

## Upgrading de bio-oils para la producción de combustibles: síntesis de catalizadores.

Maestre, Eugenia; Pujro, Richard; Falco Marisa.  
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) CONICET-UNL.  
Emaestre@fiq.unl.edu.ar

### Resumen

El consumo de energía a nivel mundial, que se basa en el uso de recursos fósiles tiene un impacto directo en el medio ambiente. En este sentido, en los últimos años se ha promovido el reemplazo de estos recursos fósiles por fuentes renovables. De manera particular se ha observado que los líquidos provenientes de los procesos de pirólisis de residuos lignocelulósicos pueden ser transformados en combustibles y de esta manera ir reemplazando paulatinamente parte de los recursos no renovables. Una ventaja para la transformación de estos líquidos sería el uso de tecnologías ya establecidas en la producción de combustibles. El proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC) tiene la ventaja de ser versátil y adaptable al momento de procesar diferentes corrientes de alimentación. Este proceso emplea un catalizador compuesto, donde el principal componente activo es la zeolita Y, que se presenta sobre una matriz y puede contener diversos aditivos. En este marco, se busca desarrollar catalizadores de craqueo con zeolita Y micro-mesoporosa para maximizar la producción y optimización de la calidad de los diversos combustibles aprovechando la incorporación gradual de bio-oils. Se modificó zeolita HY utilizando la técnica de despolimerización-recristalización la cual permite generar mesoporosidad intracristalina mediante el empleo de un agente direccionante de poros. Las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales fueron difracción de rayos X, fisisorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$ , microscopía electrónica de transmisión y determinación de acidez total. Se obtuvieron zeolitas micro-mesoporosas con alta recuperación de cristalinidad y baja acidez total, características deseables para el objetivo planteado.

**Palabras clave:** FCC, Zeolita, Bio-oils.

### INTRODUCCIÓN

La pirólisis de biomasa lignocelulósica produce líquidos (bio-oils) con alto contenido de compuestos oxigenados, por lo que no pueden ser utilizados directamente como combustible. Para reducir el contenido de estos compuestos y mejorar la composición de bio-oils se han utilizado diversos catalizadores ácidos como aquellos empleados en el proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC) [1]. En este proceso se utiliza un catalizador compuesto, donde el principal componente activo es la zeolita Y. Se ha observado que catalizadores FCC formulados con zeolitas Y mesoporosas obtenidas por desilicado mejoran la difusión de moléculas voluminosas presentes en los bio-oils, como lo son los esteres fenólicos [2]. Esto significa un mejor procesamiento de compuestos oxigenados dando lugar a una mayor generación de hidrocarburos que pueden ser incorporados gradualmente en procesos ya existentes para producir diversos combustibles [3].

En los últimos años se han desarrollado distintas estrategias de modificación de zeolitas, entre ellas la

técnica de despolimerización-recristalización (D-R) que permite generar mesoporosidad intracristalina mediante el agregado de un agente direccionante de poros en el proceso de recristalización [4].

### OBJETIVOS

Obtener materiales basados en zeolita HY con potencial aplicación en el upgrading de bio-oils, utilizando la técnica de despolimerización-recristalización (D-R).

### MATERIALES Y MÉTODOS

Se modificó zeolita HY utilizando la técnica de despolimerización-recristalización (D-R). La despolimerización de la zeolita HY se realizó en glicerol (glicerina anhidra >99,5% P.A, Cicarelli) con una relación másica 1:10 (g de zeolita: g de glicerina) a  $200^\circ C$  durante 4 horas con agitación constante, obteniéndose un gel. Seguidamente, el gel es puesto en contacto con una solución del agente direccionante de poros: bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (CTAB). La mezcla se llevó a  $pH=10$  con el agregado de  $NH_4OH$

manteniéndose una relación molar zeolita:H<sub>2</sub>O 1:10. Posteriormente, en la etapa de recristalización, la mezcla resultante se sometió a un tratamiento hidrotérmico en autoclave a 120°C por 15 horas. El producto se lavó con agua desionizada y se secó a 110°C durante 2 horas. Por último, el sólido obtenido se calcinó a 550 °C por 5 horas.

Se realizaron dos modificaciones, con diferente concentración de CTAB: 5% p/p y 10% p/p. Las zeolitas modificadas se denominaron M5 y M10, donde el número refiere a la concentración de CTAB.

La zeolita HY de partida y las modificadas recibieron un tratamiento de estabilización con vapor de H<sub>2</sub>O a 788 °C durante 5 horas. Se denominaron HY-s, M5-s y M10-s respectivamente.

La zeolita HY de partida, las zeolitas modificadas y las zeolitas estabilizadas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N<sub>2</sub>, determinación de acidez total y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

## RESULTADOS

Durante la despolimerización ocurre una desestructuración parcial de la zeolita, que luego sufre una reestructuración en la etapa de recristalización. Posteriormente, durante la estabilización el material pierde átomos de Aluminio (Al) debido a las condiciones del proceso. El seguimiento de la estructura cristalina a lo largo de las modificaciones y la estabilización se realiza calculando el % de cristalinidad de las muestras utilizando las señales características indicadas en la Figura 1.

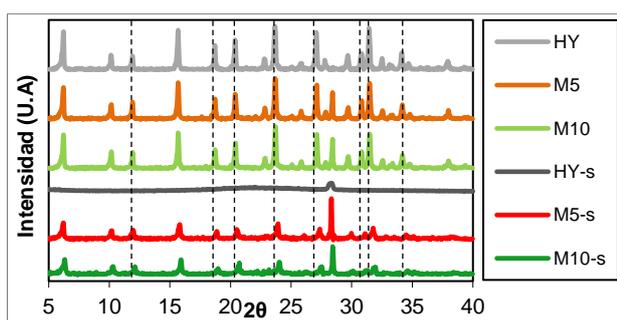


Figura 1: Difractogramas de rayos X.

Los difractogramas de todas las muestras se presentan en la Figura 1, se observa que los picos de las zeolitas M5 y M10 disminuyen levemente respecto a la

zeolita HY. Esto indica que el proceso D-R permitió una alta recuperación de cristalinidad.

En el difractograma de HY-s no se observan las señales características de la fase cristalina de zeolita HY, lo que indica una pérdida de dicha fase debido al proceso de estabilización. Por otro lado, los difractogramas de las zeolitas estabilizadas (M5-s y M10-s) mantienen las señales características de la zeolita HY, lo que sugiere que las muestras modificadas poseen mayor resistencia a las condiciones del tratamiento de estabilización.

Durante el proceso D-R puede perderse Al de la estructura zeolítica, lo que puede explicar la disminución del tamaño de celda unidad (TCU) y el aumento de la relación Si/Al en las muestras recristalizadas. En la estabilización esta pérdida de Al es mayor, por lo que estos parámetros varían aún más en las zeolitas M5-s y M10-s como puede verse en la Tabla 1. Los parámetros antes mencionados no pudieron ser calculados para HY-s debido a la ausencia de señales. La pérdida de Al en las muestras también está relacionada con la disminución de acidez total.

Tabla 1: Propiedades cristalinas y acidas.

Zeolita	TCU (Å)	Si/Al	Cristalinidad %	Acidez total *
HY	24,58	3,26	100	1140
M5	24,56	3,51	72	707
M10	24,56	3,51	76	747
HY-s	-	-	-	45
M5-s	24,33	10,22	26	274
M10-s	24,35	9,76	22	124

\*Expresada en μmol de piridina/g de catalizador.

Mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 2) también fue posible corroborar que luego del proceso D-R los materiales mantienen su estructura cristalina.

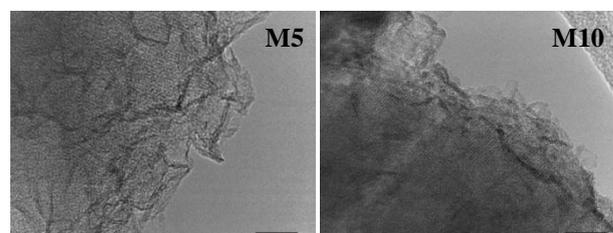


Figura 2: Imágenes TEM de zeolitas modificadas.

Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se presentan en la Figura 3. Las isothermas de HY y HY-s presenta un rango de adsorción bajo, mientras que las isothermas de M5-s y M10-s muestran un aumento en el rango de adsorción y en ambos casos se observa un loop de histéresis que denota la presencia de mesoporosidad en los materiales modificados y estabilizados.

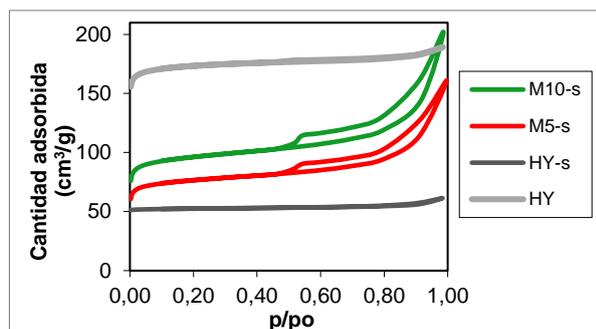


Figura 3: Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

Las zeolitas modificadas y estabilizadas presentan un aumento de volumen de mesoporos ( $V_{\text{meso}}$ ) respecto de HY. También presentan una buena recuperación de superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) y volumen total de poros ( $V_{\text{TOT}}$ ) (Tabla 2). La superficie mesoporosa ( $S_{\text{meso}}$ ) se mantiene en M10-s, mientras que para M5-s aumenta.

Tabla 2: Propiedades texturales.

	HY	HY-s	M5-s	M10-s
$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	612	9	355	234
$V_{\text{TOT}}$ (m <sup>3</sup> /g)	0,29	0,02	0,33	0,22
$S_{\text{micro}}$ (m <sup>2</sup> /g)	563	2	295	186
$V_{\text{meso}}$ (m <sup>3</sup> /g)	0,05	0,02	0,20	0,14
$S_{\text{meso}}$ (m <sup>2</sup> /g)	49	6	60	48
$V_{\text{micro}}$ (m <sup>3</sup> /g)	0,25	0,00	0,13	0,08

A partir de las isothermas es posible obtener las distribuciones de tamaño de poro (Figura 4). Se puede observar la ausencia de mesoporos en HY-s, mientras que las muestras modificadas y estabilizadas presentan mesoporos que oscilan de 30 a 120 Å. En las distribuciones M5-s presenta un máximo en 40 Å y M10-s tiene un máximo en 43 Å. La formación de estos máximos es esperable debido a que las micelas de CTAB poseen un diámetro que oscila entre 35-45 Å.

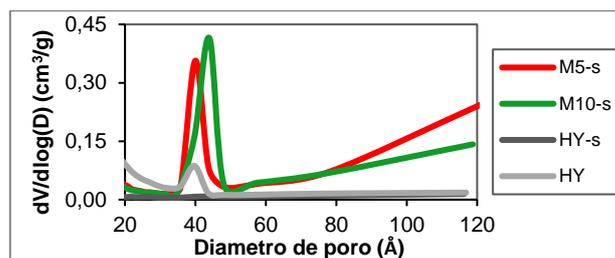


Figura 4: Distribuciones de tamaño de poros.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Aplicando la técnica de despolimerización-recristalización (D-R) sobre zeolita HY fue posible obtener zeolitas modificadas con mesoporosidad comprendida entre 30 a 120 Å. Las zeolitas presentaron recuperación de cristalinidad y de las propiedades texturales de interés. Todas estas características son necesarias para favorecer las reacciones de desoxigenación en moléculas voluminosas que permiten dar lugar a la formación de hidrocarburos. Por lo tanto, las zeolitas modificadas muestran un potencial aplicación en el upgrading de bio-oils provenientes de pirolisis de biomasa.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bertero, M.; García, J.R.; Falco, M; Sedran, U. (2022). FCC Matrix Components and Their Combination with Y Zeolite to Enhance the Deoxygenation of Bio-oils. *Bioenerg. Res.* 15, 1327–1341.
- [2] Garcia, J.R; Bertero, M.; Falco, M; Sedran, U. (2015). Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication. *Applied Catalysis A*, 503, 1-8.
- [3] Panero, M.; Pujro, R.; Falco, M.; Sedran, U.; Bilbao, J.; Arandes, J. (2022). Limitations in the energy balance when VGO/aqueous bio-oil mixtures are co-processed in FCC units. *Fuel*, 324, Part C.
- [4] Guzman-Castillo, M.L.; Armendáriz-Herrera, H.; Pérez-Romo, P.; Hernandez-Beltrán, F.; Ibarra, S.; J.S. Valente, J.S.; Fripiat, J.J. (2011) Y zeolite depolymerization–recrystallization: Simultaneous formation of hierarchical porosity and Na dislodging. *Microporous Mesoporous Materials*, 143, 375-382.