



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**VALORIZACIÓN DE BIO-OIL COMPLETO POR  
CRAQUEO CATALÍTICO EN CONDICIONES  
DE LA UNIDAD FCC DE REFINERÍA**

---

**VALORIZATION OF RAW BIO-OIL BY  
CATALYTIC CRACKING IN FCC REFINERY  
UNIT CONDITIONS**

**TESIS DOCTORAL**

**Álvaro Ibarra Baroja**  
Febrero, 2015





FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**VALORIZACIÓN DE BIO-OIL COMPLETO POR  
CRAQUEO CATALÍTICO EN CONDICIONES  
DE LA UNIDAD FCC DE REFINERÍA**

---

**VALORIZATION OF RAW BIO-OIL BY  
CATALYTIC CRACKING IN FCC REFINERY  
UNIT CONDITIONS**

**MEMORIA**

**Que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química  
presenta**

**Don Álvaro Ibarra Baroja**

Leioa, Febrero, 2015





En estas líneas quisiera plasmar mi agradecimiento a las personas que han formado parte de esta “pequeña” etapa de mi vida.

Agradezco a mis directores, el Dr. José María Arandes y el Dr. Javier Bilbao, el que me brindaran la oportunidad de realizar la Tesis y la confianza depositada en mí. Incluyo aquí al Dr. Hugo de Lasa por su cálido acogimiento en Canadá, al Dr. Aguayo por su enorme implicación en el laboratorio y al Dr. Pedro Castaño por el apoyo y la aportación a esta Tesis.

Gracias a todos mis compañeros: Elena, Paula, Moni, Idoia, Mikel, María, Rober, Aingeru, Bea, Caro, Aitziber, Koke, Aitzi..., queráis o no formáis parte de esta Tesis, tanto por todos los buenos momentos compartidos, como por el cariño que me habéis mostrado durante este periodo de más de cuatro años.

Quisiera agradecer a Lide, mi amiga desde el comienzo de carrera, las innumerables risas y anécdotas, que junto a Andoni, Asier y María, quedaran en el recuerdo y nunca olvidaré.

Ainara te agradezco el haber sido siempre tan atenta conmigo, dispuesta a ayudarme en lo que hiciera falta. Es mucho el apoyo que he recibido por tu parte y mayor tú aprecio, lo cual espero haber correspondido con mi amistad.

Borja, o “Zipi”, que ha sido uno de los pilares fundamentales en esta etapa de mi vida, solo para agradecerte todo lo que has hecho por mí necesitaría hacer otra Tesis. Gracias por haberme escuchado cuando lo he necesitado, realmente te has portado como un hermano conmigo, así siempre lo he sentido.

Aitor, mi otro pilar fundamental, tu incondicional apoyo junto a tu capacidad de hacerme reír me ha levantado el ánimo en innumerables ocasiones. Te considero una persona íntegra y con un gran corazón, cuya amistad agradezco con creces.

Gracias a mis amigos/as: Iñaki, Miguel, Asier, Maite, Amaia, Cyn, Gema, Patri, Endika, Ekaitz ... por su apoyo y su capacidad de hacerme desconectar, me he sentido muy valorado y querido.

Joselu, Álvaro, Bego, Dani, Itzi, Raúl, Itsaso y demás primos, tíos y familia, incluyendo a los que están por llegar, agradeceremos vuestro cariño y que me completéis como persona, me siento afortunado por formar parte de vuestra vida.

Abuela, he aprendido de ti a disfrutar de la vida, nunca pierdas tu esencia, tu alegría, tu salero, en definitiva, nunca pierdas ese espíritu joven que te define. Gracias por portarte como una segunda madre con todos nosotros.

A mi hermana Ainhoa, mi ángel guardián, que me ha cuidado y protegido desde que era un enano. La única persona capaz de hacerme olvidar los malos momentos con su forma de ser, siempre alegre y dispuesta a ayudar a quien haga falta, anteponiendo las necesidades de los demás incluso por encima de las suyas propias. Gracias por ser como eres.

A mis padres, mis héroes, espero que os sintáis tan orgullosos de mí como yo lo estoy de cada una de las decisiones que habéis tomado a lo largo de vuestra vida, sois grandes luchadores y mejores padres. En medio de las adversidades siempre habéis seguido adelante, dedicándoos por completo a vuestros hijos y ofreciéndonos vuestro amor incondicional. Os necesito a mi lado para, en cada paso que dé en la vida, seguir aprendiendo de vosotros.

Por último, quiero darle las gracias a la persona más importante de mi vida, Maite, mi fiel compañera, mi amor, si no fuera por tu enorme paciencia y tus espléndidos consejos esta Tesis no hubiera podido culminar. Siempre al pie del cañón y dispuesta a tirar de mí cuando no me quedaban ganas, capaz de sacar lo mejor de mí y de hacerme sentir especial en todo momento. Es enorme la admiración que te tengo, con tu halo de felicidad, tu habilidad para hacerme sonreír y tu gran corazón, como te dije hace más de 10 años, Te Quiero y Siempre Lo Haré.

*Álvaro Ibarra*

Galdakao, Febrero 2015

<b>OBJETIVOS</b>	1
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	9
<b>1.1. BIO-REFINERÍA</b>	13
1.1.1. Rutas vía fermentación. Valorización de bio-etanol	16
<i>1.1.1.1. Producción de bio-etanol</i>	16
<i>1.1.1.2. Perspectivas como combustible</i>	17
<i>1.1.1.3. Materia prima para la obtención de hidrocarburos</i>	19
<i>1.1.1.4. Fuente de hidrógeno</i>	21
1.1.2. Rutas vía gasificación. Valorización del gas de síntesis	22
<i>1.1.2.1. Reactores</i>	23
<i>1.1.2.2. Valorización del gas de síntesis</i>	24
<b>1.2. BIO-OIL</b>	27
1.2.1. Obtención por pirólisis rápida	27
1.2.2. Naturaleza y composición	28
1.2.3. Adecuación de la composición	31
<i>1.2.3.1. Estrategias asociadas a la pirólisis</i>	31
<i>1.2.3.2. Estabilización e hidrotratamiento del bio-oil</i>	32
1.2.4. Rutas de valorización	34
<i>1.2.4.1. Extracción de componentes</i>	35
<i>1.2.4.2. Combustible</i>	35
<i>1.2.4.3. Vector de hidrógeno</i>	36
<b>1.3. CRAQUEO CATALÍTICO DEL BIO-OIL</b>	41
1.3.1. Fundamentos del craqueo catalítico	41
<i>1.3.1.1. La unidad FCC</i>	41
<i>1.3.1.2. Mecanismo de reacción</i>	44
1.3.2. Craqueo de oxigenados del bio-oil	45

1.3.3.	Craqueo del bio-oil	48
1.3.4.	Craqueo en condiciones de FCC	51
1.3.4.1.	<i>Craqueo de oxigenados modelo</i>	51
1.3.4.2.	<i>Co-alimentación de oxigenados y mezclas con VGO</i>	51
1.3.4.3.	<i>Craqueo de bio-oil y de su mezcla con VGO</i>	52
<b>2.</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	<b>57</b>
<b>2.1.</b>	<b>ALIMENTACIONES</b>	<b>57</b>
2.1.1.	Gasóleo de vacío	57
2.1.1.1.	<i>Destilación simulada</i>	57
2.1.1.2.	<i>Composición</i>	59
2.1.1.3.	<i>Análisis por FTIR</i>	61
2.1.2.	Bio-oil	62
2.1.2.1.	<i>Obtención</i>	62
2.1.2.2.	<i>Caracterización</i>	65
<b>2.2.</b>	<b>CATALIZADORES</b>	<b>77</b>
2.2.1.	Origen y preparación	77
2.2.2.	Caracterización	79
2.2.2.1.	<i>Estructura porosa y superficial</i>	79
2.2.2.2.	<i>Propiedades estructurales</i>	81
2.2.2.3.	<i>Acidez</i>	83
2.2.3.	Propiedades	92
<b>2.3.</b>	<b>EQUIPOS DE REACCIÓN Y DE ANÁLISIS DE PRODUCTOS</b>	<b>93</b>
2.3.1.	Equipo con reactor simulador del riser	93
2.3.1.1.	<i>Descripción</i>	93
2.3.1.2.	<i>Procedimiento en cada reacción</i>	97
2.3.2.	Equipo de análisis e identificación de productos	101

2.3.2.1.	<i>Productos hidrocarbonados y oxigenados</i>	101
2.3.2.2.	<i>Resto de productos volátiles</i>	104
2.3.2.3.	<i>Coque</i>	105
<b>3.</b>	<b>CRAQUEO DE UN COMPUESTO MODELO DEL BIO-OIL</b>	111
<b>3.1.</b>	<b>CRAQUEO DEL 2-METOXI-4-METILFENOL</b>	111
3.1.1.	Condiciones e índices de reacción	112
3.1.2.	Efecto de las condiciones de operación en la conversión y rendimientos	112
<b>3.2.</b>	<b>CRAQUEO DE LA MEZCLA DE n-HEXADECANO Y 2-METOXI-4-METILFENOL</b>	119
3.2.1.	Efecto de las condiciones de reacción en la conversión y rendimientos	119
3.2.2.	Sinergias en el craqueo de la mezcla	122
<b>4.</b>	<b>PRODUCTOS DEL CRAQUEO DE BIO-OIL</b>	129
<b>4.1.</b>	<b>DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS</b>	130
4.1.1.	Rendimientos referidos al bio-oil completo	130
4.1.2.	Rendimientos en base seca	133
<b>4.2.</b>	<b>CONVERSIÓN DE COMPONENTES INDIVIDUALES</b>	142
<b>4.3.</b>	<b>COMPOSICIÓN DEL COMBUSTIBLE OBTENIDO</b>	147
4.3.1.	Índices de producción y calidad del producto líquido	147
4.3.2.	Composición de la fracción gasolina	149
4.3.2.1.	<i>Hidrocarburos en la gasolina</i>	149
4.3.2.2.	<i>Oxigenados en la gasolina</i>	152
<b>4.4.</b>	<b>EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL BIO-OIL</b>	154
4.4.1.	Rendimientos de las fracciones de productos	155
4.4.2.	Rendimientos en base seca	158
4.4.3.	Conversión de los compuestos individuales del bio-oil	162

4.4.4.	Composición de la fracción gasolina	164
<b>5.</b>	<b>EFFECTO DEL CATALIZADOR EN EL CRAQUEO DE BIO-OIL</b>	<b>169</b>
<b>5.1.</b>	<b>DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS</b>	<b>169</b>
5.1.1.	Rendimientos referidos al bio-oil completo	169
5.1.2.	Rendimientos en base seca	172
<b>5.2.</b>	<b>CONVERSIÓN DE COMPONENTES INDIVIDUALES</b>	<b>181</b>
<b>5.3.</b>	<b>COMPOSICIÓN DEL COMBUSTIBLE OBTENIDO</b>	<b>184</b>
5.3.1.	Índices de producción y calidad del producto líquido	184
5.3.2.	Composición de la fracción gasolina	186
5.3.2.1.	<i>Hidrocarburos en la gasolina</i>	186
5.3.2.2.	<i>Oxigenados en la gasolina</i>	190
<b>6.</b>	<b>CRAQUEO DE UNA MEZCLA DE GASÓLEO DE VACÍO CON BIO-OIL</b>	<b>195</b>
<b>6.1.</b>	<b>CATALIZADOR COMERCIAL DE REFINERÍA: EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>	<b>195</b>
6.1.1.	Conversiones y rendimientos de las fracciones de productos	196
6.1.2.	Conversión y rendimientos en base seca	199
6.1.2.1.	<i>Efecto de las condiciones de operación</i>	199
6.1.2.2.	<i>Evolución de los rendimientos con la conversión</i>	203
6.1.3.	Composición de la fracción de gases	206
6.1.4.	Composición de la fracción gasolina	208
6.1.4.1.	<i>Oxigenados</i>	209
6.1.4.2.	<i>Hidrocarburos</i>	211
6.1.4.3.	<i>El papel de la transferencia de hidrógeno</i>	220
6.1.5.	Comparación con el craqueo de las alimentaciones individuales	221

<b>6.2. CATALIZADOR HIBRIDO (HY/HZSM-5)</b>	225
6.2.1. Conversiones y rendimientos de las fracciones de productos	226
6.2.2. Conversión y rendimientos en base seca	228
6.2.2.1. <i>Efecto de las condiciones de operación</i>	228
6.2.2.2. <i>Evolución de los rendimientos con la conversión</i>	230
6.2.3. Composición de la fracción de gases	230
6.2.4. Composición de la fracción gasolina	234
6.2.4.1. <i>Oxigenados</i>	234
6.2.4.2. <i>Hidrocarburos</i>	235
<b>7. DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR POR COQUE</b>	243
<b>7.1. DEPOSICIÓN DE COQUE</b>	247
7.1.1. Selectividad de coque	247
7.1.2. Deterioro de las propiedades del catalizador	249
<b>7.2. PROPIEDADES DEL COQUE</b>	251
7.2.1. Coque total	251
7.2.1.1. <i>Análisis FTIR</i>	251
7.2.1.2. <i>Análisis TPO-FTIR</i>	252
7.2.1.3. <i>Análisis RMN</i>	257
7.2.1.4. <i>Análisis Raman</i>	258
7.2.2. Fracción de coque soluble	260
7.2.3. Fracción de coque insoluble	264
7.2.3.1. <i>Espectroscopía Raman</i>	264
7.2.3.2. <i>Espectroscopia XPS</i>	267
<b>7.3. DISCUSIÓN Y MECANISMO DE DESACTIVACIÓN</b>	268
<b>8. RESÚMEN/SUMMARY</b>	275
<b>9. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS</b>	281

<b>10. NOMENCLATURA</b>	299
<b>11. BIBLIOGRAFÍA</b>	305
<b>ANEXO A. CRAQUEO DEL N-HEXADECANO</b>	327
<b>ANEXO B. CRAQUEO DE BIO-OIL DE ÁLAMO NEGRO</b>	330
<b>B.1. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS</b>	330
B.1.1. Rendimientos de las fracciones de productos	330
B.1.2. Rendimientos de las fracciones de productos carbonados	331
<b>B.2. CONVERSIÓN DE COMPONENTES INDIVIDUALES</b>	336
<b>B.3. COMPOSICIÓN DEL COMBUSTIBLE OBTENIDO</b>	337
B.3.1. Índices de producción y calidad del producto líquido	337
B.3.2. Composición de la fracción gasolina	338
<i>B.3.2.1. Hidrocarburos</i>	338
<i>B.3.2.2. Oxigenados</i>	340
<b>ANEXO C. CRAQUEO DE GASÓLEO DE VACÍO</b>	341
<b>C.1. CONVERSIÓN</b>	341
<b>C.2. RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS</b>	342
C.2.1. Efecto de las condiciones de operación	342
C.2.2. Evolución de los rendimientos con la conversión	343
<b>C.3. COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN DE GASES</b>	344
<b>C.4. COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN GASOLINA</b>	346

## OBJETIVOS

La presente Tesis tiene como principal objetivo explorar las posibilidades de valorización del bio-oil en las unidades FCC de refinería. La alimentación de bio-oil en las unidades FCC es considerada como una de las posibilidades de obtención a gran escala de combustibles y materias primas (olefinas, aromáticos), desde biomasa, contribuyendo al desarrollo del concepto de la Bio-refinería, en aras de complementar la capacidad del petróleo, dando respuesta al progresivo agotamiento de éste y contribuyendo a la atenuación de las emisiones netas de CO<sub>2</sub>.

El bio-oil, producto líquido de la pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica, puede obtenerse con elevados rendimientos a partir de un amplio espectro de materiales de biomasa, que pueden ser residuos agroforestales o derivados de plantaciones específicas (para la propia producción del bio-oil o para una forestación rápida, encaminada a compensar las emisiones de CO<sub>2</sub>). Las tecnologías de pirólisis rápida son sencillas, respetuosas con el medio ambiente y pueden ser instaladas de forma geográficamente deslocalizada, incluso instaladas en unidades móviles, dando servicio a sectores productivos de pequeño tamaño, para generar bio-oil que, a gran escala puede ser tratado en una unidad FCC de refinería.

La valorización del bio-oil en unidades FCC es una estrategia complementaria con otras, correspondientes también a procesos catalíticos, como el craqueo o hidropcesado en unidades específicamente diseñadas, para la obtención de combustibles y/o materias primas, o el reformado catalítico para la producción de H<sub>2</sub>. Las principales ventajas de la utilización del FCC están asociadas a la utilización de unidades industriales a gran escala, con inmovilizados ya amortizados y sobre todo, a la integración en el entorno de la industria petroquímica de una alimentación derivada de la biomasa, relacionando dos entornos productivos tan diferentes como los del petróleo y la biomasa, con las ventajas sociales y económicas que esto conlleva, para obtener productos destinados al mismo mercado de la energía.

El bio-oil, constituido por oxigenados, tiene un reducido contenido de N y S, lo que le aporta destacables ventajas como combustible. Sin embargo, la

experiencia previa del grupo sobre la producción de bio-oil por pirólisis rápida, sobre la caracterización del bio-oil y sobre algunas estrategias alternativas de valorización del bio-oil (craqueo y reformado), han puesto de manifiesto dificultades ya bien conocidas por otro lado en la bibliografía, para la valorización del bio-oil completo y sin tratar, como combustible o utilizado como materia prima de un proceso catalítico. Estas dificultades están relacionadas con el elevado contenido de agua y con la polimerización de los derivados de la pirólisis de la lignina de la biomasa.

Sin embargo, se ha planteado como un reto de esta Tesis, explorar las posibilidades de valorización del bio-oil completo, por la ventaja económica que ofrece esta posibilidad y sobre todo por las peculiares condiciones del FCC (elevada temperatura, reducido tiempo de residencia, elevada relación catalizador/alimentación) que permiten predecir diferencias o atenuación de esos problemas respecto a los correspondientes a otras condiciones.

Otro argumento para justificar el interés del estudio del craqueo en condiciones de FCC, es la posibilidad de utilizar un dispositivo experimental, ya puesto a punto en tesis anteriores (en una larga trayectoria de colaboración con la Universidad de *Western-Ontario*, Canadá), que permite operar en condiciones (temperatura, relación C/O, tiempo de reacción, porosidad del lecho) similares a las del reactor *riser* de la unidad FCC. En consecuencia, el estudio propuesto es original respecto a los antecedentes en la bibliografía, centrados en el craqueo de oxigenados seleccionados como modelo del bio-oil y mediante experimentación en condiciones diferentes a las del FCC, dado que se ha utilizado generalmente un reactor de lecho fijo.

Para alcanzar el objetivo general se ha desarrollado un plan de trabajo en el que progresivamente se han ido alcanzando objetivos específicos, entre los que se distingue:

### **Estudiar la sinergia del craqueo conjunto de oxigenados e hidrocarburos**

Para cumplir este objetivo se ha realizado el craqueo de dos compuestos puros: n-hexadecano, seleccionado como compuesto modelo de los hidrocarburos del gasóleo de vacío (VGO), y 2-metoxi-4-metilfenol, como componente modelo

del bio-oil, seleccionado por su baja reactividad y elevada capacidad de formación de coque. El estudio del craqueo conjunto y la comparación de los resultados de rendimientos y composición de productos con los del craqueo individual, permitirá determinar las sinergias de los mecanismos individuales del craqueo y el efecto de las variables de operación sobre los resultados y dichas sinergias.

### **Establecer los aspectos fundamentales del craqueo catalítico del bio-oil**

La alimentación de bio-oil completo directamente al reactor de una unidad FCC, es un reto que plantea originales incógnitas, sobre:

- La operatividad y viabilidad de la reacción para obtener un rendimiento notable de producto líquido oxigenado, ante los previsibles problemas de descarboxilación y descarbonilación de los oxigenados y la deposición de coque derivada de la lignina pirolítica. Dentro de este objetivo también debe señalarse el estudio del rendimiento y composición de los productos con la filosofía e identificación de los *lumps* de productos habitual en las unidades FCC.
- La reactividad de cada familia de oxigenados del bio-oil, en las condiciones de craqueo del FCC y como fruto de la sinergia de los mecanismos de craqueo individual de las diferentes familias, lo que podrá compararse con los resultados y explicaciones de los mecanismos de craqueo dados en la bibliografía para compuestos puros y por tanto en medios de reacción diferentes al del craqueo del bio-oil completo.

### **Evaluar el efecto de las propiedades del catalizador**

La unidad FCC está sujeta a una continua evolución tecnológica, que afecta al diseño de la unidad y del catalizador. En este sentido, resulta interesante determinar la capacidad de modular la selectividad de las reacciones de craqueo, mediante un catalizador con la acidez y selectividad de forma adecuadas. El comportamiento cinético de un catalizador comercial de craqueo y de catalizadores de zeolita HBeta y de zeolita HZSM-5, permitirá determinar el efecto de las propiedades del catalizador sobre la distribución y rendimientos de las fracciones de productos, y en consecuencia obtener información sobre el

papel de los centros ácidos y de la selectividad de forma en los mecanismos de reacción.

### **Comparar la incidencia del origen y composición del bio-oil**

Si bien la valorización del bio-oil a gran escala exigirá el tratamiento conjunto de bio-oils de diferente procedencia, es una característica del bio-oil, que su composición de oxigenados, además de heterogénea es dependiente de la biomasa pirolizada. La comparación de los resultados de craqueo de un bio-oil derivado de serrín de pino y de otro de serrín de álamo negro, aportará información respecto al efecto de la composición del bio-oil sobre los rendimientos y composición de los productos.

### **Determinar las perspectivas de co-alimentación de bio-oil con el VGO**

La posible viabilidad de la valorización a gran escala del bio-oil en unidades FCC exigirá previsiblemente su co-alimentación con el gasóleo de vacío (VGO), alimentación habitual. El estudio de esta co-alimentación, con relación VGO/Bio-oil de 80/20 % en masa, permitirá:

- Determinar el efecto de las condiciones de operación, similares a las de la unidad FCC, sobre los rendimientos y composición de los productos
- Cuantificar la sinergia de la co-alimentación, sobre la conversión del bio-oil, rendimientos de productos y composición de estos, así como la comparación de esta sinergia con la estudiada en la bibliografía mediante la co-alimentación de compuestos modelo.
- Establecer el papel de la composición del catalizador, mediante la incorporación al catalizador comercial (CY) de un catalizador de zeolita HZSM-5, la cual tiene una mayor actividad de craqueo de los oxigenados y mayor severidad de la selectividad de forma que la zeolita HY del catalizador comercial.

### **Conocer las características del coque depositado en el catalizador**

El contenido y composición del coque depositado en el catalizador tiene una incidencia muy importante en la unidad FCC, por su papel en la

desactivación del catalizador y por suponer, mediante combustión en el regenerador, una contribución a la energía necesaria para el craqueo. Entre las incógnitas a despejar:

- La capacidad para estos catalizadores y coques de las técnicas de caracterización de catalizadores desactivados por coque, puestas a punto en trabajos anteriores.
- La naturaleza y ubicación del coque en la compleja estructura porosa de la partícula del catalizador comercial.
- La contribución a la deposición de coque del bio-oil y del VGO co-alimentados, su posible diferente naturaleza y ubicación, y la sinergia de los mecanismos de deposición de ambas fracciones del coque.



# **CAPÍTULO I**

---

## **INTRODUCCIÓN**

# CHAPTER I

## INTRODUCTION

### ABSTRACT

---

This Chapter deals with the literature review concerning: i) routes for obtaining fuel and raw materials from biomass (bio-refinery concept); ii) bio-oil obtaining process and aspects concerning its composition, stabilization treatments and valorization routes; and iii) catalytic cracking of bio-oil by approaching cracking fundamentals and studies using model compounds, bio-oil and vacuum gas oil (VGO) mixture.

The bio-refinery integrates various processes of valorization from biomass on a large scale, emphasizing the valorization of lignocellulosic biomass by: i) fermentation (bio-ethanol); ii) gasification (syngas); and iii) flash pyrolysis (bio-oil). The bio-oil obtained in the flash pyrolysis of lignocellulosic biomass (agroforestry residues or derivatives), has major advantages than the other alternatives, being the flash pyrolysis a clean and simple process; the raw material is available in large quantities and does not conflict with the food or agricultural industry, and the bio-oil has good prospects for valorization (low sulfur and nitrogen content).

The catalytic cracking of bio-oil is presented as a versatile strategy for automotive fuels and raw materials (light olefins, aromatics BTX) either in units designed for that purpose or, as is more interesting for large-scale viability, in FCC refinery units by co-feeding the bio-oil with ordinary feed (VGO). The knowledge of the bio-oil cracking in the literature has progressed by understanding the mechanisms and reaction steps of the individual components of the bio-oil. Different studies of treated bio-oil cracking have shown a high conversion as well as an important synergy between the cracking steps of hydrocarbons and oxygenates in the mixture, and the effect of the composition of the oxygenate fraction in the product distribution. However, most of the studies have been performed under different conditions to those used in the FCC reactor. This Thesis aims to achieve results of greater industrial interest, using a riser simulator reactor for cracking of raw bio-oil, VGO and its mixture, under FCC conditions.

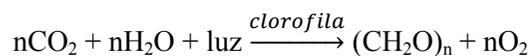
---

## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo tecnológico de las diferentes rutas de valorización de la biomasa, para obtener combustibles y materias primas, ha adquirido un fuerte protagonismo, promovido por las crecientes necesidades energéticas y por las políticas medioambientales de los países desarrollados, que se enfrentan a los retos del progresivo agotamiento del petróleo y de la progresivamente más severa regulación de las emisiones de CO<sub>2</sub>. Para los países en vías de desarrollo y sin implantación de la industria petroquímica, la valorización de biomasa es además una oportunidad para coordinar su política energética y agraria, desarrollando una tecnología propia.

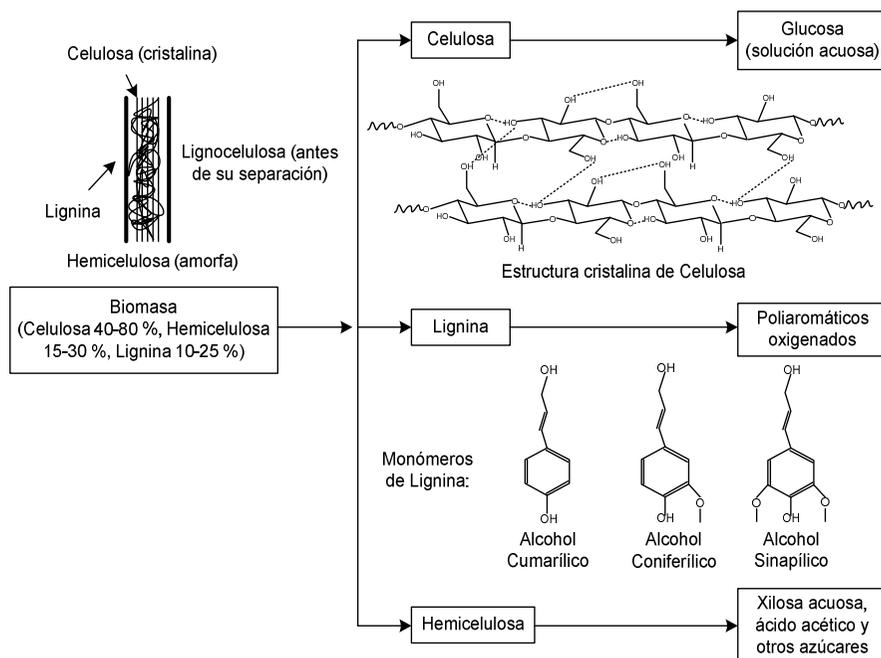
La naturaleza produce 170 billones de t de biomasa al año, de las cuales son utilizadas entre el 3 y el 4 %, lo que teniendo además en cuenta que el 75 % corresponden a carbohidratos ofrece unas perspectivas amplias para su valorización como materia prima, para la obtención bien de productos químicos (química verde), o bien para la obtención de combustibles (biocombustibles) (Huber y cols., 2007; Carpenter y cols., 2014).

El término biomasa agrupa un amplio espectro de materiales de naturaleza orgánica y origen reciente (no geológico), que comprende materiales residuales (residuos de explotaciones agrícolas, forestales, de la industria maderera, urbanos) y cultivos y derivados de éstos. Mayoritariamente son vegetales, que a pesar de su heterogeneidad en procedencia y otras características, están constituidos mayoritariamente por unos pocos monómeros básicos. El bloque, (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, de azúcares poliméricos que constituyen mayoritariamente la biomasa vegetal (prácticamente el 75 % de la biomasa lignocelulósica), crece por la activación de la energía solar:



La velocidad de crecimiento de las plantas está en un amplio intervalo, comprendido entre 6 y 90 t/ha·año o en su equivalente de contenido energético, entre 19 y 280 barriles equivalentes de petróleo (Klass y Cutler, 2004).

La fracción estructurada de la biomasa está constituida por celulosa, hemicelulosa y lignina (Figura 1.1). La celulosa (un polímero cristalino de glucosa) y la hemicelulosa (un complejo polímero amorfo, cuyo monómero mayoritario es la xilosa) constituyen entre el 60 y el 90 % de la biomasa terrestre. La lignina (constituida por poliaromáticos oxigenados) es el tercer componente mayoritario. Otros componentes menores de la biomasa son los triglicéridos, alcaloides, pigmentos resinas, esteroides, terpenos, terpenoides y ceras. Hay que señalar que algunas plantas (como la colza o la soja) tienen importantes contenidos de estos componentes. Por otro lado, el contenido en triglicéridos de las microalgas está entre el 7 y el 60 % en masa (Klass y Cutler, 2004).



**Figura 1.1.** Estructura general de la biomasa (Hsu y cols., 1980).

La celulosa consiste en un polisacárido lineal con enlaces  $\beta$ -1,4 de monómeros de D-glucopiranososa (Figura 1.1). Los enlaces de hidrógeno mantienen y refuerzan la conformación de la cadena lineal plana. Mientras la parte superior e inferior de la cadena de celulosa es hidrofóbica, los extremos son

hidrofilicos y capaces de conformar enlaces de hidrógeno. El grado de polimerización de la celulosa es de  $10^5$  unidades del monómero glucopiranososa en la madera y de  $1.5 \cdot 10^5$  en el algodón. El producto de la hidrólisis completa es la glucosa y los de la hidrólisis parcial, la celobiosa (dímero de la glucosa), la celotriosa (trímero) y celotetrosa (tetramero) (Hsu y cols., 1980).

La hemicelulosa es un complejo polisacárido amorfo, como consecuencia de su estructura ramificada, que constituye entre el 20 y el 40 % en masa de la biomasa y que en asociación con la celulosa constituye las paredes celulares. Su componente principal es el xilano (un polímero de la xilosa enlazada en las posiciones 1 y 4). Contiene azúcares de cinco átomos de carbono (xilosa y arabinosa, principalmente) y de seis átomos de carbono (galactosa, glucosa y manosa), todos con sustituciones de ácido acético. Una característica importante es que es más fácilmente hidrolizable que la celulosa a sus azúcares monoméricos.

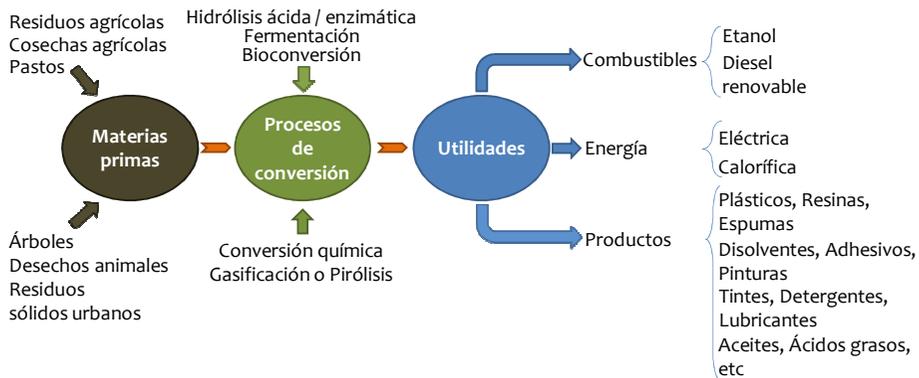
La lignina es un polímero aromático mononuclear, altamente ramificado, constituyente de las paredes celulares particularmente de la biomasa leñosa (madera). Está asociado a la celulosa y a la hemicelulosa constituyendo los componentes lignocelulósicos, cuya constitución es muy variable dependiendo de las características de polimerización de la lignina, fuertemente dependiente de la naturaleza de los alcoholes monómeros (Chakar y Ragauskas, 2004; Balat y cols., 2009).

A pesar de la disponibilidad de la biomasa, al valorar sus perspectivas de explotación debe tenerse en cuenta que esta disponibilidad es limitada, e insuficiente para satisfacer por sí sola las demandas totales de combustibles y materias primas actualmente derivadas del petróleo. Así mismo, el desarrollo tecnológico es aún incipiente y la industria asociada carece de la capacidad para desarrollar una economía de la biomasa en competencia con una industria del petróleo. En consecuencia, surge la necesidad de integración de procesos y productos en un mercado regido por las multinacionales del petróleo y sujeto a las tendencias de un mercado que actualmente se sustenta mayoritariamente en el petróleo.

Otras limitaciones de la economía de la biomasa son, en primer lugar el estado de desarrollo, aún incipiente, de las tecnologías de valorización a gran escala y, por otro lado, la creciente atención a la valorización de fuentes fósiles con grandes reservas, como el carbón, y sobre todo el gas natural. En consecuencia, la economía de la biomasa es considerada una pujante y complementaria alternativa para explotarse de forma coordinada con la de las fuentes fósiles, utilizando infraestructuras comunes y buscando la máxima sinergia en la producción y en las características de los productos.

## 1.1. BIO-REFINERÍA

La bio-refinería es la denominación generalizada en la última década para referirse a una amplia plataforma de I+D+I, en la que trabajan desde mucho antes investigadores de diferentes áreas de Ingeniería, Biología, Biomedicina Agricultura y Medio Ambiente. En el ámbito de la Ingeniería Química, una bio-refinería puede definirse como “Una instalación que integra procesos de conversión y equipos para producir combustibles, energía y productos químicos a partir de biomasa”. Fernando y cols. (2006) han plasmado el concepto de bio-refinería relacionando los componentes (materia prima-proceso-producto) implicados (Figura 1.2).



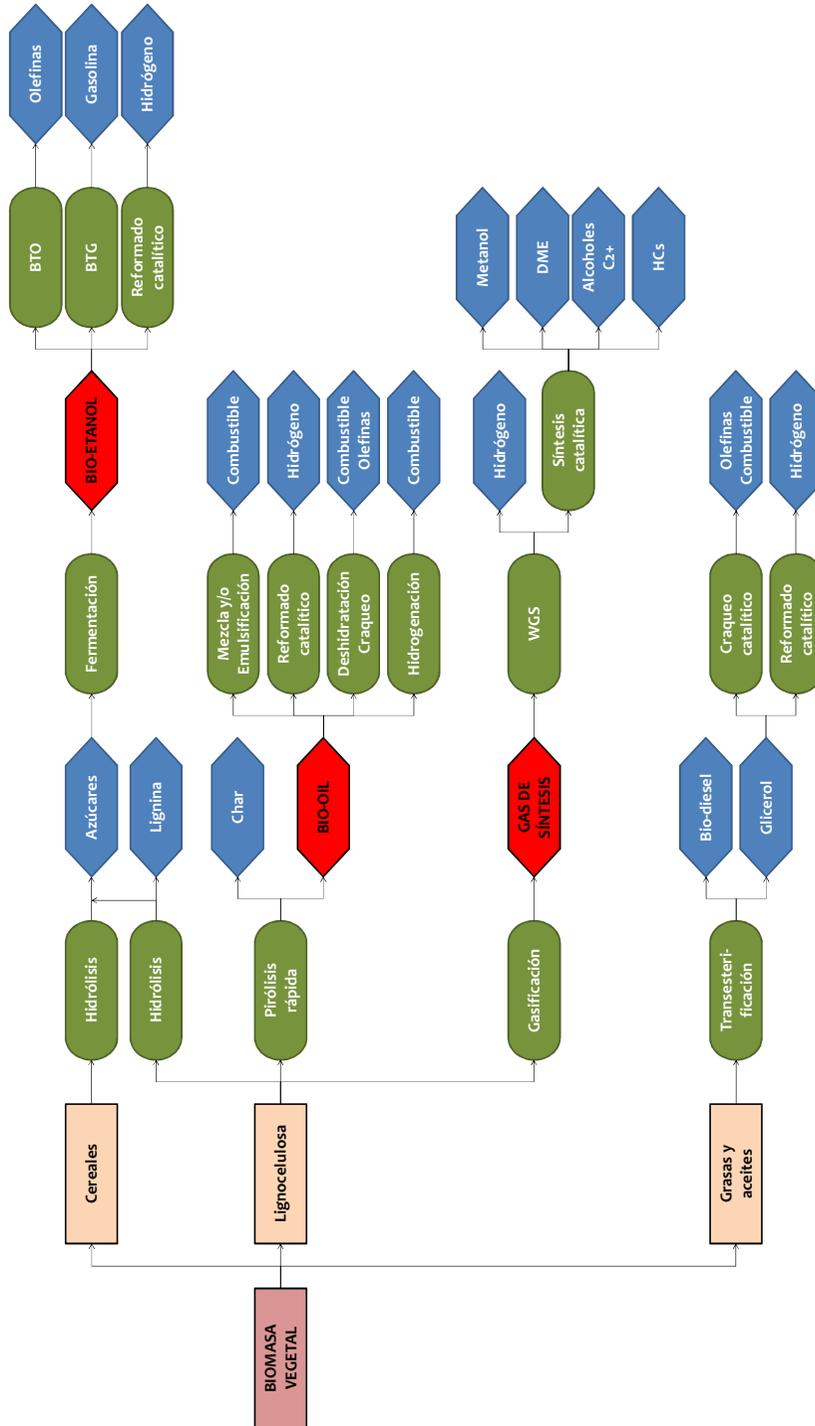
**Figura 1.2.** Esquema de las etapas generales en una bio-refinería (Fernando y cols., 2006).

La bio-refinería es por tanto un concepto general que sirve de base para el desarrollo del potencial de la biomasa como materia prima. La gran plataforma de la bio-refinería es además ordenada por las administraciones públicas por su relación con diferentes sectores agrícolas e industriales. Así, el Departamento de Energía USA distingue diferentes programas en base a: i) transformación de azúcares; ii) valorización de cadenas ricas en carbono; y iii) valorización de plantas. Mientras, las multinacionales de la industria del petróleo (BP, Conoco-Phillips, Dow, Dupont, Petrobras, Repsol, Shell, Total, UOP...) están involucradas en iniciativas de incorporación de formas de biomasa, como los

aceites vegetales y sus derivados, así como el bio-oil, como co-alimentación en las unidades de refinería.

En la Figura 1.3 se muestran diferentes rutas para la valorización de la biomasa a gran escala. Por su interés al margen de la cadena alimentaria y potencial a gran escala y disponibilidad universal, merece especial atención la valorización de biomasa lignocelulósica, mediante rutas que tiene como etapas clave: i) la fermentación; ii) la gasificación; y iii) la pirólisis rápida, cuyos productos son el bio-etanol, el gas de síntesis y el bio-oil, respectivamente. A partir de estas materias primas se obtiene, como se explica de forma resumida en los siguientes apartados, un amplio abanico de combustibles, materias primas de síntesis y derivados, obtenidos convencionalmente a partir del petróleo.

Por sus perspectivas de desarrollo a gran escala, son destacables los progresos de las rutas de valorización del bio-oil, bien mediante su integración en unidades de refinería (Huber y Dumesic, 2006; Corma y cols., 2007a, b; de Miguel Mercader y cols., 2010a; Fogassy y cols., 2010; Thegarid y cols., 2014) o para obtención de  $H_2$  mediante reformado (Dincer y Zamfirescu, 2012). Por otro lado, la gasificación de la biomasa tiene el atractivo de integrarse con la valorización de otros materiales (carbón, residuos de la sociedad de consumo) (Erkiaga y cols., 2014) y está recibiendo un notable impulso con los progresos de la síntesis *Fischer Tropsch*, para obtener un amplio abanico de combustibles y materias primas (Sanders y cols., 2012; Kim y cols., 2013; Leibbrandt y cols., 2013) y con la síntesis de metanol (Holmgren y cols., 2012) y de dimetiléter (Aguayo y cols., 2007; Sierra y cols., 2010).



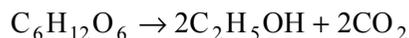
**Figura 1.3.** Rutas de obtención de combustibles y materias primas desde biomasa.

### 1.1.1. Rutas vía fermentación. Valorización de bio-etanol

#### 1.1.1.1. Producción de bio-etanol

Comparando el bio-metanol y el bio-etanol, ambos utilizables como bio-combustibles de automoción, el bio-etanol presenta la ventaja de su menor coste de producción (Hasegawa y cols., 2010). Es el biocombustible con mayor producción mundial, 85 mil millones de L anuales (94 % de la producción mundial de biocombustibles), de la cual el 90 % corresponde a Brasil y Estados Unidos. El bio-etanol se produce por fermentación de carbohidratos, derivados principalmente de caña de azúcar y maíz (combustible de primera generación), aunque el futuro de la obtención de bio-etanol requiere de la viabilidad de su producción desde biomasa lignocelulósica, como bio-combustible de segunda generación. Las razones que soportan la prioridad de esta ruta son: i) evitar la injerencia en el mercado de alimentos para el consumo humano y de animales; ii) la mayor disponibilidad potencial de biomasa lignocelulósica, con un potencial estimado de producción de bio-etanol de unas dieciséis veces la producción mundial actual (Kim y Dale, 2004); y iii) el menor coste de la materia prima, cuya contribución al coste total de producción de bio-etanol disminuye en el orden: caña de azúcar (50 %) > grano de maíz (40 %) > lignocelulosa (30 %) y; iv) la mayor eficacia en la contribución a la mitigación de gases de efecto invernadero, con la adecuada intensificación de la reforestación (Kalinci y cols., 2009).

Los azúcares fermentables están combinados en forma de sacarosa, almidón, hemicelulosa y celulosa. La fermentación de azúcares de seis átomos de carbono sigue la estequiometría:



En consecuencia, el rendimiento máximo de la fermentación es de 0.51 kg de bio-etanol y 0.49 kg de CO<sub>2</sub> por kg de azúcar.

La obtención de bio-etanol desde biomasa lignocelulósica es más compleja que desde almidón o sacarosas, porque hay que pretratar la biomasa para separar los carbohidratos (celulosa y hemicelulosa) de la matriz de lignina, para que la celulosa y hemicelulosa puedan ser luego hidrolizadas para liberar los azúcares

fermentables (hexosas y pentosas). El proceso consta de 4 etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación y concentración, y la investigación se centra en los siguientes aspectos (Hahn-Hägerdal y cols., 2006).

- Mejorar la eficacia de la despolimerización de la celulosa y hemicelulosa a azúcares fermentables durante las etapas de pretratamiento e hidrólisis, mediante el desarrollo por ingeniería enzimática de: i) celulasas de bajo coste; y ii) hemicelulasas de bajo coste que trabajen sinérgicamente con las celulasas (Banerjee y cols., 2010).
- Aumentar la velocidad y selectividad de la fermentación, mediante progresos de ingeniería metabólica para desarrollar microorganismos (levaduras y bacterias).
- Avanzar en la integración de las etapas, para minimizar la demanda energética del proceso global e incrementar la productividad (Sanchez y Cardona, 2005; van Zyl y cols., 2007). Las etapas que más encarecen al bio-etanol de segunda generación son los costes asociados al pretratamiento e hidrólisis (hasta 4 veces superiores a los correspondientes partiendo de maíz), y a las etapas de destilación y evaporación para concentrar el alcohol (por la menor concentración de etanol obtenida en el caldo de fermentación).

#### ***1.1.1.2. Perspectivas como combustible***

En la Tabla 1.1 se comparan las características físicas y químicas del bio-etanol con las de los combustibles de automoción derivados del petróleo (Chiaromonti, 2007).

La principal dificultad del bio-etanol para su utilización en motores de gasolina es su baja volatilidad (presión de vapor = 200 kPa), que limita su ignición a baja temperatura. La mezcla del 5 % en volumen con gasolina (E5) se comercializa en los países desarrollados. La mezcla con 10 % en volumen de etanol (E10) en Brasil, Canadá, USA y Suecia. Con 22 % en volumen (E22) en Brasil. En Brasil, USA y Suecia se comercializa la mezcla con el 85 % en volumen (E85) en vehículos adaptados. En Brasil y Suecia se comercializan vehículos con motores construidos para bio-etanol con 5 % de agua.

**Tabla 1.1.** Propiedades del bio-etanol (Chiaromonti, 2007).

Propiedades	Gasoil	Etanol	Gasolina
Poder calorífico neto, MJ/kg	42.7	26.9	43.7
Poder calorífico neto, MJ/L	36.4	21.0	32.0
Viscosidad, cSt	2.5	-	-
Densidad a 15 °C, kg/m <sup>3</sup>	830-880	790	700-780
Índice de cetano	>45	<8	-
Índice de octano	-	96-106	79-98
Relación estequiométrica	14.5	9	15.1
Presión de vapor a 38 °C, psi	0.04	2.5	7-9
Punto de inflamación, °C	55-65	13	-40
Temperatura de ebullición, °C	170-340	78	33-213
Calor de vaporización, kJ/kg	-	842	300
Temperatura de auto-ignición, °C	230-315	366	300-371
Límites de inflamabilidad, °C	64-150	13-42	(-40)-(-18)

La mezcla bio-etanol + gasoil (e-diesel) ofrece un elevado interés para reducir las emisiones de partículas de la combustión del gasoil y también favorece su biodegradabilidad. El índice de cetano del bio-etanol se estima entre 5 y 10, y se estima que el de la mezcla es una media ponderada de los componentes.

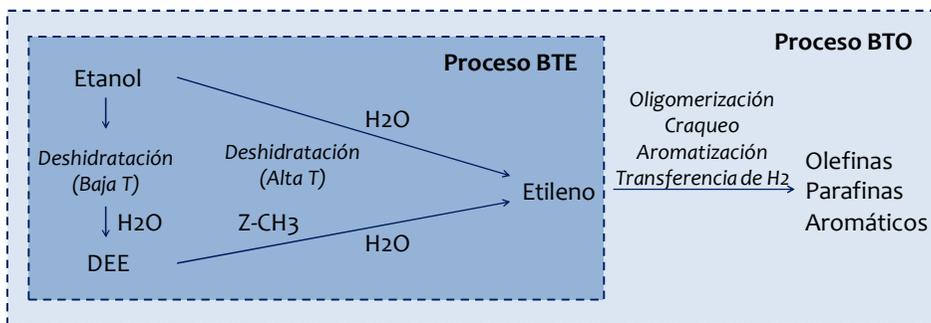
El contenido energético de la mezcla debe ser al menos el 90-95 % del gasoil, para que no sea relevante la pérdida de prestaciones del motor y para ello debe cuantificarse en aproximadamente el 2 % la disminución de contenido

energético por cada 5 % de etanol añadido (Bilgin y cols., 2002). Los componentes aromáticos del gasoil actúan como agentes enlazantes (co-solventes), favoreciendo la miscibilidad bio-etanol/gasoil. Ahora bien, la adición de bio-etanol empeora algunas propiedades, como la estabilidad (solubilidad), viscosidad, lubricación, contenido energético y número de cetano (Hansen y cols., 2005; Lapuerta y cols., 2008).

Para evitar la separación de fases por debajo de 10 °C, se puede utilizar un emulsificante (surfactante comercial, como el *GE Betz* de General Electric, Inc.) o un co-solvente (con tetrahidrofurano y acetato de etilo). Se requiere aproximadamente un 2 % de surfactante por cada 5 % de etanol acuoso añadido al gasoil, aunque esta cantidad se puede reducir notablemente en verano. Como aditivos comerciales que actúan como co-solventes (Ribeiro y cols., 2007): i) *Puranol* (Pure Energy Corporation); ii) *Oxydiesel* (AAE Technologies, UK); iii) *Beraid ED-10* (Akzo Nobel); iv) *Purinox* (Lubrizol Corporation). En contraste, la menor viscosidad y lubricidad de la mezcla bio-etanol + gasoil afecta a la atomización en la cámara de combustión, que debe ser corregida con un adecuado equipo de inyección.

### ***1.1.1.3. Materia prima para la obtención de hidrocarburos***

La valorización del bio-etanol (con elevado contenido de agua) para la obtención de materias primas de la industria petroquímica, como olefinas y BTXE (benceno, tolueno, xilenos y etilbenceno) evita los costosos tratamientos de obtención del etanol anhidro y colocan a la valorización del bio-etanol como una de las principales plataformas en el concepto de la bio-refinería (Gayubo y cols., 2010, 2011). En la Figura 1.4 se muestra un esquema de la transformación del bio-etanol sobre catalizadores ácidos para obtener etileno (proceso BTE) o hidrocarburos superiores, con alta selectividad de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (Proceso BTO).



**Figura 1.4.** Transformación catalítica de etanol a etileno y olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos.

La deshidratación del bio-etanol a etileno se ha llevado a cabo tradicionalmente sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el intervalo 315-395 °C (Winter y Eng, 1976), que se ha sustituido por la zeolita HZSM-5, activa en el intervalo 150-300 °C y cuya estabilidad y selectividad son mejoradas por la adición de promotores (Zn, Mn) o la atenuación de la acidez (Le Van Mao y cols., 1989; Chen y cols., 2007; Varisli y cols., 2007). También tienen un buen comportamiento otros materiales débilmente ácidos, como los de carbón derivado de biomasa y acidificado con ácido fosfórico (Bedia y cols., 2011).

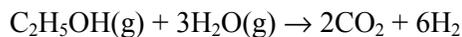
La obtención de olefinas C<sub>3+</sub> y de aromáticos BTXE (Figura 1.4), con etileno intermedio como reactante virtual, exige temperaturas superiores (por encima de 400 °C). La obtención selectiva de olefinas ligeras (propileno, butenos) requiere la moderación de la acidez de la zeolita HZSM-5, lo que se ha abordado de diferentes formas: adición de P, Na, Zr, o Ni (Zhao y cols., 2004; Borges y cols., 2007; Gayubo y cols., 2010; Goto y cols., 2010) o tratamiento alcalino (Gayubo y cols., 2010). La obtención de BTXE a partir de etanol, por el contrario, se ve favorecida por el aumento de la acidez de la zeolita HZSM-5, con el inconveniente de que se favorece la deposición de coque.

#### **1.1.1.4. Fuente de hidrógeno**

El bio-etanol es una de las materias primas que presentan mayor interés para la producción de H<sub>2</sub> para pilas de combustible, a medio-largo plazo, debido a (Ni y cols., 2007): i) el contenido de hidrógeno relativamente alto; ii) su reformado es termodinámicamente factible y se puede alcanzar alta conversión a temperatura moderada y más baja que la de combustibles fósiles; iii) la seguridad de almacenamiento y manejo; y iv) la infraestructura para su distribución no requiere grandes modificaciones en las actuales estaciones de servicio. Incluso, la valorización directa del bio-etanol, evita los costosos tratamientos de deshidratación.

Además de para pilas de combustible, en determinadas regiones industrializadas tiene interés la utilización de bio-etanol para la producción de H<sub>2</sub> a gran escala, para dar respuesta a la fabricación sostenible de amoníaco y metanol, y a los requerimientos de hidrógeno de las refinerías y de las industrias de alimentación y acerías (Oakley y Hoadley, 2010), así como a la utilización del H<sub>2</sub> como combustible de automoción (Balat, 2005, 2008).

El reformado con vapor del bio-etanol (SRE), es la alternativa con un mayor rendimiento de H<sub>2</sub>:



La utilización de etanol para las PEMFC mediante SRE tiene el inconveniente de formación de subproductos (CO y CH<sub>4</sub>), por lo que se requieren procesos de purificación del gas (separación con membranas, reactores WGS y COPROX) con el consiguiente aumento del coste de operación. Sin embargo, el H<sub>2</sub> del proceso SRE puede alimentarse directamente a una SOFC de alta temperatura (Jamsak y cols., 2006).

Los catalizadores más estudiados para el SRE, con objeto de aumentar el rendimiento y selectividad de H<sub>2</sub>, han sido de metales de transición, en particular de Ni (Le Valant y cols., 2010; Machocki y cols., 2010; Wu y Williams, 2011; Carrera Cerritos y cols., 2011; Lucrédio y cols., 2011; He y cols., 2012; Lovón y cols., 2012; Melchor-Hernández y cols., 2013) y de Co (Casanovas y cols., 2010; Song y cols., 2010a,b; Bayram y cols., 2011; Garbarino y cols., 2013), con

diferentes soportes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ). También se han estudiado metales nobles, con un mejor comportamiento, en particular el de Rh por su elevada actividad para la ruptura del enlace C-C (Le Valant y cols., 2010; He y cols, 2012), si bien con un coste más elevado.

La estabilidad del catalizador es un factor clave para la viabilidad de su utilización y además de las condiciones de operación, la selección del soporte es importante para minimizar la desactivación del catalizador por deposición de coque (Machocki y cols., 2010; Songy y cols., 2010). Vicente y cols. (2014) han comprobado la importancia de la naturaleza del coque sobre la desactivación, porque el coque está constituido por una fracción de coque amorfo, formado por la transformación de subproductos (etileno, acetaldehído) y de otra fracción de coque estructurado, de naturaleza filamentososa, formado por descomposición de  $\text{CH}_4$  y a partir de CO (reacción de Boudouard). La principal causa de la desactivación es la deposición del coque amorfo, por su capacidad de encapsulación y bloqueo de los centros metálicos, mientras que el efecto del coque filamentososo es secundario, ya que el coque se desplaza hacia el exterior de los poros del soporte.

### 1.1.2. Rutas vía gasificación. Valorización del gas de síntesis

La gasificación es un proceso termoquímico que transforma materiales hidrocarbonados (carbón, petróleo y sus derivados, biomasa y sus derivados, residuos de la sociedad de consumo) en gas de síntesis ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , como componentes mayoritarios, con  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  como subproductos), mediante reacción a elevada temperatura ( $> 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) con un agente oxidante (aire, oxígeno,  $\text{CO}_2$ , vapor de agua o mezclas de estos), utilizado con una relación menor a la requerida estequiométricamente para la combustión. Si bien la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  requerida está condicionada por la posterior aplicación del gas producido, la gasificación con vapor es preferida porque ofrece un gas con una mayor relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ , lo que aumenta la viabilidad de su valorización.

La obtención de gas de síntesis tiene un gran interés, asociado al creciente desarrollo de las plantas GTL (*Gas-To-Liquid*) para la síntesis de metanol, DME y *Fischer Tropsch*. Además, la valorización de gas de síntesis puede estar

integrada con la valorización energética, mediante turbinas, ciclo combinado o celdas de combustible (Consonni y Viganó, 2012). La tecnología ha tenido un notable y largo desarrollo para el carbón y derivados del petróleo (Speight, 2011) recibiendo un interés más reciente para biomasa (Wang y cols., 2008; Zhang, 2010; Bulushev y Ross, 2011; Damartzis y Zabaniotou, 2011), donde adquiere un papel relevante la utilización de catalizadores (de Lasa y cols., 2011), y el interés es aún más reciente para residuos de la sociedad de consumo (Arena, 2012).

### **1.1.2.1. Reactores**

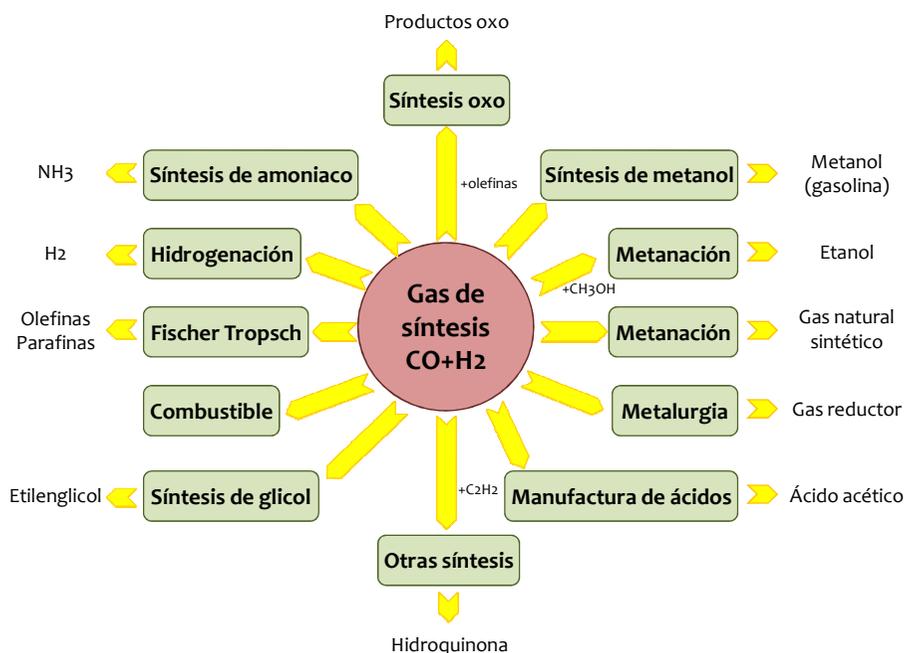
Los reactores más utilizados a gran escala con biomasa son de lecho móvil, fluidizado (burbujeante o circulante) y de arrastre (transporte neumático) (Wang y cols., 2008). La selección del reactor está condicionada por el requerimiento energético, dada la endotermicidad de la gasificación, y por la dificultad de manejo de la biomasa, dada su naturaleza fibrosa e irregular y por la aglomeración de partículas debido a la fusión de las cenizas (que contienen CaO, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>O) por encima de 700 °C. Además, los metales alcalinos presentes en la biomasa reaccionan con la SiO<sub>2</sub> (utilizada como coadyuvante de la fluidización) para formar silicatos que funden a la elevada temperatura de gasificación. El buen comportamiento del reactor fluidizado burbujeante es mejorado por el reactor de *spouted bed* cónico (CSBR), que requiere menor cantidad de SiO<sub>2</sub>, es más versátil y tiene menos problemas de segregación y un mayor coeficiente de transmisión de calor entre fases (Erkiaga y cols., 2013, 2014).

El mayor problema de la gasificación de la biomasa es la formación de tar, que es una mezcla compleja de hidrocarburos condensables, formados en la etapa inicial de pirólisis. Esta mezcla incluye aromáticos de entre uno y cinco anillos, y otros hidrocarburos oxigenados, dependiendo de las condiciones de gasificación (Huber y cols., 2006). En consecuencia, se ha realizado un gran esfuerzo de investigación sobre la utilización de catalizadores, bien *in situ* (catalizadores primarios) o en un reactor dispuesto en línea con el gasificador (catalizadores secundarios). Los catalizadores utilizados *in situ* (catalizadores primarios), que craquean los componentes del tar y catalizan el reformado con vapor, han sido

principalmente: CaO, dolomita, olivina, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dalai y cols., 2003; Devi y cols., 2003, 2005; Hu y cols., 2006) y catalizadores de Ni (Wang y Lu, 1998a,b).

### 1.1.2.2. Valorización del gas de síntesis

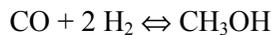
Levenspiel (2005) presentó al gas de síntesis como un vector clave para el desarrollo de una industria alternativa a la petroquímica (Figura 1.5). Los procesos desarrollados a partir de las diferentes fuentes de gas de síntesis se agrupan con las denominaciones, GTL (*Gas To Liquid*), CTL (*Carbon To Liquid*) y BTL (*Biomass To Liquid*), respectivamente (Rauch y cols., 2013).



**Figura 1.5.** Rutas de valorización del gas de síntesis (Levenspiel, 2005).

Los procesos permiten obtener un amplio abanico de productos, mediante la selección de los correspondientes intervalos de temperatura, presión y el

catalizador selectivo adecuado. Entre las reacciones de la Figura 1.5, se mantiene el interés de la síntesis de metanol:

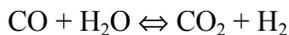
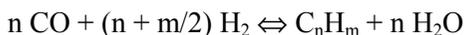


El metanol se produce industrialmente, con capacidades de 5000 t/día, en reactores multitubulares de lecho fijo, con refrigeración externa por vaporización del agua de refrigeración, a alta temperatura (250-300 °C) y presión (8-10 MPa) con tecnologías de diferentes compañías (*Haldor Topsøe, Lurgi, Davy Process Technology, Mitsubishi Gas Chemicals*) (Olah y cols., 2006). El catalizador convencional es ternario, basado en el original de Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, desarrollado por la ICI Co. (Hansen, 1997) y sobre el que se siguen realizando innovaciones (Flores y cols., 2011; Ereña y cols., 2013a).

El metanol se utiliza como aditivo de combustibles, directamente como combustible y como materia prima para la obtención de productos (metiltercetiléter y dimetilcarbonato), y de combustibles de automoción e H<sub>2</sub>, así como otras materias primas de la petroquímica. La tecnología de transformación de metanol en hidrocarburos (denominada genéricamente proceso MTH) (Stöcker, 1999), tiene nuevas versiones con creciente implantación industrial, como el proceso MTO (metanol a olefinas) sobre SAPO-34 y el proceso Lurgi/Statoil, MTP (metanol a propileno) (Gamero, 2013).

Por otro lado, es creciente el interés de la síntesis de DME en una etapa (utilizando un catalizador bifuncional), que presenta ventajas respecto a la síntesis de metanol: i) menor restricción termodinámica, que permite trabajar a mayor temperatura y menor presión; ii) capacidad de co-alimentar CO<sub>2</sub> junto con el gas de síntesis, lo que es considerado clave para contribuir a atenuar el efecto invernadero (Olah y cols., 2009). Además, el DME tiene aplicación como: i) combustible en diferentes sectores (doméstico, de automoción y de generación de energía eléctrica) (Olah y cols., 2009); ii) materia prima intermedia, mediante el proceso DTO (dimetil éter a olefinas) para obtener olefinas e hidrocarburos superiores (combustibles de automoción) (Biryukova y cols., 2011; Kolesnichenko y cols., 2011); y iii) vector de H<sub>2</sub>, con buenas características para su uso en celdas de combustible PEM a bordo de un vehículo (Vicente y cols., 2013; Ereña, 2013a,b).

La síntesis FT comprende las reacciones exotérmicas de síntesis y WGS:



Este proceso recibe una renovada atención por sus posibilidades para la valorización de biomasa. Swain y cols. (2011) han hecho una valoración económica del coste de combustible obtenido en la síntesis FT, de 15 euros/GJ (o 0.55 euros/L), que resulta competitivo con el coste del derivado del petróleo. Los catalizadores son de Fe o Co, el primero para la obtención de fracción gasolina (a 300-340 °C) (Kang y cols., 2013), y el Co para la obtención de ceras y fracción diesel (180-250 °C) (Fischer y cols., 2013; Prieto y cols., 2013). Como soportes, se utilizan SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, C y Si<sub>2</sub>C (Fu y cols., 2013).

## 1.2. BIO-OIL

La pirólisis rápida ofrece ventajas respecto a las otras alternativas de valorización de biomasa comentadas (fermentación y gasificación), debido a que, en primer lugar es un proceso con reducida incidencia medioambiental y, en segundo lugar, por las perspectivas que ofrece la valorización a gran escala de sus productos, en particular el producto líquido (bio-oil).

### 1.2.1. Obtención por pirólisis rápida

La pirólisis es un proceso de descomposición térmica en donde los componentes orgánicos se degradan en un entorno libre de oxígeno. Los productos son una fracción líquida, denominada bio-oil, un residuo sólido, denominado char, y una fracción de gases no condensables. Las condiciones típicas de la pirólisis rápida son: baja temperatura (450-550 °C), alta velocidad de calentamiento ( $10^3$ - $10^4$  K s<sup>-1</sup>) y corto tiempo de residencia de los volátiles (< 1 s), enfriando rápidamente los productos al abandonar el reactor. Los rendimientos convencionales de las tres fracciones son: 60-75 % en masa de bio-oil, 15-25 % de char y 10-20 % de gases. Carpenter y cols. (2014) han hecho una revisión de las técnicas para caracterizar tanto los diversos materiales de biomasa, como los productos de la pirólisis.

El bio-oil es considerado como un combustible líquido con un alto potencial debido a sus ventajas: es renovable, tiene bajo contenido de S y N, y su combustión es neutra en el balance de CO<sub>2</sub> (Wang y cols., 2011).

Los aspectos fundamentales de la pirólisis rápida y el estado de la implantación de las diferentes tecnologías son recogidos en varias revisiones (Butler y cols., 2011; Bridwater, 2012; Isahak y cols., 2012; Meier y cols., 2013). Los reactores utilizados pueden clasificarse en: i) lecho fluidizado burbujeante (DeSisto y cols., 2010; Papadikis y cols., 2010; Westerhof y cols., 2010); ii) de lecho fluidizado circulante y de arrastre (fases densa o diluida) (Lappas y cols., 2008; Van de Velden y cols., 2008); iii) ablativos (de pared plana, rotatorios y ciclónicos) (Lédé y cols., 2007); iv) a vacío (Yang y cols., 2001); v) de tornillo

(Ingram y cols., 2008); y vi) de *spouted bed* cónico (Aguado y cols., 2000; Olazar y cols., 2001; Makibar y cols., 2011, 2012; Amutio y cols., 2012).

En condiciones óptimas el rendimiento de bio-oil alcanza el 65-70 % en masa (Calonaci y cols., 2010), eso sí, requiriendo un elevado caudal de N<sub>2</sub>. La operación a vacío permite disminuir el caudal molar de N<sub>2</sub>, disminuyendo el requerimiento de aporte de energía y favoreciendo la recogida del bio-oil (Amutio y cols., 2011). El proceso puede realizarse en régimen autotérmico sin perder calidad en el bio-oil (Amutio y cols., 2012).

### 1.2.2. Naturaleza y composición

El bio-oil es una mezcla compleja de agua (15-30 % en masa) y diferentes compuestos oxigenados, entre ellos hidroxialdehídos, hidroxiacetonas, azúcares, ácidos carboxílicos y fenoles. Comparando sus propiedades (Czernik y Bridgwater, 2004; Mohan y cols., 2006; Lu y cols., 2009; Carpenter y cols., 2014) con las de un fuel pesado (Tabla 2.1) destaca que tiene un bajo poder calorífico, es inmiscible con los combustibles derivados del petróleo, es inestable química y térmicamente, tiene alta viscosidad (10-100 cP a 40 °C) y es corrosivo (pH entre 2-4).

Cabe señalar que si bien el contenido de agua en el bio-oil obtenido por pirólisis de madera está en intervalo 21-27 % en masa, es mayor (39-51 %) en el bio-oil derivado de residuos agrícolas y de herbáceas. Este agua corresponde a: i) el agua libre en la biomasa, que juega un papel importante al vaporizar explosivamente y favorecer la transmisión de calor durante la pirólisis (Cai y Liu, 2007); y ii) el agua liberada por la descomposición de la celulosa y hemicelulosa, que aumenta con el contenido de metales alcalinos (Na, K, Mg y Ca) en la biomasa.

**Tabla 1.2.** Propiedades medias del bio-oil y de un fuel pesado.

<b>Propiedades</b>	<b>Bio-oil</b>	<b>Fuel pesado</b>
Contenido de agua, % masa	21-27	0.1
pH	2.5	-
Densidad, kg m <sup>-3</sup>	1200	240
Composición elemental, % masa		
C	54-58	85
H	5.5-7	11
O	35-40	1.0
N	0-0.2	0.3
Cenizas, % en masa	0-0.2	0.1
Poder Cal. Sup., MJ kg <sup>-1</sup>	16-19	42
Viscosidad (50 °C), cP	7	50
Sólidos, % en masa	0.2-1	1
Residuo de destilación, % en masa	< 50	1
Emisiones en turbina, g MJ <sup>-1</sup>		
NOx	< 0.7	1.4
SOx	0	0.28

Además, el bio-oil puede considerarse una microemulsión en la que la fase continua está constituida por una solución acuosa de productos de descomposición de la holocelulosa (fracción total hidrocarbonada de la madera) y algunos productos ligeros de la descomposición de la lignina. Esta fase continua

estabiliza una fase discontinua, compuesta principalmente por macromoléculas derivadas de la pirólisis de la lignina, con una elevada reactividad para repolimerizar a lignina (lignina pirolítica). La estabilización de la microemulsión se produce por enlaces de hidrógeno y formación de nanomicelas y micromicelas (Fratini y cols., 2005).

El bio-oil tiene más de 300 compuestos orgánicos identificados (Czernik y Bridgwater, 2004; Carpenter y cols., 2014), provenientes de la despolimerización y fragmentación de los tres componentes lignocelulósicos mayoritarios de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) (Figura 1.1). Los compuestos pueden agruparse en cinco familias: i) hidroxiacetaldehídos; ii) hidroxicetonas; iii) azúcares; iv) ácidos carboxílicos; y v) compuestos fenólicos. Una clasificación más detallada distingue: ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, fenoles, guayacoles, siringoles, azúcares, furanos, alquenos, aromáticos, compuestos nitrogenados y oxigenados diversos (Amen-Chen y cols., 2001). El peso molecular medio está en el intervalo  $370\text{-}1000\text{ g mol}^{-1}$  y las especies oligoméricas, derivadas de la lignina y de la celulosa, con pesos moleculares de hasta 5000, constituyen aerosoles, cuyo análisis es difícil por *GC-MS* y requiere de otras técnicas de análisis (*HPLC/ES-MS*, *FTIR*, *GPC* y *RMN*) (García-Pérez y cols., 2007; Mullen y cols., 2009; Carpenter y cols., 2014).

La cantidad de agua que puede disolverse en el bio-oil está en el intervalo de 22-31 % en masa, referido al total, aunque depende de la naturaleza de la biomasa (Oasmaa y Czernik, 1999). En consecuencia, añadiendo un contenido de agua superior el bio-oil se separa en dos fases (acuosa y orgánica), lo que facilita la valorización separada de ambas. La destilación molecular (Guo y cols., 2010) facilita la separación en varias fases, obteniéndose una fracción orgánica con elevado poder calorífico.

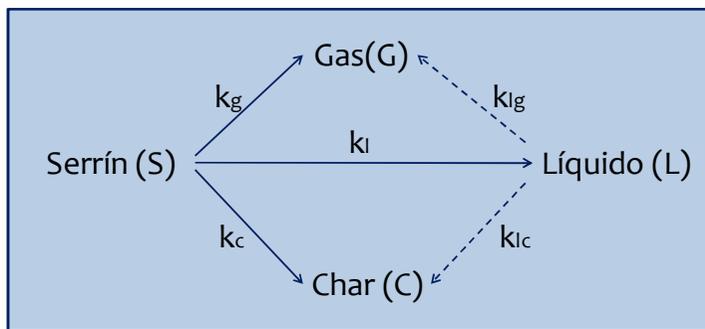
### 1.2.3. Adecuación de la composición

Los inconvenientes (inestabilidad, corrosividad) exigen de tratamientos previos a la utilización del bio-oil, como combustible o materia prima de unidades de refinería. Estos tratamientos son: i) en el propio proceso de pirólisis para mejorar la composición del bio-oil, mediante reacciones de deshidratación-craqueo (*in situ* o en línea) o esterificación; y ii) de estabilización del bio-oil.

#### 1.2.3.1. Estrategias asociadas a la pirólisis

El contenido de oxígeno del bio-oil puede reducirse mediante deshidratación-craqueo, utilizando un catalizador ácido *in situ* en el reactor de pirólisis o disponiendo el catalizador en un reactor en línea. Reactores de lecho fluidizado y en particular el *spouted bed* cónico facilitan la utilización de catalizadores ácidos *in situ* sin problemas de segregación (Olazar y cols., 2000).

Lappas y cols. (2002) en una planta piloto con un reactor *riser* de FCC han comprobado que en la pirólisis catalítica existe una notable sinergia entre las etapas de craqueo térmico y catalítico y como consecuencia, además de disminuir el contenido de oxígeno del bio-oil, cambia la composición de éste y disminuye el peso molecular de las fracciones pesadas. Atutxa y cols. (2005), utilizando un reactor de *spouted bed* cónico, han establecido un esquema cinético (Figura 1.6) para la pirólisis catalítica *in situ* con un catalizador de zeolita HZSM-5, determinando los parámetros cinéticos de las etapas térmicas (flechas continuas) y catalíticas (a trazos). Estos autores y otros (Aho y cols., 2008) que han aplicado un catalizador de zeolita HZSM-5 en reactor fluidizado han comprobado la diferente reactividad de los componentes del bio-oil, con una elevada conversión de ácidos y alcoholes, y reducida conversión de cetonas.



**Figura 1.6.** Esquema cinético de la pirólisis catalítica de biomasa, con un catalizador de zeolita HZSM-5 (Atutxa y cols., 2005).

Otros autores (Iliopoulou y cols., 2007; Nilsen y cols., 2007) han comprobado el buen comportamiento de catalizadores mesoporosos (MCM-41, Al-MCM-41, Me-Al-MCM-41), que facilitan la difusión interna de los componentes volátiles voluminosos, como los metoxifenoles (muy inestables), aumentando el rendimiento de fenoles e hidrocarburos. Lappas y cols. (2009) utilizan una planta piloto de craqueo en condiciones del FCC para comprobar las ventajas de la pirólisis catalítica (con un catalizador de FCC) respecto a la térmica, para aumentar el rendimiento de las fracciones de gasolina y diesel. Zhang y cols. (2009) han comprobado el buen comportamiento para este objetivo de catalizadores ya utilizados en unidades FCC.

La estrategia de transformación en línea de los volátiles de la pirólisis ha sido estudiada con las alternativas de: i) esterificación con metanol (French y Czernik, 2010); y ii) deshidratación-craqueo con catalizadores de zeolita HZSM-5 (French y Czernik, 2010; Iliopoulou y cols., 2012; Aho y cols., 2013). Esta estrategia tiene la ventaja de que permite trabajar a la temperatura óptima en cada reactor.

### ***1.2.3.2. Estabilización e hidrotratamiento del bio-oil***

La reactividad de los oxigenados del bio-oil le aportan una notable inestabilidad y el bio-oil almacenado presenta un proceso de envejecimiento en el que aumenta la viscosidad y el contenido de agua, mientras que disminuye la

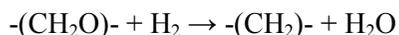
volatilidad, como consecuencia de la ruptura de la microemulsión y de reacciones químicas de aldehídos, cetonas y otros componentes vía condensaciones aldol para formar moléculas mayores (Czernik y cols., 1994; Hilten y Das, 2010; Meng y cols., 2014). Para aumentar la estabilidad en el almacenamiento y mejorar sus propiedades para su posterior valorización, se recurre a diferentes tratamientos (Chen y cols., 2014). Los más utilizados son: i) adición de metanol; ii) envejecimiento térmico; e iii) hidrodeoxigenación.

La adición de metanol tiene un notable efecto de estabilización y la adición de un 10 % en masa consigue que el aumento de la viscosidad sea 20 veces menor (Diebold y Czernik, 1997). Este efecto es consecuencia de: i) la dilución física; ii) la dilución molecular y el cambio en la microestructura de la emulsión; y iii) las reacciones de los componentes del bio-oil con el metanol (esterificación y acetilación), que limitan posteriores crecimientos de cadena. Estas reacciones del bio-oil con alcoholes presentan un potencial interés para la obtención de productos comerciales (Radlein y cols., 1996).

Por otro lado, como la temperatura tiene un gran efecto en las reacciones de los oxigenados del bio-oil, una estrategia para su estabilización es su envejecimiento térmico. Se ha estudiado el tratamiento del bio-oil a elevada presión (200 bar) en el intervalo 200-300 °C (de Miguel Mercader y cols., 2010b), con objeto de disminuir el contenido de oxígeno y de agua. Bertero y cols. (2011) han comprobado que un tratamiento térmico en el intervalo 350-550 °C disminuye la concentración de fenoles y otros componentes de elevado peso molecular. Este envejecimiento térmico es consecuencia de un complejo sistema de reacciones entre las que hay notables sinergias, por lo que resulta difícil establecer un protocolo que conduzca a resultados reproducibles (Ben y Ragauskas, 2012; Alsbou y Helleur, 2014).

La mejora de las propiedades del bio-oil mediante hidrodesoxigenación (HDO), para su uso como combustible o para su integración en unidades FCC de refinería, se ha estudiado con catalizadores convencionales de hidrotreatmento, con función metálica de Ni-Co y Co-Mo sobre soportes de SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunque Pt, Pd y Ru soportados son más activos y estables en el medio de reacción (con alto contenido de agua) (Wildschut y cols., 2010; Bu y cols., 2012;

Saidi y cols., 2014). Se realiza a temperatura moderada (300-600 °C), con la estequiometría:



donde  $-(\text{CH}_2\text{O})-$  es el carbohidrato en el bio-oil.

Las reacciones que tienen lugar son (Mortensen y cols., 2011): i) de deshidratación; ii) descarboxilación; iii) hidrogenación de los compuestos insaturados; iv) hidrogenólisis, con ruptura de los enlaces C-O y liberación de  $\text{H}_2\text{O}$ ; v) hidrocrqueo, con ruptura de enlaces C-C de los componentes de alto peso molecular.

Una hidrodeseoxigenación parcial con estos catalizadores de metales nobles consigue un combustible estable apto para turbinas (Elliott, 2007, 2009). El bio-oil tratado tiene menor peso molecular y es menos oxigenado. En consecuencia, es menos viscoso, menos corrosivo y más estable, con menor tendencia a polimerizar por encima de 400 °C, con mejores perspectivas para su valorización posterior (Zacher y cols., 2014).

#### **1.2.4. Rutas de valorización**

Entre las rutas de valorización para el bio-oil, destacan (Jacobson y cols., 2013): i) la extracción de componentes; ii) el uso como combustible; iii) como vector de  $\text{H}_2$ ; iv) la transformación catalítica mediante craqueo, para la obtención de combustibles y materias primas, bien en unidades diseñadas específicamente o bien en unidades FCC co-alimentado con VGO; y v) el hidroprocesado, co-alimentado en unidades de refinería. En los siguientes subapartados se explican estas rutas, y posteriormente se dedica un apartado al craqueo catalítico. La hidrodeseoxigenación catalítica ha sido considerada anteriormente, porque es también un tratamiento de acondicionamiento del bio-oil para su utilización como combustible. Al-Sawabi y Chen (2012) y Furimsky (2013) han hecho una revisión sobre las perspectivas de incorporar diferentes derivados de biomasa en la alimentación de las unidades de hidroprocesado de refinería, destacando el interés de co-alimentación de aceites vegetales.

#### **1.2.4.1. Extracción de componentes**

Tiene interés la extracción de fenoles (para formulación de resinas), ácidos orgánicos volátiles (para síntesis de anticongelantes), levoglucosano, hidroxiacetaldehído y otros aditivos (para la industria farmacéutica, síntesis de fertilizantes y aromatizantes de la industria de alimentación, etc) (Effendi y cols., 2008). Aunque también se han utilizado para las síntesis de resinas fenol-formaldehído, el bio-oil completo y la fracción orgánica (separada por adición de agua) (Xu y cols., 2010), sin embargo las resinas de las variedades *novolaca* y *resol* preparadas con las fracciones fenólicas obtenidas por extracción líquido-líquido presentan mejores propiedades en su uso como adhesivos (Himmelblau y Grozdits, 1999).

Uno de los componentes del bio-oil, el levoglucosano (1,6-anhidro- $\beta$ -D-glucopiranososa, LG) puede ser materia prima para la obtención de reactivos de “chiral”, así como de polisacáridos y de antibióticos. Puede también ser hidrolizado a glucosa, dando lugar a una ruta para la obtención rápida de bio-etanol (Bennett y cols., 2009).

#### **1.2.4.2. Combustible**

El bio-oil es considerado un combustible limpio, de interés para sustituir a los combustibles fósiles, con: i) emisión neutra de  $\text{CO}_2$ ; ii) nula emisión de  $\text{SO}_x$ ; y iii) menor emisión de  $\text{NO}_x$  (la mitad de la correspondiente a combustibles diesel en una turbina de gas) (Pütün y cols., 2002). Ahora bien, su combustión directa, incluso tras los tratamientos antes explicados, presenta serios inconvenientes (elevado contenido de agua, bajo poder calorífico, bajo índice de cetano, elevada viscosidad, acidez e inestabilidad), por lo que se requiere su emulsión con un combustible derivado del petróleo, para la generación de energía eléctrica en motores de ubicación fija (Ikura y cols., 2003). Esta emulsión puede ser utilizada en motores diesel de automoción, con la ventaja de la reducción de emisiones de material particulado y de  $\text{NO}_x$ , si bien se requieren inyectores y bombas de combustible con materiales adecuados (Chiaramonti y cols., 2003a,b).

Otra opción es emulsionar el bio-oil (hasta un 50 %) con bio-diesel, mediante agitación e incluso sin agente emulsificante, aunque para ello es aconsejable utilizar la fracción orgánica del bio-oil y neutralizar su acidez con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (García-Pérez y cols., 2007). Jiang y Ellis (2010) utilizan octanol para facilitar la mezcla bio-oil/bio-diesel.

Puede adquirir un gran interés en el futuro la mezcla bio-oil/bio-etanol, cuando sea viable la obtención de bio-etanol desde biomasa lignocelulósica, ya que el bio-etanol es adecuado para mantener estable el almacenamiento del bio-oil. La mezcla (con un 20 % de bio-oil) acepta la inyección a alta presión (25 bar) sin problemas de estabilidad de la combustión (Nguyen y Honnery, 2008).

### ***1.2.4.3. Vector de hidrógeno***

La disponibilidad de la biomasa y las ventajas que ofrece la obtención del bio-oil mediante pirolisis, respecto a la obtención de otros oxigenados derivados de la biomasa (metanol, DME, etanol), presenta al bio-oil como un vector interesante para la producción de  $\text{H}_2$  a gran escala (Remiro, 2012). Por otro lado, el reformado con vapor resulta una ruta oportuna para no separar el agua del bio-oil.

Los estudios para desarrollar catalizadores adecuados y establecer las condiciones de proceso han contado con una notable experiencia adquirida en el reformado de oxigenados puros, pero han estado muy condicionados por la complejidad de la composición del bio-oil y sobre todo por su inestabilidad, en particular del bio-oil completo. La presencia en el bio-oil de los compuestos fenólicos derivados de la pirolisis de la lignina, genera los problemas antes comentados asociados a la polimerización de estos componentes cuando el bio-oil es calentado (Bai y cols., 2014). Esta polimerización se produce previamente a la vaporización del bio-oil y posteriormente en el reactor de reformado. En consecuencia, la mayoría de antecedentes bibliográficos se refiere al reformado de oxigenados modelo. Es menor el bagaje de estudios sobre el reformado de la fracción acuosa y aún menor el de estudios de reformado del bio-oil completo, de mayor interés para mejorar la eficacia de valorización del hidrógeno contenido.

### *Reformado de compuestos modelo*

El mayor número de estudios publicados corresponde al reformado con catalizadores de Ni (generalmente modificados con metales alcalinos) de compuestos modelo de la fracción acuosa, como el ácido acético (Galdámez y cols., 2005; Basagiannis y Verykios, 2006; Bimbela y cols., 2007, 2009; Medrano y cols., 2009), acetona y fenol (Rioche y cols., 2005) y acetol (hidroxiacetona) (Ramos y cols., 2007). Representando a la fracción orgánica, de tolueno (Bona y cols., 2008; Yoon y cols., 2010; Zhao y cols., 2010), m-cresol, dibencil-éter, glucosa, xilosa y sacarosa (Marquevich y cols., 1999) y etilenglicol (Kechagiopoulos y cols., 2007). También se han utilizado en el reformado de acético y otros compuesto modelo (acetona, fenol) catalizadores de metales nobles (Pt, Pd, Rh, Ru), soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> (Takanabe y cols., 2006a,b).

El reactor utilizado en estos estudios es el de lecho fijo y tomando como referencia el reformado de ácido acético, las condiciones adecuadas son: 700 °C y una relación vapor/alimentación (S/C) > 3, con una conversión en torno al 90 %, concentración de H<sub>2</sub> en la corriente de productos del 8 % y reducida desactivación (Iwasa y cols., 2011).

### *Reformado de la fracción acuosa*

Los estudios realizados en reactor de lecho fijo, ponen de manifiesto que la deposición de lignina pirolítica formada por polimerización de los derivados de la lignina, genera problemas de desactivación del catalizador e incluso de bloqueo del lecho (Chen y cols., 2011). Estos problemas son atenuados con el uso de reactor de lecho fluidizado (Li y cols., 2009; Medrano y cols., 2011; Zhang y cols., 2011) y de *spouted bed* (Kechagiopoulos y cols., 2009). Como resultado estándar puede considerarse un rendimiento de H<sub>2</sub> de hasta el 65 % (potencial del 78 % con la reacción de gas de agua), a una temperatura en torno a 800 °C, una relación S/C superior a 10 y una velocidad espacial en torno a 1.0 h<sup>-1</sup>. El aumento de la temperatura y de la relación S/C favorece la gasificación del coque, lo que atenúa la desactivación.

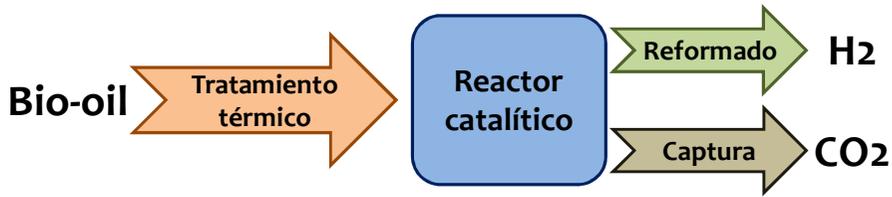
Para minimizar la desactivación, Remiro y cols. (2013a,b) y Valle y cols. (2014) han desarrollado una estrategia con dos etapas, para el reformado en régimen continuo tanto de la fracción acuosa del bio-oil como del bio-oil completo (Figura 1.7). En la primera etapa polimeriza la lignina pirolítica, y los volátiles remanentes son reformados en la segunda etapa, en un reactor catalítico de lecho fluidizado.



**Figura 1.7.** Proceso de dos etapas para el reformado de bio-oil completo (Remiro, 2012).

Los catalizadores utilizados en los trabajos anteriores son de Ni, bien comerciales para el reformado de nafta (Czernik y cols., 2002), de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados por Ca o Mg (Medrano y cols., 2011) y por La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Remiro y cols., 2013a,b; Valle y cols., 2014), Ni/dolomita (Li y cols., 2009), Ni/MgO (Zhang y cols., 2011). También se han utilizado catalizadores que incorporan metales nobles en la fase activa, como la de Ru-Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportada en monolitos, materiales cerámicos porosos y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Basagiannis y Verykios, 2007).

La utilización de dolomita junto con el catalizador en el reactor de reformado (Figura 1.8), permite el secuestro del CO<sub>2</sub>, lo que además del interés medioambiental, genera una relevante sinergia al desplazar el equilibrio termodinámico de las reacciones de reformado y de la WGS, aumentando el rendimiento de H<sub>2</sub> (Remiro y cols., 2013c).

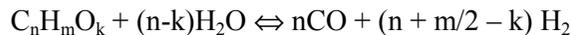


**Figura 1.8.** Integración de las etapas de reformado del bio-oil y captura de CO<sub>2</sub>, con dolomita en el reactor (Remiro y cols., 2013c).

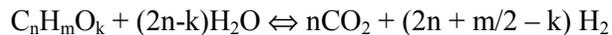
Contribuye a atenuar la desactivación del catalizador, la co-alimentación de etanol, obteniéndose de forma estable un rendimiento de H<sub>2</sub> superior al 93 %, a 700 °C y con un tiempo espacial superior  $0.23 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{g}_{\text{bio-oil/EtOH}})^{-1}$  (Remiro y cols., 2014).

#### *Reformado del bio-oil completo*

La estequiometría del reformado es:

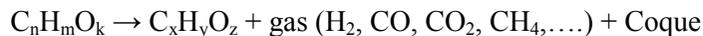


Considerando la reacción de gas de agua, la reacción completa es:



Además, tienen lugar las reacciones secundarias:

Descomposición térmica:



Metanación:  $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \Leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Reacción de Boudouard:  $2 \text{CO} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$

Los estudios de reformado están condicionados por las dificultades inherentes a la valorización del bio-oil completo en reactor de lecho fijo (Salehi y cols., 2011; Seyedeyn-Azad y cols., 2011, 2012), con rendimientos de coque del 30 %, lo que ha motivado que se estudien diferentes estrategias como: i) la co-

alimentación de metanol (Czernik y cols., 2007); ii) la operación en ciclos de reformado-combustión del coque (Iojoiu y cols., 2007; Domine y cols., 2008), y; iii) el reformado en dos etapas, con separación de la lignina pirolítica en la primera y reformado catalítico en un reactor en línea, bien en lecho fijo (Wang y cols., 2007; Wu y cols., 2008; van Rossum y cols., 2009) o en lecho fluidizado (Remiro y cols., 2013b).

### 1.3. CRAQUEO CATALÍTICO DEL BIO-OIL

El craqueo catalítico de bio-oil se presenta como una estrategia versátil para obtener combustibles de automoción y materias primas (olefinas ligeras, aromáticos BTX), bien en unidades diseñadas al efecto, operando en condiciones óptimas para objetivos concretos de producción, o bien, como resulta más interesante para la viabilidad a gran escala, en unidades FCC de refinería, co-alimentando el bio-oil con la alimentación habitual.

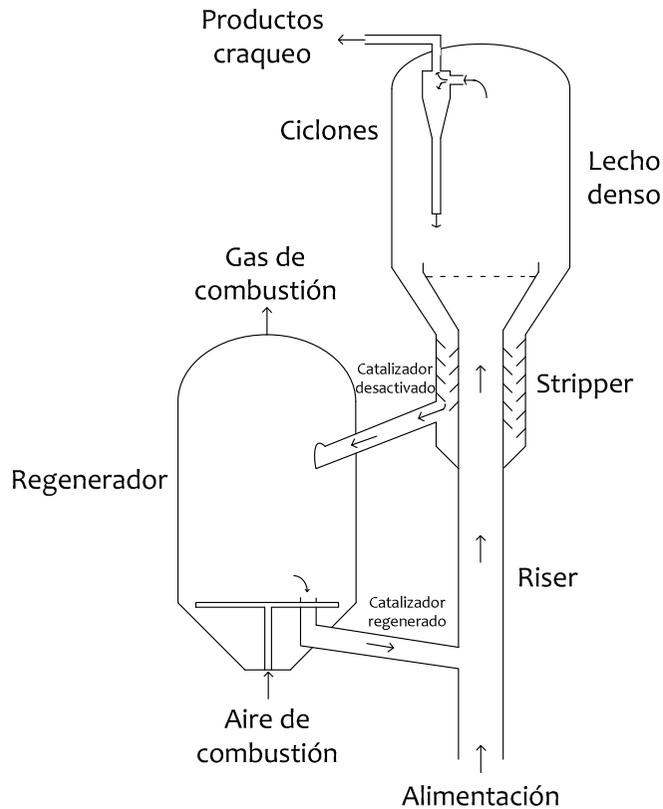
#### 1.3.1. Fundamentos del craqueo catalítico

##### 1.3.1.1. La unidad FCC

El proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado, FCC, tiene por objetivo transformar fracciones pesadas del petróleo, principalmente gasoil atmosférico y de vacío, en gasolina de alto octanaje, gasóleos ligeros y gases ligeros ricos en olefinas.

Las unidades de FCC se consideran claves para progresar en la filosofía de una *Refinería Sostenible*, porque tienen una gran versatilidad, adecuada para valorizar alimentaciones no habituales, como: i) corrientes de refinería de interés secundario, como los residuos de destilación (Speight, 2000; Arandes y cols., 2008a, 2009; Devard y cols., 2009a,b; Wang y cols., 2012, 2013); ii) corrientes externas, derivadas de residuos de la sociedad de consumo, como las plásticos (Arandes y cols., 1997, 2002, 2003a,b, 2004) y las ceras producto de la pirolisis de los plásticos poliolefinicos (Torre y cols., 2006; Arandes, 2007, 2008b); y iii) materiales de biomasa, como los aceites vegetales (Melero y cols., 2010) y bio-oil (Corma y Sauvanaud, 2013; Graça y cols., 2013; Talmadge y cols., 2014).

En la Figura 1.9 se identifican las cuatro secciones: reactor de transporte neumático (*riser*), sección de separación gas-sólido, sección de barrido del catalizador con vapor (*stripping*) y sección de regeneración del catalizador, por combustión del coque depositado.



**Figura 1.9.** Secciones de una unidad FCC (Avidan, 1992).

En la operación del FCC, la alimentación total previamente calentada (gasoil de vacío y gasoil de recirculación, con punto de ebullición  $> 344$  °C) y atomizada con vapor, a una temperatura entre 350 y 425 °C, confluye en la base del reactor (*riser*) con la corriente de catalizador regenerado, a 650-700 °C, de forma que la temperatura resultante de la mezcla está en torno a 530 °C. La alimentación es vaporizada (alcanza una temperatura entre 482 °C y 538 °C) y arrastra al catalizador a través del *riser*, que tiene una longitud entre 25 a 40 m y un diámetro entre 0.6 y 1.8 m, en el que la velocidad del gas (que sufre una notable expansión como consecuencia del craqueo) está entre 5 y 15  $\text{m s}^{-1}$ . El régimen fluidodinámico corresponde a un lecho de transporte neumático de fase densa, debido a la elevada relación catalizador/alimentación (C/O) que está entre 4 y 9, en masa, con un tiempo de residencia del gas y del catalizador entre 4 y 8 s.

En la parte superior del reactor se han completado las reacciones de craqueo y el catalizador es rápidamente separado mediante ciclones de alta eficacia (generalmente 2, con una eficacia de 99.995 %), para minimizar las reacciones secundarias. Los vapores salen por cabeza y se envían a los sistemas de fraccionamiento y concentración, con unos rendimientos típicos de las fracciones de productos (en masa): 5 % de gas seco ( $H_2$ ,  $C_1$ - $C_2$ ), 20 % de gas ligero (LPG,  $C_3$ - $C_4$ ), 45 % de gasolina ( $C_5$ - $C_{12}$ ), 15 % de aceite de ciclo ligero (LCO), 10 % de aceite de ciclo pesado (HCO) y 5 % de coque.

El catalizador desactivado circula a la sección de *stripping* donde se separan, con vapor de agua a contracorriente (2-5 kg por cada 1000 kg de catalizador), los hidrocarburos intersticiales y adsorbidos en el catalizador, que van a una columna de fraccionamiento. El catalizador (con un contenido de coque entre 0.4 y 2.5 %, en masa) es transportado hasta el regenerador (de 10-15 m de diámetro), de lecho fluidizado burbujeante (con una velocidad del aire entre 0.6 y 1.2  $m\ s^{-1}$ ), donde se elimina el coque depositado por combustión con aire (entre 620 y 845 °C).

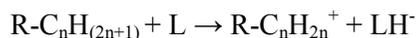
El inventario de catalizador de una unidad FCC está en torno a 270-300 t (para una unidad de 40 mil barriles  $dia^{-1}$ ) y dado el elevado tiempo de residencia en el regenerador (entre 6 y 11 min) respecto al tiempo de residencia en el reactor (entre 3 y 8 s), el catalizador está la mayor parte del tiempo en el regenerador y describe entre 100 y 400 ciclos al día. El gas de salida del regenerador arrastra partículas generadas en la atrición del catalizador, que son retenidas y que tienen que ser retiradas y sustituidas mediante una corriente de catalizador fresco (aproximadamente 1 kg por cada 600 kg de catalizador circulante).

En el regenerador se reactiva el catalizador y adquiere calor sensible (aumentando su temperatura 150-200 °C), para satisfacer las necesidades térmicas de la unidad.

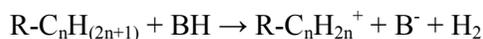
### 1.3.1.2. Mecanismo de reacción

El mecanismo del craqueo catalítico transcurre mediante carbocationes, que se forman en los centros ácidos del catalizador mediante dos mecanismos, dando lugar a dos tipos de iones:

El ión carbenio,  $R-C_nH_{2n}^+$ , se forma por sustracción del centro activo Lewis de un ión hidruro de las moléculas parafínicas, o mediante la adición de un protón (centro Brönsted) a una olefina:



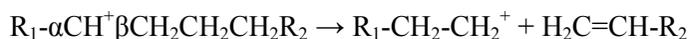
El ión carbonio,  $R-C_nH_{2n}^+$ , se produce por la adición de un protón a una parafina:



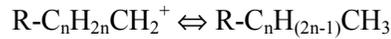
Este ión es inestable, por lo que su formación requiere centros ácidos muy fuertes y además, tiende a dar un ión carbenio, por desproporción.

En las condiciones del FCC, la ruta mayoritaria transcurre vía iones carbenio (Sadeghbeigi, 1995), cuya estabilidad tiene el orden: terciarios > secundarios > primarios. Los carbocationes son especies muy reactivas, que intervienen en las siguientes reacciones:

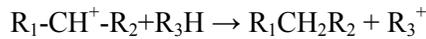
*Reacciones de escisión  $\beta$ .* Son unimoleculares, endotérmicas (favorecidas por las altas temperaturas) e irreversibles. Se rompe el enlace C-C situado en la posición  $\beta$  respecto del C que contiene la carga positiva, ya que requiere una energía inferior para ruptura. Los productos son una olefina y una parafina:



*Reacciones de isomerización.* La isomerización del ión carbenio (más frecuente en los iones terciarios, por su estabilidad) es una reacción endotérmica reversible, que transcurre vía transposición de hidrógeno o de un grupo carbocatiónico:



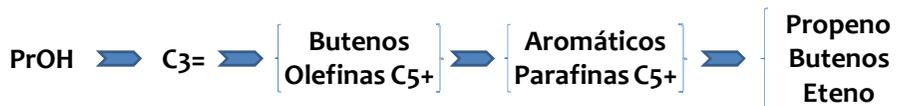
*Reacciones de transferencia de hidrógeno.* Las reacciones de transferencia de protones son bimoleculares, entre una especie saturada y un ión carbenio. En general reaccionan olefinas y naftenos adsorbidos en centros adyacentes para dar lugar a parafinas y aromáticos:



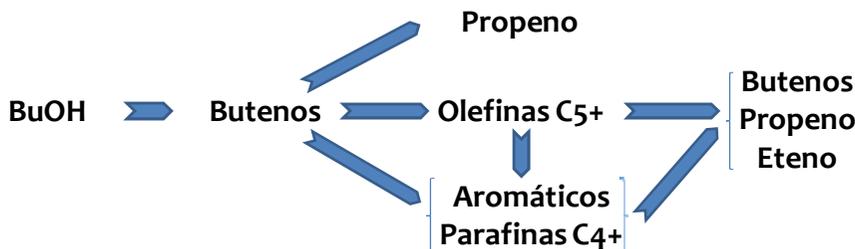
*Reacciones de condensación:* Los carbocationes con un doble enlace tienen capacidad de ciclarse, obteniéndose naftenos y aromáticos.

### 1.3.2. Craqueo de oxigenados del bio-oil

El progreso del conocimiento del craqueo del bio-oil se ha realizado desde el conocimiento de los mecanismos y etapas de reacción de sus componentes. Gayubo y cols. (2004a,b) han estudiado el craqueo sobre catalizadores de zeolita HZSM-5, a 400 °C, de diferentes componentes modelo del bio-oil. Entre los resultados destaca que el esquema cinético de craqueo de los alcoholes (Figura 1.10, correspondiente al propanol y Figura 1.11 para el butanol) es similar a los bien conocidos de la transformación del metanol (procesos MTG y MTO) y del etanol (procesos BTG y BTO).



**Figura 1.10.** Esquema de reacción en el craqueo catalítico de 1- y 2-propanol con un catalizador de zeolita HZSM-5 (Gayubo y cols., 2004a).

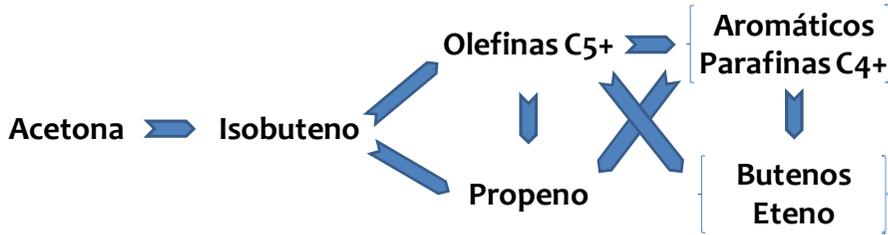


**Figura 1.11.** Esquema de reacción en el craqueo catalítico de butanol con un catalizador de zeolita HZSM-5 (Gayubo y cols., 2004a).

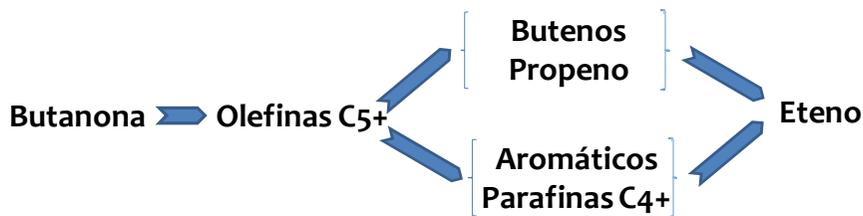
Otro resultado relevante es la heterogeneidad en la reactividad de los oxigenados, destacando que los fenoles son poco reactivos, y que el 2-metoxifenol es muy inestable y genera gran cantidad de coque de origen térmico, lo que aconseja separar los fenoles previamente a la valorización catalítica del bio-oil. Esta dificultad de ruptura de los anillos aromáticos de los fenoles sobre catalizadores de zeolita H-Y ha sido también comprobada por Graça y cols. (2009a), atribuyendo a estos compuestos una elevada capacidad de adsorción en el exterior de los cristales de la zeolita.

La acetona también reactiva, aunque menos que los alcoholes, presenta un esquema cinético (Figura 1.12) con isobuteno como intermedio, para la formación de olefinas ligeras y aromáticos, favoreciéndose la formación de las primeras por encima de los 450 °C, por craqueo de las olefinas C<sub>5+</sub> y parafinas C<sub>4+</sub> (Gayubo y cols., 2004b). Otras cetonas superiores (butanona) en la Figura 1.13, presentan esquemas similares. El ácido acético tiene a la acetona como producto intermedio del esquema de reacción, y otros ácidos superiores, cetonas superiores.

Gayubo y cols. (2004b) han determinado la baja selectividad de olefinas ligeras en el craqueo del acetaldehído, ya que sólo se producen olefinas C<sub>6+</sub> y el trimero del trimetiltrióxano, transformándose en coque de origen térmico el 50 % del acetaldehído, lo que aconseja también la separación de los aldehídos previamente a la valorización catalítica del bio-oil.



**Figura 1.12.** Esquema de reacción en el craqueo catalítico de acetona con un catalizador de zeolita HZSM-5 (Gayubo y cols., 2004b).



**Figura 1.13.** Esquema de reacción en el craqueo catalítico de butanona con un catalizador de zeolita HZSM-5 (Gayubo y cols., 2004b).

Al tratar una mezcla de oxigenados representativa del bio-oil y comparar los resultados con los obtenidos previamente en el craqueo de los componentes individuales, Gayubo y cols. (2005) han comprobado que los componentes del bio-oil como acetaldehído, 2-metoxifenol y furfural, no solo son poco craqueables sino que son responsables de la deposición de coque de origen térmico en el exterior de las partículas de catalizador.

Diferentes autores han comprobado la sinergia del craqueo de mezclas de oxigenados. Wang y cols. (2004a) han obtenido un elevado rendimiento de gasolina (en torno al 30 %) en un reactor de lecho fijo a 400 °C y 2 MPa, co-alimentando con etanol compuestos modelo del bio-oil reactivos en el craqueo (ácido acético, ciclopropanona e hidroxipropanona). Por otro lado, se ha comprobado las sinergias entre el craqueo de hidrocarburos representativos de la alimentación al FCC (naftenos y alcanos) y de oxigenados representativos del bio-oil. Graça y cols. (2009b, 2010, 2012) han trabajado por debajo de 450 °C, haciendo hincapié en la adsorción preferente de los fenoles (en particular sobre la

zeolita HZSM-5 utilizada como aditivo en el catalizador de FCC) y en su importante contribución al contenido de coque, que aconseja limitar el contenido de fenoles en la alimentación.

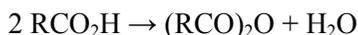
### 1.3.3. Craqueo del bio-oil

Diferentes autores han comparado el comportamiento de diferentes catalizadores ácidos en el craqueo del bio-oil. Adjaye y Bakhshi (1994, 1995a) han trabajado en un reactor de lecho fijo en el intervalo 330-410 °C, comprobando el siguiente orden de la actividad: HZSM-5 > H-modernita > HY > sílice - alúmina > silicato.

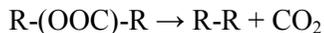
Sobre zeolitas HZSM-5 y HY en el intervalo 290-500 °C se obtienen rendimientos de hidrocarburos en el intervalo 6-26 %, mayoritariamente aromáticos con la zeolita HZSM-5 y parafínicos con la HY (Williams y Horne, 1994; Adjaye y Bakhshi, 1995b). El rendimiento de oxigenados (fenoles, alcoholes, ácidos, cetonas y furanos, como productos mayoritarios) está en el intervalo 6-18 % y el rendimiento de coque es muy elevado, 10-30 %, siendo mayor para la zeolita HY.

En estos trabajos mencionados y en otros en los que se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre la distribución de productos, en el craqueo sobre zeolitas HZSM-5 y HY de bio-oil y de mezclas de compuestos modelo (Samolada y cols., 2000; Srinivas y cols., 2000), se ha comprobado que al aumentar la temperatura las reacciones de desoxigenación más importantes son sucesivamente las de deshidratación, craqueo y en particular por encima de 500 °C, las de descarboxilación y descarbonilación.

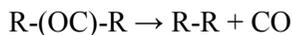
Entre las reacciones de deshidratación:



La descarboxilación consiste en la eliminación de los grupos carboxilos en forma de CO<sub>2</sub>:



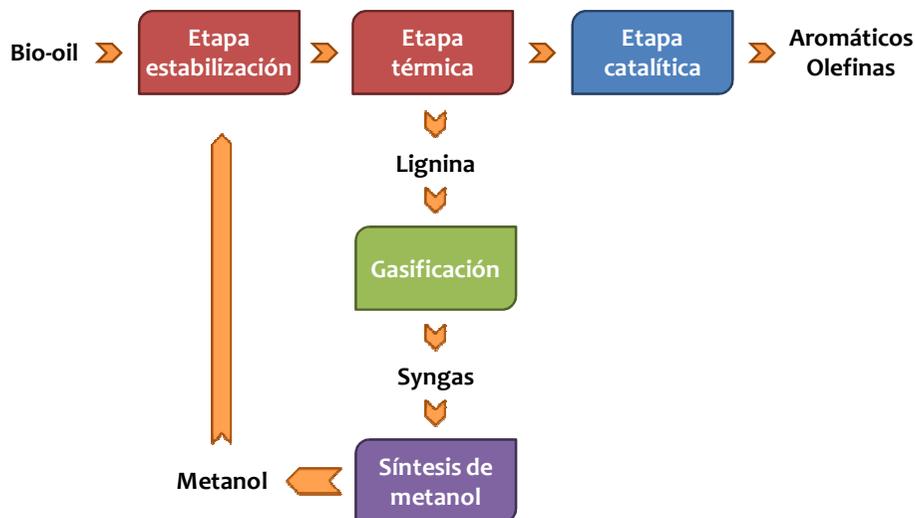
Los compuestos oxigenados con carbonilos experimentan la ruptura del grupo funcional generando monóxido de carbono:



La reactividad de los componentes del bio-oil es diferente y así, los aldehídos son más reactivos para descarbonilación que las cetonas.

Gayubo y cols. (2004c) hacen hincapié en la similitud del esquema cinético de craqueo de la fracción acuosa del bio-oil sobre catalizador de zeolita HZSM-5 en el intervalo 400-500 °C, con los de transformación de metanol y etanol, con formación de olefinas, parafinas y aromáticos, apuntando en el interés de co-alimentar esta fracción del bio-oil junto con el metanol en el proceso MTO. También destacan las dificultades añadidas de: i) una elevada deposición de coque, con un contenido en el catalizador por encima del 9 %, siendo mayoritariamente externo y de origen térmico; y ii) la desactivación irreversible de la zeolita HZSM-5 por desaluminización (> 450 °C), debido al elevado contenido de agua en el medio de reacción, lo que exige una estabilización más eficaz del catalizador.

El esfuerzo para craquear el bio-oil completo, evitando el problema de deposición de coque (derivado de la lignina pirolítica) en el lecho catalítico y la consiguiente rápida desactivación del catalizador, ha llevado a Valle (2009) a proponer un proceso con dos etapas (térmica-catalítica) en línea (Figura 1.14). En la primera etapa (sin catalizador) se deposita la lignina pirolítica (en mayor medida al tratar bio-oil completo), y los volátiles remanentes son transformados catalíticamente en línea en la segunda etapa, consistente en un reactor de lecho fluidizado con catalizador de zeolita HZSM-5. La composición y propiedades ácidas de la zeolita HZSM-5 desempeñan un importante papel en la selectividad de productos, que puede estar orientada a la obtención de monoaromáticos BTX (Valle y cols., 2010a) o de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (Valle y cols., 2010b), moderando en este caso la acidez de la zeolita para atenuar el avance del esquema cinético, en el que las olefinas ligeras son productos primarios.



**Figura 1.14.** Proceso de dos etapas para la valorización por transformación catalítica del bio-oil completo (Valle, 2009).

En el esquema de la Figura 1.14, se considera la posible integración en el proceso de la valorización de la lignina pirolítica, vía gasificación y síntesis de metanol. El metanol es, como se ha indicado anteriormente, un agente estabilizante del bio-oil en su almacenamiento, en un contenido en torno al 10 %. Además, Gayubo y cols. (2004c) han comprobado que la co-alimentación de metanol con el bio-oil contribuye eficazmente a disminuir la deposición de coque sobre el catalizador, lo que se explica por el aumento de la relación H/C en la alimentación. La utilización de un reactor de lecho fluidizado también contribuye a atenuar la desactivación del catalizador, respecto al lecho fijo, al homogeneizarse la actividad del catalizador en el lecho.

Wang y cols. (2004b) han comprobado la existencia de sinergias en el craqueo a 400 °C y 2 MPa, sobre un catalizador de zeolita HZSM-5 en reactor de lecho fijo, de una mezcla constituida por una fracción de bio-oil (separada por destilación molecular, con un contenido de H<sub>2</sub>O del 4.8 %) y etanol, en relación 2:3, obteniendo un elevado rendimiento de gasolina, del 25.9 % (con una concentración de hidrocarburos del 98.3 %, que son mayoritariamente BTX) y un rendimiento de coque del 3.2 %, con CO<sub>2</sub>, CO y propileno como principales productos gaseosos.

### **1.3.4. Craqueo en condiciones de FCC**

Con diferentes limitaciones en la representación de las condiciones de la unidad industrial de FCC, en cuanto a las características del catalizador y de las condiciones de proceso (temperatura, tiempo de contacto), los diferentes estudios han puesto de manifiesto una elevada conversión del bio-oil, así como una importante sinergia entre las etapas de craqueo de los hidrocarburos y oxigenados en la mezcla, y el efecto de la composición de la fracción de oxigenados en la distribución de productos.

#### ***1.3.4.1. Craqueo de oxigenados modelo***

Bertero y Sedrán (2013a) y Bertero y cols. (2013) han comparado la distribución de productos en el craqueo térmico y catalítico de componentes oxigenados individuales representativos de las familias del bio-oil, a 500 °C, en un reactor del lecho fijo (MAT) sobre un catalizador equilibrado de FCC. Destaca la elevada reactividad general de los oxigenados, mayor que la observada para compuestos iguales o similares en el craqueo sobre zeolita HZSM-5 a 400 °C (Gayubo y cols., 2004a,b), con diferencias notables entre la reactividad y distribución de productos para los diferentes oxigenados. Por otro lado, destaca que la importancia del craqueo térmico es pequeña frente al craqueo catalítico, excepto para el 1,2,4-trimetoxibenceno, que además genera el mayor rendimiento de coque, lo que también contribuye a ratificar la importancia del origen térmico de una fracción importante del coque, derivado de la polimerización de estos componentes del bio-oil, tal como han comprobado Valle y cols. (2012) al estudiar el coque depositado en el craqueo de mezclas de bio-oil y metanol.

#### ***1.3.4.2. Co-alimentación de oxigenados y mezclas con VGO***

Se ha estudiado el efecto de co-alimentar oxigenados puros y mezclas de estos junto con VGO (Corma y cols., 2007a; Fogassy y cols., 2010; de Miguel Mercader y cols., 2010a), generalmente en reactor de lecho fijo, que en gran parte de los trabajos se especifica que reúne las condiciones del MAT para la

evaluación de catalizadores de FCC. Al valorar los resultados de la co-alimentación se explican estos por dos causas: i) la transferencia de hidrógeno desde los hidrocarburos hacia los oxigenados (Corma y cols., 2007a; Fogassy y cols., 2010; de Miguel Mercader y cols., 2010a); y ii) la adsorción competitiva de los compuestos alimentados en los centros ácidos del catalizador, que se considera más fuerte para los hidrocarburos constituyentes del VGO (Graça y cols., 2009a,b). La co-alimentación aumenta el rendimiento de los gases secos ( $C_1-C_2$ ), reduciendo el de los hidrocarburos  $C_3-C_4$ . Los rendimientos de las fracciones de gasolina y LCO (aceite de ciclo ligero) no se ven afectados significativamente, aunque aumenta la concentración de aromáticos en la gasolina, que también tiene componentes oxigenados, como alquifenoles. El rendimiento de coque se ve incrementado (hasta un 30 % más que el correspondiente al craqueo del VGO) y es también notable el rendimiento de  $H_2O$ ,  $CO$  y  $CO_2$ . Además, la presencia de HZSM-5 como aditivo del catalizador de FCC aumenta la conversión de los oxigenados (Graça y cols., 2009a,b).

Naik y cols. (2013) han comparado los resultados de distribución de productos en el craqueo de VGO y mezclas de VGO con ácido acético (6 %) y de VGO con guayacol (12.4 %) en un reactor de lecho fijo (MAT), a 530 °C y con una catalizador equilibrado de FCC, en el intervalo de C/O entre 3 y 9. Entre los resultados destacan: i) la completa conversión del ácido acético y que su co-alimentación contribuye al aumento del rendimiento de olefinas, con formación adicional de  $CO$  y  $CO_2$ ; ii) la formación de fenol y el aumento total del rendimiento de aromáticos y de coque con la co-alimentación de guayacol, favorecidos por el aumento de C/O; y iii) la atenuación de formación de coque en condiciones de elevado rendimiento de  $H_2O$ .

### ***1.3.4.3. Craqueo de bio-oil y de su mezcla con VGO***

Al-Sawabi y cols. (2012) hacen una revisión de los resultados de craqueo de oxigenados y de bio-oil tratado, solos y co-alimentados con VGO, haciendo hincapié en que muchos resultados contradictorios se explican por las diferentes condiciones de operación, catalizadores y alimentaciones (como antes se ha comentado), pero también porque se hace la comparación de las distribuciones de

productos para diferentes conversiones. Estos autores resumen los resultados: i) con la co-alimentación es menor la conversión que la correspondiente a los hidrocarburos y alimentación habitual del FCC; ii) el rendimiento de gases secos es mayor; iii) la sinergia tiene como consecuencia el menor rendimiento de olefinas, y el aumento de los rendimientos de aromáticos y parafinas, formados por reacciones de transferencia de hidrógeno desde los hidrocarburos; iv) la desactivación del catalizador por coque es atenuada (si bien el rendimiento de este es mayor), por la diferente naturaleza del coque; v) la sinergia en las etapas de formación de coque es notable, y el contenido de coque no guarda una relación directa con el contenido total de oxigenados en la alimentación; vi) los productos de la fracción gasolina contienen oxigenados, como fenoles y alquilfenoles; y vii) el oxígeno en la alimentación se convierte en H<sub>2</sub>O.

Bertero y Sedrán (2013b) han comparado en reactor de lecho fijo (MAT), con un catalizador equilibrado de FCC y a 500 °C, la distribución de productos del craqueo del bio-oil sin tratar, del tratado (envejecido por tratamiento térmico) y de una mezcla (bio-oil sintético) de ocho oxigenados representativos del bio-oil. Los resultados ponen de manifiesto: i) el mayor rendimiento de hidrocarburos (53.5 %) del bio-oil acondicionado; ii) el elevado rendimiento de coque con las tres alimentaciones (9-14 %); iii) el menor rendimiento de hidrocarburos y coque al tratar el bio-oil sintético, cuya distribución de productos difiere notablemente de la del bio-oil real (lo que ratifica la importancia de la sinergia del craqueo de los oxigenados; y iv) el efecto positivo del tratamiento del bio-oil, con el que aumenta el 25 % el rendimiento de hidrocarburos y disminuye el rendimiento de oxigenados y de coque, el 55 % y el 20 %, respectivamente.

Los resultados de Thegarid y cols. (2014) resultan complementarios, porque encuentran que los resultados de craqueo co-alimentando con VGO el bio-oil estabilizado mediante hidroprocesado, son muy similares a los obtenidos co-alimentando el bio-oil sin tratar obtenido mediante pirolisis catalítica, lo que tiene menor coste. Incluso, los autores apuntan sobre las perspectivas de mejora de los catalizadores de zeolita HZSM-5 en las propiedades del bio-oil, adecuándolas a las precisas para la alimentación directa al FCC.

Al craquear una mezcla de bio-oil sin tratar (15 %) con VGO (85 %), en reactor de lecho fluidizado (adecuado para la evaluación de catalizadores de FCC), con un catalizador de FCC, a 538 °C, Agblevor y cols. (2012) no observan diferencias negativas notables respecto al craqueo del gasóleo. Si destacan el mayor contenido de aromáticos de la fracción gasolina, con presencia de aromáticos oxigenados, aunque el contenido de oxígeno en esta fracción es menor del 1 %.

Por otro lado, si bien la alimentación habitual del FCC es el VGO, no es la única estudiada para la co-alimentación de bio-oil. De Miguel Mercader y cols. (2010a) comparan el craqueo de una mezcla de la fracción acuosa del bio-oil hidroprocesado (de Miguel Mercader y cols., 2010b) al 20 % con un residuo, a 520 °C, con un catalizador equilibrado de FCC y en una unidad MAT con reactor de lecho fluidizado. Los resultados son similares a los del craqueo del residuo, en cuanto a la conversión (60 %), y rendimientos de gasolina (44-46 %) y LCO (23-25 %). También se determina la necesidad de tratamiento del bio-oil para obtener estos resultados, evitando el elevado contenido de coque y de gases secos del craqueo del bio-oil sin hidroprocesar.

# **CAPÍTULO II**

---

## **EXPERIMENTAL**

# CHAPTER II

## EXPERIMENTAL

### ABSTRACT

---

This Chapter describes the following points: i) the characterization of the different feeds (vacuum gas oil and bio-oils); ii) the methodology for the preparation of the different catalysts synthesized; iii) the characterization techniques used; and iv) the reaction equipment and product analysis involved in the catalytic cracking of the different feeds.

The VGO and the two bio-oil types have been characterized by different techniques: simulated distillation, elemental analysis, Karl-Fisher, FTIR, TG-DTG, NMR and GC/MS.

The commercial catalyst supplied by Repsol S.A. is balanced (stable reaction-regeneration cycles). The other catalysts have been prepared according to the following steps: the synthesis of the active phase; manufacturing of the catalyst by agglomerating the active phase (20 wt%) with bentonite (2 wt%) as binder, and alumina (78 wt%) as inert charge; and to ensure balance of the two prepared catalysts they have been subjected to a steaming treatment in a fluidized bed. Catalysts have been prepared based on HZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ ) and HBeta ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ ) zeolites.

Different characterization techniques have been used in order to determine: i) physical properties (surface area, pore volume distribution and pore diameter), ii) structural properties (XRD), and iii) acid properties of the catalysts (total acidity, acid strength distribution and type of acid sites). Moreover, a detailed coke characterization has been performed ( $\text{N}_2$  adsorption-desorption, FTIR, TPO, NMR, Raman and XPS).

The catalytic cracking was carried out in a riser simulator reactor (de Lasa, 1992), which is able to operate under similar conditions to the industrial FCC process. The product stream has been analyzed on-line by gas chromatography (*Agilent Technologies 7890 A*, with FID and PFPD detectors; and *Micro GC, Varian CP-4900* to quantify  $\text{H}_2$ , CO and  $\text{CO}_2$ ).

---

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. ALIMENTACIONES

Las alimentaciones estudiadas en esta tesis han sido: gasóleo de vacío (VGO proveniente de la destilación de vacío de refinería), 2-metoxi-4-metilfenol (compuesto modelo del bio-oil), n-hexadecano (compuesto modelo del VGO), y dos tipos de bio-oil, obtenidos mediante pirólisis rápida de serrín, de pino (*pinus insignis*) y de álamo negro (o chopo, de la familia de las salicáceas).

#### 2.1.1. Gasóleo de vacío

El gasóleo de vacío ha sido suministrado por *Repsol S.A.* procedente de la torre de destilación a vacío de refinería. Se ha caracterizado mediante las siguientes técnicas: destilación simulada, identificación de componentes (facilitada por *Repsol*) y espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (*FTIR*), para determinar la distribución de puntos de ebullición de los componentes, composición química y naturaleza de los enlaces moleculares, respectivamente.

##### 2.1.1.1. Destilación simulada

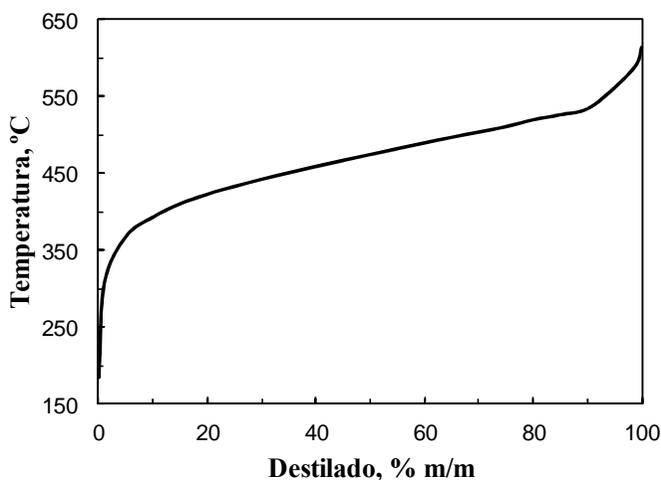
La técnica de destilación simulada se realiza mediante inyección de una muestra en un cromatógrafo de gases, previamente calibrado con patrones de punto de ebullición conocido, determinándose los puntos de ebullición correspondientes a diferentes fracciones (en porcentaje en masa) de la muestra.

Se ha utilizado un cromatógrafo de gases *Agilent 6890 Series GC System*, dotado de una columna *Simdis D2887 Fast/Ext.* (10 m x 0.53 mm x 0.88  $\mu\text{m}$ ), y detector FID (*Flame Induction Detector*), en las condiciones indicadas en la Tabla 2.1. A partir del cromatograma obtenido y mediante programación en *Matlab* se han obtenido los valores de la curva de destilación simulada del VGO (Figura 2.1), en la que se representa la temperatura de ebullición frente al porcentaje en masa de destilado. Como se puede observar, el VGO tiene un punto de ebullición inicial a 184 °C, un punto medio a 474 °C y un punto final a 614 °C.

El contenido de nafta (35-216 °C) es menor del 1 % y corresponde en su mayoría al gasóleo pesado (> 350 °C).

**Tabla 2.1.** Condiciones de operación en el estudio cromatográfico de destilación simulada del VGO.

<b>Split Ratio</b>	2.5
<b>Temperatura Inyector</b>	350 °C
<b>Temperatura detector</b>	320 °C
<b>Gas portador</b>	H <sub>2</sub>
<b>T<sup>a</sup> horno inicial</b>	40 °C, 5 min
<b>Rampa 1<sup>era</sup> temperatura</b>	10 °C/min, 125 °C
<b>Rampa 2<sup>a</sup> temperatura</b>	5 °C/min, 155 °C
<b>Rampa 3<sup>a</sup> temperatura</b>	10 °C/min, 300 °C
<b>T<sup>a</sup> horno final</b>	300 °C, 30 min



**Figura 2.1.** Curva de destilación simulada del VGO.

### 2.1.1.2. Composición

La composición del VGO (Tabla 2.2) y su análisis elemental (Tabla 2.3) han sido determinados (ASTM-D-2786-91) por *Repsol S.A.*

**Tabla 2.2.** Composición del VGO.

Fórmula	Tipo de compuesto	% masa
<b>SATURADOS</b>		
$C_{(n)}H_{(2n+2)}$	<b>Parafinas</b>	<b>10.84</b>
$C_{(n)}H_{(2n)}$	Monocicloparafinas	17.69
$C_{(n)}H_{(2n-2)}$	Dicicloparafinas	9.7
$C_{(n)}H_{(2n-4)}$	Tricicloparafinas	7.98
$C_{(n)}H_{(2n-6)}$	Tetracicloparafinas	1.01
$C_{(n)}H_{(2n-8)}$	Pentacicloparafinas	0
$C_{(n)}H_{(2n-10)}$	Hexacicloparafinas	0
$C_{(n)}H_{(2n-12)}$	Heptacicloparafinas	0
	<b>Naftenos</b>	<b>36.38</b>
	<b>Total saturados</b>	<b>47.22</b>
<b>AROMÁTICOS</b>		
$C_{(n)}H_{(2n-6)}$	Alquibencenos	8.26
$C_{(n)}H_{(2n-8)}$	Benzocicloparafinas	4.49
$C_{(n)}H_{(2n-10)}$	Benzodicycloparafinas	3.31
	<b>Monoaromáticos</b>	<b>16.06</b>

Tabla 2.2. (Continuación).

Fórmula	Tipo de compuesto	% masa
$C_{(n)}H_{(2n-12)}$	Naftalenos	3.35
$C_{(n)}H_{(2n-14)}$	Acenaftalenos y bifenilos	3.17
$C_{(n)}H_{(2n-16)}$	Acenaftilenos y fluorenos	4.01
<b>Diaromáticos</b>		<b>10.53</b>
$C_{(n)}H_{(2n-18)}$	Fenantrenos	3.41
$C_{(n)}H_{(2n-22)}$	Pirenos	5.64
<b>Triaromáticos</b>		<b>9.05</b>
$C_{(n)}H_{(2n-24)}$	Crisenos	3.32
$C_{(n)}H_{(2n-28)}$	Benzopirenos	4.11
<b>Tetraaromáticos</b>		<b>7.43</b>
<b>Total aromáticos</b>		<b>43.07</b>
<b>COMPUESTOS DE S</b>		
$C_{(n)}H_{(2n-4)}S$	Tiofenos	0.29
$C_{(n)}H_{(2n-10)}S$	Benzotiofenos	3.49
$C_{(n)}H_{(2n-16)}S$	Dibenzotiofenos	2.92
$C_{(n)}H_{(2n-22)}S$	Naftobenzotiofenos	3.01
<b>Total compuestos de S</b>		<b>9.71</b>

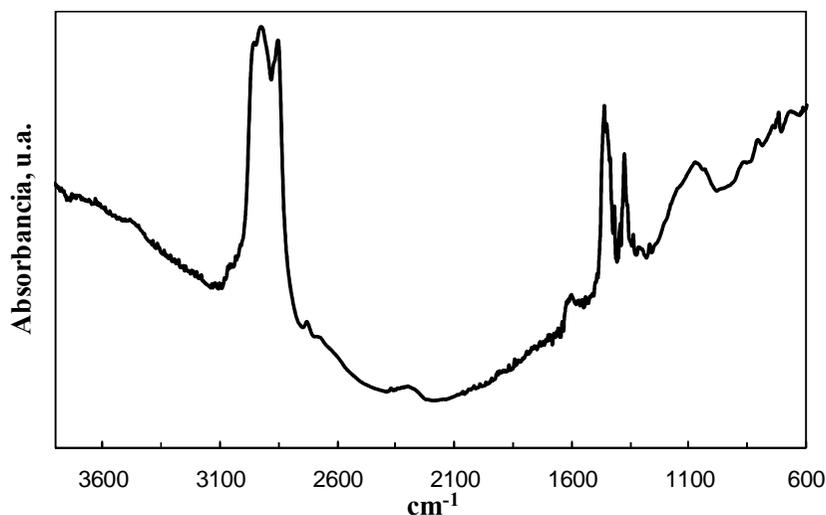
El contenido del VGO es por tanto mayoritariamente aromático (52.78 % en masa), con un 47.22 % de compuestos saturados.

**Tabla 2.3.** Análisis elemental del VGO.

<b>Número de Carbonos</b>	27
<b>Peso Molecular</b>	370.30
<b>% C</b>	85.40
<b>% H</b>	11.77
<b>% S</b>	2.47

### 2.1.1.3. Análisis por FTIR

El espectro *FTIR* del VGO (Figura 2.2) se ha obtenido en un espectrofotómetro *FTIR Nicolet 6700*, usando una celda de transmisión, con 60 *scans* y una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . El procedimiento consiste en la preparación de una pastilla impregnada de la alimentación sobre un soporte de KBr (aproximadamente 300 mg, Merck > 99%), aplicando una fuerza equivalente a  $10\text{ t cm}^{-2}$  durante 10 min. La pastilla es introducida en la celda, recogiendo espectros hasta obtener una señal constante.

**Figura 2.2.** Espectro FTIR del VGO.

El espectro pone de manifiesto la estructura aromática, con vibraciones características de los enlaces C-H de anillos aromáticos entre 2850-3068  $\text{cm}^{-1}$  y vibraciones de los enlaces C-C de estos anillos, a 1587, 1510 y 1464  $\text{cm}^{-1}$ .

Se visualiza la presencia de compuestos de azufre, con la banda entre 1166-1020  $\text{cm}^{-1}$  característica de C-S y las bandas entre el 1390-1300  $\text{cm}^{-1}$  y 1160-1120  $\text{cm}^{-1}$ , propias de sulfonas.

### 2.1.2. Bio-oil

Los dos tipos de bio-oil han sido proporcionados por el centro tecnológico *Ikerlan/IK-4* y corresponden a serrín de pino (*pinus insignis*) y de álamo. Estos dos tipos de biomasa son representativos respectivamente de los pinos se la CAPV y en general del norte de España, y de los bosques característicos de las orillas de ríos y zona húmedas que facilitan un crecimiento rápido del álamo, destinado a la explotación por la industria maderera.

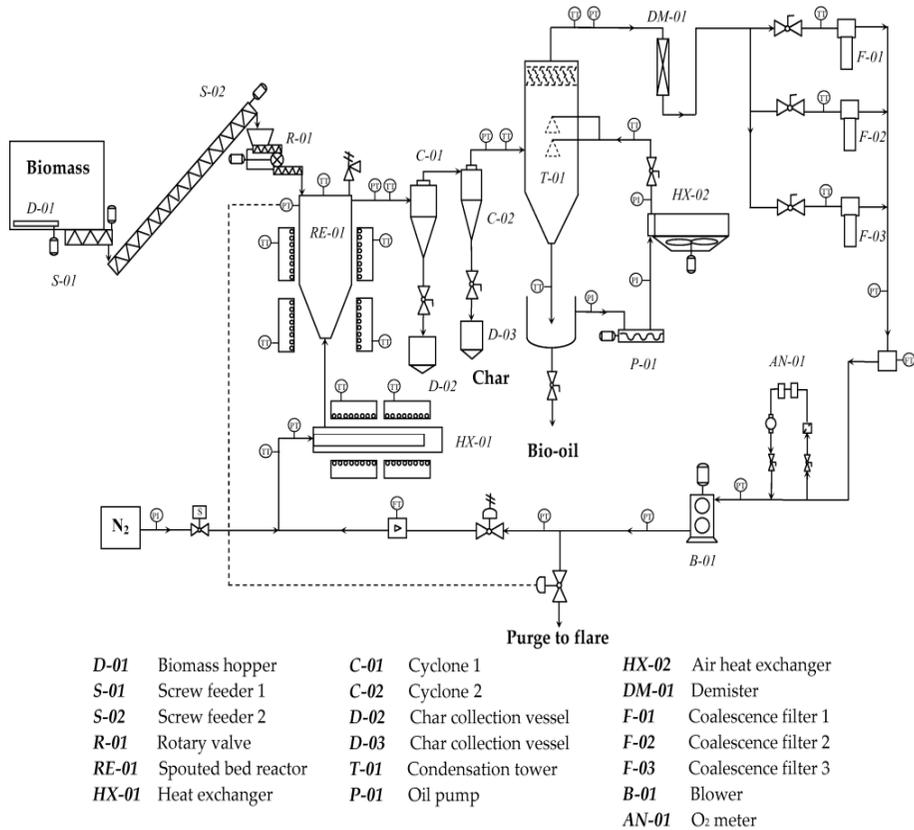
#### 2.1.2.1. Obtención

La planta de *Ikerlan/IK-4* para la obtención del bio-oil por pirolisis rápida de biomasa (Figura 2.3) fue diseñada para operar en continuo con una capacidad de 25  $\text{kg h}^{-1}$  de biomasa (Fernández-Akarregui y cols., 2013). El reactor de *spouted bed* cónico es el componente fundamental y fue diseñado en base a estudios fluidodinámicos en frío (Olazar y cols., 1992), y a la experiencia con plantas piloto a escala de laboratorio, primero en régimen discontinuo (Aguado, 1999) y luego en continuo (Amutio, 2012) en el estudio de la pirolisis de diferentes residuos de madera y agroforestales.

La planta consta de las siguientes secciones:

- Alimentación de biomasa.
- Reactor de *spouted bed* cónico.
- Precafección de los gases ( $\text{N}_2$ ).
- Condensación del bio-oil.
- Recogida del bio-oil.

- Limpieza la corriente de gases (2 ciclones).
- Antorcha para quemar el gas de purga.

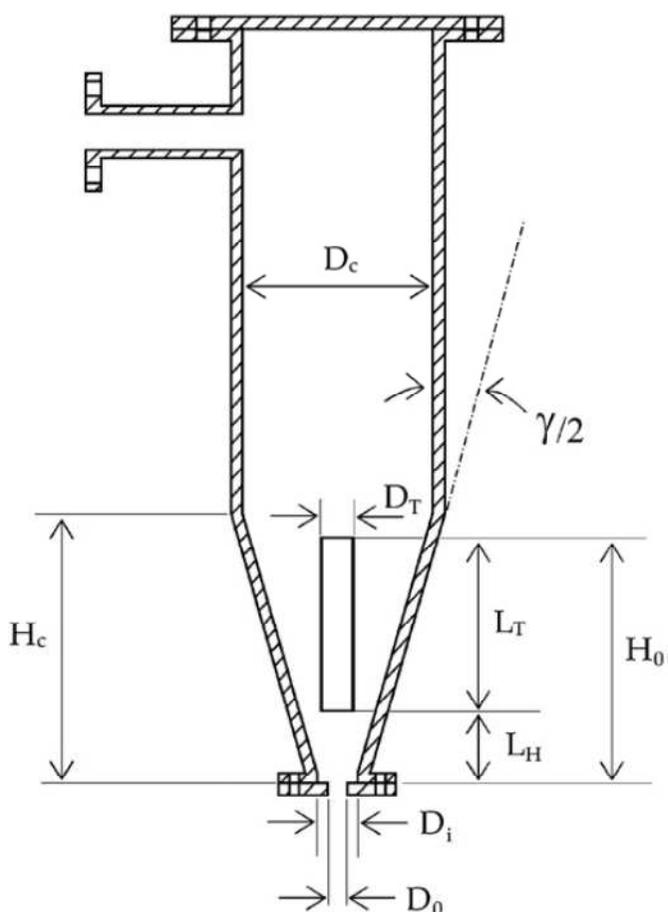


**Figura 2.3.** Planta piloto de pirólisis rápida de biomasa (Fernandez-Akarregui y cols., 2013).

El componente clave es el reactor de *spouted bed* cónico, que presenta ventajas respecto al reactor fluidizado para el tratamiento de las partículas heterogéneas y de textura irregular, como los residuos de biomasa. Los factores geométricos del reactor (Figura 2.4) y del tubo central se han establecido buscando la estabilidad del lecho en un amplio intervalo de condiciones de operación (Makibar y cols., 2011, 2012). Los factores geométricos del reactor

son los siguientes: diámetro superior ( $D_c$ ), 242 mm; diámetro de la base ( $D_i$ ), 52 mm; diámetro de entrada del  $N_2$  ( $D_0$ ), 25 mm; ángulo del cono ( $\gamma$ ),  $32^\circ$ ; altura del cono ( $H_c$ ), 330 mm, y; altura total, 1030 mm. El conducto de entrada tiene una junta con bridas para adaptarse a una malla que soporta el lecho y fija el tubo de entrada de  $N_2$ .

El tubo central que estabiliza el régimen fluidodinámico tiene como factores (Figura 2.4): diámetro interno del tubo de corriente de aire ( $D_T$ ), 36 mm; altura de arrastre ( $L_H$ ), 80 mm, y; altura del tubo ( $L_T$ ), 280 mm (aproximadamente igual a la altura del lecho estancado).



**Figura 2.4.** Factores geométricos del reactor de *spouted bed* cónico de la planta de pirolisis de biomasa.

El material del reactor y tubo central es acero inoxidable 316L adecuado para temperaturas de hasta 800 °C. El bio-oil de serrín de pino se ha obtenido en el intervalo 450-470 °C, mientras el de serrín de álamo negro se ha obtenido a 440-450 °C. La presión interna del reactor ha estado cerca de la atmosférica. Para facilitar el movimiento de la biomasa y la isothermicidad, se utiliza un lecho de 6 kg de sílice comercial A-GR207 (*Sibelco Minerals*), cuya densidad es de 2600 kg/m<sup>3</sup>, esfericidad de 0.86 y diámetro medio de *Sauter* de 1.05 mm, con un tamaño de partícula en el intervalo 0.1-2.3 mm.

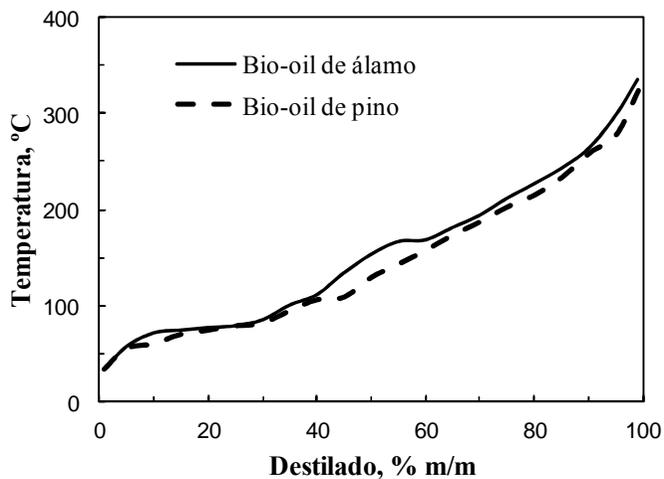
### **2.1.2.2. Caracterización**

La caracterización del bio-oil se ha realizado mediante: destilación simulada, análisis elemental, método Karl Fisher, espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (*FTIR*), termogravimetría, espectrometría de radiación magnética nuclear (*RMN*), e identificación por cromatografía de gases con espectrometría de masas (*GC-MS*).

#### *Destilación simulada*

La destilación simulada del bio-oil se rige por los mismos fundamentos y condiciones explicados para el VGO (Tabla 2.1). Los resultados de la Figura 2.5 y Tabla 2.4 muestran la relación entre la temperatura de ebullición y el porcentaje en masa del destilado correspondiente, para los dos tipos de bio-oil.

Los dos tipos de bio-oil poseen un similar punto de ebullición inicial (33 y 35 °C), para luego estar siempre por debajo de la temperatura del VGO, más de 350 °C (Figura 2.1), siendo ligeramente más volátil el bio-oil de serrín de pino.



**Figura 2.5.** Curva de destilación simulada de los dos tipos de bio-oil.

**Tabla 2.4.** Destilación simulada de los dos tipos de bio-oil. Temperatura en °C.

	Bio-oil de pino	Bio-oil de álamo
<b>Punto inicial</b>	33	35
<b>10 % en masa</b>	60	72
<b>30 %</b>	81	86
<b>50 %</b>	129	154
<b>70 %</b>	187	194
<b>90 %</b>	258	263
<b>Punto final</b>	323	335

### *Análisis elemental*

El análisis elemental del bio-oil se ha realizado determinando C, H, N y S, y por diferencia el O. Para la determinación del CHN se ha empleado un *LECO*

*TruSpec CHN Macro*. La técnica de análisis se basa en un ciclo de tres etapas: purga, combustión y análisis. Tras la purga, la combustión completa de la muestra se realiza en un horno a 950 °C en atmósfera de O<sub>2</sub>. Los productos gaseosos de combustión pasan a través de un horno secundario a 850 °C, para asegurar una completa oxidación y para la eliminación de partículas. Los gases de combustión se recogen en un reservorio de donde se purgan hacia los detectores de infrarrojo de alta selectividad (*IR*). El C se mide como CO<sub>2</sub>. El contenido de H se mide en el detector de H<sub>2</sub>O. Una alícuota de los gases generados es barrida por un flujo de He y se contacta con Cu calentado para transformar los NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub>, cuyo contenido es medido con una celda de conductividad térmica (*TCD*).

El análisis del contenido de S se realiza en un módulo adicional (*TruSpec S*), cuyo funcionamiento es similar, pero utiliza un detector de infrarrojos de alta selectividad para analizar el SO<sub>2</sub>.

Los resultados (Tabla 2.5) ponen de manifiesto un mayor contenido de H y O del bio-oil de álamo, mientras que el pino tiene una mayor contenido de C.

**Tabla 2.5.** Análisis elemental de los dos tipos de bio-oil.

Contenido, %	Bio-oil de pino	Bio-oil de álamo
<b>Carbono (C)</b>	38.0	29.4
<b>Azufre (S)</b>	0.4	0.4
<b>Hidrógeno (H)</b>	6.1	8.5
<b>Oxígeno (O)</b>	55.5	61.7

#### *Contenido de agua*

El análisis se ha realizado con el método de *Karl-Fisher*, en un equipo 830 *KF Titrino plus* de *Metrohm* con unidad intercambiable 806, para aplicar diferentes dosificadores o tituladores, y la unidad 803 *Ti Stand* con agitación

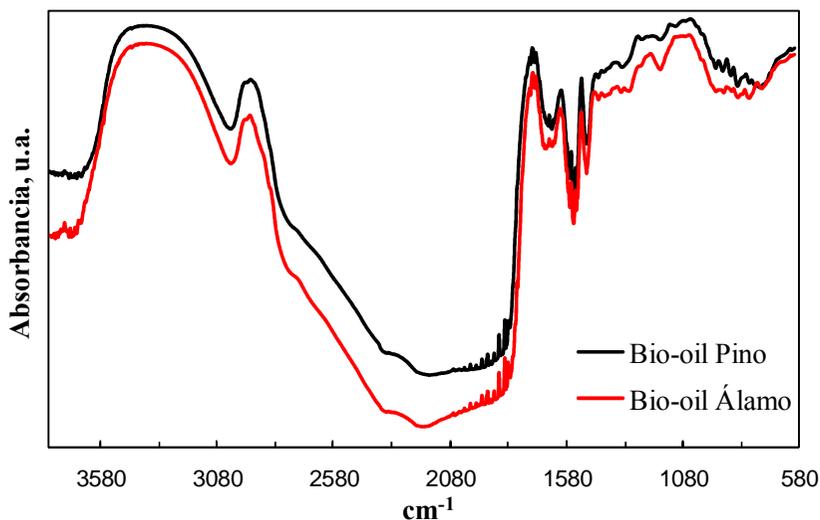
magnética y bomba integradas. El notable mayor contenido de H<sub>2</sub>O del bio-oil de álamo (Tabla 2.6) es acorde con el mayor contenido de H y O de la biomasa correspondiente.

**Tabla 2.6.** Contenido de H<sub>2</sub>O de los dos tipos de bio-oil.

	Bio-oil de pino	Bio-oil de álamo
<b>Agua, % masa</b>	34.83	46.47

### *Análisis FTIR*

El procedimiento experimental ha sido similar al explicado en el Apartado 2.1.1.3. En la Figura 2.6 se observan las bandas características del bio-oil.



**Figura 2.6.** Espectro *FTIR* de los dos tipos de bio-oil.

La estructura del bio-oil es predominantemente alifática (vibraciones de estiramiento C-H alifático en 2921 cm<sup>-1</sup>, de doblaje C-H de grupos metil y metileno en 1512 y 1362 cm<sup>-1</sup>). Además, se observa la falta de bandas de

absorción de vibraciones de estiramiento de C-H aromáticos en la región 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$ , además de la ausencia de vibraciones de doblaje dentro del plano Ar-H entre 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  y de vibraciones de doblaje fuera del plano Ar-H en la región 900-650  $\text{cm}^{-1}$ .

Se confirma la presencia de alcoholes (vibraciones de estiramiento O-H en 3400  $\text{cm}^{-1}$ , de doblaje fuera del plano en 620  $\text{cm}^{-1}$  y de estiramiento C-O en 1051  $\text{cm}^{-1}$ ); y de grupos funcionales de cetonas (vibraciones de estiramiento C=O en 1724  $\text{cm}^{-1}$  y C-(C=O)-C en 1218  $\text{cm}^{-1}$ ). También se visualiza la presencia de compuestos olefínicos (vibraciones de estiramiento C=C en 1593  $\text{cm}^{-1}$ ).

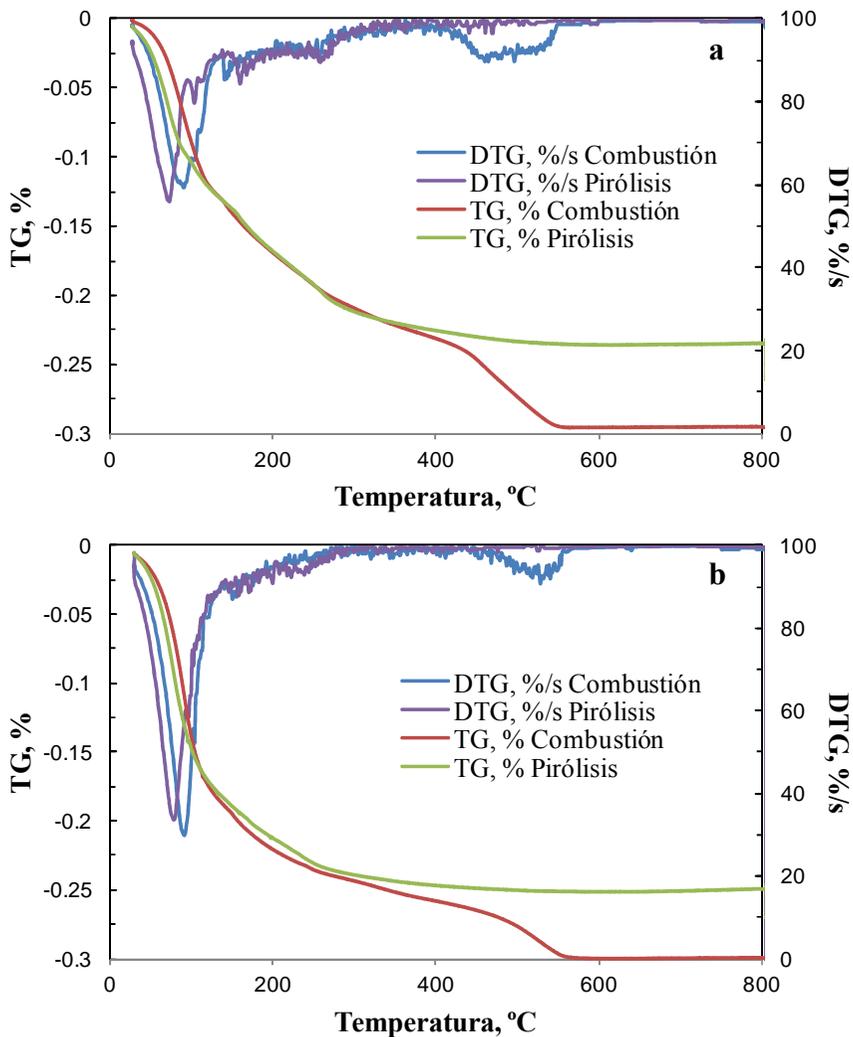
Por lo tanto, el bio-oil está constituido por componentes alifáticos, mayoritariamente con los grupos funcionales de alcohol, cetona y ácido carboxílico.

#### *Análisis termogravimétrico*

Se ha estudiado la pirólisis (flujo de  $\text{N}_2$ ) y combustión (flujo de aire), utilizando un equipo *TGA Q5000-IR TA Instruments thermobalance*, con un flujo de gas de 32  $\text{N cm}^3/\text{min}$  y secuencia de calentamiento de 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ . En la Figura 2.7 se muestran las curvas TG y DTG correspondientes al bio-oil de pino (gráfica a) y de álamo (gráfica b).

Los perfiles de pirólisis de la Figura 2.7 son característicos del bio-oil (Vitolo y cols., 1994, 1999, 2001), con dos etapas iniciales de desvolatilización, a 100  $^\circ\text{C}$  (eliminación del agua y de los componentes orgánicos muy ligeros) y en el intervalo 100-250  $^\circ\text{C}$  (evaporación de los componentes orgánicos ligeros). Por encima de esta temperatura transcurre el craqueo del residuo pesado, de forma que a 800  $^\circ\text{C}$  se ha volatilizado el 78 % del bio-oil de pino, y el 83 % del de álamo.

El perfil de combustión con aire es similar al de pirólisis hasta 250  $^\circ\text{C}$  (volatilización del agua y componentes orgánicos ligeros) y la combustión del residuo tiene lugar en el intervalo 450-550  $^\circ\text{C}$ . La combustión es prácticamente completa a 800  $^\circ\text{C}$ , del 98 y 99 % para el bio-oil de pino y de álamo, respectivamente.

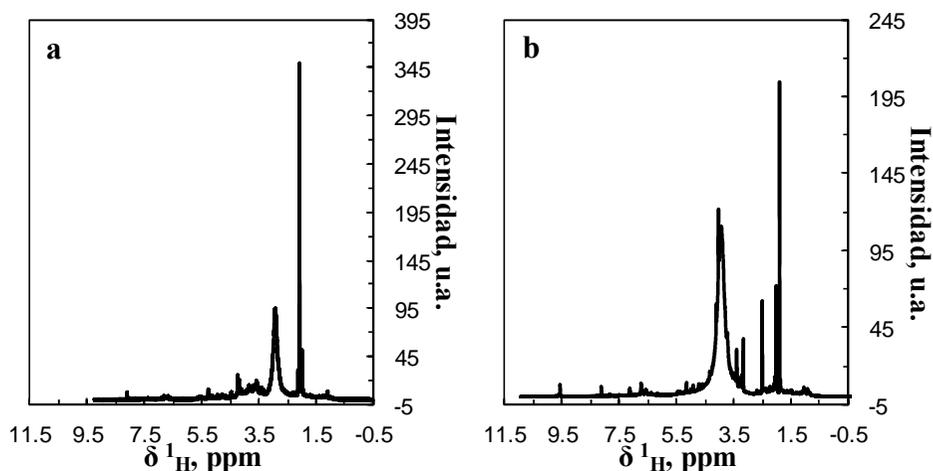


**Figura 2.7.** Perfiles TG y DTG de la pirólisis y combustión del bio-oil de serrín de pino (a) y del de serrín de álamo (b).

### *Análisis RMN*

Los análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro *Bruker AV500*, equipado con una sonda *BBI* de 5 mm y gradientes en el eje Z, operando a 500 MHz para  $^1\text{H}$  y 125.77 MHz para  $^{13}\text{C}$ . La adquisición y procesado de datos se llevaron a cabo con el *software TOPSPIN 1.3 (Bruker)* y las secuencias de pulsos

fueron las estándar de *Bruker*. En las Figuras 2.8 y 2.9 se muestran los espectros de *RMN* de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 2.8.** Espectros  $^1\text{H}$  *RMN* de bio-oil de pino (a) y de álamo (b).

Los espectros de  $^1\text{H}$  *RMN* son similares a los obtenidos por Ingram y cols. (2008), con un notable solapamiento de las resonancias de los diferentes tipos de protón debido al pequeño intervalo de desplazamientos químicos. Por consiguiente, la información de los espectros de  $^{13}\text{C}$  *RMN* es más relevante, debido a las amplias regiones de desplazamiento químico. Las áreas integradas en intervalos específicos de desplazamiento químico se resumen en las Tablas 2.7 y 2.8.

Los resultados ponen de manifiesto la importancia de los protones característicos de los grupos metoxi ( $-\text{CH}_2\text{O}-$ ) y  $=\text{CHO}-$  de carbohidratos, y de los carbonos en los grupos carbonilo de cetonas y aldehídos, en los aromáticos y en los grupos metoxi e hidroxilo.

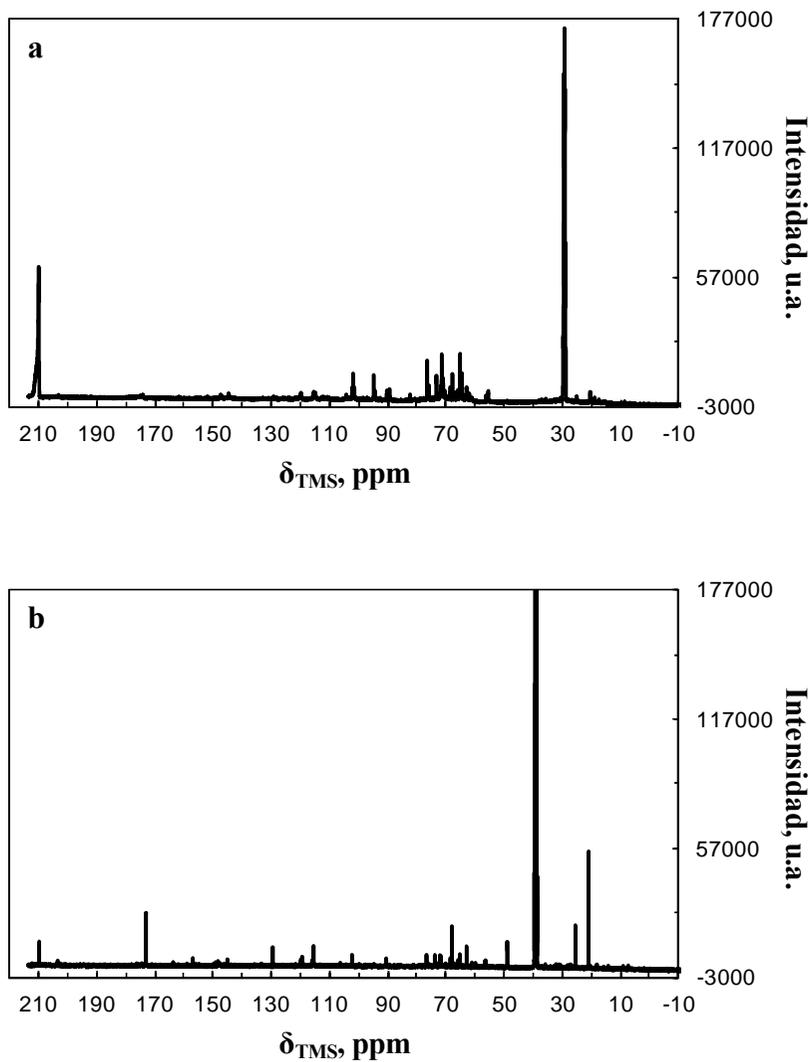


Figura 2.9. Espectros  $^{13}\text{C}$  RMN de bio-oil de pino (a) y de álamo (b).

**Tabla 2.7.** Integración de los espectros  $^1\text{H}$  RMN de los dos tipos de bio-oil, para diferentes intervalos de desplazamiento químico.

Desplazamiento químico, ppm	Asignaciones de protón	Bio-oil de pino	Bio-oil de álamo
10.1-9.5	Aldehídos	0.12	0.41
8.5-6.0	(hetero) aromáticos	2.86	4.74
6.0-4.4	=CHO-, OH fenólicos	11.19	8.59
4.4-3.0	Metoxi, carbohidratos	62.93	68.30
3.0-1.5	Alifáticos a heteroátomos, o insaturaciones	15.2	14.44
1.5-0.5	Alcanos	7.82	3.13

**Tabla 2.8.** Integración de los espectros  $^{13}\text{C}$  RMN de los dos tipos de bio-oil, para diferentes intervalos de desplazamiento químico.

Desplazamiento químico, ppm	Asignaciones de carbono	Bio-oil de pino	Bio-oil de álamo
215-180	Cetonas + Aldehídos	20.24	20.56
215-163	<b>Total Carbonilo</b>	<b>27.76</b>	<b>30.58</b>
163-125	Aromáticos general	14.04	21.47
125-112	Aromáticos (guayacol)	10.21	7.34
112-100	Aromáticos (siringol)	8.67	6.40
163-110	<b>Total Aromáticos</b>	<b>32.92</b>	<b>35.21</b>

**Tabla 2.8.** (Continuación).

<b>Desplazamiento químico, ppm</b>	<b>Asignaciones de carbono</b>	<b>Bio-oil de pino</b>	<b>Bio-oil de álamo</b>
<i>100-84</i>	<i>Carbohidratos</i>	<i>7.72</i>	<i>7.83</i>
<i>84-54</i>	<i>Grupos Metoxi/Hidroxi</i>	<i>20.1</i>	<i>14.41</i>
54-36	Alifáticos largos/ramificados	0.51	3.20
36-1	Alifáticos cortos	10.99	8.76
<i>54-1</i>	<i>Total carbonos alquílicos</i>	<i>11.5</i>	<i>11.97</i>

*Cromatografía de gases - espectrometría de masas*

El equipo utilizado ha sido un *GC-MS QP2010* de *Shimadzu*, con la columna *HP-PONA* de 50 m x 0.200 mm x 0.50  $\mu\text{m}$ , en las condiciones indicadas en la Tabla 2.9.

Los componentes del bio-oil han sido agrupados según el grupo funcional (Tabla 2.10). La diferencia más apreciable entre los dos tipos de bio-oil es el contenido de alcoholes, que es más del doble para el bio-oil de álamo. El contenido de ácidos y esterés es muy similar, en torno el 21 % en masa, observándose que el bio-oil de álamo posee un mayor contenido de ácido acético. Igualmente, los dos tipos de bio-oil tienen un similar contenido de aldehídos, en torno el 20-21 %, pero el bio-oil de pino tiene el doble de hidrox-acetaldehído que el de álamo.

**Tabla 2.9.** Condiciones de análisis *GC-MS* del bio-oil.

<b>Split Ratio</b>	100
<b>Temperatura Inyector</b>	325 °C
<b>Temperatura de la fuente de iones</b>	200 °C
<b>Temperatura de la interfaz</b>	300 °C
<b>Gas portador</b>	He
<b>T<sup>a</sup> horno inicial</b>	40 °C, 2 min
<b>Rampa 1<sup>era</sup> temperatura</b>	6 °C/min, 150 °C
<b>Rampa 2<sup>a</sup> temperatura</b>	15 °C/min, 280 °C
<b>T<sup>a</sup> horno final</b>	280 °C, 11 min

**Tabla 2.10.** Composición (% en masa) de los dos tipos de bio-oil.

	Bio-oil de pino	Bio-oil de álamo
<i>Componente</i>		
<b>Ácido acético</b>	9.84	15.48
<b>Otros ácidos y ésteres</b>	10.28	6.18
<b>Hidroxi-acetaldehído</b>	16.20	7.80
<b>Otros Aldehídos</b>	5.28	11.61
<b>1-Hidroxi-2-Propanona</b>	6.75	6.53
<b>Cetonas</b>	8.20	9.79
<b>Fenoles</b>	6.51	5.14
<b>Alcoholes</b>	3.93	9.76
<b>Éteres</b>	1.94	2.80
<b>Levoglucosano</b>	22.82	21.64
<b>Otros</b>	5.94	2.49
<b>Sin identificar</b>	2.31	0.78

## 2.2. CATALIZADORES

Se han utilizado tres catalizadores, conformados con zeolitas de diferente severidad de la selectividad de forma y con diferente acidez. Uno es un catalizador comercial equilibrado de craqueo preparado en base a zeolita HY (denominado CY) y los otros dos preparados con zeolitas HBeta y HZSM-5, a los que se han denominado CB y CZ, respectivamente.

### 2.2.1. Origen y preparación

El CY es un catalizador comercial (*Octidyne 1160 BR* de *Engelhard*), suministrado por *Repsol S.A.*, que se encuentra equilibrado (estable para ciclos de reacción-regeneración), debido a que ha sido muestreado directamente de unidades de FCC de refinería. Los otros dos catalizadores han sido preparados en el laboratorio a partir de zeolitas suministradas en forma amoniacal por *Zeolyst International*, que han sido activadas, aglomeradas y equilibradas. La zeolita beta comercial (*CP814E*) tiene una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  y la zeolita ZSM-5 una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ . La activación para que adquieran su forma protónica se ha realizado por calcinación a 550 °C (adquirida con una secuencia de 5 °C/min), en corriente de  $\text{N}_2$  durante 4 h.

Las zeolitas antes de ser utilizadas en el reactor son convenientemente aglomeradas. De esta forma se obtiene el tamaño de partícula adecuado para su utilización bien en lecho fijo o fluidizado. Además, se le proporciona a la partícula la necesaria resistencia mecánica, lo que es importante para minimizar la pérdida de material por atrición, cuando se utiliza en reactor fluidizado.

En el craqueo, un objetivo fundamental de la aglomeración en los catalizadores comerciales (como es el caso del CY) es dotar a la partícula de catalizador de una estructura porosa jerarquizada, aglomerando las partículas de zeolita HY microporosas con  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que constituye una matriz de meso- y macroporos y con una acidez moderada en la que quedan embebidos los cristales de zeolita HY. De esta forma se consigue que la matriz favorezca la difusión de las moléculas de mayor tamaño en la alimentación, que son craqueadas parcialmente, craqueo que continua en los microporos de la zeolita HY.

Esta secuencia de reacciones en cascada favorece la actividad y selectividad de la zeolita, y atenúa su desactivación por coque, al actuar la matriz como filtro y depósito de componentes pesados del coque. Además, la matriz favorece la regeneración del catalizador por combustión del coque.

La aglomeración de las zeolitas HBeta y HZSM-5 se ha realizado mediante extrusión húmeda. El proceso consiste en adicionar en húmedo a la fase activa (zeolita), el aglomerante (bentonita) y la carga inerte (alúmina), esta para aumentar la estabilidad de la red en las condiciones de reacción. La proporción ha sido de 20, 2 y 78 % en peso, respectivamente. Tras la aglomeración se obtiene una pasta altamente viscosa, que es extruida a través de un orificio adecuado (Prinz y Riekert, 1988). Después se procede a su secado y calcinación a 550 °C. Posteriormente, mediante molienda y tamizado se alcanza el tamaño adecuado, entre 60 y 120  $\mu\text{m}$ .

Por último, para asegurar el equilibrado de los dos catalizadores preparados, se han sometido a un tratamiento de *steaming* en lecho fluidizado, durante 5 h a 760 °C, a presión atmosférica y con un 100 % de vapor de agua (Degnan y cols., 2000). Con este tratamiento se consigue la desaluminización parcial de las zeolitas, eliminando centros fuertemente ácidos, que son inestables y no recuperan completamente su actividad en las etapas sucesivas de reacción-regeneración.

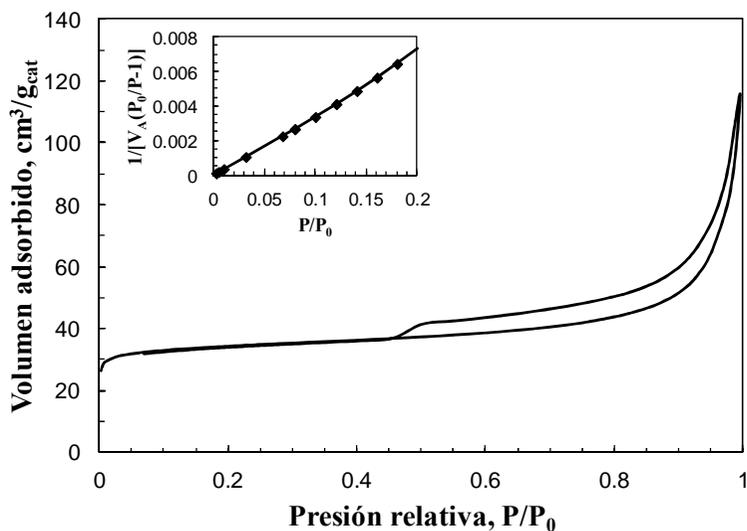
Hay que señalar que los catalizadores en base a zeolita HZSM-5 son utilizados como aditivo en el proceso de FCC, persiguiendo en general el aumento en el rendimiento de olefinas ligeras y en el índice de octano de la fracción gasolina (Arandes y cols., 2000; Degnan y cols., 2000; Buchanan y cols., 2001). Ahora bien, no es habitual utilizar catalizadores de zeolita HBeta en el craqueo y su interés reside en que presentan propiedades intermedias a las de las zeolitas HY y HZSM-5, tanto en cuanto al tamaño de microporos como en el nivel de fuerza ácida.

## 2.2.2. Caracterización

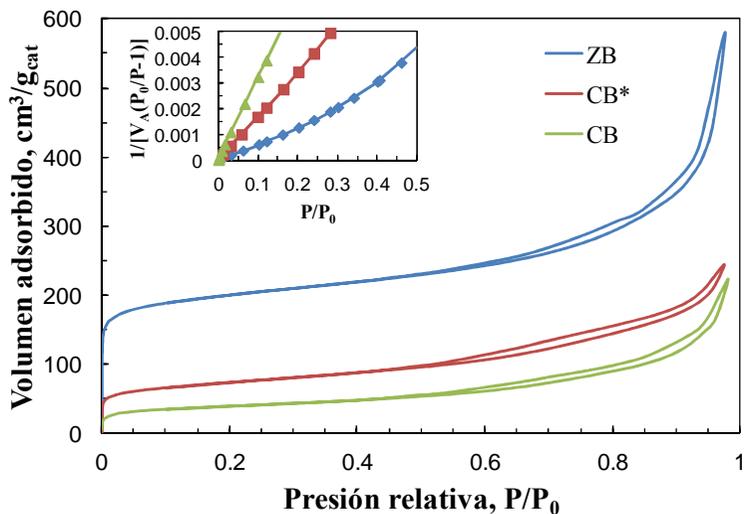
La caracterización de los catalizadores se ha realizado mediante técnicas que permiten determinar las propiedades superficiales y estructura porosa (adsorción-desorción de  $N_2$ ), estructura cristalina (difracción de rayos X) y acidez (termogravimetría-calorimetría diferencial, desorción a temperatura programada de  $NH_3$ , espectrofotometría *FTIR*).

### 2.2.2.1. Estructura porosa y superficial

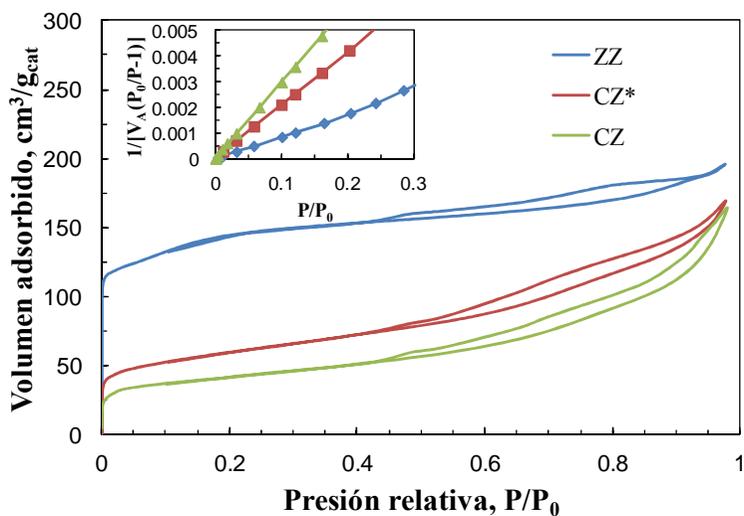
Las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  (Figuras 2.10-2.12) se han determinado con un equipo *Micromeritics ASAP 2010*. Los análisis se han realizado previa desgasificación de las muestras a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  durante 8 h. En la Tabla 2.11 se han relacionado las propiedades físicas correspondientes.



**Figura 2.10.** Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  del catalizador CY.



**Figura 2.11.** Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de la zeolita ZB y del catalizador antes (CB\*) y después (CB) del tratamiento de *steaming*.



**Figura 2.12.** Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de la zeolita ZZ y del catalizador antes (CZ\*) y después (CZ) del tratamiento de *steaming*.



**Tabla 2.11.** Resumen de las propiedades de las estructuras porosas y superficiales para las zeolitas y catalizadores.

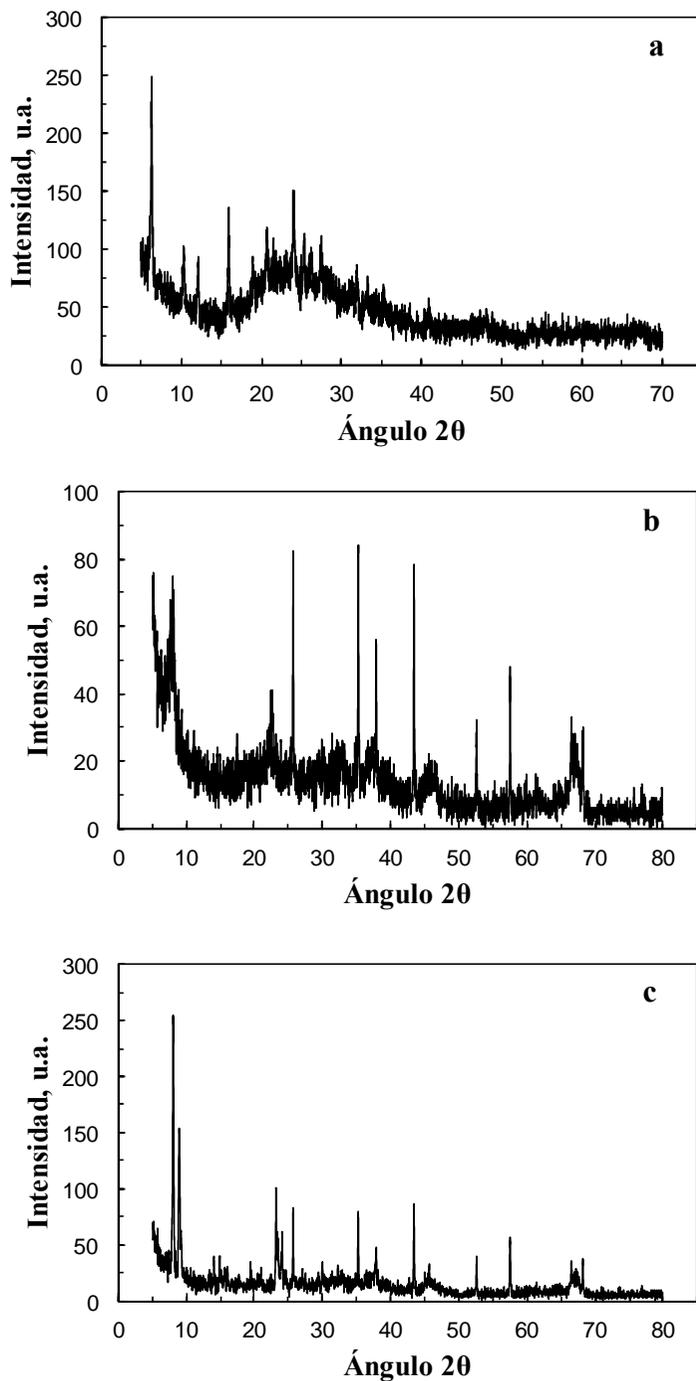
Nombre	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{mp}}, \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mp}}, \%$	$V_{\text{p}}, \text{cm}^3/\text{g}$	$d_{\text{p}}, \text{Å}$
CY	122	0.04	11.4	0.35	117.3
ZB	534	0.21	29.8	0.69	59.4
CB*	301	0.04	11.6	0.34	87.6
CB	133	0.02	4.9	0.32	89.6
ZZ	477	0.15	62.9	0.25	31.2
CZ*	205	0.03	9.9	0.27	49.0
CZ	143	0.02	7.4	0.24	62.2

\*Antes del tratamiento de *steaming*.

En los catalizadores preparados en el laboratorio, de zeolitas HBeta (CB) y HZSM-5 (CZ) se observa que como consecuencia de la aglomeración con bentonita y alúmina, disminuye la superficie específica BET y el volumen de microporos, al referirse estas propiedades a la unidad de masa de catalizador, en el que aumenta la presencia de mesoporos y macroporos (de la bentonita y alúmina). Es destacable el efecto del tratamiento de *steaming* de los catalizadores CB y CZ, que genera mesoporos en las correspondientes zeolitas, aumentando el diámetro medio de poro y disminuyendo la fracción de microporos de la estructura porosa, con la consiguiente disminución de la superficie específica BET (hasta menos de la mitad en el caso del catalizador CB).

#### 2.2.2.2. *Propiedades estructurales*

La difracción de rayos X (Figura 2.13) se ha realizado en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la UPV/EHU, en un difractómetro *Philips PW 1710*, con cargador de muestras y ventana automáticas y monocromador de grafito que utiliza las radiaciones de  $\text{CuK}\alpha$ .



**Figura 2.13.** Difractograma de rayos X de los catalizadores CY (a), CB (b) y CZ (c).

La zeolita Y cristaliza en el sistema cúbico y por lo tanto se caracteriza por tener una unidad de celda con caras que forman ángulos de 90° entre sí, teniendo todas las aristas la misma longitud. Para obtener el tamaño de la unidad de celda del catalizador CY se sigue la norma *ASTM D 3942-85*, obteniéndose el valor de  $a_0 = 24.3 \text{ \AA}$ .

### 2.2.2.3. Acidez

El análisis cuantitativo ha consistido en la medida de la acidez total y la distribución de fuerza ácida, mediante dos técnicas: i) combinación de las medidas calorimétrica y termogravimétrica de adsorción de  $\text{NH}_3$ , y ii) desorción a temperatura programada (*TPD*) del  $\text{NH}_3$  adsorbido.

El equipo utilizado en estas técnicas ha sido una termobalanza *SDT 2960* de *Setaram*, conectada en línea con un espectrómetro de masas *MS Thermostar Balzers Instruments*. También se ha determinado, por espectrofotometría *FTIR* de piridina adsorbida, la relación de centros Brönsted/Lewis.

#### *Calorimetría-termogravimetría diferencial de $\text{NH}_3$*

La muestra de catalizador es sometida a un barrido con He a 550 °C durante 45 min. Posteriormente se enfría a 150 °C y se alimenta el  $\text{NH}_3$  (50  $\mu\text{l}/\text{min}$ ), disuelto en He. Tras saturar la muestra se cierra la entrada de  $\text{NH}_3$  y se procede a la desorción, barriendo con He. La cantidad de  $\text{NH}_3$  retenido (quimiadsorbido) corresponde al valor de acidez total del catalizador.

En la Figura 2.14 se muestra la distribución de fuerza ácida, como una representación de la evolución con la adsorción del calor desprendido por unidad de masa de  $\text{NH}_3$  adsorbida. Hay una tendencia general en todos los catalizadores de disminución de la fuerza ácida remanente con el transcurso de la adsorción, como consecuencia de que esta transcurre selectivamente sobre centros de mayor a menor acidez.

El catalizador comercial CY (Figura 2.14a) tiene unos pequeños valores de acidez total (0.03  $\text{mmol}_{\text{NH}_3}/\text{g}_{\text{catalizador}}$ ) y de fuerza ácida (en torno 100-110 kJ/mol en una fracción importante de sus centros mayoritarios) y de 90-100 kJ/mol $_{\text{NH}_3}$

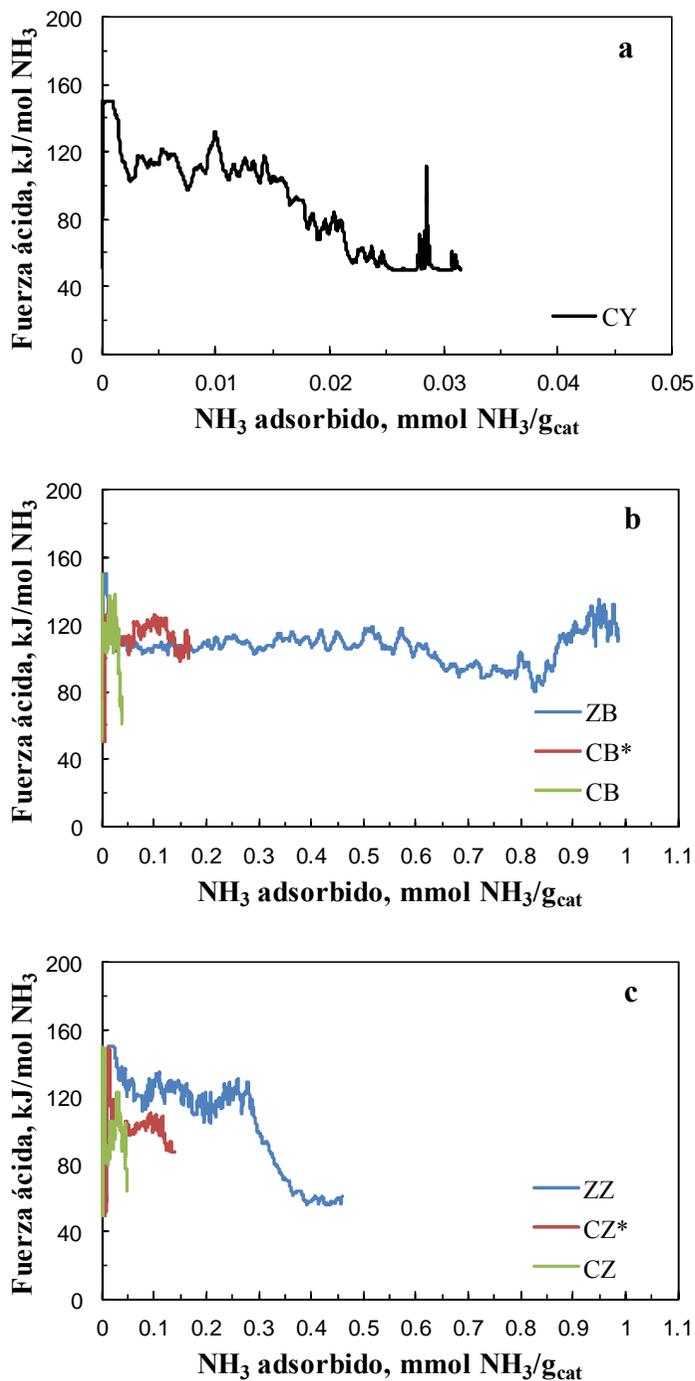
como valor medio. Estos valores son los habituales para catalizadores comerciales de FCC, equilibrados severamente para que su comportamiento sea representativo del de refinería.

En las Figuras 2.14b y 2.14c correspondientes a las diferentes fases de preparación del catalizador CB (de zeolita HBeta) y CZ (de zeolita HZSM-5), respectivamente, se observa en primer lugar que la aglomeración de la zeolita tiene como consecuencia una disminución de la acidez total por unidad de masa, que pasa de estar referida a la masa de la zeolita a la total del catalizador (en el que la zeolita es el 20 % en masa), sin que la aglomeración suponga una disminución notable de la acidez que pueda atribuirse al bloqueo de los centros ácidos por la bentonita y alúmina. Ahora bien, si se observa una disminución de la fuerza ácida de los centros, por lo que el tratamiento de aglomeración si indica una reconversión de centros de mayor fuerza ácida en otros de menor fuerza.

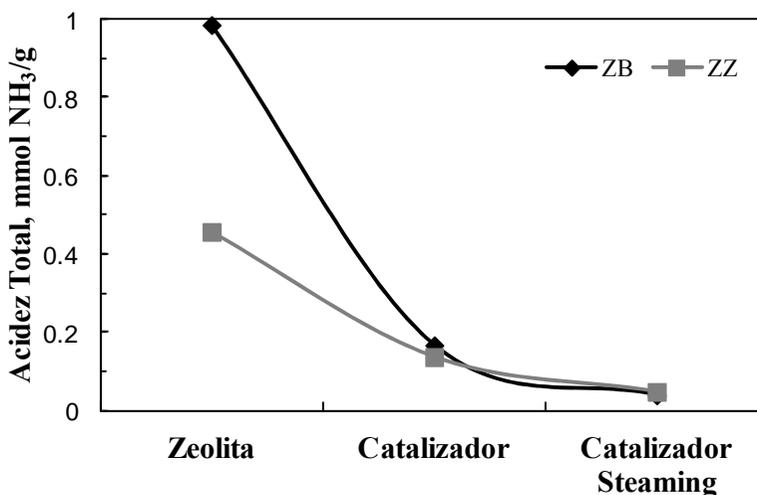
En segundo lugar, al comparar los resultados para los catalizadores CB\* y CZ\* (sin tratamiento de *steaming*) con los de los catalizadores CB y CZ (ya tratados), se observa el relevante efecto del tratamiento de *steaming* de atenuación de la acidez total, como consecuencia de la desaluminización de la zeolita (de Lucas y cols., 1997). Sin embargo, no es significativa la disminución de la fuerza ácida tras el tratamiento de *steaming*.

Para resaltar la incidencia de la aglomeración y del tratamiento de *steaming*, en la Figura 2.15 se ha representado la evolución de la acidez total para los catalizadores CB y CZ, con la observación de que la masa de zeolita en el catalizador es del 20 % y que los componentes de la matriz tienen una acidez insignificante.

Los resultados de evolución de la acidez total de los catalizadores de zeolitas HBeta y HZSM-5 en las diferentes fases de preparación (Tabla 2.12) ponen de manifiesto el notable efecto del tratamiento de *steaming*, que disminuye la acidez total hasta aproximadamente la cuarta parte, de forma que tras el tratamiento la acidez total de los tres catalizadores no presenta grandes diferencias y está en el orden CZ > CB > CY.



**Figura 2.14.** Distribución de fuerza ácida de los catalizadores CY (a), CB (b) y CZ (c) en sus diferentes fases de preparación.



**Figura 2.15.** Evolución de la acidez total con los tratamientos de aglomeración de la zeolita y de steaming.

**Tabla 2.12.** Resultados de acidez total del catalizador CY y de los catalizadores CB y CZ en las diferentes fases de su preparación.

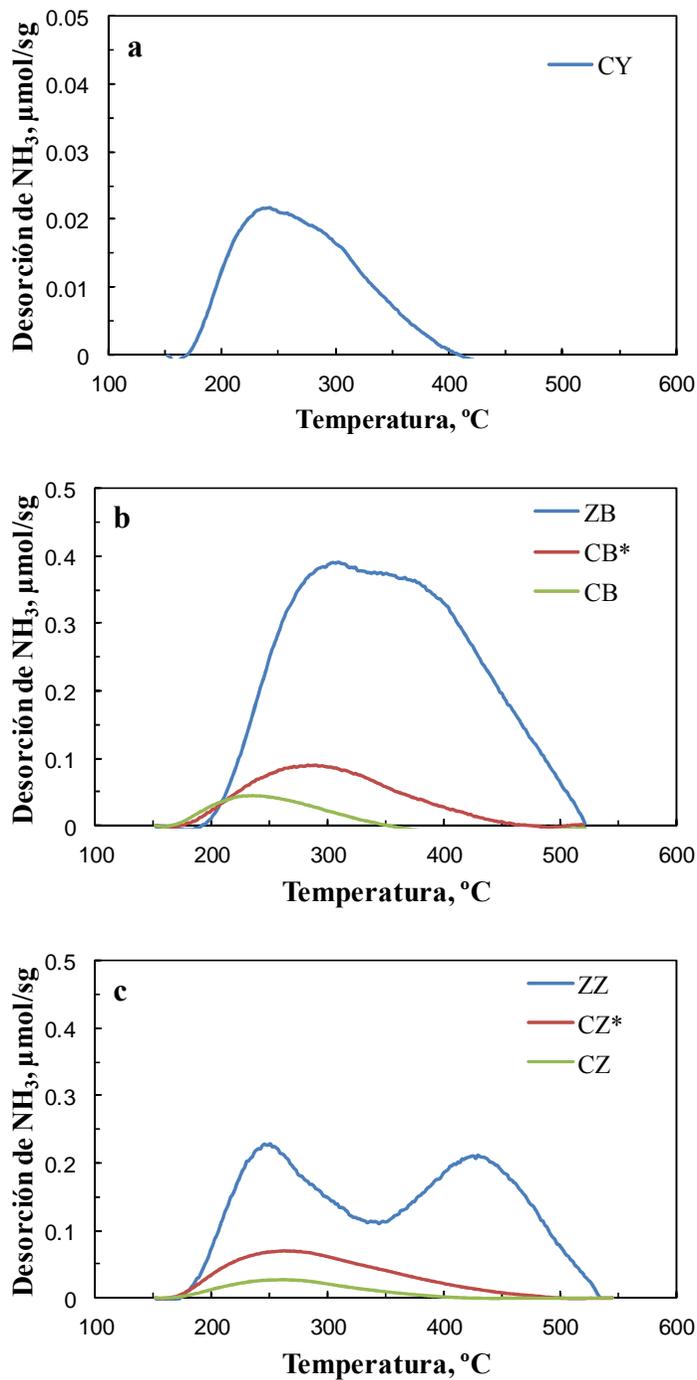
Catalizador	Acidez total, mmol NH <sub>3</sub> /g <sub>cat</sub>
CY	0.03
ZB	0.99
CB*	0.17
CB	0.04
ZZ	0.46
CZ*	0.14
CZ	0.05

*TPD de NH<sub>3</sub>*

La desorción a temperatura programada (*TPD*) de una base es la técnica más empleada para cuantificar la acidez total de los catalizadores sólidos (cantidad de base quimiadsorbida), y la fuerza de los centros ácidos (temperatura correspondiente a los picos de desorción, tanto más elevada cuanto mayor es su capacidad de adsorción de la base y por tanto índice de la fuerza ácida de los centros). Como base se utiliza generalmente NH<sub>3</sub> debido a que su difusión no está limitada en las estructuras microporosas de las zeolitas y SAPOs (Gayubo y cols., 2003; Rodríguez-González y cols., 2007; Al-Dughaiter y de Lasa, 2014).

En la Figura 2.16 se muestran las curvas *TPD* para los catalizadores estudiados. Para el catalizador CY (Figura 2.16a) es un pico amplio, con un máximo en torno a 250 °C, característico de una acidez débil, y el solapamiento con picos que podrían deconvolucionarse, correspondientes a acidez de fuerza moderada.

Para los catalizadores CB y CZ (Figuras 2.16b y 2.16c, respectivamente) se observa el efecto de la aglomeración (simplemente de dilución de la zeolita) y del *steaming*. Las zeolitas tienen unos perfiles *TPD* con dos picos (solapados en el caso del CB) correspondientes a niveles de fuerza ácida moderada (como el característico de la zeolita HZSM-5, con máximo en el intervalo 420-440 °C) y débil (con máximo en torno a 250 °C). Con la aglomeración, desaparecen los picos con máximo a mayor temperatura (correspondientes a centros de mayor fuerza ácida) y la acidez total (área bajo la curva) disminuye como consecuencia de la dilución de la zeolita en la partícula de catalizador. Con el tratamiento de *steaming*, hay una disminución de la acidez total y también de la fuerza ácida (desplazamiento del máximo a menor temperatura), que es más acusado en el catalizador CB (de zeolita HBeta).



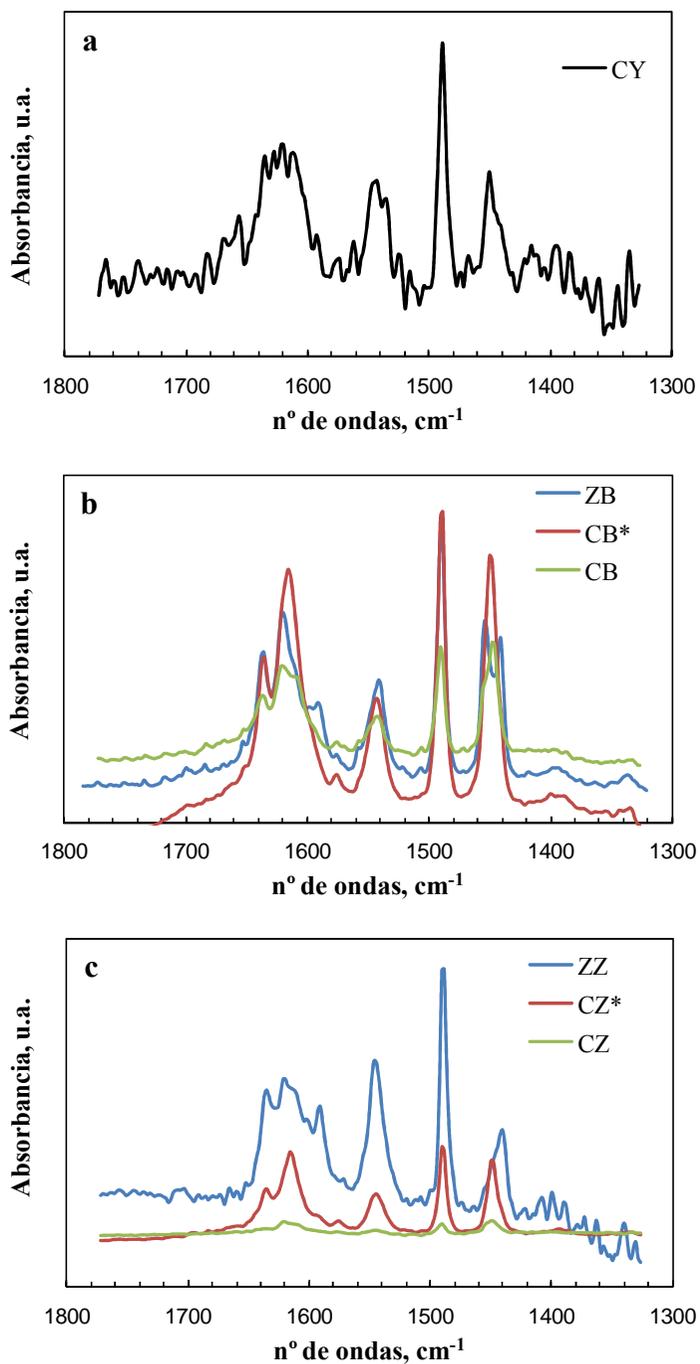
**Figura 2.16.** Curvas *TPD* de  $\text{NH}_3$  del catalizador CY (a) y de los catalizadores CB (b) y CZ (c) en sus diferentes fases de preparación.

*Espectrometría FTIR de piridina adsorbida*

Se ha utilizado un espectrofotómetro *Nicolet 740 SX FTIR*. Se prepara cada muestra mezclando 20 mg de catalizador con 150 mg de KBr, y preparando una pastilla por prensado de la mezcla. La pastilla es sometida a la adsorción de piridina a vacío hasta la saturación de la muestra, seguida de 10 min a vacío para llevar a cabo la desorción de la piridina que haya quedado fisisorbida. Las bandas de vibración a diferentes longitudes de onda corresponden a los distintos centros ácidos.

La intensidad de la banda a  $1545\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con la cantidad de centros Brönsted (B-Py, grupos OH esqueletales asociados a átomos de Al en coordinación tetraédrica), mientras que la intensidad de la banda a  $1450\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con la cantidad de centros Lewis (L-Py, asociados a átomos de Al estructurales tri-coordinados). La banda a  $1490\text{ cm}^{-1}$  surge de la combinación de ambos tipos de centros. A  $1440\text{ cm}^{-1}$ , longitud de onda muy próxima a la del centro Lewis, aparece una banda de vibración representativa de la piridina fisisorbida (H-Py) sobre la superficie del catalizador (Busch y cols., 2004).

En la Figura 2.17 se muestran los espectros *FTIR* de piridina adsorbida para los diferentes catalizadores. En la Tabla 2.14 se han relacionado los valores correspondientes de la relación Brönsted/Lewis, teniendo en cuenta los coeficientes de extinción molar de ambas bandas de absorción. Se han tomado los coeficientes de extinción molar propuestos por Emeis (Emeis, 1993):  $\epsilon_{\text{Br}} = 1.67\text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$  y  $\epsilon_{\text{Lw}} = 2.22\text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ .



**Figura 2.17.** Espectros *FTIR* de piridina adsorbida del catalizador CY (a) y de los catalizadores CB (b) y CZ (c) en sus diferentes fases de preparación.

**Tabla 2.13.** Relación Brönsted/Lewis de los centros ácidos de los catalizadores.

<b>Catalizador</b>	<b>Brönsted/Lewis</b>
<b>CY</b>	0.75
<b>ZB</b>	0.81
<b>CB*</b>	0.35
<b>CB</b>	0.24
<b>ZZ</b>	4.51
<b>CZ*</b>	0.48
<b>CZ</b>	0.22

Los resultados de la Tabla 2.13 ponen de manifiesto que el tratamiento de *steaming* tiene un efecto notable de disminución de la relación Brönsted/Lewis, como consecuencia de la desaluminización de la zeolita (de Lucas y cols., 1997).

### 2.2.3. Propiedades

Para facilitar la relación entre las propiedades de los catalizadores y su comportamiento cinético, en la Tabla 2.14 se muestra un resumen de las propiedades, antes comentadas.

**Tabla 2.14.** Propiedades de los catalizadores utilizados.

	CY	CB	CZ
<b>Propiedades físicas</b>			
<b>Superficie específica BET, m<sup>2</sup>/g</b>	122	133	143
<b>V<sub>mp</sub>, %</b>	11.4	4.9	7.4
<b>d<sub>p</sub>, Å</b>	117.3	89.6	62.2
<b>Tamaño celda unidad (TCU), Å</b>	24.3	-	-
<b>Propiedades químicas</b>			
<b>Porcentaje zeolita, %</b>	51	20	20
<b>Acidez total, mmol<sub>NH3</sub>/gcat</b>	0.03	0.04	0.05
<b>Fuerza ácida media, kJ/mol NH<sub>3</sub></b>	100	88	78
<b>Brönsted/Lewis</b>	0.75	0.24	0.22

## 2.3. EQUIPOS DE REACCIÓN Y DE ANÁLISIS DE PRODUCTOS

### 2.3.1. Equipo con reactor simulador del riser

#### 2.3.1.1. Descripción

El simulador del *riser* (de Lasa, 1992) es un reactor diseñado a escala de laboratorio para la simulación del reactor industrial del proceso de craqueo catalítico (FCC), operando en condiciones similares a las de este. Permite trabajar en régimen de lecho fluidizado con pequeños tiempos de contacto (1-30 s) y con porosidades elevadas.

En la Figura 2.18 se muestra un esquema del equipo, que se ha ido mejorando progresivamente en la Universidad de *Western-Ontario* (Canadá). En este progreso ha contribuido el trabajo del grupo de investigación, en una larga trayectoria de estudio del craqueo catalítico de diferentes alimentaciones (Arandes y cols., 1997, 2000, 2001, 2002, 2003a,b,c,d, 2004, 2008a,b; 2009; Abajo, 1998; de la Puente y cols., 1997, 2002; Fernández y cols., 2002; López-Valerio, 2003; Torre, 2005; Torre y cols., 2006, 2007). También ha sido utilizado por otros autores en el craqueo catalítico (Pruski y cols., 1996; Al-Khattaf y cols., 2001, 2002, 2005; Spretz y Sedran, 2001; Tiscornia y cols., 2002; Atias y cols., 2003, 2004; de la Puente y cols., 2004, 2005, 2007, 2008; Tonetto y cols., 2004; Al-Sabawi y cols., 2006, 2008; Al-Khattaf, 2007; Ávila y cols., 2007; Passamonti y cols., 2008; Devard y cols., 2009, 2012; Jaimes y de Lasa, 2009; Jaimes y cols., 2009; Gilbert y cols., 2011; Morales-Pacheco y cols., 2011; Al-Sabawi y de Lasa, 2012; del Rio y cols., 2013; Al-Bogami y de Lasa, 2013; Al-Bogami y cols., 2013; Jiménez-García y cols., 2014; Aponte y cols., 2014), y en otras reacciones catalíticas (El-Solh y cols., 2001; Jarosch y cols., 2002; Ginsburg y de Lasa, 2005; Iliyas y Al-Khattaf, 2005; de Lasa y cols., 2006; Odedairo y Al-Khattaf, 2010; García y cols., 2011; Jaimes y cols., 2011; Al-Ghamdi y cols., 2013; Ali y cols., 2013; Al-Ghamdi y de Lasa, 2014).

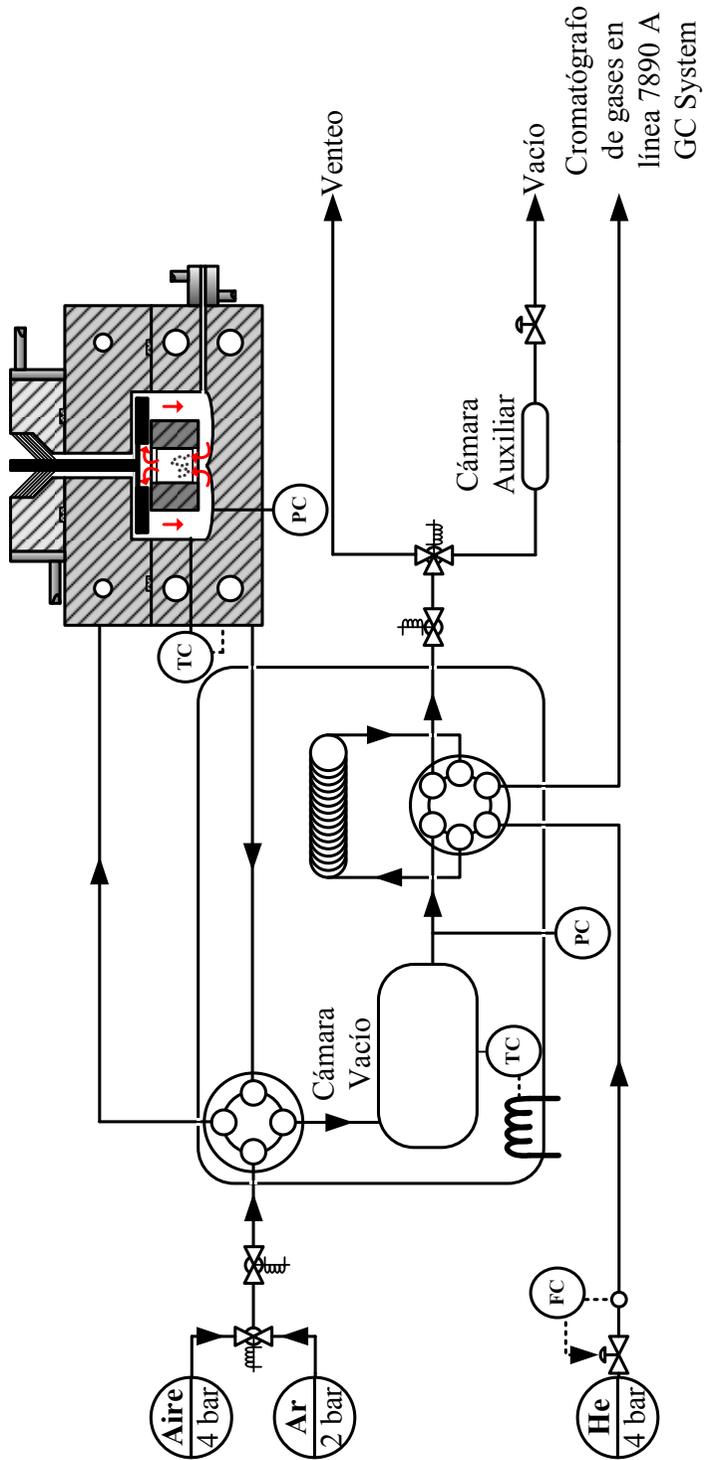


Figura 2.18. Esquema del equipo con reactor simulador del riser.

El equipo ha sido mejorado y actualizado continuamente y se encuentra constituido por los siguientes componentes principales:

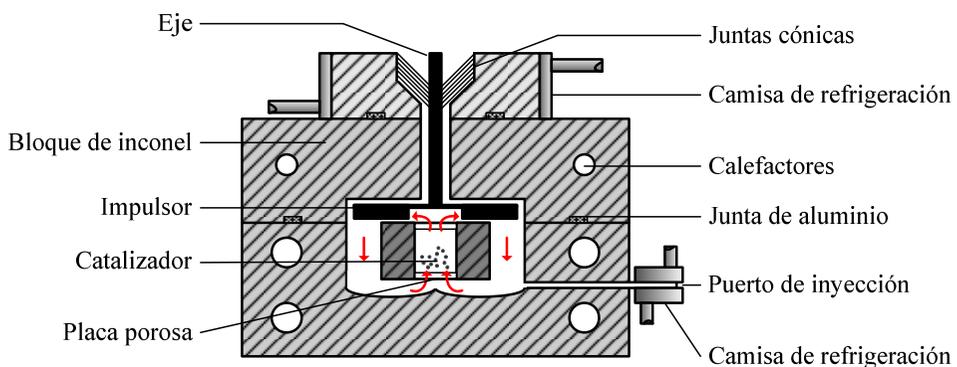
*Cámara de vacío:* Contiene un depósito de 1000 cm<sup>3</sup> donde son almacenados los productos de reacción para su análisis en el cromatógrafo de gases. El sistema dispone de dos válvulas *Valco*, de 4 y 6 puertos. Para aislar el sistema de obtención de muestras se dispone de dos válvulas de solenoide de 2 vías y otras dos válvulas, también de solenoide, de 3 vías que permiten seleccionar entre aire o Ar y la salida a venteo o a vacío.

*Loop de recogida de muestra:* Consiste en un lazo en forma de *looping* de 10 cm<sup>3</sup> que recoge una muestra representativa de los gases de la cámara de vacío para enviarla al cromatógrafo de gases.

*Cámara auxiliar:* Es un depósito de 30 cm<sup>3</sup>, en el que se realiza un vacío mayor que el de la cámara de vacío para que al comunicar ambos elementos se arrastren al *loop* parte de los gases almacenados en la cámara de vacío.

*Bomba de vacío:* Es una bomba *Gast* de 1/3 HP de potencia, capaz de producir un vacío de hasta 0.5 psia en la cámara de vacío.

*Reactor:* El reactor está constituido principalmente por 5 componentes: estructura interna, cesta del catalizador, turbina, motor y sistema de inyección (Figura 2.19).



**Figura 2.19.** Esquema del reactor simulador del *riser*.

*Estructura externa:* Todas las partes del equipo son desmontables y, para facilitar el acceso al catalizador, la estructura externa está dividida en dos bloques. El superior consta de 2 resistencias de 250 w y el inferior de otras 4 de 900 w, que calientan el reactor hasta la temperatura de reacción. En la parte superior se haya ubicada la turbina encargada de crear la recirculación del gas en el reactor. Los dos bloques se unen por medio de 8 pernos, que al apretarlos presionan ambos bloques entre sí. Para evitar fugas se coloca entre ambas partes una junta deformable que al quedar aprisionada sella la unión entre las dos partes del reactor.

*Cesta del catalizador:* La cesta del catalizador está situada en el bloque inferior del reactor. Básicamente se compone de un cilindro de 1.85 cm de radio y 1.57 cm de altura, y está sujeta al bloque por una serie de radios de forma que se permita la circulación del gas a través de ellos. El catalizador se coloca entre 2 placas porosas de 20 mm que son las bases del cilindro. La cavidad donde está situada la cesta está diseñada para facilitar el flujo anular de la fase gaseosa en la reacción. La temperatura en la cesta se mide por medio de un termopar Omega K que está unido a un controlador Omega serie CN9000 y controla las resistencias situadas en el bloque inferior.

*Turbina:* Consta de 6 paletas que quedan ubicadas por encima de la cesta del catalizador al montar el reactor. Cuando la turbina comienza a rotar se crea vacío en el centro de la cavidad, provocando un flujo anular de la fase gaseosa que desciende por el exterior de la cesta del catalizador, y asciende por el centro, fluidizando el catalizador.

Para comprobar la velocidad necesaria para fluidizar el catalizador se ha utilizado un bloque inferior de metacrilato. Se ha determinado que la velocidad mínima para fluidizar el catalizador CY es de 5500 rpm, y para los catalizadores CB y CZ es de 5700 rpm, debido a su peor calidad de fluidización.

*Motor:* El eje de la turbina está asentado sobre unas juntas de teflón que aseguran la estanqueidad del reactor a la vez que mantienen el giro de la turbina. Para evitar que las juntas se degraden debido a las altas temperaturas, se refrigeran por medio de una camisa de agua externa. El movimiento de la turbina se consigue por medio de un motor *Tech serie MCI1000 de ¼ HP.*

*Sistema de inyección:* Para la inyección de la muestra se utiliza una jeringa de vidrio de 0.5 cm<sup>3</sup>. En caso necesario, la muestra debe ser calentada previamente para asegurar el estado líquido. La muestra introducida se vaporiza rápidamente debido a las altas temperaturas, superior a 350 °C, y es impulsada por medio de la turbina a través del lecho. Al mismo tiempo que la muestra entra al reactor se acciona un temporizador, que al cabo de un tiempo programado (1 a 30 s) abre la válvula de 4 puertos que comunica al reactor con la cámara de vacío y los productos del craqueo pasan al sistema de análisis.

### **2.3.1.2. Procedimiento en cada reacción**

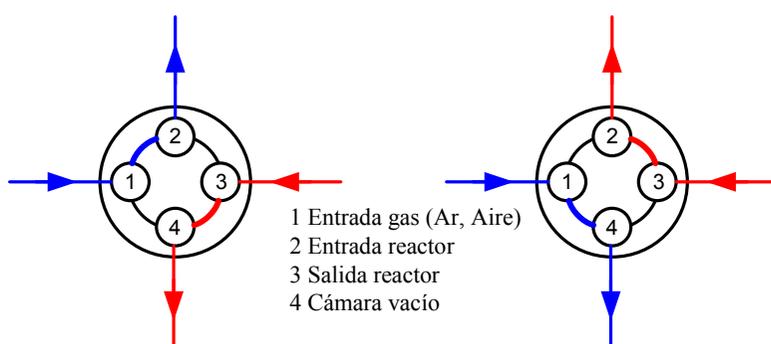
El procedimiento de operación para cada reacción es el siguiente:

#### *Etapa preliminar*

En primer lugar se encienden los medidores de caudal, los relés, el cromatógrafo, abriendo las balas y estableciendo las corrientes precisas (He, H<sub>2</sub>, aire, LS, agua, Ar). Se pesa la cantidad establecida de catalizador, se ubica en la cesta y se cierra el reactor mediante los ocho pernos. Para comprobar que no existen fugas, primero se coloca el puerto de inyección y se introduce Ar. Si la presión no permanece constante se comprueba el cierre del reactor y el inyector. En el caso de que persista la fuga se procederá al cambio de juntas, tanto de la metálica situada entre los dos bloques como de los conos antifricción y anillas de goma del eje de la turbina. Si a pesar de ello persiste la fuga, se comprobará la válvula de 4 puertos y la vía de recogida de gases, ya que existen evidencias de su deterioro a largo plazo.

Tras comprobar que el reactor no tiene fugas se coloca la camisa de refrigeración, de fibra de vidrio aislante, que refrigera las juntas de teflón de la turbina manteniendo la temperatura entre 15 y 25 °C. En este momento se fija la temperatura de reacción en el controlador de temperatura. Además se termostatan a 320 °C la cámara de vacío y la línea al cromatógrafo, para garantizar el estado gaseoso de los productos. Establecidas las temperaturas deseadas, se introduce Ar durante 5-10 min para inertizar el reactor antes de proceder a la fase de inyección.

Para proceder a la fase de inyección se precisa estabilizar las presiones, lo que se consigue con los siguientes pasos: i) se procede a la disminución de la presión del reactor a 15-16 psia de Ar, cerrando la válvula de cuatro puertos (Figura 2.20); ii) se conectan la cámara de vacío y la cámara auxiliar con la bomba de vacío, para alcanzar una presión de 1.5 psia, momento en el que se desconecta la bomba de vacío; y iii) se cierra la válvula de solenoide correspondiente junto a la válvula de dos vías que conecta la cámara auxiliar y la bomba de vacío.



**Figura 2.20.** Esquema del funcionamiento de la válvula de cuatro puertos.

Como el reactor es de volumen constante, se puede seguir el aumento de presión consecuencia del craqueo, mediante un medidor digital de presión *Omega serie DP*, de 0 a 50 psia, conectado a un sistema de adquisición de datos por ordenador *PC-Lab 818*, que funciona con el programa *Labtech Control*, el cual que permite adquirir los datos de presión con una frecuencia de 10 Hz.

Mientras se realizan los pasos anteriores, se calienta la alimentación del reactor, para disminuir su viscosidad y facilitar la carga de la jeringa. Se pesa la jeringa llena, y el peso se anota en la hoja de experimentos junto con los datos de presión en la cámara de vacío y en el reactor.

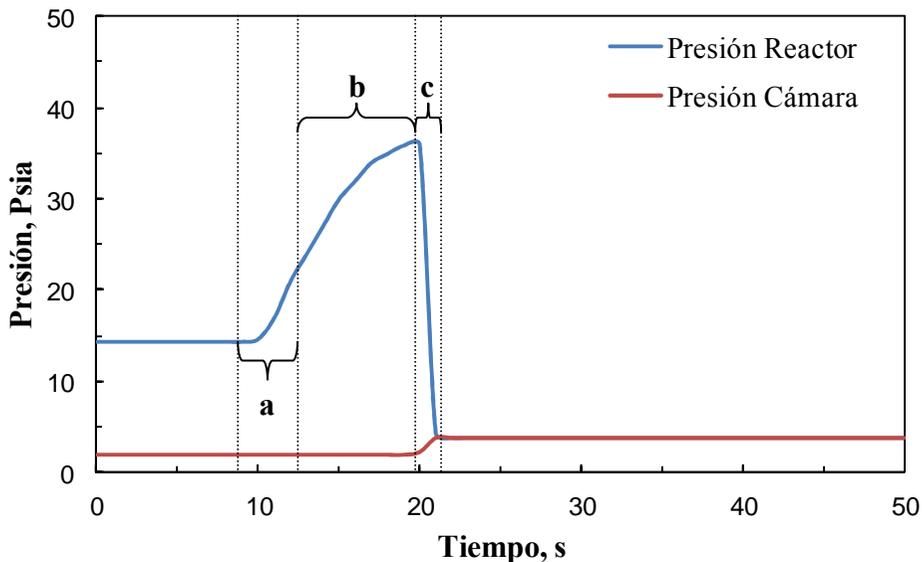
#### *Etapa de inyección y reacción*

La fase de inyección consiste en: i) conectar el motor que mueve la turbina, ajustándolo a las revoluciones necesarias de 5700 rpm para garantizar la

correcta fluidización del lecho; ii) introducir el tiempo de contacto para la reacción, e; iii) inyectar la alimentación.

Mientras transcurre la reacción se anota la presión máxima que se alcanza en el reactor, en el momento en que el temporizador abre la válvula de cuatro puertos. Alcanzado el tiempo de reacción se desconecta la turbina, y se espera a que la presión del reactor se equilibre con la de la cámara, y cuando esto ocurre, se cierra la válvula de cuatro puertos anotándose la presión de equilibrio. En este momento se pesa la jeringa vacía para conocer la cantidad real alimentada.

En la Figura 2.21 se muestra la evolución de la presión en uno de los experimentos. Los datos son necesarios para cerrar el balance de materia. El incremento de la presión durante el periodo de tiempo “a” se debe a la vaporización de la muestra al inyectarse en el reactor, el incremento “b” se debe al craqueo de la alimentación y el descenso que se produce en “c” se produce por la conexión del reactor con la cámara de vacío.



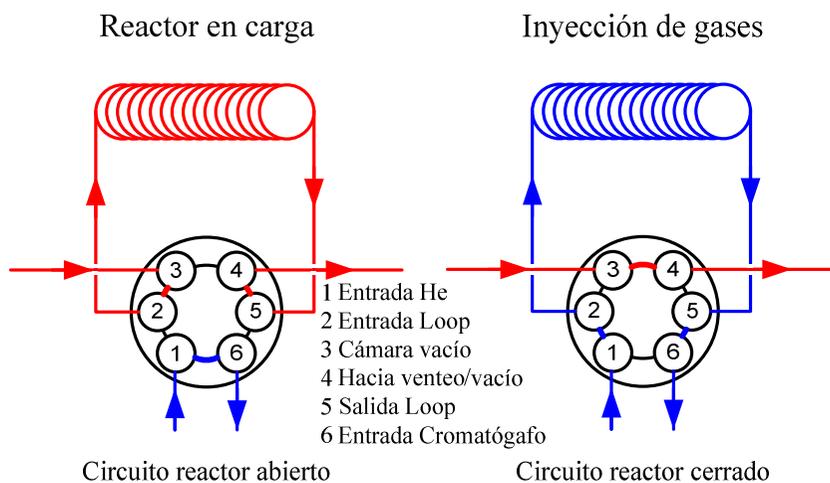
**Figura 2.21.** Evolución de la presión en el reactor y en la cámara de vacío.

*Etapa de análisis*

Se recoge una muestra de gas con una jeringa en la cámara de vacío para poder identificar ciertos compuestos ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ ) que no se pueden detectar con un *FID*. Dicha muestra se analiza en un *Micro GC*, *Varian CP-4900*.

Después se realiza vacío en la cámara auxiliar para lo que hay que conectar la bomba de vacío, mantenerla funcionando durante 10 min y abrir la válvula de dos vías, que pone en contacto la cámara de vacío con la cámara auxiliar. Por la diferencia de presiones entre las dos cámaras los productos de reacción son arrastrados hasta la cámara auxiliar, pasando por la válvula de seis puertos (Figura 2.22) y asegurándonos el llenado del *loop* con una muestra representativa de productos. En este momento se cierra la válvula de dos vías.

Una vez que el equipo cromatográfico está acondicionado, se ponen en contacto la cámara de vacío y la auxiliar. Por medio del control externo, se realiza una inyección de muestra abriendo la válvula de seis puertos y comenzándose el análisis cromatográfico de los productos.



**Figura 2.22.** Esquema del funcionamiento de la válvula de seis puertos.

Concluida la reacción, el catalizador contenido en la cesta se puede regenerar *in situ* para realizar un nuevo experimento con el mismo. La regeneración del catalizador consiste en calentar el reactor hasta 595 °C, e incorporar una corriente de aire durante 20-30 min para asegurar la eliminación por combustión del coque depositado sobre el catalizador. Una vez regenerado el catalizador se sitúa el punto de consigna del reactor a la temperatura de la siguiente reacción y tras alcanzarla se procede a la realización del nuevo ensayo tal y como ha sido explicado previamente.

Cabe señalar que para la determinación del contenido de coque se han llevado a cabo experimentos independientes, con este objetivo específico y sin realizar el análisis de los gases generados en la reacción. Esto es debido a que en los experimentos cinéticos habituales el vaciado de la cámara de reacción tarda unos segundos, tiempo que es del orden del de reacción y durante el cual el coque puede evolucionar. De esta forma, la evacuación rápida de los gases de reacción impide variaciones estructurales en el coque.

### **2.3.2. Equipo de análisis e identificación de productos**

#### **2.3.2.1. Productos hidrocarbonados y oxigenados**

El sistema de análisis de los productos de reacción consta del cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 7890 A* con detector *FID* y detector *PFPD*, con una columna de cromatografía de gases de alta resolución de *Agilent Technologies HP-PONA*, de 50 m de longitud, 0.2 mm de diámetro interno y 0.5 µm de espesor, con capacidad de operación entre -60 °C a 325 °C. El gas portador utilizado es He, con una velocidad lineal de 20 cm/ s.

El perfil de temperatura del análisis cromatográfico se ha descrito en la Tabla 2.15. Comienza a -30 °C para asegurar durante 3 min la separación de los compuestos más volátiles (metano, etano, etileno,...). Para alcanzar esta temperatura ha sido necesario incorporar al cromatógrafo una válvula que regula el paso de CO<sub>2</sub> líquido. Después tiene lugar una secuencia de 15 °C/min hasta los 235 °C, que se mantiene durante 1 min. En este tramo eluyen casi todos los productos. Luego tiene lugar una segunda secuencia de 30 °C/min hasta los 320

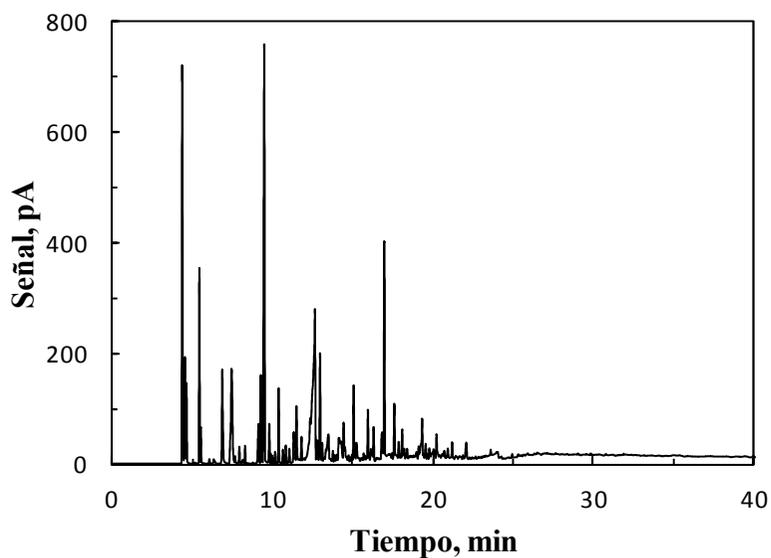
°C, que se mantiene durante 20 min para la elución de los componentes más pesados, constituido mayoritariamente por la fracción de la alimentación que no se ha craqueado.

**Tabla 2.15.** Condiciones del análisis cromatográfico de cuantificación de productos.

<b>Split Ratio</b>	1
<b>Temperatura Inyector</b>	350 °C
<b>Temperatura Detector</b>	320 °C
<b>Gas portador</b>	H <sub>2</sub>
<b>T<sup>a</sup> y t inicial</b>	-30 °C, 3 min
<b>Rampa 1<sup>ra</sup> temperatura</b>	15 °C/min, 235 °C, 1 min
<b>Rampa 2<sup>a</sup> temperatura</b>	30 °C/min, 320 °C
<b>T<sup>a</sup> y t final</b>	320 °C, 20 min

La identificación de los productos de reacción se ha realizado con el espectrómetro de masas *Shimadzu GCMS-QP2010* acoplado a un cromatógrafo de gases *Shimadzu GC-2010*, con la misma columna del cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 7890 A*, y con las condiciones de análisis de la Tabla 2.16. Se ha recurrido a la librería *NIST27* para la identificación de los productos. En la Figura 2.23 se muestra un cromatograma típico, correspondiente al craqueo de bio-oil de álamo.

Tras identificar los picos, se determinaron los factores de calibrado de los compuestos oxigenados mediante análisis en cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 7890 A* de patrones y mezclas de composición molar conocida.



**Figura 2.23.** Cromatograma del craqueo de bio-oil de álamo. Condiciones de reacción: Catalizador, CY; 530 °C; 3 s.

**Tabla 2.16.** Condiciones del análisis de identificación de productos en el espectrómetro *Shimadzu GCMS-QP2010*.

<b>Split Ratio</b>	100
<b>Temperatura Inyector</b>	250 °C
<b>Temperatura interfase</b>	300 °C
<b>Temperatura de la fuente de iones</b>	200 °C
<b>Velocidad lineal</b>	30 cm/s

### 2.3.2.2. Resto de productos volátiles

El H<sub>2</sub>, CO y el CO<sub>2</sub> son cuantificados mediante análisis de una muestra de gases en el cromatógrafo de gases *Micro GC, Varian CP-4900*, el cual dispone de cuatro módulos de cromatografía con detectores *TCD*, y con sus respectivas columnas para la separación de los componentes. Se utilizan las dos siguientes:

- Tamiz molecular, MS-5 (10 m), donde se separan H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO.
- Porapak Q, PPQ (10 m), donde se separa el H<sub>2</sub>O, el CO<sub>2</sub> y los productos ligeros: metano, etileno, etano, propileno, propano, acetaldehído, butanos, butenos y acroleína.

El *Micro GC* se utiliza en las condiciones de la Tabla 2.17 y ha sido calibrado con patrones de composición conocida para la identificación y cuantificación de cada componente.

**Tabla 2.17.** Condiciones del análisis de cada columna en el *Micro-GC Varian CP-4900*.

	MS-5	PPQ
<b>Temperatura Columna, °C</b>	70	95
<b>Temperatura Inyector, °C</b>	90	110
<b>Tiempo de Inyección, ms</b>	50	50
<b>Tiempo de <i>backflush</i>, s</b>	7	10
<b>Tiempo de Muestreo, s</b>	10	10
<b>Tiempo de análisis, s</b>	250	250
<b>Presión, psi</b>	20	20

### 2.3.2.3. *Coque*

Los catalizadores desactivados se han analizado mediante diferentes técnicas que se explican a continuación.

#### *Deterioro de las propiedades del catalizador*

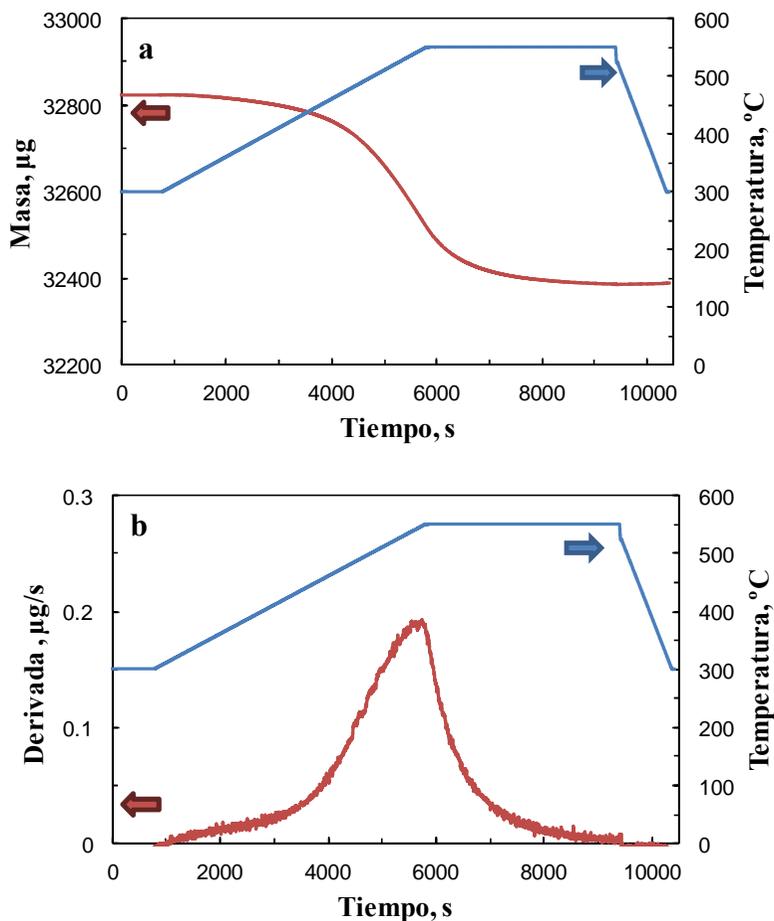
Se han determinado las propiedades superficiales del catalizador tras su utilización en el craqueo catalítico de las diferentes alimentaciones. El análisis se ha llevado a cabo en un equipo *Micromeritics ASAP 2010* bajo las mismas condiciones explicadas en el Apartado 2.2.2.1 para el análisis del catalizador fresco.

El análisis de acidez total y distribución de fuerza ácida del catalizador se ha realizado como se ha explicado en el Apartado 2.2.2.3.

#### *Contenido de coque*

El contenido de coque se ha determinado analizando la pérdida de masa que experimenta el catalizador desactivado tras la combustión en una termobalanza *TGA-Q 5000* de *TA Instruments*, que permite el cálculo simultáneo de las variables de masa y variaciones entálpicas.

El procedimiento experimental consiste en un barrido inicial de la muestra en polvo con una corriente de He a 300 °C, hasta que el peso de la muestra se mantiene constante. Posteriormente se introduce aire con una secuencia de 3 °C/min hasta alcanzar los 550 °C, que se mantiene 60 min. Finalmente se realiza una secuencia de enfriamiento de 15 °C min<sup>-1</sup> hasta los 300 °C. En la Figura 2.24 se muestran ejemplos de la evolución de la masa (gráfica a) y de su derivada (b).



**Figura 2.24.** Evolución durante la combustión del coque de la masa de la muestra (a) y de la derivada de esta evolución (b).

### *Propiedades del coque*

Para conocer la composición de los perfiles de combustión del coque depositado en las diferentes alimentaciones se ha realizado la oxidación a temperatura programada (TPO) siguiendo los gases mediante dos técnicas espectroscópicas: FT-IR del sólido (espectrofotómetro *Nicolet 6700 (Thermo)*) y MS (*GSD 320 O2 de Pfeiffer Vacuum*) (Ibañez y cols., 2012). El procedimiento consiste en preparar una muestra del catalizador desactivado previamente molido, de unos 10 mg. Se procede a prensarlo para obtener una pastilla y se le somete a

una limpieza para la eliminación de impurezas mediante calentamiento a 450 °C en la cámara catalítica, con una rampa de 5 °Cmin<sup>-1</sup>, a vacío durante 1-2 h. Posteriormente, se deja estabilizar la temperatura a 100 °C, se elimina el vacío y se introduce un caudal de aire de 60 ml min<sup>-1</sup>. Tras obtener un espectro de la muestra (blanco) se procede a subir la temperatura, en corriente de aire, hasta 550 °C con una velocidad de 5 °C min<sup>-1</sup>. Una vez alcanzada la temperatura de 550 °C la combustión se mantiene durante 1 h. Durante el ensayo se toman espectros *FT-IR* cada 5 min. Al mismo tiempo, se registra la señal de la masa de CO<sub>2</sub> en el espectrómetro de masas.

Para complementar el análisis del coque se ha utilizado también la resonancia magnética nuclear (*RMN*) de <sup>13</sup>C y la espectroscopia *Raman*.

El análisis <sup>13</sup>C *RMN* se ha realizado en el Servicio de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad del País Vasco del Campus de Guipúzcoa (*SGIker*), mediante una sonda de doble resonancia *CP-MAS* (*Cross Polarization Magic Angle Spinnig*) en rotores de 7 mm con giro de muestra a 10 KHz. La secuencia de pulsos se realizó en un espectrómetro *Bruker DXR 400 WB PLUS (9.40T)*, a la frecuencia de 79.5 MHz, anchura espectral de 30 KHz. La adquisición y procesado de datos se llevaron a cabo con el *software TOPSPIN 1.3 (Bruker)*.

Los perfiles del espectro *Raman* se han realizado en el Laboratorio Singular de Multiespectroscopías Acopladas (*LASPEA*) de la Universidad del País Vasco (*SGIker*). El equipo consta de un microscopio confocal de *Renishaw*, que utiliza diferentes longitudes de onda de excitación. Este estudio de la estructura gráfica o amorfa del coque se ha aplicado para el coque global y para el coque insoluble en diclorometano.

#### *Propiedades del coque soluble*

El catalizador desactivado se sometió a una extracción por disgregación, líquido-sólido, con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, el coque extraído es el coque soluble. El proceso consiste en moler el catalizador, 100-400 mg de muestra, y disolverlo con HF (*Merck*, 40 % masa en agua). Después se seca en una placa calefactora y se añaden unas gotas de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (*Panreac*, 98 % pureza). Según se evapora el

disolvente de la muestra, ésta se concentra hasta obtener una cantidad adecuada para su análisis. La muestra obtenida de coque soluble se ha analizado en un *GC-MS QP2010* de *Shimadzu*, con una columna *BPX5* de 50 m x 0.22 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ .

*Propiedades del coque insoluble*

Los perfiles del espectro *Raman* se han realizado de la misma manera que se ha explicado anteriormente. Por último, el análisis de la estructura del coque insoluble se ha completado con la espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (*XPS*), llevada a cabo en el Servicio General de Rayos X de la Universidad del País Vasco (*SGIker*). La unidad *XPS* consta de un sistema *SPECS*, analizador *Phoibos 150 ID-DLD* y fuente de radiación monocromática *Al K $\alpha$* .

# **CAPÍTULO III**

---

## **CRAQUEO DE UN COMPUESTO MODELO DEL BIO-OIL**

# CHAPTER III

## CATALYTIC CRACKING OF MODEL COMPOUND OF THE BIO-OIL

### ABSTRACT

---

This Chapter gathers the results obtained in the catalytic cracking of 2-methoxy-4-methylphenol, model compound of bio-oil, and its mixture with n-hexadecane, which is a model compound of vacuum gas oil (VGO), over commercial catalyst (CY). The catalytic cracking has been carried out under the following operating conditions: 400-550 °C; reaction time, 3-10 s; catalyst/feed mass ratio, 6-30.7  $\text{g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{feed}})^{-1}$  (high ratio, due to the small reactivity of phenol cracking).

These results allow studying the following aspects: i) appropriate conditions for the cracking of complex feeds (VGO and Bio-oil), which is discussed in the following chapters; and ii) quantify the synergies obtained by co-feeding oxygenates and hydrocarbon compounds, under FCC conditions.

The assessment of appropriate conditions and synergies in the cracking has been based on: i) conversion; ii) product yields (dry gas, LPG, HCs gasoline, Oxyg. gasoline and coke); and iii) hydrocarbon and oxygenate composition.

---

### **3. CRAQUEO DE UN COMPUESTO MODELO DEL BIO-OIL**

Como una etapa previa al craqueo de una alimentación tan compleja como el bio-oil y de su mezcla con otra alimentación compleja como el VGO, en este apartado se ha estudiado el craqueo de un componente del bio-oil como es el 2-metoxi-4-metilfenol y de su mezcla con n-hexadecano, compuesto modelo del VGO. Este estudio ha permitido: i) establecer las condiciones adecuadas para el craqueo de las alimentaciones complejas (bio-oil y VGO) que se estudia en los siguientes apartados; y ii) determinar cuantitativamente las sinergias de la co-alimentación de compuestos oxigenados e hidrocarburos, en las condiciones de craqueo de las unidades FCC. Diferentes autores (Corma y cols., 2007a; de Miguel Mercader y cols., 2010a; Fogassy y cols., 2010; Corma y Sauvanaud, 2013) postulan que la co-alimentación de productos hidrocarbonados favorece la transferencia de hidrógeno y por consiguiente la formación de hidrocarburos por craqueo del bio-oil.

#### **3.1. CRAQUEO DEL 2-METOXI-4-METILFENOL**

El 2-metoxi-4-metilfenol es un componente de la familia de los fenoles, cuya presencia en el bio-oil es importante, como productos derivados de la pirolisis de la lignina de la biomasa (Pandey y Kim, 2011), destacando su reducida reactividad de craqueo y su notable capacidad para formar coque sobre el catalizador (Gayubo y cols., 2004a, 2005). Los fenoles están constituidos por fenoles alquilados y por éteres fenólicos (guayacol, siringol y sus derivados), cuya reactividad en el bio-oil es muy elevada, por lo que la composición de la familia de fenoles en el bio-oil depende de la composición de la biomasa y de las condiciones de pirolisis, de condensación del bio-oil y de envejecimiento de éste (Bertero y Sedran, 2013c). Bai y cols. (2014) identifican 569 productos fenólicos primarios de la pirolisis de lignina, mayoritariamente monómeros y dímeros, con una elevada capacidad de oligomerización debido a la reactividad de sus grupos funcionales. El 2-metoxi-4-metilfenol es habitualmente identificado en la familia de fenoles y Xu y cols. (2010) han cuantificado su concentración en el 3.367 % del bio-oil obtenido por pirolisis rápida de cáscara de arroz.

### 3.1.1. Condiciones e índices de reacción

Los experimentos se han realizado en el equipo con reactor simulador del *riser*, descrito en el Apartado 2.3.1, utilizando el catalizador comercial CY descrito en el Apartado 2.2. Las condiciones de reacción han sido: temperatura, 400-550 °C; tiempo de reacción, 3-10 s; relación catalizador/alimentación (C/O), 30.7 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>, en masa (relación elevada, debido a la pequeña reactividad de craqueo de los fenoles) (Gayubo y cols., 2004a).

Los productos obtenidos se han agrupado en los siguientes *lumps*: gas seco (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), LPG (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), hidrocarburos en la fracción gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>), oxigenados en esta fracción (temperatura de ebullición de los hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) y coque. El rendimiento de cada una de estas fracciones de productos se define:

$$R_i = \frac{\text{masa de la fracción } i}{\text{masa de la alimentación}} 100 \quad (3.1)$$

La conversión se ha definido como la suma de los rendimientos de las fracciones de productos indicadas.

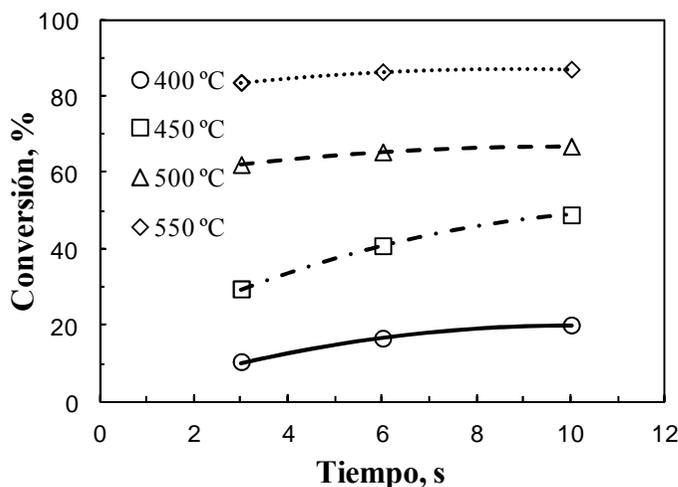
### 3.1.2. Efecto de las condiciones de operación en la conversión y rendimientos

En la Figura 3.1 se muestra el efecto del tiempo de reacción sobre la conversión, para las diferentes temperaturas.

Se observa que la temperatura tiene un efecto relevante, aumentando la conversión al aumentar la temperatura, hasta valores por encima del 80 % para 550 °C y para un tiempo de reacción tan pequeño como 3 s. En contraste, el efecto del tiempo de reacción es menor al aumentar la temperatura.

Estos resultados, con una conversión del 86 % para un tiempo de reacción de 10 s, ponen de manifiesto que la temperatura habitual de las unidades FCC (500-550 °C) es adecuada para la conversión de este oxigenado fenólico, si bien

cabe señalar que se ha utilizado una relación C/O notablemente mayor a la habitual de las unidades FCC.



**Figura 3.1.** Efecto del tiempo de reacción sobre la conversión del 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas. Catalizador, CY; C/O, 30.7  $g_{cat} (g_{alim.})^{-1}$ .

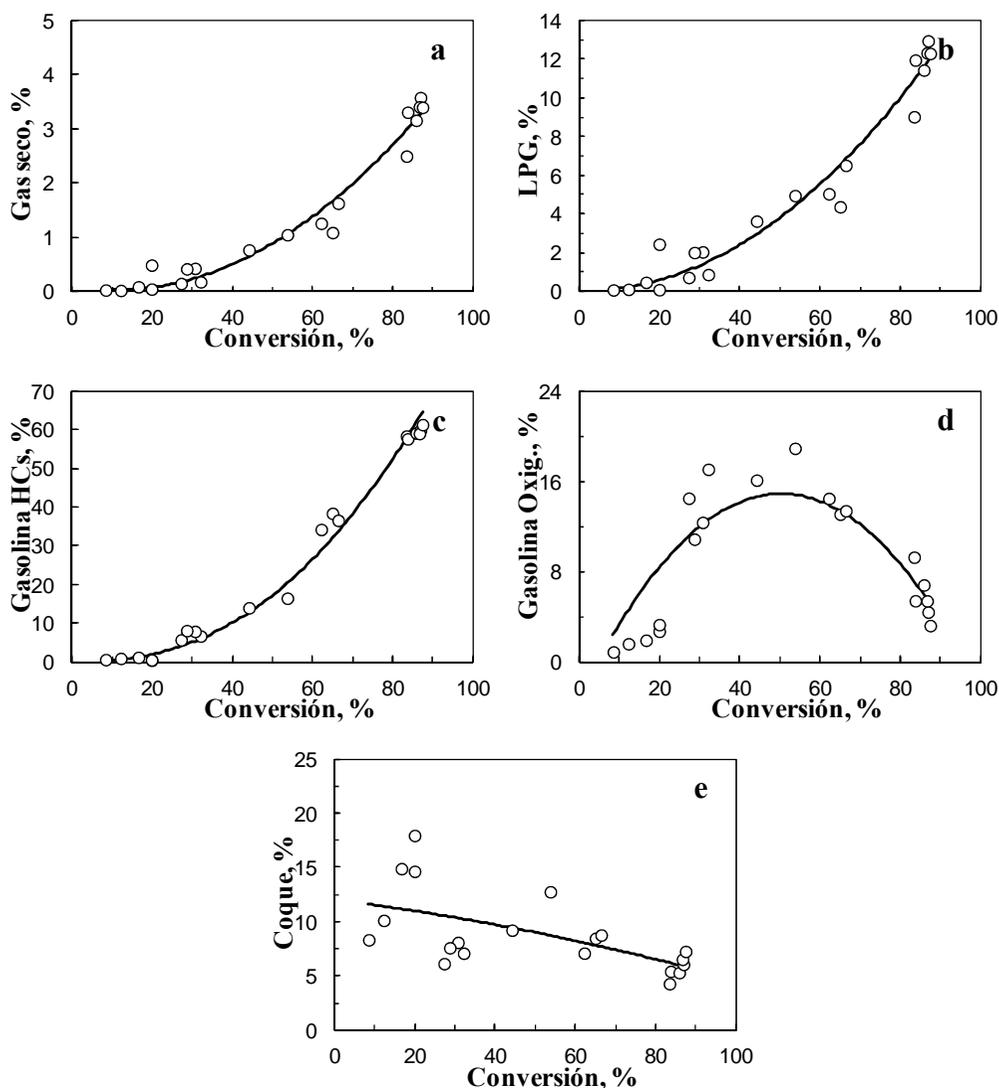
En la Figura 3.2 se han representado los resultados de la evolución con la conversión de los rendimientos de cada una de las fracciones de productos, lo que permite evaluar su papel en el esquema cinético del craqueo, bien como productos primarios o secundarios.

Es importante destacar el elevado rendimiento de coque (Figura 3.2e) para valores bajos de la conversión y en condiciones en las que el rendimiento de las otras fracciones de productos es insignificante. Ahora bien, a medida que se favorece el craqueo, disminuye esta formación de coque. Este resultado se explica porque la transformación de 2-metoxi-4-metilfenol en coque transcurre mediante un mecanismo de oligomerización que puede considerarse como una ruta paralela a las etapas de craqueo catalítico y que al igual que éstas es activado por los centros Brønsted y Lewis del catalizador que resulten accesibles a los intermedios. La oligomerización de los componentes fenólicos del piro-oil

conduce a un coque con unas características propias de la lignina (lignina pirolítica). Esta interpretación es acorde con los resultados de formación de lignina pirolítica (Gayubo y cols., 2010) y de la evolución del contenido y naturaleza del coque en la transformación del bio-oil completo en hidrocarburos sobre catalizadores de zeolita HZSM-5 (Valle y cols., 2012), donde se distingue entre: i) una fracción de coque de origen térmico (lignina pirolítica), formada por re-oligomerización de los compuestos fenólicos derivados de la pirolisis de la lignina de la biomasa, y que se deposita mayoritariamente en el exterior de los canales cristalinos de la zeolita por las limitaciones difusionales en ésta; y ii) un coque de origen catalítico formado como es habitual en las reacciones sobre catalizadores ácidos, a partir de los hidrocarburos (con un papel fundamental de las olefinas y aromáticos) mediante mecanismos de condensación y deshidrogenación (Guisnet y Magnoux, 2001), evolucionando hacia estructuras poliaromáticas condensadas, que a medida que crecen son desplazadas hacia el exterior de los canales cristalinos de la zeolita.

Por otro lado, contribuirá a que el rendimiento de coque sea muy elevado para bajos niveles de conversión, el hecho de que no se ha incluido agua en la alimentación, dado que la presencia de agua atenúa considerablemente la formación de coque en la transformación catalítica de oxigenados (Bertero y cols., 2013b). Por consiguiente, la presencia de agua como producto de la deshidratación de los oxigenados contribuirá, junto con el craqueo de los intermedios, a atenuar la formación de coque, tal como ha sido comprobado por Gayubo y cols. (2004c, 2009) en la transformación de bio-oil en hidrocarburos sobre catalizadores de zeolita HZSM-5.

Como se observa en la Figura 3.2, a medida que se favorecen las reacciones de craqueo (aumentando la temperatura y tiempo de reacción), aumenta el rendimiento de las fracciones de gasolina hidrocarbonada (Figura 3.2c) y oxigenada (3.2d), que son productos primarios del craqueo. También se forman directamente (y por sobrecraqueo de la fracción de gasolina hidrocarbonada desde bajas conversiones) las fracciones de gas seco (Figura 3.2a) y LPG (Figura 3.2b).



**Figura 3.2.** Evolución con la conversión de los rendimientos de las fracciones de productos del craqueo de 2-metoxi-4-metilfenol. Catalizador, CY; C/O,  $30.7 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .

Además, es destacable el sobrecraqueo que sufre la gasolina oxigenada para una conversión superior al 50 % (Figura 3.2.d), que contribuye a la formación de las fracciones de hidrocarburos productos, en particular gas seco y LPG. En la Figura 3.2c se observa que para la conversión más alta (en torno al 86 % correspondiente a 550 °C) el rendimiento de gasolina hidrocarbonada es

superior al 60 %. En estas condiciones los rendimientos de gas seco (Figura 3.2a) y de LPG (Figura 3.2b) son del 3 y 12 %, respectivamente.

Atendiendo a estos resultados es importante destacar que las condiciones de reacción en el FCC son adecuadas para minimizar la formación de coque y su efecto de desactivación del catalizador. En primer lugar, la elevada temperatura de reacción (500-550 °C) favorece las etapas de craqueo catalítico respecto a la formación de lignina pirolítica por oligomerización de los monómeros fenólicos, permitiendo presumiblemente incluso el craqueo de los intermedios de esa oligomerización. Igualmente, el reducido tiempo de reacción (de contacto entre reactantes y catalizador sólido) minimiza la oligomerización. Bai y cols. (2014) han comprobado que sin presencia de catalizador se requiere una temperatura superior a 500 °C para que sea favorecido el craqueo respecto a la oligomerización de los monómeros y dímeros fenólicos derivados de la pirolisis de lignina.

Debe señalarse el buen comportamiento en este sentido del catalizador comercial de FCC (con una matriz que aglomera los cristales de zeolita HY) para facilitar el posicionamiento del coque formado en condiciones de baja conversión, en la matriz externa macro- y mesoporosa de las partículas de catalizador. Este coque tendrá menor incidencia por tanto en la desactivación del catalizador que el coque catalítico depositado en el interior de los canales cristalinos de la zeolita, que se formará a partir de los hidrocarburos accesibles a la estructura cristalina de la zeolita HY.

Para dar una visión más completa de las características de los productos, en la Tabla 3.1 se han relacionado los resultados de conversión, rendimientos de las fracciones de productos y composición de cada una de estas fracciones, para diferentes temperaturas, a un tiempo de reacción de 6 s.

**Tabla 3.1.** Efecto de la temperatura sobre la conversión de 2-metoxi-4-metilfenol, rendimientos de las fracciones de productos y composición de estas fracciones (% en masa). Catalizador, CY; tiempo de reacción, 6 s; C/O, 30.7  $\text{g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .

	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
<b>Conversión, %</b>	16.61	29.86	65.36	86.33
<b>R<sub>Hidrocarburos</sub>, %</b>	0.61	10.45	43.84	75.07
<b>Composición HCs, %</b>				
<b>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></b>	16.8	2.5	2.5	4.5
<b>C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub></b>	83.2	11.7	10.1	16.3
<b>C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub></b>	-	85.8	87.4	79.2
<b>R<sub>Oxigenados</sub>, %</b>	1.13	11.60	13.07	5.60
<b>Composición Ox., %</b>				
<b>Acetaldehído</b>	-	0.2	4.1	7.1
<b>Acetona</b>	-	-	0.3	0.8
<b>Fenol</b>	14.8	12.4	31.3	38.2
<b>Otros fenoles</b>	85.2	87.3	64.3	53.9

En condiciones de baja conversión (400 °C) la composición de los hidrocarburos corresponde mayoritariamente a la fracción de LPG (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), con un carácter olefínico. Además, hay un notable contenido de la fracción C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, donde es mayoritario el metano. A 450 °C la composición de los hidrocarburos cambia drásticamente y corresponde mayoritariamente a la fracción gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>), con un elevado contenido de aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> (benceno, metilbenceno). Por encima de 500 °C es también notable el sobre craqueo de esta fracción gasolina, con formación de LPG. Estos resultados son cualitativamente acordes

con los obtenidos a baja temperatura en el craqueo de fenol y de otros compuestos fenólicos (Gayubo y cols., 2004a; Graça y cols., 2009a; Bertero y Sedrán, 2013a).

A parte del efecto comentado de la temperatura sobre los productos oxigenados, que sufren un notable sobrecraqueo por encima de 500 °C, se observa que el aumento de la temperatura favorece la formación selectiva de fenol y el craqueo y desoxigenación de los otros compuestos fenólicos (fenoles alquilados). También se observa que por encima de 500 °C es notable la concentración de acetaldehído y en menor medida la de acetona.

### 3.2. CRAQUEO DE LA MEZCLA DE n-HEXADECANO Y 2-METOXI-4-METILFENOL

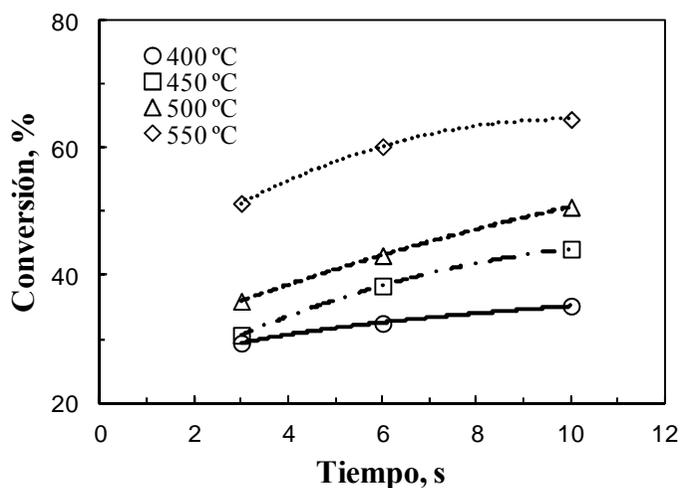
Las condiciones de reacción han sido: alimentación, n-hexadecano (80 % en masa) + 2-metoxi-4-metilfenol (20 %); catalizador, CY (comercial de FCC); temperatura de reacción, 400-550 °C; tiempo de contacto, 3-10 s; relación catalizador/alimentación (C/O),  $6.0 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ , en masa (menor que la utilizada en el craqueo de 2-metoxi-4-metilfenol debido a la mayor reactividad del n-hexadecano). El rendimiento de las fracciones de productos se ha calculado como se ha indicado en el Apartado 3.1 (ec. (3.1)) y la conversión se ha calculado de la misma forma.

#### 3.2.1. Efecto de las condiciones de reacción en la conversión y rendimientos

En la Figura 3.3 se representa la evolución con el tiempo de la conversión, para las diferentes temperaturas estudiadas.

La conversión (Figura 3.3) se ve favorecida tanto por el tiempo de reacción como por la temperatura, destacando que el efecto se ve aumentado considerablemente entre 500-550 °C. Aunque la conversión obtenida en la mezcla es menor que la correspondiente al craqueo de 2-metoxi-4-metilfenol puro (Figura 3.1), debe tenerse en cuenta que la relación C/O es notablemente inferior ( $30.7 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$  para el 2-metoxi-4-metilfenol y  $6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$  para el craqueo de la mezcla).

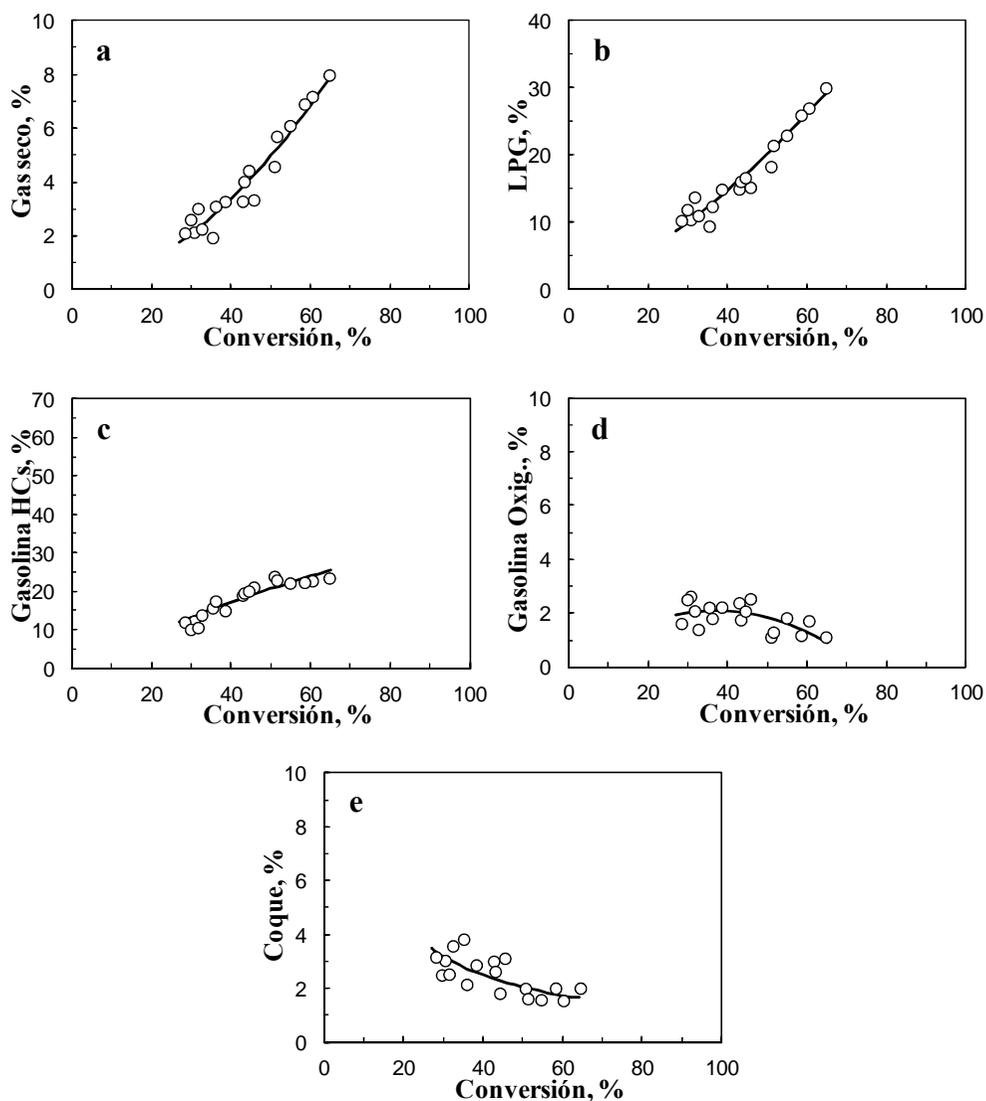
Al estudiar la evolución con la conversión de los rendimientos de las fracciones de productos (Figura 3.4), se observan unas tendencias similares a las correspondientes al craqueo de 2-metoxi-4-metilfenol (Figura 3.2), de forma que el rendimiento de coque disminuye progresivamente con la conversión (Figura 3.4e), mientras que aumenta el rendimiento de gas seco (Figura 3.4a), LPG (Figura 3.4b), gasolina hidrocarbonada (Figura 3.4c) y pasa por un máximo el de gasolina oxigenada (Figura 3.4d).



**Figura 3.3.** Efecto del tiempo de reacción sobre la conversión de la mezcla n-hexadecano (80 %) + 2-metoxi-4-metilfenol (20 %), a diferentes temperaturas. Catalizador, CY; C/O,  $6.0 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .

En cuanto a la composición de las fracciones de productos (Tabla 3.2) presenta notables diferencias respecto a la correspondiente al craqueo de 2-metoxi-4-metilfenol (Tabla 3.1) debido a la diferente reactividad de las alimentaciones.

Cabe destacar que en la mezcla (Tabla 3.2) es más importante el sobrecraqueo de la gasolina hidrocarbonada ( $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ ) por encima de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ahora bien, hay tendencias similares como que para las dos alimentaciones se alcanza a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  la concentración máxima de gasolina hidrocarbonada y mínima de LPG. Las tendencias del efecto de la temperatura sobre la composición de los oxigenados son similares, de forma que la concentración de fenol y de los diferentes compuestos fenólicos aumenta al aumentar la temperatura. Sí resulta relevante la menor concentración de acetaldehído en el producto de craqueo de la mezcla.



**Figura 3.4.** Evolución con la conversión de los rendimientos de las fracciones de productos en el craqueo de la mezcla n-hexadecano (80 %) + 2-metoxi-4-metilfenol (20 %). Catalizador, CY; C/O, 6.0 ( $\text{g}_{\text{cat}} \text{g}_{\text{alim}}^{-1}$ ).

**Tabla 3.2.** Efecto de la temperatura sobre la conversión, rendimientos de las fracciones de productos y composición de estas fracciones (en % en masa), en el craqueo la mezcla n-hexadecano (80 %) + 2-metoxi-4-metilfenol (20 %). Catalizador, CY; tiempo de reacción, 6 s; C/O, 6.0  $\text{g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .

	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
<b>Conversión, %</b>	32.49	38.37	43.15	57.48
<b>R<sub>Hidrocarburos</sub>, %</b>	27.21	33.27	39.77	54.15
<b>Composición HCs, %</b>				
<b>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></b>	8.3	9.9	10.1	12.3
<b>C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub></b>	40.7	45.0	40.6	46.1
<b>C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub></b>	51.0	45.1	49.3	41.6
<b>R<sub>Oxigenados</sub>, %</b>	1.19	2.22	0.75	1.76
<b>Composición Ox., %</b>				
<b>Acetaldehído</b>	-	-	0.3	0.3
<b>Acetona</b>	-	0.1	0.1	-
<b>Fenol</b>	12.5	14.0	48.8	47.7
<b>Otros fenoles</b>	87.5	85.9	50.8	52.0

### 3.2.2. Sinergias en el craqueo de la mezcla

En el craqueo de una mezcla debe considerarse que cada etapa de reacción de cada componente de la mezcla está condicionada por numerosos factores, como son las diferencias de la capacidad de adsorción de los componentes, así como su diferente reactividad y difusividad en la estructura porosa del catalizador, lo que explica que se generen notables sinergias en el craqueo de

mezclas de componentes, como corresponde a la alimentación habitual del FCC (Jiménez-García y cols., 2009, 2011, 2013).

Para valorar el efecto sinérgico de la co-alimentación de un oxigenado (2-metoxi-4-metilfenol) con un hidrocarburo (n-hexadecano) se han comparado (Figura 3.5) los resultados experimentales de la conversión y de los rendimientos de las fracciones de productos del craqueo de la mezcla (Apartado 3.2.1), con los resultados teóricos calculados ponderando los rendimientos del producto de craqueo de cada uno de los componentes. Para el cálculo de estos rendimientos teóricos se han utilizado los resultados del Apartado 3.1.2 correspondientes al craqueo del 2-metoxi-4-metilfenol y los resultados del craqueo del n-hexadecano (Anexo B).

En la Figura 3.5a se observa que para valores bajos de la conversión (correspondientes a 400 °C) la conversión real es mayor que la teórica, lo que se explica por la menor conversión del compuesto oxigenado de la mezcla en estas condiciones, que favorece la disponibilidad del catalizador para la conversión del n-hexadecano. El resultado es acorde con los del rendimiento de gas seco (Figura 5.3c) y de LPG (Figura 5.3d), que son mayores que los teóricos en estas condiciones. Este efecto desaparece por encima de 450 °C, de forma que la conversión real y los rendimientos de gas seco y de LPG son entonces menores que los teóricos.

Igualmente, el mayor rendimiento de gasolina hidrocarbonada respecto al teórico (Figura 5.3e) también se justifica por la mayor disponibilidad de catalizador para el craqueo de n-hexadecano. La ocupación preferente de los centros activos para el craqueo de n-hexadecano es acorde con el menor rendimiento de gasolina oxigenada respecto al teórico (Figura 5.3f), hasta temperatura elevada (elevada conversión), para la que sí es elevada la velocidad de craqueo del oxigenado en la mezcla.

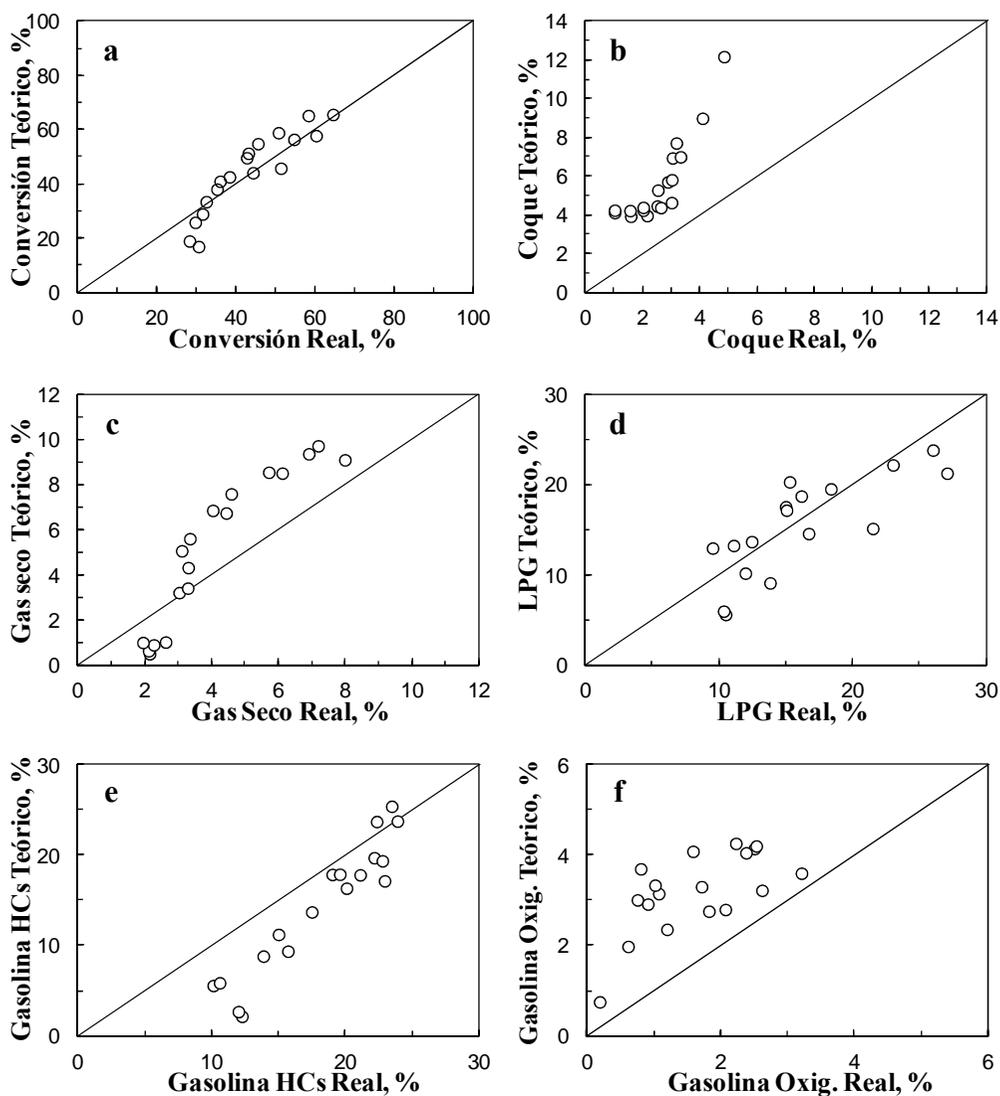
Destaca el efecto de la co-alimentación de atenuar el rendimiento de coque (Figura 5.3b), de forma que aproximadamente este rendimiento es la mitad del teórico, lo que debe atribuirse en primer lugar a la disminución de la concentración de 2-metoxi-4-metilfenol y como consecuencia a la atenuación de la velocidad de polimerización de los compuestos fenólicos para formar lignina

pirolítica. Esta atenuación de la deposición de coque contribuirá a disminuir la desactivación del catalizador, lo que también favorece el craqueo catalítico respecto al térmico, contribuyendo a que el rendimiento de gasolina hidrocarbonada sea mayor que el teórico.

Contribuirán también presumiblemente al menor rendimiento de coque la transferencia de hidrógeno desde los intermedios del craqueo de n-hexadecano a los precursores del coque, así como la presencia de agua en el medio de reacción, como producto de la deshidratación de los oxigenados derivados del 2-metoxi-4-metilfenol y que arrastrará parcialmente los oligómeros hidrocarbonados precursores del coque.

Como antecedentes del craqueo de oxigenados modelos del bio-oil junto con hidrocarburos puros, Graça y cols. (2009a, b, 2010, 2011, 2012) han comprobado que los efectos de la co-alimentación de un oxigenado dependen de la naturaleza del oxigenado y del hidrocarburo, de la severidad de forma de la estructura porosa de la zeolita y de la temperatura de reacción. Estos autores dan una gran importancia a la competencia antes comentada de la difusividad y adsorptividad de los componentes (oxigenado e hidrocarburo) para explicar los resultados del craqueo de la mezcla (Graça y cols., 2013).

Así para un catalizador de zeolita HY la coalimentación de un 4 % de fenol con n-hexadecano tiene un notable efecto de favorecer la rápida desactivación por formación de coque, en todo el intervalo de temperatura estudiado (350-450 °C) (Graça y cols., 2009a, 2010), mientras que la desactivación es menor cuando el fenol se co-alimenta con metilciclohexano, en cuyo caso además, la formación de coque es notablemente atenuada al aumentar la temperatura (Graça y cols., 2009b). Sin embargo, con un catalizador de zeolita HZSM-5 el efecto de la co-alimentación es mayor al co-alimentar fenol con metilciclohexano que con n-heptano, lo que es explicado porque la competencia en la difusión en la estructura porosa de la zeolita es desfavorecida para el metilciclohexano (Graça y cols., 2010, 2011).



**Figura 3.5.** Comparación de los rendimientos experimentales y teóricos de cada fracción de productos del craqueo de la mezcla n-hexadecano (80 %) + 2-metoxi-4-metilfenol (20 %).



# **CAPÍTULO IV**

---

## **PRODUCTOS DEL CRAQUEO DE BIO-OIL**

# CHAPTER IV

## PRODUCTS OF BIO-OIL CRACKING

### ABSTRACT

---

This Chapter addresses the results obtained in the catalytic cracking of raw bio-oil (pine sawdust) on a commercial catalyst (CY). And it also addresses the study of different bio-oil types (pine and black poplar sawdust).

The experiments have been conducted in a riser reactor simulator under the following conditions: 400-550 °C; reaction time, 3-15 s; catalyst/feed mass ratio,  $1.8-10 \text{ g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{feed}})^{-1}$  (on a dry basis).

This study allows understanding better the following aspects: i) the effect of operating conditions; ii) the reactivity of individual compounds in the bio-oil; iii) the efficiency of deoxygenation, and the liquid yield and its quality; and iv) the effect of different oxygenates composition and water content. Accordingly, the following have been assessed: product yields ( $\text{CO}_2+\text{CO}$ , dry gas, LPG, gasoline, LCO and coke), conversion of the main individual compounds in the bio-oil (acetic acid, acetaldehyde, phenol, levoglucosan...), and quality indices of the liquid fuel (degree of deoxygenation, liquid yield, oxygen/carbon mass ratio in the liquid and bio-oil conversion).

---

## 4. PRODUCTOS DEL CRAQUEO DE BIO-OIL

En este apartado se ha estudiado el efecto de las condiciones de operación en el craqueo del bio-oil, en particular de la temperatura y tiempo de reacción. Cabe señalar que si bien la distribución de productos ha sido estudiada en la bibliografía, generalmente para determinar el efecto de la temperatura y comparar el comportamiento de diferentes catalizadores (Apartado 1.3), los estudios se han realizado mayoritariamente con compuestos modelo, representativos de diferentes fracciones de bio-oil y son pocos los trabajos realizados con bio-oil sometido a algún tratamiento de estabilización y aún menos con bio-oil completo y en condiciones de las unidades FCC (Apartado 1.3.4.3), los cuales además se han realizado en experimentos en reactores MAT, en los que el tiempo de reacción es notablemente superior al del reactor industrial.

La realización de los experimentos con tiempos de reacción de unos segundos aporta una información complementaria adecuada para: i) valorar el interés del craqueo de bio-oil en un reactor de transporte neumático (*riser*); y ii) facilitar la comprensión de los resultados del craqueo de la mezcla gasoil de vacío (VGO) y bio-oil, que se estudia más adelante (Apartado 6) y que es una alternativa que ofrece mejores perspectivas para su implantación industrial, con objeto de valorizar la biomasa a gran escala (Al-Sawabi y cols., 2012; Corma y Sauvanaud, 2013; Jacobson y cols., 2013).

Los experimentos se han realizado utilizando el reactor simulador del *riser* (descrito en el Apartado 2.3.1.1), en las siguientes condiciones: alimentación, bio-oil de pirólisis de serrín de pino (descrito en el Apartado 2.1.2); catalizador, CY (catalizador comercial de FCC equilibrado y descrito en el Apartado 2.2); temperatura, 400-550 °C; tiempo de reacción, 3-15 s; relación catalizador /alimentación (C/O) (referida a los oxigenados en el bio-oil)  $1.8-7.3 \frac{\text{g}_{\text{cat}}}{\text{g}_{\text{bio-oil en base seca}}^{-1}}$ .

## 4.1. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

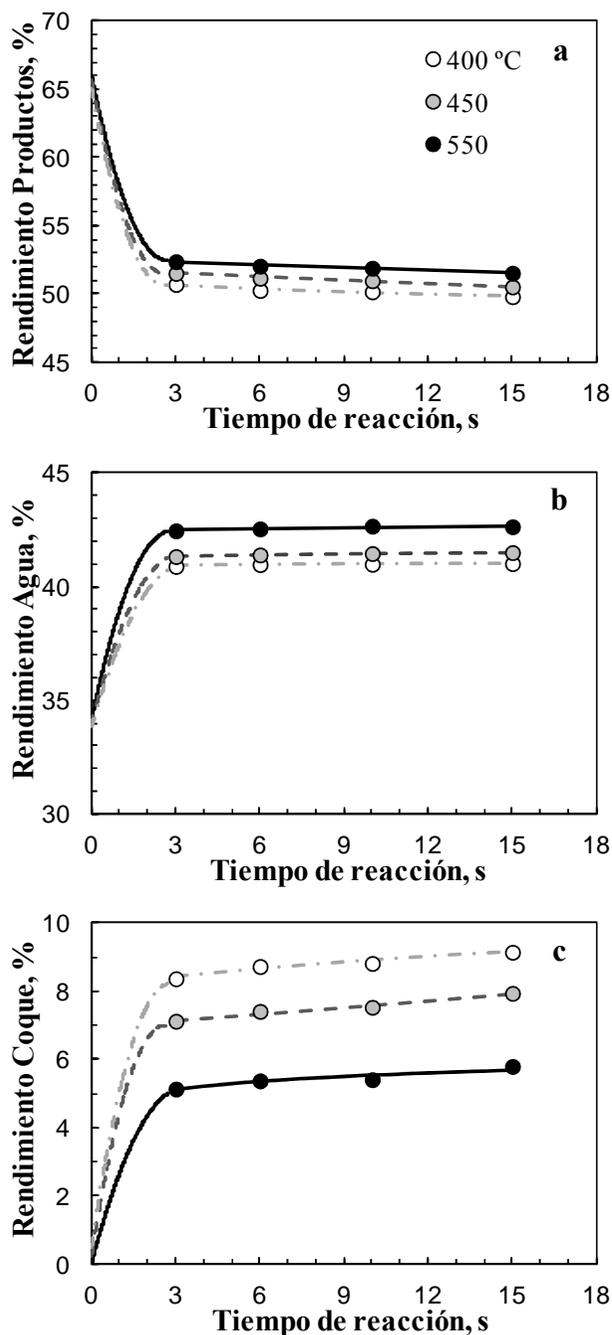
Para la exposición de la distribución de productos, estos se han agrupado en fracciones (*lumps*), con los criterios habituales en el craqueo industrial: gas seco (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), LPG (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), gasolina (compuestos con punto de ebullición en el intervalo de temperatura de los hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>), LCO (intervalo de temperatura superior a C<sub>12</sub>) y residuo sólido (coque). Además, se considera la suma de los gases CO<sub>2</sub> y CO. El contenido de H<sub>2</sub>O del bio-oil (34.83 % en masa), aconseja analizar por separado los rendimientos referidos al bio-oil y los definidos referidos a los compuestos carbonados del bio-oil.

### 4.1.1. Rendimientos referidos al bio-oil completo

En la Figura 4.1 se muestra el efecto del tiempo de reacción sobre los rendimientos del conjunto de productos volátiles carbonados (gráfica a), de H<sub>2</sub>O (gráfica b) y de coque depositado en el catalizador (gráfica c). Los resultados corresponden a la relación C/O de 7.3  $\text{g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ . Los rendimientos se han definido con la ec. (3.1).

El aumento de la temperatura tiene como consecuencia el aumento del rendimiento de productos (Figura 4.1a), al favorecerse las reacciones de craqueo, deshidratación y descomposición térmica por descarboxilación y descarbonilación. Como consecuencia aumenta el rendimiento de H<sub>2</sub>O, que alcanza el 43 % a 550 °C (Figura 4.1b).

El efecto de la temperatura sobre el rendimiento de coque es opuesto (Figura 4.1c), disminuyendo este rendimiento al aumentar la temperatura. Este resultado se explica por la competencia entre las reacciones de condensación de los compuestos fenólicos derivados de la pirolisis de la lignina y el craqueo de los oligómeros intermedios (Zhou y cols., 2013a; Bai y cols., 2014). La presencia del catalizador favorecerá el craqueo en mayor medida que la condensación en el intervalo de temperatura estudiado, mientras que se ha comprobado que sin catalizador el aumento de la temperatura favorece selectivamente la condensación de oligómeros hasta 500 °C (Bai y cols., 2014).



**Figura 4.1.** Efecto del tiempo de reaccion sobre los rendimientos de productos carbonados (a), H<sub>2</sub>O (b) y coque (c), para diferentes temperaturas. C/O, 7.3 g<sub>cat</sub>(g<sub>bio-oil</sub>)<sup>-1</sup>.

La atenuación de la formación de coque al aumentar la temperatura contribuye directamente al aumento de la formación de productos carbonados, y de la eficacia en la valorización por craqueo de los compuestos fenólicos.

Agblevor y cols. (2012), trabajando con catalizador y condiciones de laboratorio propias del FCC, atribuyen también la atenuación de la formación de coque al co-alimentar bio-oil (15 %) con gasoil, al contenido de agua del bio-oil. Igualmente, Valle y cols. (2012) comprueban este efecto en la formación de coque al valorizar mezclas de bio-oil con metanol, utilizando catalizadores de zeolita HZSM-5.

Por otro lado, el coque será mayoritariamente externo a los cristales de zeolita y estará depositado en la matriz de las partículas de catalizador (Valle y cols., 2012) y al aumentar la temperatura disminuirá esta fracción de coque externo (de origen térmico) y aumentará la de coque en el interior de los canales cristalinos de la zeolita, cuyo origen es la condensación de los hidrocarburos (olefinas y aromáticos principalmente) y tiene un mayor efecto en la desactivación del catalizador que el coque externo. Sin embargo, como el contenido total de coque a 550 °C es inferior al 1 %, cabe esperar que el catalizador esté poco desactivado en estas condiciones.

En cuanto a la evolución de los rendimientos de productos con el tiempo de reacción, se pone de manifiesto que las reacciones implicadas son muy rápidas, porque para 3 s los rendimientos alcanzan prácticamente unos valores estables. Esto es más evidente para la formación de H<sub>2</sub>O (Figura 4.1b), por la conocida rapidez de las reacciones de deshidratación catalítica de oxigenados (Gayubo y cols., 2004a, b).

Sin embargo, en la Figura 4.1c se observa que el rendimiento de coque aumenta progresiva y lentamente con el tiempo de reacción, debido a que progresan las reacciones de condensación de la lignina pirolítica, con la consiguiente lenta disminución del rendimiento de productos carbonados (Figura 4.1a). Esta evolución de los rendimientos pone de manifiesto la importancia del tiempo de reacción y la necesidad de operar con un tiempo de reacción similar al reactor industrial para obtener resultados significativos.

#### 4.1.2. Rendimientos en base seca

En la Figura 4.2 se muestra el efecto del tiempo de reacción sobre los rendimientos en base seca, para diferentes temperaturas, distinguiendo las fracciones de productos: CO<sub>2</sub> y CO (gráfica a), gas seco (b), LPG (c), gasolina (d), LCO (e) y coque (f). Los experimentos son los mismos que los de la Figura 4.1.

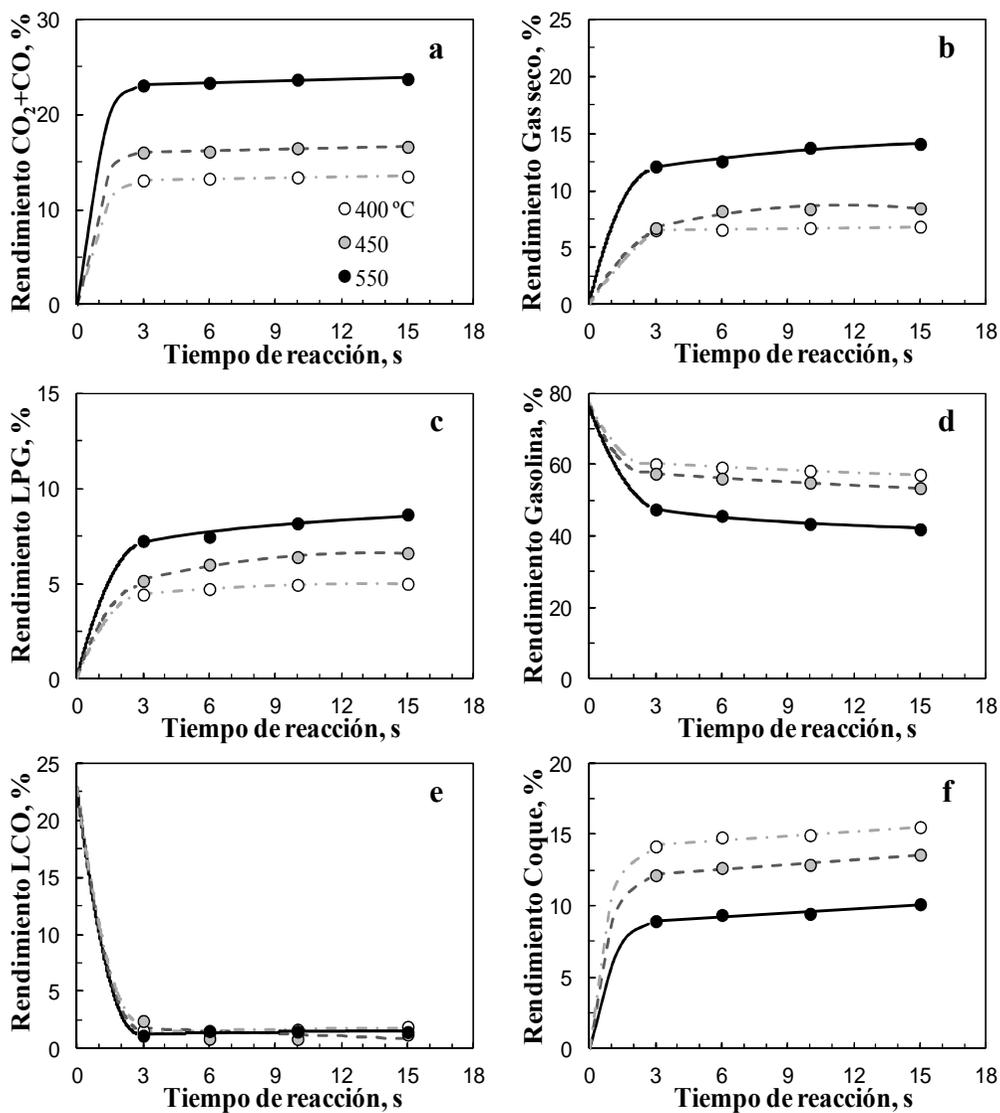
El rendimiento se ha calculado referido a los compuestos carbonados del bio-oil:

$$R_i' = \frac{\text{masa de la fracción } i}{\text{masa de los compuestos carbonados del bio - oil}} 100 \quad (4.1.)$$

El aumento de la temperatura tiene como consecuencia el aumento de los rendimientos de CO<sub>2</sub>+CO (Figura 4.2a), que alcanza valores en torno al 23 % a 550 °C, y donde es mayoritario el CO<sub>2</sub>, así como de gas seco (Figura 4.2b) y de LPG (Figura 4.2c), mientras que disminuye el de gasolina (Figura 4.2d) y el de coque (Figura 4.2f), y el rendimiento de LCO (Figura 4.2e) es prácticamente igual en el intervalo de temperatura estudiado.

En estos resultados tiene un papel relevante el craqueo de la fracción gasolina para formar gas seco y LPG, así como H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CO, reacciones favorecidas por el aumento de la temperatura. Además, a temperatura elevada se observa que se atenúa el aumento del rendimiento de LPG (Figura 4.2c), debido a que se favorece su craqueo a gas seco. Téngase en cuenta que la temperatura de craqueo es mayor para componentes de menor peso molecular.

En cuanto al rendimiento de LCO, es pequeño como consecuencia de la elevada velocidad de craqueo de los enlaces de los carbonos entre anillos de los grupos fenólicos y los compuestos remanentes, por su elevado peso molecular, tendrán presumiblemente un papel relevante en la formación de coque.



**Figura 4.2.** Efecto del tiempo de reacción sobre los rendimientos de CO<sub>2</sub>+CO (a), gas seco (b), LPG (c), gasolina (d), LCO (e) y coque (f), para diferentes temperaturas. C/O, 7.3 g<sub>cat</sub>(g<sub>bio-oil</sub>)<sup>-1</sup>.

Como se ha dicho anteriormente las reacciones implicadas son muy rápidas. Ahora bien, la evolución con el tiempo es notable para diferentes fracciones, de forma que con el tiempo de reacción aumentan los rendimientos de gas seco y LPG, como consecuencia del sobre craqueo de la gasolina, cuyo

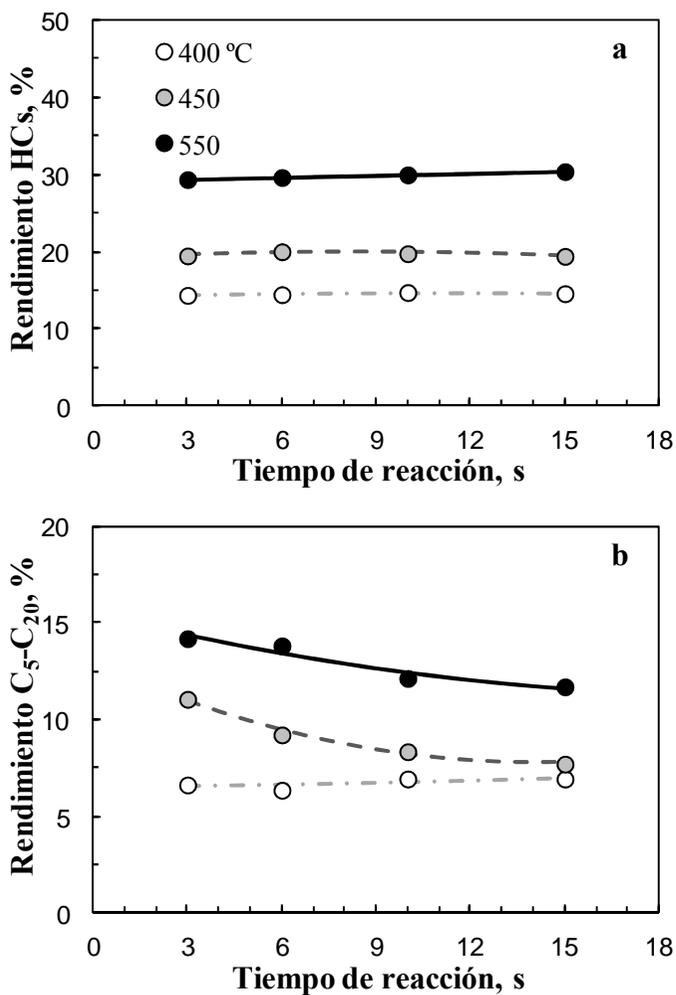
rendimiento disminuye, mientras que aumenta el rendimiento de coque, como se ha comentado para la Figura 4.1c, al progresar la condensación de los compuestos fenólicos derivados de la pirolisis de la lignina. Estos compuestos y sus oligómeros son muy reactivos, con una gran capacidad de condensación por encima de 500 °C y muy elevada a 550 °C (Zhou y cols., 2013a), que parece ser contrarrestada favorablemente por la capacidad de craqueo del catalizador. Además de las etapas convencionales del craqueo catalítico catalizadas por iones carbenio (escisión beta, isomerización, transferencia de hidrógeno, condensación; Apartado 1.3.1.1), contribuirán a la distribución de productos del craqueo las siguientes etapas propias del craqueo térmico, cuya importancia aumentará al aumentar la temperatura (Bayarbach y Meier, 2009): i) eliminación de ácidos carboxílicos (fuente de CO<sub>2</sub>); ii) deshidrogenación de grupos -CH<sub>2</sub>-OH para formar grupos aldehído; iii) eliminación de grupos metoxilo para formar fenoles, y iv) ruptura de enlaces éter con formación de CO.

Los resultados de la Figura 4.2a ponen de manifiesto que las reacciones de descarboxilación y descarbonilación de los oxigenados del bio-oil son muy rápidas y sus productos, CO<sub>2</sub> y CO, son productos primarios formados en los primeros 3 s de reacción, manteniéndose posteriormente constante su rendimiento. Estas reacciones indeseables, son de origen térmico, por lo que su desarrollo es competitivo con las etapas de transformación catalítica que dan lugar a los productos de interés como combustibles. En consecuencia, un reto permanente es operar con catalizadores y condiciones que favorezcan selectivamente las reacciones de craqueo y desoxigenación, minimizando en particular la formación de CO<sub>2</sub> y de coque. Los resultados ponen de manifiesto la dificultad del primer objetivo, por la elevada velocidad de las reacciones de descarboxilación y descarbonilación. En cualquier caso, debe considerarse la competencia entre la etapas catalíticas y térmicas, y a pesar de que las segundas son rápidas (Zhou y cols., 2013b), en las condiciones del reactor simulador del *riser*, al igual que en el reactor industrial, estarán favorecidas las primeras, lo que previsiblemente contribuirá a una menor formación de productos secundarios, entre los que están el CO<sub>2</sub> y el CO.

Una visión de los resultados complementaria a la anterior es la de los rendimientos de hidrocarburos, mostrada en la Figura 4.3, en la que la gráfica a corresponde a todos los hidrocarburos y la gráfica b a los líquidos ( $C_5$ - $C_{20}$ ), correspondientes a fracciones utilizables en los *pool* de gasolina y diesel. El rendimiento de hidrocarburos aumenta al aumentar la temperatura (Figura 4.3a), hasta un valor del 30 % a 550 °C, siendo el rendimiento de combustible líquido del 14 %, lo que es un resultado interesante para realizar el craqueo en una unidad FCC, que opera por encima de 500 °C.

Por otro lado, el rendimiento de los hidrocarburos es prácticamente constante con el tiempo de reacción, y el de combustibles disminuye con el tiempo de reacción por encima de 450 °C (Figura 4.3b), como consecuencia del sobre craqueo de los hidrocarburos superiores, que se transforman en gas seco y LPG. Esta evolución también lleva a valorar la importancia de trabajar con reducidos tiempos de residencia para maximizar el rendimiento de combustible, así como la previsible diferencia de los resultados si se opera en un equipo de laboratorio con mayor tiempo de reacción que el del *riser* industrial.

La diferencia entre los rendimientos de hidrocarburos totales y de los  $C_5$ - $C_{20}$  corresponde a los rendimientos de gas seco y LPG. En la Tabla 4.1 se han relacionado los rendimientos individuales de los componentes del gas seco, correspondientes a los experimentos de las Figuras anteriores. Se observa que todos los rendimientos aumentan al aumentar la temperatura, como consecuencia de que son compuestos finales producto del craqueo de hidrocarburos superiores o de oxigenados. El mayor crecimiento lo experimenta el metano, compuesto mayoritario en la fracción a 550 °C, con rendimientos superiores al 7 %. El efecto del tiempo de reacción es pequeño, si bien se observa en general un aumento del rendimiento de cada uno de los componentes al aumentar el tiempo de reacción.



**Figura 4.3.** Efecto del tiempo de reacción sobre los rendimientos de hidrocarburos (a) y de la fracción C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> de estos (b), para diferentes temperaturas. C/O, 7.3 g<sub>cat</sub>(g<sub>bio-oil</sub>)<sup>-1</sup>.

**Tabla 4.1.** Efecto de la temperatura y tiempo de reacción sobre los rendimientos (% en masa) de los componentes individuales de la fracción de gas seco.  $C/O, 7.3 \text{ g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .

	Tiempo, s	400 °C	450 °C	550 °C
$C_1$	3	2.40	3.03	6.53
	6	2.31	3.62	6.92
	10	2.80	3.83	7.62
	15	2.69	3.85	7.64
$C_2^=$	3	3.61	2.92	3.85
	6	3.53	3.58	3.61
	10	3.27	3.49	3.99
	15	3.54	3.52	4.23
$C_2$	3	0.52	0.77	1.74
	6	0.73	1.01	2.04
	10	0.66	1.07	2.14
	15	0.62	1.08	2.22

El rendimiento individual de los componentes de la fracción LPG también aumenta al aumentar la temperatura (Tabla 4.2), debido a que se ve más favorecida su formación por craqueo de la fracción gasolina y directamente desde los oxigenados del bio-oil, que su craqueo a componentes de gas seco.

El LPG se compone principalmente de olefinas ligeras, en forma de propileno y butilenos provenientes en su mayoría de la desoxigenación y craqueo de los ácidos y aldehídos presentes en el bio-oil. Los compuestos mayoritarios a 400 °C son los butanos y a 550 °C el propileno (resultado destacable por su interés como materia prima). Mientras los rendimientos de propano, propileno y butenos aumentan al aumentar la temperatura, el de butanos disminuye, lo que puede explicarse porque se ve desfavorecida su formación por transferencia de hidrógeno a partir de los butenos.

En la Tabla 4.3 se han relacionado los valores de olefinidad del gas seco y el LPG. Estos valores son importantes por el interés económico de las olefinas ligeras contenidas (Habib y cols., 2002). Se observa que las fracciones C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> son marcadamente olefinicas, dados los elevados contenidos de etileno y propileno, respectivamente. Sin embargo, los índices de olefinidad de los hidrocarburos C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> disminuyen al aumentar la temperatura y en menor medida al aumentar el tiempo de reacción, lo que se explica porque se favorecen las reacciones de condensación Diels-Alder para formar aromáticos. Por el contrario, la olefinidad de los hidrocarburos C<sub>4</sub> aumenta al aumentar la temperatura. Este resultado puede explicarse al desfavorecerse la transformación en butanos (principalmente i-butano) por transferencia de hidrógeno. Estas tendencias son habituales en los hidrocarburos de derivados del petróleo (Adewuyi y cols., 1995; Aitani y cols., 2000; Arandes y cols., 2000; Buchanan, 2000; den Hollander y cols., 2002a).

**Tabla 4.2.** Efecto de la temperatura y tiempo de reacción sobre los rendimientos (% en masa) de los componentes individuales de la fracción de LPG.  $C/O, 7.3 \text{ g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .

	Tiempo, s	400 °C	450 °C	550 °C
$C_3$	3	0.10	0.23	0.94
	6	0.16	0.37	0.96
	10	0.17	0.35	1.04
	15	0.14	0.40	1.12
$C_3^=$	3	1.32	1.79	2.89
	6	1.37	2.51	3.05
	10	1.63	2.48	3.29
	15	1.66	2.54	3.46
$C_4$	3	2.29	2.04	1.55
	6	2.47	2.01	1.59
	10	2.43	2.32	1.74
	15	2.46	2.38	1.91
$C_4^=$	3	0.72	1.10	1.89
	6	0.73	1.11	1.87
	10	0.72	1.26	2.11
	15	0.74	1.29	2.15

**Tabla 4.3.** Efecto de la temperatura y el tiempo de reacción sobre los índices de olefinidad de los HCs del gas seco y LPG.  $C/O, 7.3 \text{ g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .

	Tiempo, s	400 °C	450 °C	550 °C
$C_2^= / C_{2 \text{ Total}}$	3	0.87	0.79	0.69
	6	0.83	0.78	0.64
	10	0.83	0.76	0.65
	15	0.85	0.76	0.66
$C_3^= / C_{3 \text{ Total}}$	3	0.93	0.88	0.75
	6	0.90	0.87	0.76
	10	0.91	0.88	0.76
	15	0.92	0.86	0.76
$C_4^= / C_{4 \text{ Total}}$	3	0.24	0.35	0.55
	6	0.23	0.36	0.54
	10	0.23	0.35	0.55
	15	0.23	0.37	0.53

## 4.2. CONVERSIÓN DE COMPONENTES INDIVIDUALES

Los resultados de la bibliografía referentes al craqueo de compuestos modelo del bio-oil (comentados en el Apartado 1.3) se han obtenido principalmente con catalizadores de zeolita HZSM-5 y en condiciones diferentes (reactor de lecho fijo o fluidizado y temperatura inferior) a las del FCC. Bertero y cols. (2013a,b) sí han trabajado con un catalizador de FCC y en el intervalo de temperatura correspondiente, utilizando un reactor de lecho fijo (MAT) y valorizando diferentes componentes modelo del bio-oil, con objeto de estudiar su reactividad y correspondiente distribución de productos.

En esta Tesis se ha utilizado la información obtenida en el craqueo de bio-oil en condiciones de FCC, para fijar la atención en la conversión de unos componentes determinados de este bio-oil, cuya concentración es conocida antes y tras la reacción. El interés de estos resultados es que al realizarse la reacción en condiciones similares a las de la unidad FCC, los componentes oxigenados estudiados reaccionan en un medio de reacción similar al real. Como se ha comentado anteriormente, esto es importante, porque la reactividad de los componentes es fruto de notables sinergias entre las etapas de reacción y hay factores como el contenido de agua en el medio de reacción que tiene una gran importancia en la velocidad de las etapas de reacción y en la distribución de productos.

En la Figura 4.4 se han representado los resultados de la conversión de los componentes individuales: acetaldehído (gráfica a), furfural (b), ácido acético (c), 3-metil-1,2-ciclopentenona (d), hidroxiacetona (acetol) (e) y fenol (f). Además se recogen los resultados de conversión del conjunto de los compuestos fenólicos del bio-oil (gráfica g) y del levoglucosano (h). Estos compuestos se han seleccionado porque son representativos de diferentes familias de oxigenados del bio-oil: acetaldehído de los aldehídos lineales y furfural de los furanos, ácido acético de los ácidos, 3-metil-1,2-ciclopentenona de las cetonas cíclicas, acetol de las acetonas lineales, fenol de los compuestos fenólicos alquilados, levoglucosano de los azúcares de elevado peso molecular, y el conjunto de los compuestos fenólicos, para recoger también los resultados de los éteres fenólicos, esto es guayacol, siringol y sus derivados. Además, los componentes individuales

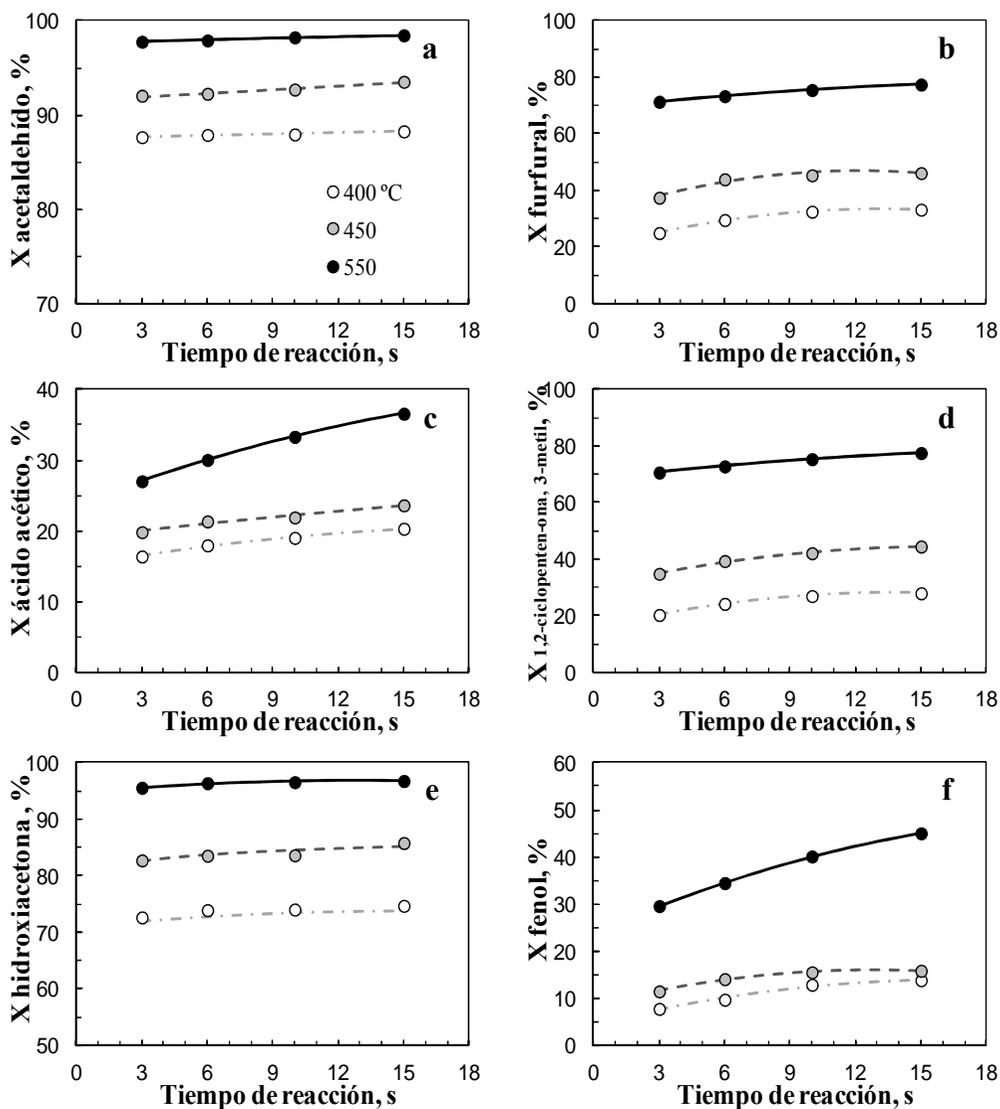
estudiados tienen un seguimiento relativamente sencillo con los análisis cromatográficos.

La conversión de cada componente  $i$  se ha calculado a partir de su contenido en el bio-oil alimentado,  $(m_i)_{t=0}$ , y en el bio-oil remanente transcurrido el tiempo de reacción,  $(m_i)_t$ :

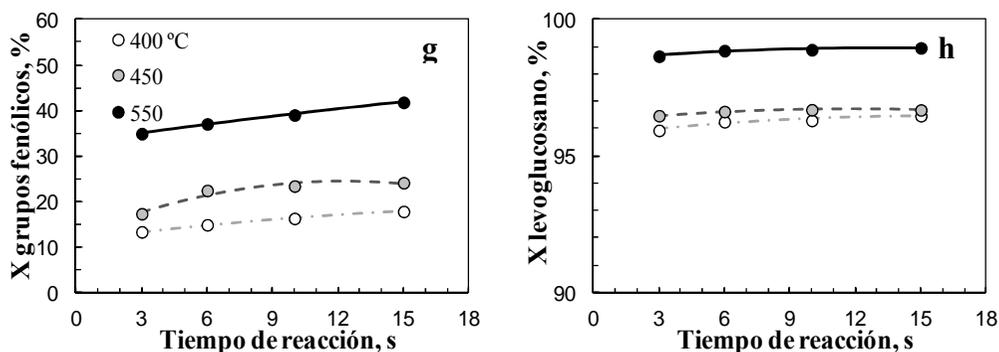
$$X_i = \frac{(m_i)_{t=0} - (m_i)_t}{(m_i)_{t=0}} 100 \quad (4.2)$$

Es bien conocido que la conversión de los ácidos, esteres y aldehídos sobre catalizadores de zeolita ácida siguen mecanismos de deshidratación, descarboxilación, descarbonilación, craqueo y aromatización, consiguiendo hidrocarburos aromáticos y alifáticos, con liberación de  $H_2O$ ,  $CO_2$  y  $CO$ . En las condiciones estudiadas la conversión de acetaldehído es elevada ( $> 87\%$ ) a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y para el tiempo de reacción de 3 s (Figura 4.4a), y aumenta al aumentar la temperatura, siendo casi completa a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Este resultado puede sin embargo significar la indeseada transformación parcial en coque, dada la capacidad del acetaldehído para intervenir en las reacciones de generación de lignina pirolítica depositada sobre el catalizador, por la formación de trimetiltrióxano como intermedio (Gayubo y cols., 2004b).

La reactividad del furfural es notablemente menor, de forma que a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  la conversión para un tiempo de reacción de 3 s supera ligeramente el 20 % (Figura 4.4b). La conversión aumenta al aumentar la temperatura hasta valores superiores al 70 % a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Además, se observa el aumento de la conversión al aumentar el tiempo de reacción. Bertero y cols. (2013b) al estudiar el craqueo de furfural a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  en reactor de lecho fijo (MAT) con un tiempo de reacción de 60 s, obtuvieron hidrocarburos  $C_5$ - $C_9$  como productos mayoritarios, con pentenos como componentes principales. Sobre catalizador de zeolita HZSM-5, Horne y Williams (1996) obtienen en el craqueo de furfural aromáticos (alquilbencenos mayoritariamente) como productos principales, explicable por la mayor acidez de este catalizador y el elevado valor del tiempo espacial, que facilita la condensación de las olefinas.



**Figura 4.4.** Efecto del tiempo de reacción sobre la conversión de diferentes oxigenados en el bio-oil, para diferentes temperaturas. Acetaldehído (a), furfural (b), ácido acético (c), 3-metil-1,2-ciclopentenona (d), hidroxiacetona (acetol) (e), fenol (f), compuestos fenólicos (g) y levoglucosano (h). C/O,  $7.3 \text{ g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .



**Figura 4.4.** (Continuación).

El ácido acético es aún menos reactivo (Figura 4.4c), con una conversión del 15 % a 400 °C y tiempo de reacción de 3 s. A 550 °C la conversión es del 26 % a 3 s y aumenta notablemente al aumentar el tiempo de reacción. El ácido acético es desoxigenado a acetona, principalmente por descarboxilación y en menor medida por deshidratación, la cual sobre catalizador de zeolita HZSM-5 y por encima de 450 °C se transforma rápidamente en isobuteno, que sigue un mecanismo de oligomerización-craqueo, para dar una amplia distribución de olefinas, aromáticos y parafinas (Gayubo y cols., 2004b). Dada la menor actividad del catalizador de FCC utilizado por Bertero y cols. (2013b), a 500 °C el producto mayoritario del craqueo del ácido acético es el intermedio, la acetona.

La reactividad de la cetona cíclica (Figura 4.4d) es similar a la antes comentada del furfural, en cuanto a la dependencia de la conversión con la temperatura y el tiempo de reacción. Esta similitud también fue observada por Bertero y cols. (2013b), pero con diferencia en la composición de los productos, que son mayoritariamente pentenos en el craqueo de furfural y aromáticos en el craqueo de 3-metil-1,2-ciclopentenona.

La hidroxiacetona (acetol) (Figura 4.4e) tiene una reactividad similar a la comentada del acetaldehído. Corma y cols. (2008) en reactor de lecho fijo (MAT) a 500 °C han determinado como productos, diferentes oxigenados (ácidos, acetona, otros de mayor peso molecular) y diferentes hidrocarburos, lo que pone de manifiesto la reactividad de los intermedios.

La conversión del fenol a 400 y 450 °C es muy baja (Figura 4.4f), si bien el efecto del aumento de temperatura por encima de estos valores es muy importante, de forma que a 550 °C y 3 s la conversión es del 30 % y aumenta rápidamente con el tiempo de reacción hasta el 45 % a 15 s. Este notable efecto de la temperatura también fue observado por Gayubo y cols. (2004a) sobre zeolita HZSM-5, con formación de butenos y propileno (en este orden) como productos mayoritarios a 450 °C.

El fenol tiene una reactividad ligeramente menor que el conjunto de compuestos fenólicos del bio-oil (Figura 4.4.e), constituidos por fenoles alquilados y éteres fenólicos, en particular hasta 450 °C. A 550 °C (temperatura representativa del FCC), los resultados del fenol pueden considerarse aceptablemente representativos de la reactividad del conjunto de compuestos fenólicos. Puede contribuir a la mayor reactividad del conjunto por debajo de 550 °C la elevada capacidad de los éteres fenólicos para polimerizar, formando la lignina pirolítica (Zhou y cols., 2013; Bai y cols., 2014). A 550 °C, esta evolución será atenuada por el craqueo de los intermedios.

El 1,6-anhidro- $\beta$ -D-glucopiranosano, denominado levoglucosano, es extraordinariamente reactivo (Figura 4.4f), con una conversión del 96 % a 400 °C y 3 s. A 550 °C la conversión es prácticamente completa. Este resultado es previsible, porque se trata de un compuesto muy inestable, presente en cantidades importantes únicamente en el bio-oil obtenido por pirólisis rápida. Kawamoto y cols. (2009) han estudiado los mecanismos de descomposición térmica del levoglucosano, la cual es más rápida con la presencia del catalizador.

### 4.3. COMPOSICIÓN DEL COMBUSTIBLE OBTENIDO

En el craqueo del bio-oil, la desoxigenación se produce mediante emisión de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CO. Puede calcularse que a 400 °C se elimina por encima del 50 % del oxígeno del bio-oil y este resultado aumenta al aumentar la temperatura, de forma que a 550 °C se elimina más del 70 % del oxígeno, si bien el rendimiento de producto líquido utilizable como combustible disminuye, por lo que se deberá conseguir un compromiso entre calidad y cantidad.

#### 4.3.1. Índices de producción y calidad del producto líquido

Para cuantificar la eficacia de la desoxigenación, el rendimiento de combustible y su calidad, se han utilizado los índices (Mortensen y cols., 2011):

*Grado de desoxigenación*

$$GD = \frac{\text{O en el bio - oil} - \text{O en el líquido}}{\text{O en el bio - oil}} 100 \quad (4.3.)$$

*Rendimiento de producto líquido (HCs C<sub>5+</sub> y oxigenados)*

$$R_L = \frac{\text{Líquido producto}}{\text{Bio - oil alimentado}} 100 \quad (4.4.)$$

*Relación Oxígeno/Carbono (Ox./C) en masa en el producto líquido*

$$Ox/C = \frac{\text{Oxígeno en el líquido}}{\text{Carbono en el líquido}} \quad (4.5.)$$

En la Tabla 4.4 se han relacionado los valores de estos índices para diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

**Tabla 4.4.** Efecto de la temperatura y tiempo de reacción sobre la conversión del bio-oil, el grado de desoxigenación, rendimiento de producto líquido y relación oxígeno/carbono en el mismo. C/O,  $7.3 \text{ g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .

	Tiempo, s	400 °C	450 °C	550 °C
$X_{\text{Bio-oil}}$	3	67.4	71.3	80.2
	6	68.0	72.0	80.8
	10	68.3	72.2	81.2
	15	68.6	72.5	81.8
GD	3	53.1	58.3	69.6
	6	54.0	59.2	70.7
	10	54.5	59.5	71.5
	15	55.0	60.2	72.6
$R_L$	3	36.5	35.2	28.0
	6	35.8	33.4	27.2
	10	35.4	32.7	25.8
	15	34.9	32.0	24.9
$Ox./C$	3	0.51	0.46	0.40
	6	0.48	0.46	0.38
	10	0.48	0.46	0.38
	15	0.48	0.45	0.37

Se observa que al aumentar la temperatura aumenta notablemente el grado de desoxigenación, superior al 50 % a 400 °C y al 70 % a 550 °C. El rendimiento

de producto líquido disminuye desde valores superiores al 36 % a 400 °C hasta menores del 25 % a 550 °C.

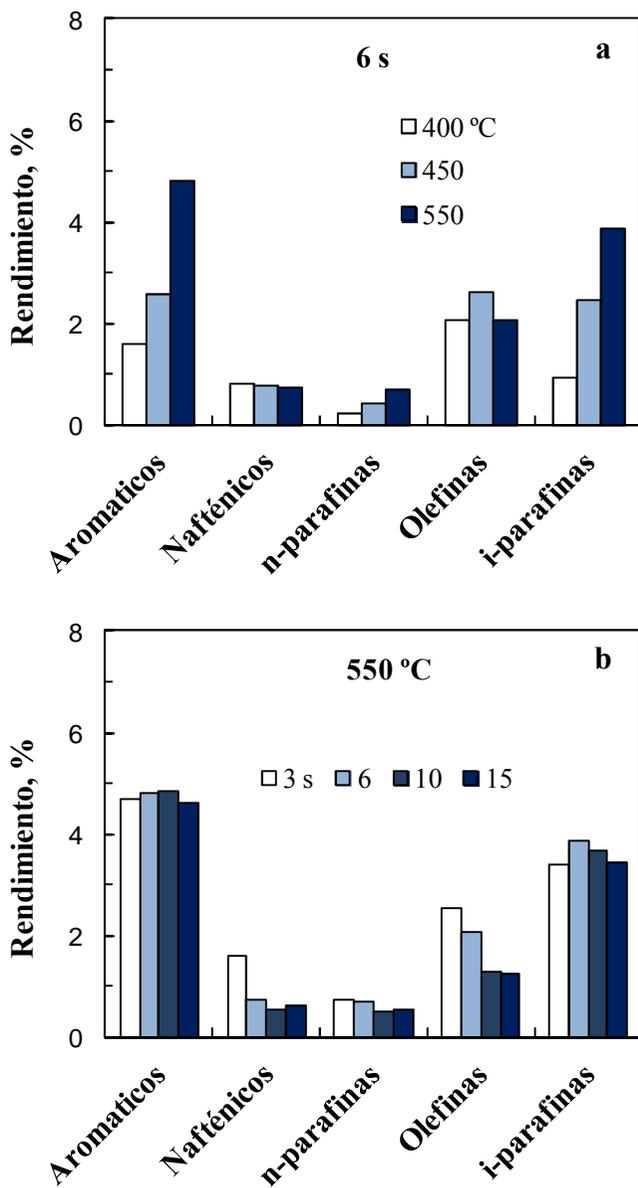
El efecto del tiempo de reacción tiene la misma tendencia, pero es muy pequeño. Al disminuir estos índices, la relación Ox./C del producto líquido disminuye ligeramente en el intervalo 0.51-0.37 al aumentar la temperatura y el tiempo de reacción. Cabe señalar que esta relación es de 0.67 en el bio-oil original sin considerar el agua.

### **4.3.2. Composición de la fracción gasolina**

La fracción gasolina del producto líquido está compuesta por hidrocarburos y oxigenados en el intervalo de puntos de ebullición de los hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>. Para valorar su composición, se han estudiado los rendimientos de hidrocarburos y oxigenados de esta fracción. Los resultados se han calculado en base seca, ec. (4.1), y corresponden a diferentes temperaturas y al mismo tiempo de reacción (6 s) y a 550 °C y diferentes tiempos de reacción, lo que permite analizar el efecto de temperatura y tiempo de reacción.

#### **4.3.2.1. Hidrocarburos en la gasolina**

A 400 °C los hidrocarburos mayoritarios de la gasolina son las olefinas (Figura 4.5a), y al aumentar la temperatura aumenta el rendimiento de aromáticos, i-parafinas y n-parafinas, como consecuencia del progreso de las reacciones de desoxigenación y de la evolución de los hidrocarburos formados en estas reacciones, mediante las etapas de oligomerización-craqueo de las olefinas, junto con la reacciones de condensación de olefinas para formar aromáticos y de transferencia de hidrógeno, que además del craqueo contribuyen a aumentar el rendimiento de parafinas. Como resultado, a 550 °C, la gasolina tiene a aromáticos e i-parafinas como componentes mayoritarios. Además, tendrá un papel relevante en la formación de aromáticos, la desoxigenación de los compuestos fenólicos, que como se ha comentado anteriormente es importante a 550 °C.



**Figura 4.5.** Efecto de la temperatura (a) y del tiempo de reacción (b) sobre los rendimientos de las familias de hidrocarburos de la fracción gasolina.  $C/O, 7.3 \text{ g}_{cat}(\text{g}_{bio-oil})^{-1}$ .

Con respecto al aumento del tiempo de reacción, éste favorece el craqueo de los componentes más craqueables de la fracción gasolina, naftenos y olefinas (Figura 4.5b), mientras que los rendimientos de las parafinas y los aromáticos (componentes más refractarios) de esta fracción no se ven modificados significativamente.

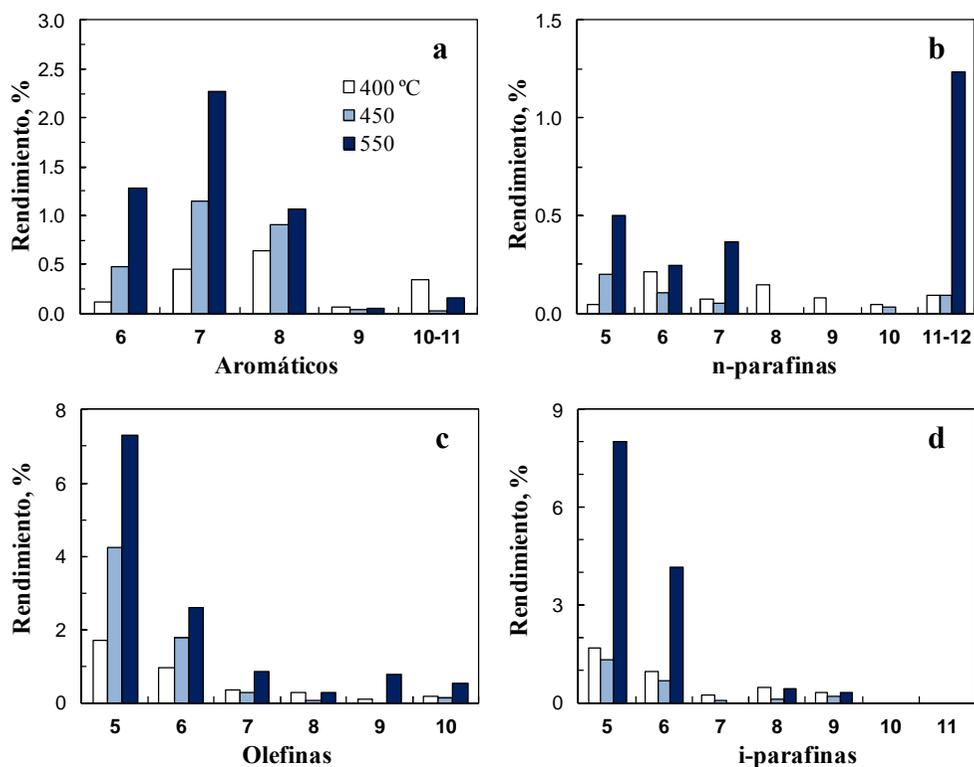
En la Figura 4.6 se muestra el efecto de la temperatura (para un tiempo de reacción de 6 s) sobre los rendimientos de las familias de hidrocarburos de la gasolina: aromáticos (gráfica a), n-parafinas (b), olefinas (c) e i-parafinas (d).

La temperatura tiene un notable efecto sobre los rendimientos y distribución de los aromáticos (Figura 4.6a). El rendimiento de aromáticos aumenta al aumentar la temperatura, al favorecerse la desoxigenación de los compuestos fenólicos del bio-oil y la condensación de las olefinas. Mientras que los aromáticos mayoritarios a 400 °C son los C<sub>8</sub> (xilenos), al aumentar la temperatura aumenta en mayor medida el rendimiento de benceno y aún más el de tolueno, que es el aromático mayoritario a 550 °C.

El rendimiento de parafinas lineales es pequeño, menor que el de las ramificadas, lo que no permite determinar una tendencia del efecto de la temperatura entre 400 y 450 °C sobre la distribución de n-parafinas atendiendo a su número de átomos de carbono. Sin embargo, a 550 °C es ya notablemente el rendimiento de la n-parafinas C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> y C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>, que se formarán por craqueo.

A 400 °C, las olefinas mayoritarias son las C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> (Figura 4.6c) y al aumentar la temperatura se favorece su formación. Este resultado se explica porque al aumentar la temperatura se favorece el craqueo de olefinas superiores generadas por desoxigenación, y por otro lado se desfavorecen las reacciones de transferencia de hidrógeno.

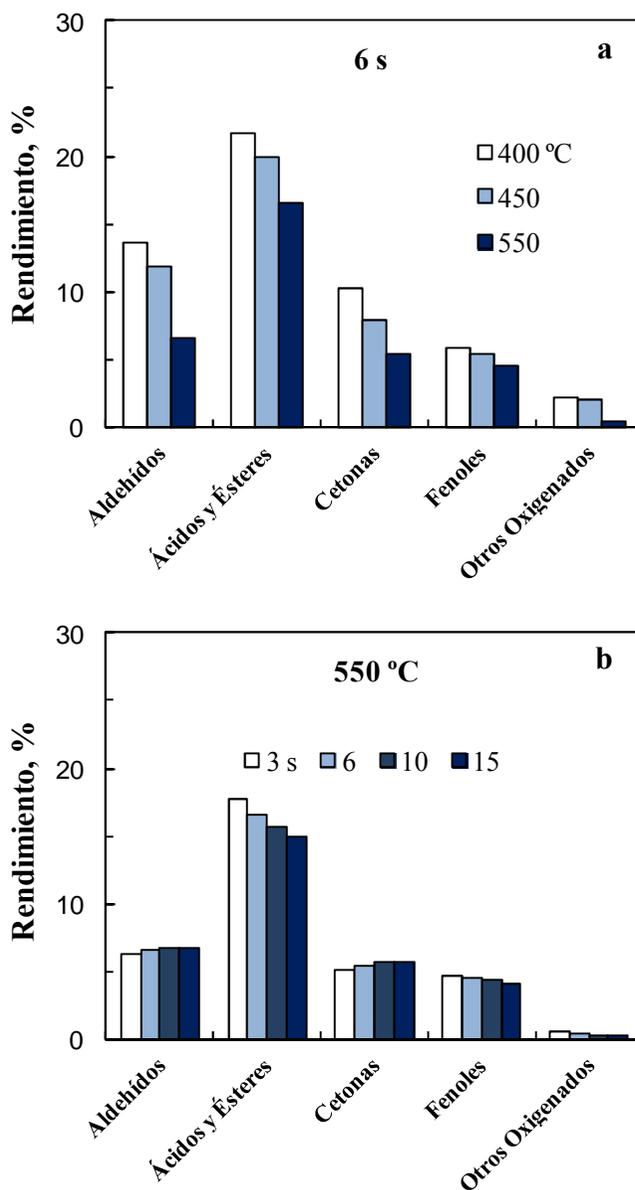
Las iso-parafinas son principalmente las C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> (Figura 4.6d), siendo mayoritarias las primeras a 400 °C, si bien a 500 °C, además de aumentar el rendimiento de las C<sub>5</sub> es también importante la fracción C<sub>6</sub>.



**Figura 4.6.** Efecto de la temperatura sobre los rendimientos de las familias de aromáticos (a), n-parafinas (b), olefinas (c) e i-parafinas (d) de la fracción gasolina.  $C/O$ ,  $7.3 \text{ g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ ; tiempo de reacción, 6 s.

#### 4.3.2.2. Oxigenados en la gasolina

Al aumentar la temperatura de craqueo disminuyen los rendimientos de todas las familias de los oxigenados en la fracción gasolina (Figura 4.7a), desde valores que a 400 °C son muy elevados, en particular para aldehídos, ácidos y ésteres, y cetonas, del orden del 14, 22 y 10 %, respectivamente. Luego a 550 °C, el rendimiento de aldehídos es un 50 % menor del correspondiente a 400 °C. Si nos referimos al tiempo de reacción, al aumentarlo se produce la disminución del rendimiento de ácidos y ésteres, y en menor medida del rendimiento de fenoles (Figura 4.7b). La transformación de estos oxigenados tiene lugar por los mecanismos comentados en el Apartado 4.2.



**Figura 4.7.** Efecto de la temperatura (a) y del tiempo de reacción (b) sobre los rendimientos de las familias de oxigenados de la fracción gasolina.  $C/O, 7.3 \text{ g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .

#### 4.4. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL BIO-OIL

Una de las características del bio-oil es su heterogénea composición, dependiente de la biomasa lignocelulósica de partida, lo que puede suponer una dificultad para obtener una alimentación de composición normalizada para ser valorizada a gran escala en las unidades FCC, dado que la viabilidad de la pirólisis exigirá la valorización de biomasa de diferente origen y composición.

En este subapartado se hace una comparación de los resultados del craqueo del bio-oil de serrín de pino (estudiados en los subapartados precedentes), con los correspondientes al bio-oil de álamo, para el que los resultados se han detallado en el Anexo B. Los dos tipos de bio-oil, caracterizados en el Apartado 2.1.2, tienen una composición de oxigenados con notables diferencias, debido fundamentalmente a que el método de pirólisis rápida (en este caso en el reactor de *spouted bed* cónico) facilita la descomposición directa de los constituyentes principales de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina), cuyo contenido determina la composición del bio-oil, al minimizar las reacciones secundarias de los productos primarios de la pirólisis (Amutio y cols., 2013a,b). Además, debido a la diferente humedad de las dos biomásas, el bio-oil de álamo tiene un notable mayor contenido de H<sub>2</sub>O.

Estas diferencias en la composición del bio-oil deben tenerse en cuenta para valorar los resultados y además, la circunstancia del diferente contenido de H<sub>2</sub>O en la materia prima es una problemática común en la valorización de biomasa lignocelulósica.

Los experimentos se han realizado en el reactor simulador del *riser* descrito en el Apartado 2.3.1, con el catalizador comercial CY, a 550 °C, con un tiempo de reacción de 6 s y con diferentes valores de la relación catalizador/alimentación (C/O), comprendidos entre 1.8 y 10 g<sub>cat</sub> (g<sub>bio-oil</sub>)<sup>-1</sup> en base seca. Con el análisis del efecto de la relación C/O se complementa el estudio del efecto de las variables de operación, dado que los subapartados anteriores se han centrado en resultados para C/O de 7.3 g<sub>cat</sub>(g<sub>bio-oil</sub>)<sup>-1</sup> y diferentes tiempos de reacción.

#### 4.4.1. Rendimientos de las fracciones de productos

En la Figura 4.8 se compara el efecto de la relación C/O sobre los rendimientos (referidos al bio-oil completo alimentado) de productos carbonados, H<sub>2</sub>O y coque, en el craqueo de los dos tipos de bio-oil. El trazado de las curvas de las Figuras 4.8a y 4.8b se ha realizado teniendo en cuenta el contenido de H<sub>2</sub>O de cada bio-oil de partida (34.8 y 46.5 %, para los bio-oils de pino y de álamo, respectivamente, Tabla 2.6).

El menor rendimiento de productos carbonados para el bio-oil de álamo (Figura 4.8a) es consecuencia del mayor contenido de H<sub>2</sub>O de este bio-oil (casi un 12 % más), lo que justifica el notable mayor rendimiento de H<sub>2</sub>O (Figura 4.8b).

Cabe destacar el menor rendimiento de coque para el bio-oil de álamo (Figura 4.8c), lo que debe relacionarse en primer lugar con el mayor contenido de H<sub>2</sub>O en el medio de reacción. Aunque este efecto no se ha estudiado en la bibliografía específicamente para el craqueo de bio-oil, en la deshidratación-craqueo de oxigenados puros (como metanol y etanol), la importante atenuación de la formación de coque por el H<sub>2</sub>O en el medio de reacción es atribuida a la combinación del arrastre (*stripping*) de los precursores del coque y a la competencia del H<sub>2</sub>O con los precursores del coque en su adsorción sobre los centros ácidos, contribuyendo a que estos centros sean menos activos en las reacciones de condensación de los precursores del coque, lo que, por otro lado, al retrasar la formación de aromáticos voluminosos, favorece su arrastre (Aguayo y cols., 2002; Gayubo y cols., 2002, 2005).

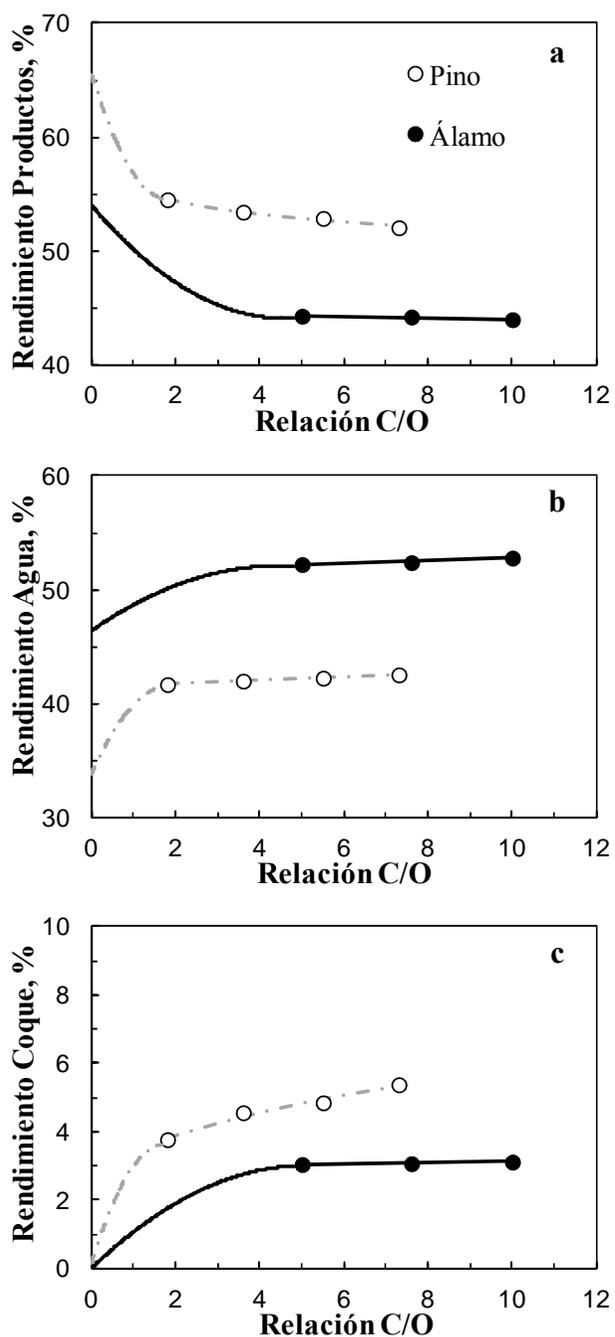
Además, contribuirá a esta diferencia en el rendimiento de coque la diferente composición de los oxigenados del bio-oil (Tabla 2.10), dado que en el bio-oil de álamo es ligeramente inferior la concentración de dos familias de oxigenados que tienen un peso relevante en la formación de coque, en particular de coque de origen térmico, como son los fenoles y los aldehídos (Gayubo y cols., 2005, 2010). El contenido de compuestos fenólicos es del 5.1 y 6.5 % (en base húmeda) en los bio-oils de serrín de álamo y de pino, respectivamente, y estos compuestos, derivados de la pirólisis de la lignina de la biomasa, son los principales responsables de la formación de coque de origen térmico, por

repolimerización sobre el catalizador, para formar la denominada lignina pirolítica.

Li y cols. (2015), ha comprobado el importante papel de los derivados fenólicos en la formación de coque a temperatura habitual del FCC (en este caso 530 °C) al estudiar el craqueo de oxigenados modelo (guayacol, acético, ciclopentanona) comprobando la mayor facilidad de formación de coque desde el primero.

El contenido de aldehídos es también ligeramente menor en el bio-oil de álamo (19.4 %) que en el de serrín (21.5 %), aunque esta diferencia se debe fundamentalmente al diferente contenido de agua. Este factor no puede tener por tanto una especial trascendencia para justificar la diferente deposición de coque.

En cualquier caso, los resultados para diferentes relaciones C/O vuelven a ratificar lo ya observado al estudiar el efecto del tiempo de reacción, que en las condiciones de FCC, el craqueo de los oxigenados de bio-oil transcurre muy rápidamente y se requiere una pequeña relación C/O. En estas condiciones, la desactivación del catalizador es muy rápida, atendiendo a que para cortos tiempos de reacción y bajos valores de la relación C/O se alcanza un contenido de coque casi estacionario, lo que debe ser considerado en la interpretación de los resultados, entendiendo que corresponden en todo el intervalo de condiciones estudiado a un catalizador notablemente desactivado.

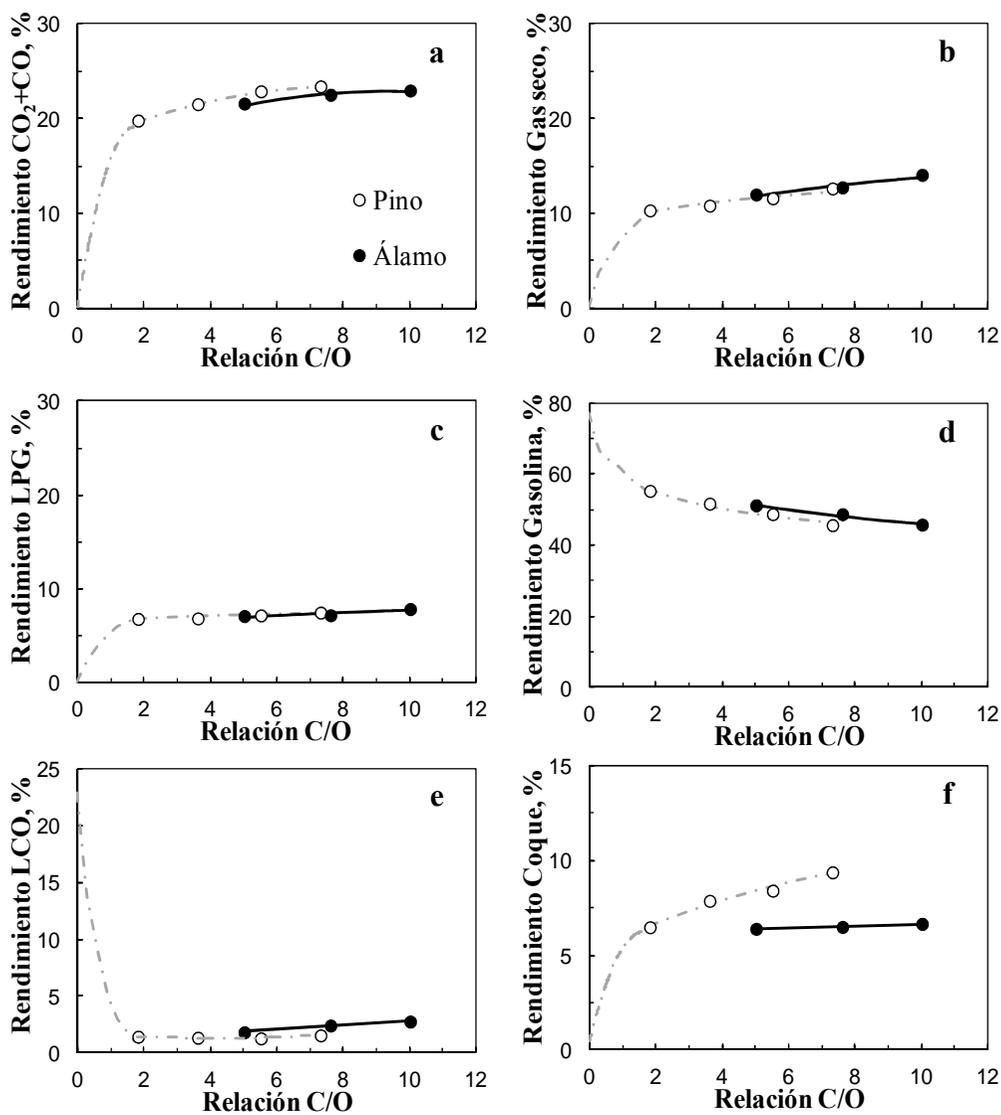


**Figura 4.8.** Comparación para los bio-oils de serrín de pino y de álamo de los rendimientos de productos carbonados (a), H<sub>2</sub>O (b) y coque (c), para diferentes valores de la relación C/O. 550 °C; t, 6 s.

#### 4.4.2. Rendimientos en base seca

En la Figura 4.9 se comparan para los dos bio-oils, los rendimientos en base seca de las diferentes fracciones de productos:  $\text{CO}_2+\text{CO}$  (gráfica a), gas seco (b), LPG (c), gasolina (d), LCO (e) y coque (f). Los resultados son, a diferencia de los anteriormente comentados en base húmeda, similares en el caso de las fracciones  $\text{CO}_2+\text{CO}$ , gas seco, LPG y LCO, ligeramente diferentes para el rendimiento de gasolina y notablemente diferentes en el rendimiento de coque (Figura 4.9f), en este caso por las razones comentadas, relacionadas con la diferente composición del bio-oil, en las que tiene un relevante papel el  $\text{H}_2\text{O}$ , tanto directamente como por la dilución de los oxigenados precursores del coque. En consecuencia, la deposición de coque tiende a un nivel de pseudoestabilidad, con un menor contenido de coque para el bio-oil de álamo.

Para explicar el ligero mayor rendimiento de gasolina para el craqueo del bio-oil de álamo, debe considerarse que se dan dos circunstancias que afectan de diferente forma a la actividad del catalizador en el craqueo de los dos tipos de bio-oil, como son los diferentes contenidos de coque y de agua en el medio de reacción. Mientras el menor contenido de coque para el bio-oil de álamo corresponderá a una mayor actividad del catalizador, por el contrario el mayor contenido de agua en el medio atenuará esta actividad. Estos efectos contrapuestos parecen contrarrestarse en las etapas de formación de gas seco y de LPG, pero favorecen la selectividad de gasolina, presumiblemente porque, por un lado, el menor contenido de coque favorecerá la difusión en los microporos de la zeolita de los componentes más pesados del bio-oil, y por otro, el elevado contenido de agua, atenuará el sobrecraqueo de la gasolina.

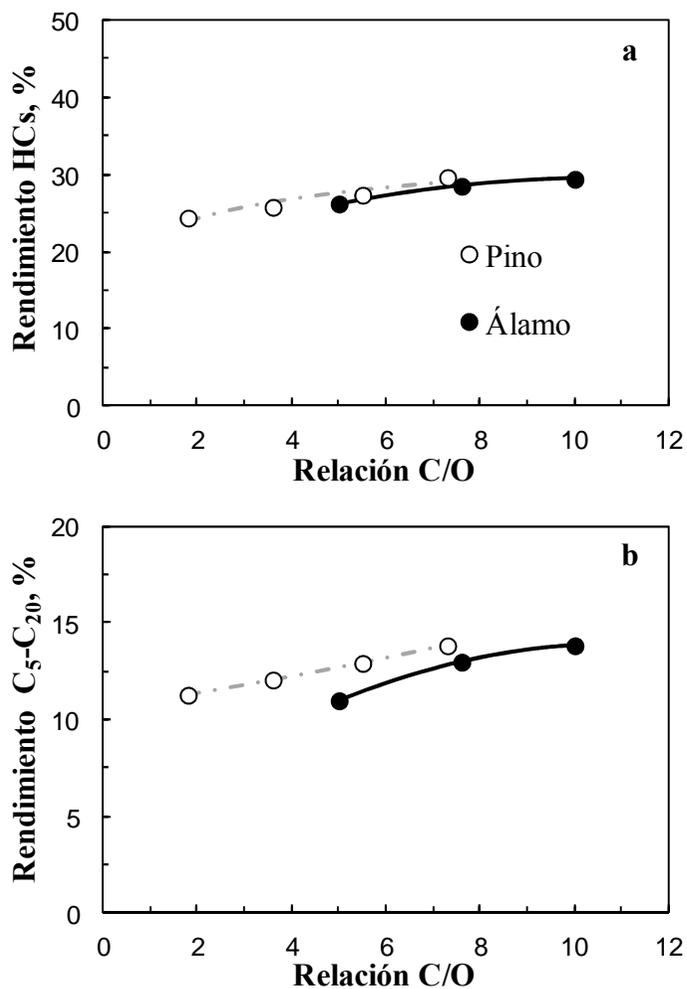


**Figura 4.9.** Comparación para los dos tipos de bio-oil del efecto de la relación C/O sobre los rendimientos de CO<sub>2</sub>+CO (a), gas seco (b), LPG (c), gasolina (d), LCO (e) y coque (c). 550 °C; t, 6 s.

Centrando la comparación en los rendimientos de los hidrocarburos (Figura 4.10), se observa que es similar el rendimiento total de hidrocarburos (Figura 4.10a), aumentando desde el 25 hasta el 28 % en el intervalo de C/O estudiado. El rendimiento de hidrocarburos líquidos ( $C_{5+}$ ) constituyentes de las fracciones de gasolina y diesel, que están entre el 11 y el 13 % (Figura 4.10b) es ligeramente menor para el craqueo del bio-oil de álamo, lo que indica que las etapas de desoxigenación y deshidratación de los oxigenados se ven ligeramente atenuadas por el mayor contenido de  $H_2O$  en el medio.

En contraste, se han observado unas ligeras diferencias en los rendimientos individuales de los hidrocarburos (no mostrados). Así, en el gas seco del bio-oil de álamo, es mayor el rendimiento de metano y menor el de etileno. En cambio, en la fracción de LPG es mayor el rendimiento de butenos para el bio-oil de álamo y menor el de propano y propileno. Como consecuencia, la olefinidad total de esta fracción  $C_2-C_4$  es similar para los dos tipos de bio-oil.

Analizando los rendimientos de hidrocarburos de la fracción gasolina, destaca el mayor rendimiento de aromáticos de la obtenida del bio-oil de pino, resultado atribuible a la importancia de la desoxigenación de los fenoles y a que son menos desfavorecidas las reacciones de transferencia de hidrogeno por el menor contenido de  $H_2O$ . Como contrapartida es menor el rendimiento de olefinas, lo que guarda relación con la formación de estas en el craqueo del bio-oil de álamo a partir de cetonas y por la menor atenuación de su transformación en aromáticos por reacciones de transferencia de hidrógeno, debido al mayor contenido de  $H_2O$  en el bio-oil de álamo.



**Figura 4.10.** Comparación para los dos tipos de bio-oil del efecto de la relación C/O sobre los rendimientos de hidrocarburos (a) y de la fracción C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> de estos (b). 550 °C; t, 6 s.

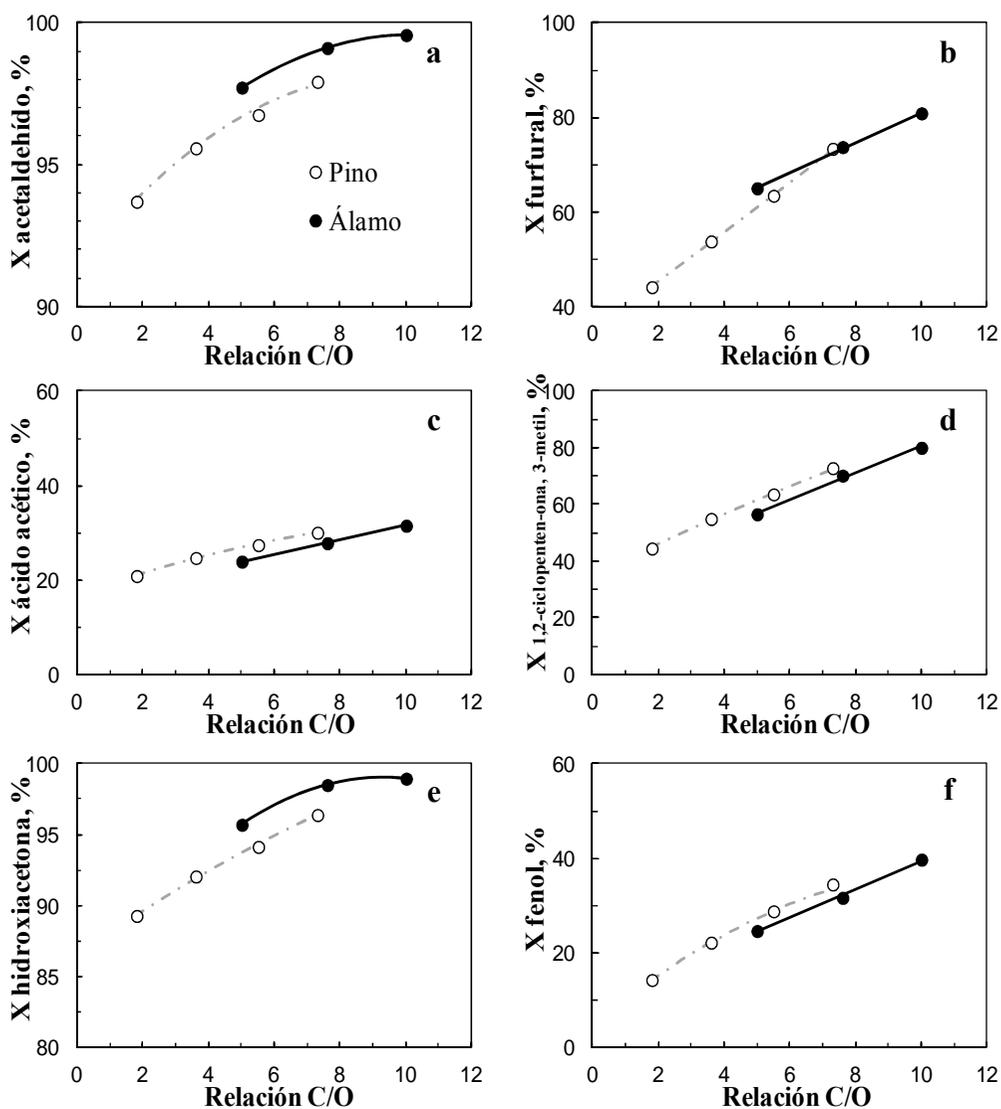
### 4.4.3. Conversión de los compuestos individuales del bio-oil

Los resultados del efecto de la relación C/O (Figura 4.11) son cualitativamente similares para cada bio-oil a los del efecto del tiempo de reacción (Figura 4.4), explicado en el apartado 4.2.

Se observa que las diferencias de los resultados para los dos tipos de bio-oil son pequeñas, con una tendencia general, como es que la conversión de los oxigenados más fácilmente craqueables (acetaldehído, acetol, levoglucosano) es mayor para el bio-oil de álamo, mientras que es menor la de los compuestos más refractarios (ácido acético, ciclopentenona, fenol), con la salvedad de los compuestos fenólicos en general, cuya conversión es mayor en el craqueo del bio-oil de álamo.

Este resultado parece indicar que de los dos factores que condicionarán la actividad del catalizador (su diferente desactivación por el diferente contenido de coque y el diferente contenido de H<sub>2</sub>O en el medio de reacción), el primero es limitante en las reacciones de elevada velocidad de craqueo y el segundo en las que el craqueo es lento, por causas tan directas como que se limitan las reacciones de deshidratación, claves en el mecanismo de craqueo de oxigenados como el ácido acético.

El hecho de que la conversión de los fenoles en general sea mayor para el bio-oil de álamo puede explicarse porque si bien por el mayor contenido de H<sub>2</sub>O será menos favorable la ruptura del anillo, la mayor actividad remanente del catalizador favorecerá la ruptura (desalquilación) de los fenólicos alquilados, con formación de fenol.



**Figura 4.11.** Comparación para los dos tipos de bio-oil del efecto de la relación C/O, sobre la conversión de diferentes oxigenados en el bio-oil. Acetaldehído (a), furfural (b), ácido acético (c), 3-metil-1,2-ciclopentenona (d), hidroxiacetona (acetol) (e), fenol (f), compuestos fenólicos (g) y levoglucosano (h). 550 °C; t, 6 s.

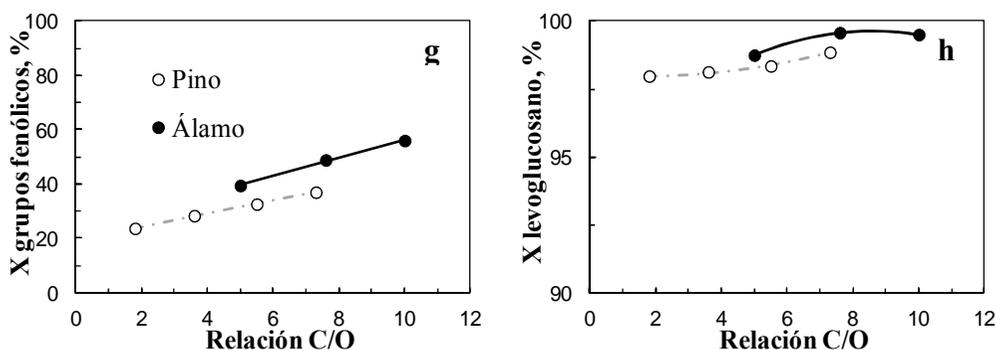
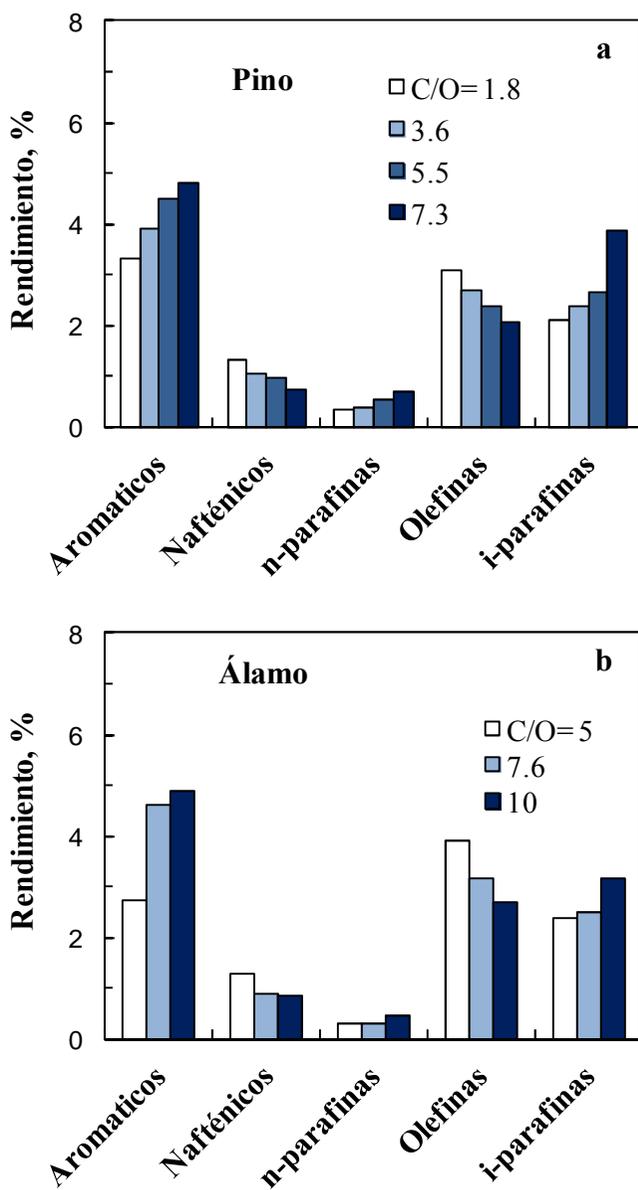


Figura 4.11. (Comparación).

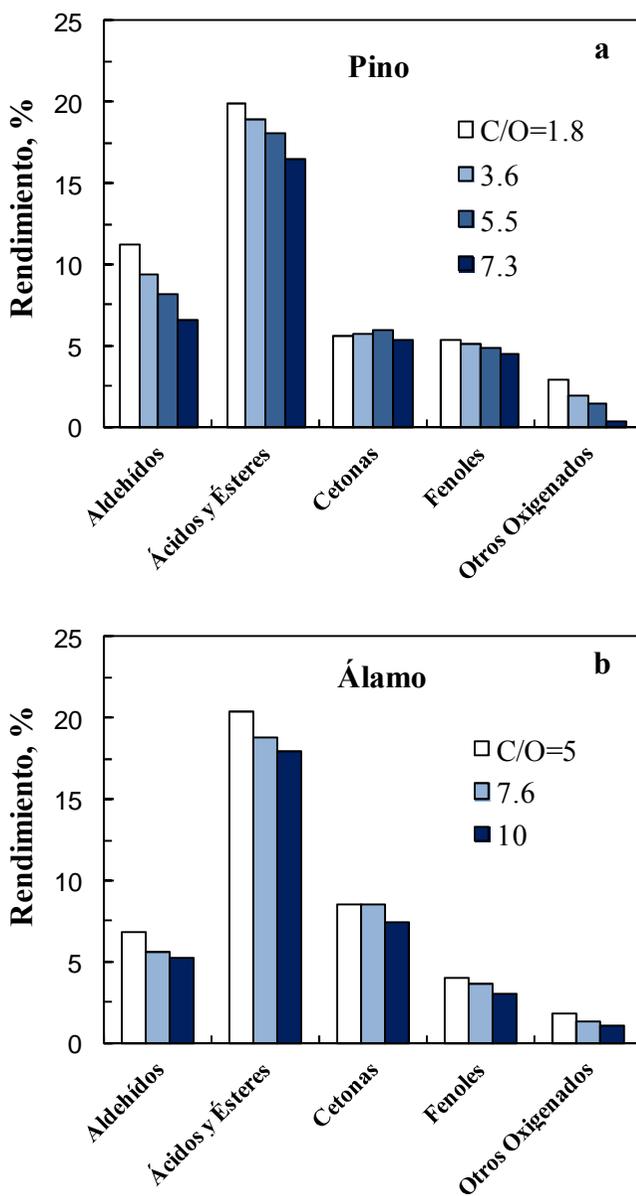
#### 4.4.4. Composición de la fracción gasolina

La fracción gasolina ( $C_5$ - $C_{12}$ ), está conformada por hidrocarburos y oxigenados, que se estudian separadamente en las Figuras 4.12 y 4.13, respectivamente. El aumento de la relación C/O aumenta el rendimiento de aromáticos y parafinas, mientras los nafténicos y las olefinas decrecen (Figura 4.12). Esta tendencia, cualitativamente similar para el craqueo de los dos tipos de bio-oil, es fiel reflejo del efecto de favorecer las reacciones de transferencia de hidrógeno, que se destaca en esta Tesis como un factor determinante para explicar el efecto de otras variables: temperatura, tiempo de reacción, nivel de desactivación, contenido de  $H_2O$  en el medio de reacción y que tiene en la relación C/O el factor de más incidencia. Por esta importancia de las reacciones de transferencia de hidrógeno, puede justificarse el mayor rendimiento de olefinas y menor de aromáticos en el craqueo del bio-oil de álamo (Figura 4.12b), en la que el elevado contenido de  $H_2O$  en el medio contribuirá a atenuar estas reacciones bimoleculares.

Es también destacable la similar tendencia del efecto de la relación C/O sobre los rendimientos de las familias de oxigenados en la gasolina producto (Figura 4.13), disminuyendo los rendimientos de todos los componentes al aumentar la relación C/O, menos las cetonas, que en virtud de estos resultados parecen desempeñar el papel de intermedios, por su formación desde ácidos y aldehídos.



**Figura 4.12.** Efecto de la relación C/O sobre los rendimientos de las familias de hidrocarburos de la fracción gasolina, en el craqueo de bio-oil de pino (a) y de álamo (b). 550 °C; t, 6 s.



**Figura 4.13.** Efecto de la relación C/O sobre los rendimientos de las familias de oxigenados de la fracción gasolina, en el craqueo de bio-oil de pino (a) y de álamo (b). 550 °C; t, 6 s.

# **CAPÍTULO V**

---

## **EFFECTO DEL CATALIZADOR EN EL CRAQUEO DE BIO-OIL**

# CHAPTER V

## EFFECT OF THE CATALYST IN THE CRACKING OF BIO-OIL

### ABSTRACT

---

This chapter supplements the results of bio-oil cracking, comparing different types of zeolites in the catalyst. The comparison of catalysts was carried out under the following conditions: 550 °C; reaction time, 6 s; catalyst/feed mass ratio, 1.8-7.3  $\text{g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{feed}})^{-1}$  (dry base), over commercial catalyst (CY, HY zeolite) and catalysts based on zeolite HZSM-5 (CZ) and Hbeta (CB).

The aim of the study is to assess the effect of catalyst properties (acidity and shape selectivity) on its activity and selectivity. Accordingly, the same parameters as in Chapter 4 have been studied. The effects of the catalyst properties on the hydrogen transfer reactions, its crucial in the products yield and their composition as well as in catalyst deactivation by coke.

---

## 5. EFECTO DEL CATALIZADOR EN EL CRAQUEO DE BIO-OIL

Se han utilizado los tres catalizadores, descritos en el Apartado 2.2, en las siguientes condiciones: alimentación, bio-oil de serrín de pino; temperatura, 550 °C; tiempo de reacción, 6 s; relación catalizador/alimentación (C/O) (referida a los oxigenados en el bio-oil),  $1.8-7.3 \text{ g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil en base seca}})^{-1}$ . El objetivo del estudio es valorar el efecto de las propiedades del catalizador (acidez y selectividad de forma) en su actividad y selectividad. Además, a diferencia de los Apartados 4.1-4.3, en los que se ha estudiado con detalle el efecto del tiempo de reacción, aquí se ha detallado el efecto de la relación catalizador/alimentación (C/O).

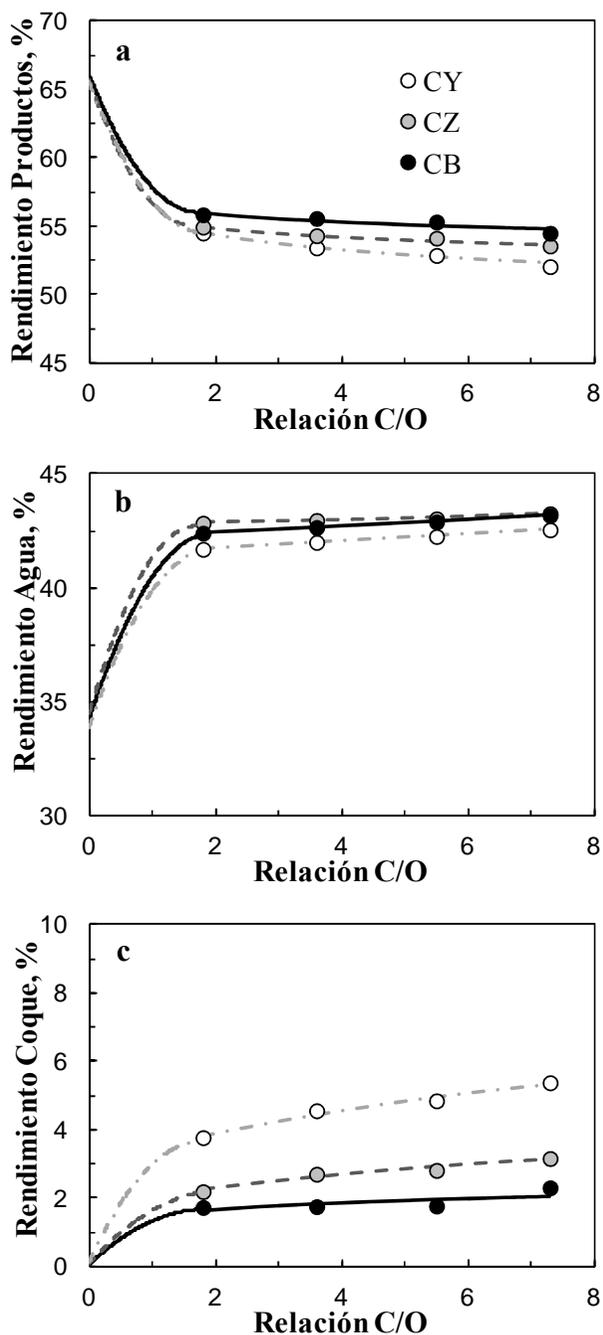
### 5.1. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

De la misma forma que en el Apartado 4, se han estudiado por separado los rendimientos de productos referidos al bio-oil (con un contenido de H<sub>2</sub>O de 34.83 % en masa) y los referidos a los compuestos carbonados en el bio-oil.

#### 5.1.1. Rendimientos referidos al bio-oil completo

En la Figura 5.1 se comparan los resultados, para los tres catalizadores, del efecto de la relación catalizador/alimentación (C/O) sobre los rendimientos, definidos con la ec. (3.1), de productos volátiles carbonados (gráfica a), de H<sub>2</sub>O (gráfica b), y de coque depositado en el catalizador (gráfica c).

Para los tres catalizadores, al aumentar la relación C/O disminuye el rendimiento de productos volátiles carbonados (Figura 5.1a), mientras que aumentan los de H<sub>2</sub>O (Figura 5.1b) y coque (Figura 5.1c). Estos resultados son consecuencia de que al aumentar la relación C/O se favorecen las reacciones de desoxigenación (deshidratación, descarboxilación y descarbonilación). Además, la presencia de catalizador tiene un notable efecto sobre el rendimiento de coque, al activar los mecanismos de su formación.



**Figura 5.1.** Efecto de la relación catalizador/alimentación (C/O) sobre los rendimientos de productos carbonados (a), H<sub>2</sub>O (b) y coque (c), para diferentes catalizadores. 550 °C; t, 6 s.

Por otro lado, cabe señalar que las reacciones implicadas son muy rápidas a esta temperatura (550 °C) y adquieren un elevado nivel de evolución ya para una relación C/O de 1.8, de forma que la deshidratación y formación de coque tienen solo un ligero aumento para valores superiores de esta relación.

Se observa un notable efecto del catalizador sobre el rendimiento de cada una de las fracciones de productos, que sigue un orden diferente. Para los volátiles carbonados:  $CB > CZ > CY$ . Para el  $H_2O$ :  $CZ > CB > CY$ ; y para el coque:  $CY > CZ > CB$ . La explicación de estos resultados debe buscarse en el efecto de las dos propiedades fundamentales de los catalizadores (acidez y selectividad de forma) sobre los mecanismos de las reacciones implicadas. Así, el orden del rendimiento de  $H_2O$  (Figura 5.1b) es acorde con la acidez de los catalizadores, que favorecerá las reacciones de desoxigenación, hasta un rendimiento del 43 % para el CZ y del 42 % para el CY.

A pesar del menor rendimiento de coque comparado con los productos volátiles, La importancia que tiene la utilización de un catalizador u otro es relevante. El mayor rendimiento de coque para el catalizador CY (comercial de FCC) puede explicarse por su estructura porosa, en la que el diámetro de los microporos de la zeolita HY, característico de la faujasita (0.74 nm) permite la evolución del coque hacia estructuras poliaromáticas en las cavidades (cajas de 1.24 nm) correspondientes a las intersecciones entre los canales cristalinos (Rabo, 1976). Los macroporos y mesoporos de la matriz facilitan el depósito del coque en la partícula de catalizador, alcanzando rendimientos en torno al 5 %, similar al obtenido en el craqueo de alimentaciones habituales del FCC (Passamonti y Sedran, 2012). Los otros dos catalizadores preparados en el laboratorio, tienen zeolitas con mayor severidad de la selectividad de forma (menor diámetro de poros) que minimizan la formación de poliaromáticos en los canales cristalinos de la zeolita. Estos catalizadores tienen una matriz generada por aglomeración con bentonita, con mesoporos, pero sin macroporos. La zeolita HZSM-5 tiene una estructura microporosa tridimensional constituida por dos tipos de canales elípticos (rectos de 0.53 x 0.56 nm y sinusoidales de 0.51 x 0.55 nm) (Argauer y Landolt, 1972; Yurchak, 1989). Los canales de la zeolita HBeta son de 0.56 x 0.56 nm y 0.76 x 0.64 nm, con intersecciones que son espacios de

0.56 x 0.65 nm (Treacy y Newsam, 1988), por lo que puede considerarse que la severidad de la selectividad de forma es intermedia a la de las otras zeolitas.

Resulta relevante que el rendimiento de coque del catalizador CZ sea mayor que el del CB, a pesar de la conocida capacidad de la zeolita HZSM-5 para minimizar la formación de coque, atribuida a su peculiar estructura porosa tridimensional sin intersección entre los canales cristalinos, que ofrece una elevada facilidad de difusión de los precursores del coque hacia el exterior de los canales cristalinos de la zeolita (Castaño y cols., 2011; Elordi y cols., 2011). En este sentido, y si bien también la zeolita HBeta tiene reconocidas buenas prestaciones en este sentido, debe contribuir al mayor rendimiento de coque con el catalizador CZ, su mayor acidez, que activa las reacciones de condensación del coque, lo que parece tener más importancia que la diferencia de selectividad de forma entre las zeolitas HZSM-5 y HBeta de los catalizadores CZ y CB.

También debe considerarse que el rendimiento de coque tiene un efecto directo sobre la desactivación del catalizador y por consiguiente sobre los rendimientos de volátiles. El elevado rendimiento de coque desde tiempos de reacción muy pequeños (los resultados de la Figura 5.1c corresponden a 6 s), incluso desde 2 s como se ha visto en el Apartado 4.1.1, permite considerar que los resultados de la Figura 5.1 están condicionados por la rápida desactivación de los catalizadores y en mayor medida en el CY, lo que contribuirá a que su estructura porosa y acidez estén deterioradas respecto a las caracterizadas en el Apartado 2.2.

### 5.1.2. Rendimientos en base seca

En la Figura 5.2 se muestra el efecto de la relación catalizador/alimentación (C/O) sobre los rendimientos de las diferentes fracciones de productos carbonados, calculados con la ec. (4.1), para los diferentes catalizadores.

El catalizador CZ tiene una mayor actividad para las reacciones de descarboxilación y descarbonilación (Figura 5.2a), lo que se explica por su mayor acidez, mientras que los otros dos catalizadores tienen actividades

similares, debido a que la mayor facilidad de difusión de los oxigenados del bio-oil en la estructura porosa del catalizador CY es contrarrestada por la mayor acidez del CB. Para los tres catalizadores estas reacciones son favorecidas por el aumento de la relación C/O.

El compromiso del catalizador CB, en cuanto a la accesibilidad de los oxigenados a los centros ácidos, y a la acidez, justifica un similar rendimiento de gas seco (Figura 5.2b) y LPG (Figura 5.2c), a los del CZ, mientras que estos rendimientos son mucho menores con el catalizador CY, notablemente menos ácido en estado fresco y presumiblemente desactivado más rápidamente (atendiendo a los resultados de rendimiento de coque).

El rendimiento de la fracción gasolina (Figura 5.2d) sigue el orden:  $CY > CB > CZ$ , que es contrario al de la acidez, lo que pone de manifiesto la importancia de la muy moderada acidez del catalizador CY, para minimizar las reacciones de sobre craqueo de la fracción gasolina a gas seco y LPG. Para evitar este sobre craqueo, se exige además una pequeña relación C/O, porque el aumento de esta variable lo favorece.

El rendimiento de la fracción LCO es pequeño con los tres catalizadores (Figura 5.2e), porque esta fracción es rápidamente transformada en las fracciones más ligeras, sin que puede identificarse una diferencia nítida para los diferentes catalizadores, lo que indica que la diferente estructura microporosa de las correspondientes zeolitas no tiene una incidencia relevante en cuanto a la limitación difusional de los componentes del LCO.

Como se ha dicho anteriormente, la estructura porosa del catalizador CY explica el notablemente mayor rendimiento de coque correspondiente al obtenido con los otros catalizadores (Figura 5.2f), carentes de macroporos en la matriz y con zeolitas con unas estructuras microporosas sin cajas en las intersecciones y que favorecen la difusión hacia el exterior de los canales cristalinos de los precursores del coque. Cabe señalar que el catalizador CB tiene el menor rendimiento de coque, merced a un compromiso de los valores moderados de la selectividad de forma y acidez.

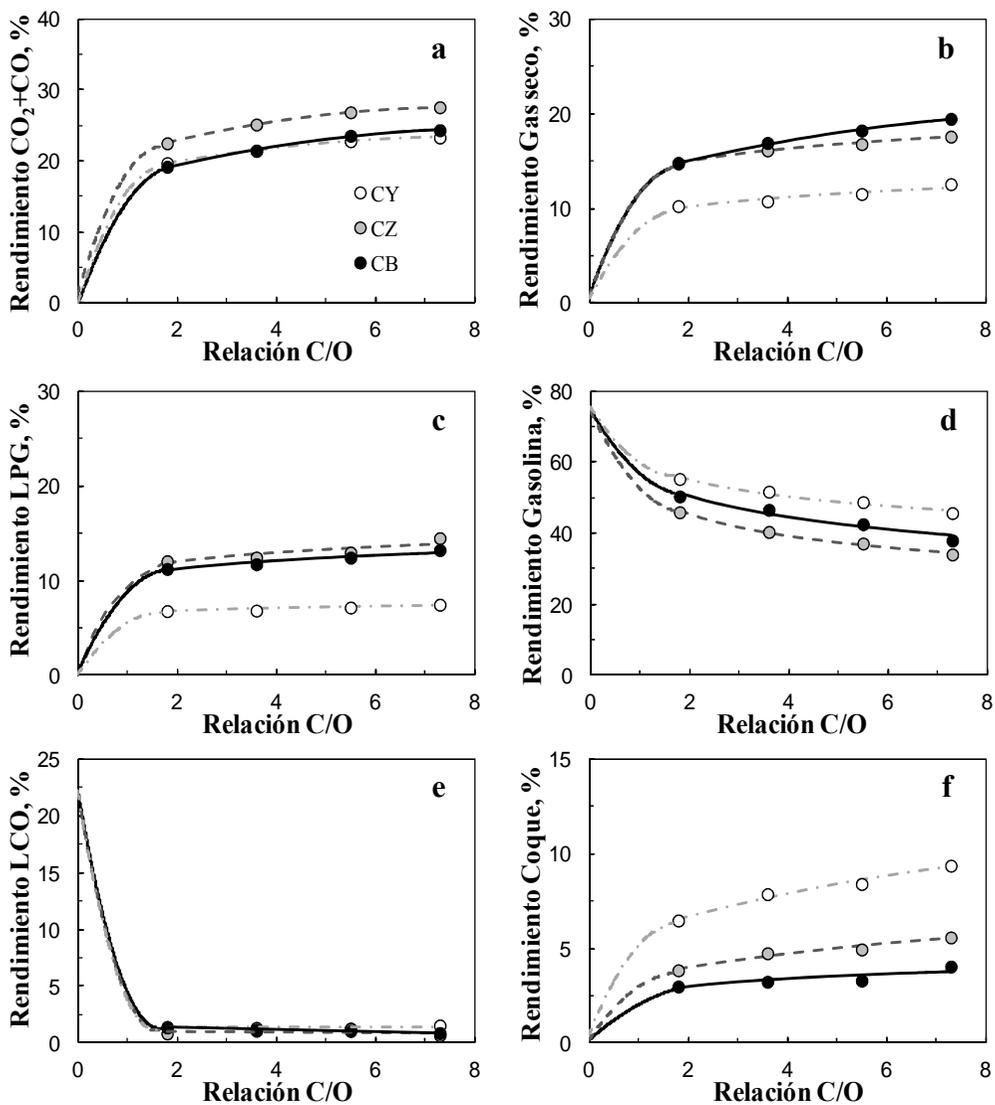


Figura 5.2. Efecto de la relación catalizador/alimentación (C/O) sobre los rendimientos de CO<sub>2</sub>+CO (a), gas seco (b), LPG (c), gasolina (d), LCO (e) y coque (f), para diferentes catalizadores. 550 °C; t, 6 s.

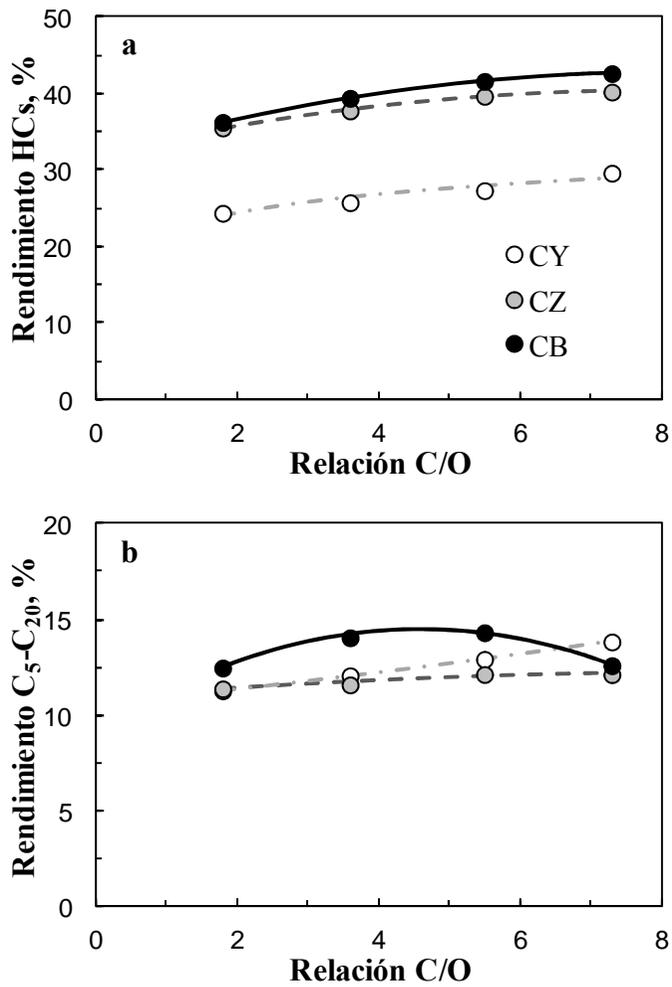


El compromiso de las propiedades de selectividad de forma y de la acidez del catalizador CB, debido fundamentalmente a las propiedades de la zeolita HBeta, dan lugar a un mayor rendimiento total de hidrocarburos (Figura 5.3a), en torno al 42 % para el valor más elevado de la relación C/O, ligeramente mayor que el correspondiente al catalizador CZ.

Centrándonos en el interés de estos productos como combustibles líquidos, el mayor rendimiento de hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> con el catalizador CB es muy evidente (Figura 5.3b). Destaca también que con este catalizador el rendimiento de esta fracción C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> pasa por un máximo (en torno al 15 %) para la relación C/O en el intervalo 4-5, debido a la importancia del sobrecraqueo para valores superiores de esta relación. La diferencia de este rendimiento respecto al correspondiente al catalizador CZ se explica por el sobrecraqueo de esta fracción a gas seco (mayoritariamente metano) y LPG (con una fracción mayoritaria de propileno) con este catalizador, de mayor acidez. En cuanto al catalizador CY, a pesar de producir menor rendimiento de hidrocarburos, éste rendimiento está en su mayoría en la fracción gasolina al evitar el sobrecraqueo a gas seco y LPG al ser el catalizador de menor acidez.

Con los resultados de la Tabla 5.1 se puede comparar con detalle el rendimiento de los componentes de la fracción de gas seco para los diferentes catalizadores. Para los tres, el orden de los rendimientos es: C<sub>1</sub> > C<sub>2</sub><sup>=</sup> > C<sub>2</sub>, aumentando los rendimientos individuales al aumentar la relación C/O.

Los rendimientos de los tres componentes individuales son menores para el catalizador CY, de menor acidez, mientras que la comparación de los resultados para los catalizadores CZ y CB es más compleja, si bien el rendimiento de metano es mayor con el catalizador CB en todo el intervalo de valores de la relación C/O. Para los resultados de rendimiento de etileno y etano las diferencias con los dos catalizadores son poco notables, aunque puede resaltarse que para los valores elevados de la relación C/O, en particular para C/O de 7.3 g<sub>cat</sub>(g<sub>bio-oil en base seca</sub>)<sup>-1</sup>, es mayor el rendimiento de etileno con el catalizador CB, lo cual tiene interés industrial, si bien con el inconveniente del mayor rendimiento de metano.



**Figura 5.3.** Efecto de la relación catalizador/alimentación (C/O) sobre los rendimientos de hidrocarburos (a) y de la fracción C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> (b), para diferentes catalizadores. 550 °C; t, 6 s.



**Tabla 5.1.** Efecto de la relación catalizador/alimentación (C/O) sobre los rendimientos (en % en masa) de los componentes individuales de la fracción de gas seco, para los diferentes catalizadores. 550 °C; tiempo de reacción, 6 s.

	<b>C/O</b>	<b>CY</b>	<b>CZ</b>	<b>CB</b>
<b>C<sub>1</sub></b>	<b>1.8</b>	5.70	7.68	8.24
	<b>3.6</b>	5.77	7.93	8.41
	<b>5.5</b>	6.48	8.22	9.15
	<b>7.3</b>	6.92	8.52	9.68
<b>C<sub>2</sub><sup>=</sup></b>	<b>1.8</b>	2.95	4.86	4.69
	<b>3.6</b>	3.15	5.44	5.22
	<b>5.5</b>	3.32	5.67	5.81
	<b>7.3</b>	3.61	5.91	6.74
<b>C<sub>2</sub></b>	<b>1.8</b>	1.61	1.98	2.07
	<b>3.6</b>	1.67	2.48	2.27
	<b>5.5</b>	1.90	2.65	2.29
	<b>7.3</b>	2.04	3.05	3.05

Las propiedades del catalizador tienen un gran efecto en el rendimiento de los componentes individuales de la fracción LPG (la cual es notablemente olefinica con los tres catalizadores) (Tabla 5.2). Destaca que con el catalizador CY son muy mayoritarias las olefinas C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>. Con el catalizador CB hay un rendimiento algo mayor de butanos, y este rendimiento es mayor con el CZ. Para los tres catalizadores, al aumentar la relación C/O disminuye el rendimiento de olefinas y aumenta el de parafinas, debido a que se favorecen las reacciones de transferencia de hidrógeno.

Con respecto a la capacidad de transferencia de hidrógeno, estará favorecida por la acidez del catalizador y por la menor restricción estérica de los mecanismos bimoleculares correspondientes. Los resultados de olefinidad de los componentes de la fracción C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (Tabla 5.3) ponen de manifiesto la importancia de las dos propiedades del catalizador. Mientras que para la transformación de etileno en etano no se puede apreciar diferencia entre los tres catalizadores que permitan identificar un efecto significativo de alguna de las propiedades del catalizador, en la transformación de propileno en propano y aún más en la de butenos en butanos parece ser más importante la diferente acidez, que explica que la olefinidad de los C<sub>4</sub> siga un orden bien definido: CY > CB > CZ, orden contrario al de la acidez. Además, como se ha dicho, y debido a que se favorece la transferencia de hidrógeno, al aumentar la relación C/O la tendencia con los tres catalizadores es de disminuir la olefinidad de cada componente.

**Tabla 5.2.** Efecto de la relación catalizador/alimentación (C/O) sobre los rendimientos (en % en masa) de los componentes individuales de la fracción de LPG, para los diferentes catalizadores. 550 °C; tiempo de reacción, 6 s.

	<b>C/O</b>	<b>CY</b>	<b>CZ</b>	<b>CB</b>
<b>C<sub>3</sub></b>	<b>1.8</b>	0.18	0.78	0.85
	<b>3.6</b>	0.47	0.80	1.18
	<b>5.5</b>	0.80	0.80	1.21
	<b>7.3</b>	0.96	0.86	1.30
<b>C<sub>3</sub><sup>=</sup></b>	<b>1.8</b>	4.33	5.62	5.13
	<b>3.6</b>	4.04	5.58	5.52
	<b>5.5</b>	3.64	5.00	5.93
	<b>7.3</b>	3.05	4.75	5.83
<b>C<sub>4</sub></b>	<b>1.8</b>	0.13	2.66	1.06
	<b>3.6</b>	0.27	3.00	1.07
	<b>5.5</b>	0.71	4.28	1.40
	<b>7.3</b>	1.59	4.18	2.39
<b>C<sub>4</sub><sup>=</sup></b>	<b>1.8</b>	2.17	3.05	4.20
	<b>3.6</b>	2.06	3.04	3.97
	<b>5.5</b>	2.02	2.88	3.89
	<b>7.3</b>	1.87	2.69	3.72

**Tabla 5.3.** Efecto de la relación catalizador/alimentación (C/O) sobre la olefinidad de los componentes individuales de la fracción C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, para los diferentes catalizadores. 550 °C; tiempo de reacción, 6 s.

	<b>C/O</b>	<b>CY</b>	<b>CZ</b>	<b>CB</b>
<b>C<sub>2</sub><sup>≠</sup>/C<sub>2</sub> Total</b>	<b>1.8</b>	0.65	0.71	0.69
	<b>3.6</b>	0.65	0.69	0.70
	<b>5.5</b>	0.64	0.68	0.72
	<b>7.3</b>	0.64	0.66	0.69
<b>C<sub>3</sub><sup>≠</sup>/C<sub>3</sub> Total</b>	<b>1.8</b>	0.96	0.88	0.86
	<b>3.6</b>	0.90	0.87	0.82
	<b>5.5</b>	0.82	0.86	0.83
	<b>7.3</b>	0.76	0.85	0.82
<b>C<sub>4</sub><sup>≠</sup>/C<sub>4</sub> Total</b>	<b>1.8</b>	0.94	0.53	0.80
	<b>3.6</b>	0.88	0.50	0.79
	<b>5.5</b>	0.74	0.40	0.74
	<b>7.3</b>	0.54	0.39	0.61

## 5.2. CONVERSIÓN DE COMPONENTES INDIVIDUALES

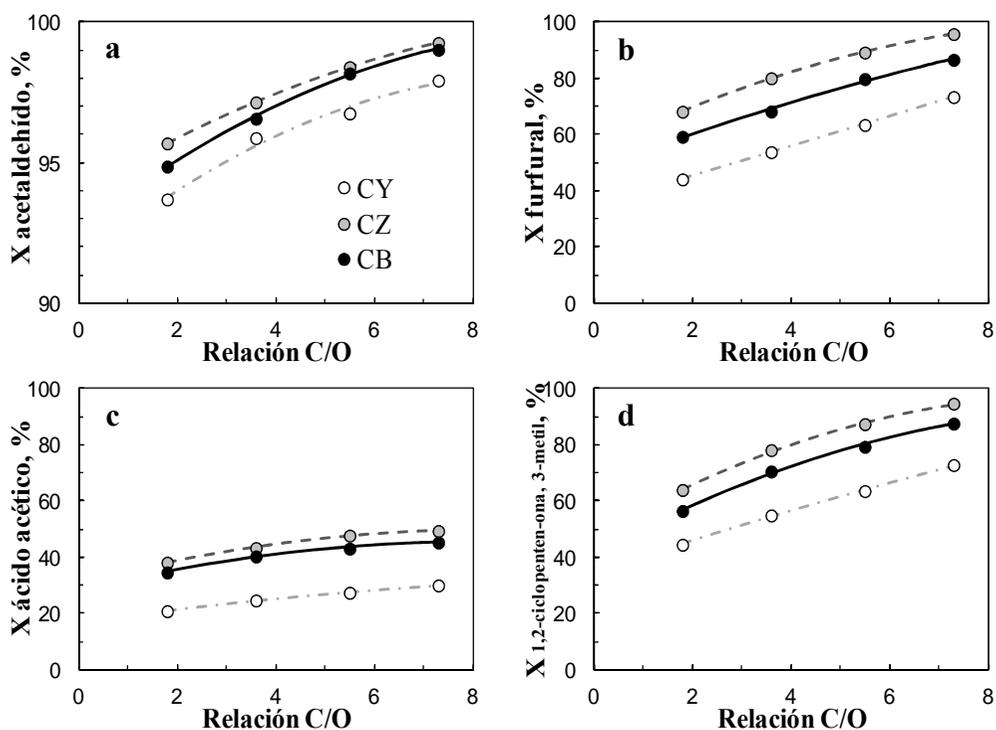
En la Figura 5.4 se muestra el efecto de la reacción C/O sobre la conversión de diferentes compuestos individuales del bio-oil, con los tres catalizadores, calculada con la ec. (4.2). Como se ha dicho en el Apartado 4.2, los compuestos estudiados son representativos de diferentes familias del bio-oil y el seguimiento de su concentración en la corriente de productos puede realizarse con rigor mediante cromatografía.

Con los tres catalizadores es muy elevada la conversión de acetaldehído (Figura 5.4a), acetol (Figura 5.4e) y levoglucosano (Figura 5.4h), ya para una relación C/O de 1.8. Es menor en estas condiciones la conversión de furfural (Figura 5.4b) y de 3-metil-1,2-ciclopentenona (Figura 5.4d), si bien aumenta al aumentar la relación C/O, hasta valores que casi alcanzan la conversión completa con el catalizador más activo (CZ) para C/O de 7.3  $\text{g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil en base seca}})^{-1}$ . La conversión de ácido acético (Figura 5.4 c), la del fenol (Figura 5.4f) y la de los compuestos fenólicos del bio-oil (Figura 5.4g) es menor y si bien aumenta al aumentar la relación C/O está aún lejos de alcanzar la conversión completa en el intervalo estudiado, siendo el ácido acético el compuesto menos reactivo.

Este orden de reactividad de los oxigenados en el bio-oil en el medio de reacción (correspondiente al bio-oil completo), es acorde con los resultados obtenidos en la bibliografía al estudiar (con diferentes condiciones y catalizadores) el craqueo de estos componentes del bio-oil alimentados individualmente (Gayubo y cols., 2004a,b,c; Corma y cols., 2008; Bertero y cols., 2013a,b).

Al comparar los resultados para los diferentes catalizadores, el orden de conversión de todos los componentes excepto del fenol y de los compuestos fenólicos del bio-oil es: CZ > CB > CY, que corresponde al orden de acidez de los catalizadores. Este resultado indica que el factor determinante de la conversión de estos compuestos es el número de centros ácidos. Esta situación también se da en la conversión de levoglucosano, una molécula voluminosa inestable, cuya conversión es ya relevante a esta temperatura, incluso sin catalizador (Kawamoto y cols., 2009) y que es ya casi completa con una pequeña relación C/O (Figura 5.4h). Ahora bien, la conversión del levoglucosano sobre el

catalizador CZ es solo ligeramente superior a la correspondiente al CB, lo que parece indicar que hay alguna limitación a la difusión del levoglucosano en la zeolita HZSM-5, que es favorecida en la zeolita HBeta. Sin embargo, en la conversión del fenol y de los grupos fenólicos, el orden de la conversión no corresponde al de acidez de los catalizadores, sino que el catalizador más activo es el CB, lo que indica que se requiere un compromiso entre acidez y accesibilidad de estos compuestos a los centros ácidos. Destaca la pequeña actividad del catalizador CY en la conversión de estos compuestos, atribuible tanto a su menor acidez en estado fresco, como presumiblemente a que esté ya parcialmente desactivado por deposición de coque para un tiempo de reacción tan corto como 6 s.



**Figura 5.4.** Efecto de la relación (C/O) sobre la conversión de diferentes oxigenados en el bio-oil, para diferentes catalizadores. Acetaldehído (a), furfural (b), ácido acético (c), 3-metil-1,2-ciclopentenona (d), hidroxiacetona (e), fenol (f), compuestos fenólicos (g) y levoglucosano (h). 550 °C; t, 6 s.

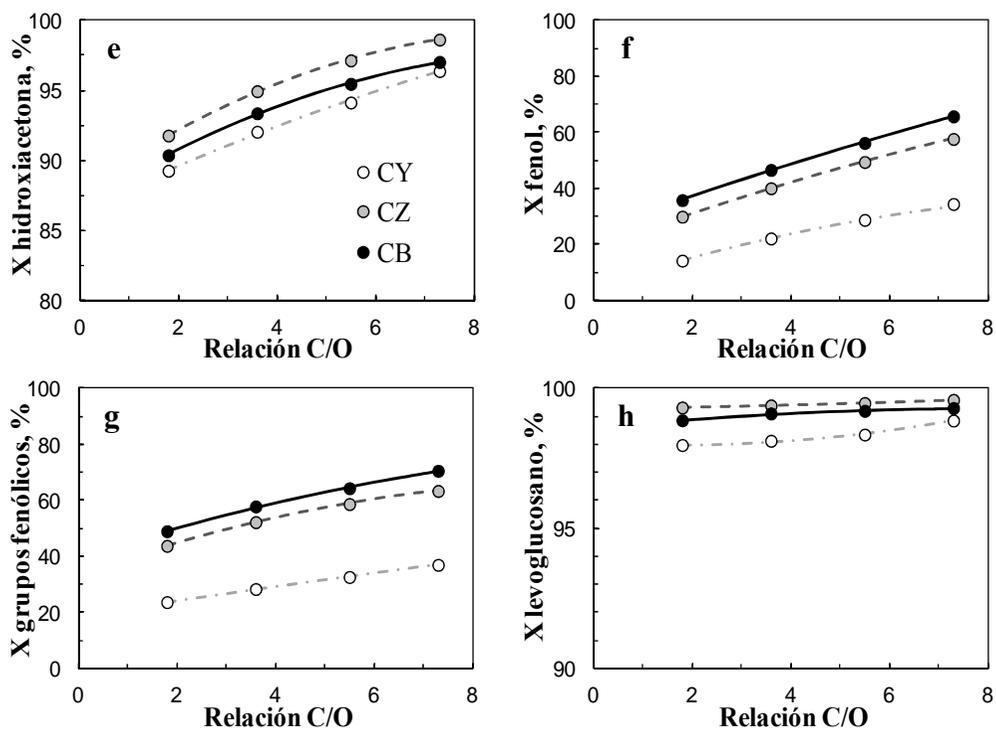


Figura 5.4. (Continuación).

### 5.3. COMPOSICIÓN DEL COMBUSTIBLE OBTENIDO

#### 5.3.1. Índices de producción y calidad del producto líquido

En la Tabla 5.4 se han relacionado los índices: grado de desoxigenación (GD, ec. (4.3)), rendimiento de líquido (compuestos hidrocarbonados  $C_{5+}$  y oxigenados) ( $R_L$ , ec. (4.4)) y relación oxígeno/carbono (Ox./C, ec. (4.5)) en el producto líquido del craqueo del bio-oil. Estos índices permiten distinguir diferentes resultados contrapuestos del craqueo.

Se observa que el grado de desoxigenación sigue el orden: CZ > CB > CY, acorde con la acidez del catalizador, que resulta ser la propiedad clave para aumentar la conversión, al favorecer las reacciones de craqueo y desoxigenación (deshidratación, descarboxilación y descarbonilación) de la mayor parte de los componentes del bio-oil, tal como se ha visto en los apartados anteriores. La eficacia de la desoxigenación es elevada para los tres catalizadores y para los tres catalizadores el aumento de la relación C/O contribuye el aumento de este índice, al aumentar el número de centros ácidos accesibles para los reactantes. Así, con el catalizador CZ, en el intervalo estudiado el grado de desoxigenación (GD) aumenta desde el 70.7 hasta el 80.4 %.

Como consecuencia del mayor desarrollo de las reacciones de craqueo y deshidratación al aumentar la acidez del catalizador y la relación C/O, aumenta el rendimiento de gases y de  $H_2O$ , disminuyendo el rendimiento de producto líquido, que está en el amplio intervalo 33.1-22.1 % en las condiciones estudiadas.

El efecto del aumento de la relación catalizador/alimentación (C/O) tiene una tendencia de disminuir ligeramente la relación Oxígeno/Carbono (Ox./C) en el producto líquido. Considerando esta relación como un índice de su calidad como combustible (al disminuir aumentará la relación H/C; de 0.2 a 0.4 en el intervalo de C/O 1.8-7.3 para el CY), se observa que el menor valor (0.31 para C/O de 7.3  $g_{cat}(g_{bio-oil \text{ en base seca}})^{-1}$ ) corresponde al catalizador CZ, que con mayor acidez, logra alcanzar una buena calidad en el combustible líquido (por el bajo contenido de oxígeno). Sin embargo, esto también supone un menor rendimiento de líquido, por el sobrecraqueo excesivo a gas seco y LPG.

**Tabla 5.4.** Efecto de la relación catalizador/alimentación sobre la conversión del bio-oil, el grado de desoxigenación, rendimiento de producto líquido y relación oxígeno/carbono en el mismo, para diferentes catalizadores. 550 °C; t, 6 s.

	<b>C/O</b>	<b>CY</b>	<b>CZ</b>	<b>CB</b>
<b>X<sub>Bio-oil</sub></b>	<b>1.8</b>	73.5	80.2	78.0
	<b>3.6</b>	76.2	83.5	81.3
	<b>5.5</b>	78.5	85.7	83.8
	<b>7.3</b>	80.8	87.5	85.5
<b>GD</b>	<b>1.8</b>	61.1	70.7	67.7
	<b>3.6</b>	64.7	75.1	72.0
	<b>5.5</b>	67.7	78.1	75.2
	<b>7.3</b>	70.7	80.4	77.3
<b>R<sub>L</sub></b>	<b>1.8</b>	33.1	26.7	29.8
	<b>3.6</b>	30.8	23.8	27.4
	<b>5.5</b>	28.9	21.9	24.9
	<b>7.3</b>	27.2	19.7	22.1
<b>Ox./C</b>	<b>1.8</b>	0.50	0.38	0.40
	<b>3.6</b>	0.45	0.35	0.36
	<b>5.5</b>	0.41	0.33	0.35
	<b>7.3</b>	0.38	0.31	0.34

### 5.3.2. Composición de la fracción gasolina

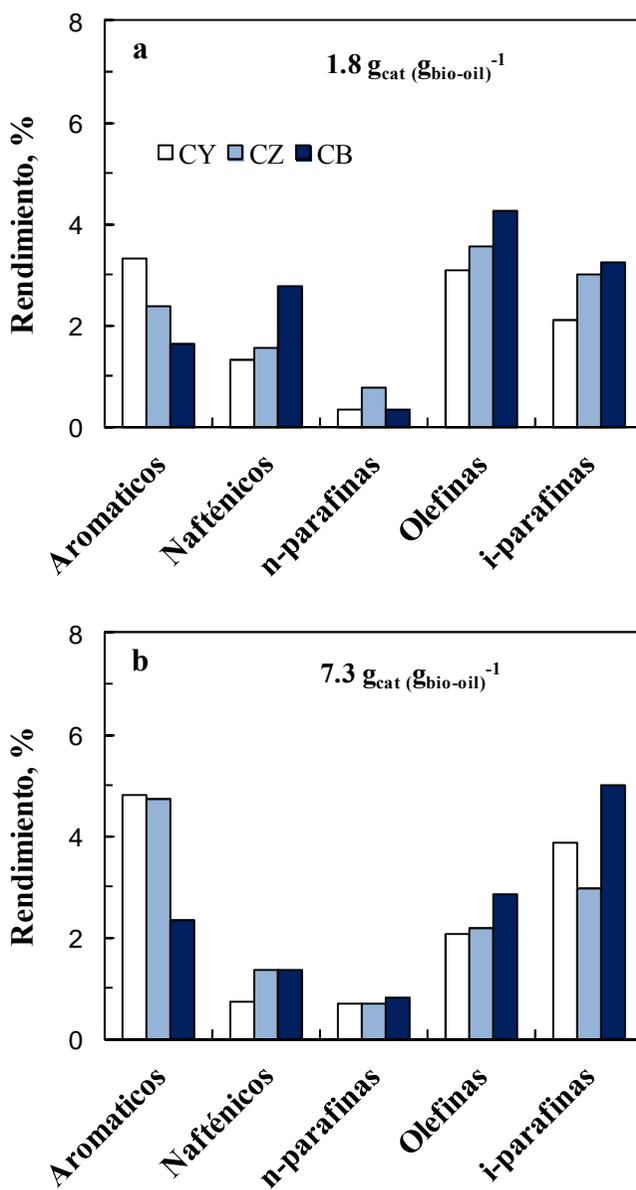
La fracción gasolina está compuesta por hidrocarburos  $C_5-C_{12}$  y oxigenados con puntos de ebullición en el intervalo de estos, lo que aconseja analizar por separado sus correspondientes rendimientos, que se han calculado con la ec. (4.1).

A continuación se muestran los resultados correspondientes a los rendimientos de las familias de esta fracción para los diferentes catalizadores, para dos valores de la relación catalizador/alimentación (C/O) en base seca, 1.8 y  $7.3 g_{cat}(g_{bio-oil})^{-1}$  y un tiempo de reacción de 6 s.

#### 5.3.2.1. Hidrocarburos en la gasolina

Tanto el catalizador como la relación catalizador/alimentación tienen un gran efecto sobre la composición de la gasolina. Para una relación C/O de 1.8  $g_{cat}(g_{bio-oil})^{-1}$ , en base seca, (Figura 5.5a) con el catalizador CY los hidrocarburos mayoritarios son los aromáticos y olefinas, que se obtienen con un rendimiento individual superior al 3 %, con un menor rendimiento, en este orden, de parafinas, naftenos y n-parafinas (cuyo rendimiento es muy pequeño).

Al aumentar la acidez del catalizador no se observa una tendencia que permita identificar el efecto nítido de esta propiedad. El catalizador más ácido, CZ, tiene mayor rendimiento de todas las familias de hidrocarburos, excepto de aromáticos, lo que se explica porque la acidez favorece las reacciones de craqueo y desoxigenación de los componentes del bio-oil, si bien la transformación de fenoles y compuestos fenólicos estará limitada por las restricciones estéricas de difusión de estos compuestos en la estructura porosa de la zeolita HZSM-5. Igualmente, estas restricciones limitarán las reacciones de condensación Diels-Alder de las olefinas a aromáticos, y atendiendo a los resultados parecen limitar también el craqueo de los naftenos. Cabe considerar que las olefinas son productos primarios, cuya formación será favorecida por la acidez del catalizador, la cual también favorecerá la transformación de olefinas en n-parafinas y en mayor medida en i-parafinas.



**Figura 5.5.** Efecto del catalizador sobre los rendimientos de las familias de hidrocarburos de la fracción gasolina, para C/O: 1.8 g<sub>cat</sub>(g<sub>bio-oil</sub>)<sup>-1</sup> (a) y 7.3 g<sub>cat</sub>(g<sub>bio-oil</sub>)<sup>-1</sup> (b). 550 °C; t, 6 s.

Los diferentes resultados con el catalizador CB no pueden relacionarse directamente con su acidez, intermedia entre los otros dos, por lo que sus mejores resultados, en los que destaca el menor rendimiento de aromáticos y el elevado rendimiento de naftenos, debe atribuirse a un buen compromiso de una acidez y una selectividad de forma moderadas, lo que limita la condensación de olefinas a aromáticos, así como el craqueo de olefinas a las fracciones de gas seco y LPG, e igualmente el craqueo de naftenos.

El aumento de la relación catalizador/alimentación hasta  $7.3 \text{ g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$  (Figura 5.5b) tiene como consecuencia una notable modificación de los rendimientos de todas las familias de hidrocarburos en la gasolina, destacando que es notablemente menor el rendimiento de olefinas y de naftenos, al favorecerse la condensación a aromáticos de las primeras, y en menor medida la transferencia de hidrógeno para formar parafinas, así como el craqueo de los naftenos, con formación de parafinas y olefinas, las cuales condensarán a aromáticos, como se ha indicado.

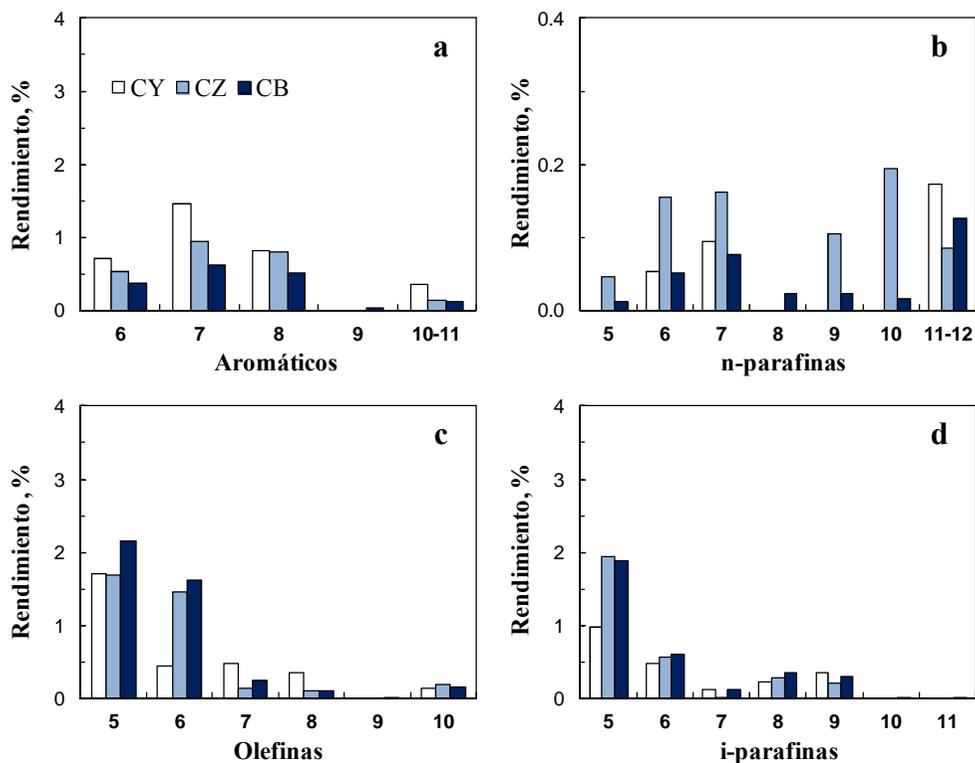
Por otro lado, para esta mayor relación C/O es mayor la ventaja de utilizar el catalizador CB que la comentada anteriormente para un menor valor de la relación. Además, al comparar los resultados de las Figuras 5.5b con los de la Figura 5.5a, se observa que ahora con el catalizador CB el componente mayoritario son las i-parafinas, cuyo rendimiento es del 5 %, mientras que el rendimiento de aromáticos ha aumentado solo ligeramente respecto al correspondiente a la menor relación C/O, y es la mitad que con los otros catalizadores. Incluso, el rendimiento de olefinas, si bien mayor que con el de los otros catalizadores, es notablemente inferior al de la menor relación C/O.

Analizando los resultados de los rendimientos individuales de cada familia de hidrocarburos en la fracción gasolina obtenida (Figura 5.6, correspondiente a C/O de  $1.8 \text{ g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ ), se observa que los compuestos aromáticos son mayoritariamente  $\text{C}_6\text{-C}_8$  (Figura 5.6a), siendo el rendimiento de cada uno de ellos notablemente menor para el catalizador CB. Con respecto a la comparativa de los resultados para los catalizadores CY y CZ, se pone de manifiesto que las restricciones estéricas de la estructura microporosa de la zeolita HZSM-5 desempeñan un relevante papel para atenuar la formación de aromáticos, tanto

por craqueo de los compuesto fenólicos del bio-oil como por condensación de olefinas.

El rendimiento de las n-parafinas (Figura 5.6b) es muy pequeño, por lo que la medida de la distribución de sus componentes puede estar sujeto a un mayor error. Ahora bien, se observa una distribución heterogénea de las n-parafinas con diferente número de átomos de carbono, distribución que se ve afectada por las propiedades del catalizador y donde se observa la presencia tanto de parafinas ligeras como pesadas.

Las olefinas (Figura 5.6c) son mayoritariamente  $C_5$ - $C_6$ , con una mayor rendimiento para el catalizador CB, que como se ha dicho anteriormente, se explica por su limitada capacidad de transformación de estas olefinas, tanto por condensación a aromáticos como por craqueo a olefinas ligeras. Igualmente, las i-parafinas mayoritarias son las  $C_5$  y  $C_6$  (Figura 5.6d), con un mayor rendimiento con los catalizadores más ácidos, lo que parece indicar que esta mayor acidez favorece su formación desde olefinas por transferencia de hidrógeno.

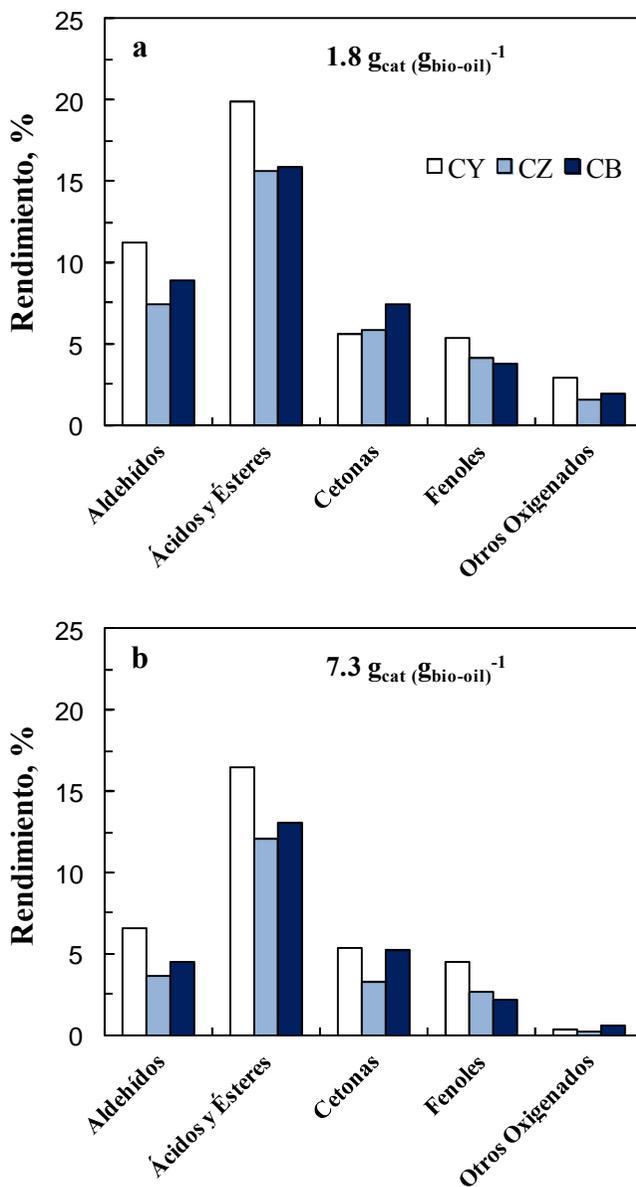


**Figura 5.6.** Efecto del catalizador sobre los rendimientos de las familias de aromáticos (a), n-parafinas (b), olefinas (c) e i-parafinas (d) de la fracción gasolina. 550 °C; t, 6 s; C/O, 1.8  $\text{g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .

### 5.3.2.2. Oxigenados en la gasolina

Los rendimientos de los oxigenados de la fracción gasolina tienen relación directa con los resultados anteriores (Apartado 5.2) de conversión de los componentes del bio-oil. En la Figura 5.7, se observa que el catalizador menos ácido, CY, da lugar a mayores rendimientos de los oxigenados, excepto de las cetonas, debido a la menor actividad de este catalizador para las reacciones de craqueo y desoxigenación, misma observación que en el Apartado 4.2. Estos rendimientos disminuyen con los catalizadores más ácidos, atendiendo a que la acidez es clave para favorecer la reacciones de de craqueo y desoxigenación. Destaca, el menor rendimiento de acetaldehído con el catalizador CZ y de fenoles

con el CB, resultado importante para minimizar los problemas de condensación de los fenoles en el almacenamiento y manejo del combustible.



**Figura 5.7.** Efecto del catalizador sobre los rendimientos de las familias de oxigenados de la fracción gasolina, para C/O: 1.8 g<sub>cat</sub>(g<sub>bio-oil</sub>)<sup>-1</sup> (a) y 7.3 g<sub>cat</sub>(g<sub>bio-oil</sub>)<sup>-1</sup> (b). 550 °C; t, 6 s.



# **CAPÍTULO VI**

---

## **CRAQUEO DE UNA MEZCLA DE GASÓLEO DE VACÍO CON BIO-OIL**

# CHAPTER VI

## CRACKING OF A MIXTURE OF VACUUM GAS OIL WITH BIO-OIL

### ABSTRACT

---

This Chapter studies the feasibility of co-feeding bio-oil in FCC units with vacuum gas oil. The catalytic cracking of vacuum gas oil mixed with bio-oil obtained from black poplar sawdust was carried out under similar conditions to those in the FCC unit, once it has been proven in earlier chapters that they are the most appropriate for the different feeds studied. These conditions were: 500-560 °C; reaction time, 3-10 s; catalyst/feed mass ratio,  $6 \text{ g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{feed}})^{-1}$  (dry base), using commercial catalyst (CY) and hybrid catalyst (CH).

Through the results the following has been achieved: i) analyze the effect of the reaction conditions on conversion and product yields; ii) find co-feeding synergies when compared to the catalytic cracking of individual feeds (bio-oil from poplar sawdust and vacuum gas oil); and iii) determine the effect of adding HZSM-5 zeolite to the commercial catalyst (CY), which has been justified on the basis of the cracking of bio-oil (Chapter 5), given that the former is very active for the cracking and deoxygenation.

---

## 6. CRAQUEO DE UNA MEZCLA DE GASÓLEO DE VACÍO CON BIO-OIL

La viabilidad de la valorización a gran escala del bio-oil en las unidades FCC se contempla co-alimentando el bio-oil con la alimentación habitual (gasoil de vacío), complementando así la valorización de los derivados del petróleo y como una medida para afrontar el progresivo agotamiento del mismo (de Miguel Mercader y cols., 2010a; Agblevor y cols., 2012; Graça y cols., 2013; Thegarid y cols., 2014).

En el Apartado 6.1, utilizando el catalizador comercial CY (descrito en el Apartado 2.2) se ha determinado el efecto de las condiciones de operación (temperatura y tiempo de reacción) sobre los rendimientos de las fracciones de productos y sobre la composición de estos, valorando la sinergia de la co-alimentación mediante la comparación de los resultados con los correspondientes a las alimentaciones individuales de gasóleo de vacío (Anexo C) y de bio-oil de álamo (Anexo B). En el Apartado 6.2 se valora la incidencia de utilizar un catalizador híbrido, constituido por el comercial CY con adición del catalizador de zeolita HZSM-5 (CZ), también descrito en el Apartado 2.2.

### 6.1. CATALIZADOR COMERCIAL DE REFINERÍA: EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

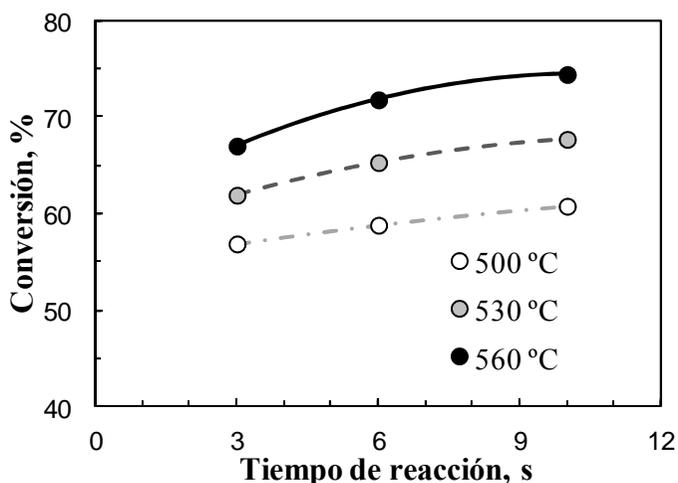
La alimentación ha sido una mezcla de gasóleo de vacío (VGO, descrito en el Apartado 2.1.1, al 80 % en masa), y bio-oil de serrín de álamo negro (caracterizado en el Apartado 2.1.2, al 20 % en masa). Las reacciones se han llevado a cabo en el reactor simulador del *riser* (Apartado 2.3.1) en las condiciones siguientes: catalizador, CY; temperatura, 500-560 °C; tiempo de reacción, 3-10 s; relación catalizador/alimentación (C/O), 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>.

Los productos se han agrupado en *lumps*, como en los anteriores apartados: CO<sub>2</sub> y CO, gas seco (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), LPG (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), gasolina (compuestos de punto de ebullición en el intervalo de temperatura de los hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>), LCO (C<sub>13</sub>-C<sub>20</sub>), HCO (>C<sub>20</sub>) y coque.

### 6.1.1. Conversiones y rendimientos de las fracciones de productos

En la Figura 6.1 se observa el aumento de la conversión al aumentar la temperatura y en menor medida al aumentar el tiempo de reacción, porque la conversión ya es elevada para 3 s. La conversión es mayor que la correspondiente a la alimentación de gasóleo de vacío (Anexo C, Figura C.1a) a lo que contribuyen: i) la composición del bio-oil, con componentes de punto de ebullición en el intervalo de la gasolina; ii) la reactividad del bio-oil en las condiciones de craqueo, para formar componentes de las fracciones de gas seco, LPG, CO<sub>2</sub> y CO; y iii) la propia definición de la conversión del VGO en la que no se consideran como productos los componentes de las fracciones LCO y HCO, constituyentes del VGO alimentado. La conversión de la mezcla, en base seca y sin considerar el agua como producto, se ha determinado como:

$$X = \frac{\text{masa de productos}}{\text{masa de reactantes alimentados}} 100 = \frac{(m - m_{\text{LCO}} - m_{\text{HCO}} - m_{\text{oxigenados}})_t}{(m)_{t=0} - m_{\text{agua}}} 100 \quad (6.1)$$

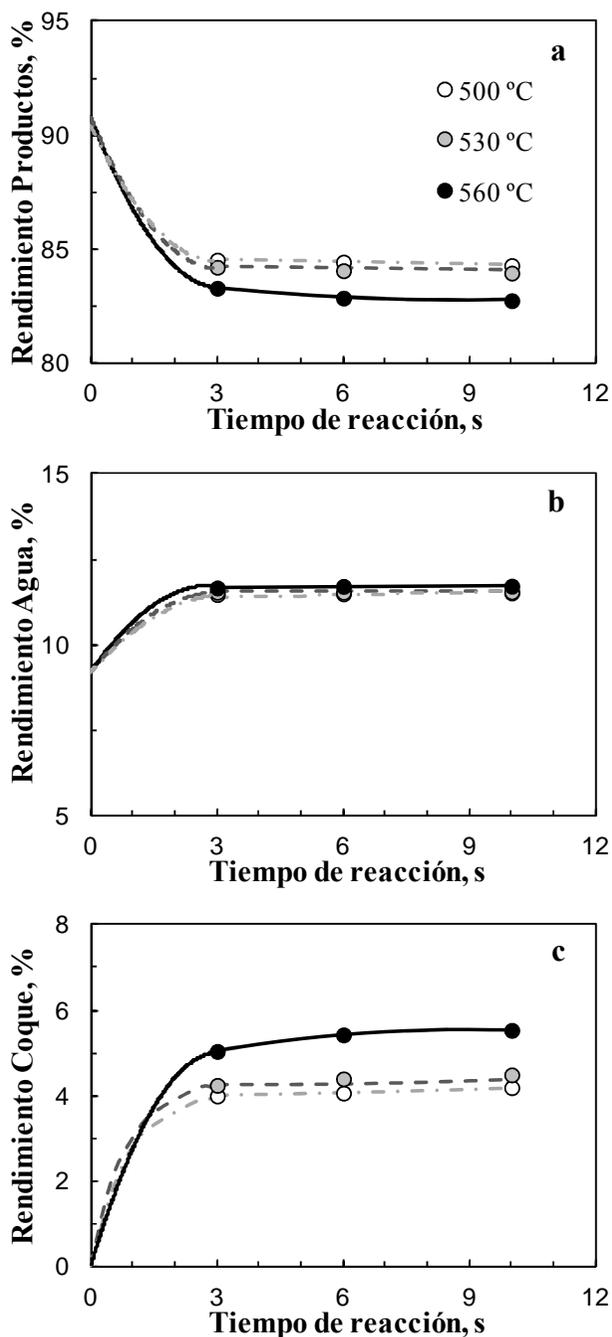


**Figura 6.1.** Efecto del tiempo de reacción sobre la conversión de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %), para diferentes temperaturas. Catalizador, CY; C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>.

En la Figura 6.2 se observa la evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos de las fracciones de productos carbonados (gráfica a), H<sub>2</sub>O (b) y coque (c). Se aprecia que las reacciones primarias implicadas (craqueo, descarboxilación, descarbonilación, deshidratación), son muy rápidas, en particular la deshidratación, por lo que el rendimiento de H<sub>2</sub>O ya se mantiene constante con el tiempo de reacción tras el primer resultado, para 3 s (Figura 6.2b). La temperatura de craqueo habitual en el *riser* del FCC es por tanto adecuada para que las reacciones de transformación de los componentes de la mezcla transcurran rápidamente.

En contraste, la temperatura tiene poca incidencia sobre los rendimientos en el intervalo 500-530 °C, pero al aumentarla hasta 560 °C se observa una notable disminución del rendimiento de productos carbonados (Figura 6.2.a), que se hace progresivamente más acusada al aumentar el tiempo de reacción.

Atendiendo a los resultados de la Figura 6.2.c, debe atribuirse este efecto al aumento del rendimiento de coque. Este aumento del rendimiento de coque al aumentar la temperatura pone de manifiesto, que a 560 °C se favorecen las reacciones de condensación de los precursores del coque, respecto a su craqueo catalítico, lo que hace que el contenido de coque en el catalizador tienda a un valor de pseudoequilibrio, el cual parece alcanzarse prácticamente a 6 s. Cabe esperar que para tiempos superiores, el contenido de coque aumente muy lentamente, aunque realizando la experimentación en reactor MAT con tiempos de reacción de minutos, este lento aumento puede suponer una notable alteración de los resultados respecto a los del *riser* del FCC (Passamonti y cols., 2009a,b).



**Figura 6.2.** Efecto del tiempo de reacción sobre los rendimientos de productos carbonados (a), H<sub>2</sub>O (b) y coque (c), en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>.

## 6.1.2. Conversión y rendimientos en base seca

### 6.1.2.1. Efecto de las condiciones de operación

El aumento de la temperatura de reacción favorece las reacciones de descarboxilación y descarbonilación del bio-oil de la mezcla (Figura 6.3a), así como el craqueo y el sobre craqueo de las fracciones de productos de mayor peso molecular, lo que explica el aumento de los rendimientos de gas seco (Figura 6.3b) y LPG (Figura 6.3c), como productos del sobre craqueo de gasolina. El rendimiento de la fracción gasolina pasa por un máximo (Figura 6.3d), que pone de manifiesto el importante sobre craqueo por encima de 530 °C.

En la co-alimentación el rendimiento de CO<sub>2</sub> y CO es menor que el esperado al comparar los resultados con los correspondientes al craqueo del bio-oil (Anexo B, Figura B.2a), lo que indica la existencia de un interesante efecto sinérgico de la co-alimentación, de forma que el craqueo de los componentes del VGO retrasa las reacciones de descarboxilación y descarbonilación de los oxigenados del bio-oil. Sin embargo, el rendimiento de gas seco es el esperado (aproximadamente la media ponderada de los valores para las alimentaciones individuales, Figura B.2b y C.2a), lo que indica que la presencia del H<sub>2</sub>O en el medio de reacción no tiene una incidencia significativa en el craqueo térmico de los hidrocarburos superiores.

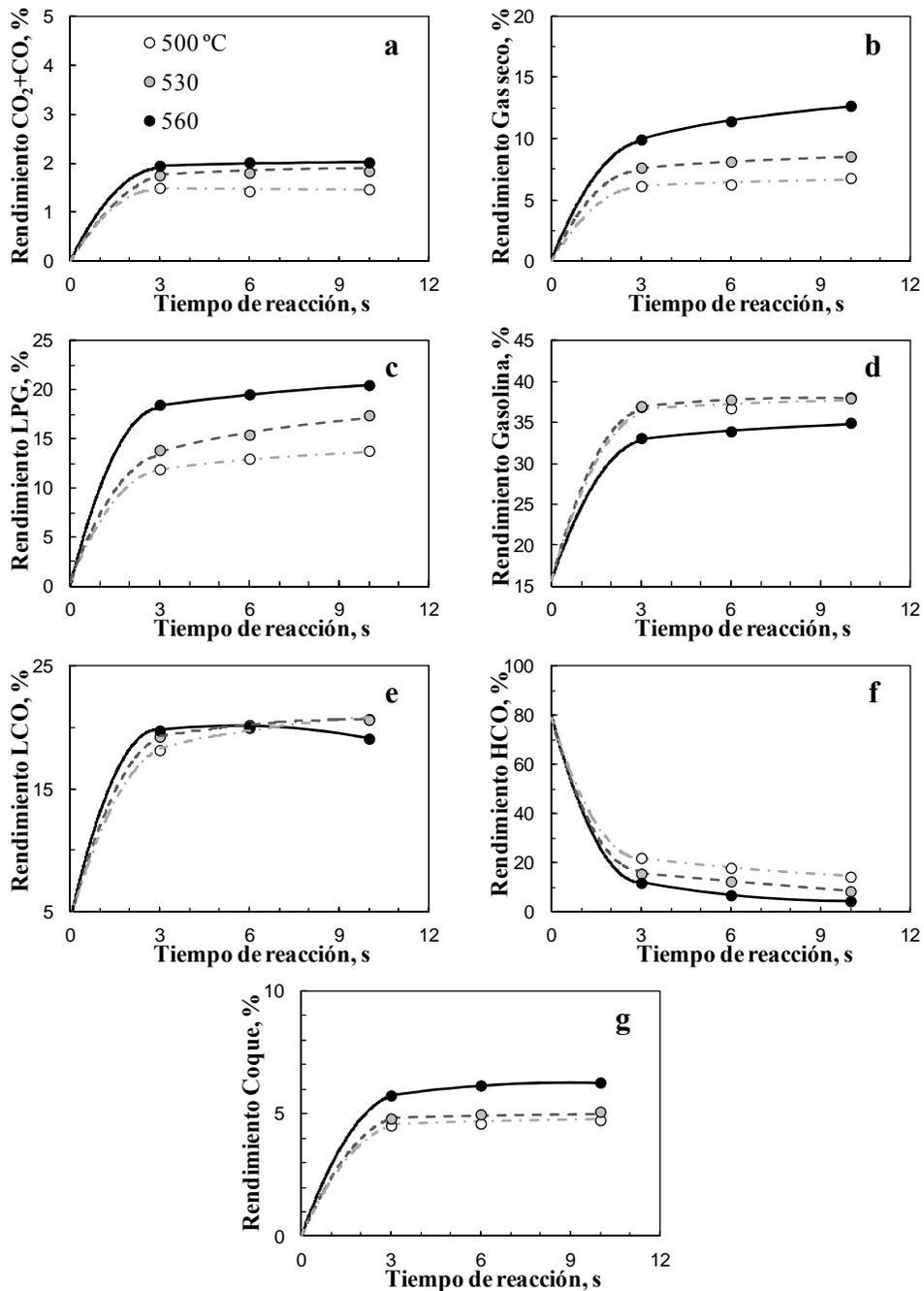
Si se atiende a los resultados correspondientes al craqueo individual del bio-oil (Figura B.2c) y del VGO (Figura C.2b), el rendimiento de LPG es ligeramente mayor, especialmente a tiempos cortos, que el que se esperaba para la mezcla, por lo que se produce cierto favorecimiento selectivo en la formación de LPG. Contribuirá a este resultado la capacidad de formación de hidrocarburos ligeros en el craqueo del bio-oil contenido en la mezcla. Este resultado parece indicar que con la co-alimentación se favorecen las rutas de formación de hidrocarburos respecto a la de CO<sub>2</sub> y CO.

El efecto de la co-alimentación de aumentar el rendimiento de la fracción gasolina respecto a la correspondiente al craqueo de VGO es consecuencia de la contribución al rendimiento de los oxigenados del bio-oil sin reaccionar, y a los hidrocarburos producto de la transformación del bio-oil. Comparando los resultados con los correspondientes a la suma ponderada de los productos de cada

una de las alimentaciones de la mezcla, se aprecia un ligero efecto sinérgico desfavorable de la co-alimentación, en particular a 560 °C, que se puede atribuir a que la mayor relación C/O efectiva para el bio-oil favorece el craqueo-deshidratación, para formar componentes LPG. Es notable que el máximo rendimiento de gasolina se obtiene a 530 °C (Figura 6.3d), al igual que en el craqueo del VGO (Figura C.2c) y sin la tendencia de disminución con la temperatura observada en el craqueo del bio-oil (Figura B.2d).

El rendimiento de la fracción HCO disminuye al aumentar la temperatura (Figura 6.3f), al ser favorecido el craqueo de esta fracción del VGO, el cual transcurre con etapas de reacción relativamente lentas, cuyo desarrollo continúa para tiempos de reacción mayores de 3 s. Este rendimiento es obviamente menor que el correspondiente al craqueo de VGO puro (Figura C.2e), como consecuencia de que el bio-oil en la mezcla no tiene estos componentes pesados.

El aumento del rendimiento de LCO al aumentar la temperatura, para pequeños tiempos de reacción (Figura 6.3e), es acorde con la comentada disminución del rendimiento de HCO, que se transforma en LCO, aunque para tiempos de reacción superiores a 6 s y a 560 °C (Figura 6.3e) parece ser más importante el sobrecraqueo del LCO a gas seco y a LPG, que la formación de LCO desde HCO. También el rendimiento de LCO es menor que en el craqueo del VGO puro (Figura C.2d), sin que se observe un significativo efecto sinérgico por la co-alimentación del bio-oil.



**Figura 6.3.** Efecto del tiempo de reacción sobre los rendimientos de CO<sub>2</sub>+CO (a), gas seco (b), LPG (c), gasolina (d), LCO (e), HCO (f) y coque (g) en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %), para diferentes temperaturas. Catalizador, CY; C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>.

El rendimiento de coque aumenta notablemente al aumentar la temperatura desde 530 hasta 560 °C (Figura 6.3g), y a esta elevada temperatura parece que aumenta con el tiempo de reacción, como consecuencia de que se favorecen las reacciones de formación continuada del coque por condensación de volátiles pesados, en mayor medida que el craqueo de los intermedios precursores del coque.

Este efecto de la temperatura es característico de la formación de coque en el craqueo del VGO (Figura C.2f), y parece predominar en el craqueo de la mezcla, respecto al efecto contrario observado para el craqueo del bio-oil (Figura B.2f). En cambio, el rendimiento de coque es notablemente menor al correspondiente a la formación de coque desde las dos alimentaciones por separado, lo que pone de manifiesto un efecto sinérgico de atenuación de la formación de coque. Presumiblemente tendrá una gran responsabilidad en este resultado el contenido de H<sub>2</sub>O del bio-oil, que atenuará la velocidad de las reacciones de condensación de los precursores del coque, debido a la competencia del H<sub>2</sub>O con los precursores del coque para su adsorción en los centros ácidos del catalizador, lo que supone la disminución de la actividad de estos para las reacciones de condensación (Gayubo y cols., 2002).

También adquiere gran importancia la concentración de los intermedios precursores del coque formados desde cada alimentación, la cual disminuye con la co-alimentación, en particular la concentración de los precursores fenólicos, responsable de la formación de coque desde el bio-oil (Gayubo y cols., 2004a, 2005; Valle y cols., 2012). Igualmente, cabe considerar que la condensación de estos precursores puede verse dificultada por la presencia en el medio de los hidrocarburos del VGO, para los cuales es diferente el mecanismo de formación de coque (Gueudre y cols., 2014) y que puedan interferir mediante transferencia de hidrógeno en la condensación de los precursores fenólicos del coque.

Li y cols. (2014) han estudiado el efecto de la temperatura, en el intervalo 500-560 °C, sobre el rendimiento de coque, en el craqueo en reactor de lecho fijo MAT de una alimentación de bio-oil (20 %) junto con una corriente parafínica, obteniendo un rendimiento mínimo de coque (9.2 %) en torno a 530 °C, que podría explicarse por el comentado efecto contrapuesto de la temperatura de

favorecer la condensación de los precursores de coque y también su craqueo, predominando la condensación por encima de 530 °C, lo que es acorde con los resultados de la Figura 6.3g.

Es destacable el efecto comentado de la co-alimentación de bio-oil sobre los rendimientos de las fracciones de productos, difiriendo en varios aspectos de los resultados obtenidos por Thegarid y cols. (2014), co-alimentando con VGO la fracción orgánica de bio-oil hidrodesoxigenado y de bio-oil obtenido directamente por pirólisis catalítica (con zeolita HZSM-5). Estos autores obtienen con la co-alimentación un aumento del rendimiento de gas seco y de coque. Ahora bien, además de que las características del bio-oil y el contenido de este en la mezcla (10 %) son diferentes a las condiciones de esta tesis, Thegarid y cols. (2014) realizaron sus experimentos en reactor de lecho fijo (MAT) y a 500 °C. Está bien establecido que el reactor MAT (utilizado fundamentalmente para evaluar el comportamiento de catalizadores) opera en condiciones diferentes que el reactor *riser* industrial y que en particular el mayor tiempo de residencia de los gases en el reactor MAT da lugar a un mayor rendimiento de coque y al sobre craqueo de la fracción gasolina (Passamonti y cols., 2009a, b; Fernández, 2014). También Li y cols. (2015) obtienen un mayor rendimiento de coque que el correspondiente a esta tesis, utilizando estos autores también un reactor MAT.

#### **6.1.2.2. Evolución de los rendimientos con la conversión**

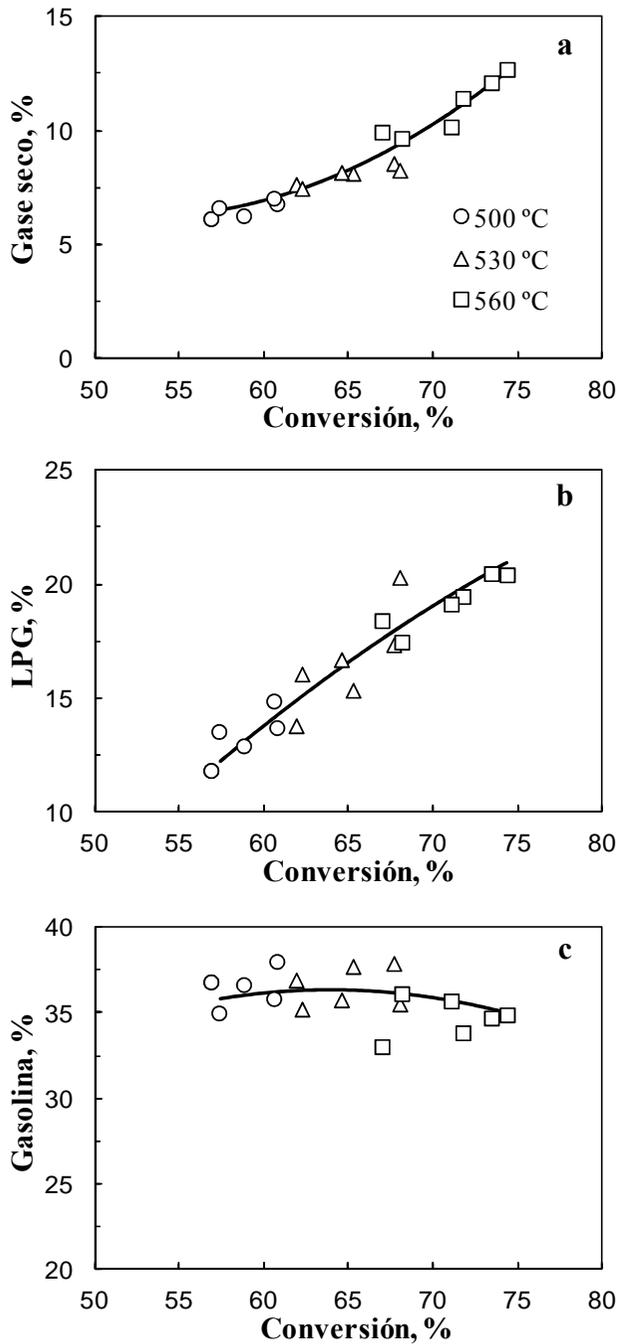
Los resultados de rendimientos de gas seco, LPG y gasolina de las Figuras 6.3b-d son presentados en las Figuras 6.4a-c con otro formato, adecuado para analizar el efecto sobre los rendimientos del avance de la reacción. La conversión se ha determinado con la ec. (6.1). Este formato de análisis de los resultados es habitual en el craqueo catalítico, porque facilita la comprensión del efecto de las condiciones de reacción y la comparación del efecto de alimentaciones y catalizadores sobre las diferentes etapas del esquema cinético (Al-Sawabi y cols., 2008; Passamonti y cols., 2009a,b, 2012; Siddiqui y cols., 2011).

Para cada una de las tres fracciones de productos, los resultados correspondientes a diferentes temperaturas y tiempos de reacción se ajustan a una única curva, lo que pone de manifiesto que por encima de la importancia

individual de estas variables, el rendimiento de cada fracción evoluciona con el avance de la reacción, como corresponde a su carácter de producto primario, intermedio o final en el esquema cinético. Así el gas seco (Figura 6.4a) tiene un carácter de producto primario y también final en el esquema de reacción, de forma que el rendimiento aumenta con una velocidad creciente, como consecuencia de que la formación tiene lugar por craqueo tanto de la alimentación como de los intermedios derivados del craqueo de la alimentación.

El perfil de evolución del rendimiento de LPG (Figura 6.4b) corresponde a un producto primario, que con un avance notable de la reacción es también un intermedio que se craquea para generar gas seco.

El comportamiento del rendimiento de la gasolina (Figura 6.4c) es el característico de un producto intermedio, con un máximo para una conversión entre 60 y 65 %, para la que es notable el sobrecraqueo, con formación de  $\text{CO}+\text{CO}_2$ , gas seco y LPG.



**Figura 6.4.** Evolución con la conversión de los rendimientos de gas seco (a), LPG (b) y gasolina (c), craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; C/O,  $6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .

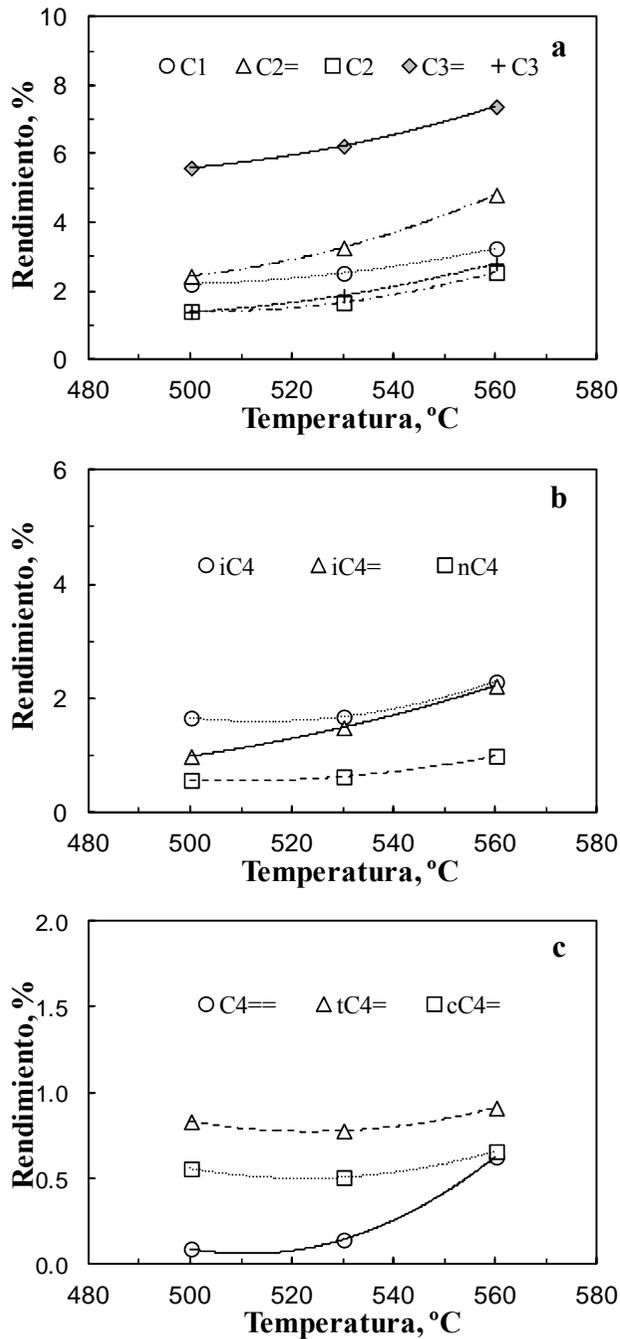
### 6.1.3. Composición de la fracción de gases

En la Figura 6.5 se muestra el efecto de la temperatura sobre el rendimiento individual de los gases hidrocarbonados  $C_1-C_4$  (estudiados en las Figura 6.3b-c y 6.4a-b agrupados en las fracciones de gas seco y LPG). Los resultados corresponden al tiempo de reacción de 6 s.

Se observa que todos los rendimientos individuales aumentan al incrementar la temperatura, en particular desde 530 hasta 560 °C. Los productos gaseosos mayoritarios son el propileno y el etileno (Figura 6.5a), que dada la estabilidad de los butenos no se forman preferentemente por craqueo de estos, sino desde hidrocarburos superiores, principalmente de la fracción gasolina. Destacan los bajos contenidos de metano y de las otras parafinas ligeras, lo que pone de manifiesto que las reacciones de transferencia de hidrógeno no tienen una importancia relevante en las condiciones de reacción.

Comparando estos resultados con los correspondientes al craqueo individual del bio-oil (Tabla B.1-2) y del VGO (Figura C.4), se observa que los rendimientos de los diferentes compuestos son similares a los del craqueo del VGO, mientras que hay algunas diferencias notables con los rendimientos del craqueo del bio-oil, destacando el mayor rendimiento de propileno en el craqueo de la mezcla y el menor rendimiento de metano, lo que tiene un interés económico notable y pone de manifiesto una sinergia interesante de la co-alimentación de bio-oil.

Sin embargo, al comparar la olefinidad de los componentes gaseosos  $C_2-C_4$  (Tabla 6.1) frente al obtenido en el gasóleo de vacío (Tabla C.1), se observa que con la co-alimentación se produce una ligera disminución de los índices de olefinidad, al favorecerse en mayor medida la formación de parafinas  $C_2-C_4$ . A pesar de esto, no puede apreciarse un efecto claro de la temperatura y del tiempo de reacción sobre estos índices.



**Figura 6.5.** Efecto de la temperatura sobre los rendimientos de los componentes de la fracción gaseosa, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (a) y C<sub>4</sub> (b y c), en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; C/O, 6; t, 6 s.

**Tabla 6.1.** Efecto de la temperatura sobre la olefinidad de las familias C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> de la fracción de gases, en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>.

	Tiempo, s	500 °C	530 °C	560 °C
C <sub>2</sub> <sup>=</sup> /C <sub>2</sub> Total	3	0.66	0.66	0.70
	6	0.63	0.66	0.65
	10	0.63	0.66	0.66
C <sub>3</sub> <sup>=</sup> /C <sub>3</sub> Total	3	0.71	0.73	0.73
	6	0.75	0.73	0.72
	10	0.73	0.70	0.68
C <sub>4</sub> <sup>=</sup> /C <sub>4</sub> Total	3	0.46	0.47	0.50
	6	0.48	0.49	0.51
	10	0.42	0.48	0.49

#### 6.1.4. Composición de la fracción gasolina

Como consecuencia de la co-alimentación del bio-oil con VGO, el rendimiento de la fracción gasolina y la composición de esta son diferentes. En los estudios de la bibliografía, co-alimentando oxigenados con VGO, en un reactor de lecho fijo MAT, se hace hincapié en el papel sobre los resultados de dos fenómenos: i) la transferencia de hidrógeno desde los hidrocarburos hacia los oxigenados (Corma y cols., 2007a; Fogassy y cols., 2010; de Miguel Mercader y cols., 2010a); y ii) la adsorción competitiva de los compuestos alimentados en los centros ácidos del catalizador, que se considera que es más fuerte para los hidrocarburos constituyentes del VGO (Graça y cols., 2009a,b). Si bien, en general, no se observan efectos significativos sobre el rendimiento de gasolina, si se observa el aumento de la concentración de aromáticos. Además obviamente la

gasolina tiene oxigenados, como los alquifénolos, consecuencia de la poca reactividad de los fenoles (Naik y cols., 2013).

Algunos aparentemente contradictorios resultados de la co-alimentación de bio-oil con VGO en la bibliografía son justificados por Al-Sawabi y cols. (2012) por las diferentes condiciones de operación y catalizadores, así como por corresponder a diferentes niveles de conversión, con la observación general de que con la co-alimentación disminuye el rendimiento de gasolina respecto al obtenido con VGO y que es mayor el contenido de aromáticos en la misma. Este último resultado ya fue observado por Fogassy y cols. (2010) y ratificado por Agblevor y cols. (2012), que destacan que en cualquier caso el contenido de oxígeno en la gasolina es menor del 1 %. Igualmente, Thegarid y cols. (2014) obtienen resultados similares.

La gasolina producto del craqueo de la mezcla VGO/bio-oil, está constituida por hidrocarburos y oxigenados (del bio-oil sin reaccionar) en el intervalo de puntos de ebullición correspondiente a los hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>. En los apartados siguientes se presta atención a las dos familias de componentes.

#### **6.1.4.1. Oxigenados**

Los oxigenados en el bio-oil (acetaldehído, ácido acético, fenoles, levoglucosano, ...), tienen un craqueo selectivo, como se ha estudiado en el Apartado 4.2. Tras el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %), quedan sin transformarse, constituyendo la fracción gasolina, como oxigenados mayoritarios, acetona, ácido acético y diferentes grupos fenólicos. Los índices de reacción de la Tabla 6.2 (conversión de oxigenados, grado de desoxigenación (ec. (4.3)) y rendimiento de líquido) cuantifican la transformación de los oxigenados del bio-oil en el craqueo de la mezcla.

El rendimiento de producto líquido (hidrocarburos y oxigenados en la gasolina) está referido a la mezcla alimentada:

$$R_L = \frac{\text{Líquido producto}}{\text{Alimentación}} 100 \quad (6.1.)$$

**Tabla 6.2.** Efecto de la temperatura y del tiempo de reacción sobre la conversión, grado de desoxigenación, rendimiento de producto líquido y relación Ox./C del mismo, en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; C/O, 6  $\text{g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .

	Tiempo, s	500 °C	530 °C	560 °C
<b>X<sub>Bio-oil</sub></b>	<b>3</b>	82.3	86.6	89.8
	<b>6</b>	82.6	87.1	91.2
	<b>10</b>	84.7	87.5	91.7
<b>GD</b>	<b>3</b>	90.8	92.7	94.6
	<b>6</b>	91.0	93.0	95.0
	<b>10</b>	91.3	93.2	95.4
<b>R<sub>L</sub></b>	<b>3</b>	64.2	60.6	54.9
	<b>6</b>	62.2	59.3	51.9
	<b>10</b>	60.6	56.4	48.5
<b>Ox./C</b>	<b>3</b>	0.10	0.09	0.09
	<b>6</b>	0.10	0.09	0.08
	<b>10</b>	0.10	0.09	0.08

Se observa que el grado de desoxigenación (90.8-95.4 %) es muy superior al obtenido en el craqueo del bio-oil (80.4-84.2 %, Tabla B.4), lo que corresponde a una mayor conversión del bio-oil en la mezcla que cuando se ha alimentado solo. Esta mayor conversión se explica por la comprobada mayor reactividad del bio-oil que el VGO en las condiciones estudiadas, dada la elevada velocidad de reacción de las etapas de deshidratación y craqueo de los oxigenados, por lo que el mayor tiempo espacial efectivo en el craqueo de la mezcla favorece su conversión.

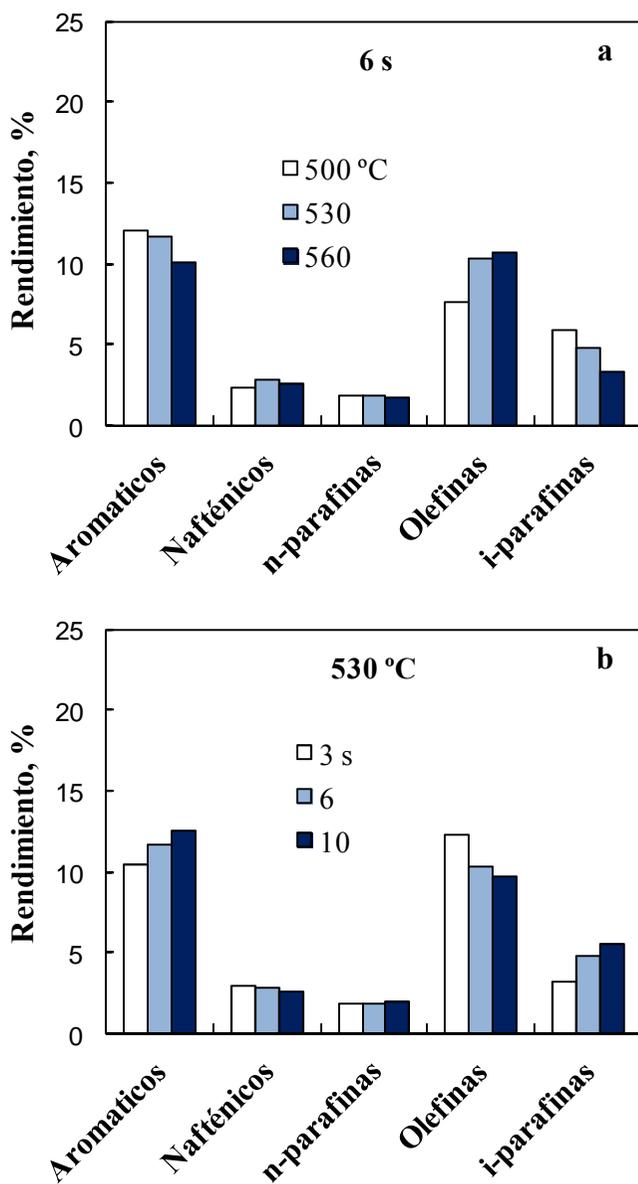
Por otro lado, el rendimiento de líquido (en el intervalo entre 64 % a 500 °C y 48 % a 560 °C) es ligeramente menor que el teórico (en el intervalo entre 66 % a 500°C y 55% a 560 °C). Este rendimiento teórico se ha calculado como media ponderada de los rendimientos del craqueo del VGO contenido (suma de los rendimientos de gasolina, LCO y HCO) (Figura C.2) y del craqueo del bio-oil (Tabla B.4), en las mismas condiciones. El contenido de oxígeno en el líquido es acorde con el valor medio obtenido ponderando los resultados para las alimentaciones individuales.

#### **6.1.4.2. Hidrocarburos**

El efecto de la temperatura y del tiempo de reacción sobre los rendimientos de las familias de los componentes de la fracción gasolina se muestra en las Figuras 6.6a y 6.6b, respectivamente. Los componentes mayoritarios de esta gasolina son los aromáticos y las olefinas, en este orden a 500 °C. Al aumentar la temperatura de reacción (Figura 6.6a) disminuye el rendimiento de aromáticos y de i-parafinas, mientras que aumenta el de olefinas, componentes mayoritarios a 560 °C. Estos resultados se justifican porque se desfavorecen en gran medida las reacciones de transferencia de hidrógeno (reacciones reversibles y exotérmicas), las cuales en las condiciones del FCC son responsables de la transformación de olefinas y naftenos (el rendimiento de estos es pequeño) en parafinas y aromáticos.

Además, el aumento de la temperatura favorece el craqueo por escisión  $\beta$  de cadenas laterales de componentes de las fracciones LCO y HCO, lo que contribuye a la formación de olefinas, cuyo rendimiento aumenta notablemente, en particular desde 500 hasta 530 °C.

Este efecto de la temperatura es también observado en el craqueo del VGO (Aitani y cols., 2000; Arandes y cols., 2000), que es mayoritario en la alimentación, y el hecho de que sea tan notable en el craqueo de la mezcla, se deberá probablemente al mayor tiempo espacial efectivo para el craqueo de los componentes del VGO en la mezcla.



**Figura 6.6.** Efecto de la temperatura (a) y del tiempo de reacción (b) sobre los rendimientos de las fracciones de productos en la gasolina, en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; C/O,  $6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .

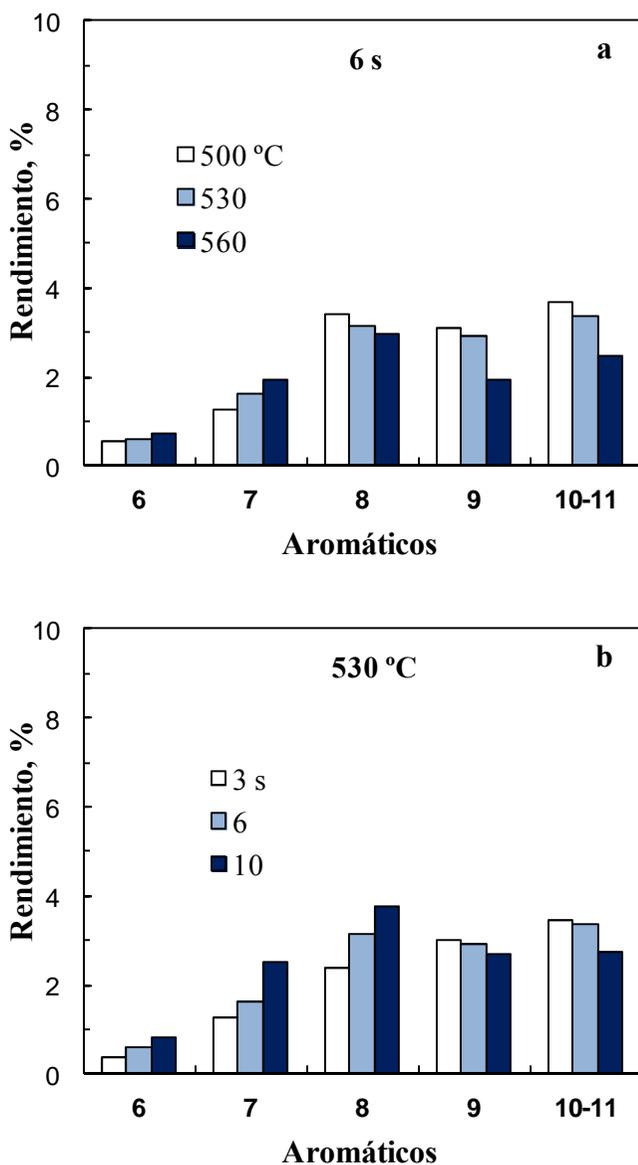
Por el contrario, el aumento del tiempo de reacción (Figura 6.6b) favorece el desarrollo de las reacciones de transferencia de hidrógeno, y en consecuencia aumenta el rendimiento de aromáticos y de *i*-parafinas, disminuyendo el rendimiento de olefinas. Este aumento de las *i*-parafinas, en mayor medida que el de parafinas lineales, como consecuencia de la transferencia de hidrógeno, ha sido comprobado en el craqueo del VGO por otros autores (Aitani y cols., 2000; Arandes y cols., 2000; Buchanan, 2000; den Hollander y cols., 2002a; Siddiqui y cols. 2011).

En las Figuras 6.7-6.10 se estudia con mayor detalle el efecto de la temperatura (gráficas a) y del tiempo de reacción (gráficas b) sobre los rendimientos de los componentes individuales de cada familia de hidrocarburos de la gasolina, ordenados por su número de átomos de carbono.

En la Figura 6.7a se observa que junto con la limitación termodinámica del equilibrio de las reacciones de transferencia de hidrógeno, contribuirá a la disminución del rendimiento de aromáticos  $C_8$ - $C_{11}$  al aumentar la temperatura, el hecho de que se favorece el craqueo de las cadenas laterales (desalquilación) para formar aromáticos  $C_6$  y  $C_7$  junto con componentes gaseosos de las fracciones de gas seco y LPG.

El resultado del efecto del tiempo de reacción (Figura 6.7b), parece ratificar este craqueo de las cadenas laterales, que se favorece para los  $C_9$  y  $C_{10}$  al aumentar el tiempo de reacción, con formación de aromáticos más ligeros.

El rendimiento de las parafinas lineales disminuye al aumentar la temperatura, salvo para las del intervalo  $C_{11}$ - $C_{12}$  (Figura 6.8a), que aumentan. Este resultado contradice aparentemente la mayor reactividad en el craqueo al aumentar el número de átomos de carbono de las *n*-parafinas, en general poco reactivas (den Hollander y cols., 2002b). El aumento de las *n*-parafinas  $C_{11}$ - $C_{12}$  puede explicarse porque sea más importante el aumento de la temperatura para favorecer el craqueo de las cadenas lineales de las fracciones pesadas (VGO y LCO). Este resultado e interpretación son acordes con el aumento del rendimiento de estas *n*-parafinas  $C_{11}$ - $C_{12}$  al aumentar el tiempo de reacción (Figura 6.8b).



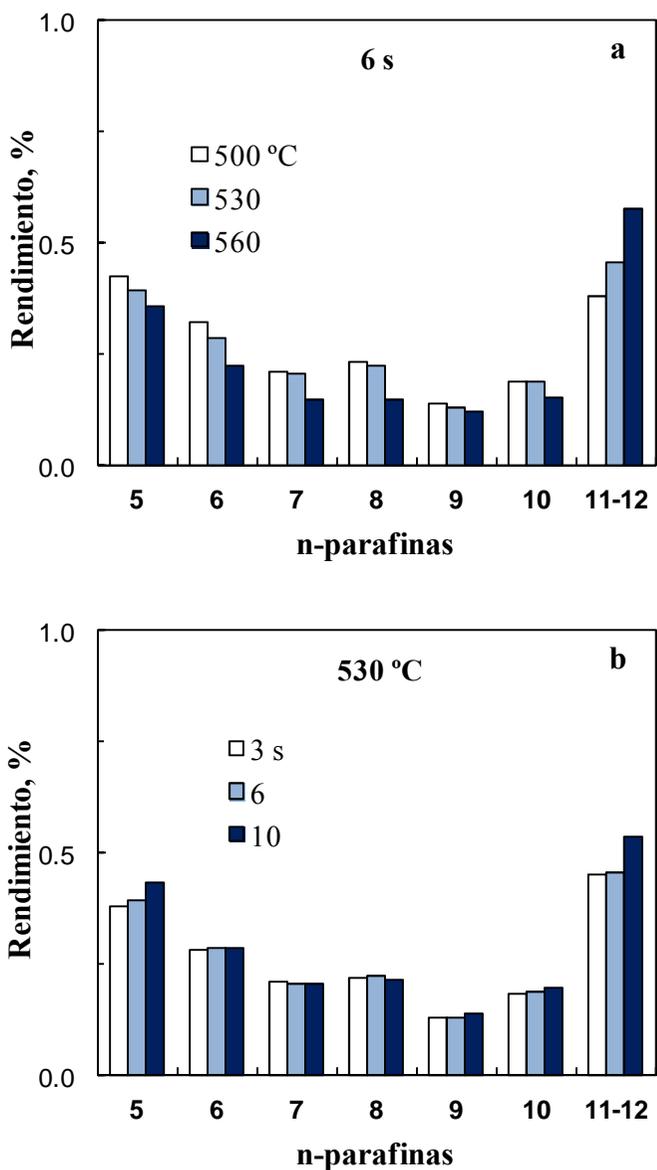
**Figura 6.7.** Efecto de la temperatura (a) y del tiempo de reacción (b) sobre los rendimientos de los componentes de la familia de aromáticos en la gasolina producto, en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; C/O,  $6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .

Al resultado de disminución del rendimiento de las parafinas C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> al aumentar la temperatura (Figura 6.8a) puede contribuir que: i) se favorece su craqueo; y ii) se desfavorece su formación desde las correspondientes olefinas por transferencia de hidrógeno. El aumento de los rendimientos de todas la n-parafinas al aumentar el tiempo de reacción (Figura 6.8b) es acorde con esta hipótesis.

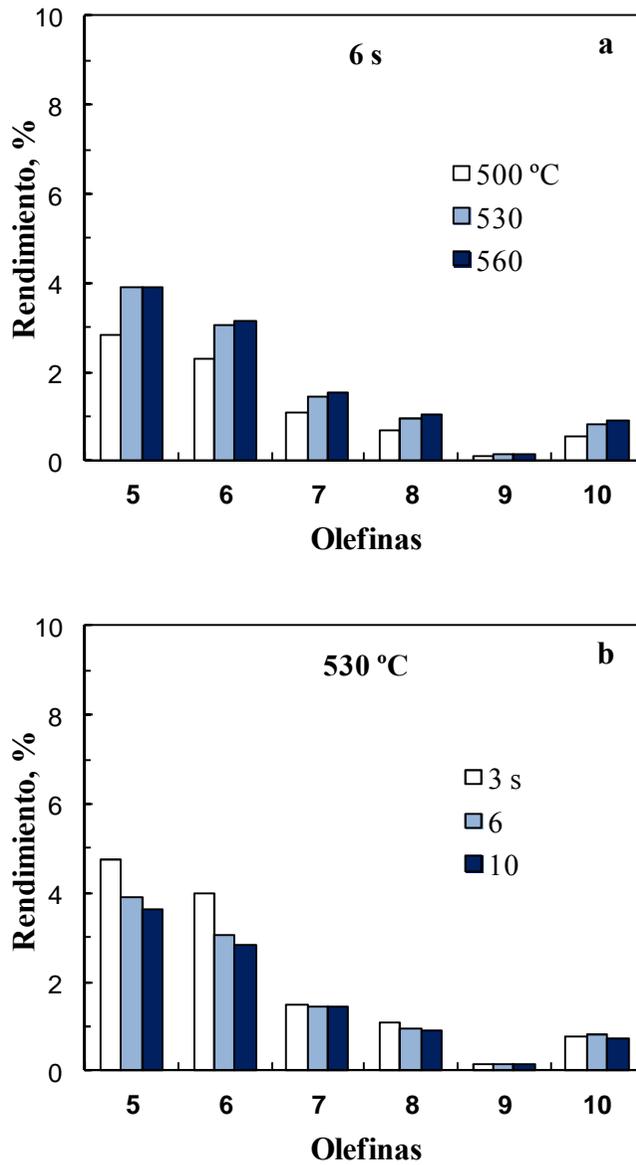
Como consecuencia del efecto de la temperatura y tiempo de reacción sobre los rendimientos de la n-parafinas, el efecto sobre el rendimiento de olefinas es el opuesto, aumentando el rendimiento de todas las olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> al aumentar la temperatura (Figura 6.9a) y disminuyendo al aumentar el tiempo de reacción (Figura 6.9b). Contribuirá a este efecto del tiempo de reacción, el sobre craqueo de las olefinas, dada su notable reactividad de craqueo por escisión  $\beta$ .

La importancia de las reacciones de transferencia de hidrógeno se ratifica con los resultados para la i-parafinas, cuyo rendimiento disminuye al aumentar la temperatura (Figura 6.10a) y aumenta al aumentar el tiempo de reacción (Figura 6.10b) al desfavorecerse y favorecerse, respectivamente, las reacciones de transferencia de hidrógeno.

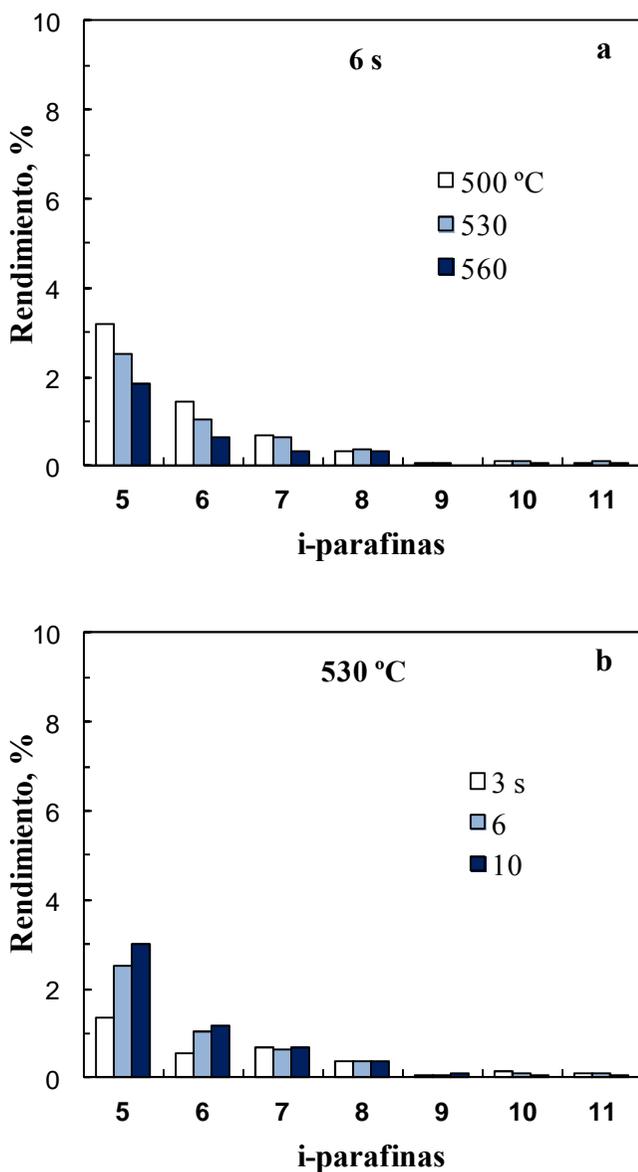
Como consecuencia del efecto de la temperatura y del tiempo de reacción, la composición de la gasolina es más olefinica al aumentar la temperatura y menos al aumentar el tiempo de reacción, como se observa en la Tabla 6.3 en la que se han relacionado las relaciones de los contenidos de olefinas/parafinas para los componentes C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> de la gasolina. Además, al aumentar la temperatura disminuye la relación de i-olefinas (de mayor interés comercial) respecto a las olefinas lineales, debido a la atenuación en las reacciones de isomerización. Al aumentar el tiempo de reacción se observa la misma tendencia. Por otro lado, al aumentar la temperatura y atenuarse en consecuencia las reacciones de isomerización (formación desde parafinas lineales) y de transferencia de hidrógeno (formación desde i-olefinas), también disminuye la isoparafinidad de la gasolina (Tabla 6.4) y sin que se observe un efecto significativo del tiempo de reacción.



**Figura 6.8.** Efecto de la temperatura (a) y del tiempo de reacción (b) sobre los rendimientos de los componentes de la familia de parafinas lineales en la gasolina producto, en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; C/O,  $6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .



**Figura 6.9.** Efecto de la temperatura (a) y del tiempo de reacción (b) sobre los rendimientos de los componentes de la familia de olefinas en la gasolina producto, en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; C/O,  $6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .



**Figura 6.10.** Efecto de la temperatura (a) y del tiempo de reacción (b) sobre los rendimientos de los componentes de la familia de isoparafinas en la gasolina producto, en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; C/O,  $6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .

**Tabla 6.3.** Efecto de la temperatura y del tiempo de reacción sobre la olefinidad y la ramificación de las olefinas de los componentes C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> de la gasolina producto, en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>.

	Tiempo, s	500 °C	530 °C	560 °C
C <sub>5</sub> <sup>=</sup> /C <sub>5</sub> Total	3	0.50	0.72	0.72
	6	0.47	0.58	0.62
	10	0.47	0.53	0.60
C <sub>6</sub> <sup>=</sup> /C <sub>6</sub> Total	3	0.48	0.60	0.64
	6	0.46	0.55	0.58
	10	0.41	0.49	0.54
i-C <sub>5</sub> <sup>=</sup> /n-C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	3	1.39	1.34	1.19
	6	1.43	1.27	1.11
	10	1.27	1.23	1.16
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup> /n-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	3	0.74	0.65	0.46
	6	0.57	0.56	0.44
	10	0.52	0.52	0.45

**Tabla 6.4.** Efecto de la temperatura y del tiempo de reacción sobre la ramificación de las parafinas C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> de la gasolina producto, en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador; CY; C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>.

	Tiempo, s	500 °C	530 °C	560 °C
<b>i-C<sub>5</sub>/n-C<sub>5</sub></b>	<b>3</b>	7.48	4.71	4.34
	<b>6</b>	7.54	6.25	5.06
	<b>10</b>	7.14	6.91	6.36
<b>i-C<sub>6</sub>/n-C<sub>6</sub></b>	<b>3</b>	4.66	2.45	2.30
	<b>6</b>	4.22	3.38	2.64
	<b>10</b>	4.29	3.56	2.72

#### 6.1.4.3. El papel de la transferencia de hidrógeno

Los resultados anteriores ponen de manifiesto la importancia de las reacciones de transferencia de hidrógeno en el craqueo de la mezcla VGO/Bio-oil. La importancia de estas reacciones es bien conocida en el FCC (Kissin, 2001) y además, ha sido utilizada en la bibliografía para justificar el aumento del rendimiento de hidrocarburos cuando se co-alimenta el bio-oil con una fracción de hidrocarburos (Corma y cols., 2007a; Fogassy y cols., 2010; de Miguel Mercader y cols., 2010a), lo que es aplicable aquí para explicar la importancia de estas reacciones en la co-alimentación de bio-oil con VGO.

En cuanto a la importancia de las reacciones de transferencia de hidrógeno, han sido también un argumento utilizado (Al-Sawabi y cols., 2012) para justificar resultados aparentemente contradictorios del craqueo de mezclas VGO/Bio-oil, por corresponder a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. Los resultados de esta tesis, antes comentados, ponen de manifiesto que dentro de los intervalos de las condiciones del FCC, al aumentar la temperatura y disminuir el tiempo de reacción se desfavorecen estas reacciones, disminuyendo en la gasolina la

concentración de aromáticos y aumentando la de olefinas. En este sentido cabe señalar que la mayoría de las condiciones experimentales en que se destaca el aumento del contenido de aromáticos en la gasolina producto del craqueo de la mezcla VGO/Bio-oil (Fogassy y cols., 2010; Agblevor y cols., 2012; Thegarid y cols., 2014), corresponden a experimentos a temperatura moderada, realizados en reactor MAT o con catalizadores no equilibrados y por tanto con una notable acidez, condiciones que favorecen la transferencia de hidrógeno.

Atendiendo a este relevante efecto de la transferencia de hidrógeno en la composición de la gasolina, cabe resaltar que el reducido tiempo de residencia en el reactor simulador del *riser*, es especialmente adecuado para obtener resultados representativos de las condiciones del *riser* industrial, lo que es un argumento a favor de la calidad de los resultados obtenidos.

Ahora bien, tal como han determinado Doronin y cols. (2013) en la co-alimentación de aceites vegetales y VGO, la relación de donantes de hidrógeno (parafinas y naftenos del VGO) y de aceptores (carbocationes generados por adsorción en los centros ácidos de las olefinas derivadas del aceite) debe ser adecuada para que el efecto sinérgico sea positivo (con aumento del rendimiento de gasolina), porque una alta concentración de olefinas (como consecuencia de una relación aceite/VGO en la alimentación mayor del 10 %) favorece las reacciones de ciclación y aromatización de las olefinas, con formación de mono- y poliaromáticos, constituyentes del coque que desactiva el catalizador. Cabe por tanto considerar la importancia que tendrá la relación VGO/Bio-oil sobre los resultados y el interés de estudiar en el futuro el efecto de esta relación.

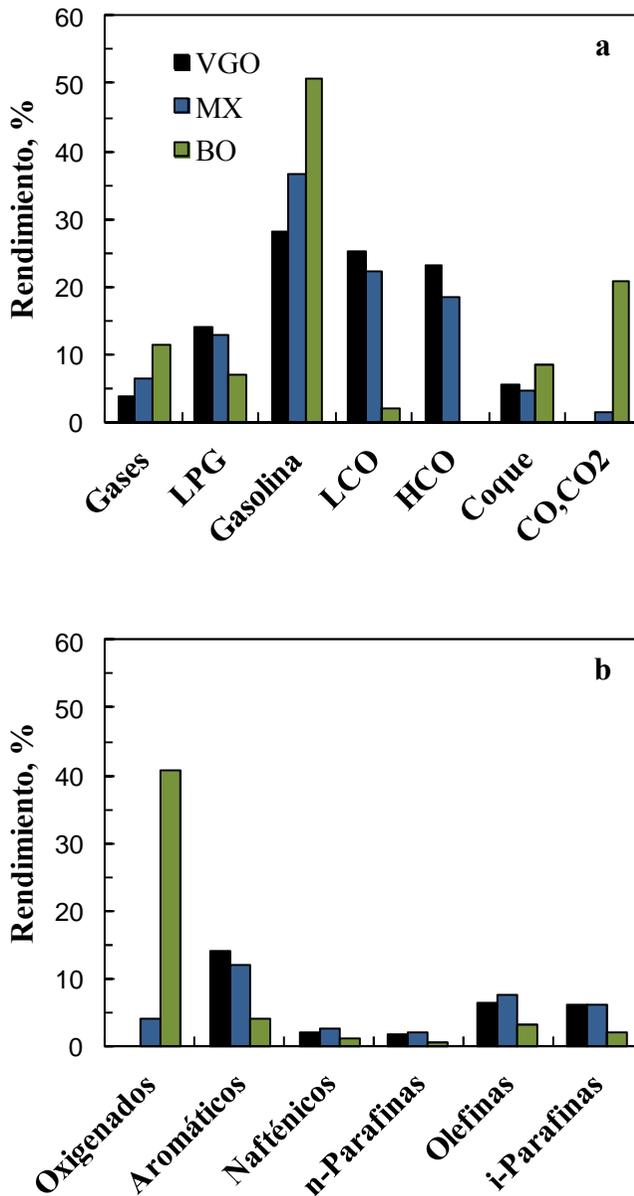
### **6.1.5. Comparación con el craqueo de las alimentaciones individuales**

Aunque los resultados dependen de la temperatura y tiempo de reacción, en la Figura 6.11 se han tomado como ejemplo los resultados a 500 °C y 6 s, para comparar los rendimientos de las fracciones de productos (gráfica a) y la composición de la gasolina (gráfica b), correspondientes al craqueo de VGO, bio-oil (BO) y la mezcla (MX).

En el craqueo del bio-oil se observa, además del notable rendimiento de CO y CO<sub>2</sub> (Figura 6.11a), que para estas condiciones el rendimiento de gas seco, gasolina y coque es mayor que los correspondientes al VGO, mientras que es menor el rendimiento de LPG, muy pequeño el de LCO y nulo el de HCO. Los rendimientos del craqueo de la mezcla son intermedios, pero no corresponden a la media ponderada, salvo los rendimientos de LCO y HCO (dado el pequeño y nulo valor, respectivamente, para el bio-oil) y de LPG (ligeramente mayor al esperado). Destaca que los rendimientos de CO y CO<sub>2</sub> son muy pequeños, lo que evidencia que con la mezcla VGO/Bio-oil queda mitigada la descarbonilación y descarboxilación, características del craqueo del bio-oil, y se favorece el craqueo selectivo de la gasolina hacia gas seco y LPG. Ahora bien, el rendimiento de gasolina es mayor que el que correspondería a la media ponderada, por lo que la co-alimentación desfavorece el sobrecraqueo de los hidrocarburos de esta fracción, mayoritariamente derivados del craqueo del VGO.

Centrándonos en el rendimiento de los componentes de la fracción gasolina (Figura 6.11b), el rendimiento de oxigenados del craqueo del bio-oil disminuye en gran medida en el craqueo de la mezcla, siendo prácticamente acetona, ácido acético y fenoles. La formación de aromáticos es acorde con la media ponderada para las alimentaciones individuales, siendo mayor el rendimiento de naftenos, n-parafinas y olefinas al de estas alimentaciones y el rendimiento de i-parafinas similar al correspondiente al craqueo de VGO.

Además de la importancia de las reacciones de transferencia de hidrógeno (antes comentado) para explicar los resultados, presumiblemente tendrá también una importancia relevante la competencia entre los oxigenados e hidrocarburos en su adsorción sobre los centros ácidos, competencia favorable a los primeros en las condiciones de reacción, teniendo en cuenta la afinidad de los oxigenados por centros hidrofílicos como los de la zeolita y la matriz (que además contiene caolín como carga inerte). Su mayor velocidad y constante de equilibrio de adsorción favorece la reactividad de los oxigenados, retrasando el sobrecraqueo de los hidrocarburos derivados del VGO que componen la fracción gasolina. Este argumento ha sido utilizado por Doronin y cols. (2013) para explicar el aumento del rendimiento de gasolina (de hasta el 10 %) al co-alimentar un contenido moderado de aceites vegetales con el VGO.



**Figura 6.11.** Comparación de los rendimientos de las fracciones de productos (a) y de las familias de componentes de la fracción gasolina (b), en el craqueo de VGO, bio-oil y mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; 500 °C; C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>; t, 6 s.

Otro argumento para justificar el mayor rendimiento de gasolina con la co-alimentación surge al considerar el menor rendimiento de coque (cuya formación está favorecida por reacciones de transferencia de hidrógeno antes comentadas y desfavorecida por la presencia de agua en el medio de reacción) y su incidencia en una menor desactivación del catalizador. Este aspecto se estudiara en el Apartado 7, pero es un argumento interesante para explicar el menor rendimiento de CO y CO<sub>2</sub>, porque las reacciones de descarbonilación y descarboxilación, así como las de descomposición a gases secos, tienen un origen principalmente térmico, por lo que son competitivas con las reacciones catalíticas y desfavorecidas al mantener la actividad del catalizador.

## 6.2. CATALIZADOR HIBRIDO (HY/HZSM-5)

El catalizador está constituido por una mezcla del comercial CY y un catalizador (CZ) preparado con zeolita HZSM-5, ambos descritos en el Apartado 2.2. La mezcla física de los dos catalizadores se ha realizado con la relación másica CY/CZ, al 80/20 % en masa, y se ha denominado CH.

El interés de utilizar un catalizador de zeolita HZSM-5 como aditivo, está motivado por el buen comportamiento de este catalizador en el craqueo individual del bio-oil (Apartado 5). Este catalizador es muy activo para el craqueo y desoxigenación de los oxigenados del bio-oil, como es bien conocido desde su presentación (Chang y Silvestri, 1977). Por las características de los microporos de la zeolita HZSM-5, con moderadas selectividad de forma y acidez, tiene pocas restricciones difusionales para los oxigenados y minimiza la formación de coque y de productos indeseables del sobrecraqueo, como metano, y de descarboxilación y descarbonilación (CO<sub>2</sub> y CO) (Ibañez y cols., 2012; Valle y cols., 2012).

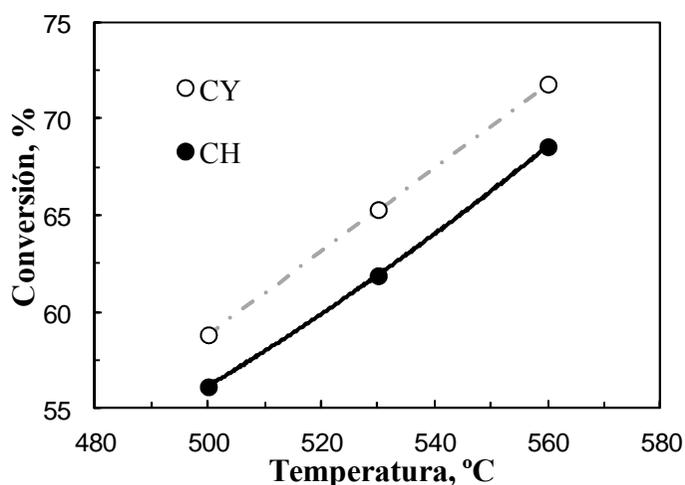
Además, los catalizadores de zeolita HZSM-5 son utilizados como aditivos de los catalizadores de craqueo de VGO en las unidades FCC, porque contribuyen a aumentar el índice de octanos de la gasolina, al favorecer las reacciones de isomerización y aumentar el rendimiento de olefinas en la fracción LPG, dirigiendo selectivamente el sobrecraqueo de la gasolina hacia estos productos de alto interés comercial, en detrimento de la formación de gas seco. Además, minimizan las reacciones secundarias de condensación de olefinas y transferencia de hidrógeno. Este comportamiento se debe a la selectividad de forma de la zeolita HZSM-5, con canales de reducido diámetro y sin “cajas” en las intersecciones, lo que impide la ubicación de los intermedios de las reacciones bimoleculares, potenciando el craqueo monomolecular (Arandes y cols., 2000; Buchanan y cols., 2000; den Hollander y cols., 2002a; Liu y cols., 2004; Corma y Martínez, 2005).

Atendiendo a estas premisas, resulta interesante estudiar el comportamiento de este catalizador híbrido en el craqueo de la mezcla VGO/Bio-oil, comparando los resultados con los del Apartado 6.1, para evaluar las

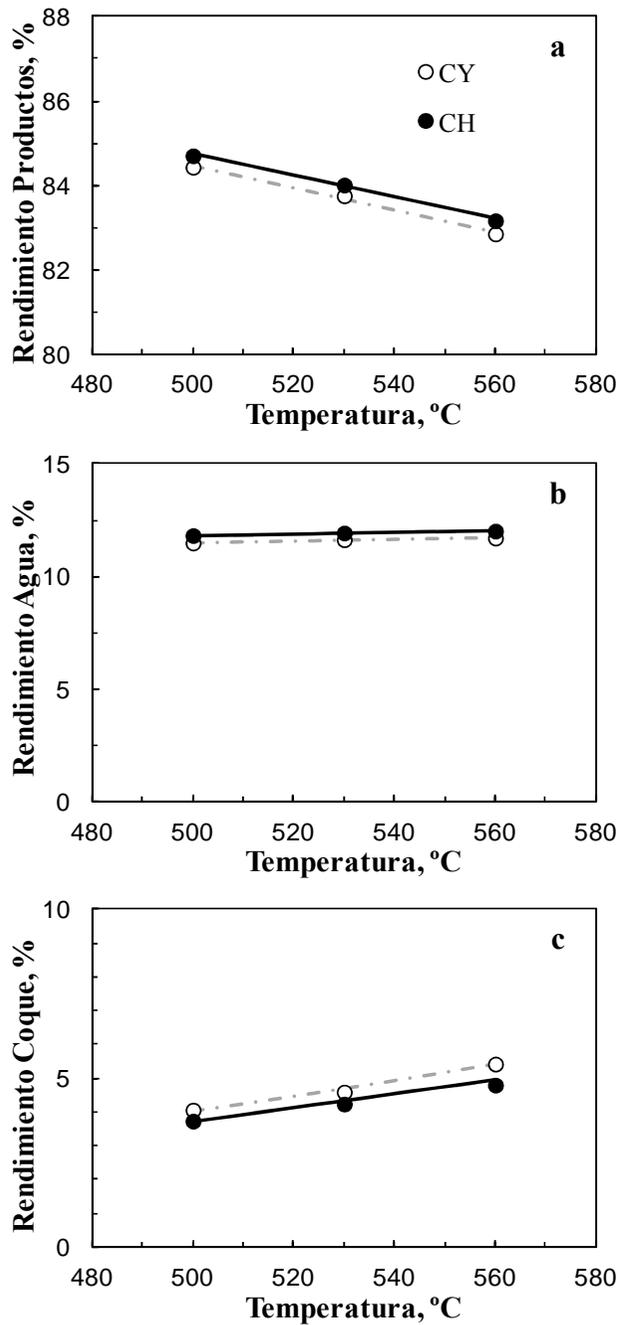
sinergias de los dos catalizadores. Con este objetivo, los experimentos se han realizado en las condiciones indicadas en el Apartado 6.1.

### 6.2.1. Conversiones y rendimientos de las fracciones de productos

La conversión con el catalizador híbrido es aproximadamente un 3 % inferior a la obtenida con el catalizador CY (Figura 6.12), lo que puede atribuirse a las limitaciones difusionales en la zeolita HZSM-5 de los componentes de mayor peso molecular de la mezcla alimentada, componentes de la fracción LCO y HCO del VGO. El rendimiento de productos carbonados es ligeramente mayor con el catalizador híbrido (Figura 6.13a), mientras que el de H<sub>2</sub>O es muy parecido para los dos catalizadores, siendo algo superior en el catalizador híbrido (Figura 6.13b). El rendimiento de coque es ligeramente menor con el catalizador híbrido (Figura 6.13c).



**Figura 6.12.** Comparación del efecto de la temperatura sobre la conversión de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY (comercial) y CH (híbrido); C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>; t, 6 s.



**Figura 6.13.** Comparación del efecto de la temperatura sobre los rendimientos de productos carbonados (a), H<sub>2</sub>O (b) y coque (c) en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY (comercial) y CH (híbrido); C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>; t, 6 s.

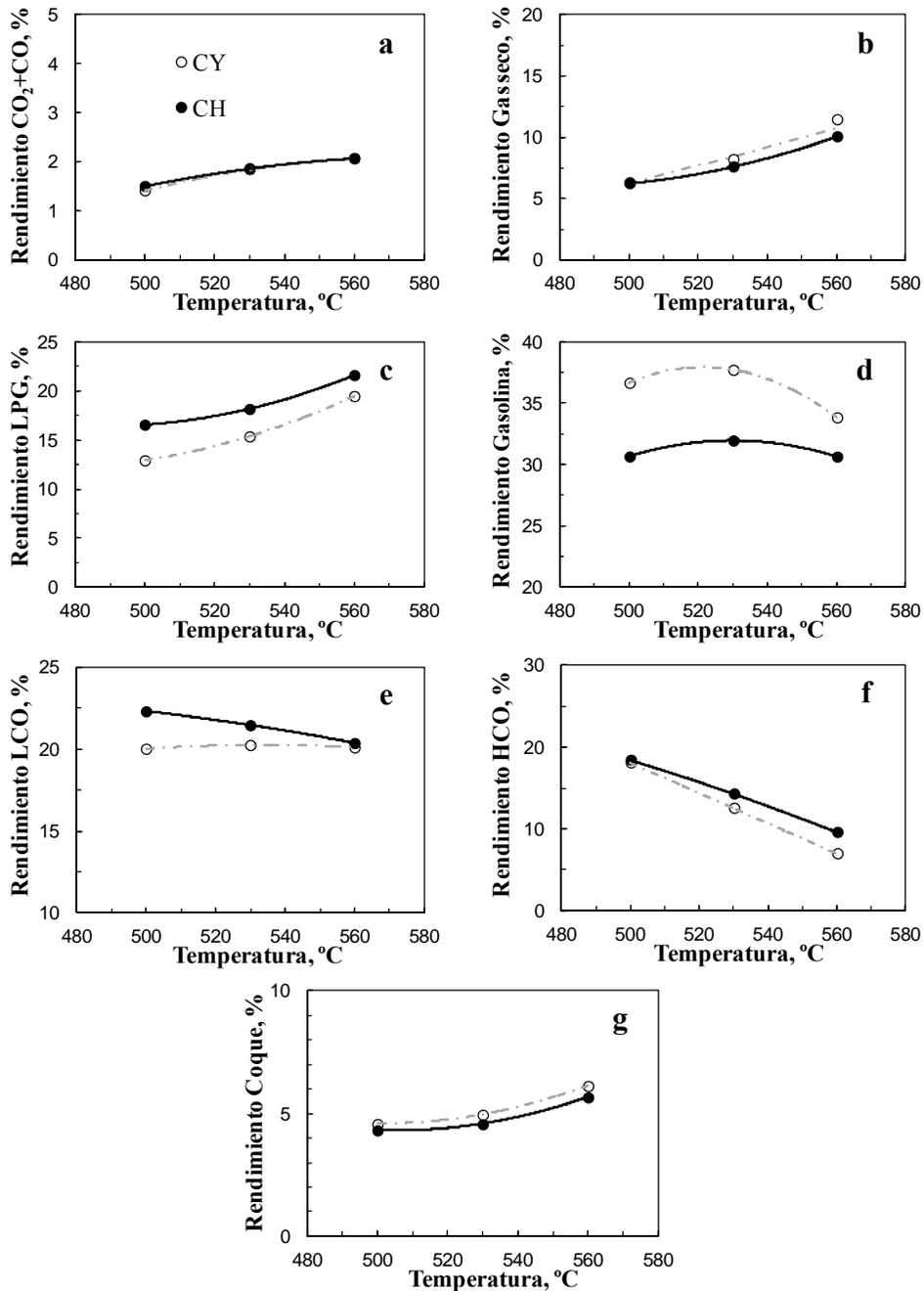
## 6.2.2. Conversión y rendimientos en base seca

### 6.2.2.1. Efecto de las condiciones de operación

Los rendimientos de productos tienen una notable diferencia con los del catalizador CY. Es destacable el menor rendimiento de la fracción gasolina (Figura 6.14d), como consecuencia, por un lado del sobre craqueo a LPG (Figura 6.14c) y por otro, por la menor transformación de las fracciones pesadas del VGO, con componentes (especialmente los del HCO) con notables limitaciones difusionales en los microporos de la zeolita HZSM-5 e incluso en la matriz de este catalizador, carente de macroporos. Como consecuencia, con el catalizador híbrido es mayor el rendimiento de LCO (Figura 6.14e) y de HCO (Figura 6.14f).

El rendimiento de coque (Figura 6.14g) es ligeramente menor en el catalizador híbrido y a pesar del mayor sobre craqueo de la gasolina, el rendimiento de CO y CO<sub>2</sub> es similar al del catalizador CY (Figura 6.14a) y menor el de gas seco (Figura 6.14b). Esta capacidad de la zeolita HZSM-5 para aumentar el rendimiento de LPG es bien conocida (Arandes y cols., 2000; Buchanan, 2000, den Hollander y cols 2002a), así como su selectividad para la obtención de olefinas ligeras, en detrimento de las reacciones de descarbonilación y descarboxilación y descomposición a metano (Ibañez y cols., 2012; Valle y cols., 2012).

También está bien establecida su menor capacidad de formación de coque, debido a su moderada acidez y a la facilidad para el arrastre de los precursores del coque hacia el exterior de su estructura porosa tridimensional (Castaño y cols., 2011; Elordi y cols., 2011), arrastre que se ve potenciado por el H<sub>2</sub>O en el medio de reacción (contenida en el bio-oil y producto de la deshidratación de oxigenados).



**Figura 6.14.** Efecto de la temperatura sobre los rendimientos de  $\text{CO}_2+\text{CO}$  (a), Gas seco (b), LPG (c), gasolina (d), LCO, (e), HCO (f) y coque (g) en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20%), para diferentes temperaturas. Catalizador, CY y CH; C/O, 6; t, 6 s.

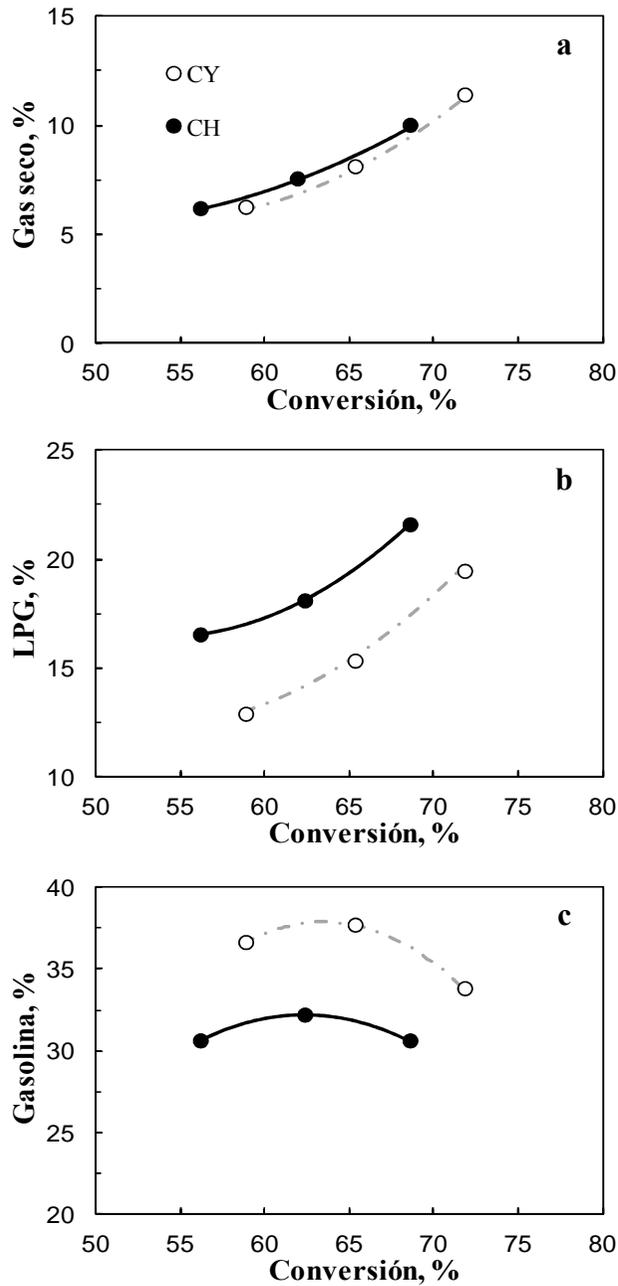
### **6.2.2.2. Evolución de los rendimientos con la conversión**

La mayor capacidad de sobrecrequeo del catalizador híbrido se pone de manifiesto en la Figura 6.15c, no solo por el menor rendimiento de gasolina, sino porque el máximo del rendimiento de gasolina corresponde a un menor avance de la reacción. Como consecuencia de que se favorece el sobrecrequeo, con el catalizador híbrido es mayor el rendimiento de LPG y la diferencia entre los dos catalizadores se mantiene al aumentar la conversión (Figura 6.15b), sin que aumente significativamente el rendimiento de gas seco (Figura 6.15a).

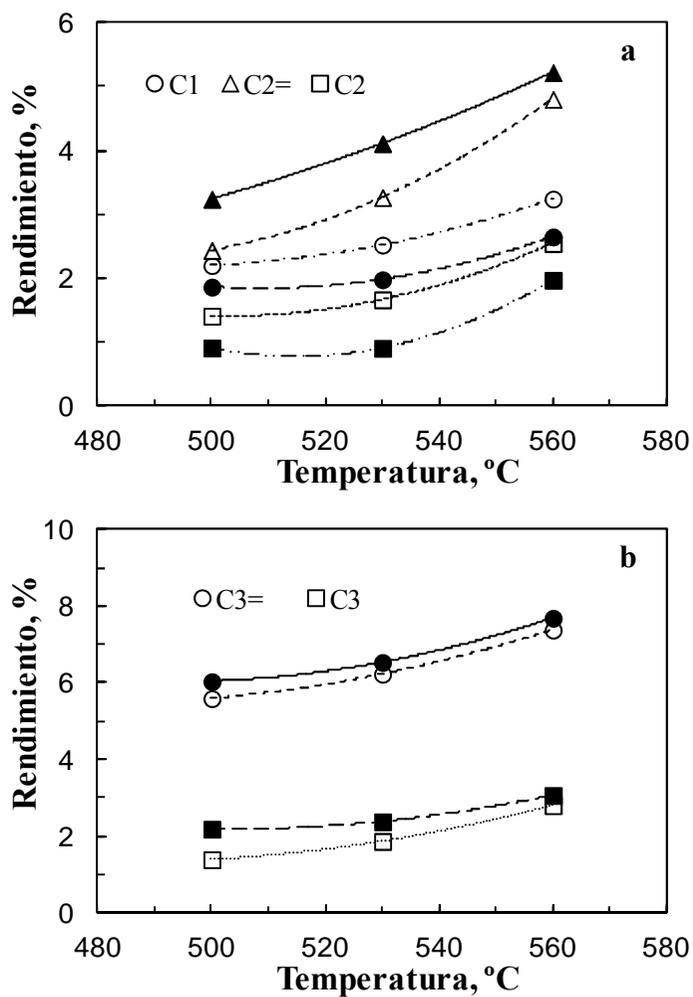
### **6.2.3. Composición de la fracción de gases**

Al utilizar el catalizador híbrido, el aumento del rendimiento global de olefinas ligeras es notable (Figura 6.16). En todo el intervalo de temperatura es mayor el rendimiento de etileno, siendo menores los de metano y etano (Figura 6.16a). En la fracción C<sub>3</sub> (Figura 6.16b) es mayor el rendimiento de propileno y el de propano. También el rendimiento de los diferentes componentes de la fracción C<sub>4</sub> (olefinas y parafinas) son mayores con el catalizador híbrido (Figuras 6.17a y 6.17b).

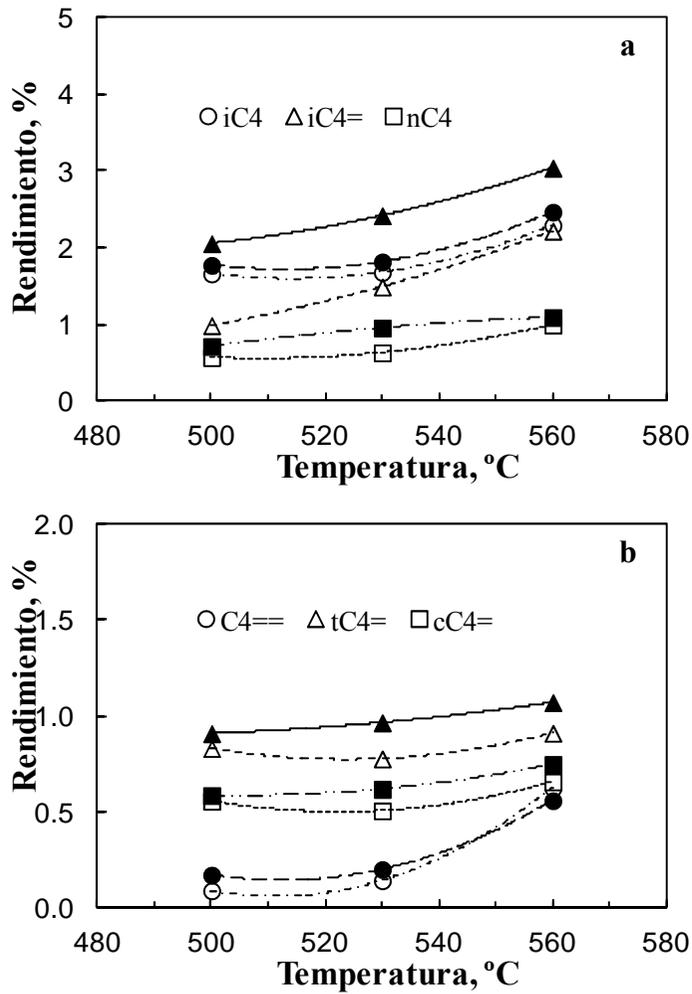
Los resultados de olefinidad relacionados en la Tabla 6.5 ponen de manifiesto que con la utilización del catalizador híbrido, el aumento del rendimiento de gases lleva implícito el aumento selectivo de las olefinas, lo que se explica por la limitada actividad de la zeolita HZSM-5 para las reacciones de transferencia de hidrógeno. Como se observa, las concentraciones de etileno y de buteno son especialmente favorecidas por la utilización del catalizador híbrido, lo que es una característica de la zeolita HZSM-5 en su intervención en el mecanismo de oligomerización-craqueo de interconversión de las olefinas ligeras (Epelde, 2013).



**Figura 6.15.** Comparación de la evolución con la conversión de los rendimientos de gas seco (a), LPG (b) y gasolina (c) en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20%). Catalizador, CY (comercial) y CH (híbrido);  $C/O, 6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ ;  $t, 6 \text{ s}$ .



**Figura 6.16.** Comparación del efecto de la temperatura sobre los rendimientos de los componentes de la fracción gaseosa,  $C_1$ - $C_2$  (a) y  $C_3$  (b) en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY (comercial) (puntos huecos) y CH (híbrido) (puntos rellenos);  $C/O$ ,  $6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ ;  $t$ , 6 s.



**Figura 6.17.** Comparación del efecto de la temperatura sobre los rendimientos de los componentes de la fracción gaseosa, C<sub>4</sub> (a-b) en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY (comercial) (puntos huecos) y CH (híbrido) (puntos rellenos); C/O, 6 g<sub>cat</sub>(g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>; t, 6 s.

**Tabla 6.5.** Comparación de la olefinidad de las familias C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> de la fracción de gases en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY (comercial) y CH (híbrido); C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>; t, 6 s.

	Catalizador	500 °C	530 °C	560 °C
C <sub>2</sub> <sup>≠</sup> /C <sub>2</sub> Total	CY	0.63	0.66	0.65
	CH	0.78	0.80	0.75
C <sub>3</sub> <sup>≠</sup> /C <sub>3</sub> Total	CY	0.75	0.73	0.72
	CH	0.75	0.74	0.73
C <sub>4</sub> <sup>≠</sup> /C <sub>4</sub> Total	CY	0.48	0.49	0.51
	CH	0.60	0.60	0.61

## 6.2.4. Composición de la fracción gasolina

### 6.2.4.1. Oxigenados

En la Tabla 6.6 se comparan los resultados de conversión de los oxigenados del bio-oil en la mezcla, grado de desoxigenación, rendimiento de producto líquido y relación oxígeno/carbono en éste, para un tiempo de reacción determinado (6 s) tomado como ejemplo.

Los resultados indican que con el catalizador híbrido es mayor la conversión de los oxigenados en la alimentación, así como el grado de desoxigenación, mientras que disminuye el rendimiento de productos líquidos carbonados, los cuales tienen menor relación Ox./C. Estos resultados son consecuencia de que por las limitaciones difusionales de los hidrocarburos de las fracciones LCO y HCO del VGO en la zeolita HZSM-5, la incorporación de esta zeolita favorece selectivamente las reacciones de craqueo y deshidratación de los oxigenados del bio-oil (al disponer de una mayor relación C/O efectiva), y en menor medida también favorece el sobrecraqueo de los componentes de la fracción gasolina derivados del VGO. Esta elevada desoxigenación da al producto líquido mejores perspectivas para su uso como combustible.

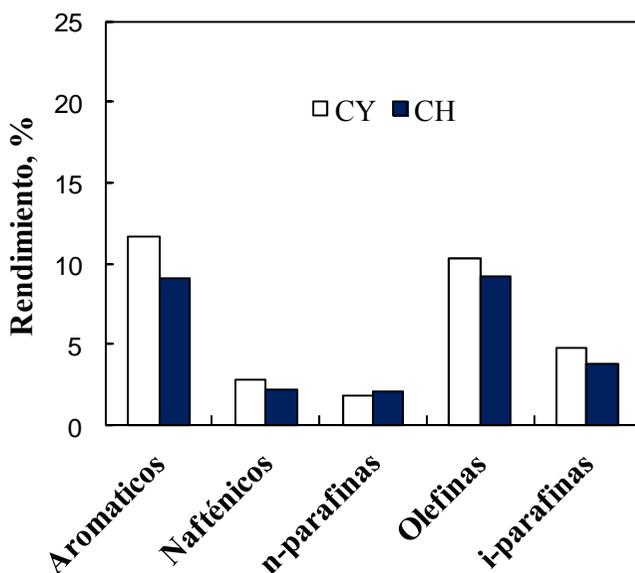
**Tabla 6.6.** Comparación del efecto de la temperatura sobre la conversión, grado de desoxigenación, rendimiento de producto líquido y relación Ox./C del mismo en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY (comercial) y CH (híbrido); C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>; t, 6 s.

	Catalizador	500 °C	530 °C	560 °C
<b>X<sub>Bio-oil</sub></b>	<b>CY</b>	82.6	87.1	91.2
	<b>CH</b>	86.0	89.5	93.4
<b>GD</b>	<b>CY</b>	91.0	93.0	95.0
	<b>CH</b>	92.5	95.1	96.7
<b>R<sub>L</sub></b>	<b>CY</b>	62.2	59.3	51.9
	<b>CH</b>	60.3	56.9	50.3
<b>Ox./C</b>	<b>CY</b>	0.10	0.09	0.08
	<b>CH</b>	0.09	0.08	0.08

#### 6.2.4.2. *Hidrocarburos*

Como se ha comentado anteriormente, por las limitaciones difusionales de la zeolita HZSM-5 y por su capacidad de sobrecraqueo de la gasolina, con el catalizador híbrido es menor el rendimiento de esta fracción de productos. Además, la composición de la gasolina es notablemente diferente con los dos catalizadores (Figura 6.18).

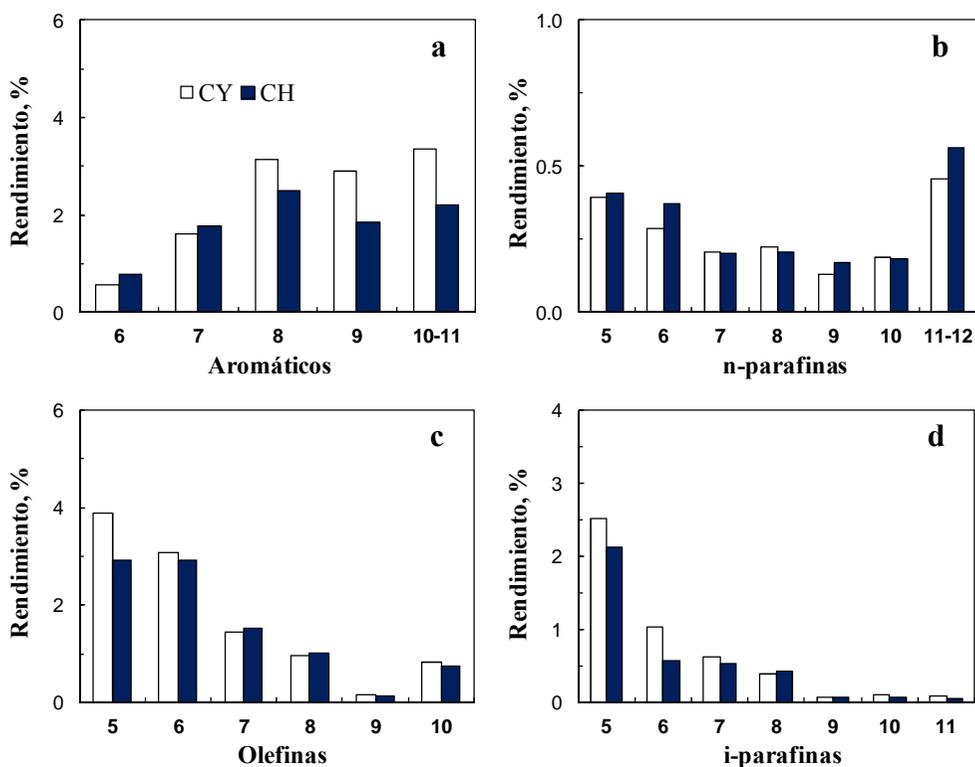
Destaca el menor rendimiento de aromáticos con el catalizador híbrido, a lo que pueden contribuir: i) la menor formación de aromáticos de esta fracción, por ruptura de enlaces de grupos entre anillos aromáticos de la fracción LCO, que no tiene acceso a los microporos de la zeolita HZSM-5; y ii) la pequeña actividad de la zeolita HZSM-5 para las reacciones bimoleculares de transferencia de hidrógeno, oligomerización de olefinas y condensación Diels-Alder (Chen y Bridger, 1996; Dutta y cols., 2004).



**Figura 6.18.** Comparación de los rendimientos de las familias de componentes de la fracción gasolina en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY (comercial) y CH (híbrido); 530 °C; C/O, 6  $\text{g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ ; t, 6 s.

Por otra parte, los rendimientos de naftenos, olefinas e i-parafinas son ligeramente menores con el catalizador híbrido, porque la zeolita HZSM-5 favorece el craqueo de estas familias a LPG, siendo el rendimiento de n-parafinas (menos reactivas en el craqueo) prácticamente igual para los dos catalizadores.

En la Figura 6.19 se comparan los rendimientos individuales de cada familia de compuestos de la gasolina, ordenados por su número de átomos de carbono. Para los aromáticos (Figura 6.19a) se observa que con el catalizador híbrido son menores los rendimientos de todos los componentes, en particular los correspondientes a los  $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ , productos de la desalquilación y ruptura de enlaces de aromáticos pesados de las fracciones LCO y HCO. En el caso de las n-parafinas (Figura 6.19b), olefinas (Figura 6.19c) e i-parafinas (Figura 6.19d) se observa que el catalizador híbrido favorece ligeramente su craqueo, excepto el de las parafinas  $\text{C}_{11}\text{-C}_{12}$ , que presumiblemente tendrán limitada su difusión en la zeolita HZSM-5.



**Figura 6.19.** Comparación de los rendimientos de los componentes individuales de las familias de la fracción gasolina: aromáticos (a), n-parafinas (b), olefinas (c) e isoparafinas (d) en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador CY (comercial) y CH (híbrido); 530 °C; C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>; t, 6 s.

La disminución de aromáticos en la gasolina con la utilización del catalizador híbrido tiene un importante interés comercial para la incorporación de esta gasolina al pool de refinería.

Otro aspecto importante es la disminución de la actividad de isomerización del catalizador con la incorporación de la zeolita HZSM-5, lo que tiene como consecuencia la disminución de la fracción de iso-olefinas C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> y de las fracciones de isoparafinas C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> (Tabla 6.7-6.8).

El efecto sobre la olefinidad de la gasolina es diferente en función de la temperatura (Tabla 6.7). A 550 °C la gasolina es menos olefínica con el

catalizador híbrido, pero a temperaturas superiores, para las que se atenúan las reacciones de transferencia de hidrogeno, la olefinidad es mayor para este catalizador, lo que indica que esta atenuación de la transferencia de hidrógeno es mayor para la zeolita HZSM-5 del catalizador híbrido.

**Tabla 6.7.** Comparación del efecto de la temperatura sobre la olefinidad e iso-olefinidad de los componentes C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> de la gasolina producto en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador CY (comercial) y CH (híbrido); C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>; t, 6 s.

	Catalizador	500 °C	530 °C	560 °C
C <sub>5</sub> <sup>=</sup> /C <sub>5 Total</sub>	CY	0.47	0.58	0.62
	CH	0.35	0.57	0.68
C <sub>6</sub> <sup>=</sup> /C <sub>6 Total</sub>	CY	0.46	0.55	0.58
	CH	0.42	0.63	0.66
i-C <sub>5</sub> <sup>=</sup> /n-C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	CY	1.43	1.27	1.11
	CH	1.17	1.03	0.92
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup> /n-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	CY	0.57	0.56	0.44
	CH	0.33	0.30	0.18



**Tabla 6.8.** Comparación del efecto de la temperatura sobre la isoparafinidad de componentes de la gasolina producto en el craqueo de la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY (comercial) y CH (híbrido); C/O, 6 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>; t, 6 s.

	Catalizador	500 °C	530 °C	560 °C
<b>i-C<sub>5</sub>/n-C<sub>5</sub></b>	<b>CY</b>	7.54	6.25	5.06
	<b>CH</b>	7.01	6.10	4.25
<b>i-C<sub>6</sub>/n-C<sub>6</sub></b>	<b>CY</b>	4.22	3.38	2.64
	<b>CH</b>	2.49	1.65	1.06



# **CAPÍTULO VII**

---

## **DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR POR COQUE**

# CHAPTER VII

## STUDY OF DEACTIVATED CATALYSTS

### ABSTRACT

---

This Chapter deals with the coke deposition, being the cause of deactivation of the commercial catalyst used with the different feeds (bio-oil, vacuum gas oil and their mixture). The following will be addressed: i) the deterioration of catalyst physical properties; ii) the nature and location of the coke in the porous structure of the catalyst particle; and iii) the mechanisms of coke formation for each feed and synergies between the mechanisms of coke formation from the oxygenates of bio-oil and from hydrocarbons of VGO.

Accordingly, the following techniques have been applied to CY deactivated catalyst: N<sub>2</sub> adsorption-desorption, FTIR, TPO, NMR, Raman and XPS.

---

## 7. DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR POR COQUE

El particular diseño (reactor de transporte neumático, sección de *stripping*, regenerador de lecho fluidizado) y la operación de la unidad FCC, están condicionados por la desactivación del catalizador (Fernandes y cols., 2012; Sadeghbeigi, 2012). Aunque en esta desactivación contribuyen diferentes causas (envenenamiento, deposición de coque y pérdida de material por atrición), la razón de la rápida desactivación es la deposición de coque, favorecida por las condiciones de operación (elevada temperatura y elevado peso molecular de la alimentación).

De la misma forma que la unidad FCC está en permanente desarrollo tecnológico, el diseño del catalizador está en una evolución continuada para paliar el efecto de la deposición de coque. Para este objetivo tiene un efecto relevante la aglomeración de las zeolitas USY microporosas en matrices con meso- y macroporos, que tienen una ligera acidez para favorecer el craqueo de grandes moléculas, precursores iniciales del coque. Con este diseño de las partículas de catalizador se favorece el depósito del coque en la matriz, retrasando el bloqueo de las entradas de los microporos de la zeolita, de 0.74 nm de diámetro y con intersecciones con forma de cavidades (cada una con cuatro canales de salida) con diámetro de 1.2 nm. Las zeolitas, preparadas por desaluminización de las HY, son ideales para maximizar la producción de destilados medios, tanto por su tamaño de poros como por su acidez (Castaño y cols., 2011; Elordi y cols., 2011), aunque tienen una estructura porosa que permite el desarrollo de las reacciones bimoleculares de transferencia de hidrógeno, con formación de aromáticos y posteriores etapas de condensación, a partir de los reactantes y productos del craqueo. Igualmente, los microporos de la zeolita son fácilmente bloqueados por la deposición de constituyentes del coque, que quedan encapsulados en las cavidades.

En contraste, en la unidad FCC se da la circunstancia de que el contenido de coque en el catalizador desactivado adquiere un papel clave en el balance energético de la unidad, porque el calor requerido en el adiabático reactor *riser*, para satisfacer el requerimiento energético del craqueo (fuertemente

endotérmico), es suministrado por la entrada de catalizador caliente proveniente del regenerador, en el que tiene lugar la combustión del coque con aire.

Atendiendo a la importancia del proceso FCC, la desactivación por coque del catalizador de este proceso ha merecido una gran atención (Cerqueira y cols., 2008), dentro del más amplio campo de estudio de la desactivación por coque de catalizadores ácidos (Guisnet y Magnoux, 2001; Guisnet y cols., 2009; Guisnet y Ramôa-Ribeiro, 2011).

Sin embargo, la co-alimentación de bio-oil plantea una serie de incertidumbres sobre la deposición de coque en las condiciones del FCC y de cómo afecta a las propiedades del catalizador, así como sobre la estructura del coque, importante porque condicionará la cinética de su combustión en el regenerador y el calor de combustión.

La deposición de coque en la transformación en hidrocarburos de la fracción acuosa del bio-oil o del bio-oil remanente de la deposición previa y en línea de la lignina pirolítica, ha sido estudiada principalmente con catalizadores de zeolita HZSM-5 (Gayubo y cols., 2004c, 2005; Ibañez y cols., 2012; Valle y cols., 2012). Los resultados ponen de manifiesto la importancia de las condiciones de reacción en el contenido y composición del coque y en su heterogénea distribución en la estructura de poros de la partícula de catalizador. Así, respecto a las condiciones de operación, puede establecerse: i) la importancia de la naturaleza de los oxigenados y su diferente capacidad como precursores del coque; ii) la dependencia con la concentración de oxigenados en el medio de reacción y por tanto la relación de la deposición del coque con el nivel de conversión; iii) el papel de la co-alimentación con el bio-oil de compuestos como el metanol, para atenuar la formación de coque, al aumentar la relación H/C del medio, así como del H<sub>2</sub>O en el medio, para atenuar la fuerza ácida de los centros y como consecuencia su capacidad de condensación de los precursores del coque.

El análisis del coque, mediante combustión a temperatura programada y por utilización de técnicas espectroscópicas, ha puesto de manifiesto que el coque tiene una fracción de origen térmico, formada por polimerización de los fenoles derivados de la pirolisis de la lignina y cuya ubicación en la partículas de

catalizador (zeolita HZSM-5 aglomerada con bentonita) está en los meso- y macroporos de la bentonita utilizada como aglomerante, mientras que en el interior de los microporos de la zeolita se forma una fracción de coque constituida por aromáticos cuya condensación, y circulación hacia el exterior en su crecimiento, están condicionadas por la acidez, severidad de forma y estructura tridimensional de los canales cristalinos de la zeolita (Ibañez y cols., 2012; Valle y cols., 2012).

Graça y cols. (2009a,b, 2010, 2011, 2012, 2013) han estudiado el craqueo conjunto sobre catalizador de zeolita HY, de compuestos modelo del bio-oil con hidrocarburos puros, aunque a temperatura por debajo de 450 °C y por tanto inferior a la del FCC. Atendiendo a los resultados, estos autores hacen hincapié en el efecto sobre la formación de coque de la competencia de las etapas de difusión y adsorción entre oxigenados e hidrocarburos. Como consecuencia, el efecto de co-alimentar un hidrocarburo depende de la naturaleza de éste, aumentando el contenido de coque al co-alimentar el fenol con n-hexadecano, y disminuyendo este contenido cuando se alimenta con metilciclohexano.

Bertero y cols. (2013a,b) han utilizado un catalizador y condiciones de FCC para el craqueo de compuestos modelo del bio-oil, observando la deposición de coque de origen térmico en la matriz del catalizador y concluyendo que este coque tiene menos importancia en la desactivación del catalizador que el coque catalítico, formado en el interior de los canales cristalinos de la zeolita y que bloquea los centros ácidos. Así mismo, dan una notable importancia al papel del agua del bio-oil como agente atenuador de la formación de coque.

Gueudré y cols. (2014) en el craqueo de una mezcla de VGO y de la fracción orgánica de bio-oil (tanto hidrotratado como obtenido por pirólisis catalítica), en reactor de lecho fijo, MAT y a 500 °C, utilizando catalizadores de zeolita USY y comerciales de FCC equilibrado, han determinado que el rendimiento de coque es mayor que el correspondiente al craqueo del VGO y que contribuyen a este rendimiento dos mecanismos de formación de coque, con un papel relevante del bio-coque, derivado del bio-oil (por condensación de los fenoles y oligómeros de la lignina) en la formación de coque amorfo depositado mayoritariamente en los meso- y macroporos de la matriz del catalizador,

mientras que a partir del VGO se forma una segunda fracción del coque, poliaromática y grafitica, que queda retenida en las cavidades de la zeolita.

Atendiendo a estas consideraciones resulta interesante profundizar en el conocimiento de cómo afecta a la desactivación del catalizador la co-alimentación del bio-oil completo (sin separación de fases ni tratamiento previos y con H<sub>2</sub>O) con el VGO, así como al contenido de coque depositado y a su estructura. Contribuye al interés de los resultados, que se utiliza un equipo de reacción que permite estudiar el proceso en muy corto tiempo de reacción, como es el reactor simulador del *riser*, lo cual es clave para comprender la desactivación casi instantánea que sufre el catalizador en el reactor *riser* del FCC. Por otro lado, para caracterizar el coque se ha utilizado una combinación de técnicas de análisis (TPO-espectrofotometría *FTIR*, espectrometría RMN de <sup>13</sup>C, espectrometría de XPS y análisis GC-MS de la fracción soluble), ya desarrolladas en trabajos anteriores para discernir estructuras, composición y ubicación del coque derivado de la transformación de bio-oil en hidrocarburos, sobre catalizadores de zeolita HZSM-5, en reactor de lecho fluidizado y a menor temperatura que la del FCC (Ibañez y cols., 2012; Valle y cols., 2012). Estas técnicas se han descrito en el Apartado 2.3.2.3.

Las alimentaciones utilizadas han sido: gasóleo de vacío (VGO), bio-oil de serrín de álamo y una mezcla (80 % VGO y 20 % de bio-oil, en masa). Las propiedades del VGO se han descrito en el Apartado 2.1.1, y las del bio-oil en el Apartado 2.1.2. El catalizador utilizado (catalizador equilibrado de FCC) es el denominado CY, con las propiedades escritas en el Apartado 2.2.2.

## 7.1. DEPOSICIÓN DE COQUE

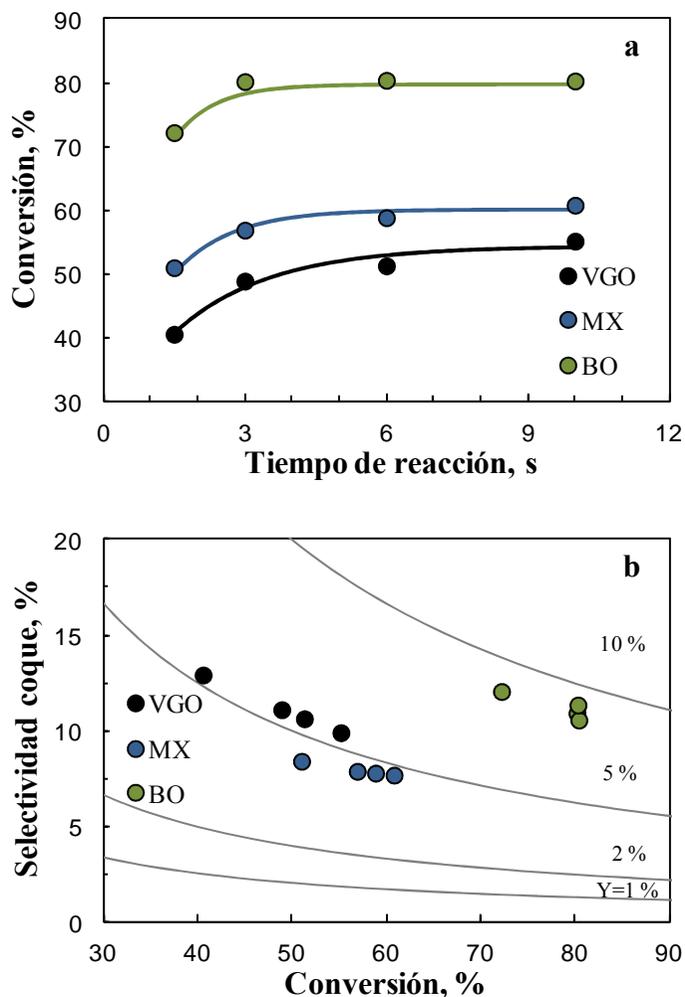
### 7.1.1. Selectividad de coque

Para evaluar el efecto de la composición de la alimentación y del avance de la reacción sobre la deposición de coque, en la Figura 7.1 se muestran los resultados de evolución con el tiempo de reacción de la conversión de cada una de las tres alimentaciones (Figura 7.1a) y de evolución con la conversión de la selectividad de coque (Figura 7.1b). La conversión de bio-oil corresponde a la fracción de la masa de oxigenados transformada, la de VGO a la suma de rendimientos de los productos (excluyendo los de las fracciones LCO y HCO, como es habitual en los estudios de craqueo). La conversión de la mezcla se ha definido con la ec. (6.1). Por otro lado, la selectividad de coque se ha calculado a partir de los valores de rendimiento de coque y conversión de la alimentación.

Las condiciones de operación en el reactor simulador de *riser* han sido: 500 °C; tiempo de reacción, 1.5-10 s; relación catalizador/ alimentación (C/O), 6  $\text{g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$  para el VGO y la mezcla, y 4.2  $\text{g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$  para el bio-oil (7.6  $\text{g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ ). Cabe señalar que los experimentos a tiempo tan reducido como 1.5 s se han realizado con la finalidad de estudiar la deposición de coque en condiciones de incipiente formación del mismo y este es el valor mínimo del tiempo de reacción con reproducibilidad de los resultados ( $\pm 2\%$  de error en la medida del contenido de coque por TG en 5 experimentos).

Como se observa en la Figura 7.1a, y se había comentado ya en el Apartado 6, la conversión de bio-oil es mayor que la del VGO, y la conversión de la mezcla supera a la media ponderada de las conversiones para las alimentaciones individuales, lo que es más significativo para reducidos tiempos de reacción. Esto último es atribuible a los efectos sinérgicos explicados en los Apartados 6.1.4 y 6.1.5 (transferencia de hidrógeno, diferente adsorptividad y reactividad de oxigenados e hidrocarburos). En este apartado se prestará atención a la importancia de la composición de la alimentación en la desactivación por coque. Los resultados de la Figura 7.1a, ponen de manifiesto que ya para 1.5 s la conversión es importante, siendo los componentes del coque productos primarios en este tiempo, porque su selectividad tiene un elevado valor y disminuye posteriormente, como se muestra en la Figura 7.1b, a medida que aumenta la

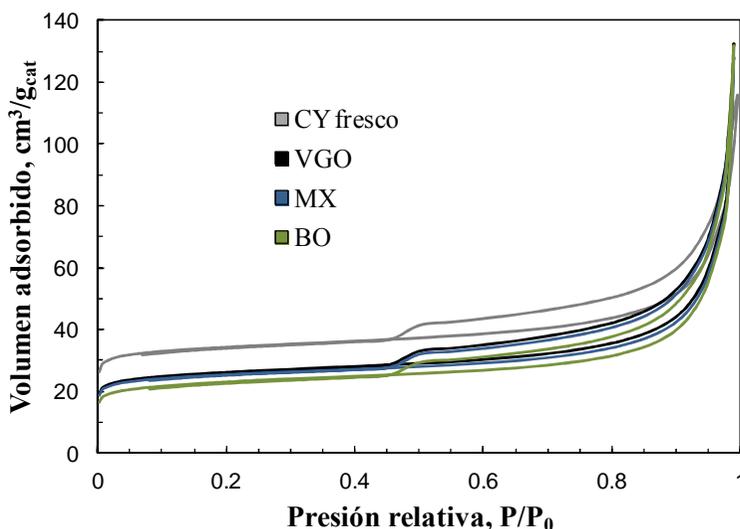
conversión y con ella la selectividad del resto de productos del craqueo. El efecto sinérgico en la formación de coque tiene como consecuencia que el rendimiento en el craqueo de la mezcla sea inferior al 5 %, ligeramente menor que el correspondiente al craqueo de VGO y la mitad que el del craqueo del bio-oil.



**Figura 7.1.** Evolución con el tiempo de reacción de la conversión (a) y evolución con la conversión de la selectividad de coque (b) en el craqueo de VGO, bio-oil y la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; 500 °C; C/O,  $6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$  para el VGO y la mezcla, y  $4.2 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$  para el bio-oil ( $7.6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ ).

### 7.1.2. Deterioro de las propiedades del catalizador

En la Figura 7.2 se comparan las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  del catalizador fresco y usado con las tres alimentaciones, técnica descrita en el Apartado 2.2.2.1. Las isotermas son características de los catalizadores comerciales de FCC, indicando la presencia de micro- y mesoporos (Leofanti y cols., 1998).



**Figura 7.2.** Efecto de la deposición de coque en las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  correspondientes al catalizador fresco y utilizado en el craqueo de VGO, bio-oil y mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %). Catalizador, CY; 500 °C; t, 1.5 s; C/O,  $6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$  para el VGO y mezcla, y  $4.2 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$  ( $7.6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ ) para el bio-oil.

Al comparar las isotermas del catalizador fresco con las correspondientes a los catalizadores desactivados se observa para estos un notable bloqueo por el coque, que afecta a los mesoporos y en mayor medida a los microporos.

En la Tabla 7.1 se han relacionado los resultados de superficie específica BET, volumen de microporos, volumen de poros (microporos y mesoporos) y diámetro de poro medio. El deterioro de la estructura porosa es ya muy importante para 1.5 s, con una notable disminución de la superficie específica

BET y volumen de micro- y mesoporos, respecto a las propiedades del catalizador fresco. Es destacable que el volumen de poros sin embargo aumenta, lo que se puede explicar porque la deposición de coque afecta a los macroporos de la matriz, cuyo bloqueo parcial genera mesoporos. La pronunciada disminución de la superficie específica y del volumen de microporos indica el bloqueo característico de los microporos de la zeolita USY, que explica el aumento del diámetro medio de los poros.

El deterioro de micro- y mesoporos es ligeramente mayor para la alimentación de bio-oil que de VGO, teniendo un comportamiento intermedio la alimentación de la mezcla. Por otro lado, aunque el deterioro en 1.5 s es ya importante, progresa ligeramente con el tiempo de reacción.

**Tabla 7.1.** Propiedades superficiales del catalizador fresco y desactivado en el craqueo de VGO, bio-oil y la mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %).

Catalizador	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{mp}}, \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{p}}, \text{cm}^3/\text{g}$	$d_{\text{p}}, \text{Å}$
<b>Fresco</b>	122	0.042	0.154	117
<b>VGO (1.5 s)</b>	93	0.029	0.184	201
<b>VGO (3 s)</b>	79	0.025	0.141	178
<b>Mezcla (1.5 s)</b>	91	0.029	0.177	206
<b>Mezcla (3 s)</b>	85	0.027	0.175	208
<b>Bio-oil (1.5 s)</b>	82	0.024	0.187	208
<b>Bio-oil (3 s)</b>	80	0.025	0.173	268

Desafortunadamente, no ha sido posible obtener resultados de acidez por adsorción-desorción de  $\text{NH}_3$ , porque el error experimental es muy grande, dada la baja acidez de los catalizadores desactivados.

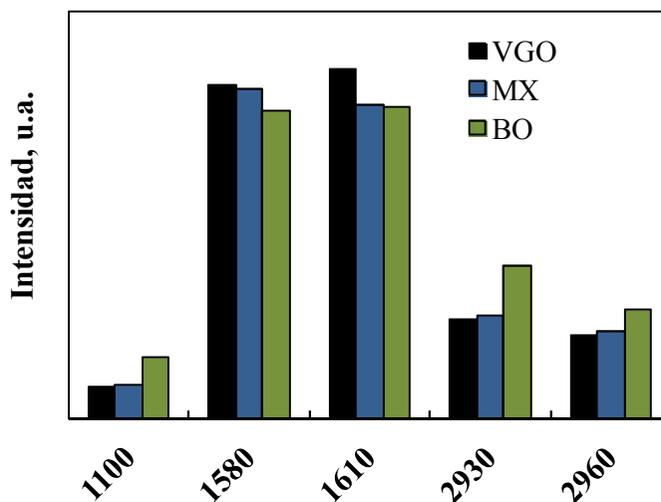
## 7.2. PROPIEDADES DEL COQUE

### 7.2.1. Coque total

#### 7.2.1.1. Análisis FTIR

En el análisis *FTIR* de catalizadores desactivados por coque, las bandas principales corresponden a las siguientes asignaciones (Aguayo y cols., 2011; Castaño y cols., 2011): grupos alifáticos y éteres, 1050 y 1100  $\text{cm}^{-1}$ ; grupos carboxilos y alifáticos ramificados, 1450  $\text{cm}^{-1}$ ; estructuras aromáticas condensadas o banda de coque, 1580  $\text{cm}^{-1}$ ; dobles enlaces conjugados o coque olefinico, 1610  $\text{cm}^{-1}$ ; alifáticos  $-\text{CH}_2-$  y grupos  $\text{CH}$ , 2930  $\text{cm}^{-1}$ ; alifáticos  $-\text{CH}_3$ , 2960  $\text{cm}^{-1}$ .

En la Figura 7.3 se pueden comparar las intensidades de bandas del *FTIR* correspondientes al coque depositado sobre el catalizador utilizado en el craqueo de las tres alimentaciones.



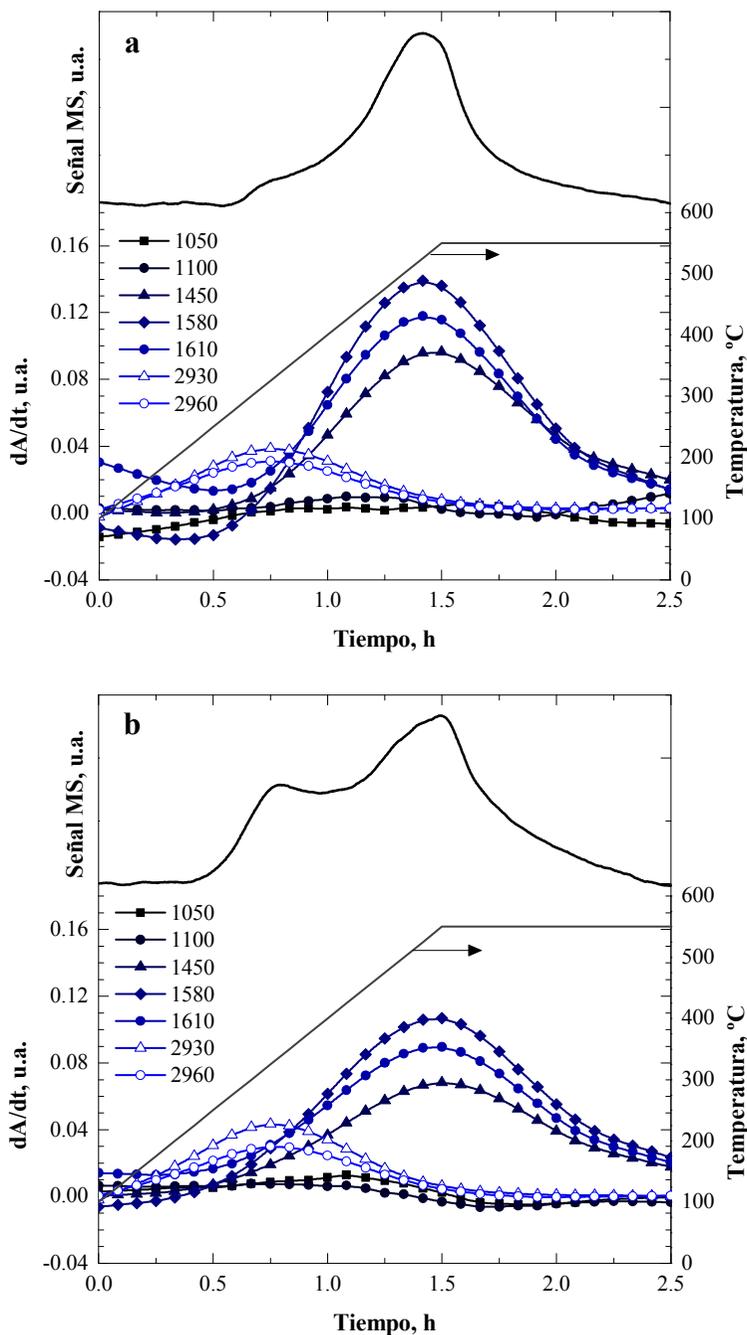
**Figura 7.3.** Comparación de las intensidades ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas *FTIR* correspondientes al coque depositado en el catalizador en el craqueo de VGO, bio-oil y mezcla VGO (80%)/Bio-oil (20 %).

Se observa que el coque depositado en el craqueo de VGO es el de mayor intensidad de las bandas que corresponden a aromáticos y olefinas conjugadas. Por otro lado, en el coque derivado del bio-oil son importantes los grupos oxigenados y tienen más importancia los alifáticos  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}$ , que en el obtenido en el craqueo del VGO. Para la mezcla se obtiene un resultado intermedio en cuanto al carecer aromático del coque (banda a  $1580\text{ cm}^{-1}$ ), mientras que la intensidad de las bandas correspondientes a los otros grupos funcionales es muy similar a la del coque del VGO.

#### **7.2.1.2. Análisis TPO-FTIR**

Esta técnica permite el análisis *FTIR* de la muestra de catalizador desactivado, en diferentes estados de combustión del coque a temperatura programada (*TPO*) (Ibañez y cols., 2012). Las bandas principales del espectro *FTIR* son las comentadas en el apartado anterior. Mientras, el *TPO* recoge los resultados de desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , medidos por espectrometría de masas.

En la Figura 7.4 se muestran los resultados de los perfiles de variación de masa (*TPO*, parte superior) y de variación de la intensidad de las bandas *FTIR* representativas del coque remanente. Cada gráfica corresponde al coque desactivado en el craqueo de una alimentación.



**Figura 7.4.** Perfiles de TPO y de variación de las intensidades de las bandas FTIR del coque depositado en el catalizador en el craqueo de VGO (a), mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %) (b) y bio-oil (c).

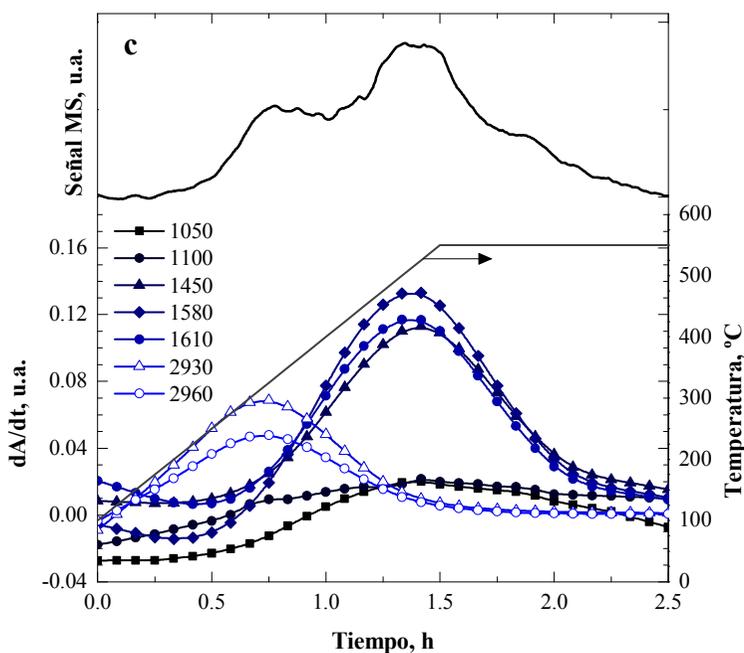


Figura 7.4. (Continuación).

#### *Comparación de los perfiles de TPO*

Los perfiles *TPO* de los tres catalizadores (Figura 7.4) tienen un trazado general común, con dos picos a partir de 300 y 500 °C. Esta posición corresponde a dos niveles de dificultad de la combustión del coque, lo que puede atribuirse a una o a las dos causas siguientes: i) la diferente composición de coque, siendo el pico a 300 °C atribuible a una fracción de coque hidrogenado (notable relación H/C), constituido por compuestos que han tenido poco desarrollo de condensación y que es denominado coque tipo I (Bauer y Karge, 2007). El pico a 500 °C corresponde a un coque desarrollado, constituido por aromáticos condensados y es denominado tipo II; ii) la diferente ubicación en la estructura porosa, de forma que quema fácilmente a 300 °C el coque que resulta muy accesible para el aire de combustión, lo que sucede con el coque ubicado en el exterior de las partículas y en los macroporos. Quemará a 500 °C el coque ubicado en los canales cristalinos microporosos, de peor contacto con el aire, en particular cuando el coque bloquea los microporos.

El hecho de que la temperatura de craqueo sea elevada (500 °C), favorece la condensación de los precursores del coque, que es además promovida por la conocida capacidad de la zeolita HY para catalizar las reacciones de condensación. Atendiendo a estas características, puede considerarse que predominará el primer factor (sin despreciar el efecto del segundo) como causa de la identificación de dos tipos de coque y que los resultados del *TPO* deben entenderse como correspondientes a dos fracciones de coque, de muy diferente nivel de condensación (en su evolución hacia la estructura del grafito).

En el caso del coque del craqueo de VGO (Figura 7.4a) el pico mayoritario es el de alta temperatura, correspondiente a un coque muy condensado. Esta interpretación está bien soportada en la bibliografía, donde se hace hincapié el carácter grafitico del coque del FCC, favorecido además de por las condiciones de la reacción y actividad del catalizador, por el elevado peso molecular de los reactantes y el papel de los poliaromáticos de las fracciones LCO y HCO como precursores del coque (Cerqueira y cols., 2005, 2008).

El perfil de *TPO* del coque formado en el craqueo del bio-oil (Figura 7.4c) tiene un trazado más heterogéneo, siendo los dos picos más amplios y peor definidos que para el coque del VGO. Este resultado es acorde con los obtenidos en la transformación de bio-oil en hidrocarburos, a 400 °C y sobre catalizador de zeolita HZSM-5 (Ibáñez y cols., 2012; Valle y cols., 2012), donde son asignados cada pico a las fracciones de coque de origen térmico y catalítico, depositadas preferentemente en los mesoporos de la matriz (bentonita y alúmina) y en los microporos de la zeolita, respectivamente.

El coque de origen térmico (lignina pirolítica) tiene su origen en la repolimerización de los componentes fenólicos del bio-oil, derivados de la pirólisis de la lignina contenida en la biomasa (Gayubo y cols., 2010). Su carácter oxigenado y amorfo facilita su combustión a baja temperatura y con una menor energía de activación. El coque que quema por encima de 500 °C es el resultado de reacciones de ciclación, aromatización y condensación, activadas por los centros ácidos, de componentes del medio de reacción (precursores del coque) que acceden a los microporos, o que se forman en el interior de estos por craqueo de otros de mayor peso molecular (Guisnet y Magnoux, 2001).

Por otro lado, se observa que el segundo pico de combustión del coque del bio-oil, si bien está por encima de 500 °C comienza a una temperatura ligeramente menor que el coque del VGO, lo que debe atribuirse a un carácter menos grafitico, y a la contribución del oxígeno estructural para facilitar la combustión, la cual transcurre con la generación de carboxilos como intermedios.

El coque del craqueo de la mezcla (Figura 7.4b) tiene un perfil de *TPO* intermedio a los anteriores, con una importante contribución del coque que quema por encima de 300 °C, que estará presumiblemente constituido por la lignina pirolítica formada por repolimerización de cadenas fenólicas del bio-oil alimentado. El hecho de que la combustión a 500 °C se vea ligeramente favorecida por la co-alimentación (empieza a una temperatura un poco menor que para el coque de VGO), ha sido anteriormente observado por Gueudré y cols. (2014).

#### *Comparación de la evolución de los espectros FTIR*

Los resultados de la Figura 7.4 de evolución con el tiempo de la variación de la intensidad de las bandas del *FTIR* del coque remanente, son consecuencia de dos fenómenos simultáneos característicos de la combustión del coque: i) la combustión selectiva de componentes de un coque que es heterogéneo, con combustión preferente de los componentes más hidrogenados; ii) la evolución (envejecimiento) del coque, al ser sometido a una corriente de gas a elevada temperatura, sufriendo una progresiva deshidrogenación (Magnoux y cols. 2002; Aguayo y cols., 2003). Así, en la Figura 7.4a, correspondiente al coque del VGO, se observa que desde baja temperatura y con un máximo en torno a 300 °C (coincidiendo con el primer pico del perfil de *TPO*), hay una disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}$  ( $2930\text{ cm}^{-1}$ ), y  $-\text{CH}_3$  ( $2960\text{ cm}^{-1}$ ), que indica la desaparición de estos grupos por combustión. Contribuirá a esta evolución, la progresiva condensación del coque, con formación de aromáticos.

Por encima de 300 °C, disminuyen las intensidades de las bandas correspondientes a aromáticos condensados ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ), alifáticos ramificados ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) y cadenas olefinicas conjugadas o dienos ( $1610\text{ cm}^{-1}$ ), lo que indica que transcurre la combustión del coque condensado, la cual alcanza un máximo

en torno a 500 °C, coincidiendo con el pico de combustión en el perfil *TPO* de este coque condensado.

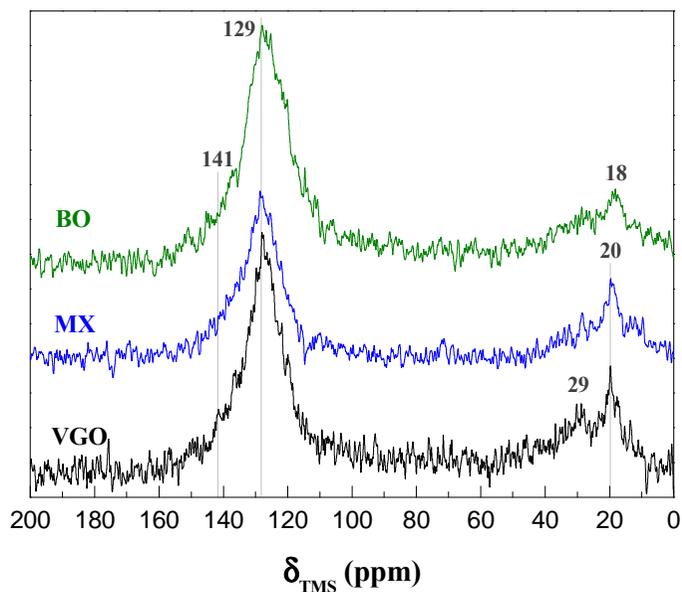
Estas tendencias de combustión selectiva también se observan para el coque del bio-oil (Figura 7.4c), y en particular en este caso, a baja temperatura es más acusada la disminución de la presencia de cadenas  $-CH$ ,  $-CH_2$  y  $-CH_3$  de coque alifático al aumentar la temperatura, lo mismo que es más acusado el pico a 300 °C.

Para la combustión del coque de la mezcla (Figura 7.4b), las tendencias son similares, pero menos acusadas que para el bio-oil, como consecuencia del menor contenido de las dos fracciones de coque.

### 7.2.1.3. *Análisis RMN*

Los espectros de  $^{13}C$  *CP-MAS RMN* para los catalizadores desactivados en el craqueo de las tres alimentaciones se comparan en la Figura 7.5. Básicamente aparecen dos bandas principales; una a 110-150 ppm, asignada al coque aromático y otra a 10-40 ppm, asignada al coque alifático. A pesar de que en los análisis de *FTIR* las intensidades de las bandas no pueden usarse para medidas cuantitativas, puesto que dependen de la polaridad del enlace, los resultados de  $^{13}C$  *RMN* sí pueden utilizarse para relacionar los compuestos correspondientes, como relación de núcleos de carbono. Atendiendo a la relación de intensidades de las bandas, el coque es fundamentalmente aromático, tal como han determinado Li y cols. (2015) con esta misma técnica para el coque depositado en el craqueo de compuestos modelo (ácido acético, ciclopentanona y guayacol) sobre un catalizador comercial de FCC, a 520 °C y en reactor de lecho fijo.

Sin embargo, las diferencias entre los resultados para las diferentes alimentaciones no son tan notables como para aconsejar un análisis más detallado de estos resultados, aunque sí cabe señalar que la banda de carbono alifático correspondiente al coque del VGO está desplazada hacia mayores valores de desplazamiento químico, lo que indica la mayor ramificación de los alifáticos en este coque.

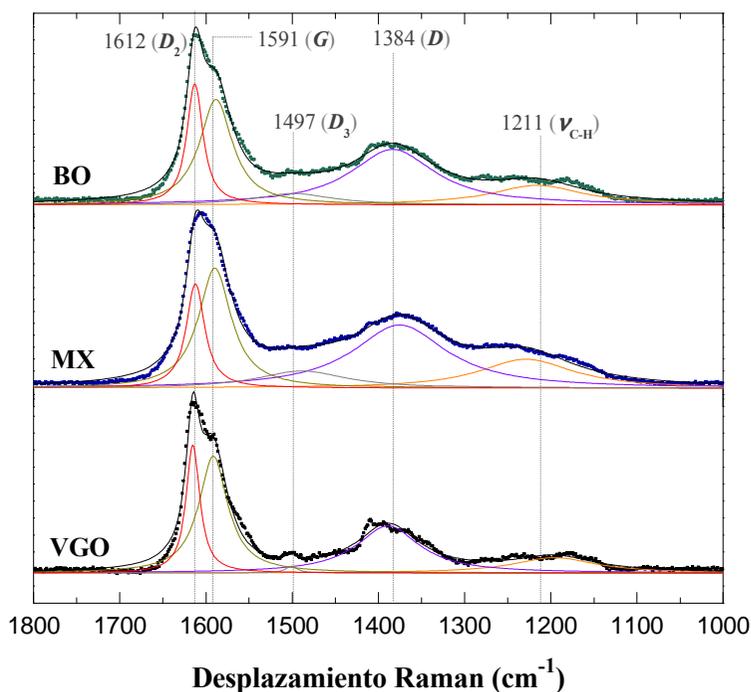


**Figura 7.5.** Espectros de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS RMN correspondientes al coque depositado en el catalizador en el craqueo de VGO, bio-oil y mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %).

#### 7.2.1.4. Análisis Raman

Los espectros *Raman* de los catalizadores desactivados con las tres alimentaciones se muestran en la Figura 7.6. Como está bien establecido para el análisis de catalizadores desactivados por coque (Ferrari, 2007; Guichard y cols., 2009; Aguayo y cols., 2011), las bandas del espectro corresponden a las siguientes asignaciones:  $1612\text{ cm}^{-1}$ , banda  $D_2$ , asociada a defectos estructurales de dominios aromáticos de baja cristalinidad;  $1591\text{ cm}^{-1}$ , banda  $G$ , asociada a estiramientos del plano de aromáticos condensados o de grafeno y de olefinas insaturadas;  $1497\text{ cm}^{-1}$ , banda  $D_3$ , asociada a defectos estructurales de dominios aromáticos de baja cristalinidad;  $1384\text{ cm}^{-1}$ , banda  $D$  (o  $D_1$ ), causada por vibraciones de dominios aromáticos de grafitización débil;  $1211\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a enlaces C-H ( $\nu_{\text{C-H}}$ ). La sub-deconvolución de la banda de  $1620\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ , se ha realizado con la consideración que la banda  $G$  tiene un desplazamiento *Raman* máximo de  $1605\text{ cm}^{-1}$  (Robertson, 2002).

La deconvolución realizada del espectro *Raman* en 5 bandas ha permitido calcular la relación de intensidades  $D/G$ , que está relacionada con el crecimiento de las partículas del coque. De esta forma los valores de la relación  $D/G$  para el coque depositado en el catalizador en el craqueo de VGO, bio-oil y la mezcla, son: 0.87, 3.82 y 1.35, respectivamente, lo que indica el siguiente orden del tamaño de las partículas del coque: bio-oil > mezcla > VGO.



**Figura 7.6.** Espectros *Raman* correspondientes al coque depositado en el catalizador en el craqueo de VGO, bio-oil y mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %).

Los resultados combinados de los análisis *TG-TPO* y de las espectroscopias *FTIR*, *RMN* y *Raman* muestran la existencia de coque más oxigenado, alifático (de cadenas alifáticas terminales), desordenado y aglomerado al aumentar el contenido de bio-oil en la alimentación. Sin embargo, las severas condiciones de temperatura, hacen que el coque externo, desordenado

y oxigenado depositado en el craqueo del bio-oil evolucione a estructuras más hidrocarbonadas y ordenadas, mediante envejecimiento de coque, de forma que la composición no dista mucho de la del coque depositado en el craqueo de VGO. De todas formas, para establecer un mecanismo de formación de coque, se ha analizado el coque soluble e insoluble por separado, lo que es estudiado en los siguientes Apartados.

### **7.2.2. Fracción de coque soluble**

La extracción del coque es un método bien establecido (Magnoux y cols., 1987a) para facilitar el análisis por cromatografía de gases de los componentes del coque soluble. Para ello, las estructuras de la zeolita y de la matriz del catalizador se destruyen con HF y los compuestos de coque son liberados de la estructura porosa. La fracción remanente soluble en clorometano (coque soluble) es analizada por cromatografía, y la fracción no soluble (junto con restos de la zeolita y de la matriz) puede ser analizada con las técnicas utilizadas en los apartados anteriores, adecuadas para el análisis de sólidos.

El coque soluble es generalmente la fracción más ligera del coque, conteniendo la mayoría de compuestos atrapados en los microporos de la zeolita. El coque insoluble, o fracción más pesada del coque, corresponderá al depositado en los meso- y macroporos de la matriz. A pesar de todo, esta asignación es orientativa y dependiente de la composición de cada fracción del coque.

En la Tabla 7.2 se muestran los contenidos de las fracciones de coque soluble e insoluble en los catalizadores desactivados en el craqueo de las tres alimentaciones, así como los principales compuestos identificados y cuantificados de la fracción de coque soluble correspondiente. Estos compuestos se han agrupado en las siguientes familias:  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  y  $A_4$ , aromáticos de uno, dos, tres y cuatro anillos, respectivamente;  $O$ , oxigenados sin anillos aromáticos o nafténicos, como aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos;  $O_1$  y  $O_2$ , oxigenados con uno o dos anillos aromáticos o nafténicos.

Se observa en primer lugar el mayor contenido de coque del catalizador desactivado en el craqueo del bio-oil (1.12 %), aunque la diferencia con el del

VGO (cuyo contenido es 0.91 %) está en un valor asumible por la sección de regeneración del FCC (Adewuyi y cols., 1995; Arandes y cols, 2007, 2008).

En lo referente a los coques del VGO y del bio-oil, estos tienen una solubilidad muy diferente, dado que el contenido de coque soluble es 0.14 y 0.58 %, respectivamente. Estos resultados indican que la composición del coque del VGO es altamente grafitica, constituida por un coque muy condensado y poco soluble en clorometano, al contrario que la composición del coque del bio-oil, con un contenido similar de las fracciones de coque soluble e insoluble. Cabe señalar que esta composición ofrece también buenas perspectivas para la eliminación parcial del coque del bio-oil por *stripping* con vapor (aspecto no estudiado aquí, pero interesante para progresar en la evaluación de la viabilidad de alimentar el bio-oil a las unidades FCC).

Además, destaca el menor contenido de coque del catalizador de la mezcla (0.70 %), lo que pone de manifiesto que se consigue una notable atenuación de la deposición de coque con la co-alimentación, con un contenido de coque soluble (0.18 %) que es próximo al del VGO, mientras que el coque insoluble (0.52 %) es próximo al del bio-oil. Este resultado difiere del obtenido por Gueudré y cols. (2014), que determinaron en reactor de lecho fijo que prácticamente se duplicaba el contenido de coque con la co-alimentación de bio-oil, aunque por análisis isotópico con  $^{14}\text{C}$  observaron que solo el 40 % del coque adicional procedía del bio-oil.

Atendiendo a la composición del coque soluble, como se observa en la Tabla 7.2, el correspondiente al craqueo de VGO es completamente aromático con mayoría de la familia  $A_2$ , particularmente naftaleno y dimetilnaftaleno y sin presencia significativa de componentes  $A_4$ , lo que puede explicarse por la relativamente baja temperatura de craqueo (500 °C), en el límite inferior del intervalo industrial.

En el coque soluble del bio-oil no hay aromáticos de un anillo y el resto de familias de aromáticos están en el orden  $A_2 > A_3 > A_4$ , siendo el pireno el principal  $A_4$ . Ahora bien, en este coque son mayoritarios los oxigenados (72 %), con la presencia destacada de los de un anillo aromático o nafténico ( $O_1$ ), aunque también es importante la familia de oxigenados sin grupo aromático ni nafténico

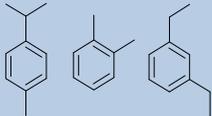
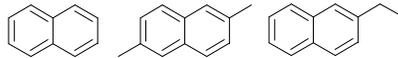
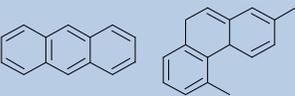
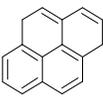
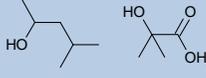
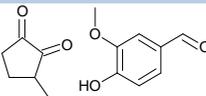
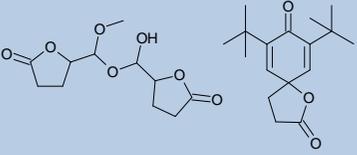
(O) y siendo minoritaria la familia de compuestos con dos anillos aromáticos o nafténicos ( $O_2$ ).

En el caso del coque soluble del craqueo de la mezcla, la composición es intermedia entre las de los coques de las alimentaciones individuales, con un 39 % de oxigenados, de los cuales los compuestos mayoritarios son oxigenados sin anillos aromáticos o nafténicos (O).

Los resultados mostrados en la Tabla 7.2 ponen de manifiesto una notable diferencia en los coques derivados de la alimentación hidrocarbonada (VGO) y del bio-oil, siendo el coque mayoritariamente insoluble en el primer caso, mientras que es soluble aproximadamente la mitad del coque en el segundo. Por otro lado, la composición de las fracciones de coque soluble es también muy diferente, siendo mayoritariamente aromática para el VGO y oxigenada para el bio-oil, aunque también es notable la presencia de aromáticos en el coque del bio-oil, con poliaromáticos de hasta cuatro anillos.

Es destacable que el depósito de coque en el craqueo de la mezcla es menor que el correspondiente a cada uno de las alimentaciones individuales, lo cual es consecuencia de un efecto sinérgico que se explicará posteriormente. Por otro lado, cabe señalar que los oxigenados en el coque soluble de la mezcla son más ligeros que los identificados por Li y cols. (2014) en el craqueo en lecho fijo a 520 °C de una mezcla de bio-oil y una corriente parafínica, a lo que contribuirá el elevado tiempo de reacción utilizado por estos autores (120 min), que favorece la condensación de los componentes del coque.

**Tabla 7.2.** Contenido de coque soluble (S) e insoluble (I) (en % en masa referido al catalizador libre de coque), composición del coque soluble (en % en masa) y principales componentes de este, en el craqueo de VGO, bio-oil y mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %).

	VGO	Mezcla	Bio-oil	Componentes mayoritarios
<b>Coque total, %</b>	0.91	0.70	1.12	
<b>Coque S, %</b>	0.14	0.18	0.58	
<b>Coque I, %</b>	0.77	0.52	0.54	
<b>Relación I/S</b>	5.50	2.89	0.93	
<b>A<sub>1</sub></b>	17	14	0	
<b>A<sub>2</sub></b>	76	37	16	
<b>A<sub>3</sub></b>	7	7	7	
<b>A<sub>4</sub></b>	0	3	5	
<b>O</b>	0	18	25	
<b>O<sub>1</sub></b>	0	17	38	
<b>O<sub>2</sub></b>	0	4	9	

### 7.2.3. Fracción de coque insoluble

Atendiendo a la calidad de los resultados obtenidos con la espectroscopia *Raman* en el análisis del coque total, se ha considerado oportuno utilizar aquí esta técnica. Además se ha utilizado la espectroscopia *XPS*, técnica recientemente puesta a punto por el grupo de investigación (Ochoa y cols., 2014).

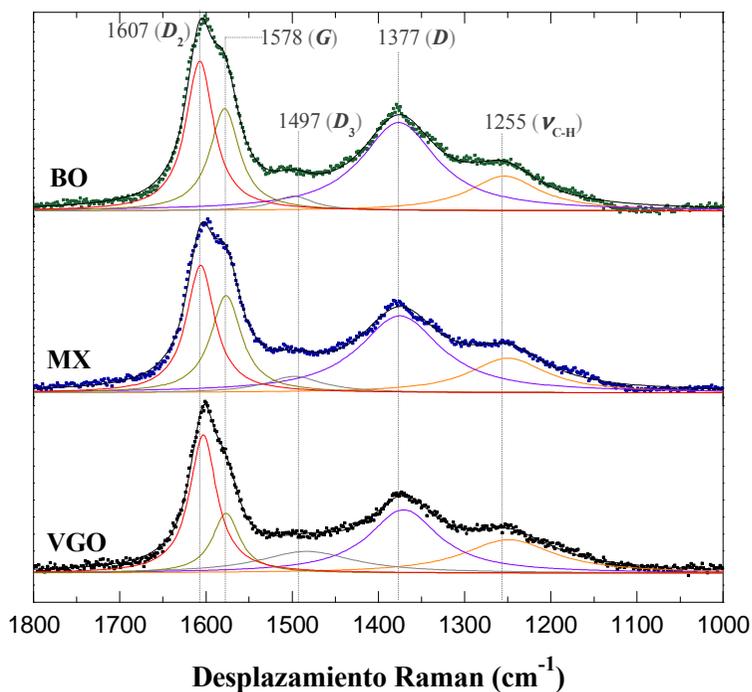
#### 7.2.3.1. Espectroscopía *Raman*

En la Figura 7.7 se pueden apreciar las mismas bandas que las observadas anteriormente para el coque total (Figura 7.6), si bien para el coque insoluble se aprecia un deslizamiento de las bandas  $D_2$ ,  $G$  y  $D$  hacia menores desplazamientos, lo que indica que es menor el grado de agregación de los planos de grafeno implicados en la composición del coque insoluble. Adicionalmente, se ha calculado los valores de la relación  $D/G$  para el coque insoluble depositado en el catalizador, alimentando VGO, bio-oil y la mezcla, que son: 2.10, 2.74 y 2.33, respectivamente, lo que pone de manifiesto el mayor tamaño de las partículas del coque insoluble desarrollado durante el craqueo del bio-oil, lo que ya ha sido observado al comparar los tamaños de partícula del coque total (Apartado 7.2.1.4).

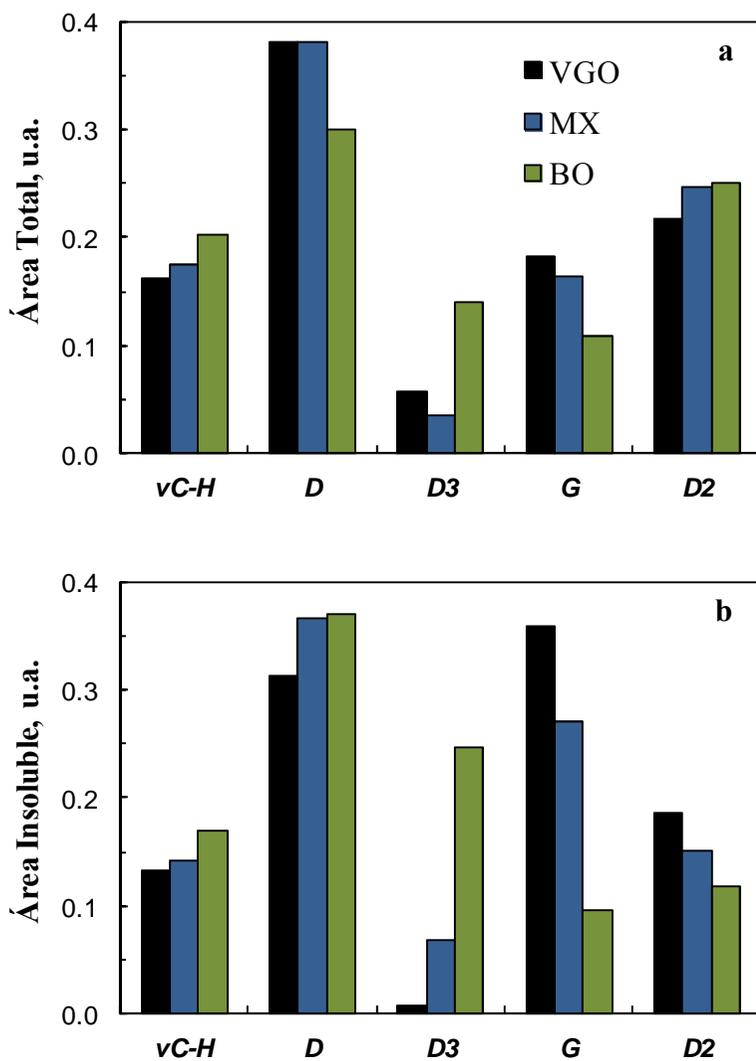
En la Figura 7.8 se comparan las intensidades relativas (fracciones de intensidad) de cada una de las bandas deconvolucionadas de las Figuras 7.6 y 7.7. Se observa que tanto para el coque total (Figura 7.8a) como para la fracción insoluble (Figura 7.8b), las intensidades de la banda  $G$ , correspondientes a aromáticos condensados, son mayores para el coque del VGO. Mientras, las intensidades de la banda de los enlaces C-H son mayores para el coque total e insoluble depositado en el craqueo de bio-oil, lo que es acorde con los resultados de *FTIR* (Figura 7.3).

Ahora bien, la importancia relativa de la banda  $D$ , correspondiente a aromáticos con bajo nivel de grafitización, es dispar, puesto que es mayor en el coque total depositado en el craqueo de VGO (Figura 7.8a). Sin embargo, al comparar la importancia de la banda  $D$  para los coques insolubles (Figura 7.8b), es mayor en el depositado en el craqueo del bio-oil. Por otro lado, atendiendo a la

importancia de las bandas  $D_3$ , la mayor intensidad para el coque de bio-oil (tanto total como fracción insoluble) pone de manifiesto el carácter más amorfo de éste coque.



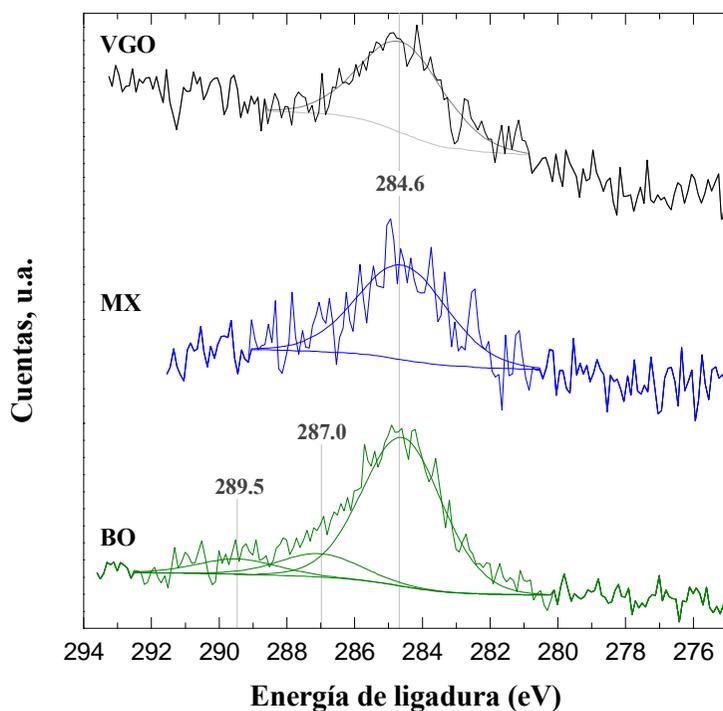
**Figura 7.7.** Espectros *Raman* correspondientes a la fracción de coque insoluble en clorometano, depositado en el catalizador en el craqueo de VGO, bio-oil y mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %).



**Figura 7.8.** Comparación de las intensidades relativas de las bandas de los espectros *Raman* correspondientes al coque total (a) y a la fracción insoluble (b) del coque depositado en el craqueo de VGO, bio-oil y mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %).

### 7.2.3.2. Espectroscopia XPS

Los resultados de espectroscopia XPS del coque insoluble se muestran en la Figura 7.9. En los espectros del coque del VGO y de la mezcla solo se identifica un pico a 284.6 eV, que se asigna a C, con entornos de C e H. En el espectro para el coque insoluble del bio-oil aparecen además con claridad dos hombros, a 287.0 y 289.5 eV, correspondientes a C con entornos de O (Ochoa y cols., 2014). Estos resultados ponen de manifiesto que si bien en el coque insoluble depositado en el craqueo del bio-oil es evidente la presencia de oxigenados aromáticos de alto peso molecular, en el coque insoluble de la mezcla es insignificante la presencia de oxigenados, lo que debe atribuirse a un efecto sinérgico de la co-alimentación.



**Figura 7.9.** Comparación de los espectros XPS correspondientes a la fracción de coque insoluble depositado en el craqueo de VGO, bio-oil y mezcla VGO (80 %)/Bio-oil (20 %).

### 7.3. DISCUSIÓN Y MECANISMO DE DESACTIVACIÓN

Los resultados de los apartados anteriores ponen de manifiesto una diferencia notable de la deposición de coque para las diferentes alimentaciones, y una diferencia aún mayor de la composición de este coque, que da a entender que también será diferente su ubicación en la estructura porosa del catalizador. Estos resultados deben por otro lado explicar la ventaja de la co-alimentación, con la que la conversión es superior a la esperada como contribución (media ponderada) de las dos alimentaciones individuales.

Atendiendo a los resultados, el coque del craqueo de VGO es muy condensado y por tanto mayoritariamente insoluble en clorometano, con un elevado contenido de poliaromáticos. Esto es bien conocido (Cerqueira y cols., 2008) y acorde con la composición del VGO, en el que están presentes poliaromáticos en la fracción HCO. Estos poliaromáticos, refractarios al craqueo, serán parcialmente retenidos en los macro- y mesoporos de la matriz del catalizador (generando mesoporos como espacios entre partículas de coque), sufriendo una progresiva condensación y contribuyendo a la fracción del coque que resulta mayoritariamente insoluble en clorometano. Este coque se denomina carbono Conradson (CCR) y en los estudios de diseño del reactor *riser* del FCC se considera que su formación tiene lugar a la entrada del *riser* (Fernandes y cols., 2012).

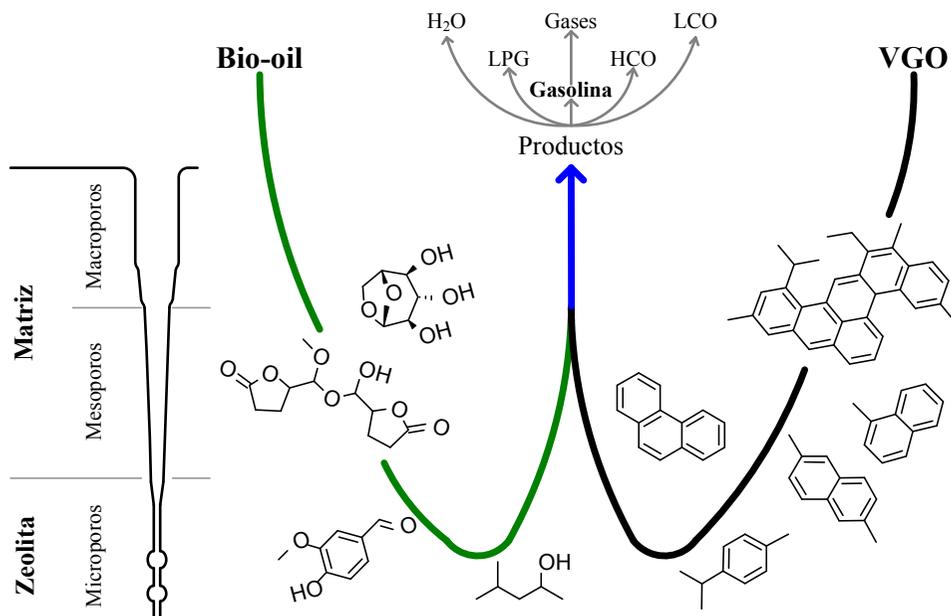
Cabe considerar que el papel de la matriz reteniendo a esta fracción de coque insoluble será eficaz para minimizar el bloqueo de los microporos de la zeolita, y que la desactivación del catalizador será principalmente consecuencia del bloqueo de los microporos por el coque depositado en su interior, lo que es facilitado por las “cajas” características de la zeolita USY, que permiten el depósito de estructuras de dos anillos aromáticos, que serán mayoritariamente los constituyentes del coque soluble en clorometano (Magnoux y cols., 1987b). Esta deposición de coque interno es atribuible principalmente a la condensación de productos del craqueo, entre los que es bien conocida (Guisnet y Magnoux, 2001) la capacidad de las olefinas para formar aromáticos, mediante etapas de isomerización, ciclación y condensación.

El mecanismo de formación de coque desde bio-oil en el catalizador y condiciones de FCC puede considerarse en cierta medida similar al del craqueo del VGO, teniendo en cuenta la importancia de la elevada temperatura y características particulares del catalizador. La diferencia de la deposición es consecuencia de la diferente naturaleza de los precursores del coque y del mecanismo de desactivación. Así, igualmente a como se ha comentado en el craqueo del VGO, los macro- y mesoporos de la matriz son eficaces también para la retención de la lignina pirolítica, formada por repolimerización de los derivados fenólicos presentes en el bio-oil (Ibañez y cols., 2012; Valle y cols., 2012), minimizando el bloqueo de los microporos. Aquí también presumiblemente el principal papel de la desactivación le corresponderá al coque interno, formado por condensación tanto de los oxigenados del bio-oil (mediante intermedios adsorbidos reactivos), como de los hidrocarburos (especialmente las olefinas) productos de la deshidratación. Dada la naturaleza más hidrogenada de los precursores del coque que la de los poliaromáticos del VGO, su condensación dará lugar a un estructura menos condensada del coque externo, que será parcialmente soluble en clorometano.

Además de los diferentes mecanismos de formación de coque desde hidrocarburos y oxigenados, hay que considerar el presumible efecto del H<sub>2</sub>O, presente en el bio-oil utilizado en un 46 %, que contribuirá a atenuar la deposición de coque, porque dada la elevada temperatura del craqueo, durante la reacción tiene lugar simultáneamente el *stripping* de los precursores del coque, atenuando las reacciones de su condensación. Esta función de *stripping* está favorecida por la estructura porosa del catalizador, diseñado para tener un buen comportamiento en la etapa de *stripping* previa al regenerador en la unidad FCC.

En el craqueo de la mezcla confluyen los mecanismos de craqueo y formación de coque (Figura 7.10). Además, como se ha comprobado, la desactivación es, tanto con las alimentaciones individuales como con la mezcla, un fenómeno extraordinariamente rápido. En el craqueo de la mezcla se integran por tanto los rápidos mecanismos de craqueo y de deposición de coque, si bien tendrán diferente velocidad para cada alimentación. Además, habrá una interferencia entre los mecanismos, tanto de craqueo como de formación de coque, desde los componentes del medio de reacción derivados de cada

alimentación. Obviamente, constatado que estos fenómenos transcurren sustancialmente para un tiempo inferior a 1.5 s, la comprensión del fenómeno requiere del desarrollo de técnicas para trabajar en condiciones de reacción incipiente, lo que ha quedado fuera del alcance de esta tesis.



**Figura 7.10.** Esquema del papel del VGO y del bio-oil en la deposición de coque en el catalizador.

Sin embargo, los resultados sí permiten establecer unas hipótesis sobre la existencia de importantes sinergias entre los mecanismos de craqueo y deposición de coque, con la co-alimentación de bio-oil con el VGO. Entre estas hipótesis: i) la diferente velocidad de deposición de coque desde cada alimentación; ii) la transferencia de hidrógeno desde los hidrocarburos del VGO hacia los precursores oxigenados del coque; iii) el papel del H<sub>2</sub>O del bio-oil de atenuación de la condensación de los precursores del coque del VGO. Si bien la diferente reactividad de oxigenados e hidrocarburos es un argumento para explicar la mayor conversión de la mezcla respecto a la del VGO, contribuirá a este resultado el que la deposición de coque sea más rápida a partir del VGO, donde la deposición de componentes de la fracción HCO es un fenómeno de

adsorción física, presumiblemente más rápido que la formación de la lignina pirolítica desde el bio-oil. Por otro lado, hay un factor adicional a considerar para relacionar el contenido de coque con la desactivación, como es la desactivación selectiva y que por tanto, la misma deposición de coque puede dar lugar a una diferente velocidad de desactivación de las etapas de craqueo del VGO y del bio-oil.

La transferencia de hidrógeno desde los hidrocarburos del VGO a los intermedios de craqueo de los oxigenados, es un argumento utilizado para justificar la mayor velocidad de transformación de los oxigenados en la mezcla (Doronin y cols., 2013), e igualmente la transferencia de hidrógeno hacia los precursores del coque generados desde los oxigenados del bio-oil puede contribuir a atenuar la formación de coque, lo que por otro lado es acorde con el conocido efecto de atenuación de la deposición de coque al aumentar la relación H/C de los oxigenados (Gayubo y cols., 2009). Así, la transferencia de hidrógeno puede atenuar la condensación de los aromáticos oxigenados, explicando la insignificante presencia de oxigenados de más de dos anillos en el coque soluble en clorometano.

Tendrá un papel clave en los resultados, el H<sub>2</sub>O en el medio de reacción. El H<sub>2</sub>O del bio-oil es un agente que atenúa tanto las etapas de reacción del craqueo como las reacciones de condensación de los precursores del coque, mediante dos acciones: i) la propia de *stripping* o barrido de los precursores del coque; ii) la competencia en su adsorción en los centros ácidos de la zeolita con los reactantes e intermedios de las etapas de reacción. En unas condiciones en las que el craqueo es tan rápido, es presumible que el efecto beneficioso de paliar la deposición de coque sea más importante que el de atenuación de la velocidad de craqueo. La conjunción de estos factores dará lugar a una situación compleja, difícil de estudiar, pero que pone de manifiesto que la co-alimentación de bio-oil no da lugar a problemas adicionales en la desactivación del catalizador, sino a una atenuación en la deposición de coque respecto a la del craqueo del VGO, con la consiguiente menor desactivación y mayor conversión, observada desde un tiempo de reacción tan pequeño como 1.5 s.



# **CAPÍTULO VIII**

---

## **RESÚMEN/SUMMARY**



## 8. SUMMARY

This Thesis addresses the study of yields and compositions of the product fractions in the cracking of raw bio-oil and mixture with vacuum gas oil under the same conditions as in FCC units. Previously, a study was carried out with model compounds, i.e., 2-methoxy-4-methylphenol, n-hexadecane and its mixture.

The catalytic cracking was carried out in a riser reactor simulator, with the following experimental setting: 400-560 °C; reaction time, 1.5-15 s; catalyst/feed mass ratio,  $1.8-10 \text{ g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{feed}})^{-1}$  (dry base). The effect of acidity and shape selectivity of the catalyst has been determined using a commercial cracking catalyst (CY), catalysts prepared with HBeta (CB) and HZSM-5 (CZ) zeolite, as well as a hybrid catalyst (CY/CH). In order to evaluate the effect of the bio-oil composition on the results of cracking, two bio-oil types have been obtained by flash pyrolysis of pine and black poplar sawdust in a conical spouted bed reactor.

The product stream has been analyzed on line by gas chromatography (*Agilent Technologies 7890 A*, with FID and PFPD detectors; and *Micro GC, Varian CP-4900* to quantify  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$ ). The conversion (overall oxygenates of bio-oil and its families) and the yields of the gas, liquid and solid (coke) fractions, as well as the yields of different lumps and their individual components have been quantified as reaction rate. Lumps are divided into:  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}$ , dry gas ( $\text{C}_1\text{-C}_2$ ), LPG ( $\text{C}_3\text{-C}_4$ ), gasoline (boiling point compounds in the range of  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  hydrocarbons), LCO ( $\text{C}_{13}\text{-C}_{20}$ ), HCO ( $> \text{C}_{20}$ ) and coke.

The two bio-oil types and the VGO have been characterized by different techniques: simulated distillation, elemental analysis, Karl-Fisher analysis, FTIR spectrophotometry, thermogravimetric analysis (TG and DTG), nuclear magnetic resonance (NMR), gas chromatography / mass spectrometry mass (GC/MS).

The characterization of the catalyst has been carried out with the following techniques:  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, X-ray diffraction (XRD), acidity analysis (combining calorimetry and thermogravimetry in the differential adsorption of  $\text{NH}_3$ , temperature programmed desorption (TPD) and FTIR spectrophotometry of adsorbed pyridine).

Given the importance of coke deposition on the FCC unit, special attention was given to the nature, origin and location of coke in the porous structure of the catalyst. For this purpose, the following techniques have been applied: N<sub>2</sub> adsorption-desorption, FTIR spectroscopy, temperature programmed oxidation (TPO), nuclear magnetic resonance (NMR), extraction of soluble fraction and analysis by GC/MS, Raman spectroscopy and X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS).

The cracked results obtained allowed acquiring a good knowledge of the reactivity of the different oxygenate families in the bio-oil, as well as in the raw bio-oil, under FCC conditions, and quantifying synergies in the cracking of the mixture (VGO/Bio-oil). The results were obtained with raw bio-oil under FCC conditions, complementing the knowledge of the bio-oil cracking in the literature, which was more focused on treated bio-oil and/or without water, and under less severe conditions. Various synergies were determined when the mixture was in the feed, which were generally positive. These encouraging results in the yield and composition mean a progress toward the industrial implementation of this initiative. It is remarkable that under the riser reactor conditions, the slightly higher coke deposition is not an important barrier for feeding bio-oil in the FCC unit, and coke deposition in the co-feeding is lower than the corresponding in the VGO cracking.

## RESUMEN

Se han estudiado los rendimientos y la composición de las fracciones de productos del craqueo del bio-oil completo y de la co-alimentación con el gasóleo de vacío, en condiciones de la unidad FCC. Como referencia de los resultados se han utilizado los obtenidos en primer lugar en el craqueo de compuestos modelo, utilizando como tales 2-metoxi-4-metilfenol, n-hexadecano y su mezcla.

La experimentación se ha realizado en un reactor simulador de *riser*, con las condiciones: 400-560 °C; relación catalizador/alimentación (C/O), 1.8-7.3  $\text{g}_{\text{cat}}(\text{g}_{\text{bio-oil en base seca}})^{-1}$ ; tiempo de reacción, 1.5-15 s. El efecto de la acidez y selectividad de forma del catalizador se ha determinado utilizando un catalizador comercial de craqueo (CY), y catalizadores preparados con zeolita HBeta (CB) y HZSM-5 (CZ), así como un catalizador híbrido (CY/CZ). Se han estudiado dos bio-oils obtenidos mediante pirólisis rápida en un reactor de *spouted bed* cónico, a partir de serrín de pino y de álamo negro, para evaluar el efecto de la composición del bio-oil sobre los resultados del craqueo.

El análisis en línea de la corriente de productos del craqueo se ha realizado por cromatografía de gases (*Agilent Technologies 7890 A*, con detector *FID* y detector *PFPD* y *Micro GC, Varian CP-4900*, para cuantificar el  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y el  $\text{CO}_2$ ). Como índices de reacción se ha cuantificado la conversión (global de los oxigenados del bio-oil y de familias de los mismos) y los rendimientos de las fracciones de productos, gas, líquido y sólido (coque), así como los rendimientos de diferentes *lumps* y de sus componentes individuales. Los *lumps* estudiados han sido:  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , gas seco ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ ), LPG ( $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ ), gasolina (compuestos de punto de ebullición en el intervalo de los hidrocarburos  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ ), LCO ( $\text{C}_{13}$ - $\text{C}_{20}$ ), HCO ( $>\text{C}_{20}$ ) y coque.

Los dos tipos de bio-oil y el VGO se han caracterizado con diferentes técnicas: destilación simulada, análisis elemental, análisis *Karl-Fisher*, espectrofotometría *FTIR*, termogravimetría (*TG* y *DTG*), resonancia magnética nuclear (*RMN*), cromatografía de gases/espectrometría de masas (*GC/MS*).

La caracterización de los catalizadores se ha llevado a cabo con las siguientes técnicas: adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X (*XRD*), análisis de la acidez (mediante calorimetría-termogravimetría diferencial de adsorción de NH<sub>3</sub>, desorción a temperatura programada (*TPD*) y espectrofotometría *FTIR* de piridina adsorbida).

Dada la importancia de la deposición de coque en la unidad FCC, se ha prestado una especial atención a la naturaleza, origen y ubicación del coque en la estructura porosa del catalizador. Para ello, se han aplicado las siguientes técnicas: adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, espectroscopia *FTIR*, oxidación a temperatura programada (*TPO*), Resonancia magnética nuclear (*RMN*), extracción de fracción soluble y análisis por *GC/MS*, análisis *Raman* y espectroscopia *XPS*.

Los resultados del craqueo han permitido adquirir un buen conocimiento de la reactividad de las diferentes familias de oxigenados del bio-oil, así como del bio-oil completo, en las condiciones de FCC, así como cuantificar las sinergias en el craqueo conjunto de bio-oil y VGO. Los resultados, al ser obtenidos con la alimentación de bio-oil completo y en condiciones de FCC complementan el conocimiento del craqueo del bio-oil de la bibliografía, obtenidos con bio-oil tratado y/o con eliminación del agua, así como en condiciones de craqueo menos severas. Con la co-alimentación se han determinado sinergias, en general positivas, con resultados de rendimiento de líquido y de composición de este, que son esperanzadores para progresar hacia la implantación industrial de esta iniciativa. Es reseñable, que en las condiciones del reactor *riser* la ligeramente mayor deposición de coque no es un obstáculo importante para la alimentación del bio-oil a la unidad FCC, y que con la co-alimentación de bio-oil es menor la deposición que con la correspondiente al craqueo del VGO.

# **CAPÍTULO IX**

---

## **CONCLUSIONES/CONCLUSIONS**



## 9. CONCLUSIONS

The study carried out in this Thesis allowed drawing the following conclusions based on their relevance, contribution to their knowledge in the field and as a basis for future studies.

### **On the riser simulator technology**

Riser reactor simulator allows working under similar conditions to industry, particularly using a similar reaction time as in a FCC unit. It also allows identifying the catalytic cracking of individual feeds and synergetic effects of VGO/Bio-oil feed, which are not detected at longer times on stream. Consequently, the results are useful to evaluate the real prospects of valorization of raw bio-oil or co-feeding it with VGO into the FCC unit.

### **On the catalytic cracking of 2-methoxy-4-methylphenol and n-hexadecane**

2-methoxy-4-methylphenol is significantly less reactive than n-hexadecane; therefore a greater C/O mass ratio is required (up to 86 % at 550 °C for C/O, 30.7) to achieve high conversion. Attenuation of coke deposition occurs with the increase of the cracking temperature, which is attributable to oligomer cracking coke precursors and the role of water as a product inhibition of oligomerization.

The difference in the oxygenate and the hydrocarbon reactivity has a significant impact in the cracking of the mixture. Thus, the selective cracking of n-hexadecane is promoted, which is more measurable at lower temperature (400 °C) and requires operation below 500 °C to avoid excessive overcracking of the gasoline fraction to dry gas and LPG. Moreover, co-feeding attenuates coke formation, which occurs by different mechanisms through oxygenates and hydrocarbons. The presence of these hydrocarbons affects the polymerization of 2-methoxy-4-methylphenol, and the water presence affects the condensation of hydrocarbon coke precursors. This attenuation in coke formation has a direct effect in the attenuation of the catalyst deactivation.

**On the catalytic cracking of the raw bio-oil from pine sawdust**

Cracking operation conditions affect the product fractions yields, and therefore when temperature and reaction time are increase, CO<sub>2</sub>+CO, dry gas, LPG and water yield increase. This occurs by decarboxylation, decarbonylation, cracking and dehydration reactions of the bio-oil compounds. Consequently, gasoline fraction yield decreases.

Coke yield decreases significantly by increasing temperature, up to a slightly higher value than 5 % at 550 °C. This decrease is due to the cracking of oxygenated coke precursors (mainly phenolic derivatives) at this high temperature and the role of water in the bio-oil, which performs a role of scavenging these precursors, thus minimizing condensation. Although, coke yield is remarkable for a reaction time of 3 s, coke yield increases slowly with reaction time, due to the progress in the condensation of coke precursors.

In the 500-550 °C temperature range, hydrocarbon yield increases to 30 %, with a yield in the C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> fraction of 14 % at 550 °C (decreases above 450 °C), whereas the LPG fraction is mainly made up of olefin compounds, with propylene as major component at 550 °C.

The oxygenate families in the bio-oil have different conversions in the 400-550 °C range, and all of them are enhanced with temperature and, to a lesser degree, with reaction time. At 550 °C even the most refractory oxygenates achieved a remarkable conversion (> 27 % for a reaction time of 3 s). Oxygenate conversion with reaction time follows the order: sugars (levoglucosan) > linear aldehydes (acetaldehyde) > linear ketones (acetol or hydroxyacetone) > furans (furfural) > cyclic ketones (3-methyl-1,2-cyclopentenone) > acids (acetic acid) ≈ branched phenols (phenol) ≈ phenolic groups.

As a result of this higher oxygenate conversion, the degree of bio-oil deoxygenation increases (> 70 % at 550 °C) with temperature, obtaining a liquid product with an oxygen/carbon mass ratio of 0.37, even though there is a decrease in the liquid yield (from 36 % to 25 % at 550 °C). The main hydrocarbons in the gasoline fraction are olefins, and an increase in temperature gives way to an increase in aromatic, i-paraffin and n-paraffin yields.

These results support the possibility of raw bio-oil cracking under the severe conditions in the FCC unit to obtain a high degree of deoxygenation, with acceptable liquid fuel yield.

### **On the effect of C/O mass ratio and bio-oil composition**

Experiments with different C/O mass ratio have given way to a similar qualitative effect as with a change in reaction time. Therefore a small value of C/O mass ratio is required for a remarkable conversion. Even for, a C/O mass ratio of  $1.8 \text{ g}_{\text{cat.}}(\text{g}_{\text{feed.}})^{-1}$  an almost steady coke yield has been obtained, which evidences that the catalyst undergoes deactivation at the initial stretch in the riser reactor, such as in VGO cracking.

The high water content and low phenol content of poplar bio-oil are factors that explain the significant difference in coke yield, which is lower in poplar bio-oil than in pine bio-oil cracking. However, although catalyst deactivation is lower when processing poplar bio-oil, similar product yields have been obtained in the cracking.

On comparing individual conversion of bio-oil components, the higher water content of the poplar bio-oil selectively attenuates the cracking of components undergoing a lower rate of transformation (acetic acid, phenol...), whereas more reactive components (acetaldehyde, levoglucosan...) have a higher conversion, due to the higher remaining catalyst activity.

The compositions of both gasoline fraction with a different C/O mass ratio and bio-oil with different water content confirm the conclusion already established when studying reaction time effect. Therefore, the importance of hydrogen transfer reactions is reaffirmed (inherent to FCC). An increase in C/O mass ratio (decrease in water content in the bio-oil) promotes hydrogen transfer reactions, and therefore a decrease in the gasoline fraction. Moreover, this fraction has a lower olefin and naphthenic concentration, and higher paraffin and aromatic fraction.

The results mentioned above evidence the significance of oxygenate content in the bio-oil, which is lower than the content of water, with this being the key factor in the cracking of bio-oil under FCC conditions.

**On the effect of catalyst properties**

A comparison of the results of product yields and volatile compositions allows clarifying the combined effect of acidity and severity of the shape selectivity of the zeolites used (HY, HBeta, HZSM-5, as active phases of CY, CZ and CB catalysts, respectively), as well as the effect of the different porous structure of the corresponding matrix, with macro- and mesopores the CY catalyst, and with mesopores the other two catalysts prepared in the laboratory.

Concerning the coke yield, the determining factor appears to be the capacity for holding precursors in the microporous structure, so a higher coke yield is obtained with CY catalyst (undergo deactivation for very short reaction times), whose HY zeolite micropores promote polyaromatic structure retention.

The final product yields in the catalytic cracking (dry gas and LPG) are higher for CZ and CB catalysts of higher acidity, but gasoline yields are higher with when using CY catalyst of lower capability for overcracking (lower acidity in fresh catalyst) and lower diffusional limitations for the heavy components of bio-oil (through the matrix structure). Therefore, acidity is the controlling factor in the conversion of less bulky bio-oil components, with acidity order being: CZ > CB > CY. However, higher accessibility of the CY catalyst is better for phenolic group conversion.

The hydrocarbons in the gasoline fraction, mainly aromatics and olefins, differ according to the accessibility of the micropores and mentioned importance of hydrogen transfer reactions enhanced by acidity and hindered by steric effects for bimolecular reactions in the microporous structure of the catalysts. Consequently, aromatic yields are lower in CZ catalyst, in which formation of aromatics is limited, either from phenols, naphthenes or olefins.

The fact that deoxygenation and decrease in the liquid yield occur simultaneously advise the use of CY catalyst, which is less acid (and more deactivated) and enables a high level of deoxygenation while maintaining an acceptable liquid yield. The CZ catalyst is interesting to obtain light olefins and CB catalyst has an intermediate behavior.

### **On the joint feed of bio-oil and VGO**

The yield of the liquid product obtained in the cracking of a mixture (80 % VGO /20 % Bio-oil) is greater than that corresponding to the VGO cracking due to the contribution of the components derived from bio-oil cracking.

The effects of temperature and reaction time on product yields and product composition are similar to those corresponding to the cracking of the individual components in the mixture, even though significant synergies are observed.

Firstly, CO<sub>2</sub> and CO yields are smaller than expected (weighted average of those corresponding to individual feeds), since the presence of VGO hydrocarbons delayed decarboxylation and decarbonylation reactions. This causes an alteration of gaseous products selectivity, with an increase in LPG yield, that is slightly higher than that theoretically expected.

Gasoline yield is higher than in VGO cracking, although slightly lower than the theoretical one due to the higher effective C/O ratio for the bio-oil (promotes cracking-dehydration reactions and thermal decomposition of bio-oil).

Coke yield increases with temperature, which is characteristic of VGO cracking, and opposite to that observed in the bio-oil. However, coke yield is lower than that expected, which is attributable to the effect of water content in the bio-oil, which attenuates condensation reactions of coke precursors and enhances their dragging, producing a stripping simultaneously to the reaction steps.

Under the mentioned effects, above 500 °C, a high liquid yield is obtained (> 50 %) with very low oxygen content (oxygen/carbon mass ratio < 0.1) due to the high level of deoxygenation (> 90 %) and high bio-oil conversion in the mixture (> 80 %). The main hydrocarbons in the gasoline fraction are aromatics and olefins, with a concentration dependent on reaction conditions, according to hydrogen transfer reactions.

Based on the results mentioned, the co-feeding provides encouraging results. However, complexity of the synergy and its impact on hydrogen transfer

reactions and catalyst deactivation require future studies addressing the effect of VGO/Bio-oil ratio in the feed.

### **On the addition of HZSM-5 zeolite catalyst to a commercial catalyst**

Hybrid catalyst (CH), constituted the 80 wt% of a commercial catalyst and the 20 wt% of a HZSM-5 zeolite catalyst, which leads to remarkable differences in conversion, product yields and these compositions. Conversion decreases 3 % at 560 °C, which is attributable to the diffusional limitations of heavy VGO components (LCO and HCO fractions) in the micropores of the HZSM-5 zeolite. Consequently, more deoxygenated gasoline is obtained due to the selective cracking of bio-oil oxygenates. Also the LPG yield is increased, mainly ethylene and butenes yields, by overcracking of gasoline components. However, lower activity of the HZSM-5 zeolite for bimolecular hydrogen transfer reactions, reduces formation of aromatics in the gasoline, and therefore the gasoline fraction with a hybrid catalyst is more olefinic that obtained with the commercial catalyst (CY).

Furthermore, the coke yield is lower using the hybrid catalyst due to the hindrance of the condensation reactions that give way to coke precursors by the addition of HZSM-5 zeolite to the commercial catalyst.

### **On the catalyst deactivation by coke**

The kinetic results have demonstrated that deactivation by coke significantly affects the commercial catalyst (CY) in reaction times as short as 1.5 s, although it subsequently progresses more slowly. Consequently, the porous structure of the catalyst is partially blocked, which generates mesopores in the matrix due to the partial blockage of the macropores.

The synergetic effect of co-feeding on the coke deposition and as a consequence on the deactivation is especially noteworthy. Coke deposition decreases with respect to individual VGO and bio-oil feed, with this been explained by the different mechanism of coke formation for each one of the feeds, and the interaction between the components of the different feeds in these mechanisms. VGO hydrocarbons will attenuate coke formation from the oxygenates in the bio-oil by hydrogen transfer reactions. Moreover water content

in the reaction medium will attenuate condensation of hydrocarbon coke precursors.

The analysis of the deactivated catalysts with different feeds (VGO, bio-oil and their mixture) has been studied through the combination of different spectroscopic techniques: TG-TPO, FTIR, RMN and Raman. The results showed that the nature of coke for different feeds is conditioned by the severity of cracking conditions, with coke composition being more similar to that accounted by the difference in the composition of the feed (VGO and bio-oil).

The VGO deposited coke has a different structure than the bio-oil, i.e., the first coke is more condensed and graphitic, whereas that of the bio-oil, though is very aromatic, is more heterogeneous, oxygenated, partially amorphous and of a larger particle size (thermal and catalytic origin). A higher solubility has been observed when treating the coke deposited from the bio-oil in chloromethane. This coke is less graphitic and may presumably be removed in greater proportion in the stripping stage of the FCC unit. The coke obtained in the cracking of the mixture (VGO/Bio-oil, 80/20 wt %) has a nature that is half way between those corresponding to the two feeds.

## CONCLUSIONES

Como resultado de esta Tesis se han extraído las siguientes conclusiones, bien por su relevancia, bien por su contribución en el progreso de la temática abordada, o por su utilidad para trabajos futuros.

### **Sobre la utilización de la tecnología del reactor simulador del riser**

El reactor simulador del *riser*, merced a su capacidad para operar en condiciones similares a las industriales, en particular con el tiempo de reacción similar al del reactor del FCC, permite identificar el craqueo de las alimentaciones individuales y los efectos sinérgicos de la co-alimentación VGO/Bio-oil, que transcurren muy rápidamente y son inapreciables a mayores tiempo de reacción. En consecuencia, los resultados obtenidos son de utilidad para evaluar las perspectivas reales de valorización del bio-oil completo o co-alimentado con el VGO a la unidad FCC.

### **Sobre el craqueo del 2-metoxi-4-metilfenol y el n-hexadecano**

El 2-metoxi-4-metilfenol es notablemente menos reactivo que el hexadecano, por lo tanto para lograr una elevada conversión se necesita una mayor relación C/O (hasta del 86 % a 550 °C para C/O, 30.7). Con el aumento de la temperatura de craqueo, tiene lugar la atenuación de la deposición de coque, atribuible al craqueo de los oligómeros precursores del coque y al papel del agua producto para inhibir la oligomerización.

La diferente reactividad del oxigenado y del hidrocarburo tiene una notable incidencia en el craqueo de la mezcla, al favorecerse selectivamente el craqueo del hexadecano, lo que resulta más apreciable a menor temperatura (400 °C) y exige operar por debajo de 500 °C, para evitar el excesivo sobrecraqueo de la fracción gasolina a gas seco y LPG. Además, la co-alimentación atenúa la formación de coque, que transcurre por diferentes mecanismos a través de oxigenados e hidrocarburos. La presencia de estos hidrocarburos afecta a la polimerización del 2-metoxi-4-metilfenol, y la presencia de agua a la condensación de los precursores de coque hidrocarbonados. Esta atenuación de la

deposición de coque tiene un efecto relevante de atenuación de la desactivación del catalizador.

### **Sobre el craqueo de bio-oil de serrín de pino**

Las condiciones de operación del craqueo afectan a los rendimientos de las fracciones de productos, de forma que el aumento de la temperatura y del tiempo de reacción aumenta el rendimiento de  $\text{CO}_2+\text{CO}$ , gas seco y LPG, así como el de  $\text{H}_2\text{O}$ , al favorecer las reacciones de descarboxilación, descarbonilación, craqueo y deshidratación de los oxigenados del bio-oil, respectivamente. En consecuencia, disminuye el rendimiento de la fracción gasolina de la corriente de productos.

El rendimiento de coque disminuye notablemente al aumentar la temperatura, hasta un valor ligeramente superior al 5 % a 550 °C. Esta disminución se explica por el craqueo de los oxigenados precursores del coque (principalmente derivados fenólicos) a esta elevada temperatura y por el papel del  $\text{H}_2\text{O}$  en el bio-oil, que realiza un papel de barrido de estos precursores, minimizando su condensación. Aunque, el rendimiento de coque es ya notable para un tiempo de reacción de 3 s, este rendimiento aumenta lentamente con el tiempo de reacción, debido al progreso en la condensación de los precursores del coque.

En el intervalo 500-550 °C, el rendimiento de hidrocarburos aumenta hasta el 30 %, con un rendimiento de la fracción  $\text{C}_5\text{-C}_{20}$  (que disminuye por encima de 450 °C) del 14 % a 550 °C. En la fracción LPG, los principales componentes son olefinas, con el propileno como componente mayoritario a 550 °C.

Las familias de oxigenados del bio-oil tienen diferente conversión en el intervalo 400-550 °C, para todas favorecida con la temperatura y en menor medida con el tiempo de reacción. A 550 °C incluso los oxigenados más refractarios alcanzan una notable conversión (> 27 % para un tiempo de reacción de 3 s). La conversión de los oxigenados aumenta con el tiempo de reacción y sigue el orden: azúcares (levoglucosano) > aldehídos lineales (acetaldehído) > cetonas lineales (acetol o hidroxiacetona) > furanos (furfural) ≈ cetonas cíclicas

(3-metil-1,2-ciclopentenona) > ácidos (acético)  $\approx$  fenoles ramificados (fenol)  $\approx$  grupos fenólicos.

Como consecuencia de la conversión de los oxigenados, al aumentar la temperatura aumenta el grado de desoxigenación del bio-oil (> 70 % a 550 °C), obteniéndose un producto líquido con una relación Ox./C de 0.37, aunque con una disminución del rendimiento de líquido (desde el 36 % a 400 °C hasta el 25 % a 550 °C). Los hidrocarburos mayoritarios en la gasolina son las olefinas, y el aumento de la temperatura aumenta el rendimiento de aromáticos, i-parafinas y n-parafinas, con una composición de cada familia que evoluciona con el aumento de la temperatura y en menor medida con el del tiempo de reacción, hacia un peso molecular medio menor.

Estos resultados ratifican la posibilidad de realizar el craqueo del bio-oil completo en las condiciones severas de la unidad FCC, para obtener un alto grado de desoxigenación, con un aceptable rendimiento de combustible líquido.

### **Sobre el efecto de la relación C/O y de la composición del bio-oil**

El efecto de la relación C/O es cualitativamente similar al tiempo de reacción. Por lo tanto, para obtener valores notables de la conversión se requiere un pequeño valor de la relación C/O. Incluso, para una relación C/O de 1.8  $\text{g}_{\text{cat.}} / \text{g}_{\text{alim.}}^{-1}$  se obtiene un rendimiento de coque casi definitivo, lo que indica que el catalizador se desactivaría en la región de entrada en el reactor *riser*, tal como sucede en el craqueo de VGO en la operación industrial.

El mayor contenido de agua y menor contenido de fenoles del bio-oil de álamo son factores que explican la notable diferencia del rendimiento de coque, que es menor en el craqueo del bio-oil de álamo que en el de pino. Sin embargo, a pesar de la menor desactivación del catalizador en el bio-oil de álamo se han obtenido similares rendimientos de productos en el craqueo de ambos tipos de bio-oil.

Al comparar la conversión individual de los componentes oxigenados del bio-oil, se observa que el mayor contenido de agua del bio-oil de álamo atenúa selectivamente el craqueo de los componentes de menor velocidad de transformación (ácido acético, fenol...), mientras que los oxigenados más

reactivos (acetaldehído, levoglucosano...), tienen una mayor conversión, debido a la mayor actividad remanente del catalizador.

La composición de la fracción gasolina correspondiente a diferente relación C/O y para bio-oil con diferente contenido de agua, ratifica la conclusión ya establecida al estudiar el efecto del tiempo de reacción, respecto a la importancia de las reacciones de transferencia de hidrógeno (factor característico del FCC). El aumento de la relación C/O y la disminución del contenido de agua del bio-oil, favorecen las reacciones de transferencia de hidrógeno, con la consiguiente disminución del rendimiento de la fracción gasolina. Además, ésta tiene menor concentración de olefinas y naftenos, y mayor de parafinas y aromáticos.

Los resultados anteriores ponen de manifiesto la importancia de la composición de oxigenados del bio-oil, pero aún es mayor la del contenido de H<sub>2</sub>O, que se presenta como clave en el craqueo del bio-oil en condiciones de FCC.

### **Sobre el efecto de las propiedades del catalizador**

La comparación de los resultados de los rendimientos de productos y de las composiciones de los volátiles ha permitido determinar el efecto combinado de la acidez y de la severidad de la selectividad de forma de las zeolitas utilizadas (HY, H-beta y H-ZSM-5, como fases activas de los catalizadores CY, CB y CZ, respectivamente), así como el efecto de la diferente estructura porosa de las correspondientes matrices, con macro y mesoporos la del catalizador CY y con mesoporos la de los otros dos catalizadores, preparados en el laboratorio.

El factor determinante del rendimiento de coque parece ser la capacidad de retención de los precursores en la estructura microporosa, lo que justifica el mayor rendimiento con el catalizador CY, en el que los microporos de la zeolita HY disponen de cavidades que facilitan la retención de estructuras poli aromáticas. Cabe esperar por tanto que este catalizador esté más desactivado desde tiempos de reacción muy pequeños.

Mientras los rendimientos de los productos finales de craqueo (gas seco y LPG) son mayores para los catalizadores CZ y CB, de mayor acidez, el

rendimiento de gasolina es mayor para el CY, con menor capacidad de sobrecraqueo, por tener menor acidez (medida en estado fresco) y menores limitaciones difusionales para los componentes más pesados del bio-oil (por la estructura de la matriz). Así, la acidez es el factor controlante de la conversión de los componentes del bio-oil poco voluminosos, que sigue el orden: CZ > CB > CY. Sin embargo, para la conversión de los fenoles prima la mayor accesibilidad del catalizador CY.

La composición de los hidrocarburos en la gasolina, mayoritariamente aromáticos y olefinas, es diferente según la accesibilidad de los microporos y por la importancia de las reacciones de transferencia de hidrógeno, favorecidas por la acidez y desfavorecidas por la limitación estérica para las reacciones bimoleculares en la estructura de microporos de los catalizadores. En consecuencia, el contenido de aromáticos es menor con el catalizador CZ, en el que está limitada la formación de aromáticos, tanto desde los fenoles como desde los naftenos y olefinas.

El hecho de que desoxigenación y disminución del rendimiento de producto líquido vayan parejos, aconseja para la obtención de combustible líquido la utilización del catalizador CY, menos ácido (y más desactivado) que permite conseguir un elevado nivel de desoxigenación, manteniendo un rendimiento de líquido aceptable. El catalizador CZ es interesante para obtener olefinas ligeras y el CB tiene un comportamiento intermedio entre los anteriores.

### **Sobre la coalimentación de bio-oil con VGO**

El rendimiento de producto líquido carbonado es mayor en el craqueo de una mezcla (80 % VGO/20 % bio-oil) que el correspondiente al craqueo del VGO, como consecuencia de la contribución de los derivados del craqueo del bio-oil.

El efecto de la temperatura y del tiempo de reacción sobre los rendimientos de las fracciones de productos y sobre la composición de estas fracciones es cualitativamente similar al correspondiente al craqueo de los componentes individuales de la mezcla, si bien se observan notables sinergias. En primer lugar, el rendimiento de CO<sub>2</sub> y CO es menor del esperado (media

ponderada de los correspondientes a las alimentaciones individuales) ya que la presencia de los hidrocarburos del VGO retrasa las reacciones de descarboxilación y descarbonilación. Esto causa una alteración de la selectividad de productos gaseosos, con un aumento del rendimiento de LPG, que es ligeramente mayor que el teórico.

El rendimiento de gasolina es mayor que en el craqueo del VGO, aunque es ligeramente menor que el teórico, lo que es atribuido a la mayor relación C/O efectiva para el bio-oil (promueve reacciones de craqueo-deshidratación y descomposición térmica del bio-oil).

El rendimiento de coque aumenta con la temperatura, lo que es característico del craqueo del VGO, y contrario al efecto observado en el bio-oil. Ahora bien, el rendimiento de coque es menor al esperado, lo que debe atribuirse principalmente al efecto de contenido de H<sub>2</sub>O del bio-oil, que atenúa las reacciones de condensación de los precursores de coque y potencia su “arrastre”, realizando una tarea de *stripping* simultánea a las etapas de reacción.

Como fruto de estos efectos comentados, por encima de 500 °C se obtiene un elevado rendimiento de líquido (> 50 %), con muy bajo contenido de oxígeno (Ox./C < 0.1), gracias al alto grado de desoxigenación (> 90 %) y a la elevada conversión del bio-oil en la mezcla (> 80 %). Los hidrocarburos mayoritarios en la gasolina son aromáticos y olefinas, con una concentración dependiente de las condiciones de reacción, en virtud de las reacciones de transferencia de hidrógeno.

Atendiendo a los resultados comentados, la co-alimentación ofrece unos resultados esperanzadores, aunque la complejidad de la sinergia y su efecto en las reacciones de transferencia de hidrógeno y desactivación del catalizador, aconsejan estudiar en trabajos futuros el efecto de la relación VGO/Bio-oil en la alimentación.

### **Sobre la adición de catalizador de zeolita HZSM-5 al catalizador comercial**

La utilización en el craqueo de una mezcla VGO (80 %)/ Bio-oil (20 %) de un catalizador híbrido, constituido por el 80 % en masa del comercial y el 20 % de un catalizador de zeolita HZSM-5, da lugar a notables diferencias en la

conversión, rendimientos de productos y composición de estos. Así la conversión disminuye el 3 % a 560 °C, lo que es atribuible a las limitaciones difusionales de los componentes pesados del VGO (fracciones HCO y LCO) en los microporos de la zeolita HZSM-5. En consecuencia, se obtiene una gasolina más desoxigenada, al favorecerse selectivamente el craqueo de los oxigenados del bio-oil. También se favorece el sobrecraqueo de los componentes de la gasolina, aumentando el rendimiento de LPG, con mayor rendimiento de etileno y butenos.

En cambio, la menor actividad de la zeolita HZSM-5 para las reacciones bimoleculares de transferencia de hidrógeno, reduce la formación de aromáticos en la gasolina, que es notablemente más olefínica que con el catalizador comercial.

Además, con el catalizador híbrido es menor el rendimiento de coque, al limitarse en la zeolita HZSM-5 las reacciones de condensación de los precursores de coque.

### **Sobre la desactivación del catalizador por coque**

Los resultados cinéticos ponen de manifiesto que el catalizador comercial está afectado notablemente por la desactivación por coque ya para un tiempo de reacción de 1.5 s, y que posteriormente progresa esta deposición más lentamente. Como consecuencia, la estructura porosa de la partícula de catalizador es parcialmente bloqueada, generándose mesoporos en la matriz por bloqueo parcial de los macroporos.

Es destacable el efecto sinérgico de la co-alimentación en la deposición de coque y como consecuencia en la desactivación, disminuyendo ambas respecto a la operación con alimentación bien de VGO o de bio-oil, lo que se explica por el diferente mecanismo de formación de coque a partir de cada una de las alimentaciones y la influencia en estos mecanismos de los componentes de la otra alimentación. Así, los hidrocarburos del VGO atenuarán la formación de coque desde los oxigenados del bio-oil, merced a la transferencia de hidrógeno, y por otro lado, la condensación de los hidrocarburos precursores del coque se atenuará por el agua en el medio de reacción.

Los catalizadores desactivados en el craqueo de VGO, bio-oil y su mezcla, se han analizado mediante la combinación de diferentes técnicas espectroscópicas (*TG-TPO*, *FTIR*, *RMN* y *Raman*). Los resultados han puesto de manifiesto que la naturaleza del coque para las diferentes alimentaciones está condicionada por la severidad de las condiciones de craqueo, siendo la composición del coque más parecida de lo que podría esperarse atendiendo a la diferencia en la composición del VGO y bio-oil.

El coque depositado en el craqueo del VGO tiene una diferente estructura que el correspondiente al bio-oil, siendo el primero más condensado y grafitico, mientras el del bio-oil aunque también es muy aromático, es más heterogéneo, oxigenado, parcialmente amorfo y de mayor tamaño de partícula (origen térmico y catalítico). Además, en el tratamiento del coque se ha observado la mayor solubilidad en clorometano del coque depositado en el craqueo de bio-oil, que por su carácter menos grafitico podría presumiblemente ser eliminado más eficazmente en la etapa de *stripping* de la unidad FCC. El coque obtenido en el craqueo de la mezcla tiene un carácter mixto al de las dos alimentaciones individuales.



# **CAPÍTULO X**

---

## **NOMENCLATURA**



## 10. NOMENCLATURA

$a_o$	Tamaño de la unidad de celda, Å
C/O	Relación catalizador alimentación, $g_{cat} g_{alim}^{-1}$
$D_C, D_i, D_o, D_T$	Diámetro superior, de la base, de entrada del $N_2$ y del tubo, mm
$d_p$	Diámetro de poro medio, Å
GD	Grado de desoxigenación, %
$H_C$	Altura del cono, mm
H/C	Relación hidrógeno/carbono en el producto líquido, $mg_H mg_C^{-1}$
$L_H, L_T$	Longitud y altura del tubo interno, mm
Ox./C	Relación oxígeno carbono en el producto líquido, $mg_O mg_C^{-1}$
$R_i, R_i'$	Rendimiento de la fracción $i$ , referido a la alimentación y a los hidrocarbonados del bio-oil, %
$R_L$	Rendimiento de producto líquido, %
$S_{BET}$	Superficie específica BET, $m^2 g^{-1}$
S/C	Relación vapor de agua/carbono, $mol_{H_2O} mol_C^{-1}$
T	Temperatura, °C
t	Tiempo, s
$V_{mp}, V_p$	Volumen de microporos y volumen de poros, $cm^3 g^{-1}$
WHSV	Velocidad espacial, $g h^{-1} g_{cat}^{-1}$
$X_i, X_{Oxig.}$	Conversión del componente $i$ y conversión de los oxigenados, %
$\gamma$	Ángulo del cono, °

*Acrónimos*

BTE	<i>Biomass to Ethylene</i> (Biomasa a etileno)
BTG	<i>Biomass to Gasoline</i> (Biomasa a gasolina)
BTL	<i>Biomass to Liquid</i> (Biomasa a líquido)
BTO	<i>Biomass to Olefins</i> (Biomasa a olefinas)
BTX	Benceno, Tolueno y Xileno
BTXE	Benceno, Tolueno, Xileno y Etilbenceno
CB	Catalizador sintetizado de zeolita Hbeta
CH	Catalizador híbrido
CP-MAS	<i>Cross Polarization Magic Angle Spinnig</i>
CSBR	<i>Conical Spouted Bed Reactor</i>
CTL	<i>Carbon to Liquid</i>
CY	Catalizador comercial equilibrado de zeolita HY
CZ	Catalizador sintetizado de zeolita HZSM-5
DME	Dimetiléter
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i> (Derivada termogravimétrica)
DTO	<i>Dimethylether to Olefins</i> (Dimetiléter a olefinas)
FCC	<i>Fluidized Catalytic Cracking</i>
FID	<i>Flame Induction Detector</i>
FT	Fischer Tropsch
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
GC-MS	<i>Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>

---

GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i>
GSD	<i>Gas Station Detector</i>
GTL	<i>Gas to Liquid</i> (Gas a líquido)
HCO	Aceite de ciclo pesado
HDO	Hidrodeshoxigenación
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
LCO	Aceite de ciclo ligero
LPG	Gases licuados del petróleo
MAT	<i>Micro Activity Test</i>
MTG	<i>Methanol to Gasoline</i> (Metanol a gasolina)
MTH	<i>Methanol to Hydrocarbon</i> (Metanol a hidrocarburo)
MTO	<i>Methanol to Olefins</i> (Metanol a olefinas)
MTP	<i>Methanol to Propylene</i> (Metanol a propileno)
MX	Mezcla gasóleo de vacío (80% en masa) y bio-oil (20 % en masa)
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i>
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cells</i>
PFPD	<i>Pulsed Flame Photometric Detector</i>
RMN	Resonancia magnética nuclear
RON	Índice de octano <i>Research</i>
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
SRE	<i>Steam Reforming of Ethanol</i>
TCD	Detector de conductividad térmica

TG	<i>Thermogravimetry</i>
TPD	Desorción a temperatura programada
TPO	Oxidación a temperatura programada
UPV/EHU	Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea
VGO	Gasóleo de vacío
WGS	<i>Water Gas Shift</i>
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X

# **CAPÍTULO XI**

---

## **BIBLIOGRAFÍA**



## 11. BIBLIOGRAFÍA

- Abajo, I., *Craqueo Catalítico de Alimentaciones Industriales en un Reactor de Laboratorio: Estudios Cinéticos y Aplicación a la Operación de Unidades FCC*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, **1998**.
- Adeyuyi, Y., Kloke, D., Buchanan, J., *Appl. Catal. A*, **131**, 121 (**1995**).
- Adjaye, J., Bakhshi, N., *Biomass Bioenergy*, **7**, 1 (**1994**).
- Adjaye, J., Bakhshi, N., *Fuel Process. Technol.*, **45**, 161 (**1995a**).
- Adjaye, J., Bakhshi, N., *Fuel Process. Technol.*, **45**, 185 (**1995b**).
- Agblevor, F., Mante, O., McClung, R., Oyama, S., *Biomass Bioenergy*, **45**, 130 (**2012**).
- Aguado, R., *Combustión y Pirólisis de Residuos de Madera en Spouted Bed Cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, **1999**.
- Aguado, R., Olazar, M., San Jose, M., Aguirre, G., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1925 (**2000**).
- Aguayo, A.T., Castaño, P., Mier, D., Gayubo, A., Olazar, M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 9980 (**2011**).
- Aguayo, A.T., Ereña, J., Mier, D., Arandes, J., Olazar, M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 5522 (**2007**).
- Aguayo, A.T., Gayubo, A., Atutxa, A., Olazar, M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4216 (**2002**).
- Aguayo, A.T., Gayubo, A., Ereña, J., Atutxa, A., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3914 (**2003**).
- Aho, A., Kumar, N., Eränen, K., Salmi, T., Hupa, M., Murzin, D., *Fuel*, **87**, 2493 (**2008**).
- Aho, A., Salmi, T., Murzin, D., en *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, The Netherlands, Elsevier, **2013**, Chapter 5, p. 137.
- Aitani, A., Yoshikawa, T., Ino, T., *Catal. Today*, **60**, 111 (**2000**).
- Al-Bogami, S., de Lasa, H., *Fuel*, **108**, 490 (**2013**).
- Al-Bogami, S., Moreira, J., de Lasa, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 17760 (**2013**).
- Al-Dughaiter, A., de Lasa, H., *Fuel*, **138**, 52 (**2014**).
- Al-Ghamdi, S., de Lasa, H., *Fuel*, **128**, 120 (**2014**).

- Al-Ghamdi, S., Hossain, M., de Lasa, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 5235 (2013).
- Ali, S., Ogunronbi, K., Al-Khattaf, S., *Chem. Eng. Res. Des.*, **91**, 2601 (2013).
- Al-Khattaf, S., *Energy Fuels*, **21**, 646 (2007).
- Al-Khattaf, S., de Lasa, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 5398 (2001).
- Al-Khattaf, S., de Lasa, H., *Appl. Catal. A*, **226**, 139 (2002).
- Al-Khattaf, S., Iliyas, A., Al-Amer, A., Inui, T., *J. Mol. Catal. A*, **225**, 117 (2005).
- Al-Sabawi, M., Chen, J., *Energy Fuels*, **26**, 5373 (2012).
- Al-Sabawi, M., de Lasa, H., *Fuel*, **96**, 511 (2012).
- Al-Sabawi, M., Atias, J., de Lasa, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1583 (2006).
- Al-Sabawi, M., Atias, J., de Lasa, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7631 (2008).
- Alsbou, E., Helleur, J., *Energy Fuels*, **28**, 3224 (2014).
- Amen-Chen, C., Pakdel, H., Roy, C., *Bioresour. Technol.*, **79**, 277 (2001).
- Amutio, M., *Estrategias para la Pirólisis Rápida de Biomasa en Reactor de Spouted Bed Cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2012.
- Amutio, M., López, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., *Energy Fuels*, **25**, 3950 (2011).
- Amutio, M., Lopez, G., Artetxe, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J., *Resour. Conserv. Recycl.*, **59**, 23 (2012).
- Amutio, M., Lopez, G., Alvarez, J., Moreira, R., Duarte, G., Nunes, J., Olazar, M., Bilbao, J., *Bioresour. Technol.*, **129**, 512 (2013a).
- Amutio, M., Lopez, G., Alvarez, J., Moreira, R., Duarte, G., Nunes, J., Olazar, M., Bilbao, J., *Chem. Eng. Res. Des.*, **91**, 2682 (2013b).
- Anderson, P., Sharkey, J., Walsh, R., *J. Institute Petrol.*, **58**, 83 (1972).
- Aponte, Y., Djaouadi, D., de Lasa, H., *Fuel*, **128**, 71 (2014).
- Arandes, J.M., Abajo, I., López-Valerio, D., Fernández, I., Azkoiti, M., Olazar, M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4523 (1997).
- Arandes, J.M., Abajo, I., Fernández, I., Azkoiti, M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1917 (2000).
- Arandes, J.M., Ereña, J., Azkoiti, M., Bilbao, J., de Lasa, H., *Trends Chem. Eng.*, **7**, 15 (2001).

- Arandes, J.M., Ereña, J., Olazar, M., Bilbao, J., de la Puente, G., *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, *1*, A8 (2002).
- Arandes, J.M., Ereña, J., Bilbao, J., López-Valerio, D., de la Puente, G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, *42*, 3952 (2003a).
- Arandes, J.M., Ereña, J., Bilbao, J., López-Valerio, D., de la Puente, G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, *42*, 3700 (2003b).
- Arandes, J.M., Abajo, I., Bilbao, J., Azkoiti, M., de Lasa, H., *Chem. Eng. Commun.*, *190*, 254 (2003c).
- Arandes, J.M., Ereña, J., Azkoiti, M., Olazar, M., Bilbao, J., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, *70*, 747 (2003d).
- Arandes, J.M., Ereña, J., Olazar, M., Bilbao, J., de la Puente, G., *Energy Fuels*, *18*, 218 (2004).
- Arandes, J.M., Torre, I., Castaño, P., Olazar, M., Bilbao, J., *Energy Fuels*, *21*, 561 (2007).
- Arandes, J.M., Torre, I., Azkoiti, M., Ereña, J., Bilbao, J., *Energy Fuels*, *22*, 2149 (2008a).
- Arandes, J.M., Torre, I., Azkoiti, M., Castaño, P., Bilbao, J., de Lasa, H., *Catal. Today*, *133-135*, 413 (2008b).
- Arandes, J.M., Torre, I., Azkoiti, M., Ereña, J., Olazar, M., Bilbao, J., *Energy Fuels*, *23*, 4215 (2009).
- Arena, U., *Waste Manage.*, *32*, 625 (2012).
- Argauer, R., Landolt, G., *US patent 3702886*, 1972.
- Atias, J., Tonetto, G., de Lasa, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, *42*, 4162 (2003).
- Atias, J., de Lasa, H., *Chem. Eng. Sci.*, *59*, 5663 (2004).
- Atutxa, A., Aguado, R., Gayubo, A., Olazar, M., Bilbao, J., *Energy Fuels*, *19*, 765 (2005).
- Avidan, A., *Oil Gas J.*, *90*, 59 (1992).
- Ávila, A., Bidabehere, C., Sedran, U., *Chem. Eng. J.*, *132*, 67 (2007).
- Bai, X., Kim, K., Brown, R., Dalluge, E., Hutchinson, C., Lee, Y., Dalluge, D., *Fuel*, *128*, 170 (2014).
- Balat, M., *Biomass Bioenergy*, *29*, 32 (2005).
- Balat, M., *Int. J. Hydrogen Energy*, *33*, 4013 (2008).

- Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., Balat, H., *Energy Convers. Manage.*, 50, 3147 (2009).
- Banerjee, S., Mudliar, S., Sen, R., Giri, B., Satpute, D., Chakrabarti, T., Pandey, R.A., *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 4, 77 (2010).
- Basagiannis, A., Verykios, X., *Appl. Catal., A*, 308, 182 (2006).
- Basagiannis, A., Verykios, X., *Catal. Today*, 127, 256 (2007).
- Bauer, F., Karge, H., en *Characterization of Coke on Zeolites*, Berlin, Springer-Verlag, 2007, p. 249.
- Bayarbach, R., Meier, D., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85, 98 (2009).
- Bayram, B., Soykal, I., von Deak, D., Miller, J., Ozkan, U., *J. Catal.*, 284, 77 (2011).
- Bedia, J., Barrionuevo, R., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., *Appl. Catal. B*, 103, 302 (2011).
- Ben, H., Ragauskas, A., *Chem. Sus. Chem.*, 5, 1687 (2012).
- Bennett, N., Helle, S., Duff, S., *Bioresour. Technol.*, 100, 6059 (2009).
- Bertero, M., de la Puente, G., Sedran, U., *Energy Fuels*, 25, 1267 (2011).
- Bertero, M., Sedran, U., *Catal. Today*, 212, 10 (2013a).
- Bertero, M., de la Puente, G., Sedrán, U., *Renew. Energ.*, 60, 349 (2013b).
- Bertero, M., Sedran, U., *Bioresour. Technol.*, 135, 644 (2013c).
- Bilgin, A., Durgun, O., Sahin, Z., *Energy Sources*, 24, 431 (2002).
- Bimbela, F., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 112 (2007).
- Bimbela, F., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85, 204 (2009).
- Biryukova, E., Goryainova, T., Kulumbegov, R., Kolesnichenko, N., Khadzhiev, S., *Pet. Chem.*, 51, 49 (2011).
- Bona, S., Guillén, P., Alcalde, J., García, L., Bilbao, R., *Chem. Eng. J.*, 137, 587 (2008).
- Borges, P., Ramos Pinto, R., Lemos, M., Lemos, F., Védrine, J., Derouane, E., Ramoa Ribeiro, F., *Appl. Catal., A*, 324, 20 (2007).
- Bridwater, A., *Biomass Bioenergy*, 38, 68 (2012).
- Bu, Q., Lei, H., Zacher, A., Wang, L., Ren, S., Liang, J., Wei, Y., Liu, Y., Tang, J., Zhang, Q., Ruan, R., *Bioresour. Technol.*, 124, 470 (2012).

- Buchanan, J., *Catal. Today*, *55*, 207 (2000).
- Buchanan, J., Olson, D., Schramm, S., *Appl. Catal.*, *220*, 223 (2001).
- Bulushev, D., Ross, J., *Catal. Today*, *171*, 1 (2011).
- Busch, O., Brijoux, W., Thomson, S., Schuth, F., *J. Catal.*, *222*, 174 (2004).
- Butler, E., Devlin, G., Meier, D., McDonnell, K., *Renew. Sust. Energy Rev.*, *15*, 4171 (2011).
- Cai, J., Liu, R., *Energy Fuels*, *21*, 3695 (2007).
- Calonaci, M., Grana, R., Hemings, E., Bozzano, G., Dente, M., Ranzi, E., *Energy Fuels*, *24*, 5727 (2010).
- Carpenter, D., Westover, T., Czernick, S., Jablonski, W., *Green Chem.*, *16*, 384 (2014).
- Carrera Cerritos, R., Ramírez, R., Alvarado, A., Rosales, J., García, T., Esquivel, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, *50*, 2576 (2011).
- Casanovas, A., Roig, M., de Leitenburg, C., Trovarelli, A., Llorca, J., *Int. J. Hydrogen Energy*, *35*, 7690 (2010).
- Castaño, P., Elordi, G., Olazar, M., Aguayo, A., Pawelec, B., Bilbao, J., *Appl. Catal. B*, *104*, 91 (2011).
- Cerqueira, H., Sievers, C., Joly, G., Magnoux, P., Lercher, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, *44*, 2069 (2005).
- Cerqueira, H., Caeiro, G., Costa, L., Ribeiro, F., *J. Mol. Catal. A*, *292*, 1 (2008).
- Chakar, F., Ragauskas, A., *Ind. Crops Prod.*, *20*, 131 (2004).
- Chang, C., Silvestri, A., *J. Catal.*, *47*, 249, (1977).
- Chen, C., Bridger, R., *J. Catal.*, *161*, 687 (1996).
- Chen, D., Zhou, J., Zhang, Q., *Renew. Sust. Energy Rev.*, *40*, 69 (2014).
- Chen, G., Li, S., Jiao, F., Yuan, Q., *Catal. Today*, *125*, 111 (2007).
- Chen, T., Wu, C., Liu, R., *Bioresour. Technol.*, *102*, 9236 (2011).
- Chiaramonti, D., en *Improvement of Crop Plants for Industrial End Uses*, Dordrecht, The Netherlands, Springer, 2007, p. 209.
- Chiaramonti, D., Bonini, M., Fratini, E., Tondi, G., Gartner, K., Bridgwater, A., Grimm, H.P., Soldaini, I., Webster, A., Baglioni, P., *Biomass Bioenergy*, *25*, 85 (2003a).

- Chiaromonti, D., Bonini, M., Fratini, E., Tondi, G., Gartner, K., Bridgwater, A., Grimm, H.P., Soldaini, I., Webster, A., Baglioni, P., *Biomass Bioenergy*, 25, 101 (2003b).
- Consonni, S., Viganó, F., *Waste Manage.*, 32, 653 (2012).
- Corma, A., Martínez, A., *Zeolites Ord. Mesop. Mater., Progress Prospects*, 157, 337 (2005).
- Corma, A., Huber, G., Sauvanaud, L., O'Connor, P., *J. Catal.*, 247, 307 (2007a).
- Corma, A., Iborra, S., Velty, A., *Chem. Rev.*, 107, 2411 (2007b).
- Corma, A., Huber, G., Sauvanaud, L., O'Connor, P., *J. Catal.*, 257, 163 (2008).
- Corma, A., Sauvanaud, L., *Catal. Today*, 218-219, 107 (2013).
- Czernik, S., Johnson, D., Black, S., *Biomass Bioenergy*, 7, 187 (1994).
- Czernik, S., French, R., Feik, C., Chornet, E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4209 (2002).
- Czernik, S., Bridgwater, A., *Energy Fuels*, 18, 590 (2004).
- Czernik, S., Evans, R., French, R., *Catal. Today*, 129, 265 (2007).
- Dalai, A., Sasaoka, E., Hikita, H., Ferdous, D., *Energy Fuels*, 17, 1456 (2003).
- Damartzis, T., Zabaniotou, A., *Renew. Sust. Energy Rev.*, 15, 366 (2011).
- de la Puente, G., Arandes, J., Sedran, U., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 4530 (1997).
- de la Puente, G., Klocker, C., Sedran, U., *Appl. Catal. B*, 36, 279 (2002).
- de la Puente, G., Sedran, U., *Energy Fuels*, 18, 460 (2004).
- de la Puente, G., Ávila, A., Chiovetta, G., Martignoni, W., Cerqueira, H., Sedran, U., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3879 (2005).
- de la Puente, G., Devard, A., Sedran, U., *Energy Fuels*, 21, 3090 (2007).
- de Lasa, H., *US Patent 5,102,628*, 1992.
- de Lasa, H., Hernandez Enriquez, R., Tonetto, G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1291 (2006).
- de Lasa, H., Salaices, E., Mazunder, J., Lucky, R., *Chem. Rev.*, 111, 5404 (2011).
- de Lucas, A., Canizares, P., Durán, A., Carrero, A., *Appl. Catal. A*, 154, 221 (1997).
- de Miguel Mercader, F., Groeneveld, M., Kersten, S., Way, N., Schaverien, C., Hogendoorn, J., *Appl. Catal., B*, 96, 57 (2010a).

- de Miguel Mercader, F., Groeneveld, M., Kersten, S., Venderbosch, R., Hogendoorn, J., *Fuel*, 89, 2829 **(2010b)**.
- Degnan, T., Chitnis, G., Schipper, P., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 35-36, 245 **(2000)**.
- del Rio, D., Bastos, R., Sedran, U., *Catal. Today*, 213, 206 **(2013)**.
- den Hollander, M., Wissink, M., Makkee, M., Moulijn, J., *Appl. Catal. A*, 223, 103 **(2002a)**.
- den Hollander, M., Wissink, M., Makkee, M., Moulijn, J., *Appl. Catal. A*, 223, 85 **(2002b)**.
- DeSisto, J., Hill, N., Beis, S., Mukkamala, S., Joseph, J., Baker, C., Hong, T., Stemmler, E., Wheeler, M.C., Frederick, B.G., van Heiningen, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 24, 2642 **(2010)**.
- Devard, A., de la Puente, G., Sedran, U., *Fuel Process. Technol.*, 90, 51 **(2009)**.
- Devard, A., de la Puente, G., Passamonti, F., Sedran, U., *Appl. Catal. A*, 353, 223 **(2009a)**.
- Devard, A., de la Puente, G., Sedran, U., *Fuel Process. Technol.*, 90, 51 **(2009b)**.
- Devard, A., Pujro, R., de la Puente, G., Sedran, U., *Energy Fuels*, 26, 5015 **(2012)**.
- Devi, L., Ptasinski, K., Janssen, F., *Biomass Bioenergy*, 24, 125 **(2003)**.
- Devi, L., Ptasinski, K., Janssen, F., van Paasen, S., Bergman, P., Kiel, J., *Renew. Energy*, 30, 565 **(2005)**.
- Diebold, J., Czernik, S., *Energy Fuels*, 11, 1081 **(1997)**.
- Dincer, I., Zamfirescu, C., *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 16266 **(2012)**.
- Domine, M., Iojoiu, E., Davidian, T., Guilhaume, N., Mirodatos, C., *Catal. Today*, 133, 565 **(2008)**.
- Doronin, V., Potapenko, O., Lipin, P., Sorokina, T., *Fuel*, 106, 757 **(2013)**.
- Dutta, P., Roy, S., Nandi, L., Samuel, P., Pillai, S., Bhat, B., Ravindranathan, M., *J. Mol. Catal. A Chem.*, 223, 231 **(2004)**.
- Effendi, A., Gerhauser, H., Bridgwater, A., *Renew. Sust. Energy Rev.*, 12, 2092 **(2008)**.
- Elliott, D., *Energy Fuels*, 21, 1792 **(2007)**.
- Elliott, D., Hart, T., *Energy Fuels*, 23, 631 **(2009)**.

- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Castaño, P., Bilbao, J., *Appl. Catal. B*, **102**, 224 (2011).
- El-Solh, T., Jarosch, K., de Lasa, H., *Appl. Catal. A*, **210**, 315 (2001).
- Emeis, C., *J. Catal.*, **141**, 347 (1993).
- Epelde, E., *Proceso Catalítico de Interconversión de Olefinas con Intesificación de Propileno*, Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco, Bilbao, **2013**.
- Ereña, J., Vicente, J., Aguayo, A., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G., *Appl. Catal., B*, **142-143**, 315 (2013a).
- Ereña, J., Vicente, J., Aguayo, A., Gayubo, A., Olazar, M., Bilbao, J., *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 10019 (2013b).
- Erkiaga, A., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., *Fuel Process. Technol.*, **116**, 292 (2013).
- Erkiaga, A., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., *Chem. Eng. J.*, **237**, 259 (2014).
- Fernandes, J., Domingues, L., Pinheiro, C., Oliveira, N., Ribeiro, F., *Fuel*, **97**, 97 (2012).
- Fernández, M.L., Lacalle, A., Bilbao, J., Arandes, J., de la Puente, G., Sedran, U., *Energy Fuels*, **16**, 615 (2002).
- Fernández-Akarregui, A., Makibar, J., Lopez, G., Amutio, M., Olazar, M., *Fuel Process. Technol.*, **112**, 48 (2013).
- Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C., Murali, N., *Energy Fuels*, **20**, 1727 (2006).
- Ferrari, A., *Solid State Commun.*, **143**, 47 (2007).
- Fischer, N., van Steen, E., Claeys, M., *J. Catal.*, **299**, 67 (2013).
- Flores, J., Peixoto, D., Appel, L., de Avillez, R., da Silva, M., *Catal. Today*, **172**, 218 (2011).
- Fogassy, G., Thegarid, N., Toussaint, G., van Veen, A., Schuurman, Y., Mirodatos, C., *Appl. Catal., B*, **96**, 476 (2010).
- Fratini, E., Bonini, M., Oasmaa, A., Solantausta, Y., Teixeira, J., Baglioni, P., *Lagmuir*, **22**, 306 (2005).
- French, R., Czernik, S., *Fuel Process. Technol.*, **91**, 25 (2010).
- Fu, T., Jiang, Y., Lv, J., Li, Z., *Fuel Process. Technol.*, **110**, 141 (2013).
- Furimsky, E., *Catal. Today*, **217**, 13 (2013).

- Galdámez, J., García, L., Bilbao, R., *Energy Fuels*, *19*, 1133 (2005).
- Gamero, M., *Transformación Catalítica de Metano en Olefinas Ligeras (vía Clorometano)*. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2013.
- Garbarino, G., Riani, P., Lucchini, A., Canepa, F., Kawale, S., Busca, G., *Int. J. Hydrogen Energy*, *38*, 82 (2013).
- García, G., Falco, M., Crespo, P., Cabrera, S., Sedran, U., *Catal. Today*, *166*, 60 (2011).
- García-Pérez, M., Chaala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D., Roy, C., *Biomass Bioenergy*, *31*, 222 (2007).
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Moran, A., Olazar, M., Bilbao, J., *AIChE J.*, *48*, 1561 (2002).
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Vivanco, R., Bilbao, J., *Chem. Eng. Sci.*, *58*, 5239 (2003).
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Atutxa, A., Aguado, R., Bilbao, J., *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, *43*, 2610 (2004a).
- Gayubo, A., Aguayo, A., Atutxa, A., Aguado, R., Olazar, M., Bilbao, J., *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, *43*, 2619 (2004b).
- Gayubo, A., Aguayo, A., Atutxa, A., Prieto, R., Bilbao, J., *Energy Fuels*, *18*, 1640 (2004c).
- Gayubo, A., Aguayo, A., Atutxa, A., Olazar, M., Bilbao, J., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, *80*, 1244 (2005).
- Gayubo, A., Valle, B., Aguayo, A., Olazar, M., Bilbao, J., *Energy Fuels*, *23*, 4129 (2009).
- Gayubo, A., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A., Bilbao, J., *Appl. Catal. B*, *97*, 299 (2010a).
- Gayubo, A., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A., Olazar, M., Bilbao, J., *Fuel*, *89*, 3365 (2010b).
- Gayubo, A., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A., Olazar, M., Bilbao, J., *Chem. Eng. J.*, *167*, 262 (2011).
- Gilbert, R., Morgado Jr., E., de Abreu, M., de la Puente, G., Passamonti, F., Sedran, U., *Fuel Process. Technol.*, *92*, 2235 (2011).
- Ginsburg, J., de Lasa, H., *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, *3*, 1 (2005).

- Goto, D., Harada, Y., Furumoto, Y., Takahashi, A., Fujitani, T., Oumi, Y., Sadakane, M., Sano, T., *Appl. Catal. A*, 383, 89 (2010).
- Graça, I., Comparot, J., Laforge, S., Magnoux, P., Lopes, J., Ribeiro, M., Ramôa Ribeiro, F., *Appl. Catal. A*, 353, 123 (2009a).
- Graça, I., Ramôa Ribeiro, F., Cerqueira, H., Lam, Y., de Almeida, M., *Appl. Catal. B*, 90, 556 (2009b).
- Graça, I., Fernandes, A., Lopes, J., Ribeiro, M., Laforge, S., Magnoux, P., Ramôa Ribeiro, F., *Appl. Catal. A*, 385, 178 (2010).
- Graça, I., Fernandes, A., Lopes, J., Ribeiro, M., Laforge, S., Magnoux, P., Ramôa Ribeiro, F., *Fuel*, 90, 467 (2011).
- Graça, I., Lopes, J., Ribeiro, M., Badawi, M., Laforge, S., Magnoux, P., Ramôa Ribeiro, F., *Fuel*, 94, 571 (2012).
- Graça, I., Lopes, J., Cerqueira, H., Ribeiro, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 275 (2013).
- Gueudre, L., Milina, M., Mitchell, S., Perez-Ramirez, J., *Adv. Funct. Mater.*, 24, 209 (2014).
- Guichard, B., Roy-Auberger, M., Devers, E., Rebours, B., Quoineaud, A., Digne, M., *Appl. Catal. A*, 367, 1 (2009).
- Guisnet, M., Magnoux, P., *Appl. Catal. A*, 212, 83 (2001).
- Guisnet, M., Costa, L., Ribeiro, F., *J. Mol. Catal. A*, 305, 69 (2009).
- Guisnet, M., Ramôa-Ribeiro, F., en *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts*, World Scientific Pub Co, Londres, Reino Unido, 2011.
- Guo, Z., Wang, S., Gu, Y., Xu, G., Li, X., Luo, Z., *Sep. Pur. Technol.*, 76, 52 (2010).
- Haas, A., McElhiney, G., Ginzl, W., Buchsbaum, A., *Erdol Kohle Erdgas P.*, 43, 21 (1990).
- Habib, E., Zhao, X., Yaluris, G., Cheng, W., Boock, L., Gilson, J., *Catal. Sci. Series*, 3, 105 (2002).
- Hahn-Hägerdal, B., Galbe, M., Gorwa-Grauslund, M., Lidén, G., Zacchi, G., *Trends Biotechnol.*, 24, 549 (2006).
- Hansen, A., Zhang, Q., Lyne, P., *Bioresour. Technol.*, 96, 277 (2005).
- Hansen, J., en *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, 1997, p. 1856.
- Hasegawa, F., Yokoyama, S., Imou, K., *Bioresour. Technol.*, 101, S109 (2010).

- He, Z., Yang, M., Wang, X., Zhao, Z., Duan, A., *Catal. Today*, 194, 2 (2012).
- Hilten, R., Das, K., *Fuel*, 89, 2741 (2010).
- Himmelblau, D., Grozdits, G., en *Biomass: a Growth Opportunity in Green Energy and Value-Added Products*, Overend Chornet Ed., California, 1999, p. 541-547.
- Holmgren, K., Berntsson, T., Andersson, E., Rydberg, T., *Energy*, 45, 817 (2012).
- Horne, P., Williams, P., *Renew. Energy*, 7, 131 (1996).
- Hsu, T., Ladisch, M., Tsao, G., *Chem. Technol.*, 10, 315 (1980).
- Hu, G., Xu, S., Li, S., Xiao, C., Liu, S., *Fuel Process. Technol.*, 87, 375 (2006).
- Huber, G., Dumesic, J., *Catal. Today*, 111, 119 (2006).
- Huber, G., O'Connor, P., Corma, A., *Appl. Catal. A*, 329, 120 (2007).
- Ibañez, M., Valle, B., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Castaño, P., *Catal. Today*, 195, 106 (2012).
- Ikura, M., Stanciulescu, M., Hogan, E., *Biomass Bioenergy*, 24, 221 (2003).
- Iliopoulou, E., Antonakou, E., Karakoulia, S., Vasalos, I., Lappas, A., Triantafyllidis, K., *Chem. Eng. J.*, 134, 51 (2007).
- Iliopoulou, E., Stefanidis, S., Kalogiannis, K., Delimitis, A., Lappas, A., Triantafyllidis, K., *Appl. Catal. B*, 127, 281 (2012).
- Iliyas, A., Al-Khattaf, S., *Chem. Eng. J.*, 107, 127 (2005).
- Ingram, L., Mohan, D., Bricka, M., Steele, P., Strobel, D., Crocker, D., Mitchell, B., Mohammad, J., Cantrell, K., Pittman, C.U., *Energy Fuels*, 22, 614 (2008).
- Iojoiu, E., Domine, M., Davidian, T., Guilhaume, N., Mirodatos, C., *Appl. Catal. A*, 323, 147 (2007).
- Isahak, W., Hisham, M., Yarmo, M., Hin, T., *Renew. Sust. Energy Rev.*, 16, 5910 (2012).
- Iwasa, N., Yamane, T., Arai, M., *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 5904 (2011).
- Jacobson, K., Maheria, K., Dalai, A., *Renew. Sust. Energy Rev.*, 23, 91 (2013).
- Jaimes, L., de Lasa, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (16), 7505 (2009).
- Jaimes, L., Ferreira, M., de Lasa, H., *Chem. Eng. Sci.*, 64, 2539 (2009).
- Jaimes, L., Badillo, M., de Lasa, H., *Fuel*, 90, 2016 (2011).

- Jamsak, W., Assabumrungrat, S., Douglas, P., Laosiripojana, N., Charojrochkul, S., *Chem. Eng. J.*, *119*, 11 (2006).
- Jarosch, K., El Solh, T., de Lasa, H., *Chem. Eng. Sci.*, *57*, 3439 (2002).
- Jiang, X., Ellis, N., *Energy Fuels*, *24*, 1358 (2010).
- Jiménez-García, G., Quintana-Solórzano, R., Maya-Yescas, R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, *48*, 1220 (2009).
- Jiménez-García, G., Aguilar-López, R., León-Becerril, E., Maya-Yescas, R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, *50*, 2736 (2011).
- Jiménez-García, G., de Lasa, H., Quintana-Solórzano, R., Maya-Yescas, R., *Fuel*, *110*, 89 (2013).
- Jiménez-García, G., de Lasa, H., Maya-Yescas, R., *Catal. Today*, *s220-222*, 178 (2014).
- Kalinci, Y., Hepbasli, A., Dincer, I., *Int. J. Hydrogen Energy*, *34*, 8799 (2009).
- Kang, S., Koo, H., Kim, A., Lee, D., Ryu, J., Don Yoo, Y., Bae, J.W., *Fuel Process. Technol.*, *109*, 141 (2013).
- Kawamoto, H., Morisaki, H., Saka, S., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, *85*, 247 (2009).
- Kechagiopoulos, P., Voutetakis, S., Lemonidou, A., Vasalos, I., *Catal. Today*, *127*, 246 (2007).
- Kechagiopoulos, P., Voutetakis, S., Lemonidou, A., Vasalos, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, *48*, 1400 (2009).
- Kim, K., Kim, Y., Yang, C., Moon, J., Kim, B., Lee, J., Lee, U., Lee, S., Kim, J., Eom, W., Lee, S., Kang, M., Lee, Y., *Bioresour. Technol.*, *127*, 391 (2013).
- Kim, S., Dale, B., *Biomass Bioenergy*, *26*, 361 (2004).
- Kissin, Y., *Catal. Review Sci. Eng.*, *43*, 85 (2001).
- Klass, D., Cutler, J., en *Encyclopedia of Energy*, New York, Elsevier, 2004, p. 193.
- Kolesnichenko, N., Goryainova, T., Biryukova, E., Yashina, O., Khadzhiev, S., *Pet. Chem.*, *51*, 55 (2011).
- Lappas, A., Samolada, M., Iatridis, D., Voutetakis, S., Vasalos, I., *Fuel*, *81*, 2087 (2002).
- Lappas, A., Dimitropoulos, V., Antonakou, E., Voutetakis, S., Vasalos, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, *47*, 742 (2008).
- Lappas, A., Bezergianni, S., Vasalos, I., *Catal. Today*, *145*, 55 (2009).

- Lapuerta, M., Armas, O., Herreros, J., *Fuel*, 87, 25 (2008).
- Laurgeau, C., Espiau, B., Barras, F., *Rev. Inst. Francais Petrol.*, 34, 669 (1979).
- Le Valant, A., Bion, N., Can, F., Duprez, D., Epron, F., *Appl. Catal. B*, 97, 72 (2010).
- Le Van Mao, R., Nguyen, T., McLaughlin, G., *Appl. Catal.*, 48, 265 (1989).
- Lédé, J., Broust, F., Ndiaye, F., Ferrer, M., *Fuel*, 86, 1800 (2007).
- Leibbrandt, N., Aboyade, A., Knoetze, J., Görgens, J., *Fuel*, 109, 484 (2013).
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., *Catal. Today*, 41, 207 (1998).
- Levenspiel, O., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 5073 (2005).
- Li, H., Xu, Q., Xue, H., Yan, Y., *Renew. Energy*, 34, 2872 (2009).
- Li, S., Zhang, S., Feng, Z., Yan, Y., *Environ. Progress Sust. Energy*, 33, 1373 (2014).
- Liu, H., Shen, W., Liu, X., Bao, X., Xu, Y., *Chinese J. Catal.*, 25, 688 (2004).
- López-Valerio, D., *Craqueo Térmico y Catalítico de Plásticos Disueltos en un Aceite de Ciclo Ligerio*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2003.
- Lovón, A., Lovón-Quintana, J., Almerindo, G., Valenca, G., Bernardi, M., Araújo, V., Rodrigues, T.S., Robles-Dutenhefner, P.A., Fajardo, H.V., *J. Power Sources*, 216, 281 (2012).
- Lu, Q., Li, W., Zhu, X., *Energy Convers. Manage.*, 50, 1376 (2009).
- Lucrédio, A., Assaf, J., Assaf, E., *Appl. Catal. A*, 400, 156 (2011).
- Machocki, A., Denis, A., Grzegorzczak, W., Gac, W., *Appl. Surf. Sci.*, 256, 5551 (2010).
- Magnoux, P., Cartraud, P., Mignard, S., Guisnet, M., *J. Catal.*, 106, 235 (1987a).
- Magnoux, P., Cartraud, P., Mignard, S., Guisnet, M., *J. Catal.*, 106, 242 (1987b).
- Magnoux, P., Cerqueira, H., Guisnet, M., *Appl. Catal.*, 235, 93 (2002).
- Mahgoub, K., Al-Khattaf, S., *Energy Fuels*, 19, 329 (2005).
- Makibar, J., Fernandez-Akarregi, A., Alava, I., Cueva, F., Lopez, G., Olazar, M., *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 50, 790 (2011).
- Makibar, J., Fernandez-Akarregi, A., Díaz, L., Lopez, G., Olazar, M., *Powder Technol.*, 219, 49 (2012).

- Marquevich, M., Czernik, S., Chornet, S., Montané, D., *Energy Fuels*, *13*, 1160 (1999).
- Medrano, J., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, *85*, 214 (2009).
- Medrano, J., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J., *Energy*, *36*, 2215 (2011).
- Meier, D., van de Beld, B., Bridgwater, A., Elliott, D., Oasmaa, A., Preto, F., *Renew. Sust. Energy Rev.*, *20*, 619 (2013).
- Melchor-Hernández, C., Gómez-Cortés, A., Díaz, G., *Fuel*, *107*, 828 (2013).
- Melero, J., Calleja, G., García, A., Clavero, M., Hernandez, E., Miravalles, R., Galindo, T., *Fuel*, *89*, 554 (2010).
- Meng, J. J., Moore, A., Tilotta, D., Kelley, S., Park, S., *ACS Sust. Chem. Eng.*, *2*, 2011 (2014).
- Mohan, D., Pittman, C., Steele, P., *Energy Fuels*, *20*, 848 (2006).
- Morales-Pacheco, P., Domínguez, J., Bucio, L., Alvarez, F., Sedran, U., Falco, M., *Catal. Today*, *166*, 25 (2011).
- Mortensen, P., Grunwaldt, J., Jensen, P., Knudsen, K., Jensen, A., *Appl. Catal. A*, *407*, 1 (2011).
- Mullen, C., Strahan, G., Boateng, A., *Energy Fuels*, *23*, 2707 (2009).
- Naik, D., Kumar, V., Prasad, B., Behera, B., Atheya, N., *Chem. Eng. Res. Des.*, *92*, 1579 (2013).
- Nguyen, D., Honnery, D., *Fuel*, *87*, 232 (2008).
- Ni, M., Leung, D., Leung, M., *Int. J. Hydrogen Energy*, *32*, 3238 (2007).
- Nilsen, M., Antonakou, E., Bouzga, A., Lappas, A., Mathisen, K., Stöcker, M., *Microp. Mesop. Mat.*, *105*, 189 (2007).
- Oakley, J., Hoadley, A., *Int. J. Hydrogen Energy*, *35*, 8472 (2010).
- Oasmaa, A., Czernik, S., *Energy Fuels*, *13*, 914 (1999).
- Ochoa, A., Aramburu, B., Ibañez, M., Valle, B., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Castaño, P., *Chem. Sus. Chem.*, *7*, 2597 (2014).
- Odedairo, T., Al-Khattaf, S., *Appl. Catal. A*, *385*, 31 (2010).
- Olah, G., Goepfert, A., Prakash, S., en *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Weinheim, 2006, Chapter 45, p. 5045.
- Olah, G., Goepfert, A., Prakash, G., *J. Org. Chem.*, *74*, 487 (2009).

- Olazar, M., San José, M., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, *31*, 1784 (1992).
- Olazar, M., Aguado, R., Bilbao, J., Barona, A., *AlChE J.*, *46*, 1025 (2000).
- Olazar, M., San José, M., Izquierdo, M., Ortiz, A., Bilbao, J., *Chem. Eng. Sci.*, *56*, 3585 (2001).
- Pandey, M., Kim, C., *Chem. Eng. Technol.*, *34*, 29 (2011).
- Papadikis, K., Gu, S., Bridgwater, A., *Biomass Bioenergy*, *34*, 21 (2010).
- Passamonti, F., de la Puente, G., Sedran, U., *Catal. Today*, *s133-135*, 314 (2008).
- Passamonti, F., de la Puente, G., Sedran, U., *Energy Fuels*, *23*, 1358 (2009a).
- Passamonti, F., de la Puente, G., Sedran, U., *Energy Fuels*, *23*, 3510 (2009b).
- Passamonti, F., Sedran, U., *Appl. Catal. B*, *125*, 499 (2012).
- Prieto, G., Concepción, P., Murciano, R., Martínez, A., *J. Catal.*, *302*, 37 (2013).
- Prinz, D., Riekert, L., *Appl. Catal.*, *37*, 139 (1988).
- Pruski, J., Pekediz, A., de Lasa, H., *Chem. Eng. Sci.*, *51*, 1799 (1996).
- Pütün, A., Apaydin, E., Pütün, E., *Energy*, *27*, 703 (2002).
- Rabo, J., *J. Am. Chem. Soc.*, *1*, 2 (1976).
- Radlein, D., Piskorz, J., Majerski, P., Radlein, S., *n° Patent EP718392-A*, Canadá, 1996.
- Ramos, M., Navascues, A., García, L., Bilbao, R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, *46*, 2399 (2007).
- Rauch, R., Kiennemann, A., Sauciu, A., en *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, 2013, Chapter 12, p. 397.
- Remiro, A., *Producción de Hidrógeno Mediante Reformado con Vapor de Bio-oil. Integración en el Proceso de las Etapas Térmica, Catalítica y de Captura de CO<sub>2</sub>*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2012.
- Remiro, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., *Energy Fuels*, *27*, 7549 (2013a).
- Remiro, A., Valle, B., Aramburu, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, *52*, 17087 (2013b).
- Remiro, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., *Fuel Process. Technol.*, *112*, 48 (2013c).

- Remiro, A., Valle, B., Oar-Arteta, L., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., *Int. J. Hydrogen Energy*, *39*, 6889 (2014).
- Ribeiro, N., Pinto, A., Quintella, C., da Rocha, G., Teixeira, L., Guarieiro, L., do Carmo Rangel, M., Veloso, M.C.C., Rezende, J.C., da Cruz, R.S., de Oliveira, A.M., Torres, E.A., de Andrade, J.B., *Energy Fuels*, *21*, 2433 (2007).
- Rioche, C., Kulkarni, S., Meunier, F., Breen, J., Burch, R., *Appl. Catal. B*, *61*, 130 (2005).
- Robertson, J., *J. Non-Cryst. Solids*, *299*, 798 (2002).
- Rodríguez-González, L., Hermes, F., Bertmer, M., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Simon, U., *Appl. Catal. A*, *328*, 174 (2007).
- Sadeghbeigi, R., en *Fluid Catalytic Cracking Facilities: Design, Operation and Troubleshooting*, Houston, Texas, Gulf Pub Co, 1995, Chapter 4, p. 125.
- Sadeghbeigi, R., en *Fluid Catalytic Cracking Handbook: an Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units*, Elsevier Science BV, Amsterdam, Holanda, 2012, p. 87.
- Saidi, M., Samimi, F., Karimipourfard, D., Nimmanwudipong, T., Gates, B., Rahimpour, M., *Energy Environ. Sci.*, *7*, 103 (2014).
- Salehi, E., Azad, F., Harding, T., Abedi, J., *Fuel Process. Technol.*, *92*, 2203 (2011).
- Samolada, M., Papafotica, A., Vasalos, I., *Energy Fuels*, *14*, 1161 (2000).
- Sanchez, O., Cardona, C., *Interciencia*, *30*, 671 (2005).
- Sanders, J., Clark, J., Harmsen, G., Heeres, H., Heijnen, J., Kersten, S., van Swaaij, W.P.M., Moulijn, J.A., *Chem. Eng. Process.*, *51*, 117 (2012).
- Seyedejn, F., Abedi, J., Salehi, E., Harding, T., *Chem. Eng. J.*, *180*, 145 (2012).
- Seyedejn-Azad, F., Salehi, E., Abedi, J., Harding, T., *Fuel Process. Technol.*, *92*, 563 (2011).
- Siddiqui, M., Aitani, A., Saeed, M., Al-Yassir, N., Al-Khattaf, S., *Fuel*, *90*, 459 (2011).
- Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., *Appl. Catal. B*, *94*, 108 (2010).
- Song, H., Mirkelamoglu, B., Ozkan, U., *Appl. Catal. A*, *382*, 58 (2010a).
- Song, H., Ozkan, U., *J. Mol. Catal. A*, *318*, 21 (2010b).

- Speight, J., *Abst. Pap. Am. Chem. Soc.*, 219, 677 (2000).
- Speight, J., en *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*, Amsterdam, Elsevier, 2011, Chapter 8.
- Spretz, R., Sedran, U., *Appl. Catal. A*, 215, 199 (2001).
- Srinivas, S., Dalai, A., Bakhshi, N., *Can. J. Chem. Eng.*, 78, 343 (2000).
- Stöcker, M., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 29, 3 (1999).
- Swain, P., Das, L., Naik, S., *Renew. Sust. Energy Rev.*, 15, 4917 (2011).
- Takanabe, K., Aika, K., Seshan, K., Lefferts, L., *Chem. Eng. J.*, 120, 133 (2006a).
- Takanabe, K., Aika, K., Inazu, K., Baba, T., Seshan, K., Lefferts, L., *J. Catal.*, 243, 263 (2006b).
- Talmadge, M., Baldwin, R., Bidy, M., McCormick, R., Beckham, G., *Green Chem.*, 16, 407 (2014).
- Thegarid, N., Fogassy, G., Schuurman, Y., Mirodatos, C., Stefanidis, S., Iliopoulou, E., Kalogiannis, K., Lappas, A.A., *Appl. Catal. B*, 145, 161 (2014).
- Tiscornia, I., de la Puente, G., Sedran, U., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5976 (2002).
- Tonetto, G., Atias, J., de Lasa, H., *Appl. Catal. A*, 270, 9 (2004).
- Torre, I., *Craqueo Catalítico en Condiciones de FCC de Corrientes de Refinería y Ceras de Pirólisis de Plásticos*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2005.
- Torre, I., Arandes, J.M., Castaño, P., Azkoiti, M., Bilbao, J., de Lasa, H., *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 4, A31 (2006).
- Torre, I., Arandes, J.M., Azkoiti, M., Olazar, M., Bilbao, J., *Energy Fuels*, 21, 11 (2007).
- Treacy, M., Newsam, J., *Nature*, 332, 249 (1988).
- Valle, B., *Obtención de Aromáticos y Olefinas por Transformación Catalítica del Líquido de Pirólisis de Biomasa Vegetal*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2009.
- Valle, B., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., *Energy Fuels*, 24, 2060 (2010a).
- Valle, B., Gayubo, A.G., Alonso, A., Aguayo, A.T., Bilbao, J., *Appl. Catal. B*, 100, 318 (2010b).

- Valle, B., Castaño, P., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G., *J. Catal.*, 285, 304 (2012).
- Valle, B., Aramburu, B., Remiro, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G., *Appl. Catal. B*, 147, 402 (2014).
- van de Velden, M., Baeyens, J., Boukis, I., *Biomass Bioenergy*, 32, 128 (2008).
- van Rossum, G., Potic, B., Kersten, S., van Swaaij, W., *Catal. Today*, 145, 10 (2009).
- van Zyl, W., Lyind, L., den Haan, R., McBride, J., *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 108, 205 (2007).
- Varisli, D., Dogu, T., Dogu, G., *Chem. Eng. Sci.*, 62, 18 (2007).
- Vicente, J., Gayubo, A.G., Ereña, J., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., *Appl. Catal. B*, 130-131, 73 (2013).
- Vicente, J., Montero, C., Ereña, J., Azkoiti, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G., *Inter. J. Hydrogen Energy*, 39, 12586 (2014).
- Vislocky, J., en *Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation*, París, Editions TECHNIP, 1990, p. 183.
- Vitolo, S., Ghetti, P., *Fuel*, 73, 1810 (1994).
- Vitolo, S., Seggiani, P., Frediani, P., Ambrosini, G., Politi, L. *Fuel*, 78, 1147 (1999).
- Vitolo, S., Bresci, B., Seggiani, M., Gallo, M., *Fuel*, 80, 17 (2001).
- Wang, G., Zuo, Y., Han, M., Wang, J., *Appl. Catal. A*, 394, 281 (2011).
- Wang, H., Wang, G., Zhang, D., Xu, C., Gao, J., *Energy Fuels*, 26, 4177 (2012).
- Wang, L., Weller, C., Jones, D., Hanna, M., *Biomass Bioenergy*, 32, 573 (2008).
- Wang, S., Lu, G., *Appl. Catal. B*, 16, 269 (1998a).
- Wang, S., Lu, G., *Appl. Catal. A*, 169, 271 (1998b).
- Wang, S., Wang, Q., Zhang, L., Wang, Y., Luo, Z., *Chin. J. Catal.*, 35, 709 (2004a).
- Wang, S., Cai, Q., Wang, X., Zhang, L., Wang, Y., Luo, Z. *Energy Fuels*, 28, 115 (2004b).
- Wang, S., Yin, Q., Guo, J., Zhu, L., *Fuel*, 108, 597 (2013).
- Wang, Y., Yoshikawa, K., Namioka, T., Hashimoto, Y., *Fuel Process. Technol.*, 88, 243 (2007).

- Westerhof, R., Brilman, D., van Swaaij, W., Kersten, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **25**, 1817 (2010).
- Wildschut, J., Melián-Cabrera, I., Heeres, H., *Appl. Catal. B*, **99**, 298 (2010).
- Williams, P., Horne, P., *Biomass Bioenergy*, **7**, 223 (1994).
- Winter, O., Eng, M., *Hydrocarbon Process.*, **284**, 606 (1976).
- Wu, C., Huang, Q., Sui, M., Yan, Y., Wang, F., *Fuel Process. Technol.*, **89**, 1306 (2008).
- Wu, C., Williams, P., *Appl. Catal. B*, **102**, 251 (2011).
- Xu, J., Jiang, J., Lv, W., Dai, W., Sun, Y., *Biomass Bioenergy*, **34**, 1059 (2010).
- Yang, J., Blanchette, D., de Aumia, B., Roy, C., en *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, Bridgwater, A.V. (Ed.), Blackwell Sci. Publ, **2001**.
- Yoon, S., Choi, Y., Lee, J., *Energy Convers. Manage.*, **51**, 42 (2010).
- Yurchak, S., *Patente n ° US 4814536*, **1989**.
- Zacher, A., Olarte, M., Santosa, D., Elliott, D., Jones, S., *Green Chem.*, **16**, 491 (2014).
- Zhang, H., Xiao, R., Wang, D., Zhong, Z., Song, M., Pan, Q., He, G., *Energy Fuels*, **23**, 6199 (2009).
- Zhang, S., Li, X., Li, Q., Xu, Q., Yan, Y., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **92**, 158 (2011).
- Zhang, W., *Fuel Process. Technol.*, **91**, 866 (2010).
- Zhao, B., Zhang, X., Chen, L., Qu, R., Meng, G., Yi, X., Sun, L., *Biomass Bioenergy*, **34**, 140 (2010).
- Zhao, G., Teng, J., Jin, W., Yang, W., Xie, Z., Chen, Q., *Chin. J. Catal.*, **25**, 3 (2004).
- Zhou, S., García-pérez, M., Pecha, B., McDonald, A., Kersten, S., Westerhof, R., *Energy Fuels*, **27**, 1428 (2013a).
- Zhou, S., Garcia-Perez, M., Pecha, B., Kersten, S., McDonald, A., Westerhof, R., *Energy Fuels*, **27**, 5867 (2013b).



# **ANEXOS**

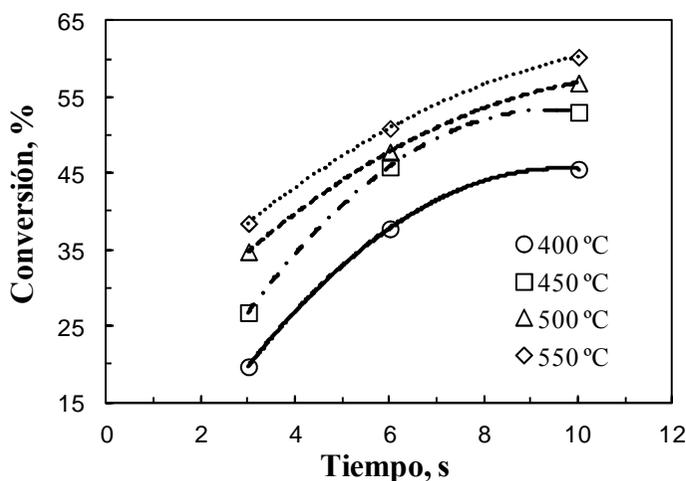
---



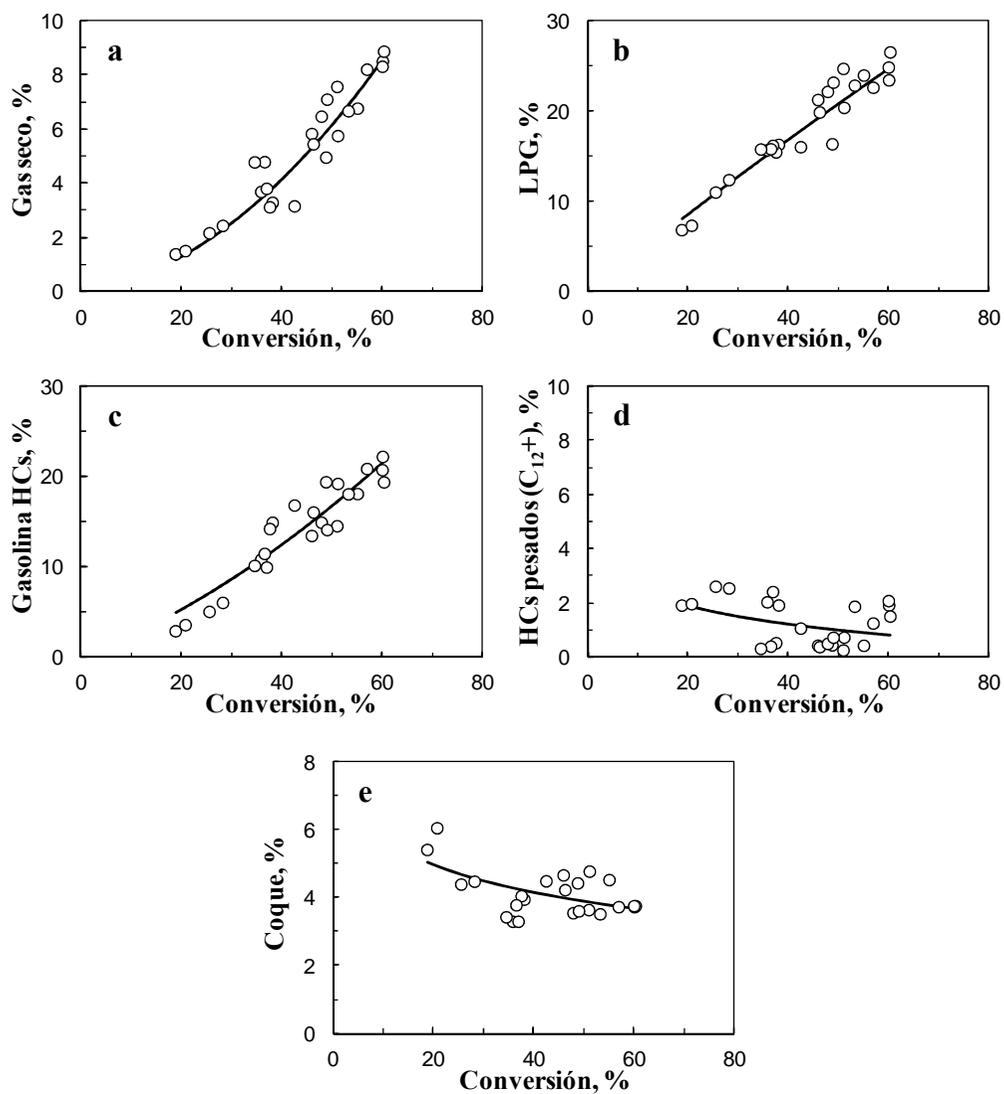
## ANEXO A. CRAQUEO DEL N-HEXADECANO

El craqueo del n-hexadecano se ha realizado en el reactor simulador del *riser*, descrito en el Apartado 2.3.1, con el catalizador comercial CY descrito en el Apartado 2.2. Se ha trabajado en las siguientes condiciones de reacción: temperatura, 400-550 °C; tiempo de reacción, 3-10 s; relación catalizador/alimentación (C/O),  $7.5 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .

Los productos obtenidos se han agrupado como en los siguientes *lumps*: Gas seco ( $\text{C}_1\text{-C}_2$ ), LPG ( $\text{C}_3\text{-C}_4$ ), hidrocarburos en la fracción gasolina ( $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ ), hidrocarburos pesados ( $\text{C}_{12}^+$ ) y coque. El rendimiento de cada una de estas fracciones de productos se define en la ec. (3.1). La conversión se ha definido como la suma de los rendimientos de las fracciones de productos indicadas. Los principales resultados se han relacionado en las Figuras A.1 y A.2, y en la Tabla A.1.



**Figura A.1.** Efecto del tiempo sobre la conversión del n-hexadecano, a diferentes temperaturas. Catalizador, CY; C/O,  $7.5 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .



**Figura A.2.** Efecto con la conversión de los rendimientos de las fracciones de productos del craqueo del n-hexadecano. Catalizador, CY; C/O, 7.5  $\xi_{cat} (\xi_{alim})^{-1}$ .

**Tabla A.1.** Efecto de la temperatura sobre la conversión de n-hexadecano y selectividades de las fracciones de productos (% en masa). Catalizador, CY; t, 6 s; C/O, 7.5 g<sub>cat</sub> (g<sub>alim</sub>)<sup>-1</sup>.

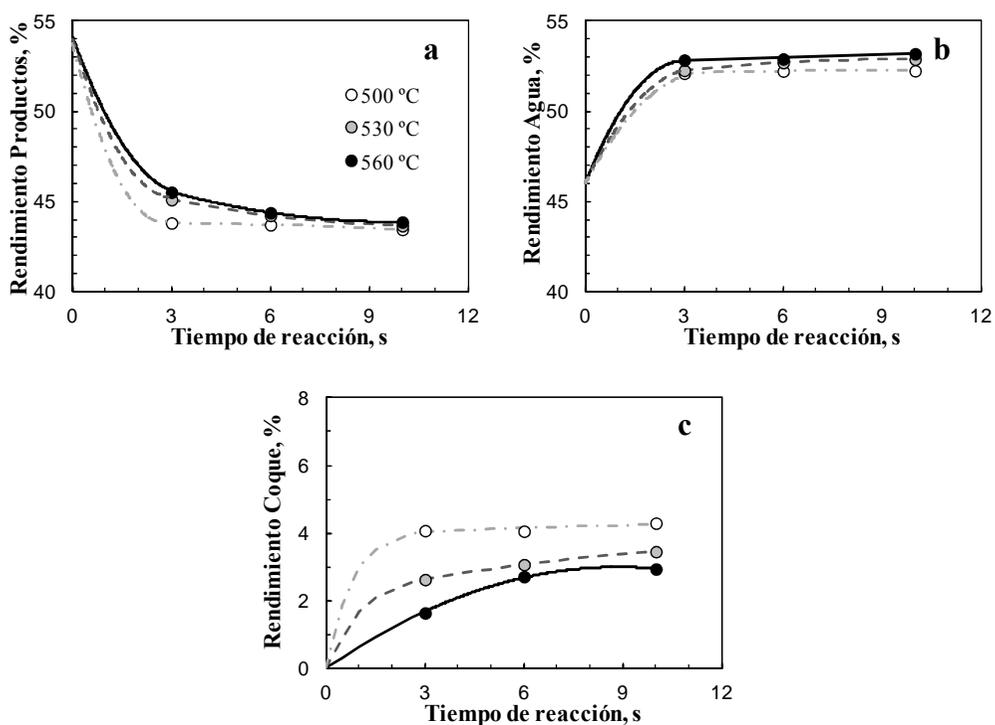
	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
<b>Conversión, %</b>	37.8	45.9	47.8	50.9
<b>Selectividad HCs, %</b>				
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	9.6	14.2	14.7	16.1
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	47.3	50.8	51.2	52.4
C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	41.7	33.8	33.0	30.9
C <sub>12</sub> <sup>+</sup>	1.3	1.2	1.1	0.6

## ANEXO B. CRAQUEO DE BIO-OIL DE ÁLAMO NEGRO

En este anexo se recogen los resultados del craqueo catalítico del bio-oil de serrín de álamo negro, descrito en el Apartado 2.1.2. Los experimentos se han realizado en el reactor simulador de *Riser* descrito en 2.3.1, con el catalizador comercial CY, bajo temperaturas de 500-560 °C, tiempos de contacto de 3-10 s y relación catalizador / alimentación de  $4.2 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$  ( $7.6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ ).

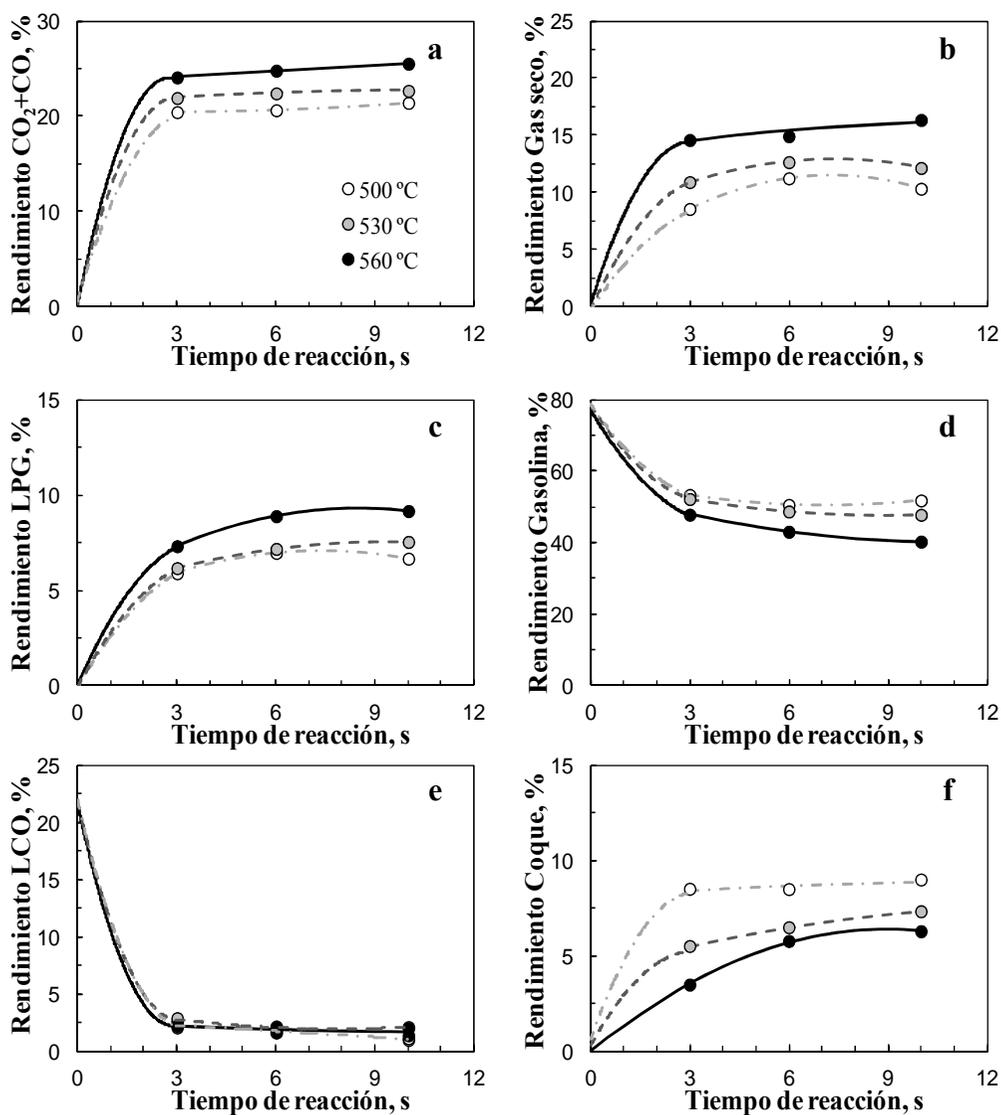
### B.1. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

#### B.1.1. Rendimientos de las fracciones de productos

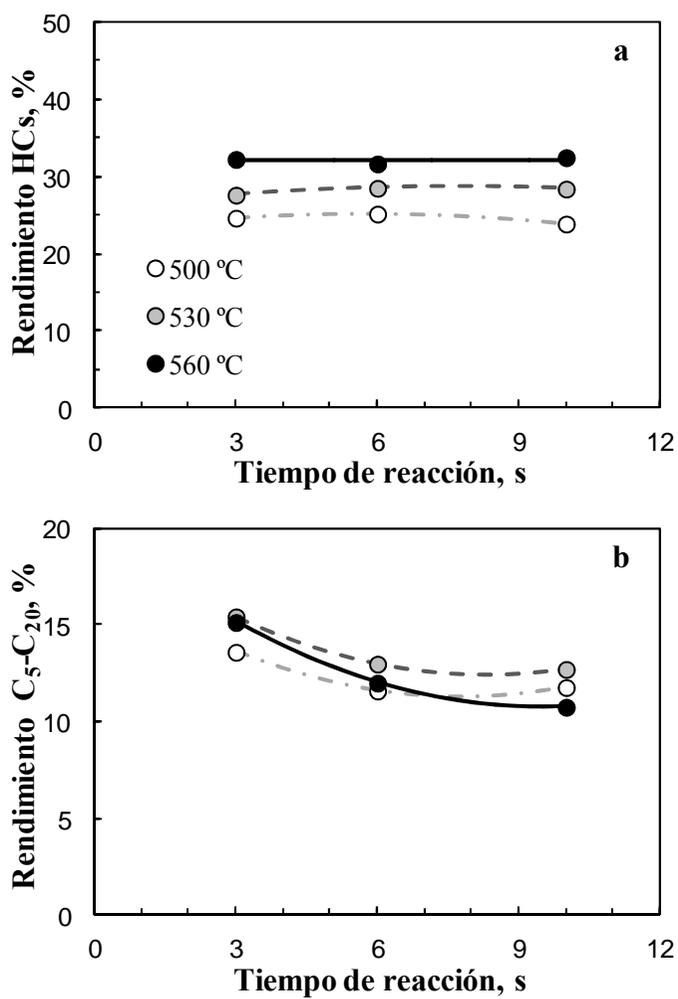


**Figura B.1.** Efecto del tiempo de reacción sobre los rendimientos de productos carbonados (a),  $\text{H}_2\text{O}$  (b) y coque (c), para diferentes temperaturas.  $\text{C/O}, 7.6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .

### B.1.2. Rendimientos de las fracciones de productos carbonados



**Figura B.2.** Efecto del tiempo de reacción sobre los rendimientos de  $\text{CO}_2+\text{CO}$  (a), gas seco (b), LPG (c), gasolina (d), LCO (e) y coque (f), para diferentes temperaturas.  $\text{C/O}$ ,  $7.6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .



**Figura B.3.** Efecto del tiempo de reacción sobre los rendimientos de hidrocarburos (a) y de la fracción C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> de estos (b), para diferentes temperaturas. C/O, 7.6 g<sub>cat</sub> (g<sub>bio-oil</sub>)<sup>-1</sup>.

**Tabla B.1.** Efecto de la temperatura y tiempo de reacción sobre los rendimientos (% en masa) de los componentes individuales de la fracción de gas seco. C/O, 7.6 g<sub>cat</sub> (g<sub>bio-oil</sub>)<sup>-1</sup>.

	Tiempo, s	500 °C	530 °C	560 °C
<b>C<sub>1</sub></b>	<b>3</b>	4.12	5.59	7.28
	<b>6</b>	5.05	5.81	7.36
	<b>10</b>	5.19	5.73	7.70
<b>C<sub>2</sub><sup>=</sup></b>	<b>3</b>	2.11	2.54	3.01
	<b>6</b>	2.48	2.63	3.26
	<b>10</b>	2.32	2.60	3.34
<b>C<sub>2</sub></b>	<b>3</b>	1.16	2.00	2.27
	<b>6</b>	1.74	2.28	2.43
	<b>10</b>	1.85	2.06	2.59

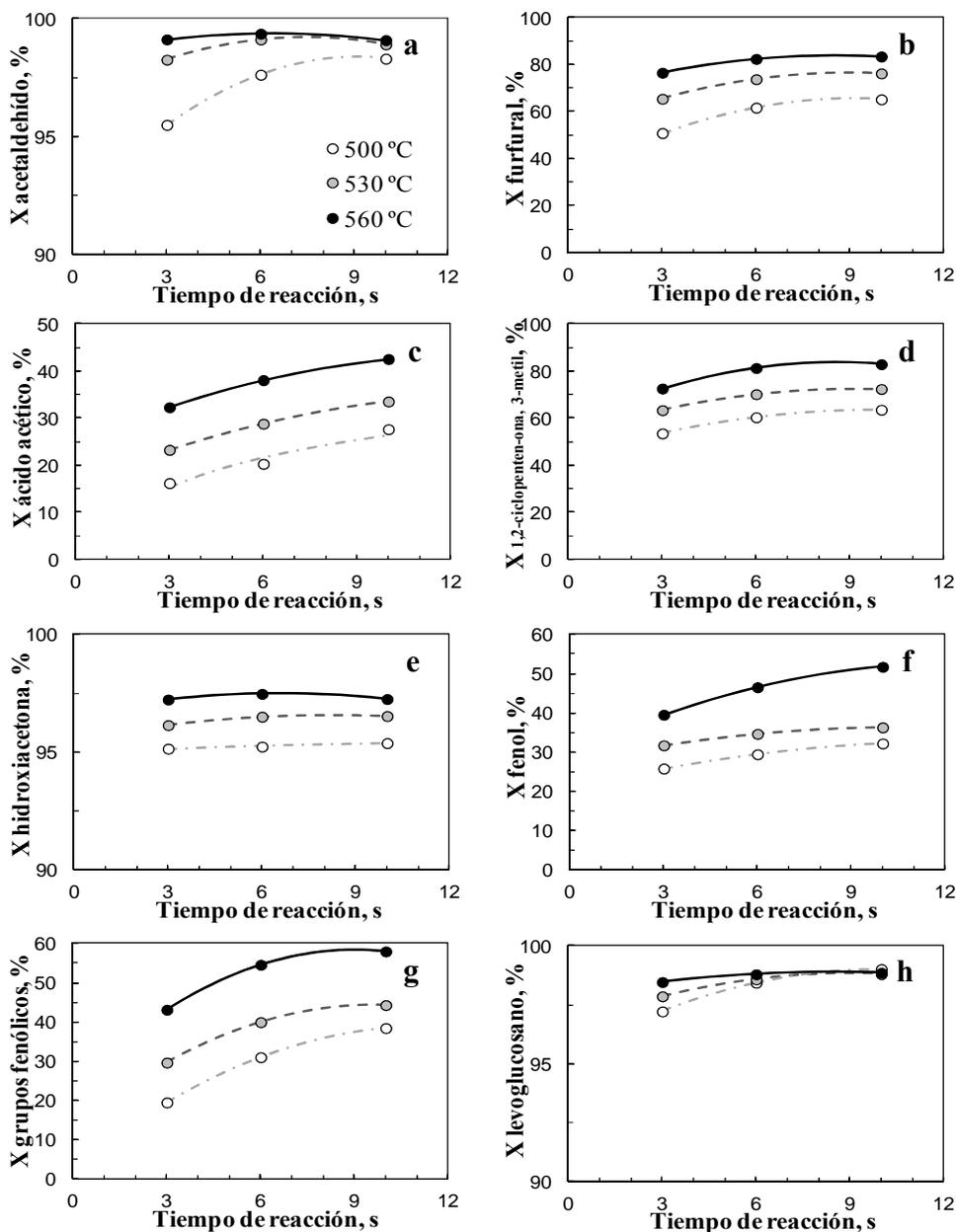
**Tabla B.2.** Efecto de la temperatura y tiempo de reacción sobre los rendimientos (% en masa) de los componentes individuales de la fracción de LPG.  $C/O, 7.6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .

	Tiempo, s	500 °C	530 °C	560 °C
<b>C<sub>3</sub></b>	<b>3</b>	0.57	0.62	0.71
	<b>6</b>	0.69	0.73	0.85
	<b>10</b>	0.59	0.79	0.94
<b>C<sub>3</sub><sup>=</sup></b>	<b>3</b>	2.36	2.57	2.93
	<b>6</b>	2.69	3.11	3.54
	<b>10</b>	2.25	3.26	3.64
<b>C<sub>4</sub></b>	<b>3</b>	1.28	1.25	1.58
	<b>6</b>	1.58	1.45	1.79
	<b>10</b>	1.40	1.39	1.87
<b>C<sub>4</sub><sup>=</sup></b>	<b>3</b>	1.69	1.73	2.10
	<b>6</b>	2.01	1.89	2.72
	<b>10</b>	1.86	2.10	2.71

**Tabla B.3.** Efecto de la temperatura y el tiempo de reacción sobre los índices de olefinidad de los HCs del gas seco y LPG.  $C/O$ ,  $7.6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .

	Tiempo, s	500 °C	530 °C	560 °C
$C_2^{\text{=}}/C_{2 \text{ Total}}$	3	0.64	0.56	0.57
	6	0.59	0.54	0.57
	10	0.56	0.56	0.56
$C_3^{\text{=}}/C_{3 \text{ Total}}$	3	0.80	0.81	0.80
	6	0.80	0.81	0.81
	10	0.79	0.80	0.79
$C_4^{\text{=}}/C_{4 \text{ Total}}$	3	0.57	0.58	0.57
	6	0.56	0.58	0.60
	10	0.57	0.60	0.59

## B.2. CONVERSIÓN DE COMPONENTES INDIVIDUALES



**Figura B.4.** Efecto del tiempo de reacción sobre la conversión de diferentes oxigenados en el bio-oil, para diferentes temperaturas. Acetaldehído (a), furfural (b), ácido acético (c), 3-metil-1,2-ciclopentenona (d), hidroxiacetona (acetol) (e), fenol (f), compuestos fenólicos (g) y levoglucosano (h). C/O,  $7.6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .

### B.3. COMPOSICIÓN DEL COMBUSTIBLE OBTENIDO

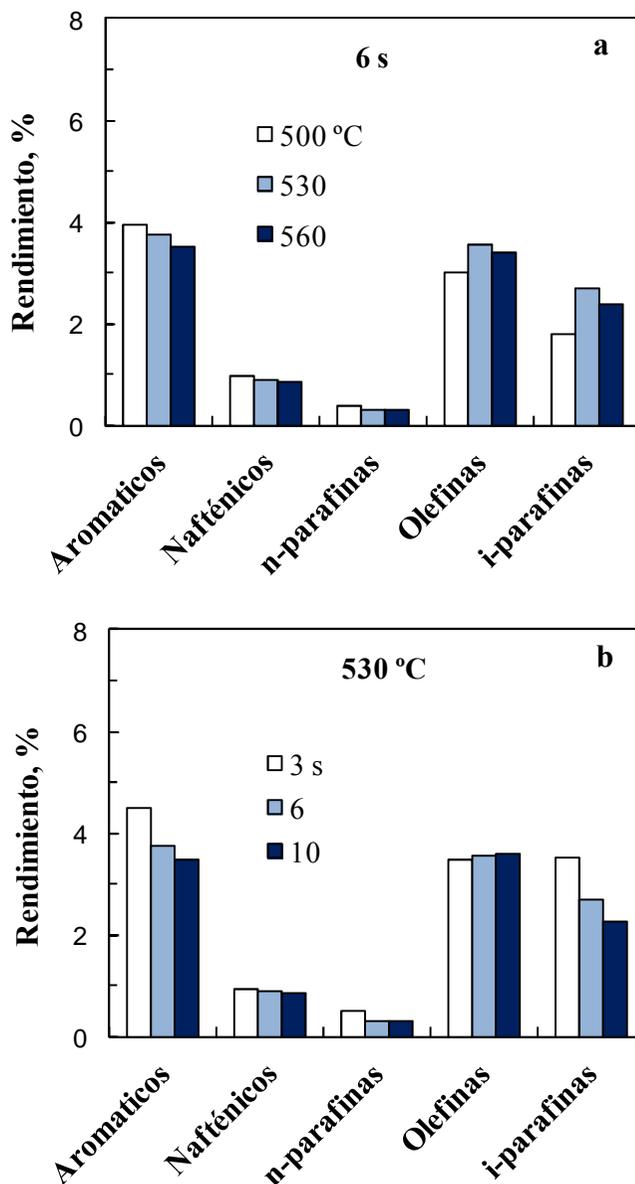
#### B.3.1. Índices de producción y calidad del producto líquido

**Tabla B.4.** Efecto de la temperatura y tiempo de reacción sobre el grado de desoxigenación, rendimiento de producto líquido y relación oxígeno/carbono en el mismo.  $C/O, 7.6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .

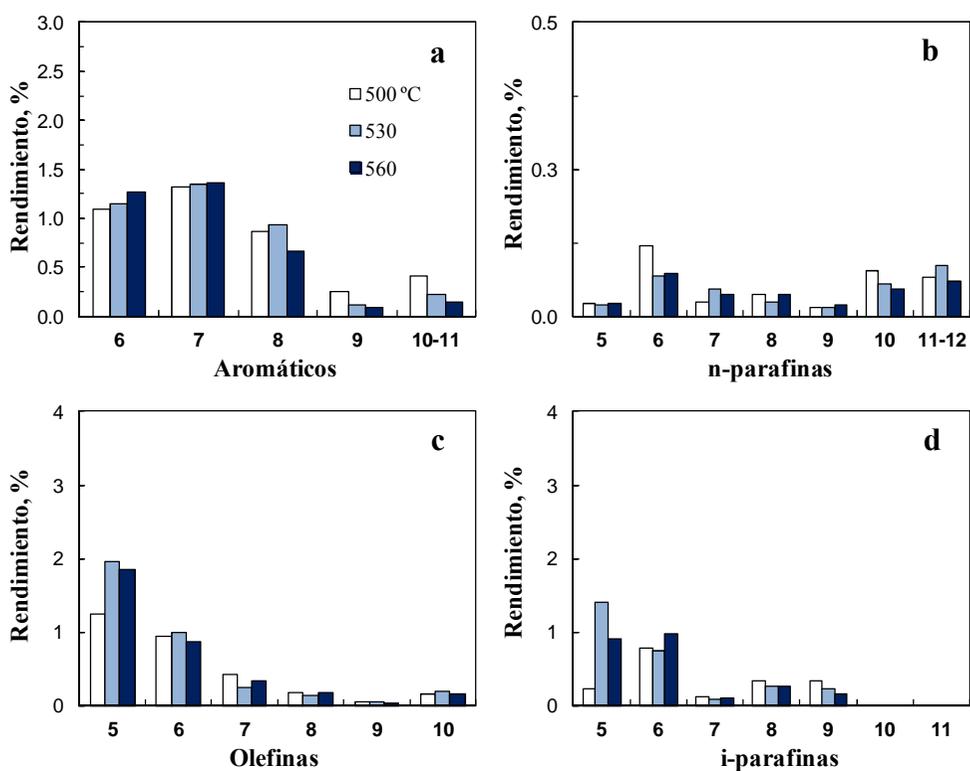
	Tiempo, s	500 °C	530 °C	560 °C
$X_{\text{Oxig.}}$	3	80.2	80.2	83.4
	6	80.4	80.8	84.2
	10	80.3	82.3	85.1
GD	3	62.6	64.7	69.1
	6	63.5	66.8	70.7
	10	64.5	67.9	72.7
$R_L$	3	25.63	26.46	23.79
	6	25.13	24.22	21.45
	10	25.35	23.67	19.95
Ox./C	3	0.53	0.47	0.44
	6	0.52	0.46	0.44
	10	0.50	0.45	0.43

## B.3.2. Composición de la fracción gasolina

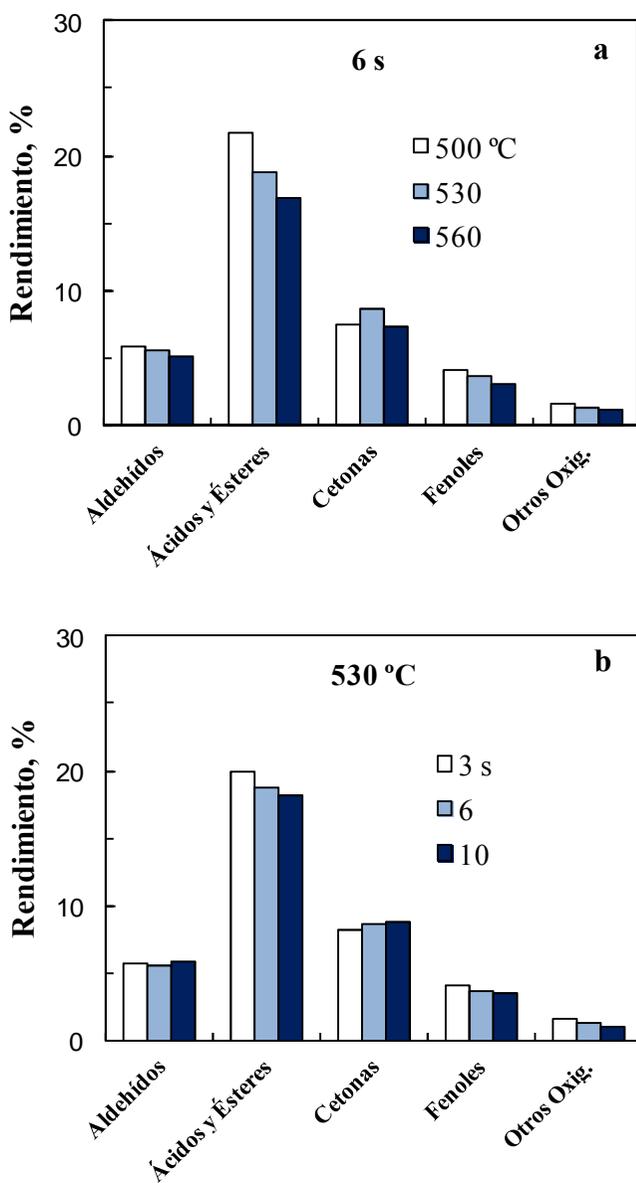
### B.3.2.1. Hidrocarburos



**Figura B.5.** Efecto de la temperatura (a) y del tiempo de reacción (b) sobre los rendimientos de las familias de hidrocarburos de la fracción gasolina. C/O,  $7.6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .



**Figura B.6.** Efecto de la temperatura sobre los rendimientos de las familias de aromáticos (a), n-parafinas (b), olefinas (c) e i-parafinas (d) de la fracción gasolina. C/O, 7.6 g<sub>cat</sub> (g<sub>bio-oil</sub>)<sup>-1</sup>; tiempo de reacción, 6 s.

**B.3.2.2. Oxigenados**

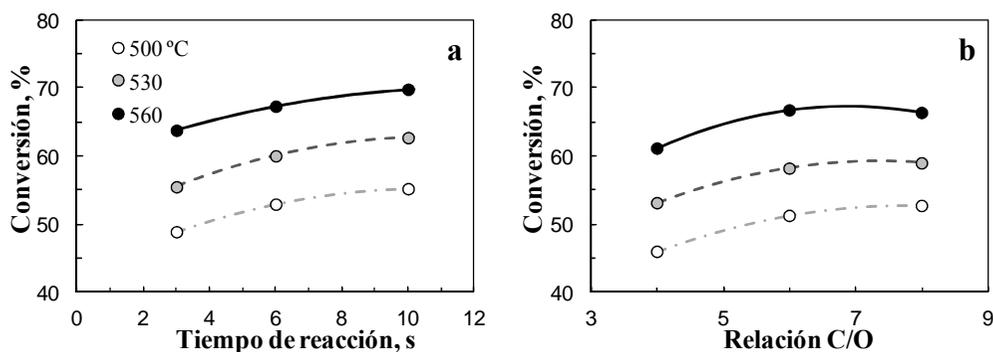
**Figura B.7.** Efecto de la temperatura (a) y del tiempo de reacción (b) sobre los rendimientos de las familias de oxigenados de la fracción gasolina. C/O,  $7.6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ .

## ANEXO C. CRAQUEO DE GASÓLEO DE VACÍO

Los resultados de este anexo corresponden al craqueo catalítico de un gasóleo de vacío (VGO) cuyas características se describen en el Apartado 2.1.1, utilizando el catalizador comercial CY, descrito en 2.2. Las reacciones se han llevado a cabo en el reactor simulador del *riser* (Apartado 2.3.1) en las siguientes condiciones: temperatura, 500-560 °C; tiempo de reacción, 3-10 s; relación catalizador/alimentación (C/O), 4-8  $\text{g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .

Los productos se han agrupado en *lumps*: gas seco ( $\text{C}_1\text{-C}_2$ ), LPG ( $\text{C}_3\text{-C}_4$ ), gasolina ( $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ ), LCO ( $\text{C}_{13}\text{-C}_{20}$ ), GO ( $>\text{C}_{20}$ ) y coque. La conversión se ha definido como la suma de rendimientos de gas seco, LPG, gasolina y coque. El rendimiento se ha definido con la ec. (3.1).

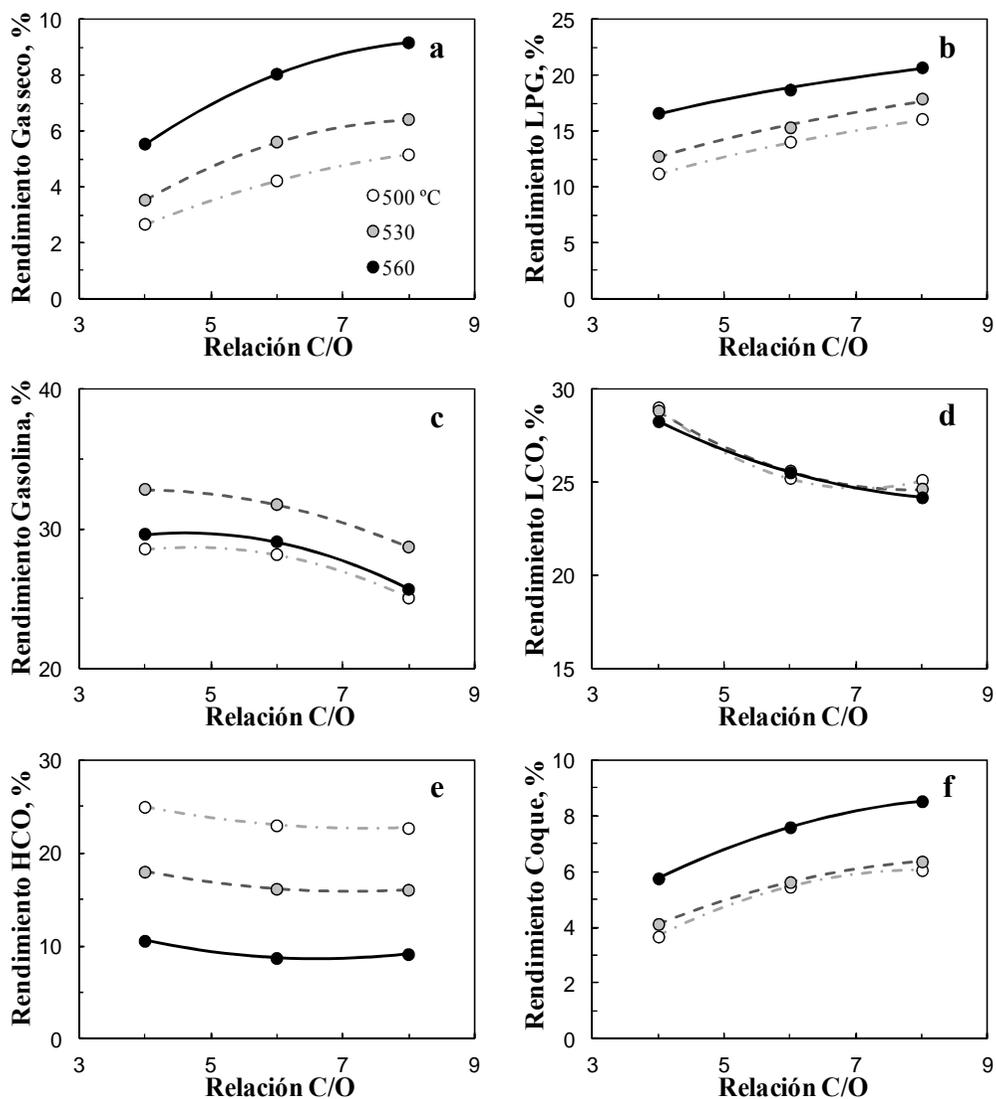
### C.1. CONVERSIÓN



**Figura C.1.** Efecto del tiempo de reacción, a C/O, 6  $\text{g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ , y la relación catalizador/alimentación, a t, 6 s, sobre la conversión del VGO, para diferentes temperaturas. Catalizador, CY.

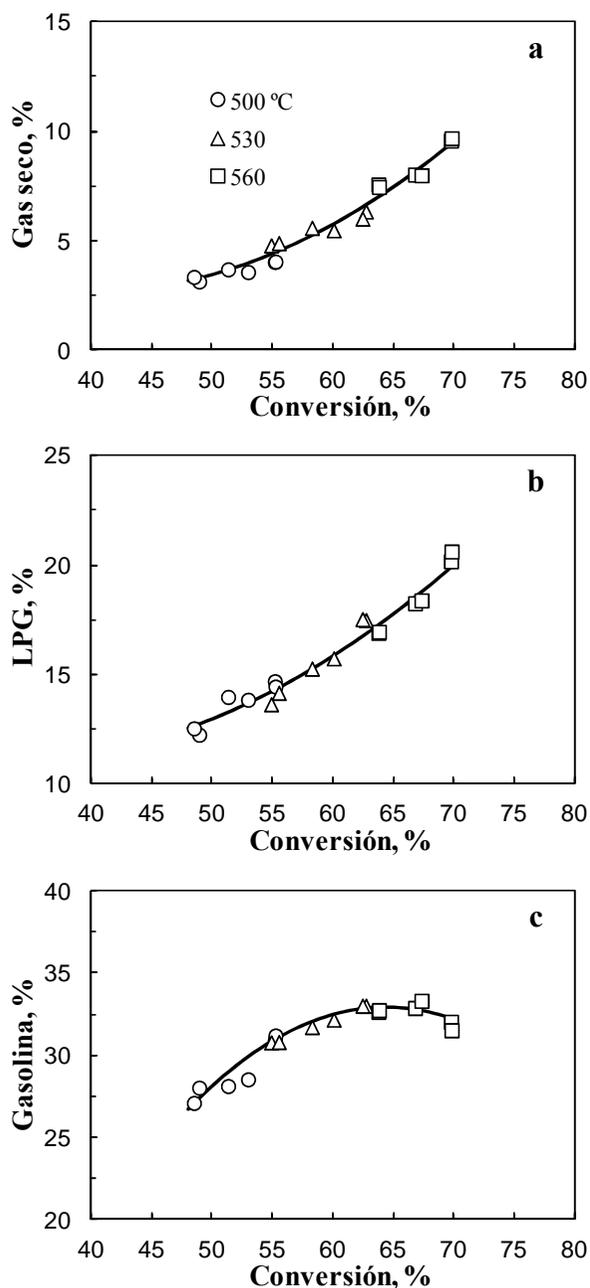
## C.2. RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS

### C.2.1. Efecto de las condiciones de operación



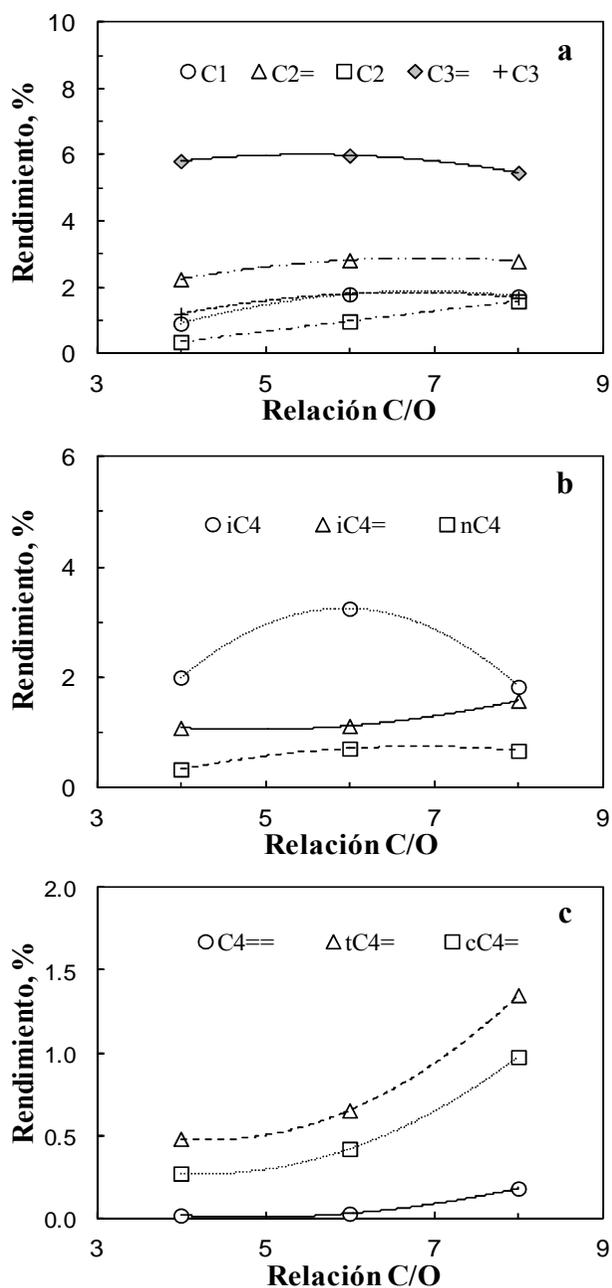
**Figura C.2.** Efecto del C/O sobre los rendimientos de gas seco (a), LPG (b), gasolina (c), LCO (d), HCO (e) y coque (f) en el craqueo de VGO, para diferentes temperaturas. Catalizador, CY; t, 6 s.

### C.2.2. Evolución de los rendimientos con la conversión



**Figura C.3.** Evolución con la conversión de los rendimientos de gas seco (a), LPG (b) y gasolina (c), en el craqueo de VGO. Catalizador, CY; C/O,  $6 \text{ g}_{\text{cat}} (\text{g}_{\text{alim}})^{-1}$ .

## C.3. COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN DE GASES

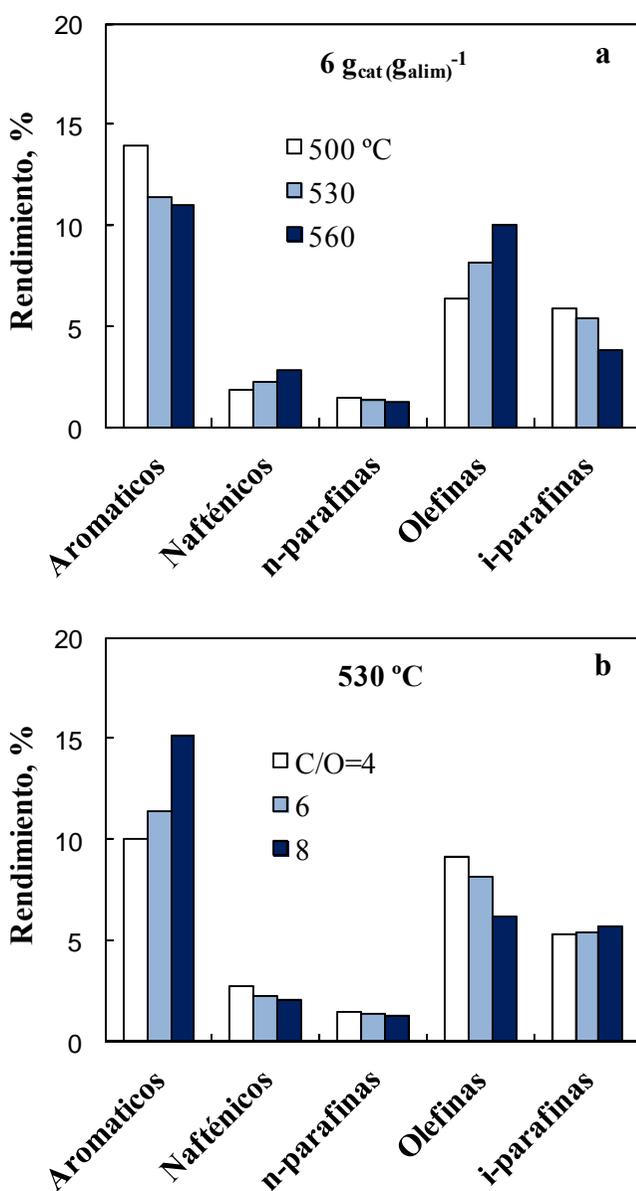


**Figura C.4.** Efecto de la temperatura sobre los rendimientos de los componentes de la fracción gaseosa, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (a) y C<sub>4</sub> (b y c), en el craqueo de VGO. Catalizador, CY; 530 °C; t, 6 s.

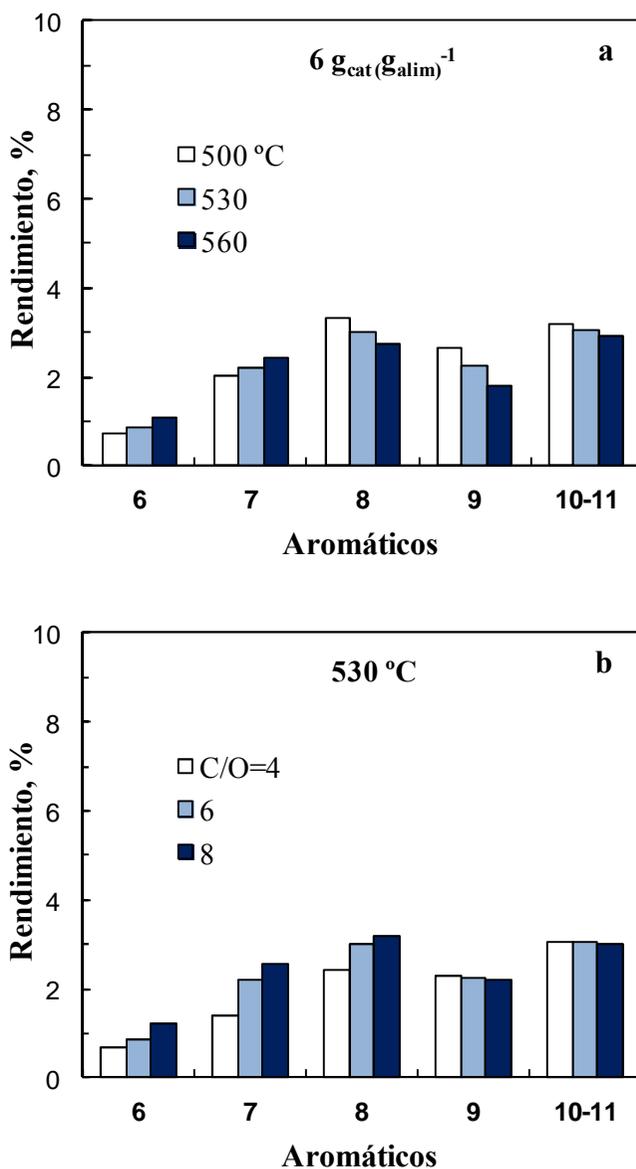
**Tabla C.1.** Efecto de la relación C/O sobre la olefinidad de las familias C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> de la fracción de gases, en el craqueo de VGO. Catalizador, CY; t, 6.

	C/O	500 °C	530 °C	560 °C
C <sub>2</sub> <sup>=</sup> /C <sub>2</sub> Total	4	0.88	0.86	0.83
	6	0.75	0.74	0.75
	8	0.66	0.64	0.67
C <sub>3</sub> <sup>=</sup> /C <sub>3</sub> Total	4	0.83	0.83	0.82
	6	0.76	0.77	0.78
	8	0.74	0.76	0.76
C <sub>4</sub> <sup>=</sup> /C <sub>4</sub> Total	4	0.54	0.56	0.62
	6	0.49	0.51	0.51
	8	0.41	0.46	0.50

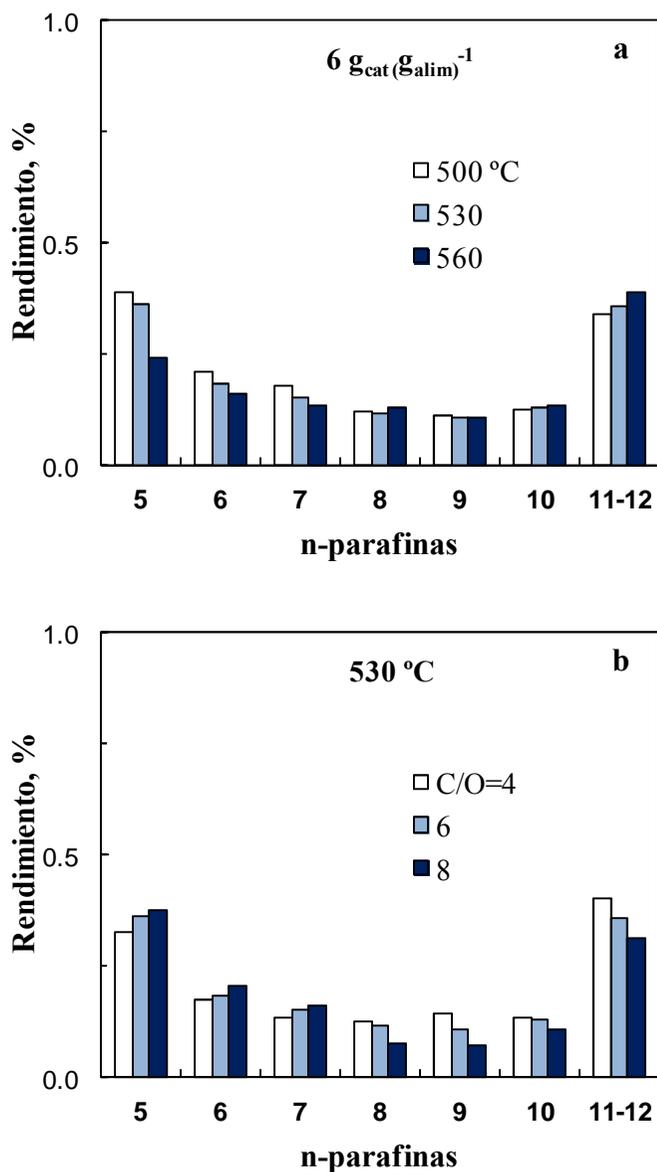
## C.4. COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN GASOLINA



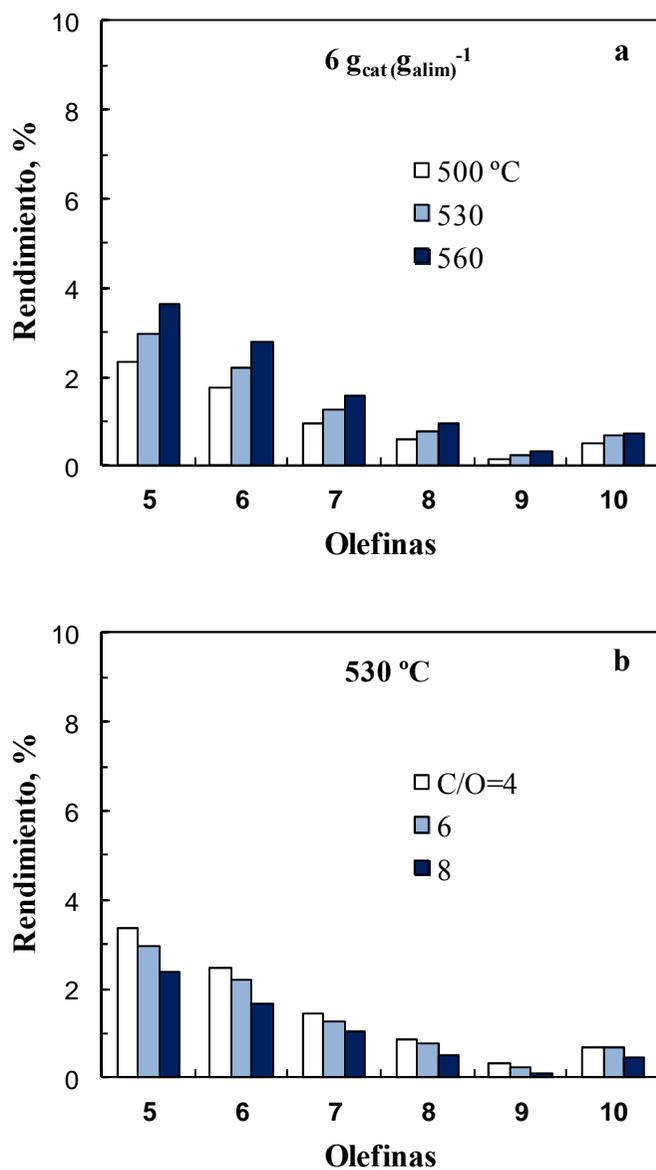
**Figura C.5.** Efecto de la temperatura (a) y de relación C/O (b) sobre los rendimientos de las familias de componentes de la gasolina producto, en el craqueo de VGO. Catalizador, CY; t, 6 s.



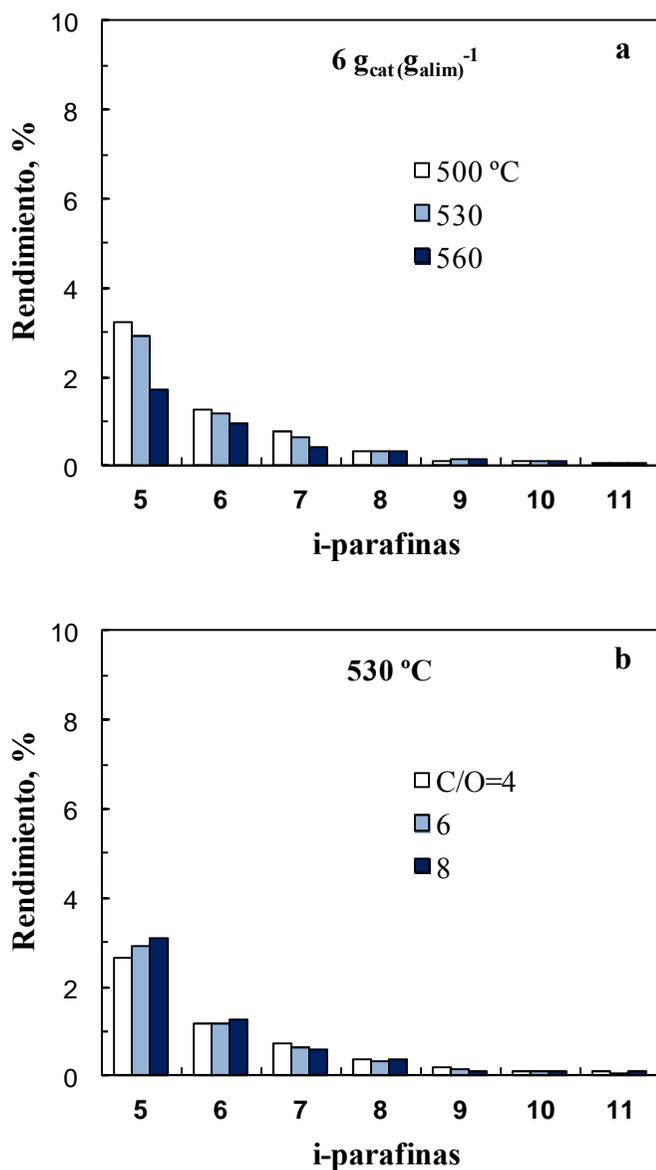
**Figura C.6.** Efecto de la temperatura (a) y de relación C/O (b) sobre los rendimientos de los componentes de la familia de aromáticos en la gasolina, en el craqueo de VGO. Catalizador, CY; t, 6 s.



**Figura C.7.** Efecto de la temperatura (a) y de relación C/O (b) sobre los rendimientos de los componentes de la familia de parafinas lineales en la gasolina, en el craqueo de VGO. Catalizador, CY; t, 6 s.



**Figura C.8.** Efecto de la temperatura (a) y de relación C/O (b) sobre los rendimientos de los componentes de la familia de olefinas en la gasolina, en el craqueo de VGO. Catalizador, CY; t, 6 s.



**Figura C.9.** Efecto de la temperatura (a) y de relación C/O (b) sobre los rendimientos de los componentes de la familia de isoparafinas en la gasolina, en el craqueo de VGO. Catalizador, CY; t, 6 s.

**Tabla C.2** Efecto de la temperatura y relación C/O sobre la olefinidad, la ramificación de las olefinas y de parafinas de los componentes C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> en la gasolina, en el craqueo de VGO. Catalizador, CY; t, 6 s.

	C/O	500 °C	530 °C	560 °C
<b>C<sub>5</sub><sup>=</sup>/C<sub>5</sub> Total</b>	4	0.50	0.52	0.74
	6	0.42	0.47	0.72
	8	0.39	0.41	0.67
<b>C<sub>6</sub><sup>=</sup>/C<sub>6</sub> Total</b>	4	0.62	0.65	0.74
	6	0.58	0.62	0.67
	8	0.53	0.54	0.64
<b>i-C<sub>5</sub><sup>=</sup>/n-C<sub>5</sub><sup>=</sup></b>	4	1.46	1.37	1.18
	6	1.38	1.27	0.97
	8	1.35	1.22	0.96
<b>i-C<sub>6</sub><sup>=</sup>/n-C<sub>6</sub><sup>=</sup></b>	4	0.91	0.71	0.49
	6	0.68	0.63	0.41
	8	0.62	0.50	0.39
<b>i-C<sub>5</sub>/n-C<sub>5</sub></b>	4	8.51	8.19	7.90
	6	8.31	7.22	7.10
	8	7.98	7.30	6.31
<b>i-C<sub>6</sub>/n-C<sub>6</sub></b>	4	5.67	5.57	3.80
	6	5.54	5.24	5.77
	8	5.93	4.43	3.05

