



MÁSTER EN TECNOLOGÍA AMBIENTAL

TRABAJO FIN DE MÁSTER

VALORIZACIÓN ENERGÉTICA Y PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO DE FASES POSTHIDRÓLISIS DEL GÉNERO *POPULUS* EN UN ESQUEMA DE BIORREFINERÍA

Autor: Lilian García Vizcaíno

Tutores: PhD. Francisco López Baldovin

PhD. María Trinidad García Domínguez

Resumen:

El gobierno español se ha propuesto como política medioambiental para el 2020 el uso de fuentes de energía limpia y renovable para la reducción de emisiones. Las biorrefinerías se presentan como una solución empleando materias primas renovables como la biomasa vegetal, siendo el género *Populus* uno de los candidatos ideales por sus características energéticas. Dentro del esquema de las biorrefinerías los pretratamientos son determinantes en el posterior aprovechamiento de las fracciones lignocelulósicas.

Para el desarrollo de este TFM, empleando como material lignocelulósico astillas del clon AF2 del género *Populus* de chopo se propuso la modelización y optimización del proceso de extracción alcalina en frío (EAF) con y sin ultrasonido y la valorización energética de las fracciones sólidas post-EAF obtenidas vía pirólisis, con vistas a una posterior valoración del proceso de obtención de hidrógeno.

Metodológicamente se seleccionaron las mejores condiciones de operación del proceso de EAF a partir de un diseño factorial de composición central que permitió dicha modelización y optimización con y sin la aplicación de ultrasonido. La caracterización de las fracciones se realizó mediante las Normas TAPPI y UNE, empleando también el sistema de Cromatografía Líquida de Alta Resolución. La fase sólida post-EAF bajo las mejores condiciones de operación se caracterizó energéticamente mediante análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial vía pirólisis y por bomba calorimétrica. Como resultados se obtuvieron que la EAF combinada con el uso de ultrasonido demostró tener una alta selectividad en la separación de hemicelulosas del clon AF2. De la optimización de la EAF se obtuvieron las mejores condiciones de operación: concentración de NaOH (g/L), tiempo (min) y temperatura de operación (°C): Ensayo 3



(120-30-40); Ensayo 4 (120-30-20) y Ensayo 12 (100-30-30). También como resultado se obtuvo que la separación de las hemicelulosas aumentó la energía de activación de la fracción sólida posthidrólisis por el incremento de la estabilidad térmica de la lignina favoreciendo sus propiedades energéticas.

El Ensayo 4, 120 g/L, 30 min y 20 °C, fue el que mayor energía de activación alcanzó, siendo sus valores $133,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $146,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $300,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ para los rangos de conversión (α) 0,25-0,5-0,75 respectivamente. Los mayores poderes caloríficos superior e inferior en base seca se obtuvieron con el Ensayo 4 siendo sus valores 20656,7 J/g y 19434,8 J/g respectivamente. El Ensayo 4 se consideró la condición más adecuada para la valorización energética y la que más potencialidad presenta para la obtención de mayores cantidades de hidrógeno vía pirólisis.



Abstract:

The government of Spain has set on its 2020 Environmental Policy the use of clean energy and renewable sources of energy as a way to reduce of emissions. Biorefineries are presented as a solution by mean of the use of renewable raw materials like biomass, using the Populus gender, one of the ideal ones because its energetic characteristics. The pretreatments are one of the most important steps in the design of biorefineries as they determine the use of lignocellulosic fractions. In this TFM, cold alkaline extracting process (CAE) of lignocellulosic fractions from the clone AF2, Populus gender, were modelled and optimized. The study was conducted with the application of ultrasound and without it; as well the energetic valorization of solid fraction after pre-treatment under the both conditions during the pyrolysis was studied. The last study was developed to evaluate Hydrogen recovery possibility.

The best operating conditions for CAE process were seeking by the use of central composite factorial design. This design allowed to model and optimize using the ultrasound conditions and without it. The fractions obtained were characterized by TAPPI and UNE standards, as well by the use of High Resolution Liquid Chromatography. Energetic values of solid phase post-CAE under the best operating conditions were characterized using thermogravimetric analysis, differential thermal analysis and the calorimetric pump. As a result of the assays was proved that the use of CAE in combination of ultrasound conditions provided a high selectivity during the process to split hemicellulose from the AF2 clone. The best CAE operating conditions under optimization process were NaOH concentration (g/L), time (min) and operating temperature (°C): assay 3 (120-30-40); assay 4 (120-30-20) and assay 12 (100-30-30). The activation energy necessary for the decomposition of post-hydrolysis solid fraction increased because of split of hemicellulose.

This phenomenon is associated with the rising of the lignin thermal stability, which provides it better energetic properties. The assay 4, 120 g/L, 30 min y 20 °C reached the greater activation energy. The value of the parameters for this assay were 133,44 kJ mol⁻¹, 146,10 kJ mol⁻¹ and 300,62 kJmol⁻¹ for the conversion ranges (a) 0.25-0.5-0.75 respectively. The assay 4 also provided the higher caloric powers highest and lowest on dry basis with the following values: 20656,71 J/g and 19434,77 J/g respectively. The assay 4 was considered the best condition for further energetic assessment and to obtain the higher hydrogen yield under the pyrolysis.