increases the gas yield to 18.88 wt%. Apart from their different character, the catalysts have significant differences in their physical properties: γ -Al₂O₃ and spent FCC catalyst are mesoporous materials, with an average pore diameter of 168-169 Å and uniform pore size promoting the interaction of large organic molecules with the active sites (Liu et al., 2014), while olivine is a non-porous material. Thus, the limited porous structure hinders the diffusion bulky oxygenated compounds into the bed material, leading to a lower extension of cracking and deoxygenation reactions (Sanna and Andrésen, 2012).

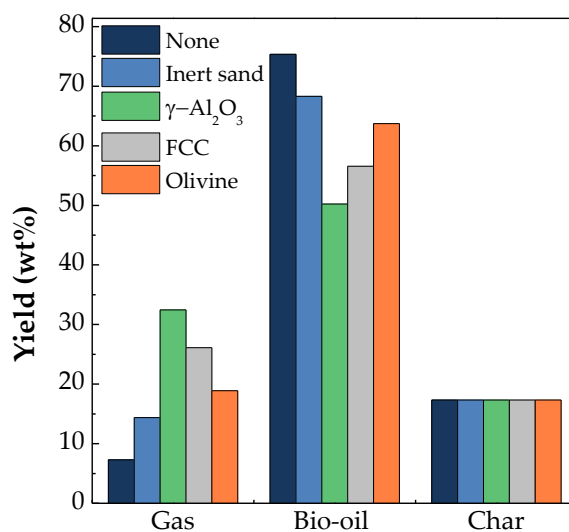


Figure 5.2. Effect of cracking catalysts on product fraction yields. Pyrolysis temperature= 500 °C, and cracking temperature= 600 °C.

Thermal cracking is significant when the biomass pyrolysis volatiles stream is passed through an inert silica sand bed. Thus, the bio-oil yield decreases from 75.36 wt% to 68.29 wt% and the gas yield increases from 7.30 wt% to 14.37 wt%. Therefore, apart from the effect of the catalyst acidity/basicity, the fact that the cracking step is performed 100 °C above that of pyrolysis leads to bio-oil thermal cracking reactions in parallel to catalytic ones.

5.1.2. Effect of cracking catalysts on gas and bio-oil composition

Due to the complex product distribution obtained, products have been lumped according to the compound nature and the effect of cracking catalyst on these lumps has been analyzed. Additionally, Appendix B shows in detail the product distribution obtained using the inert sand, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, spent FCC and olivine.

Figure 5.3 shows the effect of the catalysts on the gas fraction composition and the yield of the individual components. As observed in Figure 5.3a, CO_2 is the main compound in the gas fraction at the inlet of the cracking reactor (obtained by pyrolysis at 500 °C). However, when inert sand is used, a sharp increase in CO and

CH₄ concentrations (45 and 12 vol%, respectively) is observed, at the expense of decreasing that of CO₂ (28 vol%), which is due to the thermal cracking reactions.

Moreover, the particular features of FCC and γ -Al₂O₃ catalysts, especially the total acidity (47 and 106 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$), modified significantly the gaseous product composition, leading to the highest concentrations of CO and HCs, which is a clear evidence of the higher extension of the cracking reactions as when compared with the use of olivine and inert sand. Accordingly, when γ -Al₂O₃ and FCC catalysts are used, the CO concentration accounts for almost 50 vol% of the gas fraction when any one of these catalyst is used, with that of CO₂ being 20 and 29.14 vol% respectively. Moreover, the use of γ -Al₂O₃ and FCC also leads to an increase in CH₄ and light hydrocarbon concentrations, particularly that of the olefin fraction, which stem from the decarbonylation of oxygenated intermediates or alkyl aromatics (Wang et al., 2014). This tendency, the higher concentration of CO than CO₂, as well as the increase in the yields of aromatics and olefins, was also observed by Ro et al. (2019), who analyzed the upgrading of the lignin-derived bio-oil using different catalysts (bentonite, olivine, spent FCC catalyst and HZSM-5). The promotion of decarbonylation over decarboxylation reactions was also reported by Wang et al. (2015a) in the catalytic pyrolysis of hybrid poplar wood.

When the in-line cracking has been carried out using olivine, significant features are also observed in the gas fraction composition: 33.73 vol% CO, 29.22 vol% CO₂, 26.42 vol% H₂, 7.12 vol% CH₄ and 3.46 vol% C₂-C₄ hydrocarbons. Thus, apart from the deoxygenation reactions of dehydration and decarboxylation, olivine also enhances oxygenate compounds reforming and the water gas shift reaction, which lead to the formation of CO, CO₂ and H₂. This is mainly due to the chemical composition of olivine, with contains Fe⁰ on its surface, promoting reforming and WGS reactions (Rapagnà et al., 2000; Morin et al., 2017).

Given the differences observed in the overall gas yield obtained depending on the catalytic material (Figure 5.2), the yields of individual gaseous products have been displayed in Figure 5.3b. As observed, γ -Al₂O₃ and spent FCC catalyst, who account for a gas yield of 32.45 and 26.11 wt%, respectively, showed the highest yields of CO, CH₄ and light hydrocarbons. Thus, the yield of these compounds increase with catalyst acidity, which is clear evidence that acidity promotes cracking reactions. Besides, these acid catalysts enhance decarbonylation reactions rather than decarboxylation ones, with CO being the main compound in the gaseous stream. Moreover, it is noteworthy that CO₂ yield was higher than that of CO and remaining gaseous compounds only when olivine was used. The basic

nature of olivine enhances ketonization and aldol condensation reactions, which involve the formation of CO₂ and water (Hassan et al., 2020).

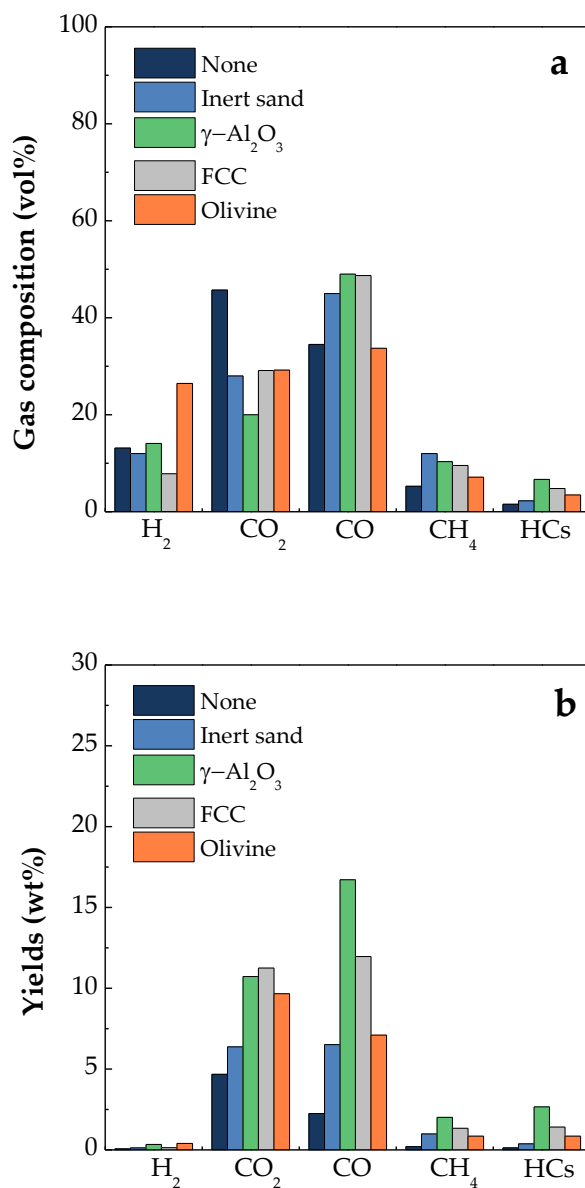


Figure 5.3. Effect of cracking catalyst on the gas fraction distribution: a) gas composition and b) yields of gaseous products.

As aforementioned, to facilitate the interpretation of the results the identified liquid products have been classified based on their functional groups. Accordingly, Table 5.1 and Figure 5.4 show the composition and yield, respectively, of the main functional groups in the bio-oil obtained in the in-line cracking using different guard beds. The extended table with all identified compounds is included in Appendix B.

As observed in Table 5.1 and Figure 5.4, all the catalysts significantly modify the composition of the bio-oil compared to the one obtained in the first pyrolysis step. Phenols, which are formed from the depolymerisation of lignin macromolecules (Huber et al., 2006), are the main organic group present in both the bio-oil obtained in the pyrolysis and the ones produced after catalytic cracking. However, their yield was substantially reduced with all the catalysts used, with this decrease being especially noteworthy in the fraction of catechols and guaiacols. These results are clearly observed in Figure 5.4b, which shows the distribution of the phenolic fraction for each catalyst.

Furthermore, temperature has also a significant influence in the cracking step. As previously mentioned, the first step of biomass pyrolysis is conducted at 500 °C, whereas the second catalytic step is carried out at 600 °C. When the inert sand was used, a decrease in the phenolic concentration was observed due to the sharp reduction in the catechol fraction (from 10.99 to 5.60 wt%), with alkyl-phenols and guaiacols being hardly affected by thermal cracking. Moreover, the saccharide fraction, which is formed from the depolymerisation of cellulose and hemicellulose and is mainly composed of levoglucosan (Demirbaş, 2000; Van de Velden et al., 2010), decreased from 6.03 to 4.11 wt% due to the poor thermal stability of the other saccharide compounds (Amutio et al., 2012b). Other functional groups as the fraction of acids, ketones and furans, which are formed from the decomposition of cellulose and hemicelluloses in the biomass (Huber et al., 2006; Van de Velden et al., 2010), did not undergo a substantial modification, whereas the aldehyde concentration increased from 3.29 to 5.40 wt%, mainly by enhancing the formation of benzaldehyde instead of lighter species, such as formaldehyde and acetaldehyde (Huber et al., 2006). A considerable reduction in the alcohol fraction was observed as opposed to that of polycyclic aromatic alcohols, which increased from 0.27 to 2.47 wt%. In fact, olefinic alcohols may undergo aromatization reactions leading to heavier polycyclic aromatic alcohols.

Table 5.1. Effect of cracking catalysts on bio-oil composition (wt%).

Compounds	None	Inert sand	γ -Al ₂ O ₃	FCC	Olivine
Acids	4.00	4.06	0.00	0.00	2.26
Aldehydes	3.29	5.40	1.10	0.52	3.78
Ketones	9.64	9.23	4.22	4.76	9.65
Alcohols	2.43	0.69	0.00	0.00	0.49
Polycyclic Aromatic Alcohols	0.27	2.47	6.52	8.45	6.67
Phenols	21.98	17.45	15.94	17.92	13.12
<i>Alkyl-phenols</i>	2.16	2.33	15.94	5.24	2.73
<i>Catechols</i>	10.99	5.60	0.00	11.56	6.62
<i>Guaiacols</i>	8.84	9.52	0.00	1.12	3.76
Furans	3.10	3.32	0.62	3.05	1.41
Saccharides	6.03	4.11	0.00	0.00	4.23
Hydrocarbons	0.00	0.06	8.49	6.12	1.05
<i>Non-aromatics</i>	0.00	0.06	0.69	0.00	0.03
<i>Light aromatics (BTX)</i>	0.00	0.00	0.69	0.31	0.03
<i>PAHS</i>	0.00	0.00	7.12	5.82	0.99
Others	0.09	0.00	0.00	0.15	3.15
Unidentified	16.74	15.68	13.03	13.37	15.60
Water	32.44	37.53	50.07	45.66	38.59

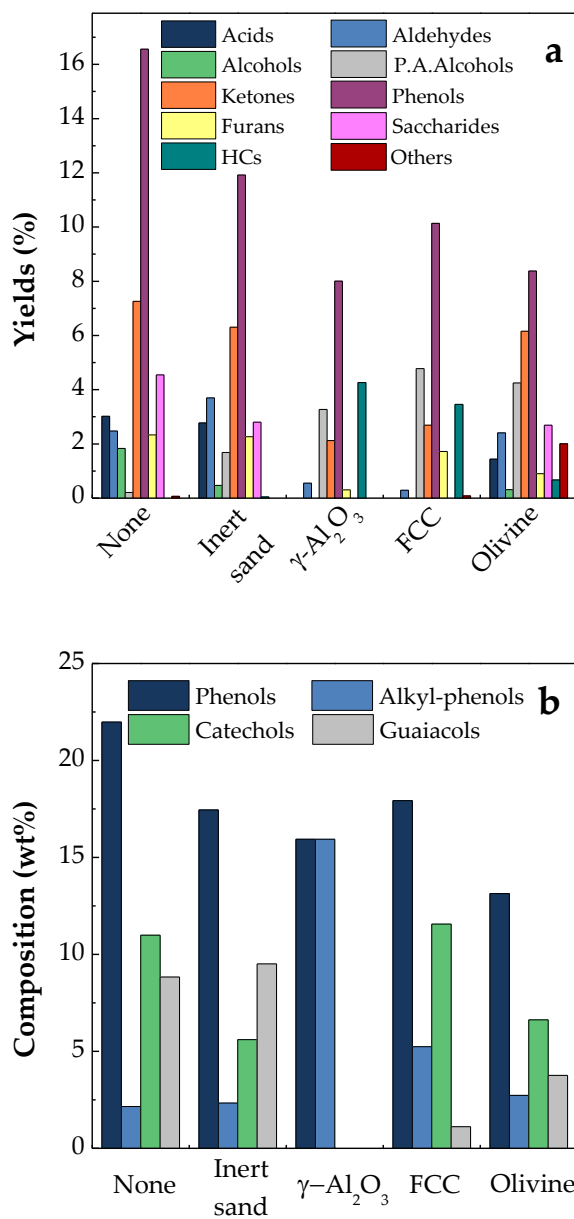


Figure 5.4. Effect of cracking catalysts on: a) the yields of the bio-oil fraction, and b) phenolic compounds composition.

As mentioned before, the use of FCC and γ -Al₂O₃ catalysts led to lower bio-oil yields than the yield obtained with inert sand and olivine (56.55 and 50.21 wt% versus 68.29 and 63.77 wt%, respectively). This fact is due to the features of these materials, especially the total acidity of FCC and γ -Al₂O₃ catalysts (47 and 106 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$), which promoted cracking reactions (Liu et al., 2014). The bio-oil composition obtained with these materials is also a consequence of secondary reactions leading to a substantial increase in the hydrocarbon concentration, 6.12 and 8.49 wt% over FCC and γ -Al₂O₃, respectively. Accordingly, the higher acidity of these catalysts compared to olivine promotes hydrocarbons formation (Ro et al., 2019).

Concerning the phenol functional group, although similar concentrations were obtained when the acid catalyst were used, 17.92 and 15.94 wt% for FCC and γ -Al₂O₃ catalysts, significant differences were observed in the distribution of catechols, guaiacols and alkyl-phenols. As observed in Figure 5.4b, while catechols are the main phenolic compounds in the bio-oil obtained with the FCC catalyst (11.56 wt%), followed by alkyl-phenols (5.24 wt%), the phenolic fraction obtained with γ -Al₂O₃ was only composed of alkyl-phenols, which is due to the secondary recombination and cyclization reactions via aldol condensation (Demirbaş, 2000; Amutio et al., 2012b). The higher selectivity of γ -Al₂O₃ catalyst to alkyl-phenols revealed the effective dealcoxylation of guaiacols and catechols (Ro et al., 2018). Thus, the guaiacol fraction in the volatiles derived from biomass pyrolysis at 500 °C may undergo oxygen-aromatic carbon bond cleavage to form phenol/aromatic hydrocarbons or undergo oxygen-alkyl carbon bond cleavage to form benzenediols or benzenetriols (catechols). This catechol fraction may then be converted into alkyl-phenols by deoxygenation reactions. Guaiacol cracking can be initiated by hemolytic cleavages of CH₃-O or O-H bonds leading to the formation of methane, dihydroxybenzene (catechols), o-cresol (alkyl-phenol), and 2 hydroxybenzaldehyde, among others (Liu et al., 2014; Valderrama Rios et al., 2018).

It is noteworthy that FCC and γ -Al₂O₃ catalysts led to full disappearance of acids, light alcohols, and saccharides, and to a significant reduction in the concentration of aldehydes and ketones. Thus, the small oxygenate and olefin molecules in the volatile stream formed in the biomass fast pyrolysis may be converted into aromatics via aromatization, with oxygen being released as CO, CO₂ and H₂O (Corma et al., 2007; Liu et al., 2014). As aforementioned, the FCC catalyst has a microporous structure due to the presence of HY zeolite (microporous surface area of 56.7 m² g⁻¹, which is evidence of the presence of zeolite in its structure). The shape-selectivity of this zeolite promoters the diffusion of the mentioned

compounds (acids, aldehydes, alcohols, ketones and furans) into the zeolite channels and the reactions of deoxygenation ending up in the formation of aromatic hydrocarbons (Liu et al., 2020a). Moreover, the basic properties of the bentonite, which is the binder to agglomerate the spent FCC catalyst, promote ketonization reactions involving carboxylic acids and carbonyl compounds (Liu et al., 2014). In the case of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, its better textural properties, as well as its higher acidity, enhance further decomposition on the acid sites of the catalyst, and therefore increase the hydrocarbon fraction. Furthermore, there is a higher concentration of water in the bio-oil stream treated with FCC and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts (45.67 and 50.08 wt%, respectively) due to secondary cracking-dehydration reactions.

Regarding olivine, a decrease in the amount of acids, aldehydes and furans was observed compared to inert sand. The ketone fraction remained almost constant (at around 9 wt%), although longer chain ketones were formed when olivine was used (Appendix B). Therefore, basic catalysts promote, on the one hand, ketonization of acids and, on the other hand, aldol condensation of small ketone and aldehyde molecules to larger chain ketones by carbon-carbon coupling reactions (Isahak et al., 2012; Alvarez et al., 2016). A more detailed analysis is hindered by the complexity of the reactions occurring when the pyrolysis volatiles cross the catalyst bed and the fact that several reactions may occur simultaneously and lead to opposite effects. The concentration of phenols also decreased from 17.45 to 13.14 wt% (Figure 5.4b), especially guaiacol compounds, and the yield of hydrocarbons (mainly naphthalene compounds) increased to 1.06 wt% as a result of secondary cracking reactions. Besides the presence of Fe^0 metal in the olivine chemical composition promotes deoxygenation reactions, leading to an increase in the production of these aromatic hydrocarbons (Ro et al., 2019).

Paying attention to the oxygen content in the bio-oil obtained, the results shown in Table 5.1 are evidence of a less oxygenated nature of the bio-oil obtained when acid catalyst were used. Accordingly, the yields of the oxygenated compounds, i.e., all the functional groups except the one of hydrocarbons, decreased as follows: none (pyrolysis 500 °C) (67.5 wt%) > inert sand (54.5 wt%) > olivine (46.9 wt%) > spent FCC catalyst (37.4 wt%) > $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (28.8 wt%).

5.2. EFFECT OF GUARD BEDS ON THE ACTIVITY AND STABILITY OF THE REFORMING CATALYST

The biomass pyrolysis volatiles conditioned by means of different cracking catalysts have been subsequently reformed using a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst. As aforementioned, continuous biomass pyrolysis has been conducted in a conical spouted bed reactor (CSBR) at 500 °C and the volatiles formed have been transferred into a fixed bed reactor for their conditioning and reforming at 600 °C (Figure 5.1), which was established as the optimum one in previous biomass pyrolysis-reforming runs (Arregi et al., 2016). Thus, the fixed bed reactor includes two reaction sections: i) the first one with the guard bed catalyst (silica sand, γ -Al₂O₃, spent FCC catalyst or olivine), which is located in the upper section of the reactor, and ii) the reforming catalyst bed, which is composed of a mixture of inert sand and a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst. A steel mesh was used to divide both fractions with the aim of facilitating their separation for further characterization when each experimental run was finished. Therefore, in this section the effect of guard beds on the reforming catalyst activity and stability has been studied.

It is to highlight that for the purpose of assessing the influence the different guard catalysts have on the subsequent reforming step, volatile conversion and individual product yields have been taken as the key reaction indices, which are defined in the Chapter 2. The definition of these reaction indices is based on the volatile products that reach the commercial Ni/Al₂O₃ catalyst bed (gases and bio-oil derived compound), i.e., once the volatile stream from the pyrolysis step has passed the guard bed.

Figure 5.5 shows the evolution of the volatiles conversion with different guard catalysts. It is noticed that at zero time on stream full conversion was obtained in all the runs; that is, the volatiles derived from biomass pyrolysis are completely reformed independently of the stream composition at the inlet of the reforming catalyst bed, which is explained by the high activity of the commercial Ni/Al₂O₃ catalyst.

Analyzing the catalyst stability, significant differences were observed in the runs conducted with each guard bed, evidencing the high influence the pyrolysis volatile composition has on the catalyst performance and deactivation. As observed, the experiments conducted without any conditioning catalyst showed a stable catalyst performance for the first 50 min on stream (conversion values up to 99.8 %), and it then decreased to 56.6 % after 86 min on stream. The runs

conducted with inert sand as guard bed showed similar results of conversion, which decreased to 58.2 % for 87 min on stream. Despite the differences obtained in the volatile composition when no guard catalyst and inert sand were used (Table 5.1), similar catalytic performance in the reforming step was observed. It seems that, in the pyrolysis-reforming experiment without any guard material, the volatile stream leaving the pyrolysis reactor undergoes thermal cracking reactions in parallel with catalytic ones on the reforming catalyst, with the thermal cracking leading to a volatile composition similar as the one obtained with inert sand.

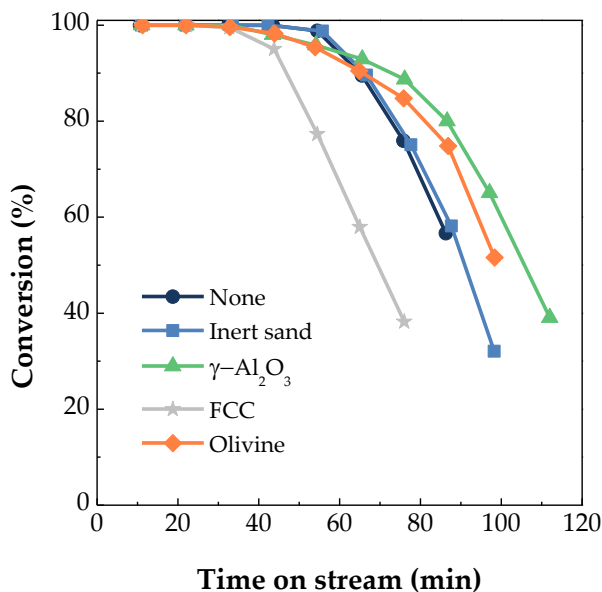


Figure 5.5. Effect of the guard bed addition on the evolution of oxygenates conversion with time on stream in the reforming of biomass pyrolysis volatiles. Reforming conditions: 600 °C; S/B ratio, 4.

Regarding the experiments conducted using olivine guard bed, almost full conversion was attained for the first 30 min on stream, and it then gradually decreased to 51.6 % for 98 min on stream. However, despite the fact that the reforming catalyst begins to lose activity earlier when there is an olivine guard bed than without any guard catalyst or inert sand, its deactivation rate is significantly lower, which leads to greater stability over time. This fact is explained by the different nature of the volatile stream to be reformed (Table 5.1). The presence of more refractory compounds in the volatile stream when olivine is used as guard catalyst, namely the hydrocarbon fraction (1.06 wt%), led to a faster initial loss of activity. Although the hydrocarbon fraction's reactivity is low for reforming

reactions, its low concentration did not involve a fast catalyst deactivation with time on stream. Other authors have also reported a higher reactivity of oxygenated compounds derived from biomass pyrolysis in comparison with the hydrocarbon compounds due to the presence of C=O bonds that enhance the formation of carbon oxides in the reforming step (Czernik et al., 2007; Arregi et al., 2017). Furthermore, the lower amount of phenolic compounds when olivine was used, especially the guaiacol fraction, resulted in a greater stability over time. The lower aldehyde fraction than with inert sand may also contribute to attenuating catalyst deactivation. Thus, several authors have reported that the main coke precursors, and therefore the main responsible for catalyst deactivation are aldehydes, phenols and saccharides (Gayubo et al., 2005; Remón et al., 2015). Gayubo et al. (2005) state phenolic compounds (as well as aldehydes) are the main contributors to catalyst deactivation by coke formation. Valle et al. (2019a) analyzed the influence the presence of phenolic compounds has on catalyst stability in the reforming of raw bio-oil. Accordingly, they approached the removal of these phenolic compounds from the raw bio-oil by accelerated aging and liquid-liquid extraction methods. They observed that catalyst deactivation was lower than when raw bio-oil was used in the steam reforming, since phenols removal from the bio-oil significantly reduced coke content. Ochoa et al. (2017b) associated the composition of oxygenated compounds in the reaction medium with the composition of the coke formed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). They concluded that methoxyphenols (guaicols) and levoglucosan (saccharides) have greater influence on coke formation than acids, ketones and aldehydes.

The performance of the commercial Ni/Al₂O₃ catalyst when the spent FCC guard catalyst was used showed full conversion for the first 30 min on stream, and then sharply decreased attaining a conversion value of 38.2 % after 76 min on stream. This fast catalyst deactivation is mainly associated with the high concentration of the phenolic fraction, especially the high amount of catechol compounds (11.56 wt%). Besides, the high concentration of polycyclic aromatic alcohols (mainly composed of indenol and naphthalenol derived compounds) may also contribute to the fast catalyst deactivation on the reforming step. These results are consistent with those obtained in other literature studies. Thus, Artetxe et al. (2017) investigated the steam reforming of different tar model compounds (phenol, toluene, methyl naphthalene, indene, anisole and furfural), and reported that the lowest conversion was attained when phenol was used as model compound. Trane-Restrup and Jensen (2015) studied the steam reforming of cyclic model compounds in the bio-oil (2-methylfuran, furfural and guaiacol) over Ni-based catalyst, revealing that the phenolic compound guaiacol was the most difficult to convert to synthesis gas. Likewise, Wang et al. (2013c) reported the lower

reactivity of phenol over a Ni based catalyst compared to other oxygenated compounds, such as furfural, hydroxyacetone or acetic acid.

Besides, the high concentration of hydrocarbons (6.12 wt%) in the bio-oil as a result of the acidity of the FCC catalyst also influenced the reforming reaction. This hydrocarbon fraction is mainly composed of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), namely, indene (0.12 wt%), naphthalene (2.40 wt%), fluorine (0.74 wt%), anthracene (0.65 wt%) and phenanthrene (1.89 wt%). Thus, several authors have reported the lower reactivity of large cyclic hydrocarbons with higher molecular weights than oxygenate compounds in the steam reforming reactions (Czernik et al., 2007; Artetxe et al., 2017). In addition, several studies in the literature report lower reactivity of naphthalene than other bio-oil model compounds like toluene, benzene, pyrene or anthracene (Coll et al., 2001; Josuinkas et al., 2014; Li et al., 2015b). In fact, these aromatic hydrocarbons are well known because they undergo condensation reactions to form coke, which accelerates catalyst deactivation (Li et al., 2015c; Ochoa et al., 2020).

The best catalytic performance was observed when γ -Al₂O₃ was used as guard catalyst, with a stable volatile conversion for the first 30 min on stream and then decreasing to 39 % subsequent to 112 min on stream. Similarly to other guard catalysts, the initial loss of catalyst activity occurred earlier than in the runs conducted without guard bed or with silica sand, which is a consequence of the total acidity of the γ -Al₂O₃, as it promotes secondary cracking reactions leading to a higher concentration of olefins and aromatic hydrocarbon compounds (Table 5.1). However, although there is a high concentration of this hydrocarbon fraction (the highest one is obtained when γ -Al₂O₃ is used as guard bed), these compounds do not involve a sharp decrease in volatile conversion. Furthermore, the reduction in the concentration of phenols in the volatile stream to be reformed, particularly that of guaiacol and catechol fractions, significantly attenuated the Ni/Al₂O₃ catalyst deactivation. Total removal of acids and saccharides and a significant reduction in the aldehyde fraction may also contribute to attenuating the fast deactivation of the reforming catalyst (Gayubo et al., 2005; Remón et al., 2015).

The great differences in the performance of the reforming catalysts when the spent FCC catalyst and γ -Al₂O₃ guard catalysts were used are mainly due to the differences observed in the composition of phenolic compounds (Figure 5.4b). Thus, while alkyl-phenols (15.96 wt%) are only obtained with γ -Al₂O₃, catechols are the major fraction with the FCC guard bed (11.56 wt%). A comparison of the reforming performance when olivine and γ -Al₂O₃ guard beds are used reveals that both total concentration of the phenolic fraction and component distribution in this

fraction influence the performance of the reforming catalyst. Accordingly, the presence of guaiacols, and especially catechols led to a fast catalyst deactivation in the reforming step.

Figure 5.6 shows the evolution of the yields of gaseous products (H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2-C_4) and non converted bio-oil compounds with time on stream for the experiments conducted without (Figure 5.6a) and with (Figure 5.6b-e) the guard catalysts. As observed, H_2 and CO_2 decreased with time on stream in all cases due to the lower extension of reforming, eqs. (1.1) and (1.3), and WGS reaction, eq. (1.2), as the catalyst is being deactivated. Likewise, the runs conducted without catalyst and inert sand showed a similar trend in the evolution of gaseous product yields, which is evidence of the similarities in the volatile stream reaching the reforming bed catalyst in both experiments.

When olivine and spent FCC catalysts were used, the evolution with time on stream followed a similar trend as conversion, with a stable H_2 and CO_2 yield for the first 30 min. Regarding the FCC guard bed, a sharp decrease in H_2 and CO_2 yields was observed due to the attenuation of the reforming and WGS reaction (eqs. (1.1) and (1.2), respectively), as the catalyst was being deactivated. In the case of the $\gamma-Al_2O_3$ guard bed, the yields of H_2 and CO_2 decreased from the beginning of the reaction. Thus, H_2 yield decreased from 95.9 to 28.1 % and CO_2 from 93.9 % to 33.1 % for 112 min on stream.

In all cases the deactivation rate of the catalyst is faster as the concentration of the non-converted bio-oil compounds in the reaction medium is higher. In fact, an autocatalytic deactivation behavior has been reported in the reforming of biomass pyrolysis volatiles (Arregi et al., 2018a; Santamaria et al., 2019b). These results clearly show that the oxygenated compounds, particularly the phenolic fraction (mainly catechols) produced in the pyrolysis of biomass using a FCC guard bed cause a much faster deactivation, which reveals that these compounds are the main coke precursors.

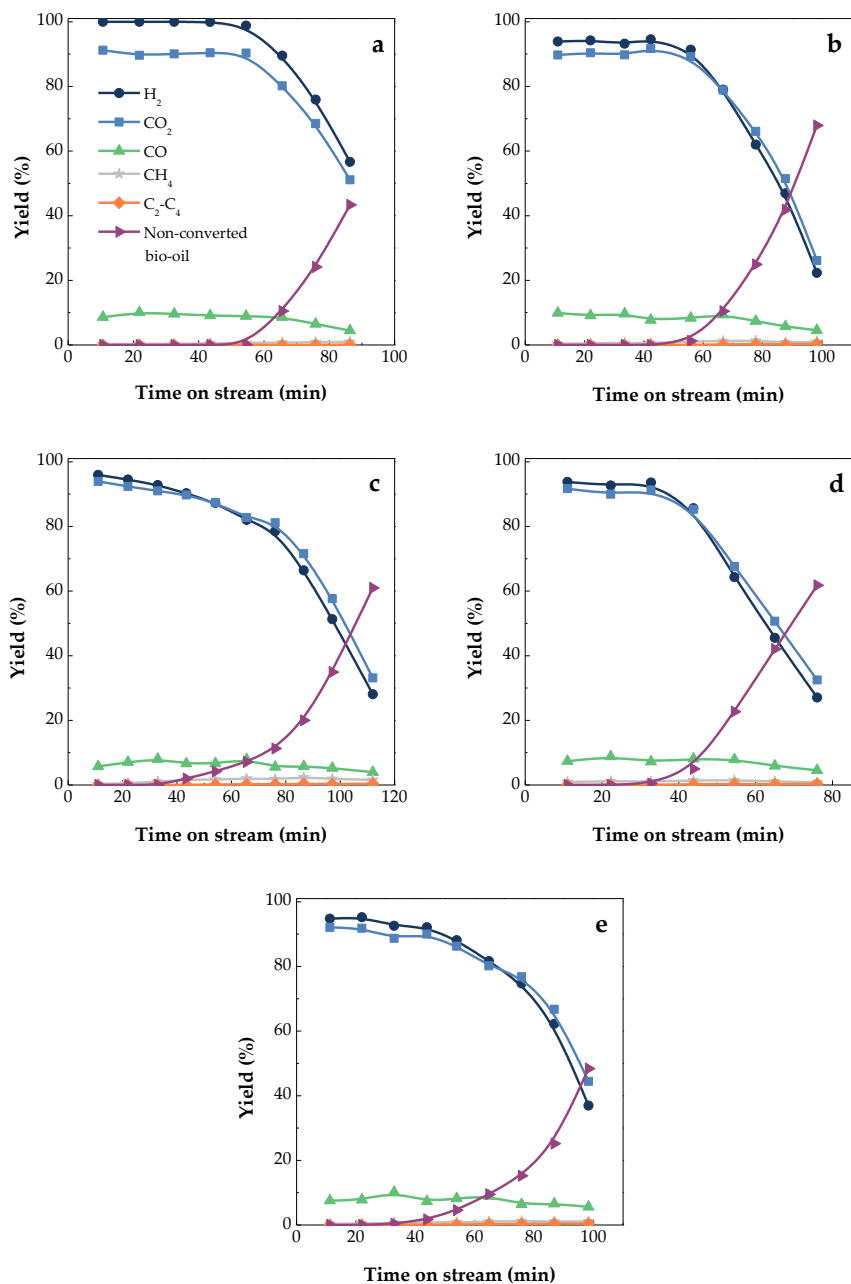


Figure 5.6. Effect of the guard bed addition on the evolution of the individual product yields with time on stream in the reforming step: a) none, b) inert sand, c) γ -Al₂O₃, d) FCC and e) olivine.

As concerns CO yield, a slightly decreasing trend is observed in all the experimental runs, which is a consequence of a balance involving its production by the reforming reaction (decreasing with time on stream), eq. (1.1), formation by cracking reactions, eq. (1.5), and deactivation of the catalyst for the WGS reaction eq. (1.2). As the reaction proceeded, the yield of CH₄ and light hydrocarbons increased slightly, which is evidence of cracking reactions, although to a minor extent (CH₄ yields lower than 2 %) due to the operating conditions used in the reforming reactor, i.e., rather low temperature and residence time.

Moreover, the influence the addition of guard beds has on the evolution of gaseous products concentrations with time on stream is displayed in Figure 5.7. It is observed that the differences among the different guard beds used are not as pronounced as in the case of products yields. When none, inert sand, spent FCC and γ -Al₂O₃ catalysts were used the H₂ concentration slightly decreased with time on stream from around 63 to 60 vol%, while for olivine the reduction is larger, from 62.31 to 58.28 vol%, due to the attenuation of the reforming and WGS reactions. CO concentration increased with time on stream, especially for the run using the FCC catalyst, from 2.75 to 4.74 vol%, which is explained by the fact that almost all the gases are produced by reforming and WGS reactions.

Finally, the concentrations of CH₄ and light hydrocarbons are negligible for all the guard bed catalysts studied, although they increase with time on stream. This trend is more pronounced when γ -Al₂O₃ and the spent FCC catalyst are used, with CH₄ concentration increasing from 0.43 to 0.84 vol% for the spent FCC catalyst and from 0.21 to 1.35 vol% for γ -Al₂O₃. This fact is explained by the acidity of these catalysts, which favored cracking reactions.

Table 5.2 shows the results corresponding to H₂ and gas productions at zero time on stream (based on the biomass mass unit fed). The results obtained revealed a high performance of the overall pyrolysis-reforming strategy, with values between 9.42 and 10.17 wt%. Similar H₂ production values were reported in a previous study by our research group, which was conducted at same experimental conditions, but using a fluidized bed reactor in the reforming step (Arregi et al., 2016). Likewise, Xiao et al. (2013) studied the pyrolysis-reforming of pinewood chips on a Ni/coal char catalyst, obtaining a H₂ production of 10 wt% at a reforming temperature of 650 °C. Ma et al. (2014) reported a H₂ production value of 7.6 wt% in a three-step process (biomass pyrolysis, gas-solid simultaneous gasification and catalytic reforming) using a Ni/MgO commercial catalyst. Akubo et al. (2019) investigated the pyrolysis-catalytic steam reforming of six agricultural biomass waste samples obtaining a H₂ production in the 3.3-5.1 wt% range.

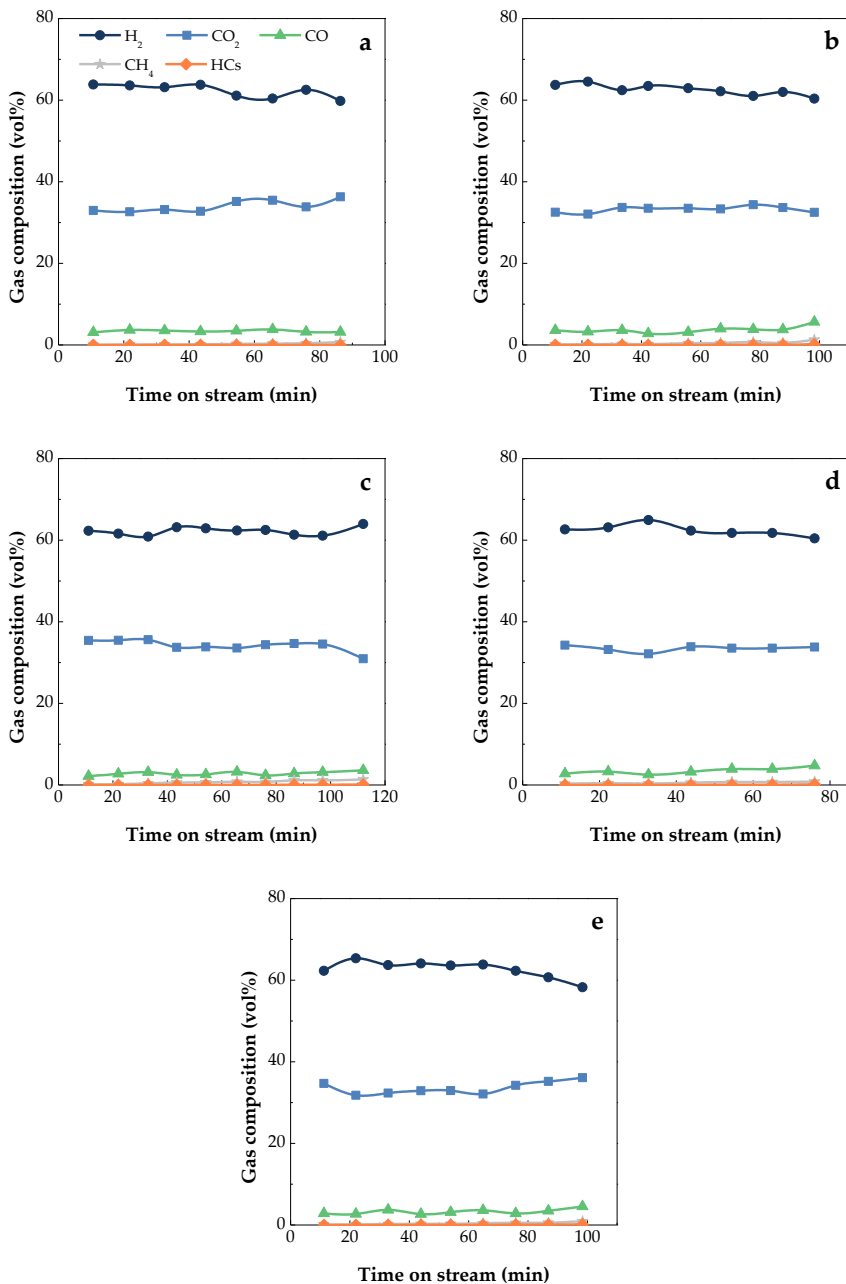


Figure 5.7. Effect of the guard bed on the evolution of gaseous products concentration with time on stream in the reforming step: a) none, b) inert sand, c) γ -Al₂O₃, d) FCC and, e) olivine.

Table 5.2. H₂ and gas productions obtained in the biomass pyrolysis-reforming process using different guard bed catalyts. Reforming conditions: 600 °C; S/B ratio, 4.

	None	Inert sand	γ -Al ₂ O ₃	FCC	Olivine
H₂ prod. (wt%)	10.17	10.12	9.42	9.61	9.52
Gas prod. (Nm³ kg⁻¹)	1.78	1.78	1.69	1.72	1.71

It is to note that the volatile stream reaching the reforming catalyst in any experimental run is made up of a complex mixture of oxygenated compounds. Most of the reforming studies reported in the literature dealing with the mechanisms involving reforming reactions and/or catalyst deactivation have been conducted with model compounds and synthetic mixtures simulating bio-oil. However, different compounds reactivity has been reported depending on whether they are reformed alone or in a mixture of different oxygenated compounds (Remón et al., 2015). In this sense, in this Thesis it was observed that not only the reactivity of the volatile stream modified by the use of guard catalyts is different (due to the high amount of species contained and their interactions), but also their contribution to catalyst deactivation is significantly altered.

5.3. COKE DEPOSITION

With the aim of evaluating the influence of different guard beds on the pyrolysis volatile composition and their relationship with catalysts performance and deactivation, the cokes deposited on the guard catalysts (Section 5.3.1) as well as on the commercial Ni/Al₂O₃ (G90LDP) catalyst (Section 5.3.2) have been characterized. The coke deposited over all deactivated catalysts have been characterized by temperature programmed oxidation (TPO), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy images (TEM).

5.3.1. Coke deposition on guard beds

TPO analyses have been conducted to the guard materials in order to ascertain the influence textural properties and their characteristic features have on the coke deposited. It should be noted that this coke is formed due to the contact of the volatile stream with these materials prior to reaching the reforming catalyst. The results of coke content and average coke deposition rate per biomass mass unit are set out in Table 5.3 and the textural properties of each guard catalyst in Table 5.4. The coke values were obtained from the TPO profiles shown in Figure 5.8.

As shown in Table 5.3, significant differences are observed in the coke deposited on each guard catalyst. Thus, the runs conducted with silica sand and olivine led to a negligible amount of coke (0.13 and 0.38 wt%, respectively), which corresponds to average coke deposition rates per biomass unit of 0.02 and 0.05 mg_{coke} g_{gc}⁻¹ g_{biomass}⁻¹. The limited porous structure of these materials (see Table 2.7) hindered coke deposition. Besides, their characteristic features, i.e., the inert nature of silica sand, and the basic nature of olivine, as well as the capability of the latter to enhance reforming reactions, may contribute to attenuating coke deposition.

As concerns γ -Al₂O₃ and spent FCC guard catalysts, the amounts of coke deposited and the average coke deposition rates per biomass mass unit were considerable higher (0.98 and 2.04 mg_{coke} g_{gc}⁻¹ g_{biomass}⁻¹, for FCC and γ -Al₂O₃, respectively). It is well-established in the literature that the acid properties of these materials promote the formation of coke due to dehydration, cracking and polymerization reactions, which take place on the acid sites (Trane et al., 2012; Chen et al., 2017b; Gac et al., 2018; Valle et al., 2019c; Ochoa et al., 2020). Accordingly, the higher total acidity of the γ -Al₂O₃ compared to the FCC catalyst (see Table 2.9) led to a higher amount of coke deposited on this guard bed. The

selective coke deposition on the former guard catalyst surface may attenuate the subsequent coke formation on the reforming catalysts, and therefore improve its stability. Thus, it seems that the coke precursors are deposited on the acid sites of γ -Al₂O₃ guard catalyst, leading to a volatile stream less prone to coke formation on the Ni/Al₂O₃ reforming catalyst surface. Moreover, the mesoporous structure of these materials favors coke deposition on their surface.

Table 5.3. Values of coke content (Cc) and average coke deposition rate per biomass unit (rc) on the guard catalysts (gc) after pyrolysis-reforming runs.

Guard catalyst	Time on stream (min)	Biomass feed (g)	Cc (g _c) (wt%)	rc (g _c) (mg _{coke} g _{gc} ⁻¹ g _{biomass} ⁻¹)
Inert sand	98	74	0.13	0.02
γ -Al ₂ O ₃	112	84	17.2	2.04
FCC	76	57	5.61	0.98
Olivine	98	74	0.38	0.05

In order to assess the modifications on the textural properties of the catalysts as a result of coke deposition, the results of the fresh and deactivated catalysts have been compared in Table 5.4. As observed, the coke deposited on the guard materials also influenced their textural properties. In the case of inert sand and olivine, no significant differences were observed prior and subsequent to use in the pyrolysis-reforming runs due to the limited porous structure of these materials. However, a sharp decrease in the specific surface area was observed for the FCC catalyst (from 81.3 to 15.1 m² g⁻¹) due to the full blockage of the pores, especially the micropores of the HY zeolite structure. Concerning the γ -Al₂O₃ catalyst, the specific area and average pore diameter decreased from 100.6 to 83.9 m² g⁻¹ and from 169.0 to 122.6 Å, respectively, which is evidence of the partial blockage of the pores in this catalyst.

Figure 5.8 shows the TPO profiles of all guard catalysts, wherein significant differences are revealed concerning their coke combustion temperature. It is observed that the peaks corresponding to inert sand and olivine are totally negligible. As regard the γ -Al₂O₃ catalyst, one main peak located at 475 °C is observed, whereas the main peak in the profile of the spent FCC catalyst is located

at 535 °C. Thus, cokes of different nature are deposited, with the one deposited on the γ -Al₂O₃ catalyst being more hydrogenated (higher proportion of aliphatic compounds than aromatic ones), whereas that on the FCC catalyst has a more structured aromatic composition (Ibáñez et al., 2012; Ochoa et al., 2018b).

Table 5.4. Textural properties on the guard catalysts before and after pyrolysis-reforming runs.

Guard catalyst	S _{BET} (m ² g ⁻¹) Fresh/Spent	V _{pore} (cm ³ g ⁻¹) Fresh/Spent	D _{pore} (Å) Fresh/Spent
Inert sand	0.6/0.1	--/--	--/--
γ -Al ₂ O ₃	100.6/83.9	0.42/0.30	169/123
FCC	81.3/15.1	0.09/0.04	168/187
Olivine	2.4/1.2	0.003/0.003	--/--

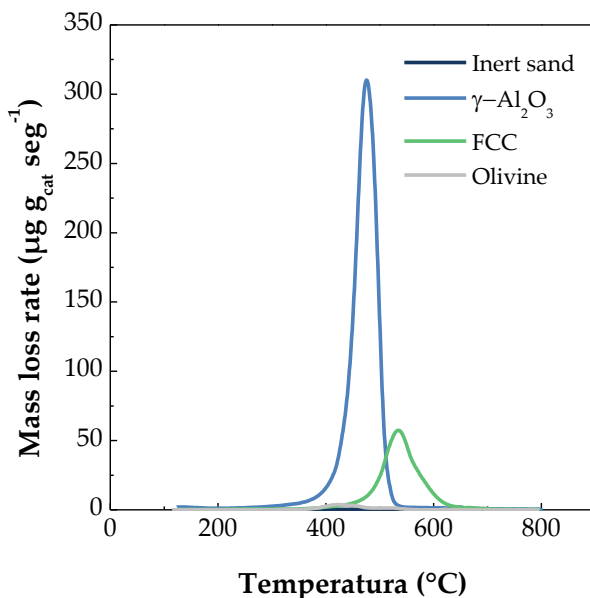


Figure 5.8. TPO profiles of the guard catalysts after pyrolysis-reforming runs.

The scanning electron microscopy (SEM) images of deactivated guard catalysts (Figure 5.9) complement the information obtained from TPO profiles. As it is observed, γ -Al₂O₃ shows the highest coke amount deposited over its surface,

which is in accordance with the highest coke amount determined by TPO. Moreover, it is to note that the deposited cokes in the catalysts do not show a specific morphology.

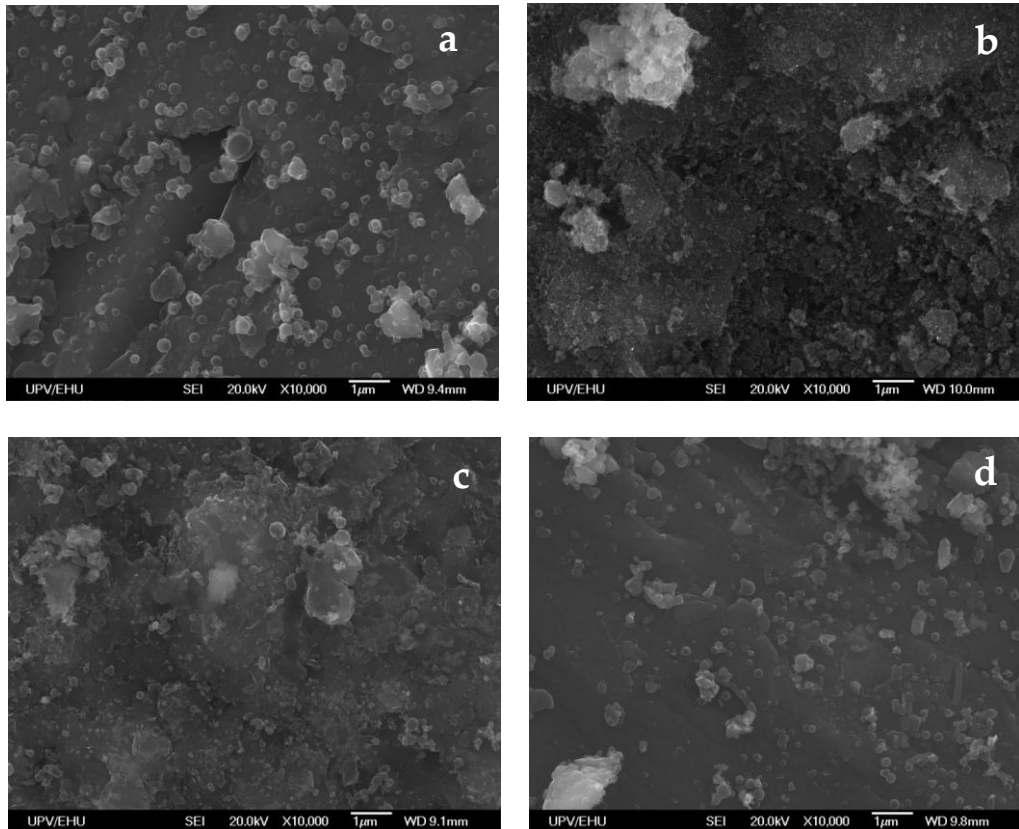


Figure 5.9. SEM images of the deactivated guard bed catalysts after pyrolysis-reforming runs: a) inert sand, b) γ - Al_2O_3 , c) FCC and d) olivine.

5.3.2. Coke deposition on the $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reforming catalyst

Table 5.5 shows the amount of coke deposited (C_c) and the average coke deposition rates per biomass unit fed (r_c) on the deactivated commercial $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts when different guard beds are used prior to the reforming. As observed, a similar average coke deposition rate was obtained in the experiments conducted without guard catalyst and inert sand (0.67 and $0.66 \text{ mg}_{\text{coke}} \text{ g}^{-1} \text{ g}_{\text{biomass}}^{-1}$, respectively), which is consistent with the similar evolution of conversion and product yields with time on stream (Figure 5.5 and Figure 5.6, respectively).

Table 5.5. Values of coke content (C_c) and average coke deposition rate per biomass mass unit (r_c) on the deactivated reforming catalyst (Ni/Al_2O_3).

Guard catalyst	Time on stream (min)	Biomass feed (g)	C_c (Ni/Al_2O_3) (wt%)	r_c (Ni/Al_2O_3) ($mg_{coke} g^{-1} g_{biomass}^{-1}$)
None	86	65	4.33	0.67
Inert sand	98	74	4.87	0.66
$\gamma-Al_2O_3$	112	84	4.11	0.49
FCC	76	57	3.97	0.70
Olivine	98	74	4.93	0.67

The poor performance of the reforming process observed in Figure 5.5 when the FCC catalyst was used is supported by the high average coke deposition rate obtained ($0.70 mg_{coke} g_{gc}^{-1} g_{biomass}^{-1}$). Thus, the composition of the volatile stream reaching the reforming catalyst is responsible for this coke formation rate, and therefore for catalyst deactivation. Accordingly, the high concentration of phenolic compounds (catechols) in the volatile stream when the FCC guard bed is used increases the coke deposition rate.

The lowest average coke deposition rate was obtained when $\gamma-Al_2O_3$ was used as guard catalyst, which is consistent with the better performance observed in Figure 5.5. The amount of coke deposited on the guard catalyst has an influence on the amount of coke deposited on the reforming catalyst. As aforementioned, the higher acidity of the $\gamma-Al_2O_3$ promoted coke promoters on its surface (Table 5.3), and so decreased the coke formation rate on the subsequent Ni/Al_2O_3 catalyst used in the reforming step. Besides, the composition of the volatile stream to be reformed, with a high fraction of hydrocarbons and the phenolic one containing only alkyl-phenols, attenuates coke deposition. Thus, several authors have reported that oxygenated compounds are more prone to form carbon deposits than aromatic hydrocarbons (Czernik et al., 2007; Artetxe et al., 2017).

Regarding the experiments conducted with the olivine guard catalyst, a similar average coke deposition rate as in the runs without guard bed and silica sand ($0.67 mg_{coke} g^{-1} g_{biomass}^{-1}$) was observed on the reforming catalyst. Thus, although the

conversion of pyrolysis volatiles decreased faster during the initial minutes on stream due to the presence of refractory compounds in the volatiles, a similar overall coke formation rate was observed on the commercial Ni/Al₂O₃ reforming catalyst.

Figure 5.10 shows the TPO profiles of the deactivated commercial Ni/Al₂O₃ catalyst when different guard beds were used prior to the reforming step. In these profiles, two main peaks can be distinguished in all catalyst samples: i) the first one located at 435 °C, which is named Coke I and, ii) the second one at 525 °C named Coke II.

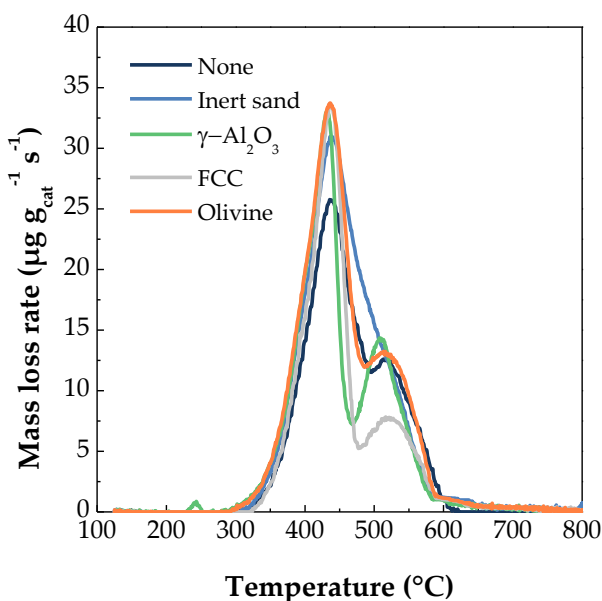


Figure 5.10. TPO profiles of the commercial Ni/Al₂O₃ catalyst deactivated using different guard beds prior to the reforming step.

The different combustion temperatures observed are closely related to the location and/or composition of the coke deposited. Accordingly, the lower combustion temperature (< 475 °C) is ascribed to the coke deposited on Ni metallic sites (encapsulating coke with an amorphous nature). This coke fraction hinders the access of reactants to the active sites due to Ni particle encapsulation, and is therefore the main responsible for catalyst deactivation. Besides, this type of coke (Coke I) is more hydrogenated, has a higher content of aliphatic compounds than the other one at higher temperature and is stemmed from the decomposition of oxygenates derived from biomass pyrolysis and the re-polymerization of phenolic

compounds (Arregi et al., 2018a). The peak located at the higher temperature (Coke II) has been related to the coke deposited on the support aside from Ni active sites, and is composed of highly ordered and condensed aromatic compounds (Ochoa et al., 2018a; 2020; Santamaria et al., 2020b).

Figure 5.11 shows the Gaussian deconvolution of the TPO profiles (Figure 5.10) of the coke deposited over the commercial Ni/Al₂O₃ catalyst when the guard catalysts were used. It can be seen that when the spent FCC catalyst is used as guard bed, the commercial Ni/Al₂O₃ catalyst reveals a higher proportion of Coke I than Coke II, which evidences that the formation of encapsulating coke is promoted, thereby hindering the access of reactants to the metallic sites. Therefore, although coke content has a great influence on catalyst deactivation, coke structure and location also play an essential role on deactivation (Trane-Restrup et al., 2013; Ochoa et al., 2020).

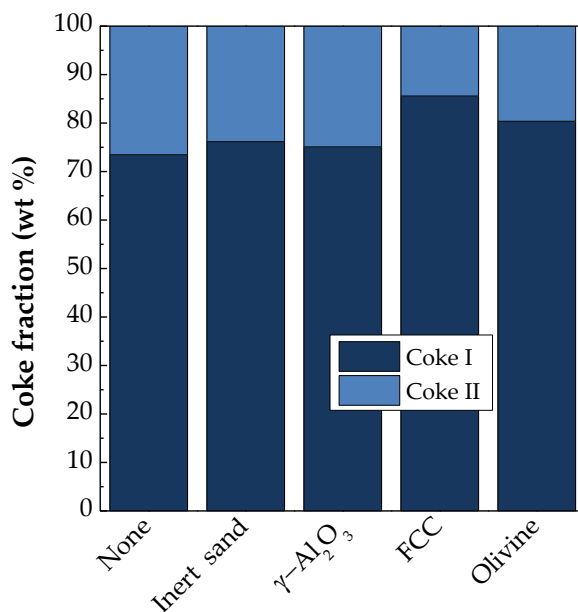


Figure 5.11. Coke fraction with respect to total coke mass obtained from the deconvolution of the TPO profiles for the commercial Ni/Al₂O₃ reforming catalyst deactivated using guard catalysts prior to the reforming process.

Figure 5.12 and Figure 5.13 show the SEM and TEM images, respectively, for the Ni/Al₂O₃ deactivated catalyst when different guard catalysts were used. It is noticeable that coke does not show a specific morphology and there is no evidence

of filaments, as it happened when the experiment were carried out with no guard catalyst (Ochoa et al., 2018a). This non filamentous coke morphology may be due to the low and stable CO, CH₄ and light hydrocarbons (C₂-C₄) yields (Figure 5.6). Moreover, the lack of filamentous coke could be attributed to the high steam/oxygenates ratio used in the reforming step (Arregi et al., 2018a).

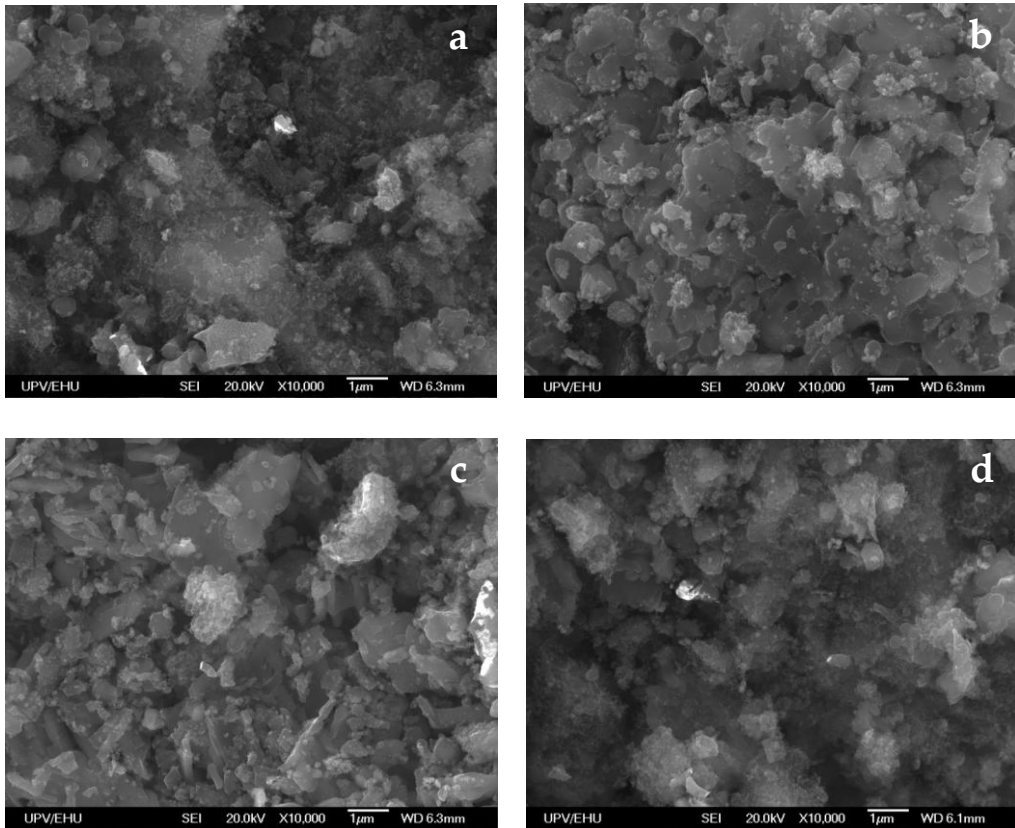


Figure 5.12. SEM images of the commercial Ni/Al₂O₃ catalyst deactivated using different guard bed catalysts before the reforming step: a) inert sand, b) γ -Al₂O₃, c) FCC and d) olivine.

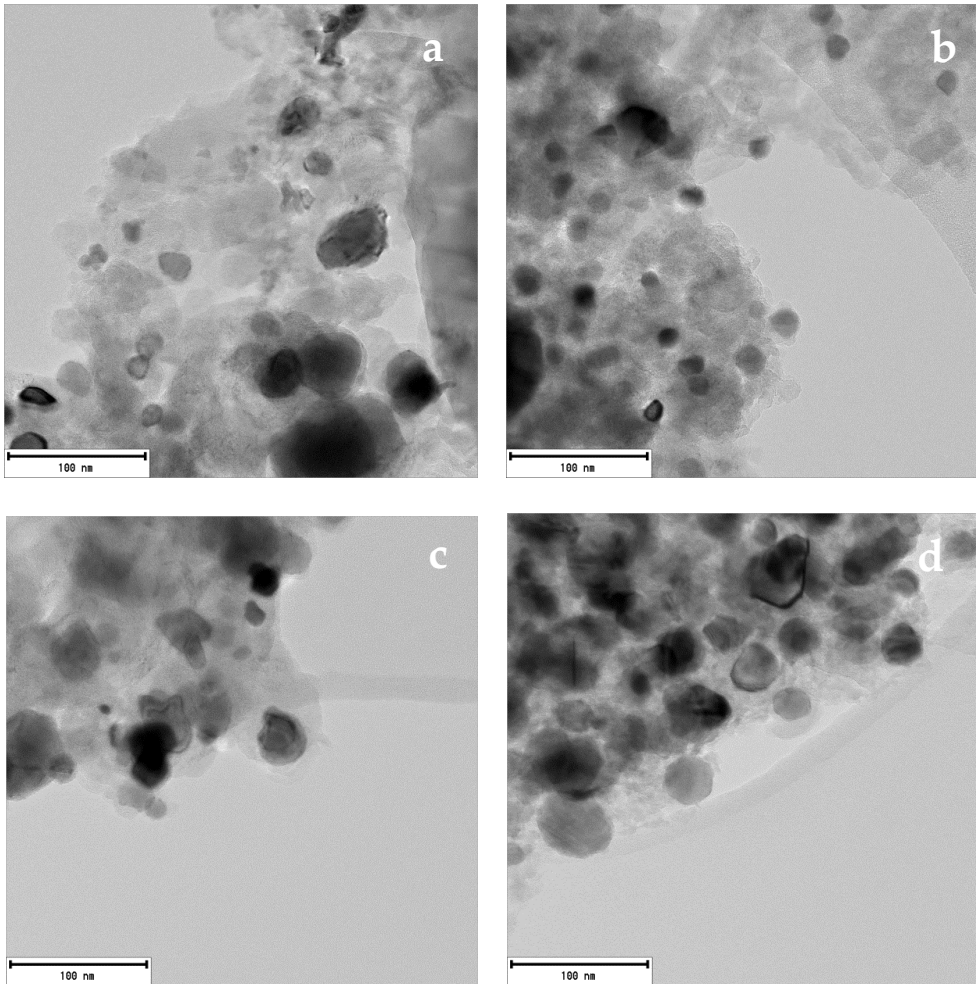


Figure 5.13. TEM images of the commercial Ni/Al₂O₃ catalyst deactivated using different guard bed catalysts before the reforming step: a) inert sand, b) γ -Al₂O₃, c) FCC and d) olivine.

5.4. DISCUSSION

The upgrading of the biomass pyrolysis volatile stream by catalytic cracking prior to its valorization in a subsequent reforming step may help to overcome the fast reforming catalyst deactivation. The characteristics of the guard catalysts (physical properties, chemical composition and acidity) play a key role in the transformation of the bio-oil compounds, leading to remarkable differences in the product distribution and therefore in the attenuation of the reforming catalyst deactivation. Hence, the choice of a suitable guard catalyst for the process is of uttermost significance for the viability of its industrial implementation. Apart from the suitable catalytic activity, the selection of the materials needs to be also based on their low cost and availability.

It has been reported that certain bio-oil compounds are the major precursors of coke formation in the reforming process, such as phenols, aldehydes and saccharides (Gayubo et al., 2005; Remón et al., 2015). Phenols are the main group in the bio-oils obtained without and with all the guard catalysts tested, which suggests that the deactivation of the Ni/Al₂O₃ reforming catalyst will be conditioned by the content and nature (composition of alkyl-phenols, catechols and guaiacols) of this functional group.

The Ni/Al₂O₃ catalyst presented the best performance subsequent to the use of γ -Al₂O₃ as guard bed. The high total acidity of this catalyst (with a high density of acid centers and moderate acid strength) promoted more severe cracking reactions, leading to a lower fraction of phenolic compounds, which is composed of alkyl-phenols and with a negligible contribution of catechols and guaiacols. Moreover, the complete removal of acids and saccharides and the considerable reduction of aldehydes may contribute to attenuate the fast catalyst deactivation. It should be also noted that γ -Al₂O₃ effectively promoted the selective deposition of coke precursors on its surface, which attenuated the subsequent coke formation over the reforming catalysts and therefore improved its stability. Consequently, it can be stated that γ -Al₂O₃ is suitable for the selective cracking of the volatile fraction responsible for coke formation. Thus, although the initial H₂ production decreases when γ -Al₂O₃ is used as conditioning catalyst, the stability of the reforming Ni/Al₂O₃ catalyst is enhanced, and therefore a longer duration of the reaction stage is feasible.

The worst behavior of the commercial Ni/Al₂O₃ reforming catalyst was observed when the spent FCC catalyst was used as conditioning catalyst. Accordingly, the

more refractory fraction of the bio-oil stream (larger aromatic hydrocarbons), and especially the high amount of catechols, led to a fast decrease on conversion. These runs presented the highest average coke deposition rate, with the coke being mainly deposited on the metallic sites as encapsulating coke. Finally, the stability of the reforming catalyst was improved when olivine was used as guard, in spite of the lower catalyst activity observed at the beginning of the reaction. In this way, the higher concentration of the hydrocarbons fraction, which led to a faster decrease on the first minutes on stream, was compensated with the lower amount of bio-oil oxygenated compounds, particularly, the guaiacols and catechols in the phenolic fraction.

As a final point, the results obtained in this study reveal that although the deactivation of the catalyst is notably attenuated with this strategy, the deactivation by coke deposition of the guard catalyst is also observed. Consequently, the scalability of this two-step pyrolysis-reforming process provided with a conditioning step will require regeneration strategies for both the Ni/Al₂O₃ reforming catalyst and the guard catalyst.

6

Summary

Biomass pyrolysis and in-line steam reforming for H₂ production has been studied in a laboratory-scale plant provided with a conical spouted bed reactor for the pyrolysis step and fixed/fluidized bed reactor for the reforming of the produced volatiles. Previous studies carried out in the research group showed that one of the main issues for advancing towards the scaling up of the process is the fast reforming catalyst deactivation by coke deposition. Therefore, in this Thesis different strategies for attenuating reforming catalyst deactivation have been approached: i) comparison of fixed/fluidized bed reactor configurations for the reforming step, ii) modification of the composition of biomass pyrolysis volatile stream by adjusting pyrolysis temperature, and iii) the use of guard catalysts (γ -Al₂O₃, spent FCC and olivine) for conditioning the biomass pyrolysis volatile stream prior its reforming.

In order to compare different strategies, conversion, H₂ and other gaseous products yields and H₂ production have been used as main reaction indexes and their evolution with time on stream has been analyzed. Besides, the coke deposited on the deactivated catalysts has been characterized by means of temperature programmed oxidation (TPO), scanning microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). In addition, it is to note that the volatile stream entering the reforming reactor has been deeply characterized with the aim of determining the influence its composition has on the initial catalyst activity, stability and the amount, nature and location of the coke deposited.

The study of the effect of the reforming reactor configuration has been carried out by using a temperature of 500 °C in the pyrolysis step and 600 °C in the reforming, one, a steam/biomass ratio of 4 and space times in the 2.5-20 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹ range. The results reveal that hydrogen production reached 11 wt% in both reactor designs under suitable conditions. However, the fixed bed reactor shows a higher efficiency for the conversion of pyrolysis volatiles. In fact, the fixed bed reactor allows attaining a H₂ yield higher than 90 % with a space time of 10 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹, whereas a space time of 15 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹ was required in the fluidized bed to obtain a similar H₂ yield. Moreover, the fixed bed also led to lower catalyst deactivation, as and higher coke contents were observed in the catalysts used in the fluidized bed reactor (1.2 mg_{coke} g_{cat}⁻¹ g_{biomass}⁻¹) than those in the fixed bed one (0.6 mg_{coke} g_{cat}⁻¹ g_{biomass}⁻¹).

In order to assess the effect pyrolysis temperature modification has on the subsequent reforming step, biomass pyrolysis under steam atmosphere in the 500-800 °C temperature range has been studied. The effect of pyrolysis temperature on

the volatile stream yield and composition has been observed to be noteworthy. Thus, a high bio-oil yield was attained at 500 °C (75.4 wt%), whereas higher gas and lower liquid and char yields were obtained as temperature is increased (27.2 wt% and 8.9 wt% respectively at 800 °C). The comparison of the results with the ones obtained in previous studies under inert atmosphere reveals that steam was fully inert at low pyrolysis temperatures (500-600 °C), but the reaction mechanism was controlled by gasification reactions at 800 °C. Moreover, the composition of the liquid fraction was considerably influenced by pyrolysis temperature, with a less oxygenated nature as temperature was increased. Thus, phenolic compounds accounted for the major fraction at low pyrolysis temperatures, whereas hydrocarbons prevailed at 800 °C.

The biomass pyrolysis volatiles evolved from the first step have been reformed in a fluidized bed reactor at 600 °C, a steam/biomass ratio of 4 and space time of 15 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$. Pyrolysis temperature shows significant effect on the reforming catalyst stability, with reforming catalyst deactivation being slower as pyrolysis temperature is increased. In fact, the lower bio-oil yield obtained at high pyrolysis temperatures as well as its composition, with lower phenolic compounds (mainly lower yields of guaiacols and catechols), lead to higher catalyst stability. Thereby, coke deposition rate decreases considerably at high pyrolysis temperatures (0.41 $\text{mg}_{\text{coke}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{g}_{\text{biomass}}^{-1}$ at 500 °C to 0.11 $\text{mg}_{\text{coke}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{g}_{\text{biomass}}^{-1}$ at 800 °C). Besides, it is to note that pyrolysis temperature has influence not only in the amount of the coke deposited but also in its nature, i.e., apart from the amorphous coke, the volatile stream obtained at 800 °C leads to the formation of filamentous coke.

Finally, the use of guard beds for conditioning the biomass pyrolysis volatile stream has been approached, in order to attenuate the reforming catalyst deactivation. Biomass fast pyrolysis has been conducted at 500 °C in a conical spouted bed reactor and the conditioning and the reforming steps have been performed in a fixed bed reactor. The operating conditions selected have been as follows: reforming temperature of 600 °C, steam/biomass ratio of 4 and space time of 15 $\text{g}_{\text{cat}} \text{min g}_{\text{volatiles}}^{-1}$. Different conditioning beds, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, an FCC catalyst and olivine, have been selected due to their different nature, and the results have been compared to the ones obtained using an inert material (silica sand) and no guard bed. Firstly, the effect the guard bed has on the composition of the biomass pyrolysis volatiles has been analyzed. Secondly, the attenuation of the reforming catalyst deactivation by each guard bed has been assessed considerable differences were noticed between the conditioning catalysts, with the reforming stability decreasing as follows depending on the type of conditioning materials used: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{olivine} > \text{inert sand} \approx \text{no guard bed} > \text{spent FCC catalyst}$.

It is to note the role played by each acid catalyst, with reforming catalyst deactivation being accelerated using the FCC catalyst and attenuated using γ - Al_2O_3 as guard bed. In fact, the composition of the volatile stream formed using FCC catalyst, with high concentration of aromatic hydrocarbons and catechols (6.12 wt% and 12.56 wt%, respectively) gives way to a fast coke deposition rate ($0.7 \text{ mg}_{\text{coke}} \text{ g}^{-1} \text{ g}_{\text{biomass}}^{-1}$) and consequently to a fast catalyst deactivation. However, the moderate acid strength and the higher total acidity of γ - Al_2O_3 allows obtaining a volatile stream with a negligible yield of catechols and guaiacols, which attenuates considerably the coke deposition rate ($0.49 \text{ mg}_{\text{coke}} \text{ g}^{-1} \text{ g}_{\text{biomass}}^{-1}$).

7

Conclusions

The results obtained in this Thesis entail a significant advance in the development of the strategy proposed for H₂ production from biomass, i.e., continuous biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor and in-line steam reforming of the volatiles formed. Thus, the knowledge acquired establishes the basis for future research projects and involves a step forward towards the scaling up of the process. The most relevant conclusions obtained among the three strategies studied for attenuating the deactivation of the reforming catalyst (reforming reactor configuration, pyrolysis temperature and guard catalyst) are summarized in this chapter.

Influence of reactor configuration

Both reactor configurations, fixed or fluidized bed, are suitable for the reforming of the biomass pyrolysis volatiles, with the H₂ production values being 11 wt% under suitable operating conditions. However, the different contact between the catalyst and the gaseous stream in the two configurations lead to a different reforming catalyst efficiency. Thus, at low space-time values (lower than 15 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹) the reforming catalyst shows lower initial activity in the fluidized bed reactor due to gas by-passing in the bubble phase, which hinders the contact of the gas with the catalyst, resulting in conversion reduction. Nevertheless, similar initial H₂ yields (93-94 %) and full conversion is attained with both configurations at high space-time values (20 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹).

Likewise, Ni/Al₂O₃ catalyst stability is also influenced by the reforming reactor configuration used. On the one hand, catalyst deactivation by coke deposition depends on the composition of the reaction environment, with coke formation being faster as non-converted oxygenates concentration is higher. Therefore, the lower conversion values observed at low space-times in the fluidized bed reactor gives way to a higher concentration of coke precursors in the reaction environment and consequently, faster catalyst deactivation is observed. On the other hand, when operating with high space-time values (20 g_{cat} min g_{volatiles}⁻¹), although initially full conversion is attained in both reactors, different deactivation trends are observed. Thus, the well mixed regime of the catalyst in the fluidized bed reactor leads to a faster partial catalyst bed deactivation and therefore a faster conversion decrease is observed. It is to note that the conversion decreased steadily until catalyst undergone severe deactivation. However, in the fixed bed reactor a deactivation front takes place and conversion decrease is only observed when the entire catalyst bed is deactivated.

Accordingly, the coke deposition rate is higher when the fluidized bed reactor is used, corroborating that the non-converted oxygenated compounds are the main coke precursors. It is to note that the nature of the coke deposited is similar in both reactor configurations, with the amorphous coke deposited on the Ni metallic sites being the main responsible for catalyst deactivation.

Although in this study the fixed bed reactor presented a slightly better performance, bearing in mind a full-scale operation, the fluidized bed reactor shows additional advantages. Therefore, the selection of the reforming reactor for large-scale operation should be carefully addressed considering specifically the challenges associated with steam reforming, as are fast deactivation and endothermicity. In this sense, the fluidized bed reactor has several practical advantages, as it ensures a better control of process conditions and allows for implementing advanced catalyst regeneration strategies and operation under oxidative reforming conditions.

Influence of pyrolysis temperature

The pyrolysis temperature has significant effect on the product distribution obtained in biomass steam fast pyrolysis and consequently, it greatly influences the volatile stream composition at the reforming reactor inlet. At low pyrolysis temperatures, bio-oil is the main fraction obtained but its yield decreases as pyrolysis temperature is increased due to the enhancement of cracking reactions that favour gaseous compounds formation. Thus, the pyrolysis volatiles formed at 500 °C are made by 8.8 wt% of gaseous compounds and 91.2 wt% of liquid compounds, whereas the volatiles formed at 800 °C are made up of 70.1 wt% of gaseous compounds and 29.9 wt% of liquid compounds.

Thereby, the role of steam at different pyrolysis temperatures needs to be assessed. At low temperatures (500-600 °C), steam has inert nature and its contribution at 700 °C is still negligible, due to the low rates of the reforming reactions at this temperature and the short residence time of the volatiles in the conical spouted bed. However, steam contribution at 800 °C is noteworthy with the reaction pathway being controlled by gasification reactions. It is to note that, apart from steam reforming reactions, char gasification is also observed at 800 °C, increasing the carbon content in the volatile stream and consequently the carbon conversion potential of the process.

Furthermore, pyrolysis temperature influences not only the pyrolysis product yields but also their composition. Thus, the bio-oil obtained at low temperatures is

mainly composed of oxygenated compounds, with the phenolic fraction being the predominant one. An increase in temperature leads to bio-oil deoxygenation and a liquid fraction principally composed of PAHs is obtained at 800 °C. Besides, due to their key role as coke precursors, it is to note that the distribution of the phenolic fraction is also greatly affected by the pyrolysis temperature, as catechols and guaicol, the main phenolic compounds at 500 °C, are negligible at high temperatures (800 °C), in which the phenolic fraction is composed of alkyl-phenols.

Consequently, steam pyrolysis temperature has considerable effect on the reforming catalyst performance. Regarding the initial activity, almost full conversion is attained in the pyrolysis temperature range studied, although slightly lower conversion is observed in the reforming of the volatiles formed at 600 °C, presumably due to the higher acid and aldehydes concentration, which are more refractory to reforming. It is to note that the enhancement of char gasification at high pyrolysis temperatures leads to high H₂ and gas productions of 12.95 wt% and 2.23 Nm³ kg⁻¹, respectively, at 800 °C. Likewise, reforming catalyst deactivation is attenuated as pyrolysis temperature is increased and the catalyst shows the best performance at 800 °C, because the volatiles obtained are partially gasified in the first step and the concentration of coke precursors in the reaction environment, mainly catechols, guaiacols and aldehydes, is almost negligible.

Therefore, it can be said that increasing the pyrolysis temperature to 600 or even 700 °C does not involve a sufficiently high improvement in the stability of the reforming catalyst, due to the low contribution of steam to the pyrolysis reactions. A temperature of 800 °C is required to make difference in the performance of the reforming step, as at this temperature gasification reactions are enhanced giving way to a high gas yield and an organic volatile stream with a reduced content of catechols and guaiacols.

In accordance with the catalyst deactivation trend, the coke deposition rate decreases as steam pyrolysis temperature is increased. It is to note that the pyrolysis temperature also influences the nature of the coke deposited. Thus, at low pyrolysis temperatures, the deposition of amorphous coke on the Ni metallic sites is observed as a consequence of the adsorption and condensation of bio-oil oxygenates on Ni active sites. However, the reforming of the volatiles formed at 800 °C leads to the formation of amorphous and filamentous coke, the latter by Boudouard and decomposition reactions due to the higher concentrations of CO and light hydrocarbons in the reaction environment.

Effect of guard beds

The use of low cost catalysts (olivine, spent FCC catalyst and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) considerably modifies the composition of the biomass steam pyrolysis volatiles and therefore, they can be used for conditioning the volatiles stream prior to entering the reforming reactor. It is to note that the acidity of the guard catalysts plays a key role, with the cracking reactions being enhanced as their acidity increases. Thus, the use of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (the guard catalyst with the highest total acidity) gives way to a significant increase in the gaseous fraction and the volatile stream is greatly modified. In fact, the yield of the gaseous compounds increases from 8.8 to 39.3 wt%, whereas that of liquid compounds is reduced from 91.2 to 60.7 wt% when $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is placed as guard catalyst.

Besides, the composition of the liquid fraction greatly depends on the guard catalyst used. The use of acid guard catalysts (spent FCC catalyst and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) favours cracking reactions leading to bio-oil deoxygenation with negligible yield of acids, light alcohols and saccharides and considerable formation of PAH. However, it is to note that the different acid properties of the spent FCC catalyst and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gives way to a similar yield of the phenolic fraction but a different distribution of the phenolic compounds. Thus, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, with higher total acidity but moderate acid strength, shows higher selectivity to alkyl-phenols revealing the effective dealkoxylation of guaiacols and catechols; whereas catechols are the main phenolic group when the spent FCC catalyst is used. Olivine, with basic character, promotes ketonization and aldol condensation reactions but its capacity for modifying the volatile stream composition is not as pronounced as the one of acid catalysts.

Therefore, the use of guard beds significantly affects the stability of the reforming catalyst. The best reforming catalyst performance is observed when $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is used as conditioning catalyst due to: i) the higher gas fraction of the volatile stream at the reactor inlet, ii) the lower amount of oxygenated compounds in the liquid fraction, and, iii) the phenolic fraction distribution composed by alkyl-phenols, with negligible yields of catechols and guaiacols. It is to note that the use of spent FCC catalyst gives way to a faster reforming catalyst deactivation, which evidences the role of catechols as coke precursors.

The amount of the coke deposited on the reforming catalyst and the coke deposition rate observed are in accordance with the stability trend observed, with coke deposition rate being lower when $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is used and faster when spent FCC

is placed as guard catalyst. The nature of the coke deposited is not greatly affected by the use of conditioning catalyst.

Future prospects

In view of the results obtained in this Thesis, it can be stated that the most suitable conditions for attenuating the reforming catalyst deactivation are operating at high pyrolysis temperature (800 °C) or using γ -Al₂O₃ as conditioning catalyst. Both strategies led to a modification of the volatile stream to be fed into the reforming step that comprise a higher gas yield and lower content of oxygenated compounds, mainly catechols and guaiacols. The selection of the most suitable strategy will require an additional techno-economic assessment (which is out of the scope of this Thesis) as both operating at high temperatures and adding an intermediate step involve higher operational costs.

Furthermore, significant advances on coke deposition mechanisms have been achieved, identifying guaiacols and catechols as main coke precursors among the phenolic compounds and determining that alkyl-phenols contribute in a lower extent to catalyst deactivation. These results are highly remarkable, as to the date, studies that analyze the deactivation of the reforming catalyst when the whole volatile fraction derived from biomass pyrolysis is fed are scarce in the literature.

The scaling up of the biomass pyrolysis-reforming process is not only conditioned by the reforming catalyst fast deactivation, but also by the high endothermicity of the reforming process. Therefore, additional strategies must be developed in order to attain, on the one hand, a higher stability of the catalyst, and on the other hand, a higher energetic efficiency of the process. Thus, future works will be focused on the addition of oxygen to the reforming step in order to reach an autothermal regime. It is to note that, apart from enhancing the energetic efficiency of the process, it is expected to improve catalyst stability because of the partial combustion of the deposited coke. Besides, this strategy will require new catalyst designs and the optimization of oxidative steam reforming operating conditions avoiding catalyst irreversible deactivation by metal sintering or oxidation. Likewise, catalyst regeneration strategies will be addressed since the recovery of catalyst activity and stability after regeneration is essential for the viability of the scaling up of this process. It is expected that the combination of these new strategies and the ones developed in this Thesis will lead to a step forward on the scale-up of the biomass pyrolysis and in-line steam reforming process.

8

Nomenclature

Nomenclature

A_{ox}, A_{HC}	Chromatographic areas of oxygenated compounds and hydrocarbons
C_C	Coke content, wt%
C_{gas}	C equivalent units in the gaseous product
$C_{volatiles}$	C equivalent units in the feed of the reforming step
d_{MO}	Average crystallite size, L
d_{pore}	Pore diameter, L
$F_{H_2}, F^{0}_{H_2}$	Molar flow rate of H_2 and the maximum allowable by stoichiometry, $mol\ T^{-1}$
F_i, F_T	Molar flow rate of product i and total molar flow rate, $mol\ T^{-1}$
$F_{volatiles}$	Molar flow rate of pyrolysis volatiles, $mol\ T^{-1}$
f_{ox}, f_{HC}	Response factor of oxygenates and hydrocarbons
HHV, LHV	High and low heating values, $L^2\ T^{-2}$
H_T, H_C, D_C, D_i, D_0	Design parameters of the spouted bed reactor: total height, height of the conical section, diameter of the conical section, diameter of the bed bottom and diameter of the gas inlet, respectively, L
k	Scherrer constant
L	Length, L
L_r, D_r	Design parameters of the fluidized bed reactor: height and internal diameter, respectively, L
m_0, m_{gas}, m_{H_2}	Mass flow rate of the feed, of the gas produced and of the H_2 produced, $M\ T^{-1}$

m_{CO_2}	Mass of CO_2 generated in the combustion, M
$m_{\text{ox}}, m_{\text{HC}}$	Mass of oxygenates and hydrocarbons, M
P	Pressure, $\text{M L}^{-1} \text{T}^{-2}$
P_{H_2}	H_2 production, wt%
Q_{gas}	Volumetric flow rate of the gas produced, $\text{L}^3 \text{T}^{-1}$
r_{C}	Average coke deposition rate, M T M^{-1}
S/B, S/C	Steam/biomass ratio and steam/C ratio
S_{BET}	BET specific surface, $\text{L}^2 \text{M}^{-1}$
$S_{\text{micropore}}$	Micropore surface, $\text{L}^2 \text{M}^{-1}$
T, T*	Temperature and reference temperature, K
$T_{\text{H}}, T_{\text{T}}$	Hüttig Temperature and Tamman Temperature, K
T_{mp}	Melting point temperature, K
u	Gas velocity in the conical spouted bed reactor, L T^{-1}
V_{ads}	Volume of the N_2 adsorbed, $\text{L}^3 \text{M}^{-1}$
V_{pore}	Pore volume, $\text{L}^3 \text{M}^{-1}$
W	Catalyst mass, M
X	Conversion, %
x_i	Molar fraction of component i in the reaction medium
$x_{i,j}, x_{i,j}^*$	Predicted and experimental molar fractions of component i at the experimental condition j
Y_{gas}	Specific gas yield, $\text{L}^3 \text{M}^{-1}$
Y_{H_2}	H_2 yield, %

Y_i Yield of compound i based on the C units contained, %

Symbols

ΔH Enthalpy, $L^2 T^{-2}$

ΔP Pressure drop in the conical spouted bed reactor, $M L^{-1} T^{-2}$

β Average width of the diffraction peak of the sample

γ Angle of the conical section

λ Length of the radiation wave

ρ Density, $M L^{-3}$

τ Space time, $M T M^{-1}$

Abbreviations

AAEM Alkali and alkaline earth metallic

AC Activated carbon

ATR Autothermal reforming

BEV Battery electric vehicle

BFB Bubbling fluidized bed

CFB Circulating fluidized bed

CHP Combined heat and power

CNF Carbon nanofiber

CNT Carbon nanotube

CSBR Conical spouted bed reactor

DFB	Dual fluidized bed
DME	Dimethyl ether
DT	Dry torrefaction
DTG	Derivative thermogravimetric
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
FBR	Fluidized bed reactor
FCC	Fluid catalytic cracking
FCEV	Fuel cell electric vehicles
FCV	Fuel cell vehicles
FID	Flame ionization detector
GC	Gas chromatograph
GED	Global energy demand
GES	Global energy system
HC	Hydrocarbon
HDO	Hydrodeoxygenation
HDPE	High density polyethylene
HYPOS	Hydrogen Power Storage & Solutions East German
IEA	International Energy Agency
MFC	Mass flow controller
MS	Mass spectrometer
PO	Partial oxidation
OSR	Oxidative steam reforming

RCR	Rotary cone reactor
SCWG	Supercritical water gasification
SEM, TEM	Scanning electron microscopy, transmission electron microscopy
SMC	Coalescence filter
SR	Steam reforming
SS	Sewage sludge
t-BA	Terc-butilamiuna
TCD	Thermal conductivity detector
TG	Thermogravimetric
TPD	Temperature programmed desorption
TPO, TPR	Temperature programmed oxidation, temperature programmed reduction
VA	Volatilization agent
VRE	Variable Renewable Energy
WDXRF	Wavelength dispersive X-ray fluorescence
WGS	Water Gas Shift
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence
2DS	2 °C Scenario

9

Bibliography

- Abdelsadek, Z., Sehalia, M., Halliche, D., Gonzalez-Delacruz, V.M., Holgado, J.P., Bachari, K., Caballero, A., Cherifi, O., In-situ hydrogasification/regeneration of NiAl-hydrotalcite derived catalyst in the reaction of CO₂ reforming of methane: A versatile approach to catalyst recycling. *J. CO₂ Util.*, **14**, 98-105 (2016).
- Abou Rjeily, M., Gennequin, C., Pron, H., Abi-Aad, E., Randrianalisoa, J.H., Pyrolysis-catalytic upgrading of bio-oil and pyrolysis-catalytic steam reforming of biogas: a review. *Environ. Chem. Lett.*, **19**, 2825-2872 (2021).
- Abu El-Rub, Z., Bramer, E.A., Brem, G., Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes. *Ind Eng Chem Res*, **43**, 6911-6919 (2004).
- Abu El-Rub, Z., Bramer, E.A., Brem, G., Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction. *Fuel*, **87**, 2243-2252 (2008).
- Acharya, B., Dutta, A., Basu, P., An investigation into steam gasification of biomass for hydrogen enriched gas production in presence of CaO. *Int J Hydrogen Energy*, **35**, 1582-1589 (2010).
- Acomb, J.C., Wu, C., Williams, P.T., Control of steam input to the pyrolysis-gasification of waste plastics for improved production of hydrogen or carbon nanotubes. *Appl. Catal. B Environ.*, **147**, 571-584 (2014).
- Adar, E., Ince, M., Karatop, B., Bilgili, M.S., The risk analysis by failure mode and effect analysis (FMEA) and fuzzy-FMEA of supercritical water gasification system used in the sewage sludge treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, **5**, 1261-1268 (2017).
- Aguado, R., Combustión y Pirólisis de Residuos de Madera en Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (1999).
- Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Olazar, M., Bilbao, J., Study of Temperature-Programmed Desorption of tert-Butylamine To Measure the Surface Acidity of Solid Catalysts. *Ind Eng Chem Res*, **29**, 1621-1626 (1990).
- Ahmed, A., Abu Bakar, M.S., Sukri, R.S., Hussain, M., Farooq, A., Moogi, S., Park, Y., Sawdust pyrolysis from the furniture industry in an auger pyrolysis reactor system for biochar and bio-oil production. *Energy Conversion and Management*, **226**, 113502 (2020).

Aho, A., Kumar, N., Eränen, K., Salmi, T., Hupa, M., Murzin, D.Y., Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. *Fuel*, **87**, 2493-2501 (2008).

Aho, A., Kumar, N., Lashkul, A.V., Eränen, K., Ziolk, M., Decyk, P., Salmi, T., Holmbom, B., Hupa, M., Murzin, D.Y., Catalytic upgrading of woody biomass derived pyrolysis vapours over iron modified zeolites in a dual-fluidized bed reactor. *Fuel*, **89**, 1992-2000 (2010).

Ajanovic, A., Haas, R., Economic prospects and policy framework for hydrogen as fuel in the transport sector. *Energy Policy*, **123**, 280-288 (2018).

Akhtar, J., Saidina Amin, N., A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **16**, 5101-5109 (2012).

Akubo, K., Nahil, M.A., Williams, P.T., Pyrolysis-catalytic steam reforming of agricultural biomass wastes and biomass components for production of hydrogen/syngas. *Journal of the Energy Institute*, **92**, 1987-1996 (2019).

Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, **128**, 162-169 (2014a).

Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Upgrading the rice husk char obtained by flash pyrolysis for the production of amorphous silica and high quality activated carbon. *Bioresour. Technol.*, **170**, 132-137 (2014b).

Alvarez, J., Kumagai, S., Wu, C., Yoshioka, T., Bilbao, J., Olazar, M., Williams, P.T., Hydrogen production from biomass and plastic mixtures by pyrolysis-gasification. *Int J Hydrogen Energy*, **39**, 10883-10891 (2014c).

Alvarez, J., Valorización de los residuos agro-forestales y lodos de depuradora mediante pirólisis rápida en reactor spouted bed cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2015).

Alvarez, J., Amutio, M., Lopez, G., Barbarias, I., Bilbao, J., Olazar, M., Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. J.*, **273**, 173-183 (2015a).

Alvarez, J., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M., Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, **159**, 810-818 (2015b).

Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Physical Activation of Rice Husk Pyrolysis Char for the Production of High Surface Area Activated Carbons. *Ind Eng Chem Res*, **54**, 7241-7250 (2015c).

Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Barbarias, I., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M., Characterization of the bio-oil obtained by fast pyrolysis of sewage sludge in a conical spouted bed reactor. *Fuel Process Technol*, **149**, 169-175 (2016).

Alvarez, J., Hooshdaran, B., Cortazar, M., Amutio, M., Lopez, G., Freire, F.B., Haghshenasfard, M., Hosseini, S.H., Olazar, M., Valorization of citrus wastes by fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, **224**, 111-120 (2018).

Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Evolution of biomass char features and their role in the reactivity during steam gasification in a conical spouted bed reactor. *Energy Conversion and Management*, **181**, 214-222 (2019).

Amutio, M., Estrategias para la Pirólisis Rápida de Biomasa en Reactor Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2011).

Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., Effect of vacuum on lignocellulosic biomass flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Energy Fuels*, **25**, 3950-3960 (2011).

Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Bilbao, J., Olazar, M., Biomass oxidative flash pyrolysis: Autothermal operation, yields and product properties. *Energy Fuels*, **26**, 1353-1362 (2012a).

Amutio, M., Lopez, G., Artetxe, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J., Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Resour. Conserv. Recycling*, **59**, 23-31 (2012b).

Amutio, M., Lopez, G., Alvarez, J., Moreira, R., Duarte, G., Nunes, J., Olazar, M., Bilbao, J., Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project. *Bioresour. Technol.*, **129**, 512-518 (2013).

Amutio, M., Lopez, G., Alvarez, J., Olazar, M., Bilbao, J., Fast pyrolysis of eucalyptus waste in a conical spouted bed reactor. *Bioresour. Technol.*, **194**, 225-232 (2015).

Arabiourrutia, M., Productos y Cinética de la Pirólisis Térmica y Catalítica de Neumáticos en Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2007).

Aramburu, B., Reformado con vapor de bio-oil: condiciones para el proceso en dos etapas y modelo cinético, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2016).

Arandia, A., Remiro, A., García, V., Castaño, P., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Oxidative steam reforming of raw bio-oil over supported and bulk Ni catalysts for hydrogen production. *Catalysts*, **8** (2018).

Arandia, A., Remiro, A., Valle, B., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Deactivation of Ni spinel derived catalyst during the oxidative steam reforming of raw bio-oil. *Fuel*, **276** (2020).

Argenta, P., Memoli, F., Searching new horizons: The hydrogen revolution in steelmaking. *AISTech Iron Steel Technol. Conf. Proc.*, **1**, 484-491 (2020).

Argyle, M.D., Bartholomew, C.H., Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts*, **5**, 145-269 (2015).

Arregi, A., Lopez, G., Amutio, M., Barbarias, I., Bilbao, J., Olazar, M., Hydrogen production from biomass by continuous fast pyrolysis and in-line steam reforming. *RSC Advances*, **6**, 25975-25985 (2016).

Arregi, A., Pyrolysis and in-line Catalytic Steam Reforming of Biomass and Biomass/Plastic Mixtures for H₂ Production, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2017).

Arregi, A., Amutio, M., Lopez, G., Artetxe, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M., Hydrogen-rich gas production by continuous pyrolysis and in-line catalytic reforming of pine wood waste and HDPE mixtures. *Energy Convers. Manage.*, **136**, 192-201 (2017).

Arregi, A., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Barbarias, I., Bilbao, J., Olazar, M., Role of operating conditions in the catalyst deactivation in the in-line steam reforming of volatiles from biomass fast pyrolysis. *Fuel*, **216**, 233-244 (2018a).

Arregi, A., Lopez, G., Amutio, M., Barbarias, I., Santamaria, L., Bilbao, J., Olazar, M., Regenerability of a Ni catalyst in the catalytic steam reforming of biomass pyrolysis volatiles. *J. Ind. Eng. Chem.*, **68**, 69-78 (2018b).

Arregi, A., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M., Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review. *Energy Conversion and Management*, **165**, 696-719 (2018c).

Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J., Operating conditions for the pyrolysis of poly-(ethylene terephthalate) in a conical spouted-bed reactor. *Ind Eng Chem Res*, **49**, 2064-2069 (2010).

Artetxe, M., Producción de Olefinas a partir de Polietileno por Pirólisis y Craqueo en línea, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2012).

Artetxe, M., Alvarez, J., Nahil, M.A., Olazar, M., Williams, P.T., Steam reforming of different biomass tar model compounds over Ni/Al₂O₃ catalysts. *Energy Conversion and Management*, **136**, 119-126 (2017).

Asadullah, M., Ab Rasid, N.S., Kadir, S.A.S.A., Azdarpour, A., Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell. *Biomass Bioenergy*, **59**, 316-324 (2013).

Ateş, F., Pütün, E., Pütün, A.E., Fast pyrolysis of sesame stalk: Yields and structural analysis of bio-oil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 779-790 (2004).

Ateş, F., Pütün, A.E., Pütün, E., Catalytic pyrolysis of perennial shrub, *Euphorbia rigida* in the water vapour atmosphere. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **73**, 299-304 (2005).

Auprêtre, F., Descorme, C., Duprez, D., Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. *Catal. Commun.*, **3**, 263-267 (2002).

Ayalur Chattanathan, S., Adhikari, S., Abdoulmoumine, N., A review on current status of hydrogen production from bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 2366-2372 (2012).

Aydin, E.S., Yucel, O., Sadikoglu, H., Numerical and experimental investigation of hydrogen-rich syngas production via biomass gasification. *Int J Hydrogen Energy*, **3**, 1-11 (2017).

Azadi, P., Farnood, R., Review of heterogeneous catalysts for sub- and supercritical water gasification of biomass and wastes. *Int J Hydrogen Energy*, **36**, 9529-9541 (2011).

Azizi, K., Keshavarz Moraveji, M., Arregi, A., Amutio, M., Lopez, G., Olazar, M., On the pyrolysis of different microalgae species in a conical spouted bed reactor: Bio-fuel yields and characterization. *Bioresour. Technol.*, **311** (2020).

Badger, P.C., Fransham, P., Use of mobile fast pyrolysis plants to densify biomass and reduce biomass handling costs—A preliminary assessment. *Biomass Bioenergy*, **30**, 321-325 (2006).

Balasundram, V., Ibrahim, N., Kasmani, R.M., Isha, R., Hamid, M.K.A., Hasbullah, H., Catalytic upgrading of biomass-derived pyrolysis vapour over metal-modified HZSM-5 into BTX: a comprehensive review. *Biomass Convers. Biorefinery*, (2020).

Balat, H., Kirtay, E., Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. *Int J Hydrogen Energy*, **35**, 7416-7426 (2010).

Balat, M., Hydrogen in fueled systems and the significance of hydrogen in vehicular transportation. *Energy Sources Econ. Plann. Policy*, **2**, 49-61 (2007).

Barbarias, I., Proceso de Pirólisis y Reformado en Línea para la Producción de H₂ a partir de Residuos Plásticos, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2015).

Barbarias, I., Lopez, G., Alvarez, J., Artetxe, M., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M., A sequential process for hydrogen production based on continuous HDPE fast pyrolysis and in-line steam reforming. *Chem. Eng. J.*, **296**, 191-198 (2016a).

Barbarias, I., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Alvarez, J., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M., Steam reforming of plastic pyrolysis model hydrocarbons and catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, **527**, 152-160 (2016b).

Barbarias, I., Lopez, G., Artetxe, M., Arregi, A., Santamaria, L., Bilbao, J., Olazar, M., Pyrolysis and in-line catalytic steam reforming of polystyrene through a two-step reaction system. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **122**, 502-510 (2016c).

Barbarias, I., Lopez, G., Artetxe, M., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M., Valorisation of different waste plastics by pyrolysis and in-line catalytic steam reforming for hydrogen production. *Energy Convers. Manage.*, **156**, 575-584 (2018a).

Barbarias, I., Artetxe, M., Lopez, G., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M., Influence of the conditions for reforming HDPE pyrolysis volatiles on the catalyst deactivation by coke. *Fuel Process Technol*, **171**, 100-109 (2018b).

Bartholomew, C.H., Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation. *Catal Rev Sci Eng*, **24**, 67-112 (1982).

Bartholomew, C.H., Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, **212**, 17-60 (2001).

Bartholomew, C.H., Argyle, M.D., Advances in catalyst deactivation and regeneration. *Catalysts*, **5**, 949-954 (2015).

Basagiannis, A.C., Verykios, X.E., Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, **32**, 3343-3355 (2007a).

Basagiannis, A.C., Verykios, X.E., Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured Ru/MgO/Al₂O₃ catalysts. *Catal Today*, **127**, 256-264 (2007b).

Bednarczuk, L., Ramírez De La Piscina, P., Homs, N., H₂-production from CO₂-assisted ethanol steam reforming: The regeneration of Ni-based catalysts. *Int J Hydrogen Energy*, **40**, 5256-5263 (2015).

Bednarczuk, L., Ramírez de la Piscina, P., Homs, N., Efficient CO₂-regeneration of Ni/Y₂O₃-La₂O₃-ZrO₂ systems used in the ethanol steam reforming for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, **41**, 19509-19517 (2016).

Bhattacharya, A., Bhattacharya, A., Datta, A., Modeling of hydrogen production process from biomass using oxygen blown gasification. *Int J Hydrogen Energy*, **37**, 18782-18790 (2012).

Bhoi, P.R., Ouedraogo, A.S., Soloiu, V., Quirino, R., Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **121** (2020).

Bimbela, F., Chen, D., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J., Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids. *Appl. Catal. B Environ.*, **119-120**, 1-12 (2012).

Bimbela, F., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J., Hydrogen production via catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using nickel-based coprecipitated catalysts. *Int J Hydrogen Energy*, **38**, 14476-14487 (2013).

Bobadilla, L.F., Penkova, A., Álvarez, A., Domínguez, M.I., Romero-Sarria, F., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., Glycerol steam reforming on bimetallic NiSn/CeO₂-MgO-Al₂O₃ catalysts: Influence of the support, reaction parameters and deactivation/regeneration processes. *Appl Catal A Gen*, **492**, 38-47 (2015).

Boot-Handford, M.E., Virmond, E., Florin, N.H., Kandiyoti, R., Fennell, P.S., Simple pyrolysis experiments for the preliminary assessment of biomass feedstocks and low-cost tar cracking catalysts for downdraft gasification applications. *Biomass Bioenergy*, **108**, 398-414 (2018).

Boskovic, G., Baerns, M., Catalyst deactivation. *Springer Ser Chem Phys*, **75**, 477-503 (2004).

Bridgwater, A.V., Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy*, **38**, 68-94 (2012).

Bridgwater, T., Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part I. *Johns. Matthey Technol. Rev.*, **62**, 118-130 (2018).

Brown, R.C., Radlein, D., Piskorz, J., Pretreatment processes to increase pyrolytic yield of Levoglucosan from herbaceous feedstocks. *Chemicals and Materials from Renewable Resources*, **10**, 123-132 (2001).

Bu, L., Nimlos, M.R., Robichaud, D.J., Kim, S., Diffusion of aromatic hydrocarbons in hierarchical mesoporous H-ZSM-5 zeolite. *Catal Today*, **312**, 73-81 (2018).

Cai, R., Pei, X., Pan, H., Wan, K., Chen, H., Zhang, Z., Zhang, Y., Biomass Catalytic Pyrolysis over Zeolite Catalysts with an Emphasis on Porosity and Acidity: A State-of-the-Art Review. *Energy Fuels*, **34**, 11771-11790 (2020).

Cai, W., Wang, F., Zhan, E., Van Veen, A.C., Mirodatos, C., Shen, W., Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming. *J. Catal.*, **257**, 96-107 (2008).

Cao, J.-., Shi, P., Zhao, X.-., Wei, X.-., Takarada, T., Catalytic reforming of volatiles and nitrogen compounds from sewage sludge pyrolysis to clean hydrogen and synthetic gas over a nickel catalyst. *Fuel Process Technol*, **123**, 34-40 (2014).

Cao, J.-., Liu, T.-., Ren, J., Zhao, X.-., Wu, Y., Wang, J.-., Ren, X.-., Wei, X.-., Preparation and characterization of nickel loaded on resin char as tar reforming catalyst for biomass gasification. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **127**, 82-90 (2017).

Carpenter, D., Westover, T.L., Czernik, S., Jablonski, W., Biomass feedstocks for renewable fuel production: A review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chem.*, **16**, 384-406 (2014).

Chang, G., Huang, Y., Xie, J., Yang, H., Liu, H., Yin, X., Wu, C., The lignin pyrolysis composition and pyrolysis products of palm kernel shell, wheat straw, and pine sawdust. *Energy Convers. Manage.*, **124**, 587-597 (2016).

Charisiou, N.D., Papageridis, K.N., Siakavelas, G., Tzounis, L., Kousi, K., Baker, M.A., Hinder, S.J., Sebastian, V., Polychronopoulou, K., Goula, M.A., Glycerol Steam Reforming for Hydrogen Production over Nickel Supported on Alumina, Zirconia and Silica Catalysts. *Top. Catal.*, **60**, 1226-1250 (2017).

Chen, D., Christensen, K.O., Ochoa-Fernández, E., Yu, Z., Tøtdal, B., Latorre, N., Monzón, A., Holmen, A., Synthesis of carbon nanofibers: Effects of Ni crystal size during methane decomposition. *J. Catal.*, **229**, 82-96 (2005).

Chen, D., Zheng, Z., Fu, K., Zeng, Z., Wang, J., Lu, M., Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. *Fuel*, **159**, 27-32 (2015).

Chen, D., Mei, J., Li, H., Li, Y., Lu, M., Ma, T., Ma, Z., Combined pretreatment with torrefaction and washing using torrefaction liquid products to yield upgraded biomass and pyrolysis products. *Bioresour. Technol.*, **228**, 62-68 (2017a).

Chen, F., Wu, C., Dong, L., Vassallo, A., Williams, P.T., Huang, J., Characteristics and catalytic properties of Ni/CaAlO_x catalyst for hydrogen-enriched syngas production from pyrolysis-steam reforming of biomass sawdust. *Appl. Catal. B Environ.*, **183**, 168-175 (2016).

Chen, J., Sun, J., Wang, Y., Catalysts for Steam Reforming of Bio-oil: A Review. *Ind Eng Chem Res*, **56**, 4627-4637 (2017b).

Chen, X., Li, S., Liu, Z., Chen, Y., Yang, H., Wang, X., Che, Q., Chen, W., Chen, H., Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO. *Bioresour. Technol.*, **287** (2019a).

Chen, X., Che, Q., Li, S., Liu, Z., Yang, H., Chen, Y., Wang, X., Shao, J., Chen, H., Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. *Fuel Process Technol*, **196**, 106180 (2019b).

Chen, Y.-., Schmid, M., Chang, C.-., Chang, C.-., Scheffknecht, G., Lab-scale investigation of palm shell char as tar reforming catalyst. *Catalysts*, **10** (2020).

Cheng, F., Dupont, V., *Steam reforming of bio-compounds with auto-reduced nickel catalyst. Catalysts*, **7** (2017).

Cherad, R., Onwudili, J.A., Biller, P., Williams, P.T., Ross, A.B., Hydrogen production from the catalytic supercritical water gasification of process water generated from hydrothermal liquefaction of microalgae. *Fuel*, **166**, 24-28 (2016).

Chhiti, Y., Salvador, S., Commandré, J.-., Broust, F., Couhert, C., Wood bio-oil noncatalytic gasification: Influence of temperature, dilution by an alcohol and ash content. *Energy Fuels*, **25**, 345-351 (2011).

Chiaromonti, D., Oasmaa, A., Solantausta, Y., Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**, 1056-1086 (2007).

Christensen, K.O., Chen, D., Lødeng, R., Holmen, A., Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming. *Appl Catal A Gen*, **314**, 9-22 (2006).

Claude, V., Mahy, J.G., Douven, S., Pirard, S.L., Courson, C., Lambert, S.D., Ni- and Fe-doped γ -Al₂O₃ or olivine as primary catalyst for toluene reforming. *Mater. Today Chem.*, **14** (2019).

Colbertaldo, P., Agustin, S.B., Campanari, S., Brouwer, J., Impact of hydrogen energy storage on California electric power system: Towards 100% renewable electricity. *Int J Hydrogen Energy*, **44**, 9558-9576 (2019).

Coll, R., Salvadó, J., Farriol, X., Montané, D., Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: Conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation. *Fuel Process Technol*, **74**, 19-31 (2001).

Collard, F.-., Blin, J., A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **38**, 594-608 (2014).

Corma, A., Huber, G.W., Sauvanaud, L., O'Connor, P., Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. *Journal of Catalysis*, **247**, 307-327 (2007).

Correa, H., Blanco-Wells, G., Barrena, J., Tacón, A., Self-organizing processes in urban green commons. The case of the Angachilla wetland, Valdivia-Chile. *Int. J. Common*, **12**, 573-595 (2018).

Cortazar, M., Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Santamaria, L., Bilbao, J., Olazar, M., Role of temperature on gasification performance and tar composition in a fountain enhanced conical spouted bed reactor. *Energy Convers. Manage.*, **171**, 1589-1597 (2018a).

Cortazar, M., Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Advantages of confining the fountain in a conical spouted bed reactor for biomass steam gasification. *Energy*, **153**, 455-463 (2018b).

Cortazar, M., Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Behaviour of primary catalysts in the biomass steam gasification in a fountain confined spouted bed. *Fuel*, **253**, 1446-1456 (2019).

Cortazar, M., Santamaria, L., Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Fe/olivine as primary catalyst in the biomass steam gasification in a fountain confined spouted bed reactor. *J. Ind. Eng. Chem.*, **99**, 364-379 (2021).

Cruz, M.R.M., Fitiwi, D.Z., Santos, S.F., Catalão, J.P.S., A comprehensive survey of flexibility options for supporting the low-carbon energy future. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **97**, 338-353 (2018).

Cui, H., Grace, J.R., Spouting of biomass particles: A review. *Bioresour. Technol.*, **99**, 4008-4020 (2008).

Cui, X., Kær, S.K., Thermodynamic analysis of steam reforming and oxidative steam reforming of propane and butane for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, **43**, 13009-13021 (2018).

Czernik, S., Evans, R., French, R., Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil. *Catal Today*, **129**, 265-268 (2007).

Czernik, S., French, R., Distributed production of hydrogen by auto-thermal reforming of fast pyrolysis bio-oil. *Int J Hydrogen Energy*, **39**, 744-750 (2014).

Daouk, E., Van de Steene, L., Paviet, F., Martin, E., Valette, J., Salvador, S., Oxidative pyrolysis of wood chips and of wood pellets in a downdraft continuous fixed bed reactor. *Fuel*, **196**, 408-418 (2017).

Das, D., Veziroğlu, T.N., Hydrogen production by biological processes: A survey of literature. *Int J Hydrogen Energy*, **26**, 13-28 (2001).

Dascomb, J., Krothapalli, A., Fakhrai, R., Thermal conversion efficiency of producing hydrogen enriched syngas from biomass steam gasification. *Int J Hydrogen Energy*, **38**, 11790-11798 (2013).

Dayton, D.C., Mante, O.D., Weiner, J., Effect of Temperature on the Pilot-Scale Catalytic Pyrolysis of Loblolly Pine. *Energy Fuels*, **35**, 13181-13190 (2021).

Demirbaş, A., Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, **41**, 633-646 (2000).

Demirbas, A., The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Process Technol*, **88**, 591-597 (2007).

Devi, L., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G., A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass Bioenergy*, **24**, 125-140 (2003).

Di Blasi, C., Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **35**, 121-140 (2009).

Ding, L., Zheng, Y., Zhang, Z., Ring, Z., Chen, J., HDS, HDN, HDA, and hydrocracking of model compounds over Mo-Ni catalysts with various acidities. *Appl Catal A Gen*, **319**, 25-37 (2007).

Dodds, P.E., Staffell, I., Hawkes, A.D., Li, F., Grünewald, P., McDowall, W., Ekins, P., Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review. *Int J Hydrogen Energy*, **40**, 2065-2083 (2015).

Domínguez, C.M., Ocón, P., Quintanilla, A., Casas, J.A., Rodríguez, J.J., Highly efficient application of activated carbon as catalyst for wet peroxide oxidation. *Appl. Catal. B Environ.*, **140-141**, 663-670 (2013).

Dominković, D.F., Bačeković, I., Pedersen, A.S., Krajačić, G., The future of transportation in sustainable energy systems: Opportunities and barriers in a clean energy transition. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **82**, 1823-1838 (2018).

Dong, L., Wu, C., Ling, H., Shi, J., Williams, P.T., Huang, J., Promoting hydrogen production and minimizing catalyst deactivation from the pyrolysis-catalytic steam reforming of biomass on nanosized NiZnAlO_x catalysts. *Fuel*, **188**, 610-620 (2017).

Dufour, A., Celzard, A., Fierro, V., Broust, F., Courson, C., Zoulalian, A., Rouzaud, J.N., Catalytic conversion of methane over a biomass char for hydrogen production: Deactivation and regeneration by steam gasification. *Appl Catal A Gen*, **490**, 170-180 (2015).

Duman, G., Yanik, J., Two-step steam pyrolysis of biomass for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, **42**, 17000-17008 (2017).

Echresh Zadeh, Z., Abdulkhani, A., Saha, B., A comparative production and characterisation of fast pyrolysis bio-oil from Populus and Spruce woods. *Energy*, **214**, 118930 (2021).

Efika, C.E., Wu, C., Williams, P.T., Syngas production from pyrolysis-catalytic steam reforming of waste biomass in a continuous screw kiln reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **95**, 87-94 (2012).

Elordi, G., Pirólisis Térmica y Catalítica de Poliolefinas en un Reactor de Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2010).

Elordi, G., Olazar, M., Castaño, P., Artetxe, M., Bilbao, J., Polyethylene cracking on a spent FCC catalyst in a conical spouted bed. *Ind Eng Chem Res*, **51**, 14008-14017 (2012).

Engtrakul, C., Mukarakate, C., Starace, A.K., Magrini, K.A., Rogers, A.K., Yung, M.M., Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors. *Catal Today*, **269**, 175-181 (2016).

Erkiaga, A., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor with olivine and γ -alumina as primary catalysts. *Fuel Process Technol*, **116**, 292-299 (2013).

Erkiaga, A., Gasificación con Vapor de Biomasa y Plásticos en Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2014).

Erkiaga, A., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Influence of operating conditions on the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. J.*, **237**, 259-267 (2014).

Erkiaga, A., Lopez, G., Barbarias, I., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., HDPE pyrolysis-steam reforming in a tandem spouted bed-fixed bed reactor for H₂ production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **116**, 34-41 (2015).

Fatsikostas, A.N., Verykios, X.E., Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *J. Catal.*, **225**, 439-452 (2004).

Fernandez-Akarregi, A.R., Makibar, J., Lopez, G., Amutio, M., Olazar, M., Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25 kg/h) for biomass fast pyrolysis. *Fuel Process Technol*, **112**, 48-56 (2013).

Font Palma, C., Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review. *Appl. Energy*, **111**, 129-141 (2013).

Fremaux, S., Beheshti, S.-., Ghassemi, H., Shahsavan-Markadeh, R., An experimental study on hydrogen-rich gas production via steam gasification of biomass in a research-scale fluidized bed. *Energy Convers. Manage.*, **91**, 427-432 (2015).

Frusteri, F., Freni, S., Chiodo, V., Spadaro, L., Bonura, G., Cavallaro, S., Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC. *J. Power Sources*, **132**, 139-144 (2004).

Fu, P., Yi, W., Li, Z., Bai, X., Zhang, A., Li, Y., Li, Z., Investigation on hydrogen production by catalytic steam reforming of maize stalk fast pyrolysis bio-oil. *Int J Hydrogen Energy*, **39**, 13962-13971 (2014).

Gac, W., Greluk, M., Słowik, G., Millot, Y., Valentin, L., Dzwigaj, S., Effects of dealumination on the performance of Ni-containing BEA catalysts in bioethanol steam reforming. *Appl. Catal. B Environ.*, **237**, 94-109 (2018).

Gai, C., Zhu, N., Hoekman, S.K., Liu, Z., Jiao, W., Peng, N., Highly dispersed nickel nanoparticles supported on hydrochar for hydrogen-rich syngas production from catalytic reforming of biomass. *Energy Convers. Manage.*, **183**, 474-484 (2019).

Gaisan, B., Aspectos Básicos de la Tecnología de Pirólisis de Plásticos en un Reactor de Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2002).

Gamliel, D.P., Du, S., Bollas, G.M., Valla, J.A., Investigation of in situ and ex situ catalytic pyrolysis of miscanthus × giganteus using a PyGC-MS microsystem and comparison with a bench-scale spouted-bed reactor. *Bioresour. Technol.*, **191**, 187-196 (2015).

Gao, N., Liu, S., Han, Y., Xing, C., Li, A., Steam reforming of biomass tar for hydrogen production over NiO/ceramic foam catalyst. *Int J Hydrogen Energy*, **40**, 7983-7990 (2015).

Gao, N., Han, Y., Quan, C., Wu, C., Promoting hydrogen-rich syngas production from catalytic reforming of biomass pyrolysis oil on nanosized nickel-ceramic catalysts. *Appl. Therm. Eng.*, **125**, 297-305 (2017).

Garcia, L., French, R., Czernik, S., Chornet, E., Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: Effects of catalyst composition. *Appl Catal A Gen*, **201**, 225-239 (2000).

Garcia, L., Salvador, M.L., Arauzo, J., Bilbao, R., Influence of the Reaction Atmosphere on Gas Production and Composition in the Catalytic Conversion of Biomass. *Prog. in Thermochem. Biomass Convers.*, 346-357 (2008).

García-Gómez, N., Valle, B., Valecillos, J., Remiro, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Feasibility of online pre-reforming step with dolomite for improving Ni spinel catalyst stability in the steam reforming of raw bio-oil. *Fuel Process Technol*, **215**, 106769 (2021).

Garcia-Nunez, J.A., Pelaez-Samaniego, M.R., Garcia-Perez, M.E., Fonts, I., Abrego, J., Westerhof, R.J.M., Garcia-Perez, M., Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. *Energy Fuels*, **31**, 5751-5775 (2017).

Garg, R., Anand, N., Kumar, D., Pyrolysis of babool seeds (*Acacia nilotica*) in a fixed bed reactor and bio-oil characterization. *Renew. Energy*, **96**, 167-171 (2016).

Garg, S., Das, P., Microporous carbon from cashew nutshell pyrolytic biochar and its potential application as CO₂ adsorbent. *Biomass Convers. Biorefinery*, **10**, 1043-1061 (2020).

Gautam, P., Kumar, S., Lokhandwala, S., Energy-aware intelligence in megacities. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, 211-238 (2019).

Gayubo, A.G., Benito, P.L., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Relationship between surface acidity and activity of catalysts in the transformation of methanol into hydrocarbons. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **65**, 186-192 (1996).

Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Atutxa, A., Valle, B., Bilbao, J., Undesired components in the transformation of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite catalyst. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **80**, 1244-1251 (2005).

Gayubo, A.G., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Pyrolytic lignin removal for the valorization of biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **85**, 132-144 (2010).

- Ghodake, G.S., Shinde, S.K., Kadam, A.A., Saratale, R.G., Saratale, G.D., Kumar, M., Palem, R.R., AL-Shwaiman, H.A., Elgorban, A.M., Syed, A., Kim, D., Review on biomass feedstocks, pyrolysis mechanism and physicochemical properties of biochar: State-of-the-art framework to speed up vision of circular bioeconomy. *J. Clean. Prod.*, **297**, 126645 (2021).
- Gil, J., Corella, J., Aznar, M.P., Caballero, M.A., Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass Bioenergy*, **17**, 389-403 (1999).
- Ginsburg, J.M., Piña, J., El Solh, T., De Lasa, H.I., Coke formation over a nickel catalyst under methane dry reforming conditions: Thermodynamic and kinetic models. *Ind Eng Chem Res*, **44**, 4846-4854 (2005).
- Glasson, C., Geantet, C., Lacroix, M., Labruyere, F., Dufresne, P., Beneficial effect of carbon on hydrotreating catalysts. *J. Catal.*, **212**, 76-85 (2002).
- Gollakota, A.R.K., Kishore, N., Gu, S., A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81**, 1378-1392 (2018).
- González-Vázquez, M.P., García, R., Gil, M.V., Pevida, C., Rubiera, F., Comparison of the gasification performance of multiple biomass types in a bubbling fluidized bed. *Energy Conversion and Management*, **176**, 309-323 (2018).
- Góralski, J., Grams, J., Paryjczak, T., Rzeźnicka, I., Investigation of the coke deposit on Ni-Al₂O₃ and Co-Al₂O₃ catalysts. *Carbon*, **40**, 2025-2028 (2002).
- Göransson, K., Söderlind, U., Zhang, W., Experimental test on a novel dual fluidised bed biomass gasifier for synthetic fuel production. *Fuel*, **90**, 1340-1349 (2011).
- Grabosky, M. and Bain, R., *Properties of Biomass Relevant to Gaisification Volumen II- Principles of Gasification*, SERI/TR-33-239, Colorado, (1979).
- Grilc, M., Likozar, B., Levec, J., Hydrodeoxygenation and hydrocracking of solvolysed lignocellulosic biomass by oxide, reduced and sulphide form of NiMo, Ni, Mo and Pd catalysts. *Appl. Catal. B Environ.*, **150-151**, 275-287 (2014).

Guan, G., Kaewpanha, M., Hao, X., Abudula, A., Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **58**, 450-461 (2016).

Guda, V.K., Toghiani, H., Catalytic pyrolysis of pinewood using metal oxide catalysts in an integrated reactor system. *Biofuels*, **8**, 527-536 (2017).

Guedes, G., Silva, C., Soares, M., Comparing Configuration Approaches for Dynamic Software Product Lines. *ACM Int. Conf. Proc. Ser.*, 134-143 (2017).

Guedes, R.E., Luna, A.S., Torres, A.R., Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **129**, 134-149 (2018).

Güngör, A., Önenç, S., Uçar, S., Yanik, J., Comparison between the "one-step" and "two-step" catalytic pyrolysis of pine bark. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **97**, 39-48 (2012).

Hajjaji, N., Pons, M., Hydrogen production via steam and autothermal reforming of beef tallow: A thermodynamic investigation. *Int J Hydrogen Energy*, **38**, 2199-2211 (2013).

Hallenbeck, P.C., Benemann, J.R., Biological hydrogen production; Fundamentals and limiting processes. *Int J Hydrogen Energy*, **27**, 1185-1193 (2002).

Harmanos, H.L., *Detectors and Data Handling in Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wilery & Sons, New York, (1997).

Hassan, N.S., Jalil, A.A., Hitam, C.N.C., Vo, D.V.N., Nabgan, W., Biofuels and renewable chemicals production by catalytic pyrolysis of cellulose: a review. *Environ. Chem. Lett.*, **18**, 1625-1648 (2020).

Haykiri-Acma, H., Yaman, S., Kucukbayrak, S., Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. *Fuel Process Technol*, **91**, 759-764 (2010).

Heidari, A., Stahl, R., Younesi, H., Rashidi, A., Troeger, N., Ghoreyshi, A.A., Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of *Eucalyptus grandis* in fluidized bed reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 2594-2602 (2014).

Heidenreich, S., Foscolo, P.U., New concepts in biomass gasification. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **46**, 72-95 (2015).

Helveg, S., Sehested, J., Rostrup-Nielsen, J.R., Whisker carbon in perspective. *Catal Today*, **178**, 42-46 (2011).

Hernández, J.J., Ballesteros, R., Aranda, G., Characterisation of tars from biomass gasification: Effect of the operating conditions. *Energy*, **50**, 333-342 (2013).

Herrmann, A., Mädlow, A., Krause, H., Key performance indicators evaluation of a domestic hydrogen fuel cell CHP. *Int J Hydrogen Energy*, 19061-19066 (2019).

Herz, G., Müller, N., Reichelt, E., Megel, S., Jahn, M., High-temperature Co-electrolysis - A Key Step for CO₂ Emission Mitigation in Industrial Processes. *DGMK Tagungsber.*, **2019**, 119 (2019).

Hoff, T.C., Gardner, D.W., Thilakarathne, R., Wang, K., Hansen, T.W., Brown, R.C., Tessonnier, J.-., Tailoring ZSM-5 Zeolites for the Fast Pyrolysis of Biomass to Aromatic Hydrocarbons. *ChemSusChem*, **9**, 1473-1482 (2016).

Hou, K., Hughes, R., The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. *Chem. Eng. J.*, **82**, 311-328 (2001).

Hu, C., Xiao, R., Zhang, H., Ex-situ catalytic fast pyrolysis of biomass over HZSM-5 in a two-stage fluidized-bed/fixed-bed combination reactor. *Bioresour. Technol.*, **243**, 1133-1140 (2017).

Hu, X., Gholizadeh, M., Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. *Journal of Energy Chemistry*, **39**, 109-143 (2019).

Huang, A., Hsu, C., Hou, B., Kuo, H., Production and separation of rice husk pyrolysis bio-oils from a fractional distillation column connected fluidized bed reactor. *Powder Technol*, **323**, 588-593 (2018).

Huang, Y., Wei, L., Crandall, Z., Julson, J., Gu, Z., Combining Mo-Cu/HZSM-5 with a two-stage catalytic pyrolysis system for pine sawdust thermal conversion. *Fuel*, **150**, 656-663 (2015a).

Huang, Y.-., Chiueh, P.-., Shih, C.-., Lo, S.-., Sun, L., Zhong, Y., Qiu, C., Microwave pyrolysis of rice straw to produce biochar as an adsorbent for CO₂ capture. *Energy*, **84**, 75-82 (2015b).

Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A., Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.*, **106**, 4044-4098 (2006).

Hydrogen Council, Hydrogen scaling up. A sustainable pathway for the global energy transition. (2017).

Ibáñez, M., Valle, B., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Castaño, P., Effect of operating conditions on the coke nature and HZSM-5 catalysts deactivation in the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons. *Catal Today*, **195**, 106-113 (2012).

Ibrahim, A.B.A., Akilli, H., Supercritical water gasification of wastewater sludge for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, **44**, 10328-10349 (2019).

IEA, World energy outlook. (2013).

IEA, Heat and electricity systems: co-generation and district heating and cooling solutions for clean energy future. (2014).

IEA, Global trends and outlook for hydrogen. (2017).

IEA, International Energy Outlook 2018 (*IEO2018*). (2018).

IEA Technology Roadmap, Hydrogen and Fuel Cells. (2015).

Iisa, K., French, R.J., Orton, K.A., Yung, M.M., Johnson, D.K., Ten Dam, J., Watson, M.J., Nimlos, M.R., In Situ and ex Situ Catalytic Pyrolysis of Pine in a Bench-Scale Fluidized Bed Reactor System. *Energy Fuels*, **30**, 2144-2157 (2016).

Iliopoulou, E.F., Stefanidis, S.D., Kalogiannis, K.G., Delimitis, A., Lappas, A.A., Triantafyllidis, K.S., Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Appl. Catal. B Environ.*, **127**, 281-290 (2012).

Iribarren, D., Susmozas, A., Petrakopoulou, F., Dufour, J., Environmental and exergetic evaluation of hydrogen production via lignocellulosic biomass gasification. *J. Clean. Prod.*, **69**, 165-175 (2014).

Isahak, W.N.R.W., Hisham, M.W.M., Yarmo, M.A., Yun Hin, T.-., A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **16**, 5910-5923 (2012).

Islam, M.W., A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal. *Fuel*, **267** (2020).

Jafarian, S., Tavasoli, A., Karimi, A., Norouzi, O., Steam reforming of bagasse to hydrogen and synthesis gas using ruthenium promoted Ni-Fe/ γ -Al₂O₃ nanocatalysts. *Int J Hydrogen Energy*, **42**, 5505-5512 (2017).

Jakab, E., Thermal decomposition of wood and cellulose in the presence of solvent vapors. *Ind Eng Chem Res*, **36**, 2087-2095 (1997).

Jiang, S., Hu, X., Wu, L., Zhang, L., Wang, S., Li, T., Xia, D., Li, C.-., Oxidative pyrolysis of mallee wood biomass, cellulose and lignin. *Fuel*, **217**, 382-388 (2018).

Jin, F., Sun, H., Wu, C., Ling, H., Jiang, Y., Williams, P.T., Huang, J., Effect of calcium addition on Mg-AlO_x supported Ni catalysts for hydrogen production from pyrolysis-gasification of biomass. *Catal Today*, **309**, 2-10 (2018).

Josuinkas, F.M., Quitete, C.P.B., Ribeiro, N.F.P., Souza, M.M.V.M., Steam reforming of model gasification tar compounds over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors. *Fuel Process Technol*, **121**, 76-82 (2014).

Kaewpanha, M., Karnjanakom, S., Guan, G., Hao, X., Yang, J., Abudula, A., Removal of biomass tar by steam reforming over calcined scallop shell supported Cu catalysts. *J. Energy Chem.*, **26**, 660-666 (2017).

Kale, G.R., Kulkarni, B.D., Thermodynamic analysis of dry autothermal reforming of glycerol. *Fuel Process Technol*, **91**, 520-530 (2010).

Kan, T., Xiong, J., Li, X., Ye, T., Yuan, L., Torimoto, Y., Yamamoto, M., Li, Q., High efficient production of hydrogen from crude bio-oil via an integrative process between gasification and current-enhanced catalytic steam reforming. *Int J Hydrogen Energy*, **35**, 518-532 (2010).

Kan, T., Strezov, V., Evans, T.J., Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **57**, 1126-1140 (2016).

Kan, T., Strezov, V., Evans, T., He, J., Kumar, R., Lu, Q., Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass: A review of variations in process factors and system structure. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **134**, 110305 (2020).

Kan, T., Li, Q., Influence of Temperature on Properties of Products from Steam Pyrolysis of Rice Husk in a Fluidized Bed. *Energy Sources Recovery Util. Environ. Eff.*, **37**, 1883-1889 (2015).

Kang, S., Li, X., Fan, J., Chang, J., Hydrothermal conversion of lignin: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **27**, 546-558 (2013).

Kantarelis, E., Yang, W., Blasiak, W., Production of liquid feedstock from biomass via steam pyrolysis in a fluidized bed reactor. *Energy Fuels*, **27**, 4748-4759 (2013).

Kantarelis, E., Yang, W., Blasiak, W., Effects of silica-supported nickel and vanadium on liquid products of catalytic steam pyrolysis of biomass. *Energy Fuels*, **28**, 591-599 (2014a).

Kantarelis, E., Yang, W., Blasiak, W., Effect of zeolite to binder ratio on product yields and composition during catalytic steam pyrolysis of biomass over transition metal modified HZSM5. *Fuel*, **122**, 119-125 (2014b).

Kapdan, I.K., Kargi, F., Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microb. Technol.*, **38**, 569-582 (2006).

Karmakar, M.K., Datta, A.B., Generation of hydrogen rich gas through fluidized bed gasification of biomass. *Bioresour. Technol.*, **102**, 1907-1913 (2011).

Kaushal, P., Tyagi, R., Steam assisted biomass gasification-an overview. *Can. J. Chem. Eng.*, **90**, 1043-1058 (2012).

Kawamoto, H., Lignin pyrolysis reactions. *J. Wood Sci.*, **63**, 117-132 (2017).

Kechagiopoulos, P.N., Voutetakis, S.S., Lemonidou, A.A., Vasalos, I.A., Hydrogen production via reforming of the aqueous phase of bio-oil over Ni/olivine catalysts in a spouted bed reactor. *Ind Eng Chem Res*, **48**, 1400-1408 (2009).

Khosravanipour Mostafazadeh, A., Solomatnikova, O., Drogui, P., Tyagi, R.D., A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading. *Biomass Convers. Biorefinery*, **8**, 739-773 (2018).

Khromova, S.A., Smirnov, A.A., Selishcheva, S.A., Kukushkin, R.G., Dundich, V.O., Trusov, L.I., Yakovlev, V.A., Magnesium-containing catalysts for the decarboxylation of bio-oil. *Catal. Ind.*, **5**, 260-268 (2013).

Kim, K.H., Brown, R.C., Bai, X., Partial oxidative pyrolysis of acid infused red oak using a fluidized bed reactor to produce sugar rich bio-oil. *Fuel*, **130**, 135-141 (2014a).

Kim, K.H., Bai, X., Rover, M., Brown, R.C., The effect of low-concentration oxygen in sweep gas during pyrolysis of red oak using a fluidized bed reactor. *Fuel*, **124**, 49-56 (2014b).

Kimura, T., Miyazawa, T., Nishikawa, J., Kado, S., Okumura, K., Miyao, T., Naito, S., Kunimori, K., Tomishige, K., Development of Ni catalysts for tar removal by steam gasification of biomass. *Appl. Catal. B Environ.*, **68**, 160-170 (2006).

Kirtay, E., Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Energy Convers. Manage.*, **52**, 1778-1789 (2011).

Koike, M., Ishikawa, C., Li, D., Wang, L., Nakagawa, Y., Tomishige, K., Catalytic performance of manganese-promoted nickel catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas. *Fuel*, **103**, 122-129 (2013).

Koppatz, S., Pfeifer, C., Hofbauer, H., Comparison of the performance behaviour of silica sand and olivine in a dual fluidised bed reactor system for steam gasification of biomass at pilot plant scale. *Chem. Eng. J.*, **175**, 468-483 (2011).

Kuchonthara, P., Puttasawat, B., Piumsomboon, P., Mekasut, L., Vitidsant, T., Catalytic steam reforming of biomass-derived tar for hydrogen production with $K_2CO_3/NiO/\gamma-Al_2O_3$ catalyst. *Korean J. Chem. Eng.*, **29**, 1525-1530 (2012).

Kumagai, S., Matsuno, R., Grause, G., Kameda, T., Yoshioka, T., Enhancement of bio-oil production via pyrolysis of wood biomass by pretreatment with H_2SO_4 . *Bioresour. Technol.*, **178**, 76-82 (2015).

Kumagai, S., Yabuki, R., Kameda, T., Saito, Y., Yoshioka, T., Simultaneous recovery of H_2 -rich syngas and removal of HCN during pyrolytic recycling of polyurethane by Ni/Mg/Al catalysts. *Chem. Eng. J.*, **361**, 408-415 (2019).

Kumar, A., Eskridge, K., Jones, D.D., Hanna, M.A., Steam-air fluidized bed gasification of distillers grains: Effects of steam to biomass ratio, equivalence ratio and gasification temperature. *Bioresour. Technol.*, **100**, 2062-2068 (2009).

Kumar, R., Strezov, V., Lovell, E., Kan, T., Weldekidan, H., He, J., Jahan, S., Dastjerdi, B., Scott, J., Enhanced bio-oil deoxygenation activity by Cu/zeolite and Ni/zeolite catalysts in combined in-situ and ex-situ biomass pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **140**, 148-160 (2019).

Kunni, D., Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, Elsevier, (2013).

Kuramoto, K., Matsuoka, K., Murakami, T., Takagi, H., Nanba, T., Suzuki, Y., Hosokai, S., Hayashi, J.-., Cracking and coking behaviors of nascent volatiles derived from flash pyrolysis of woody biomass over mesoporous fluidized-bed material. *Ind Eng Chem Res*, **48**, 2851-2860 (2009).

Lan, P., Xu, Q., Zhou, M., Lan, L., Zhang, S., Yan, Y., Catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in fixed bed and fluidized bed reactors. *Chem. Eng. Technol.*, **33**, 2021-2028 (2010).

Latifi, M., Berruti, F., Briens, C., Thermal and catalytic gasification of bio-oils in the Jiggle Bed Reactor for syngas production. *Int J Hydrogen Energy*, **40**, 5856-5868 (2015).

Lazdovica, K., Liepina, L., Kampars, V., Catalytic pyrolysis of wheat bran for hydrocarbons production in the presence of zeolites and noble-metals by using TGA-FTIR method. *Bioresour. Technol.*, **207**, 126-133 (2016).

Lee, H.W., Kim, Y.-., Jae, J., Sung, B.H., Jung, S.-., Kim, S.C., Jeon, J.-., Park, Y.-., Catalytic pyrolysis of lignin using a two-stage fixed bed reactor comprised of in-situ natural zeolite and ex-situ HZSM-5. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **122**, 282-288 (2016).

Lee, J.-., Houtman, C.J., Kim, H.-., Choi, I.-., Jeffries, T.W., Scale-up study of oxalic acid pretreatment of agricultural lignocellulosic biomass for the production of bioethanol. *Bioresour. Technol.*, **102**, 7451-7456 (2011).

Levin, D.B., Chahine, R., Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *Int J Hydrogen Energy*, **35**, 4962-4969 (2010).

Li, D., Berruti, F., Briens, C., Autothermal fast pyrolysis of birch bark with partial oxidation in a fluidized bed reactor. *Fuel*, **121**, 27-38 (2014a).

Li, D., Koike, M., Chen, J., Nakagawa, Y., Tomishige, K., Preparation of Ni-Cu/Mg/Al catalysts from hydrotalcite-like compounds for hydrogen production by steam reforming of biomass tar. *Int J Hydrogen Energy*, **39**, 10959-10970 (2014b).

Li, D., Koike, M., Wang, L., Nakagawa, Y., Xu, Y., Tomishige, K., Regenerability of hydrotalcite-derived nickel-iron alloy nanoparticles for syngas production from biomass tar. *ChemSusChem*, **7**, 510-522 (2014c).

Li, D., Briens, C., Berruti, F., Oxidative pyrolysis of kraft lignin in a bubbling fluidized bed reactor with air. *Biomass Bioenergy*, **76**, 96-107 (2015a).

Li, D., Tamura, M., Nakagawa, Y., Tomishige, K., Metal catalysts for steam reforming of tar derived from the gasification of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.*, **178**, 53-64 (2015b).

Li, D., Li, X., Gong, J., Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects. *Chem. Rev.*, **116**, 11529-11653 (2016).

Li, H., Xu, Q., Xue, H., Yan, Y., Catalytic reforming of the aqueous phase derived from fast-pyrolysis of biomass. *Renew. Energy*, **34**, 2872-2877 (2009).

Li, J., Jia, P., Hu, X., Dong, D., Gao, G., Geng, D., Xiang, J., Wang, Y., Hu, S., Steam reforming of carboxylic acids for hydrogen generation: Effects of aliphatic chain of the acids on their reaction behaviors. *Mol. Cat.*, **450**, 1-13 (2018a).

Li, Q., Hu, G., Supply chain design under uncertainty for advanced biofuel production based on bio-oil gasification. *Energy*, **74**, 576-584 (2014).

Li, S., Gong, J., Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 7245-7256 (2014).

Li, S., Zhang, S., Feng, Z., Yan, Y., Coke formation in the catalytic cracking of bio-oil model compounds. *Environ Prog Sustainable Energy*, **34**, 240-247 (2015c).

Li, X., Xuan, K., Zhu, Y., Chen, G., Yang, G., A mechanistic study on the decomposition of a model bio-oil compound for hydrogen production over a stepped Ni surface: Formic acid. *Appl. Surf. Sci.*, **452**, 87-95 (2018b).

Li, X., Zhang, Z., Zhang, L., Fan, H., Li, X., Liu, Q., Wang, S., Hu, X., Investigation of coking behaviors of model compounds in bio-oil during steam reforming. *Fuel*, **265** (2020a).

Li, X., Dong, W., Zhang, J., Shao, S., Cai, Y., Preparation of bio-oil derived from catalytic upgrading of biomass vacuum pyrolysis vapor over metal-loaded HZSM-5 zeolites. *Journal of the Energy Institute*, **93**, 605-613 (2020b).

Liang, J., Shan, G., Sun, Y., Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Critical role of zeolite catalysts. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **139** (2021).

Lim, C.H., Mohammed, I.Y., Abakr, Y.A., Kazi, F.K., Yusup, S., Lam, H.L., Novel input-output prediction approach for biomass pyrolysis. *J. Clean. Prod.*, **136**, 51-61 (2016).

Liu, C., Wang, H., Karim, A.M., Sun, J., Wang, Y., Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 7594-7623 (2014).

Liu, R., Sarker, M., Rahman, M.M., Li, C., Chai, M., Nishu, Cotillon, R., Scott, N.R., Multi-scale complexities of solid acid catalysts in the catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production – A review. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **80** (2020a).

Liu, R., Sarker, M., Rahman, M.M., Li, C., Chai, M., Nishu, Cotillon, R., Scott, N.R., Multi-scale complexities of solid acid catalysts in the catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production – A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, **80**, 100852 (2020b).

Liu, S., Chen, M., Chu, L., Yang, Z., Zhu, C., Wang, J., Chen, M., Catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction for hydrogen production over Ni-Mo supported on modified sepiolite catalysts. *Int J Hydrogen Energy*, **38**, 3948-3955 (2013).

Liu, S., Mei, D., Wang, L., Tu, X., Steam reforming of toluene as biomass tar model compound in a gliding arc discharge reactor. *Chem. Eng. J.*, **307**, 793-802 (2017).

Lopez, G., Pirólisis Atmosférica y a Vacío de Neumáticos con Alimentación Continua en un Reactor Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2008).

Lopez, G., Olazar, M., Amutio, M., Aguado, R., Bilbao, J., Influence of tire formulation on the products of continuous pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Energy Fuels*, **23**, 5423-5431 (2009).

Lopez, G., Erkiaga, A., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Hydrogen Production by High Density Polyethylene Steam Gasification and In-Line Volatile Reforming. *Ind Eng Chem Res*, **54**, 9536-9544 (2015).

Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M., Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **82**, 576-596 (2018).

Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Hooshdaran, B., Cortazar, M., Haghshenasfard, M., Hosseini, S.H., Olazar, M., Kinetic modeling and experimental validation of biomass fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. J.*, **373**, 677-686 (2019).

Lopez, G., Garcia, I., Arregi, A., Santamaria, L., Amutio, M., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., Thermodynamic assessment of the oxidative steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles. *Energy Conversion and Management*, **214**, 112889 (2020).

Lu, Y., Guo, L., Zhang, X., Ji, C., Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass: Explore the way to maximum hydrogen yield and high carbon gasification efficiency. *Int J Hydrogen Energy*, **37**, 3177-3185 (2012).

Ma, Z., Zhang, S.-., Xie, D.-., Yan, Y.-., A novel integrated process for hydrogen production from biomass. *Int J Hydrogen Energy*, **39**, 1274-1279 (2014).

Mahinpey, N., Gomez, A., Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies. *Chem. Eng. Sci.*, **148**, 14-31 (2016).

Maisano, S., Urbani, F., Mondello, N., Chiodo, V., Catalytic pyrolysis of Mediterranean sea plant for bio-oil production. *Int J Hydrogen Energy*, **42**, 28082-28092 (2017).

Makibar, J., Fernandez-Akarregi, A.R., Alava, I., Cueva, F., Lopez, G., Olazar, M., Investigations on heat transfer and hydrodynamics under pyrolysis conditions of a pilot-plant draft tube conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. Process. : Process Intensif.*, **50**, 790-798 (2011).

Makibar, J., Fernandez-Akarregi, A.R., Amutio, M., Lopez, G., Olazar, M., Performance of a conical spouted bed pilot plant for bio-oil production by poplar flash pyrolysis. *Fuel Process Technol*, **137**, 283-289 (2015).

Manon, V.D.V., Xianfeng, F., Andy, I., Jan, B., Fast pyrolysis of biomass in a circulating fluidised bed. *The 12th International Conference on Fluidization – New Horizons in Fluidization Engineering, Engineering Conferences International*, 897-904 (2007).

Mansilla, C., Bourasseau, C., Cany, C., Guinot, B., Le Duigou, A., Lucchese, P., Chapter 7 - Hydrogen Applications: Overview of the Key Economic Issues and Perspectives, 271-292 (2018).

Mante, O.D., Dayton, D.C., Carpenter, J.R., Wang, K., Peters, J.E., Pilot-scale catalytic fast pyrolysis of loblolly pine over γ -Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, **214**, 569-579 (2018).

Mardiana, S., Azhari, N.J., Ilmi, T., Kadja, G.T.M., Hierarchical zeolite for biomass conversion to biofuel: A review. *Fuel*, **309** (2022).

Marquevich, M., Czernik, S., Chornet, E., Montané, D., Hydrogen from biomass: Steam reforming of model compounds of fast-pyrolysis oil. *Energy Fuels*, **13**, 1160-1166 (1999).

Marzioletti, T., Valenzuela Olarte, M.B., Sievers, C., Hoskins, T.J.C., Agrawal, P.K., Jones, C.W., Dilute acid hydrolysis of loblolly pine: A comprehensive approach. *Ind Eng Chem Res*, **47**, 7131-7140 (2008).

Mattos, L.V., Jacobs, G., Davis, B.H., Noronha, F.B., Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chem. Rev.*, **112**, 4094-4123 (2012).

Medrano, J.A., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J., Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed. *Energy*, **36**, 2215-2224 (2011).

Meng, J., Zhao, Z., Wang, X., Chen, J., Zheng, A., Huang, Z., Wei, G., Li, H., Steam reforming and carbon deposition evaluation of phenol and naphthalene used as tar model compounds over Ni and Fe olivine-supported catalysts. *Journal of the Energy Institute*, **92**, 1765-1778 (2019).

Miao, Z., Shastri, Y., Grift, T.E., Hansen, A.C., Ting, K.C., Lignocellulosic biomass feedstock transportation alternatives, logistics, equipment configurations, and modeling. *Biofuel Bioprod. Biorefining*, **6**, 351-362 (2012).

Mieville, R.L., Meyers, B.L., Measuring acidity by temperature-programmed desorption. *J. Catal.*, **74**, 196-198 (1982).

Milhé, M., Van De Steene, L., Haube, M., Commandré, J.-., Fassinou, W.-., Flamant, G., Autothermal and allothermal pyrolysis in a continuous fixed bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **103**, 102-111 (2013).

Milne, T.A., Evans, R.J., Abatzoglou, N., Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. *NREL/TP-570-25357*, (1998).

Miyazawa, T., Kimura, T., Nishikawa, J., Kado, S., Kunimori, K., Tomishige, K., Catalytic performance of supported Ni catalysts in partial oxidation and steam reforming of tar derived from the pyrolysis of wood biomass. *Catal Today*, **115**, 254-262 (2006).

Modafferi, V., Panzera, G., Baglio, V., Frusteri, F., Antonucci, P.L., Propane reforming on Ni-Ru/GDC catalyst: H₂ production for IT-SOFCs under SR and ATR conditions. *Applied Catalysis A: General*, **334**, 1-9 (2008).

Mohammed, I.Y., Abakr, Y.A., Kazi, F.K., Yusuf, S., Effects of Pretreatments of Napier Grass with Deionized Water, Sulfuric Acid and Sodium Hydroxide on Pyrolysis Oil Characteristics. *Waste Biomass Valoris.*, **8**, 755-773 (2017).

Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Steele, P.H., Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy Fuels*, **20**, 848-889 (2006).

Molino, A., Chianese, S., Musmarra, D., Biomass gasification technology: The state of the art overview. *J. Energy Chem.*, **25**, 10-25 (2016).

Montero, C., Ochoa, A., Castaño, P., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Monitoring NiO and coke evolution during the deactivation of a Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed. *J. Catal.*, **331**, 181-192 (2015).

Montero, C., Remiro, A., Arandia, A., Benito, P.L., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Reproducible performance of a Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ catalyst in ethanol steam

reforming under reaction–regeneration cycles. *Fuel Process Technol*, **152**, 215-222 (2016).

Morales-Cano, F., Lundegaard, L.F., Tiruvalam, R.R., Falsig, H., Skjøth-Rasmussen, M.S., Improving the sintering resistance of Ni/Al₂O₃ steam-reforming catalysts by promotion with noble metals. *Appl Catal A Gen*, **498**, 117-125 (2015).

Morin, M., Nitsch, X., Pécate, S., Hémati, M., Tar conversion over olivine and sand in a fluidized bed reactor using toluene as model compound. *Fuel*, **209**, 25-34 (2017).

Nabgan, W., Tuan Abdullah, T.A., Mat, R., Nabgan, B., Gambo, Y., Ibrahim, M., Ahmad, A., Jalil, A.A., Triwahyono, S., Saeh, I., Renewable hydrogen production from bio-oil derivative via catalytic steam reforming: An overview. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **79**, 347-357 (2017a).

Nabgan, W., Abdullah, T.A.T., Mat, R., Nabgan, B., Jalil, A.A., Firmansyah, L., Triwahyono, S., Production of hydrogen via steam reforming of acetic acid over Ni and Co supported on La₂O₃ catalyst. *Int J Hydrogen Energy*, **42**, 8975-8985 (2017b).

Nahar, G., Dupont, V., Recent advances in hydrogen production via autothermal reforming process (ATR): A review of patents and research articles. *Recent Pat. Chem. Eng.*, **6**, 8-42 (2013).

Nahar, G., Mote, D., Dupont, V., Hydrogen production from reforming of biogas: Review of technological advances and an Indian perspective. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **76**, 1032-1052 (2017).

Nanda, S., Reddy, S.N., Dalai, A.K., Kozinski, J.A., Subcritical and supercritical water gasification of lignocellulosic biomass impregnated with nickel nanocatalyst for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, **41**, 4907-4921 (2016).

Neupane, S., Adhikari, S., Wang, Z., Ragauskas, A.J., Pu, Y., Effect of torrefaction on biomass structure and hydrocarbon production from fast pyrolysis. *Green Chem.*, **17**, 2406-2417 (2015).

Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., Gómez-Barea, A., Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **37**, 611-630 (2011).

Nikolaidis, P., Poullikkas, A., A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **67**, 597-611 (2017).

Nishu, Liu, R., Rahman, M.M., Sarker, M., Chai, M., Li, C., Cai, J., A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure. *Fuel Process Technol*, **199** (2020).

Nogueira, F.G.E., Assaf, P.G.M., Carvalho, H.W.P., Assaf, E.M., Catalytic steam reforming of acetic acid as a model compound of bio-oil. *Appl. Catal. B Environ.*, **160-161**, 188-199 (2014).

Norouzi, O., Taghavi, S., Arku, P., Jafarian, S., Signoretto, M., Dutta, A., What is the best catalyst for biomass pyrolysis? *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **158**, 105280 (2021).

Oar-Arteta, L., Remiro, A., Vicente, J., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Stability of CuZnOAl₂O₃/HZSM-5 and CuFe₂O₄/HZSM-5 catalysts in dimethyl ether steam reforming operating in reaction-regeneration cycles. *Fuel Process Technol*, **126**, 145-154 (2014).

Oar-Arteta, L., Aguayo, A.T., Remiro, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Behavior of a CuFe₂O₄/γ-Al₂O₃ Catalyst for the Steam Reforming of Dimethyl Ether in Reaction-Regeneration Cycles. *Ind Eng Chem Res*, **54**, 11285-11294 (2015).

Oar-Arteta, L., Remiro, A., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Development of a bifunctional catalyst for dimethyl ether steam reforming with CuFe₂O₄ spinel as the metallic function. *J. Ind. Eng. Chem.*, **36**, 169-179 (2016).

Oasmaa, A., Fonts, I., Pelaez-Samaniego, M.R., Garcia-Perez, M.E., Garcia-Perez, M., Pyrolysis Oil Multiphase Behavior and Phase Stability: A Review. *Energy Fuels*, **30**, 6179-6200 (2016).

Obradović, A., Likozar, B., Levec, J., Catalytic surface development of novel nickel plate catalyst with combined thermally annealed platinum and alumina coatings for steam methane reforming. *Int J Hydrogen Energy*, **38**, 1419-1429 (2013).

Ochoa, A., Barbarias, I., Artetxe, M., Gayubo, A.G., Olazar, M., Bilbao, J., Castaño, P., Deactivation dynamics of a Ni supported catalyst during the steam reforming of volatiles from waste polyethylene pyrolysis. *Appl. Catal. B Environ.*, **209**, 554-565 (2017a).

Ochoa, A., Aramburu, B., Valle, B., Resasco, D.E., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Castaño, P., Role of oxygenates and effect of operating conditions in the deactivation of a Ni supported catalyst during the steam reforming of bio-oil. *Green Chem.*, **19**, 4315-4333 (2017b).

Ochoa, A., Arregi, A., Amutio, M., Gayubo, A.G., Olazar, M., Bilbao, J., Castaño, P., Coking and sintering progress of a Ni supported catalyst in the steam reforming of biomass pyrolysis volatiles. *Appl. Catal. B Environ.*, **233**, 289-300 (2018a).

Ochoa, A., Valle, B., Resasco, D.E., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Castaño, P., Temperature Programmed Oxidation Coupled with In Situ Techniques Reveal the Nature and Location of Coke Deposited on a Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ Catalyst in the Steam Reforming of Bio-oil. *ChemCatChem*, **10**, 2311-2321 (2018b).

Ochoa, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Castaño, P., Coke formation and deactivation during catalytic reforming of biomass and waste pyrolysis products: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **119**, 109600 (2020).

Okolie, J.A., Rana, R., Nanda, S., Dalai, A.K., Kozinski, J.A., Supercritical water gasification of biomass: A state-of-the-art review of process parameters, reaction mechanisms and catalysis. *Sustain. Energy Fuels*, **3**, 578-598 (2019).

Olaleye, A.K., Adedayo, K.J., Wu, C., Nahil, M.A., Wang, M., Williams, P.T., Experimental study, dynamic modelling, validation and analysis of hydrogen production from biomass pyrolysis/gasification of biomass in a two-stage fixed bed reaction system. *Fuel*, **137**, 364-374 (2014).

Olazar, M., San José, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., Stable Operation Conditions for Gas-Solid Contact Regimes in Conical Spouted Beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1784-1792 (1992).

Olazar, M., José, M.J.S., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., Design Factors of Conical Spouted Beds and Jet Spouted Beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1245-1250 (1993a).

Olazar, M., San José, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., Pressure drop in conical spouted beds. *The Chemical Engineering Journal*, **51**, 53-60 (1993b).

Olazar, M., San José, M.J., Peñas, F.J., Aguyo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., A model for gas flow in jet spouted beds. *Can. J. Chem. Eng.*, **71**, 189-194 (1993c).

Olazar, M., José, M.J.S., LLamosas, R., Bilbao, J., Hydrodynamics of Sawdust and Mixtures of Wood Residues in Conical Spouted Beds. *Ind Eng Chem Res*, **33**, 993-1000 (1994a).

Olazar, M., José, M.J.S., Peñas, F.J., Arandes, J.M., Bilbao, J., Gas Flow Dispersion in Jet-Spouted Beds. Effect of Geometric Factors and Operating Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 3267-3273 (1994b).

Olazar, M., San José, M.J., Alvarez, S., Morales, A., Bilbao, J., Design of Conical Spouted Beds for the Handling of Low-Density Solids. *Ind Eng Chem Res*, **43**, 655-661 (2004).

Olazar, M., Aguado, R., San José, M.J., Alvarez, S., Bilbao, J., Minimum spouting velocity for the pyrolysis of scrap tyres with sand in conical spouted beds. *Powder Technol*, **165**, 128-132 (2006).

Önal, E.P., Uzun, B.B., Pütün, A.E., Steam pyrolysis of an industrial waste for bio-oil production. *Fuel Process Technol*, **92**, 879-885 (2011).

Önal, E., Uzun, B.B., Pütün, A.E., The effect of pyrolysis atmosphere on bio-oil yields and structure. *Int. J. Green Energy*, **14**, 1-8 (2017).

Orozco, S., Alvarez, J., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., Pyrolysis of plastic wastes in a fountain confined conical spouted bed reactor: Determination of stable operating conditions. *Energy Conversion and Management*, **229**, 113768 (2021).

Özbay, N., Pütün, A.E., Pütün, E., Structural analysis of bio-oils from pyrolysis and steam pyrolysis of cottonseed cake. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **60**, 89-101 (2001).

Pandey, B., Prajapati, Y.K., Sheth, P.N., Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass: A state of the art review. *Int J Hydrogen Energy*, **44**, 25384-25415 (2019).

Panigrahi, S., Dalai, A.K., Chaudhari, S.T., Bakhshi, N.N., Synthesis gas production from steam gasification of biomass-derived oil. *Energy Fuels*, **17**, 637-642 (2003).

Papageridis, K.N., Siakavelas, G., Charisiou, N.D., Avraam, D.G., Tzounis, L., Kousi, K., Goula, M.A., Comparative study of Ni, Co, Cu supported on γ -alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction. *Fuel Process Technol*, **152**, 156-175 (2016).

Parajuli, R., Dalgaard, T., Jørgensen, U., Adamsen, A.P.S., Knudsen, M.T., Birkved, M., Gylling, M., Schjørring, J.K., Biorefining in the prevailing energy and materials crisis: A review of sustainable pathways for biorefinery value chains and sustainability assessment methodologies. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **43**, 244-263 (2015).

Park, Y., Namioka, T., Sakamoto, S., Min, T.-., Roh, S.-., Yoshikawa, K., Optimum operating conditions for a two-stage gasification process fueled by polypropylene by means of continuous reactor over ruthenium catalyst. *Fuel Process Technol*, **91**, 951-957 (2010).

Părpăriță, E., Brebu, M., Azhar Uddin, M., Yanik, J., Vasile, C., Pyrolysis behaviors of various biomasses. *Polym Degradation Stab*, **100**, 1-9 (2014).

Parthasarathy, P., Narayanan, K.S., Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield - A review. *Renew. Energy*, **66**, 570-579 (2014).

Pasel, J., Wohlrab, S., Kreft, S., Rotov, M., Löhken, K., Peters, R., Stolten, D., Routes for deactivation of different autothermal reforming catalysts. *J. Power Sources*, **325**, 51-63 (2016).

Patel, H., Mangukiya, H., Maiti, P., Maiti, S., Empty cotton boll crop-residue and plastic waste valorization to bio-oil, potassic fertilizer and activated carbon – A bio-refinery model. *J. Clean. Prod.*, **290**, 125738 (2021).

Pereira, E.B., Homs, N., Martí, S., Fierro, J.L.G., Ramírez de la Piscina, P., Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO₂, Co-Rh/SiO₂ and Co-Ru/SiO₂ catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes. *J. Catal.*, **257**, 206-214 (2008).

Pinton, N., Vidal, M.V., Signoretto, M., Martínez-Arias, A., Cortés Corberán, V., Ethanol steam reforming on nanostructured catalysts of Ni, Co and CeO₂: Influence of synthesis method on activity, deactivation and regenerability. *Catal Today*, **296**, 135-143 (2017).

Preto, F., Overview of pyrolysis experience in Canada. IEA task 34 Meeting, Espoo. (2010).

Pütün, A., Özbay, N., Pütün, E., Effect of steam on the pyrolysis of biomass. *Energy Sources Recovery Util. Environ. Eff.*, **28**, 253-262 (2006).

Pütün, A.E., Uzun, B.B., Apaydin, E., Pütün, E., Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Process Technol.*, **87**, 25-32 (2005).

Pütün, E., Ateş, F., Pütün, A.E., Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres. *Fuel*, **87**, 815-824 (2008).

Puy, N., Murillo, R., Navarro, M.V., López, J.M., Rieradevall, J., Fowler, G., Aranguren, I., García, T., Bartrolí, J., Mastral, A.M., Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor. *Waste Manage.*, **31**, 1339-1349 (2011).

Qian, L., Wang, S., Xu, D., Guo, Y., Tang, X., Wang, L., Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review. *Water Res.*, **89**, 118-131 (2016).

Qian, Y., Zhang, J., Wang, J., Pressurized pyrolysis of rice husk in an inert gas sweeping fixed-bed reactor with a focus on bio-oil deoxygenation. *Bioresour. Technol.*, **174**, 95-102 (2014).

Quan, C., Gao, N., Song, Q., Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **121**, 84-92 (2016).

Quan, C., Xu, S., Zhou, C., Steam reforming of bio-oil from coconut shell pyrolysis over Fe/olivine catalyst. *Energy Conversion and Management*, **141**, 40-47 (2017).

Radlein, D., Quignard, A., A short historical review of fast pyrolysis of biomass. *Oil Gas Sci. Technol.*, **68**, 765-783 (2013).

Rahman, M.M., Liu, R., Cai, J., Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. *Fuel Process Technol.*, **180**, 32-46 (2018).

Rapagnà, S., Jand, N., Kiennemann, A., Foscolo, P.U., Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass Bioenergy*, **19**, 187-197 (2000).

Rapagnà, S., Virginie, M., Gallucci, K., Courson, C., Di Marcello, M., Kiennemann, A., Foscolo, P.U., Fe/olivine catalyst for biomass steam gasification: Preparation, characterization and testing at real process conditions. *Catal Today*, **176**, 163-168 (2011).

Reddy, S.N., Nanda, S., Dalai, A.K., Kozinski, J.A., Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, **39**, 6912-6926 (2014).

Reddy, S.N., Nanda, S., Kozinski, J.A., Supercritical water gasification of glycerol and methanol mixtures as model waste residues from biodiesel refinery. *Chem. Eng. Res. Des.*, **113**, 17-27 (2016).

Rego de Vasconcelos, B., Pham Minh, D., Sharrock, P., Nzihou, A., Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming. *Catalysis Today*, **310**, 107-115 (2018).

Remiro, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Steam reforming of rawbio-oil in a fluidizedbed reactor with prior separation of pyrolytic lignin. *Energy Fuels*, **27**, 7549-7559 (2013a).

Remiro, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Operating conditions for attenuating Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst deactivation in the steam reforming of bio-oil aqueous fraction. *Fuel Process Technol*, **115**, 222-232 (2013b).

Remiro, A., Valle, B., Aramburu, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Steam reforming of the bio-oil aqueous fraction in a fluidized bed reactor with in situ CO₂ capture. *Ind Eng Chem Res*, **52**, 17087-17098 (2013c).

Remiro, A., Arandia, A., Oar-Arteta, L., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Stability of a Rh/CeO₂-ZrO₂ Catalyst in the Oxidative Steam Reforming of Raw Bio-oil. *Energy Fuels*, **32**, 3588-3598 (2018a).

Remiro, A., Arandia, A., Oar-Arteta, L., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Regeneration of NiAl₂O₄ spinel type catalysts used in the reforming of raw bio-oil. *Appl. Catal. B Environ.*, **237**, 353-365 (2018b).

Remiro, A., Ochoa, A., Arandia, A., Castaño, P., Bilbao, J., Gayubo, A.G., On the dynamics and reversibility of the deactivation of a Rh/CeO₂-ZrO₂ catalyst in raw bio-oil steam reforming. *Int J Hydrogen Energy*, **44**, 2620-2632 (2019).

Remón, J., Medrano, J.A., Bimbela, F., García, L., Arauzo, J., Ni/Al-Mg-O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil. *Appl. Catal. B Environ.*, **132-133**, 433-444 (2013).

Remón, J., Broust, F., Valette, J., Chhiti, Y., Alava, I., Fernandez-Akarregi, A.R., Arauzo, J., Garcia, L., Production of a hydrogen-rich gas from fast pyrolysis bio-oils: Comparison between homogeneous and catalytic steam reforming routes. *Int J Hydrogen Energy*, **39**, 171-182 (2014).

Remón, J., Broust, F., Volle, G., García, L., Arauzo, J., Hydrogen production from pine and poplar bio-oils by catalytic steam reforming. Influence of the bio-oil composition on the process. *Int J Hydrogen Energy*, **40**, 5593-5608 (2015).

Ren, J., Cao, J.-., Zhao, X.-., Yang, F.-., Wei, X.-., Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **116** (2019).

Ren, S., Lei, H., Wang, L., Bu, Q., Chen, S., Wu, J., Hydrocarbon and hydrogen-rich syngas production by biomass catalytic pyrolysis and bio-oil upgrading over biochar catalysts. *RSC Adv.*, **4**, 10731-10737 (2014).

Ren, S., Ye, X.P., Borole, A.P., Kim, P., Labbé, N., Analysis of switchgrass-derived bio-oil and associated aqueous phase generated in a semi-pilot scale auger pyrolyzer. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **119**, 97-103 (2016).

Rezania, S., Din, M.F.M., Taib, S.M., Sohaili, J., Chelliapan, S., Kamyab, H., Saha, B.B., Review on fermentative biohydrogen production from water hyacinth, wheat straw and rice straw with focus on recent perspectives. *Int J Hydrogen Energy*, **42**, 20955-20969 (2017).

Richardson, Y., Blin, J., Julbe, A., A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **38**, 765-781 (2012).

Rioche, C., Kulkarni, S., Meunier, F.C., Breen, J.P., Burch, R., Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. *Appl. Catal. B Environ.*, **61**, 130-139 (2005).

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

Ro, D., Shafaghat, H., Jang, S.-., Lee, H.W., Jung, S.-., Jae, J., Cha, J.S., Park, Y.-., Production of an upgraded lignin-derived bio-oil using the clay catalysts of bentonite and olivine and the spent FCC in a bench-scale fixed bed pyrolyzer. *Environ. Res.*, **172**, 658-664 (2019).

Rogers, J.G., Brammer, J.G., Estimation of the production cost of fast pyrolysis bio-oil. *Biomass Bioenergy*, **36**, 208-217 (2012).

Rostrup-Nielsen, J.R., Pedersen, K., Sehested, J., High temperature methanation. Sintering and structure sensitivity. *Appl Catal A Gen*, **330**, 134-138 (2007).

Rusu, I., Cautis, F., Hutanu-Alexoaie, G., Strugaru, M.F., Stan, N., Politics and hydrogen energy. *Eur. J. Sci. Tech*, **8**, 211-221 (2012).

Safari, F., Tavasoli, A., Ataei, A., Gasification of sugarcane bagasse in supercritical water media for combined hydrogen and power production: a novel approach. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **13**, 2393-2400 (2016).

Safari, F., Javani, N., Yumurtaci, Z., Hydrogen production via supercritical water gasification of almond shell over algal and agricultural hydrochars as catalysts. *Int J Hydrogen Energy*, **43**, 1071-1080 (2018).

Salehi, E., Azad, F.S., Harding, T., Abedi, J., Production of hydrogen by steam reforming of bio-oil over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of promoter and preparation procedure. *Fuel Process Technol*, **92**, 2203-2210 (2011).

Salvi, B.L., Subramanian, K.A., Sustainable development of road transportation sector using hydrogen energy system. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **51**, 1132-1155 (2015).

San José, M.J., Olazar, M., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., Expansion of spouted beds in conical contactors. *The Chemical Engineering Journal*, **51**, 45-52 (1993).

San José, M.J., Olazar, M., Peñas, F.J., Arandes, J.M., Bilbao, J., Correlation for calculation of the gas dispersion coefficient in conical spouted beds. *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 2161-2172 (1995).

San José, M.J., Alvarez, S., De Salazar, A.O., Olazar, M., Bilbao, J., Operating conditions of conical spouted beds with a draft tube. Effect of the diameter of the draft Tube and of the height of entrainment zone. *Ind Eng Chem Res*, **46**, 2877-2884 (2007).

Sanchez, E.A., Comelli, R.A., Hydrogen by glycerol steam reforming on a nickel-alumina catalyst: Deactivation processes and regeneration. *Int J Hydrogen Energy*, **37**, 14740-14746 (2012).

Sanna, A., Andrésen, J.M., Bio-oil deoxygenation by catalytic pyrolysis: New catalysts for the conversion of biomass into densified and deoxygenated bio-oil. *ChemSusChem*, **5**, 1944-1957 (2012).

Santamaria, L., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Barbarias, I., Arregi, A., Cortazar, M., Olazar, M., Influence of the support on Ni based catalysts for hydrogen production in the biomass pyrolysis-catalytic steam reforming. *European Biomass Conf. Exhib. Proc.*, **2018**, 1142-1147 (2018a).

Santamaria, L., Lopez, G., Arregi, A., Amutio, M., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., Influence of the support on Ni catalysts performance in the in-line steam reforming of biomass fast pyrolysis derived volatiles. *Appl. Catal. B Environ.*, **229**, 105-113 (2018b).

Santamaria, L., Design and performance of Ni-based catalysts for the steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao, (2019).

Santamaria, L., Lopez, G., Arregi, A., Amutio, M., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., Stability of different Ni supported catalysts in the in-line steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles. *Appl. Catal. B Environ.*, **242**, 109-120 (2019a).

Santamaria, L., Lopez, G., Arregi, A., Amutio, M., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., Effect of calcination conditions on the performance of Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts in the steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles. *Catal. Sci. Technol.*, **9**, 3947-3963 (2019b).

Santamaria, L., Arregi, A., Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Effect of La₂O₃ promotion on a Ni/Al₂O₃ catalyst for H₂ production in the in-line biomass pyrolysis-reforming. *Fuel*, **262**, 116593 (2020a).

Santamaria, L., Artetxe, M., Lopez, G., Cortazar, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Effect of CeO₂ and MgO promoters on the performance of a Ni/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of biomass pyrolysis volatiles. *Fuel Process Technol*, **198**, 106223 (2020b).

Santamaria, L., Lopez, G., Arregi, A., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., Catalytic steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles over Ni-Co bimetallic catalysts. *J. Ind. Eng. Chem.*, (2020c).

Santamaria, L., Lopez, G., Fernandez, E., Cortazar, M., Arregi, A., Olazar, M., Bilbao, J., Progress on Catalyst Development for the Steam Reforming of Biomass and Waste Plastics Pyrolysis Volatiles: A Review. *Energy Fuels*, (2021a).

Santamaria, L., Beirow, M., Mangold, F., Lopez, G., Olazar, M., Schmid, M., Li, Z., Scheffknecht, G., Influence of temperature on products from fluidized bed pyrolysis of wood and solid recovered fuel. *Fuel*, **283**, 118922 (2021b).

Saraçoğlu, E., Uzun, B.B., Apaydın-Varol, E., Upgrading of fast pyrolysis bio-oil over Fe modified ZSM-5 catalyst to enhance the formation of phenolic compounds. *Int J Hydrogen Energy*, **42**, 21476-21486 (2017).

Satyanarayana, C.V., Srikant, D., Gurav, H.R., Catalyst Deactivation and Regeneration. *Ind. Catal. Process. for Fine and Spec. Chem.*, , 187-219 (2016).

Schultz, E.L., Mullen, C.A., Boateng, A.A., Aromatic Hydrocarbon Production from Eucalyptus urophylla Pyrolysis over Several Metal-Modified ZSM-5 Catalysts. *Energy Technol.*, **5**, 196-204 (2017).

Scott, D.S., Paterson, L., Piskorz, J., Radlein, D., Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: Rate of cation removal. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **57**, 169-176 (2001).

Sdanghi, G., Maranzana, G., Fierro, V., Towards Non-Mechanical Hybrid Hydrogen Compression for Decentralized Hydrogen Facilities. *Towards Non-Mechanical Hybrid Hydrogen Compression for Decentralized Hydrogen Facilities*, (2020).

Sehested, J., Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catalysis Today*, **111**, 103-110 (2006).

Sembiring, K.C., Rinaldi, N., Simanungkalit, S.P., Bio-oil from Fast Pyrolysis of Empty Fruit Bunch at Various Temperature. *Energy Procedia*, **65**, 162-169 (2015).

Seyedeyn Azad, F., Abedi, J., Salehi, E., Harding, T., Production of hydrogen via steam reforming of bio-oil over Ni-based catalysts: Effect of support. *Chem. Eng. J.*, **180**, 145-150 (2012).

Sgobbi, A., Nijs, W., De Miglio, R., Chiodi, A., Gargiulo, M., Thiel, C., How far away is hydrogen? Its role in the medium and long-term decarbonisation of the European energy system. *Int J Hydrogen Energy*, **41**, 19-35 (2016).

Sharifzadeh, M., Sadeqzadeh, M., Guo, M., Borhani, T.N., Murthy Konda, N.V.S.N., Garcia, M.C., Wang, L., Hallett, J., Shah, N., The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, **71**, 1-80 (2019).

Sharma, A., Pareek, V., Zhang, D., Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **50**, 1081-1096 (2015).

Shen, D., Jin, W., Hu, J., Xiao, R., Luo, K., An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **51**, 761-774 (2015a).

Shen, Y., Yoshikawa, K., Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis - A review. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **21**, 371-392 (2013).

Shen, Y., Areeprasert, C., Prabowo, B., Takahashi, F., Yoshikawa, K., Metal nickel nanoparticles in situ generated in rice husk char for catalytic reformation of tar and syngas from biomass pyrolytic gasification. *RSC Adv.*, **4**, 40651-40664 (2014).

Shen, Y., Chen, M., Sun, T., Jia, J., Catalytic reforming of pyrolysis tar over metallic nickel nanoparticles embedded in pyrochar. *Fuel*, **159**, 570-579 (2015b).

Sikarwar, V.S., Zhao, M., Clough, P., Yao, J., Zhong, X., Memon, M.Z., Shah, N., Anthony, E.J., Fennell, P.S., An overview of advances in biomass gasification. *Energy Environ. Sci.*, **9**, 2939-2977 (2016).

Słowik, G., Greluk, M., MacHocki, A., Microscopic characterization of changes in the structure of KCo/CeO₂ catalyst used in the steam reforming of ethanol. *Mater. Chem. Phys.*, **173**, 219-237 (2016).

Smith, C.R., Buzan, E.M., Lee, J.W., Potential impact of biochar water-extractable substances on environmental sustainability. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **1**, 118-126 (2013).

Soomro, A., Chen, S., Ma, S., Xiang, W., Catalytic activities of nickel, dolomite, and olivine for tar removal and H₂-enriched gas production in biomass gasification process. *Energy Environ.*, **29**, 839-867 (2018).

Stefanidis, S.D., Kalogiannis, K.G., Iliopoulou, E.F., Lappas, A.A., Pilavachi, P.A., In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor. *Bioresour. Technol.*, **102**, 8261-8267 (2011).

Stefanidis, S.D., Kalogiannis, K.G., Iliopoulou, E.F., Michailof, C.M., Pilavachi, P.A., Lappas, A.A., A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **105**, 143-150 (2014).

Susastriawan, A.A.P., Saptoadi, H., Purnomo, Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **76**, 989-1003 (2017).

Tanksale, A., Beltramini, J.N., Lu, G.M., A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. *Renewable Sustainable Energy Rev*, **14**, 166-182 (2010).

Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikari, S., Chattanathan, S.A., Gupta, R.B., Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H₂+ZSM-5 catalyst. *Bioresour. Technol.*, **118**, 150-157 (2012).

Trane, R., Dahl, S., Skjøth-Rasmussen, M.S., Jensen, A.D., Catalytic steam reforming of bio-oil. *Int J Hydrogen Energy*, **37**, 6447-6472 (2012).

Trane-Restrup, R., Resasco, D.E., Jensen, A.D., Steam reforming of light oxygenates. *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 3292-3302 (2013).

Trane-Restrup, R., Jensen, A.D., Steam reforming of cyclic model compounds of bio-oil over Ni-based catalysts: Product distribution and carbon formation. *Appl. Catal. B Environ.*, **165**, 117-127 (2015).

Trimm, D.L., Catalyst design for reduced coking (review). *Applied Catalysis*, **5**, 263-290 (1983).

Trimm, D.L., Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. *Catal Today*, **37**, 233-238 (1997).

Trimm, D.L., Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catal Today*, **49**, 3-10 (1999).

Trippe, F., Fröhling, M., Schultmann, F., Stahl, R., Henrich, E., Techno-economic assessment of gasification as a process step within biomass-to-liquid (BtL) fuel and chemicals production. *Fuel Process Technol*, **92**, 2169-2184 (2011).

Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M., Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresour. Technol.*, **98**, 22-28 (2007).

Uchimiya, M., Hiradate, S., Antal, M.J., Jr., Dissolved Phosphorus Speciation of Flash Carbonization, Slow Pyrolysis, and Fast Pyrolysis Biochars. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **3**, 1642-1649 (2015).

Uddin, M.N., Daud, W.M.A.W., Abbas, H.F., Effects of pyrolysis parameters on hydrogen formations from biomass: A review. *RSC Adv.*, **4**, 10467-10490 (2014).

Uyar, T.S., Beşikci, D., Integration of hydrogen energy systems into renewable energy systems for better design of 100% renewable energy communities. *Int J Hydrogen Energy*, **42**, 2453-2456 (2017).

Valderrama Rios, M.L., González, A.M., Lora, E.E.S., Almazán del Olmo, O.A., Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. *Biomass Bioenergy*, **108**, 345-370 (2018).

Valle, B., Remiro, A., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Catalysts of Ni/ α -Al₂O₃ and Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ for hydrogen production by steam reforming of bio-oil aqueous fraction with pyrolytic lignin retention. *Int J Hydrogen Energy*, **38**, 1307-1318 (2013).

Valle, B., Aramburu, B., Benito, P.L., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Biomass to hydrogen-rich gas via steam reforming of raw bio-oil over Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst: Effect of space-time and steam-to-carbon ratio. *Fuel*, **216**, 445-455 (2018).

Valle, B., García-Gómez, N., Arandia, A., Remiro, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Effect of phenols extraction on the behavior of Ni-spinel derived catalyst for raw bio-oil steam reforming. *Int J Hydrogen Energy*, **44**, 12593-12603 (2019a).

Valle, B., García-Gómez, N., Remiro, A., Gayubo, A.G., Bilbao, J., Cost-effective upgrading of biomass pyrolysis oil using activated dolomite as a basic catalyst. *Fuel Process Technol*, **195** (2019b).

Valle, B., Remiro, A., García-Gómez, N., Gayubo, A.G., Bilbao, J., Recent research progress on bio-oil conversion into bio-fuels and raw chemicals: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **94**, 670-689 (2019c).

Valle, B., García-Gómez, N., Remiro, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Dual catalyst-sorbent role of dolomite in the steam reforming of raw bio-oil for producing H₂-rich syngas. *Fuel Process Technol*, **200** (2020).

Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., Dewil, R., Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renew. Energy*, **35**, 232-242 (2010).

Van der Beld, B., Meulenbroek, R., Opening of the EMPYRO fast pyrolysis plant. *IEA Bioenergy- Task 34- Pyrolysis*, (2015).

Varma, A.K., Mondal, P., Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Ind. Crops Prod.*, **95**, 704-717 (2017).

Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, **89**, 913-933 (2010).

Velez, D., Aspectos Básicos de la Tecnología de Pirólisis de Neumáticos en un Reactor Spouted Bed Cónico, PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao (2004).

Vicente, J., Catalizadores y Condiciones de Proceso para la Producción de Hidrógeno mediante Reformado con Vapor de Dimetil Éter y de Etanol, PhD Thesis, University of Basque Country, Bilbao, (2012).

Vicente, J., Gayubo, A.G., Ereña, J., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Improving the DME steam reforming catalyst by alkaline treatment of the HZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental*, **130-131**, 73-83 (2013).

Vicente, J., Ereña, J., Montero, C., Azkoiti, M.J., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Reaction pathway for ethanol steam reforming on a Ni/SiO₂ catalyst including coke formation. *Int J Hydrogen Energy*, **39**, 18820-18834 (2014a).

Vicente, J., Ereña, J., Oar-Arteta, L., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Effect of operating conditions on dimethyl ether steam reforming in a fluidized bed reactor with a CuO-ZnO-Al₂O₃ and desilicated ZSM-5 zeolite bifunctional catalyst. *Ind Eng Chem Res*, **53**, 3462-3471 (2014b).

Vicente, J., Montero, C., Ereña, J., Azkoiti, M.J., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energy*, **39**, 12586-12596 (2014c).

Wang, F., Li, Y., Cai, W., Zhan, E., Mu, X., Shen, W., Ethanol steam reforming over Ni and Ni-Cu catalysts. *Catal Today*, **146**, 31-36 (2009).

Wang, H., Srinivasan, R., Yu, F., Steele, P., Li, Q., Mitchell, B., Effect of acid, alkali, and steam explosion pretreatments on characteristics of bio-oil produced from pinewood. *Energy Fuels*, **25**, 3758-3764 (2011a).

Wang, H., Male, J., Wang, Y., Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds. *ACS Catal.*, **3**, 1047-1070 (2013a).

Wang, K., Kim, K.H., Brown, R.C., Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass. *Green Chem.*, **16**, 727-735 (2014).

Wang, K., Johnston, P.A., Brown, R.C., Comparison of in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis in a micro-reactor system. *Bioresour. Technol.*, **173**, 124-131 (2015a).

Wang, L., Li, D., Koike, M., Koso, S., Nakagawa, Y., Xu, Y., Tomishige, K., Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas. *Appl Catal A Gen*, **392**, 248-255 (2011b).

Wang, L., Li, D., Koike, M., Watanabe, H., Xu, Y., Nakagawa, Y., Tomishige, K., Catalytic performance and characterization of Ni-Co catalysts for the steam reforming of biomass tar to synthesis gas. *Fuel*, **112**, 654-661 (2013b).

Wang, L., Hisada, Y., Koike, M., Li, D., Watanabe, H., Nakagawa, Y., Tomishige, K., Catalyst property of Co-Fe alloy particles in the steam reforming of biomass tar and toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, **121-122**, 95-104 (2012).

Wang, S., Gao, B., Li, Y., Wan, Y., Creamer, A.E., Sorption of arsenate onto magnetic iron-manganese (Fe-Mn) biochar composites. *RSC Adv.*, **5**, 67971-67978 (2015b).

Wang, S., Li, X., Zhang, F., Cai, Q., Wang, Y., Luo, Z., Bio-oil catalytic reforming without steam addition: Application to hydrogen production and studies on its mechanism. *Int J Hydrogen Energy*, **38**, 16038-16047 (2013c).

Wang, S., Dai, G., Yang, H., Luo, Z., Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, **62**, 33-86 (2017).

Wang, X., Leng, S., Bai, J., Zhou, H., Zhong, X., Zhuang, G., Wang, J., Role of pretreatment with acid and base on the distribution of the products obtained via lignocellulosic biomass pyrolysis. *RSC Adv.*, **5**, 24984-24989 (2015c).

Wang, Y., Hu, X., Song, Y., Min, Z., Mourant, D., Li, T., Gunawan, R., Li, C.-., Catalytic steam reforming of cellulose-derived compounds using a char-supported iron catalyst. *Fuel Process Technol*, **116**, 234-240 (2013d).

Wang, Z., Pan, Y., Dong, T., Zhu, X., Kan, T., Yuan, L., Torimoto, Y., Sadakata, M., Li, Q., Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O--based catalysts. *Appl Catal A Gen*, **320**, 24-34 (2007).

Wei, L., Lu, Y., Wei, J., Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass: Particle and residence time distribution in fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energy*, **38**, 13117-13124 (2013).

Widayatno, W.B., Guan, G., Rizkiana, J., Yang, J., Hao, X., Tsutsumi, A., Abudula, A., Upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis over Cu-modified β -zeolite catalyst with high selectivity and stability. *Appl. Catal. B Environ.*, **186**, 166-172 (2016).

Williams, P.T., Nugranad, N., Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*, **25**, 493-513 (2000).

World energy scenarios. (2016).

Wu, C., Huang, Q., Sui, M., Yan, Y., Wang, F., Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a two-stage fixed bed reactor system. *Fuel Process Technol*, **89**, 1306-1316 (2008).

Wu, C., Williams, P.T., Pyrolysis-gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni-Mg-Al catalyst. *Fuel*, **89**, 3022-3032 (2010).

Wu, C., Williams, P.T., Nickel-based catalysts for tar reduction in biomass gasification. *Biofuels*, **2**, 451-464 (2011).

Xiao, X., Meng, X., Le, D.D., Takarada, T., Two-stage steam gasification of waste biomass in fluidized bed at low temperature: Parametric investigations and performance optimization. *Bioresour. Technol.*, **102**, 1975-1981 (2011).

Xiao, X., Cao, J., Meng, X., Le, D.D., Li, L., Ogawa, Y., Sato, K., Takarada, T., Synthesis gas production from catalytic gasification of waste biomass using nickel-loaded brown coal char. *Fuel*, **103**, 135-140 (2013).

Xiao, Y., Xu, S., Song, Y., Shan, Y., Wang, C., Wang, G., Biomass steam gasification for hydrogen-rich gas production in a decoupled dual loop gasification system. *Fuel Process Technol*, **165**, 54-61 (2017).

Xie, H., Yu, Q., Zuo, Z., Han, Z., Yao, X., Qin, Q., Hydrogen production via sorption-enhanced catalytic steam reforming of bio-oil. *Int J Hydrogen Energy*, **41**, 2345-2353 (2016).

Xiong, Q., Aramideh, S., Kong, S.-., Modeling effects of operating conditions on biomass fast pyrolysis in bubbling fluidized bed reactors. *Energy Fuels*, **27**, 5948-5956 (2013).

Xiong, Z., Wang, Y., Syed-Hassan, S.S.A., Hu, X., Han, H., Su, S., Xu, K., Jiang, L., Guo, J., Berthold, E.E.S., Hu, S., Xiang, J., Effects of heating rate on the evolution of bio-oil during its pyrolysis. *Energy Convers. Manage.*, **163**, 420-427 (2018).

Xu, C., Donald, J., Byambajav, E., Ohtsuka, Y., Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH₃ from biomass gasification. *Fuel*, **89**, 1784-1795 (2010).

Yadav, A.K., Vaidya, P.D., A study on the efficacy of noble metal catalysts for butanol steam reforming. *Int J Hydrogen Energy*, **44**, 25575-25588 (2019).

Yakaboylu, O., Harinck, J., Smit, K.G., de Jong, W., Supercritical water gasification of biomass: A literature and technology overview. *Energies*, **8**, 859-894 (2015).

Yan, Q., Guo, L., Lu, Y., Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification in supercritical water. *Energy Convers. Manage.*, **47**, 1515-1528 (2006).

Yao, D., Wu, C., Yang, H., Hu, Q., Nahil, M.A., Chen, H., Williams, P.T., Hydrogen production from catalytic reforming of the aqueous fraction of pyrolysis bio-oil with modified Ni-Al catalysts. *Int J Hydrogen Energy*, **39**, 14642-14652 (2014).

Yao, J., Liu, J., Hofbauer, H., Chen, G., Yan, B., Shan, R., Li, W., Biomass to hydrogen-rich syngas via steam gasification of bio-oil/biochar slurry over LaCo_{1-x}Cu_xO₃ perovskite-type catalysts. *Energy Convers. Manage.*, **117**, 343-350 (2016).

Yung, M.M., Jablonski, W.S., Magrini-Bair, K.A., Review of catalytic conditioning of biomass-derived syngas. *Energy Fuels*, **23**, 1874-1887 (2009).

Yung, M.M., Starace, A.K., Mukarakate, C., Crow, A.M., Leshnov, M.A., Magrini, K.A., Biomass Catalytic Pyrolysis on Ni/ZSM-5: Effects of Nickel Pretreatment and Loading. *Energy Fuels*, **30**, 5259-5268 (2016).

Zhang, G., Sun, Y., Shi, Y., Jia, Y., Xu, Y., Zhao, P., Zhang, Y., Characteristic and kinetics of corn stalk pyrolysis in a high pressure reactor and steam gasification of its char. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **122**, 249-257 (2016).

Zhang, L., Xu, C.(.), Champagne, P., Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. *Energy Convers. Manage.*, **51**, 969-982 (2010).

Zhang, L., Bao, Z., Xia, S., Lu, Q., Walters, K.B., Catalytic pyrolysis of biomass and polymer wastes. *Catalysts*, **8** (2018).

Zhang, L., Yu, Z., Li, J., Zhang, S., Hu, S., Xiang, J., Wang, Y., Liu, Q., Hu, G., Hu, X., Steam reforming of typical small organics derived from bio-oil: Correlation of their reaction behaviors with molecular structures. *Fuel*, **259** (2020).

Zhang, L., Yao, Z., Zhao, L., Li, Z., Yi, W., Kang, K., Jia, J., Synthesis and characterization of different activated biochar catalysts for removal of biomass pyrolysis tar. *Energy*, **232** (2021).

Zhang, S.-., Li, X.-., Li, Q.-., Xu, Q.-., Yan, Y.-., Hydrogen production from the aqueous phase derived from fast pyrolysis of biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **92**, 158-163 (2011a).

Zhang, S., Min, Z., Tay, H., Asadullah, M., Li, C., Effects of volatile-char interactions on the evolution of char structure during the gasification of Victorian brown coal in steam. *Fuel*, **90**, 1529-1535 (2011b).

Zhang, Y., Brown, T.R., Hu, G., Brown, R.C., Comparative techno-economic analysis of biohydrogen production via bio-oil gasification and bio-oil reforming. *Biomass Bioenergy*, **51**, 99-108 (2013).

Zhang, Z., Pang, S., Experimental investigation of biomass devolatilization in steam gasification in a dual fluidised bed gasifier. *Fuel*, **188**, 628-635 (2017).

Zhao, X., Lu, G., Improving catalytic activity and stability by in-situ regeneration of Ni-based catalyst for hydrogen production from ethanol steam reforming via controlling of active species dispersion. *Int J Hydrogen Energy*, **41**, 13993-14002 (2016).

Zhao, Z., Lakshminarayanan, N., Swartz, S.L., Arkenberg, G.B., Felix, L.G., Slimane, R.B., Choi, C.C., Ozkan, U.S., Characterization of olivine-supported nickel silicate as potential catalysts for tar removal from biomass gasification. *Appl Catal A Gen*, **489**, 42-50 (2015).

Zhou, B., Dichiara, A., Zhang, Y., Zhang, Q., Zhou, J., Tar formation and evolution during biomass gasification: An experimental and theoretical study. *Fuel*, **234**, 944-953 (2018).

Zong, P., Jiang, Y., Tian, Y., Li, J., Yuan, M., Ji, Y., Chen, M., Li, D., Qiao, Y., Pyrolysis behavior and product distributions of biomass six group components: Starch, cellulose, hemicellulose, lignin, protein and oil. *Energy Conversion and Management*, **216**, 112777 (2020).

Zou, H., Guo, G., Wang, M., Cao, J., Huang, G., Isolation of quinolone alkaloids from *tetradium ruticarpum* via preparative high-speed counter-current chromatography and evaluation of their binding affinities for bovine serum albumin. *Acta Chromatogr.*, **30**, 73-80 (2018).

Zubizarreta, L., Arenillas, A., Pis, J.J., Carbon materials for H₂ storage. *Int J Hydrogen Energy*, **34**, 4575-4581 (2009).

10

Dissemination of results

10.1. PUBLICATIONS DERIVED FROM THE THESIS



Fernandez, E., Amutio, M., Artetxe, M., Arregi, A., Santamaria, L., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M.

Assessment product yields and catalyst deactivation in fixed and fluidized bed reactors in the steam reforming of biomass pyrolysis volatiles

Process Saf. Environ. Prot., **145**, 52-62 (2021)

Impact factor: 6.158



Fernandez, E., Santamaria, L., Artetxe, M., Amutio, M., Arregi, A., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M.

In line upgrading of biomass fast pyrolysis using low-cost catalysts

Fuel, **296**, 120682 (2021)

Impact factor: 6.609

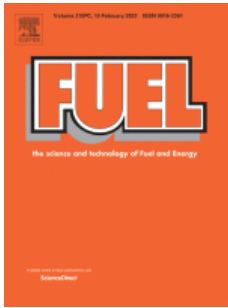


Enara Fernandez, Laura Santamaria, Maider Amutio, Maite Artetxe, Aitor Arregi, Gartzzen Lopez, Javier Bilbao, Martin Olazar.

Role of temperature in the biomass steam pyrolysis in a conical spouted bed reactor

Energy, **238**, 122053 (2022)

Impact factor: 7.147



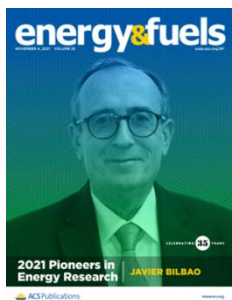
Enara Fernandez, Laura Santamaria, Maite Artetxe, Mainer Amutio, Aitor Arregi, Gartzen Lopez, Javier Bilbao, Martin Olazar.

Conditioning the volatile stream from biomass fast pyrolysis for the attenuation of stream reforming catalyst deactivation

Fuel, **312**, 122910 (2022)

Impact factor: 6.609

10.2. OTHER PUBLICATIONS



Santamaria, L., Lopez, G., Fernandez, E., Cortazar, M., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M.

Progress on Catalyst Development for the Steam Reforming of Biomass and Waste Plastics Pyrolysis Volatiles: A Review

Energy Fuels, **35**, 16935-17964 (2021)

Impact factor: 3.605



Cortazar, M., Sun S., Wu C., Santamaria L., Olazar L., Fernandez E., Artetxe M., Lopez G., Olazar M.

Sorption enhanced ethanol steam reforming on a bifunctional Ni/CaO catalyst for H₂ production

J. Environ. Chem. Eng., **9**, 106725 (2021)

Impact factor: 5.909

11

Appendixes

11.1. APPENDIX A

Table A. Effect of pyrolysis temperature on the composition of all compounds in the bio-oil fraction (wt%).

Compounds	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
Acids	4.00	7.00	0.00	0.00
Formic acid	0.23	-	-	-
Acetic acid	1.49	5.05	-	-
Propanoic acid	0.19	0.91	-	-
3-methyl-2-butenic acid	-	1.04	-	-
1-methylethyl ester, acetic acid	0.51	-	-	-
Acetic anhydride	1.22	-	-	-
3,4-Dimethylbenzoic acid	0.25	-	-	-
3,5-Dimethylbenzoic acid	0.10	-	-	-
Aldehydes	3.29	9.18	16.67	0.94
Formaldehyde	0.47	-	-	-
Acetaldehyde	0.21	-	-	-
2-propenal	0.16	-	-	-
Glutaraldehyde	0.17	-	-	-
2-methyl-2-butenal	-	0.91	5.02	-
Furfural	0.11	0.51	0.39	-
Butanedial	0.36	-	-	-
Benzaldehyde	-	-	-	0.94

Table A. Continued.

Compounds	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
5-methyl-2-furancarboxaldehyde	0.06	0.71	-	-
Heptanal	0.07	0.20	-	-
Cyclic 1,2-ethanediyl acetal propanal	-	1.05	-	-
2-Hydroxybenzaldehyde	0.65	3.69	1.58	-
2-Hydroxy-4-methylbenzaldehyde	0.10	-	-	-
2,3-Dihydroxybenzaldehyde	0.07	-	-	-
3,5-Dihydroxybenzaldehyde	-	0.49	4.11	-
4-Methoxybenzaldehyde	-	0.32	-	-
(E)-Cinnamaldehyde	-	-	3.25	-
2-Methyl-1,4-benzenedicarboxaldehyde	0.18	-	-	-
2-Hydroxy-5-methylisophthalaldehyde	0.22	-	-	-
3-(1-Ethoxyethoxy)-2-methylbutanal	-	1.29	2.33	-
4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde	0.24	-	-	-
2-Ethoxy-5-methoxybenzaldehyde-	0.24	-	-	-
Ketones	9.64	8.42	5.80	0.82
Acetone	0.91	-	-	-
2-Butanone	-	0.51	0.16	-
Hydroxyacetone	2.07	2.31	-	-
3-Penten-2-one	-	0.78	3.52	-
3-Methyl-2-butanone	0.36	0.24	-	-

Table A. Continued.

Compounds	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
2-Methylcyclopentanone	0.06	1.40	1.65	-
5-Hexen-2-one	-	0.35	-	-
Cyclohexanone	1.66	-	-	-
2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	-	-	-	-
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	1.62	0.28	0.47	-
O-Acetylacetol	0.28	1.29	-	-
(4E)-4-Methyl-4-hepten-3-one	-	-	-	-
2,5-Dimethylcyclohexanone	0.10	0.19	-	-
3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	0.94	-	-	-
1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone	0.73	0.18	-	-
1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-propan-2-one,	0.74	-	-	-
Phenalenone	-	0.89	-	0.40
9H-Fluoren-9-one	-	-	-	0.42
1'-Hydroxy- [1,1'-Bicyclohexyl]-2-one	0.18	-	-	-
Alcohols	2.43	2.85	0.75	1.04
Methanol	0.93	-	-	-
1,2-Ethanediol	-	-	0.8	1.04
Glycerin	1.50	-	-	-
1,6-Heptadien-4-ol	-	1.53	-	-

Table A. Continued.

Compounds	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
3-Hexyne-2,5-diol	-	0.14	-	-
Acetate 3-methyl-2-butanol	-	0.17	-	-
2-(1-Ethoxyethoxy)-3-methyl-1,4-butanediol	-	0.64	-	-
3-Isopropyl-4-methyl-dec-1-en-4-ol	-	0.19	-	-
3-Heptadecanol	-	0.17	-	-
Polycyclic Aromatic Alcohols	0.27	0.00	1.10	2.27
3-Phenyl-2-propenal	-	-	-	0.33
1-Naphthalenol	-	-	1.10	1.05
α -1-Propenyl-benzenmethanol	0.27	-	-	-
Biphenyl-3-ol	-	-	-	0.61
2-Phenanthrenol	-	-	-	0.28
Phenols	21.98	18.16	27.00	18.58
<i>Alkyl-phenols</i>	<i>2.16</i>	<i>3.31</i>	<i>14.72</i>	<i>18.58</i>
Cyclopropanemethanol	-	0.07	-	-
Phenol	0.54	0.91	4.61	11.58
m-Cresol	0.47	0.38	3.22	3.93
o-Cresol-	0.16	0.73	1.88	0.11
o-ethyl	0.15	0.18	1.41	-
2-3--Xylenol (o-Xylenol)	0.14	0.26	1.17	0.47
3,4-Xylenol	0.13	-	0.27	0.14

Table A. Continued.

Compounds	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
m-Ethylphenol	-	-	0.22	2.35
m-Cumenol	-		0.25	-
o-Allylphenol	0.19		0.58	-
p-Allylphenol	0.09		0.74	-
4-Ethyl-o-cresol	0.19		0.38	-
2-Allyl-p-cresol	0.02		-	-
6-Propyl-m-cresol	0.08		-	-
<i>Catechols</i>	<i>10.99</i>	<i>13.95</i>	<i>12.28</i>	<i>0.00</i>
Catechol	5.51	7.50	8.90	-
Hydroquinone	0.36	1.26	0.35	-
3-Methylcatechol	0.50	4.53	3.03	-
4-Methylcatechol	2.74	0.67	-	-
4-Etilcatechol	1.31	-	-	-
O-Xylorcinol	0.57	-	-	-
<i>Guaiacols</i>	<i>8.84</i>	<i>0.90</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>
Guaiacol	2.52	-	-	-
4-Methylguaiacol	0.97	0.14	-	-
4-Vinylguaiacol	1.13	-	-	-
p-Ethylguaiacol	0.21	0.14	-	-
o-Isopropoxyphenol	-	0.29	-	-

Table A. Continued.

Compounds	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
Vanillin	1.01	0.34	-	-
3-Allylguaiacol	0.99	-	-	-
Eugenol	1.89	-	-	-
4-(3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy-phenol	0.05	-	-	-
2-Ethoxy-6-(methoxymethyl)phenol	0.06	-	-	-
Furans	3.10	1.89	3.71	4.17
Furan	0.96	-	-	-
3-Methylfuran	-	0.65	-	-
Butyrolactone	-	-	0.82	0.27
2-Furanmethanol	1.01	-	-	-
5-Methyl-2(5H)-furanone	-	0.40	-	-
Dihydro-3-methylene-2(3H)-furanone	-	0.18	-	-
Tetrahydro-2-furanmethanol	0.20	-	-	-
2,3-Dihydrobenzofuran	0.83	0.20	1.44	1.80
3-Methylbenzofuran	-	-	0.61	0.16
2,2'-Bifuran	-	0.30	0.84	-
2,3-Dihydro-2-methylbenzofuran	0.10	0.15	-	-
Dibenzofuran	-	-	-	0.93
2-Dibenzofuranol				

Table A. Continued.

Compounds	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
Saccharides	6.03	4.92	3.20	0.00
2,3-Anhydro-d-mannosan	1.71	-	-	-
1,6-Anhydro-β-d-talopyranose	0.16	-	-	-
Levoglucosan	4.15	4.92	3.20	-
Hydrocarbons	0.00	0.76	1.55	32.20
<i>Non-aromatics</i>	<i>0.00</i>	<i>0.76</i>	<i>0.81</i>	<i>0.00</i>
(Z)-3-Hexene	-	0.76	-	-
5-Methyl-2-hexyne	-	-	0.81	-
<i>Light aromatics (BTX)</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>	<i>0.74</i>	<i>3.57</i>
Toluene	-	-	0.56	1.05
Phenylethyne	-	-	-	0.17
Ethylbenzene	-	-	-	0.16
o-Xylene	-	-	-	0.60
p-Xylene	-	-	-	0.14
Allylbenzene	-	-	0.18	-
m-Methyl-Styrene	-	-	-	1.28
Divinylbenzene	-	-	-	0.16
<i>PAHs</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>	<i>28.63</i>
Benzocyclobutene	-	-	-	1.66
Bicyclo(3.2.1)-2-octene	-	-	-	1.66

Table A. Continued.

Compounds	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
Indene	-	-	-	3.94
Azulene	-	-	-	0.14
Naphthalene	-	-	-	6.68
2-Methylindene	-	-	-	0.65
1-Methylnaphthalene	-	-	-	1.86
2-Methylnaphthalene	-	-	-	1.38
Biphenylene	-	-	-	3.28
Biphenyl	-	-	-	0.78
Acenaphthene	-	-	-	1.11
Fluorene	-	-	-	0.93
m-Methylbiphenyl	-	-	-	0.45
Anthracene	-	-	-	1.77
Phenanthrene	-	-	-	0.68
4,5-Methylenephenanthrene	-	-	-	0.50
9-Methylanthracene	-	-	-	0.76
1-Methylphenanthrene	-	-	-	0.40
Others	0.09	0.00	1.04	0.07
Ethyl Acetate	-	-	-	0.07
1,3,5,7-Cyclooctatetraene	-	-	0.32	-
4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-one	0.09	-	-	-

Table A. Continued.

Compounds	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
Ethoxybenzene	-	-	0.72	-
Unidentified	16.74	16.50	3.75	4.73
Water	32.44	30.32	34.83	35.18
BIO-OIL	100.00	100.00	100.00	100.00

11.2. APPENDIX B

Table B. Effect of inert sand and cracking catalyst on the composition of all compounds in the bio-oil fraction (wt%).

Compounds	Inert sand	γ -Al ₂ O ₃	FCC	Olivine
Acids	4.06	0.00	0.00	2.26
Formic acid	-	-	-	-
Acetic acid	-	-	-	0.10
Propanoic acid	-	-	-	0.09
Acetic acid, 1-methylethyl ester	-	-	-	-
Acetic anhydride	-	-	-	-
Pyruvic acid, methyl ester	1.77	-	-	-
3,4-Dimethylbenzoic acid	1.35	-	-	-
3,5-Dimethylbenzoic acid	-	-	-	2.08
m-Cresotic acid	0.93	-	-	-
Aldehydes	5.40	1.10	0.52	3.78
Formaldehyde	-	-	-	-
Azaldehyde	-	-	-	-
2-propenal	-	-	-	-
Glutaraldehyde	-	-	-	-
Pentanal	-	-	-	0.04
Furfural	0.15	-	-	2.04
2-Ethoxy-5-methoxybenzaldehyde	-	-	-	-

Table B. Continued.

Compounds	Inert sand	γ -Al ₂ O ₃	FCC	Olivine
Butanedial	-	-	-	0.01
2-Methyl-3-methylenecyclopentanecarbaldehyde	0.35	0.06	-	-
5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	0.18	0.89	-	-
2,3-Dimethylpentanal	-	-	-	0.01
Heptanal	1.96	-	-	-
4-Methylbenzaldehyde	-	-	0.24	-
2-Hydroxybenzaldehyde	0.57	-	-	0.08
3-Phenyl-2-propenal	-	0.15	0.04	-
2,4-Cresotaldehyde	-	-	-	0.16
2,3-Dihydroxybenzaldehyde	-	-	-	-
2-Methyl-1,4-benzenedicarboxaldehyde	0.15	-	0.24	-
3-Allylsalicylaldehyde	0.42	-	-	0.25
2-Hydroxy-5-methylisophthalaldehyde	-	-	-	-
4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde	1.37	-	-	0.83
4-Ethoxy-3-anisaldehyde	0.24	-	-	-
3-Ethoxy-4-methoxybenzaldehyde	-	-	-	0.35
Ketones	9.23	4.22	4.76	9.65
Cyclopentanone	0.12	0.81	0.33	-
Acetone	-	-	-	-

Table B. Continued.

Compounds	Inert sand	γ -Al ₂ O ₃	FCC	Olivine
2-Butanone	0.81	-	-	-
Hydroxyacetone	-	-	-	-
3-Penten-2-one	-	0.08	0.07	-
1-Cyclopropylethanone	-	-	-	-
3-Methyl-2-butanone	-	-	-	0.02
1-Hydroxy-2-butanone	-	-	-	0.04
2-Methyl-2-cyclopentenone	0.07	0.87	0.54	0.04
4-Cyclopentene-1,3-dione	-	-	-	-
2-Cyclohexenone	1.01	1.80	1.36	0.01
2-Methyl-1-penten-3-one	-	-	-	0.01
3-Methylcyclopentanone	-	0.15	0.07	-
Cyclohexanone	0.50	-	0.29	0.40
2,3-Pentanedione	0.80	-	-	-
2-Hexanone	-	-	-	0.02
Tetrahydropyran-2-one	-	-	-	0.11
2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	0.01	0.07	0.12	0.05
1-(2-Furanyl)ethanone	-	0.29	0.12	-
2,4-Dimethyl-1-penten-3-one	0.05	-	-	0.02
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	0.25	-	0.35	0.24
3-Methyl-2,4-pentanedione	-	-	-	0.04

Table B. Continued.

Compounds	Inert sand	γ -Al ₂ O ₃	FCC	Olivine
Acetophenone	-	-	-	0.01
1-Phenyl-1-ethanone	-	0.08	1.06	-
2,3,4-Trimethyl-2-cyclopenten-1-one	-	-	-	0.02
2,5-Dimethylcyclohexanone	-	-	-	-
3-Ethyl-2-hidroxy-2-cyclopenten-1-one	0.17	-	-	0.06
3-Ethylcyclohexanone	-	-	-	0.01
1-Indanone	-	0.08	-	-
1-Methyl-1,3-dihydro-2H-inden-2-one	-	-	0.44	-
8-Methyl-2H-1-benzopyran-2-one	-	-	-	2.90
1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanone	2.35	-	-	4.96
1'-hydroxy-[1,1'-bicyclohexyl]-2-one	-	-	-	-
1-(4-Isopropoxy-3-methoxyphenyl)acetone	3.10	-	-	0.68
Alcohols	0.69	0.00	0.00	0.49
Metanol	-	-	-	-
1,2-Ethanediol	-	-	-	0.02
Glycerin	-	-	-	-
3-Hexyn-2-ol	-	-	-	0.29
2-Methylene cyclopentanol	0.37	-	-	-
3,5-Cyclohexadiene-1,2-diol	-	-	-	0.01

Table B. Continued.

Compounds	Inert sand	γ-Al₂O₃	FCC	Olivine
1-Isopropoxy-2-propanol	-	-	-	0.16
5-Isopropenyl-2-methylcyclohexanol	0.32	-	-	-
Polycyclic Aromatic Alcohols	2.47	6.52	8.45	6.67
Indenol	-	1.04	3.49	0.10
1-Indanol	-	0.19	-	-
5-Indanol	-	-	0.16	-
1-Naphthalenol	-	2.23	1.21	0.63
2-Naphthalenol	-	1.32	0.57	-
5,8-Dihydro-1-naphthalenol	-	0.10	-	-
3-(4-Methylphenyl)-2-propyn-1-ol	-	-	-	1.52
4-Chromanol	1.47	-	-	-
1-Naphthalenemethanol	-	-	-	0.13
2-Methyl-1-naphthol	0.43	0.89	1.23	0.16
7-Methyl-1-naphthol	-	0.29	0.89	0.31
1,2,3,4-Tetrahydro-1,5-naphthalenediol	-	-	-	0.92
4-Methoxybenzenepropanol	-	-	-	-
α -1-Propenyl-benzenmethanol	-	-	-	-
Homovanillyl alcohol	0.13	-	-	-
5,7-Dimethyl-1-naphthol	-	0.46	0.19	-
3-Methoxy-2-naphthol	0.44	-	-	0.26

Table B. Continued.

Compounds	Inert sand	γ -Al ₂ O ₃	FCC	Olivine
4-((1E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol	-	-	-	2.57
9-Fluorenel	-	-	0.40	-
2-Dibenzofuranol	-	-	0.33	-
2-Naphthalenol, 4-ethyl-3-ethylidene-1,2,3,4-tetrahydro-1,1,4-trimethyl-	-	-	-	0.07
Phenols	17.45	15.94	17.92	13.12
<i>Alkyl-phenols</i>	2.33	15.94	5.24	2.73
Phenol	0.10	5.37	1.37	0.16
m-Cresol	0.10	4.34	1.43	0.36
o-Cresol	-	2.68	0.61	0.04
2,4-Xylenol (o-Xylenol)	0.11	0.84	0.30	0.13
2,3-Xylenol (m-Xylenol)	0.11	0.82	0.10	-
2,6-Xylenol	0.14	0.77	0.05	0.16
3,4-Xylenol	0.13	0.45	0.31	0.03
o-Allylphenol	-	-	-	0.12
p-Allylphenol	0.53	0.12	0.32	0.25
o-Ethylphenol	0.12	0.12	0.17	0.04
3,4,5-Trimethylphenol	-	0.23	0.06	-
4-Ethyl-o-cresol	0.17	-	-	-
6-Ethyl-m-cresol	0.08	0.08	0.17	-

Table B. Continued.

Compounds	Inert sand	γ -Al ₂ O ₃	FCC	Olivine
m-Propylphenol	-	0.11	-	0.02
2-(1-Methylene-2-propenyl)phenol	-	-	-	0.95
2-Allyl-p-cresol	0.10	-	-	0.46
2,5-Diethylphenol	0.10	-	-	-
2-Methyl-6-propylphenol	0.56	-	-	-
1-Phenanthrenol	-	-	0.37	-
<i>Catechols</i>	<i>5.60</i>	<i>0.00</i>	<i>11.56</i>	<i>6.62</i>
Catechol	1.59	-	4.32	2.16
Hydroquinone	0.57	-	0.66	0.24
Methylhydroquinone	-	-	0.69	-
4-Methylcatechol	1.60	-	2.79	2.04
4-Ethylcatechol	0.86	-	0.93	1.02
4,5-Dimethyl-1,3-benzenediol	-	-	-	-
<i>Guaiacols</i>	<i>9.52</i>	<i>0.00</i>	<i>1.12</i>	<i>3.76</i>
Guaicol-	0.59	-	0.19	0.22
4-Methylguaiacol	0.27	-	-	0.07
4-Vinylguaiacol	1.24	-	-	1.09
4-Ethylguaiacol	0.55	-	0.09	-
Vanillin	0.13	-	0.55	0.08
2-Methoxy-5-prop-1-enylphenol	2.51	-	-	2.29

Table B. Continued.

Compounds	Inert sand	γ -Al ₂ O ₃	FCC	Olivine
3-Allylguaiacol	2.37	-	0.29	0.02
Eugenol	-	-	-	-
4-((1E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol	1.59	-	-	-
4-(Ethoxymethyl)-2-methoxyphenol	0.25	-	-	-
2-Ethoxy-6-(methoxymethyl)phenol	-	-	-	-
Furans	3.32	0.62	3.05	1.41
Furan	-	-	-	-
2(5H)-Furanone	0.36	-	-	0.11
4-Butyrolactone	-	-	0.06	-
2,4-Dimethylfuran	-	0.17	0.33	-
5-Methyl-2(5H)-furanone	2.36	-	0.07	0.09
2-Furanmethanol	-	-	-	-
Tetrahydro-2-furanylmethanol	-	-	-	-
5-Methyl-2-furancarboxyaldehyde	-	-	0.75	0.18
3-Methyl-furan-2,4-dione	-	-	-	0.06
Benzofuran	-	-	0.10	0.01
2,3-Dihydrobenzofuran	0.30	0.10	0.16	0.53
5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde	0.31	-	-	-
7-Methylbenzofuran	-	0.07	0.52	0.01

Table B. Continued.

Compounds	Inert sand	γ -Al ₂ O ₃	FCC	Olivine
2,2'-Bifuran	-	-	0.62	-
2,3-Dihydro-2-methylbenzofuran	-	-	-	-
4,7-Dimethylbenzofuran	-	0.07	0.02	0.21
5-Hydroxy-2-methylbenzofuran	-	-	0.41	-
1,2-Dimethylnaphtho[2,1-b]furan	-	0.21	-	-
4,7-Dimethyl-3(2H)-benzofuranone	-	-	-	0.20
Saccharides	4.11	0.00	0.00	4.23
2,3-Anhydro-d-mannosan1	-	-	-	-
1,6-Anhydro- β -d-talopyranose	-	-	-	-
Levoglucosan	4.11	-	-	4.23
Hydrocarbons	0.06	8.50	6.13	1.05
<i>Non-aromatics</i>	<i>0.06</i>	<i>0.69</i>	<i>0.00</i>	<i>0.03</i>
1-Hexene	0.01	-	-	-
Cycloheptene	-	0.16	-	-
1-Ethenyl-3-methylenecyclopentene	0.05	0.51	-	0.02
1-Hexene	0.01	-	-	-
Cycloheptene	-	0.16	-	-
1-Ethenyl-3-methylenecyclopentene	0.05	0.51	-	0.02
6-Methyl-3-heptyne	-	-	-	-
1-Butyl-2-ethylcyclopropene	-	0.03	-	0.01

Table B. Continued.

Compounds	Inert sand	γ -Al ₂ O ₃	FCC	Olivine
<i>Light aromatics (BTX)</i>	0.00	0.69	0.31	0.03
Toluene	-	0.26	0.05	-
Ethylbenzene	-	-	0.04	-
o-Xylene	-	0.06	0.05	-
p-Xylene	-	0.04	0.07	-
Allylbenzene	-	0.05	-	-
1,2,3-Trimethylbenzene	-	0.12	0.10	-
2-Allyltoluene	-	0.10	-	-
1-Methyl-3-isopropylbenzene	-	0.06	-	0.03
<i>PAHs</i>	0.00	7.12	5.82	0.99
Indene	-	0.11	-	0.06
Naphthalene	-	0.08	-	-
3-Methylindene	-	0.25	0.12	-
1-Methylnaphthalene	-	0.24	0.13	0.15
2-Methylnaphthalene	-	0.23	0.06	-
4-Methyl-1,2-dihydronaphthalene	-	0.01	-	-
1,7-Dimethylnaphthalene	-	0.82	0.63	-
1,8-Dimethylnaphthalene	-	0.47	0.95	-
2,3-Dimethylnaphthalene	-	0.11	0.16	-
Phenalene	-	0.29	-	-

Table B. Continued.

Compounds	Inert sand	γ -Al ₂ O ₃	FCC	Olivine
Fluorene	-	0.29	0.31	0.10
1,6,7-Trimethylnaphthalene	-	0.48	0.49	0.68
2,3,6-Trimethylnaphthalene	-	0.13	-	-
Anthracene	-	0.08	0.13	-
Phenanthrene	-	0.28	0.33	-
1-Methylfluorene	-	0.17	0.43	-
Methylenephenanthrene	-	0.48	-	-
1-Methylanthracene	-	0.90	0.36	-
9-Methylanthracene	-	0.43	0.16	-
1-Methylphenanthrene	-	0.39	0.69	-
3-Methylphenanthrene	-	0.46	0.42	-
4,5-Dimethylphenanthrene	-	0.40	0.45	-
Others	0.00	0.00	0.15	3.15
2,3-Butylene carbonate	-	-	-	-
Ethenyl phenyl ether	-	-	0.06	-
Maltol	-	-	-	0.05
1-Methoxy-4-propenylbenzene	-	-	0.09	-
1-(1-Ethylvinyl)-2-methoxybenzene	-	-	-	3.10

Table B. Continued.

Compounds	Inert sand	γ-Al₂O₃	FCC	Olivine
Unidentified	15.68	13.03	13.37	15.60
Water	37.53	50.07	45.66	38.60
BIO-OIL	100.00	100.00	100.00	100.00

