

CO-PROCESAMIENTO DE BIO-OILS E HIDROCARBUROS EN FCC.

Panero Melisa

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE (UNL-CONICET)

Área: Ingeniería

Sub-Área: Química

Grupo: Y

Palabras clave: FCC, co-procesamiento, bio-oil.

INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles son los recursos energéticos principales para la generación de energía y el transporte, constituyendo una importantísima fuente de contaminación. La limitación de recursos petroleros impone utilizar petróleos de menor calidad, con más contaminantes, y que requieren mayor procesamiento. Así, la biomasa, renovable, es muy atractiva como fuente energética, siendo algunas de las ventajas de su uso la menor emisión de gases de invernadero y otros contaminantes y el balance de CO₂ esencialmente neutro. Pueden generarse combustibles líquidos a partir de biomasa mediante pirólisis, que es su degradación térmica por encima de 400 °C en ausencia o con muy poco oxígeno. Los bio-oils suelen tener dos fracciones; una insoluble en agua, con derivados de la lignina y otra soluble en agua, con derivados de carbohidratos y de lignina. Algunos usos del bio-oil son sustitución de combustibles en aplicaciones estáticas, producción de compuestos químicos y reemplazo del fenol en la síntesis de resinas. Como combustible presenta algunas desventajas: menor poder calorífico, inmiscibilidad con otros combustibles, inestabilidad. Para mejorar sus propiedades es necesario desoxigenarlos; diferentes autores (Elliott., 2007; Gayubo y col., 2004) muestran que puede lograrse por hidrotratamiento o craqueo catalítico sobre catalizadores ácidos.

O'Connor y col. (2002) sugieren que una posibilidad de upgrading de bio-oils es mediante su co-procesamiento en unidades de producción de combustibles como el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), donde pueden jugar el rol de materia prima no convencional.

El FCC, principal generador de combustibles líquidos y también productor de materias primas para la industria petroquímica, convierte hidrocarburos pesados y de bajo valor en productos valiosos. Con operación cíclica, el catalizador circula entre un reactor de lecho fluidizado (riser), donde se desactiva por coque, y un regenerador. El principal componente de los catalizadores de FCC es la zeolita Y, soportada sobre una matriz activa o inactiva, más diversos aditivos. Las reacciones sobre los sitios ácidos de la zeolita y la matriz incluyen craqueo, isomerización, transferencia de hidrógeno (TH) y oligomerización, entre otras. Surge entonces la necesidad de conocer la interacción que presentan las moléculas de hidrocarburos presentes en las alimentaciones tradicionales del FCC, como el gas oil de vacío (VGO), y las moléculas oxigenadas presentes en los bio-oils.

En este trabajo se estudió el co-procesamiento de moléculas modelo

representativas de ambas alimentaciones, bajo condiciones típicas del proceso FCC, utilizando como molécula representativa de hidrocarburos la tetralina, que es un buen donante de hidrógeno, y en representación de los oxigenados, fenol, siringol y trimetoxibenceno, que son compuestos considerados como refractarios a la desoxigenación en procesos catalíticos.

METODOLOGÍA

Se usó un catalizador comercial equilibrado en refinería (Ecat-DI), formulado para la maximización del rendimiento del corte de destilados medios, con área superficial de 162 m²/g, contenido de zeolita de 9,83 % p/p y tamaño de celda unidad 2,43 nm.

Los reactivos modelo fueron tetralina (1,2,3,4 tetrahidronaftaleno, Sigma-Aldrich ≥ 99%), fenol (Riedel-de Haen, 99,5%), siringol (2,6-dimetoxifenol, Aldrich 99%) y 1,2,4-trimetoxibenceno (Aldrich 97%). Como diluyente se empleó benceno (Cicarelli 99%).

Las concentraciones porcentuales en peso en los diferentes ensayos fueron: tetralina 5% (Tetra 5), tetralina 5%-fenol 5% (Tetra-Fen 5-5), tetralina 5%-siringol 5% (Tetra-Sir 5-5) y tetralina 5%-trimetoxibenceno 5% (Tetra-TMox 5-5), de modo de conservar las concentraciones típicas de estos compuestos en bio-oils.

Las experiencias de conversión catalítica se realizaron en un reactor de laboratorio discontinuo de lecho fluidizado Simulador de Riser CREC, diseñado específicamente para reproducir las condiciones operativas de las unidades comerciales de FCC, con un tiempo de residencia de 10s, temperatura de 500 °C, masa de catalizador 0,3 g y una relación catalizador/reactivo de 3.

Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa en línea con detección FID y columna capilar no polar. El contenido de coque se determinó por oxidación a temperatura programada de los depósitos carbonosos, con transformación de los óxidos de carbono en metano y cuantificación en un detector FID.

Resultados y discusiones

La tetralina (compuesto nafténico-aromático), se encuentra en alimentaciones tradicionales y productos del FCC. Townsend y col. (1992) usaron la tetralina para estudios de catálisis heterogénea, particularmente en reacciones de TH en sistemas compuestos por hidrocarburos.

Adjaye y col. (1995) muestran que los bio-oils derivados de aserrines de madera contienen entre 15 y 30 %p/p de compuestos fenólicos, siendo más del 80% de ellos éteres fenólicos. Así, las moléculas modelos seleccionadas fueron fenol, siringol y trimetoxibenceno, representando a fenoles, éteres fenólicos y éteres aromáticos, respectivamente. El trimetoxibenceno, se puede considerar uno de los más importantes del grupo al que representa. Aunque los éteres aromáticos se encuentran en el bio-oil en menor proporción (5-8 %p/p), resulta interesante estudiarlos por el grado de complejidad y contenido de oxígeno en su estructura.

En la Tabla 1 se presentan las conversiones y distribuciones de productos (sólo hidrocarburos y coque) obtenidas en los experimentos de co-procesamiento. Como se puede observar, la conversión de tetralina disminuye significativamente cuando se la co-procesa con oxigenados, lo que sugiere una fuerte competencia entre el hidrocarburo y los oxigenados por los sitios ácidos del catalizador. Los compuestos oxigenados se convierten completamente a partir de lo cual podría asumirse que los oxigenados, bajo las condiciones estudiadas, se adsorben más fuertemente que el hidrocarburo sobre estos catalizadores.

En el experimento de Tetra 5 se observaron productos con hasta 10 átomos de carbono por molécula, siendo el compuesto de mayor producción el naftaleno

(generado por TH desde la tetralina), lo que demuestra que las reacciones de TH son las más importantes bajo las condiciones de estudio. La selectividad hacia TH se definió como la relación entre producción de naftaleno y conversión de tetralina.

	Tetra 5	Tetra-Fen 5-5	Tetra-Sir 5-5	Tetra-TMox 5-5
Conversión (%)				
Tetralina	86.92	40.13	36.81	38.75
Fenol	-	99.72	-	-
Siringol	-	-	100.00	-
Trimetoxibenceno	-	-	-	100.00
Productos				
C ₁	0.00	4.96	4.05	5.58
C ₂ +C ₂ ⁼	0.52	0.00	0.00	0.00
C ₃ +C ₃ ⁼	0.67	1.43	0.43	0.71
C ₄ olefinas	0.07	0.35	0.58	0.50
C ₄ parafinas n+i	0.49	0.51	2.02	1.62
C ₅ parafinas n+i	0.00	0.24	1.04	0.58
Tolueno	1.70	1.00	2.89	4.27
C ₈ nafténicos	0.18	0.58	0.11	0.14
C ₈ aromáticos	1.01	0.00	0.44	0.54
C ₉ aromáticos	0.18	0.00	0.00	0.05
C ₉ nafténico-aromáticos	0.06	0.63	0.27	0.00
Decalina	0.26	0.47	0.36	0.22
C ₁₀ aromáticos	0.28	4.00	0.29	0.10
C ₁₀ nafténico-aromáticos	0.28	0.37	0.61	0.25
Naftaleno	21.97	78.12	66.11	43.10
C ₁₁ aromáticos	0.00	1.27	0.21	0.05
Metil Naftaleno	0.07	0.00	2.15	3.32
C ₁₁ nafténico-aromáticos	0.00	0.00	0.15	1.58
C ₁₂ aromáticos	0.00	0.00	0.61	1.90
Bifenilo	0.00	0.18	1.19	5.37
C ₁₂ nafténico-aromáticos	0.00	0.00	0.00	19.72
Coque	22.29	3.60	14.78	8.78
Selectividad a TH	38.41	78.44	88.15	74.79

Tabla 1: Conversiones, distribuciones de productos y selectividades a la transferencia de hidrógeno en el co-procesamiento de tetralina con compuestos oxigenados. (%p/p).

En los experimentos de co-procesamiento se produjo metano, a diferencia de la experiencia Tetra 5, producto que podría estar directamente relacionado a la ruptura de los grupos metilos de los compuestos oxigenados. Bertero y col. (2013) observaron comportamientos similares en estudios de conversión de estos compuestos sobre un catalizador de FCC del tipo octano barril. También en estos experimentos se observó producción de hidrocarburos con cuatro átomos de carbono, especialmente olefinas. Se evidenciaron también compuestos con cinco átomos de carbono, los cuales no estuvieron presentes en Tetra 5. Además, se observó la producción de compuestos de más de once átomos de carbono por molécula, como el bifenilo, principalmente en Tetra-Tmox 5-5, y la formación de nafténico-aromáticos con doce átomos de carbono; ambos productos provenientes de las reacciones de alquilación-desproporción. Esto podría estar inducido por la estructura propia del trimetoxibenceno, que no tiene base fenólica.

Respecto a la producción de tolueno, se observó un importante aumento en el caso del co-procesamiento de tetralina con siringol y trimetoxibenceno, respecto de la tetralina sola, lo que podría atribuirse a la presencia de radicales metilos en el ambiente, derivados del craqueo de las cadenas laterales de las moléculas oxigenadas.

Respecto a la producción de naftaleno, que deriva exclusivamente de la tetralina, se puede evidenciar un notable aumento en su producción cuando se co-procesa con los compuestos oxigenados. La selectividad hacia TH en la conversión de tetralina, fue mucho mayor en los experimentos de co-procesamiento que en Tetra 5, particularmente en el caso de Tetra-Sir 5-5. A partir de estos resultados, se podría decir que, bajo las condiciones estudiadas, el co-procesamiento de hidrocarburos con oxigenados contribuye a un aumento notable en la selectividad a las reacciones de TH, lo que podría sugerir una mayor capacidad de la tetralina para donar hidrógeno en esas circunstancias.

Es de esperar que el aumento de selectividad hacia TH provoque un aumento en la producción de coque. Sin embargo, se observa una notable disminución en la producción de coque en los casos de co-procesamiento respecto de la observada en el caso de Tetra 5, en mayor medida en el caso del fenol. Este comportamiento podría deberse a la formación de productos derivados de las reacciones de alquilación-desproporción y craqueo de la tetralina.

Conclusiones

Se co-alimentó tetralina diluida en benceno con tres compuestos oxigenados representativos de bio-oils, en un reactor Simulador de Riser CREC, observándose que la conversión de tetralina disminuyó significativamente, y se incrementó la selectividad a naftaleno. Los tres compuestos modelos del bio-oil se convirtieron completamente. La producción de coque disminuyó en el co-procesamiento.

Los resultados sugieren que la base estructural de los compuestos oxigenados fenólicos (fenol, siringol) y aromático (trimetoxibenceno), favorece la formación selectiva de algunos productos como metano, compuestos con cinco átomos de carbono y compuestos con más de 11 átomos de carbono, además del aumento de hidrocarburos olefínicos respecto del procesamiento con tetralina sola.

El aumento de la selectividad hacia la formación de naftaleno y la menor formación de coque en el co-procesamiento de los oxigenados y tetralina, respecto del procesamiento de la tetralina sola, evidencia un incremento en la capacidad de la tetralina para ceder hidrógeno en presencia de los compuestos oxigenados.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Elliott, D.**, 2007. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. *Energy Fuels*, 21, 1792-1815.
- Gayubo, A., Aguayo, A., Atutxa, A., Aguado, R., Olazar, M., Bilbao, J.**, 2004b. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 2619-2626.
- O'Connor, P., Hakuli-Pieterse, A., Humphries, A., Francis, J.**, 2002. V Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico, Maceio, Brasil. 25, Anales.
- AT. Towsend., J. Abbot.**, 1992. Catalytic cracking of tetralin on HY zeolite. *Appl Catal A*, 90,97-115.
- Adjaye, J., Bakhshi, N.**, 1995a. Integration of Thermal Treatment and Catalytic Transformation for Upgrading Biomass Pyrolysis Oil. *Biomass Bioenergy*, 8, 131-149.
- M. Bertero., U. Sedran.**, 2013. Upgrading of bio-oils over equilibrium FCC catalysts. Contribution from alcohols, phenols and aromatic ethers. *Catal. Today*, 212,10-15.