

VALORIZACIÓN DE COMBUSTIBLE RENOVABLE (BIO-OIL). DESOXIGENACIÓN DE M-CRESOL

Zanuttini, María Soledad¹; Lopez Delzar, Diego Nicolás; Lobos, José Ignacio; Peralta, María Ariela²

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica
Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química
Santiago del estero 2654, CP: 3000, Santa Fe, Argentina.
szanuttini@fiq.unl.edu.ar¹, aperalta@fiq.unl.edu.ar²

INTRODUCCIÓN

El proceso de pirólisis rápida de material lignocelulósico ha demostrado que la biomasa sólida puede ser convertida eficientemente en un "bio-oil" [1, 2]. Este último es una mezcla de ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, azúcares, guaiacoles, siringoles, furanos, y compuestos fenólicos. [2, 3]. El alto contenido de oxígeno impide que sea apto para ser utilizado como combustible debido a su alta viscosidad, bajo poder calorífico, corrosividad e inestabilidad. [4, 5]. Por lo tanto, un proceso de purificación (upgrading) que reduzca el contenido de oxígeno es necesario antes de su aplicación. Los compuestos fenólicos, unos de los principales componentes del bio-oil, son muy difíciles de desoxigenar. Por lo tanto, en este trabajo se estudia la desoxigenación catalítica de m-cresol (metil-fenol) con H_2 a P_{atm} . Se estudió el efecto de la temperatura y del tamaño de partícula metálica. Además, en base a los resultados, se postula una posible ruta para la desoxigenación de m-cresol.

EXPERIMENTAL

Se prepararon catalizadores con distinto % de Pt y Pd mediante el método de impregnación húmeda soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$ y se calcinaron 2 h a $350^\circ C$. Los mismos se caracterizaron por TEM y BET. La cantidad de depósitos carbonosos formados en los catalizadores usados se determinó mediante TPO.

Ensayos de Actividad: Cada catalizador se pretrató con H_2 a $300^\circ C$ para su activación. La reacción se realizó en fase gas en un reactor de lecho fijo, empleando H_2 y P_{atm} . La alimentación de m-cresol se realizó mediante burbujeo de H_2 a través del líquido a distintas temperaturas. Los productos de reacción se siguieron por cromatografía gaseosa en línea.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los valores de área BET y TEM para los distintos catalizadores frescos se ven en la tabla 1. Los volúmenes de poro y superficie específica son muy similares. Sin embargo, el tamaño de las partículas de Pd es mayor que las de Pt.

Tabla1: Resultados caracterización catalizadores frescos

Catalizador	Volumen de poro promedio BJH (ml/g)	Diámetro de poro promedio (Å)	Área BET (m^2/g)	TEM Tamaño de partícula Dva (nm)	Dispersión teórica (%)
Pd(1.7%)/ $\gamma-Al_2O_3$	0.48	1.2	203	3.2	35
Pt(1.7%)/ $\gamma-Al_2O_3$	0.55	1.3	210	1.22	67

El efecto de la temperatura en el ensayo catalítico fue analizado sobre Pt(1,7%)/ γAl_2O_3 y Pd(1,7%)/ γAl_2O_3 (figura 1 y 2). En ambos casos pueden distinguirse 3 rangos de temperatura. En el rango inferior, el producto principal es metilciclohexano

(MCH). En el intermedio, alrededor de los 300°C, tolueno (producto deseado) es el producto principal. Finalmente, en el superior, benceno (Bz) e hidrocarburos acíclicos más livianos (LH) son los productos principales. Cuando la desactivación es alta se observa fenol.

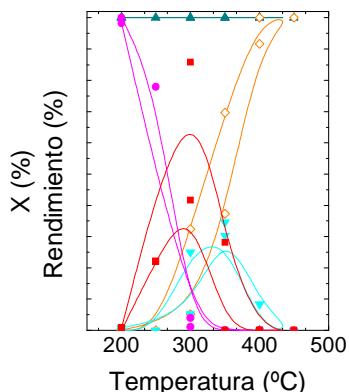


Figura 1: Pd/ γ -Al₂O₃ W/F=37.7. Conversión m-cresol (\blacktriangle), tolueno (\blacksquare), LH (\blacklozenge), benceno (\blacktriangledown), fenol (\blacktriangleright) and metilciclohexano (\blacklozenge) a distintas temperaturas de reacción.

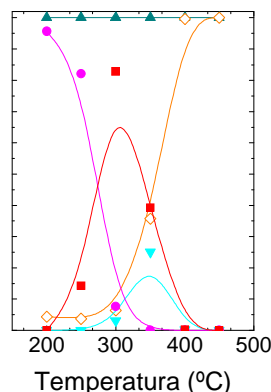


Figura 2: Pt/ γ -Al₂O₃ W/F=37.7. Conversión m-cresol (\blacktriangle), tolueno (\blacksquare), LH (\blacklozenge), benceno (\blacktriangledown), fenol (\blacktriangleright) and metilciclohexano (\blacklozenge) a distintas temperaturas de reacción.

La conversión y el rendimiento a productos para distintos tiempos de contacto W/F ($g_{cat} h (g_{cresol})^{-1}$) a P_{atm} y 300°C sobre Pt(1,7%)/ γ Al₂O₃ y Pd(1,7%)/ γ Al₂O₃ se ven en la figuras 3 y 4. En el caso de Pd, a medida que se incrementa el W/F se ve un mayor rendimiento hacia Bz y LH .Para el Pt, aumenta el rendimiento a MCH y LH, es decir son más importantes las reacciones de hidrogenación e hidrocrqueo. En ambos casos, disminuye el rendimiento de tolueno.

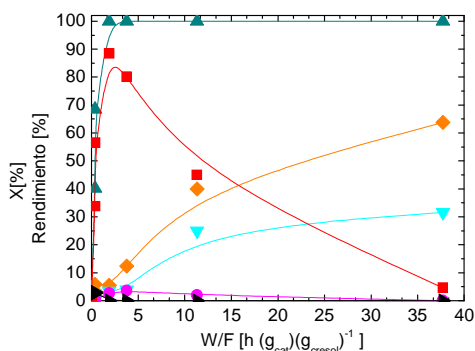


Figura 3: Pt/ γ Al₂O₃, 300°C, 20 min de reacción. Conversión cresol (\blacktriangle), tolueno (\blacksquare), LH (\blacklozenge), benceno (\blacktriangledown), fenol (\blacktriangleright) y metilciclohexano (\blacklozenge).

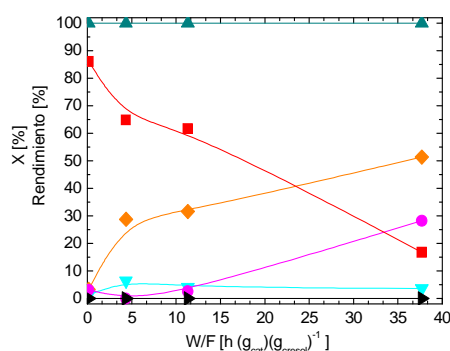


Figura 4: Pt/ γ Al₂O₃, 300°C, 20 min de reacción. Conversión cresol (\blacktriangle), tolueno (\blacksquare), LH (\blacklozenge), benceno (\blacktriangledown), fenol (\blacktriangleright) y metilciclohexano (\blacklozenge).

El %C para los catalizadores usados son similares (tabla2). Menores W/F conllevan a mayores %C. Esto significa que el cresol es el responsable de los depósitos de carbono, y no los productos de la reacción.

Tabla 2: porcentajes de depósitos carbonosos en los catalizadores usados

Catalizador	W/F g _{cat} h/g _{cresol}	TPO %C
Pt(1.7%)/ γ -Al ₂ O ₃	0.15	1.93
	4.3	1.19
	11.3	1.05
	37.7	0.39
Pd(1.7%)/ γ -Al ₂ O ₃	0.3	5.00
	3.8	0.99
	11.3	0.78
	37.7	0.68

El efecto *del tamaño de partícula metálica* sobre la selectividad hacia diferentes productos en la reacción de desoxigenación de cresol fue estudiada sobre catalizadores con diferentes porcentajes de Pt. La figura 5 muestra la relación MCH/tolueno correspondiente al primer punto de reacción para diferentes porcentajes de Pt. Cuando la carga de metal es menor, es decir, cuando menor es el tamaño de partícula el catalizador es más selectivo a la hidrogenación de cresol. En cambio, cuando la superficie cubierta es mayor, el catalizador es más selectivo a productos aromáticos, que es el objetivo, ya que las moléculas aromáticas tienen un mayor número de octano. Como el catalizador de platino tiene partículas metálicas más pequeñas, esto explica la mayor selectividad hacia metilciclohexano.

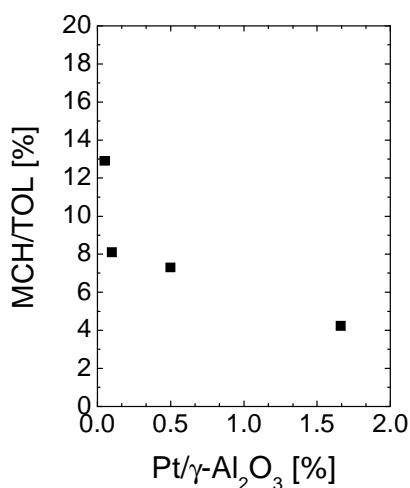


Figura 5: Relación metilciclohexano/tolueno para diferentes %Pt sobre γ Al₂O₃ a 300°C, W/F=37,7 g_{cat} h (g_{cresol})⁻¹.

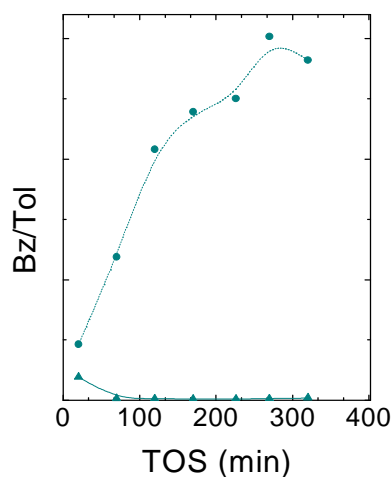


Figura 6: Relación Bz/tol para fenol:cresol(1:1) (-♦-) y cresol solo (▲) en función del tiempo de reacción sobre Pd/ γ Al₂O₃.

Los resultados permiten proponer la *ruta para la desoxigenación de cresol* que se muestra en la figura 7.

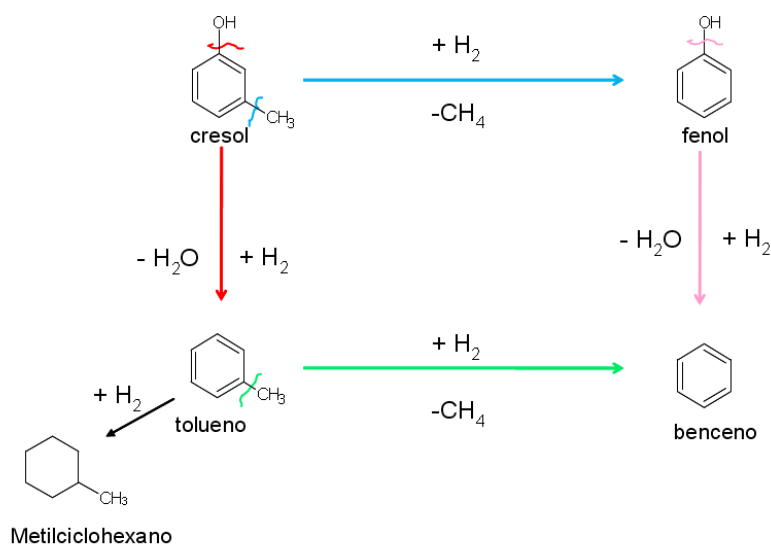


Figura 7: Ruta de reacción propuesta

El tolueno se forma a través de la reacción de hidrogenólisis (ruptura del enlace C-O del cresol). Fenol se forma por hidrocrackeo del grupo metilo del cresol. El hidrocrackeo del enlace C-C del tolueno fue verificado alimentándolo como reactivo al sistema de reacción. En esta reacción, se formó benceno y metilciclohexano. Este último se produce por hidrogenación del anillo. La otra fuente de benceno podría ser el fenol. Para verificar eso se alimentó con una mezcla de fenol-cresol (1:1), y se comparó con los resultados obtenidos para cresol solo. Los niveles de conversión fueron los mismos en ambos casos. La figura 6 muestra que la relación Bz/Tol es mayor para la mezcla, confirmando que el benceno también se produce a partir de la hidrogenólisis del enlace C-O del fenol. Entonces, benceno y metano se forman por hidrocrackeo del enlace C-C del tolueno, y además, benceno se produce a partir de fenol. La hidrogenación de benceno a ciclohexano no se encuentra térmicamente favorecida en las condiciones de reacción.

Importancia

El bio-oil obtenido a partir de biomasa posee alto contenido de oxígeno que impide que sea apto para ser utilizado como combustible. Por lo tanto, es necesario realizar un tratamiento. Se ha demostrado que la desoxigenación catalítica de m-cresol es posible, con bajo consumo de H_2 y $300^\circ C$ y que modificando las condiciones de reacción y la carga metálica es posible orientar la selectividad para los productos objetivo.

Referencias

1. Ozlem Onay, *Fuel Processing Technology* 88, 523 (2007).
2. Piskorz J., Scott D. S., Radlien D., *In Pyrolysis Oils from Biomass: Producing Analyzing and Upgrading*; American Chemical Society: Washington, DC (1988) 167.
3. Amen-Chen C., Pakdel H., Roy C., *Biomass and Bioenergy* 79, 277 (2001).
4. Sheu Y., Anthony R. G., Soltes E. J., *Fuel Processing Technology* 19, 31 (1988).
5. Agblevor F.A., Besler S., *Energy and Fuels* 10, 293 (1996).