



---

## Pirólisis catalítica en lecho dual para la obtención de biocombustibles

Santander, José A.<sup>1\*</sup>, Diez, Alejandra<sup>1</sup>, Gutierrez, Victoria<sup>2</sup>, Volpe, María A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química del Sur (INQUISUR, CONICET-UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca (8000), Argentina.

<sup>2</sup>Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI, CONICET-UNS), Camino La Carrindanga Km 7, Bahía Blanca, Argentina

E-mail: jose.santander@uns.edu.ar

**Palabras Claves:** Pirólisis rápida, biocombustibles, valorización de residuos.

---

### Resumen

Se realizó la pirólisis rápida de cáscaras de girasol integrada con dos etapas de tratamiento catalítico de los vapores para obtener biocombustibles. Se utilizaron dos lechos catalíticos en serie, el primero con CeO<sub>2</sub> comercial y el segundo conteniendo un catalizador de Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>. Entre ambos lechos se inyectó una corriente de N<sub>2</sub> saturada con etanol, a través de un lecho de perlas de vidrio para favorecer el mezclado con los vapores de pirólisis. El análisis elemental de la fase orgánica del biolíquido colectado evidenció una reducción del contenido de oxígeno –parámetro asociado con la calidad y estabilidad del biolíquido– de 23% (biolíquido a la salida de la etapa de pirólisis) a 12% (biolíquido luego del tratamiento catalítico). La primera etapa con CeO<sub>2</sub> produjo una marcada reducción en el porcentaje de metoxifenoles (guaiacol, siringol, eugenol, etc.) y aumentó la proporción de fenoles sustituidos con grupos alquilo (xilenol, etilfenol, cresol, etc.) así como de cetonas de mayor número de átomos de carbono. El catalizador Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> combinado con la inyección de etanol incrementó la proporción de compuestos de mayor peso molecular en la distribución de productos. Lo último también es deseable para realizar mezclas del bio-oil con hidrocarburos convencionales utilizados en aplicaciones estacionarias.

---

### Abstract

Fast pyrolysis of sunflower shells was coupled with two catalytic stages in order to produce biofuels. The first fixed bed was loaded with commercial CeO<sub>2</sub> and the second one with a Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst. An ethanol-saturated N<sub>2</sub> stream was injected between the catalytic stages, using glass beads to favor mixing with the pyrolysis vapors. The elemental analysis of the bioliquid organic phase showed a decrease of the oxygen content -parameter associated with the quality and stability of the bioliquid- from 23 to 12 wt.%. The CeO<sub>2</sub> stage produced a clear reduction of methoxyphenols percentage (guaiacol, syringol, eugenol, etc.) and an increased proportion of alkyl substituted phenols (xyleneol, ethylphenol, cresol, etc.) as well as larger ketones. The Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> catalytic treatment and the simultaneous ethanol injection increased the proportion of high molecular weight species, which is desirable for blending with conventional hydrocarbons for stationary applications.

---



---

## Introducción

Dada la creciente demanda de energía a nivel mundial, la inestabilidad del suministro de petróleo y el efecto en el medio ambiente producido por la combustión de recursos fósiles, hay una creciente demanda de procesos sustentables para la conversión de la biomasa en combustibles [1]. Entre los distintos métodos para producir combustibles líquidos a partir de la biomasa, la pirólisis rápida ha recibido una considerable atención. Los biolíquidos que se obtienen por esta técnica poseen un gran potencial para el desplazamiento de los hidrocarburos de origen fósil. Para que los bio-oils de pirólisis puedan ser compatibles con los combustibles convencionales es necesario en general eliminar casi completamente el oxígeno del biolíquido, el cual se encuentra en forma de múltiples compuestos oxigenados. Una alternativa promisoriosa consiste en realizar una desoxigenación parcial, de modo que el producto líquido pueda reemplazar a los tradicionales en aplicaciones en las que no es imprescindible una remoción total del oxígeno, como en hornos y calderas [2]. Se trata de producir biolíquidos estables con una cierta cantidad de oxígeno remanente que puedan ser mezclados con hidrocarburos de tipo residual (como el *fuel-oil*) y que permitan utilizar la infraestructura existente.

Una estrategia para realizar el mejoramiento (*upgrading*) a productos intermedios estables consiste en tratar los vapores de pirólisis con óxidos metálicos. Los catalizadores basados  $\text{CeO}_2$  promueven reacciones de desoxigenación como la cetonización, en la que se elimina oxígeno en forma de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , además de la deshidratación y otras reacciones de utilidad [3,4]. Por otro lado, recientemente se ha reportado que la adición de alcoholes en fase vapor promueve la transferencia de hidrógeno hacia los productos de pirólisis, favoreciendo la reducción de los compuestos oxigenados y mejorando la calidad del bio-oil [5]. El objetivo del presente trabajo es la obtención de intermediarios de pirólisis compatibles con los combustibles líquidos convencionales utilizados en aplicaciones estacionarias, mediante distintos procesos catalíticos que promuevan la disminución del contenido de oxígeno, incrementen el peso molecular, el poder calorífico y la miscibilidad del bio-oil.

## Experimental

### *Preparación y caracterización de los catalizadores*

Para conformar el lecho fijo superior del reactor se utilizó  $\text{CeO}_2$  comercial (Rhône-Poulenc, 99.5%). Para el lecho inferior se utilizó un catalizador bimetálico de Cu-Ni preparado a partir de óxido de zirconio, acetato de níquel tetrahidrato y nitrato de cobre trihidrato. En primera instancia se pusieron en contacto por impregnación húmeda el óxido de zirconio y el acetato de níquel durante 24 horas. El material se secó a  $60^\circ\text{C}$  durante toda la noche y después se calcinó a  $400^\circ\text{C}$  por 2 horas. Posteriormente, el material resultante se puso en contacto por impregnación húmeda con el nitrato cúprico durante 24 horas. Luego se secó en estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 12 horas y el material obtenido se calcinó a  $400^\circ\text{C}$  por 2 horas. Este catalizador se denominó considerando la cantidad que se dispuso en el lecho fijo, para una cantidad de 250 mg se denominó Cu/Ni/ $\text{ZrO}_2$ -250 y para 1000 mg Cu/Ni/ $\text{ZrO}_2$ -1000.

Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Panalytical Empyrean multipropósito con radiación de  $\text{CuK}_\alpha$ , en un intervalo de  $2\theta$  de  $20$ – $80^\circ$ , con una velocidad de barrido de  $1.2^\circ/\text{min}$ .



### Ensayos de reacción

La pirólisis rápida de cáscaras de girasol fue realizada en un reactor de lecho fijo dual en atmósfera de  $N_2$ . Las cáscaras previamente molidas y acondicionadas fueron suministradas gradualmente a la parte superior del reactor mediante un dosificador de biomasa a pistón. Los vapores de pirólisis circularon en primer lugar a través de un lecho de  $CeO_2$  mezclado con microesferas de vidrio (en una relación microesferas/catalizador de 3:1) y posteriormente a través del lecho de  $Cu/Ni/ZrO_2$  también mezclado con microesferas en la misma proporción (ver Figura 1). Entre ambos lechos se realizó la inyección continua de una corriente de  $N_2$  saturada con etanol a  $40^\circ C$ . Se dispuso en este punto un lecho de perlas de vidrio para favorecer la mezcla de los vapores de pirólisis y la corriente de  $N_2/EtOH$ .

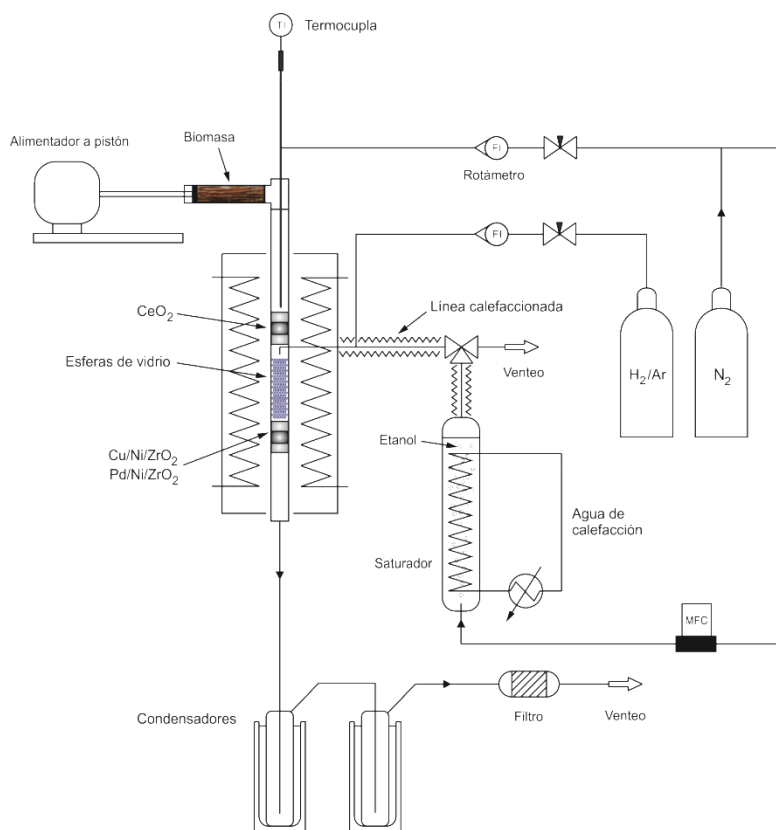


Figura 1. Esquema del equipo utilizado en los ensayos de pirólisis

Los productos líquidos fueron obtenidos utilizando dos condensadores refrigerados con baños de hielo y el gas remanente fue venteadado. Antes de la reacción, el catalizador  $Cu/Ni/ZrO_2$  fue reducido con una corriente de 10%  $H_2$  en Ar ( $50\text{ cm}^3/\text{min}$ ), inyectado en el punto medio del reactor y con un flujo descendente de  $N_2$  desde la parte superior del reactor ( $50\text{ cm}^3/\text{min}$ ) con el fin de reducir solamente el lecho inferior. La temperatura de pirólisis y tratamiento catalítico fue de  $450^\circ C$ .

### Tratamiento y caracterización de los biolíquidos

Luego de la pirólisis, los condensadores fueron enjuagados repetidamente con diclorometano (DCM) con el fin de coleccionar el bio-oil. El líquido obtenido fue centrifugado ( $2000\text{ rpm}$ ,  $5\text{ min}$ ) para separar la fase acuosa de la orgánica. Luego se extrajo esta última con una pipeta y fue transferida a un rotoevaporador a  $T < 40^\circ C$  y  $36\text{ cmHg}$  de vacío para eliminar el DCM. Se obtuvo así la fase orgánica sin solvente, de la cual una mínima porción fue utilizada para realizar el análisis elemental y la restante fue diluida con metanol (concentración de bio-oil de aprox. 10%) para llevar a cabo el análisis por GC-MS.

El contenido de C, H, N y O fue determinado mediante un analizador elemental Exeter Analytical CE-440. El análisis por GC-MS fue realizado con un cromatógrafo de gases Agilent 7890B conectado a un espectrómetro de masas Agilent 5977. Los analitos fueron separados con una columna capilar HP-5 (Agilent, fase estacionaria poli(5% difenil/95% dimetil)siloxano,  $30\text{ m}$ ,  $0.25\text{ mm i.d.}$ ,  $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ).



## Resultados y discusión

El óxido de  $\text{CeO}_2$  presentó un perfil de difracción típico correspondiente a una estructura cubica centrada en las caras (Fm3m; JCPDS tarjeta N° 34-0394). El catalizador de zirconio presentó un perfil de difracción similar a la zirconia monoclinica (P 1 21/c 1; JCPDS card N° 651022) en se observó un pico adicional a  $2\theta=30,21$  que correspondería a la fase tetragonal del óxido de circonia ( $\text{P4}_2/\text{nmc}$ ; JCPDS 501089). En función de ello se asume que el  $\text{ZrO}_2$  tiene inicialmente una mezcla de fases. Para el catalizador  $\text{Cu/Ni/ZrO}_2$  no se observan picos correspondientes a especies de níquel, posiblemente por una alta dispersión, y en  $2\theta=29,35$  se observó un pequeño pico que podría asignarse a la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

La pirólisis de las cáscaras de girasol, en presencia de catalizador o no, produjo un líquido de múltiples fases con un rendimiento que se encuentra detallado en la Tabla 1. En los ensayos con un único lecho catalítico (el de  $\text{CeO}_2$ ), se produjeron cambios significativos en la composición y rendimiento de los productos líquidos respecto de los observados en el caso no catalizado. La concentración de oxígeno en la fase orgánica se redujo casi a la mitad (de 23.1 a 13.2%), lo que es muy deseable desde el punto de vista de la aplicación del biolíquido como combustible, a expensas de una disminución en similar proporción del rendimiento de la fase líquida de interés (de 12,3 a 5.3%). La incorporación de un segundo lecho catalítico basado en metales soportados, junto con la inyección de vapor de etanol, solo tendieron a modificar la naturaleza del bio-oil cuando la cantidad de material catalítico cargada en el lecho fue considerable ( $\text{Cu/Ni/ZrO}_2$ -1000). Se observaron tendencias similares a las observadas en el primer caso, aunque con una magnitud menor.

El poder calorífico superior (PCS) del bio-oil en ausencia de tratamiento catalítico (29.6 MJ/Kg) fue mayor al valor obtenido normalmente en líquidos de pirólisis (17-20 MJ/Kg). Esto se debe a que se consideró solamente la fase orgánica, separando previamente el agua mediante el agregado de DCM. La reacción de los vapores con los óxidos y metales soportados incrementó significativamente el PCS, haciendo esta propiedad más similar a los valores típicos de los combustibles fósiles (41-43 MJ/Kg para fuel-oils).

**Tabla 1:** Rendimientos a los distintos productos de pirólisis y composición del biolíquido

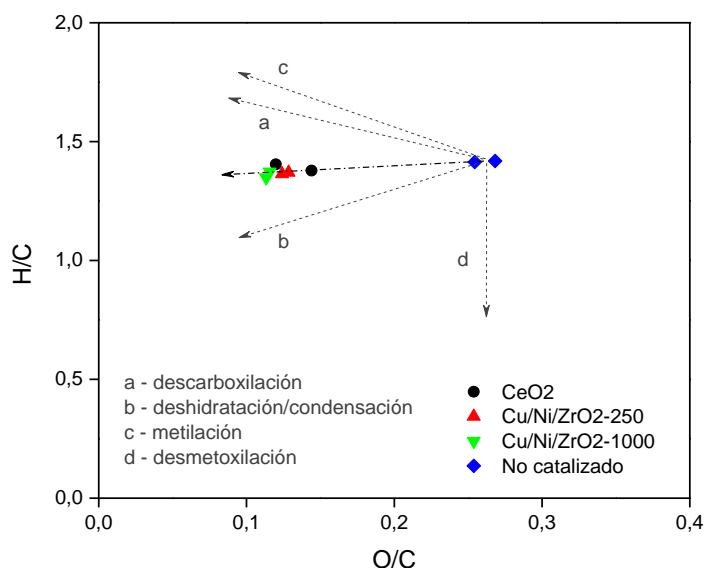
Muestra	Rendimientos (%)			Composición fase orgánica (% p/p)				PCS ‡ (MJ/Kg)
	bio-oil	fase org. bio-oil	carbón	C	H	N	O	
No catalizado	37.4 ± 0.6	12.3 ± 0.2	29.6 ± 0.6	66.4 ± 0.4	7.8 ± 0.0	2.6 ± 0.1	23.1 ± 0.5	29.6 ± 0.3
$\text{CeO}_2$	27.6 ± 0.2	5.6 ± 0.0	29.1 ± 0.2	74.9 ± 0.5	8.7 ± 0.1	3.2 ± 0.5	13.2 ± 1.1	35.5 ± 0.6
$\text{Cu/Ni/ZrO}_2$ - 250	39.4 ± 0.2†	5.3 ± 0.2	30.0 ± 1.4	75.5 ± 0.2	8.6 ± 0.0	3.3 ± 0.5	12.7 ± 0.3	35.6 ± 0.1
$\text{Cu/Ni/ZrO}_2$ - 1000	36.4 ± 0.5†	5.2 ± 0.7	29.2 ± 0.4	76.8 ± 0.1	8.7 ± 0.1	2.8 ± 0.3	11.7 ± 0.1	36.4 ± 0.1

† Considera los productos líquidos de reacción del etanol

‡ Poder calorífico superior calculado mediante la fórmula de Dulong

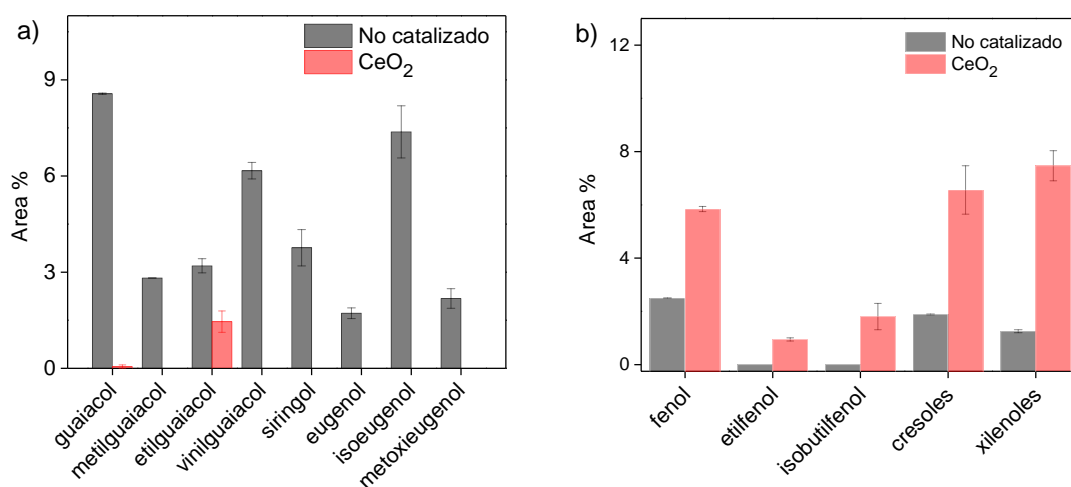
Las relaciones atómicas O/C y H/C obtenidas por análisis elemental fueron representadas mediante un diagrama de van Krevelen, el cual describe la naturaleza de los biolíquidos y de las transformaciones que experimentan. La relación O/C disminuye progresivamente luego de las etapas catalíticas, tendiendo hacia O/C nulo, que es el valor propio de los hidrocarburos fósiles. Por otro lado, la dirección de las variaciones en el diagrama sugiere que las reacciones involucradas en el tratamiento catalítico de los vapores son una combinación de diferentes mecanismos, que según se explica a continuación, pueden incluir condensación, desmetoxilación y metilación.

La modificación en la composición global puede ser explicada a través del análisis de los compuestos individuales. Se observó que en la primera etapa catalítica tuvo lugar una importante disminución en la cantidad de metoxifenoles, y un incremento en la proporción de compuestos fenólicos sustituidos con grupos alquilo (Figs. 3a y 3b, respectivamente). Esto sugiere la presencia de reacciones de transalquilación. Ha sido sugerido que en óxidos como  $\text{CeO}_2$  las especies metóxido resultantes de la conversión de los metoxifenoles pueden reaccionar con las vacancias para formar especies metilo adsorbidas, las que participan posteriormente en la alquilación de los compuestos fenólicos. Esto podría ser

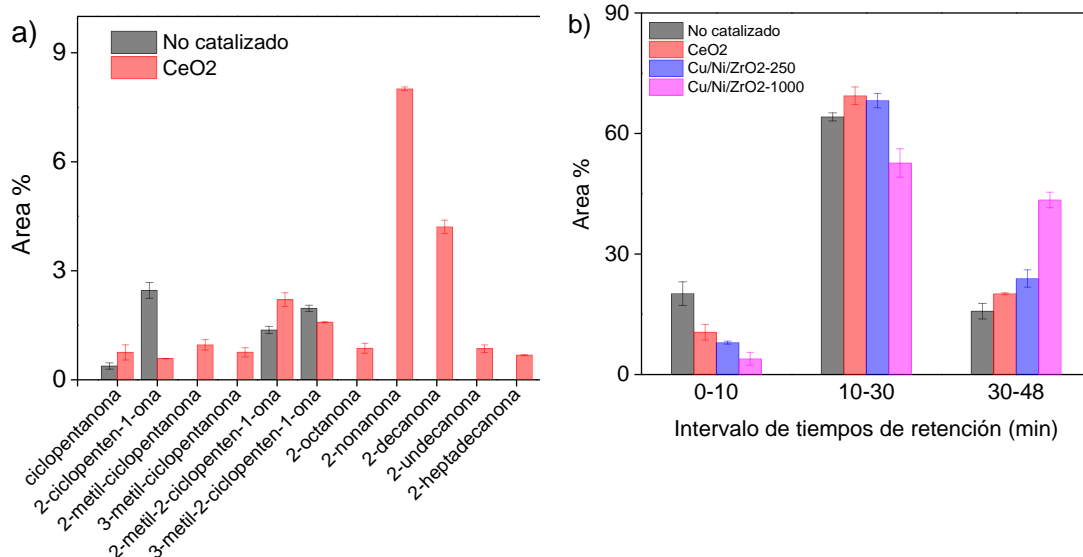


**Figura 2.** Diagrama de van Krevelen de la fase orgánica de los bio-oils

una de las razones del desplazamiento observado en el diagrama de van Krevelen. Más aún, se verificó la formación de cetonas de mayor peso molecular ( $\text{C}_8 - \text{C}_{17}$ ), las cuales poseen una baja relación O/C y justificarían en parte esta tendencia (Fig. 4a). En el caso de los cambios producidos por la etapa catalítica con metales soportados, y debido a la complejidad del biolíquido obtenido, se realizó un análisis más general de la distribución de productos teniendo en cuenta el área obtenida por GC-MS en distintos intervalos de tiempos de retención (Fig. 4b). Luego de cada etapa catalítica se observó un progresivo incremento en la participación de compuestos de mayor peso molecular (intervalo 30-48 min. en el cromatograma) a expensas de una menor cantidad de compuestos oxigenados livianos (intervalo 0-10 min), lo que posiblemente se deba a la presencia de reacciones de formación de enlaces C-C, como la condensación aldólica y la cetonización.



**Figura 3.** Porcentaje de área en el cromatograma de iones totales (TIC) para a) metoxifenoles y b) fenol y compuestos fenólicos sustituidos con grupos alquilo



**Figura 4.** a) Porcentaje de área en el cromatograma de iones totales (TIC) para cetonas y b) suma de las áreas del TIC en determinados intervalos de tiempos de residencia.

## Conclusiones

Mediante una estrategia de mejoramiento de los vapores de pirólisis basada en el tratamiento catalítico secuencial con óxidos reducibles y metales soportados se consiguió obtener biolíquidos de bajo contenido de oxígeno y alto poder calorífico. Aunque el rendimiento fue limitado, luego de la pirólisis catalítica se observó una reducción del contenido de oxígeno –parámetro asociado con la calidad y estabilidad del biolíquido– de 23% a 12% (p/p). La primera etapa con  $\text{CeO}_2$  produjo una marcada reducción en el porcentaje de metoxifenoles (guaiacol, sirringol, eugenol, etc.) y aumentó la proporción de fenoles sustituidos con grupos alquilo (xilenol, etilfenol, cresol, etc.) así como de cetonas de mayor peso molecular. Las reacciones que se encontraron involucradas fueron principalmente de condensación, desmetoxilación y transalquilación. El catalizador  $\text{Cu/Ni/ZrO}_2$  combinado con la inyección de etanol incrementó la proporción de compuestos de mayor número de átomos de C en la distribución de productos, lo que es deseable para su posterior mezcla con hidrocarburos convencionales.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el soporte financiero

## Referencias

- [1] M. Crocker, Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals. Royal Society of Chemistry, Cambridge (2010) 178–179.
- [2] T. A. Butcher, R. Trojanowski, O. Mante, G. Wei, Y. Celebi, J. Huber. Bio-Oil Deployment in the Home Heating Market. Brookhaven National Laboratory (2016).
- [3] O. D. Mante, J. A. Rodriguez, S. D. Senanayake, S. P. Babu; Green Chem. (2015)
- [4] E. I. Gürbüz, E. L. Kunkes, J. A. Dumesic; Green Chem. 12 (2010) 223–227.
- [5] L. Grazia, A. Lolli, F. Folco, Y. Zhang, S. Albonetti, F. Cavani; Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 4418–4427.