

COPROCESAMIENTO DE BIO-OILS. CARACTERIZACIÓN Y PRETRATAMIENTO TÉRMICO.

Melisa Bertero, Gabriela de la Puente, Ulises Sedran

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) (FIQ, UNL – CONICET)

Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina

Tel. 0342-4526082, Fax. 0342-4531068, e-mail: usedran@fiq.unl.edu.ar

RESUMEN: Se estudió la pirólisis de distintas biomásas (aserrín de pino, aserrín de algarrobo y cáscara de trigo) en medio inerte (N₂). Los bio-oils se generaron en un reactor de lecho fijo a 550°C y con una rampa de 15°C/min. La producción más elevada de bio-oil se obtuvo para el aserrín de pino (39%). Los bio-oils obtenidos se analizaron por GC/MS luego de someterse a fraccionamiento con agua y éter. Las fracciones contenían principalmente aldehídos, cetonas y fenoles. Se estudió el efecto de un tratamiento térmico sobre la composición de los bio-oils, con el fin de evaluar los cambios que podrían ayudar a coprocesarlos en refinerías convencionales, dado su alto potencial de formación de coque. El tratamiento térmico se realizó utilizando una rampa de 12°C/min y temperatura final 500°C. Este tratamiento produjo una fuerte disminución en el CCR, del orden del 70% y un leve aumento en el contenido de agua.

PALABRAS CLAVE: Bio-oil, combustibles, coprocesamiento, FCC

INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles constituyen los recursos energéticos de mayor uso, pero existe una creciente necesidad de contar con fuentes energéticas renovables, para lo que la biomasa se presenta como una alternativa muy atractiva. La biomasa abarca toda una variedad de materiales lignocelulósicos (madera), hierbas de todo tipo y residuos de cosechas. Los procesos más importantes de conversión de biomasa en formas de energía son la combustión directa y la conversión termoquímica, dentro de la cual la pirólisis, ya sea en ausencia o con cantidades limitadas de un agente oxidante, es una de las principales. Los productos resultantes son gases, líquidos (bio-oils) y sólidos carbonosos. Los bio-oils son mezclas complejas de especies derivadas de las reacciones de despolimerización y fragmentación de los componentes principales de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina. Los bio-oils de maderas contienen aproximadamente de 35 a 40 % de oxígeno, de 55 a 60 % de carbono, pH ácido, densidad aproximada a 1.2 g/cm³ y más de 15 % de humedad (Czernik y Bridgwater, 2004), lo que define propiedades de combustión que difieren de las de los derivados petroleros.

La mejora (upgrading) de los bio-oils, de modo de transformarlos en combustibles de transporte, requiere eliminar el oxígeno, por ejemplo mediante hidrotreatamientos (Elliott y Baker, 1987) o craqueo (Bridgwater, 1996). Una opción es su coprocesamiento en una refinería, en la que puede jugar el rol de materia prima no convencional, en forma similar al de los crudos extrapesados, con dos procesos que podrían ser receptores: el FCC o los procesos térmicos (p.ej. coking). La estructura hipotética de la lignina, sumamente compleja, podría considerarse análoga a la de los asfaltenos en las alimentaciones residuales.

Se propone estudiar el coprocesamiento de bio-oils junto a alimentaciones convencionales de FCC, basado en la flexibilidad del proceso. El fuerte potencial de formación de coque del bio-oil podría controlarse con la eliminación de precursores mediante el tratamiento térmico previo. De este modo, podrían incorporarse a procesos convencionales sin alterar significativamente su operación, considerando que ya existen tecnologías que pueden procesar alimentaciones completamente residuales (Wilson, 1997). Para este trabajo se seleccionaron como materias primas para la producción de bio-oils a tres tipos de materiales lignocelulósicos: aserrín de pino y de algarrobo, y cáscara de trigo. El aserrín de maderas es uno de los principales desechos de la industria maderera, que genera anualmente en Argentina alrededor de cinco millones de toneladas de residuos que suelen ser incinerados cerca de las plantaciones y/o aserraderos (Miño, 2005). El pino es una madera de fibra larga (softwood), mientras el algarrobo es de fibra corta (hardwood). La cáscara de trigo es un subproducto de la industria harinera, cuyo valor comercial es bajo y generalmente se utiliza como alimento forrajero.

EXPERIMENTAL

Las materias primas de origen vegetal utilizadas para la producción de bio-oil fueron aserrín de madera de pino (*Pinus elliotii*) y de madera de algarrobo (*Prosopis juliflora*), y cáscara de trigo (*Triticum vulgare*). Todas fueron secadas a 100 °C durante 18 h y el contenido de humedad se determinó por diferencia de pesos.

Los bio-oils se obtuvieron por pirólisis convencional de un lecho fijo de materia prima en un reactor de acero inoxidable de 21.0 cm de longitud y 1.9 cm de diámetro, con paso de nitrógeno con un caudal de 20 ml/min. Los efluentes del reactor pasaron por un condensador de hielo-agua y los gases fueron vertidos a la atmósfera. Las condiciones de la pirólisis fueron una rampa de calentamiento de 15 °C/min desde temperatura ambiente hasta temperatura final de 550 °C, mantenida durante 60 min (Özçimen y Karaosmanoglu, 2004; Özbay et al., 2008). El tratamiento térmico de los bio-oils fue realizado en un reactor de vidrio de 5.0 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro, bajo un caudal de 5 ml/min de nitrógeno. Los productos de reacción fueron condensados en un colector con un baño de hielo-agua. La rampa de calentamiento fue de 12 °C/min, desde

temperatura ambiente hasta 500 °C, mantenida durante 10 min. Se tomaron muestras de los gases efluentes en la pirólisis y en el tratamiento térmico.

Para facilitar la caracterización, el producto líquido de la pirólisis de biomasa fue centrifugado para separar el bio-oil y una fracción alquitranosa (tar). El bio-oil fue fraccionado mediante un tratamiento con agua y éter (Sipilä et al., 1998). Un volumen de bio-oil fue mezclado con diez de agua, y luego filtrado para separar tar emulsionado y una fracción soluble en agua. La fracción soluble en agua (SA) fue mezclada con igual volumen de éter etílico y agitada vigorosamente; luego de 5 minutos de decantación, se separaron las fracciones soluble (SE) e insoluble (IE) en éter.

Las diversas fracciones se analizaron por cromatografía gaseosa capilar convencional en un cromatógrafo Agilent 6890N con detector de ionización de llama (FID) y columna HP-1 de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 µm de espesor de fase. La identificación de productos se realizó mediante la inyección de patrones y el empleo de espectrometría de masas (GC/MS). La concentración de cada producto se calculó en base a las áreas cromatográficas, lo que excluye el agua. En todos los casos se logró identificar más del 80% del área cromatográfica.

La caracterización de las distintas fracciones se completó con microanálisis elemental (Carlo Erba EA 1108), análisis de carbón Conradson (CCR, Norma IRAM 6542), y contenido de agua (Norma IRAM 21320, con equipo Karl-Fischer).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Rendimientos y composición de los diversos productos

El producto final de las pirólisis de biomasa se distribuyó entre tres fases: una líquida, de bio-oil y tar, una sólida (char, residual en el reactor), y una gaseosa, con rendimientos similares en todos los casos. En la Tabla 1 se presentan los rendimientos de las pirólisis de las distintas materias primas. Bajo condiciones similares otros autores han reportado valores similares (Putun et al., 2002; Özçimen y Karaosmanoglu 2004).

Fracción	Materia prima		
	Aserrín de pino	Aserrín de algarrobo	Cáscara de trigo
Líquido	45.0	38.7	37.9
Bio-Oil	39.1	35.9	31.7
Tar	5.9	2.8	6.2
Char	32.3	36.6	36.1
Gases	32.7	24.7	25.9

Tabla 1. Rendimientos porcentuales de los productos de pirólisis.

La gran complejidad de la composición de los bio-oils dificulta la identificación de sus componentes, que son de muy variados pesos moleculares (Oasmaa y Czernik, 1999). Se logró identificar 128 compuestos en los bio-oils, que se agruparon de acuerdo al tipo químico al cual pertenecen. En la Tabla 2 se presentan los valores porcentuales de cada grupo y los compuestos más importantes. Las composiciones de las fracciones SA, SE e IE se presentan en la Tabla 3, también agrupados por tipo químico; puede apreciarse que las concentraciones de cada grupo difieren según el origen de la materia prima. Todas las fracciones mostraron los mismos componentes. Es posible observar una elevada proporción de compuestos oxigenados, y que la mayor parte de los compuestos orgánicos identificados corresponde a los grupos de aldehídos y cetonas, y de fenoles, representando más del 60 % del total en la mayoría de los casos. El grupo de ácidos y ésteres está compuesto principalmente por ácido acético, butanoico, pentanoico, propanoico y glutárico y sus derivados sustituidos, los cuales representan más del 80 % del total.

	Materia prima		
	Aserrín de pino	Aserrín de algarrobo	Cáscara de trigo
Ácidos y Ésteres	6.9	9.1	6.6
Ácido 4-metil pentanoico	1.51	0.24	0.59
Anhídrido acético	0.76	0.46	0.06
Ácido 3-propil glutárico	0.57	1.59	0.70
4-hidroxi-3-metoxi-benzoato de metilo	0.42	0.50	0.22
Acetato de vinilo	0.41	0.88	0.55
Aldehídos y Cetonas	28.0	27.0	21.0
2,3-pentadiona	3.53	4.66	0.11
2-pentanona	2.56	1.62	0.04
2-furfuraldehído	2.12	2.86	0.43
2-butenal	1.55	0.44	0.04
5-hidroximetil-2-furfuraldehído	1.49	0.69	0.55
Fenoles	20.9	31.2	19.3
5-metil-2-metoxifenol	4.52	2.31	1.28
3-metoxifenol	2.36	5.58	0.66
3-metilfenol	2.07	1.72	0.86
4-etil-3-metoxifenol	0.93	0.64	0.46
2-metoxi-4-(1-propenil)fenol	0.92	0.48	0.53

Tabla 2. Principales compuestos identificados en los bio-oil. Porcentajes calculados en base al área cromatográfica.

	Materia prima		
	Aserrín de pino	Aserrín de algarrobo	Cáscara de trigo
Alcoholes	11.7	11.2	6.9
Metanol	5.41	3.24	0.56
2-metil-2-propen-1-ol	1.55	1.64	0.12
Levoglucosano	1.31	0.24	0.45
3-pentanol	1.09	0.66	0.54
D-manoheptulosa	0.62	1.45	0.59
Hidrocarburos	2.5	1.2	2.4
1-(1-metiletil)ciclopenteno	0.44	0.22	1.00
2-hexeno	0.39	0.10	0.53
Etoxibutano	0.36	0.19	0.24
2-etoxipentano	0.26	0.05	0.06
2-metil-1-etoxipropano	0.25	0.12	0.08
Compuestos nitrogenados	2.6	3.1	3.6
N-(1,1,3,3-trimetilbutil)formamida	0.55	0.12	0.03
2-hidroxipiridina	0.46	0.49	1.44
5,6-dihidro-6-uracilo	0.46	0.84	1.01
1-pirrolil-etanona	0.37	0.47	0.17
2,5-dimetil-piridina	0.23	0.14	0.16
Éteres aromáticos	1.9	1.3	3.8
Hidroxitolueno butilado (BHT)	0.74	0.20	0.25
(1,2,4-trimetoxi)benceno	0.47	0.84	1.39
(1-metildodecil)benceno	0.26	0.03	0.76
(1-hexiltetradecil)benceno	0.12	0.04	0.14
(1-butilocil)benceno	0.07	0.02	0.50

Tabla 2. Principales compuestos identificados en los bio-oil. Porcentajes calculados en base al área cromatográfica (cont.).

La fracción SE del bio-oil contiene productos de degradación de la lignina y de los polisacáridos, y su composición brinda información sobre la materia prima de origen y el grado de degradación térmica de la misma (Sipila et al., 1998). Se observa que la fracción SE del bio-oil de la cáscara de trigo posee mucha mayor cantidad de alcoholes y menor cantidad de fenoles que las de pino y algarrobo. El 3-pentanol es uno de los compuestos que se presenta en mayor proporción en esta fracción, y su concentración en el bio-oil de la cáscara de trigo es el doble que en el caso del algarrobo y ocho veces mayor que en el del pino. En contraste, la concentración de 3-metoxifenol, 4-metil-2-metoxifenol, 5-metil-2-metoxifenol, 4-etil-2-metoxifenol y 4-etil-3-metoxifenol, que presentan proporciones relativas importantes dentro del grupo fenoles, son entre dos y cinco veces mayores en los casos del pino y del algarrobo que en el de cáscara de trigo.

	Materia prima		
	Aserrín de pino	Aserrín de algarrobo	Cáscara de trigo
Fracción SE			
Ácidos y ésteres	9.8	13.0	9.5
Aldehídos y cetonas	27.7	30.5	25.2
Alcoholes	8.0	8.9	15.3
Fenoles	36.6	33.8	24.6
Éteres aromáticos	0.9	2.2	1.7
Hidrocarburos	2.1	2.2	4.7
Compuestos nitrogenados	3.2	1.9	2.5
No Identificados	11.7	7.5	16.5
Fracción IE			
Ácidos y ésteres	12.2	11.7	11.0
Aldehídos y cetonas	27.1	34.6	26.4
Alcoholes	20.6	29.0	21.7
Fenoles	18.6	13.7	18.8
Éteres aromáticos	0.6	0.8	0.5
Hidrocarburos	4.0	8.0	4.6
Compuestos nitrogenados	4.2	1.8	4.2
No Identificados	12.7	0.4	12.8
Fracción SA			
Ácidos y ésteres	10.5	8.5	11.0
Aldehídos y cetonas	28.9	33.5	26.6
Alcoholes	13.6	9.9	11.0
Fenoles	26.3	30.0	24.5
Éteres aromáticos	0.8	1.7	0.4
Hidrocarburos	2.6	1.9	4.3
Compuestos nitrogenados	3.4	2.9	4.4
No Identificados	13.9	11.6	17.8

Tabla 3. Composición de las fracciones SA, SE e IE de los bio-oils. Porcentajes calculados en bases al área cromatográfica.

Las fracciones SE del bio-oil de pino y algarrobo poseen similares proporciones de todos los grupos, aunque los ácidos y ésteres, y los aldehídos y cetonas, se presentan en cantidad algo mayor en el de algarrobo. El ácido acético se presenta en cantidades similares en las fracciones SE de las tres materias primas, siendo muy importante en el pino y la cáscara de trigo, mientras que el ácido 3-hidroxibutanoico es el que muestra mayor concentración en la fracción derivada del algarrobo. Al ácido acético le siguen en importancia el ácido propanoico en el pino y el acetato de vinilo en la cáscara de trigo. La distribución de productos dentro del grupo de aldehídos y cetonas fue similar para las tres materias primas, siendo los compuestos identificados en mayor proporción el furfural, el 2-furanmetanol, la ciclohexanona, el 5-metil-2-furancarboxaldehído y la 1,2-ciclopentanodiona.

La fracción IE contiene principalmente productos de degradación de los polisacáridos. Para esta fracción, los resultados obtenidos para el pino y la cáscara de trigo son similares. Los principales compuestos identificados en esta fracción fueron ésteres del ácido acético (acetato de vinilo, anhídrido acético, acetato de 2-propenilo), pentanonas (2,3-pentadiona, 2-pentanona, 3-penten-2-ona) y 2-metoxi-2-propen-1-ol, y también se identificaron compuestos como ácido 2-propilglutárico, levoglucosano, lactosa, y D-glicero-D-mano-heptitol.

Propiedades fisicoquímicas

La Tabla 4 presenta propiedades fisicoquímicas de los bio-oils. El agua de los bio-oils proviene de las reacciones de deshidratación que ocurren durante la conversión térmica y también depende de la humedad inicial de la materia prima. Todas las materias primas fueron secadas a temperatura constante durante iguales períodos de tiempo antes de ser introducidas en el reactor de pirólisis, pero las cantidades de agua eliminada fueron distintas: 9.3 % para el pino, 11.1 % para el algarrobo y 15.3 % para la cáscara de trigo.

El poder calorífico superior de los bio-oils fue calculado con la fórmula de DuLong en base seca (Özbay et al., 2008) y luego fue afectado por el contenido de agua. Tal propiedad es diferente de acuerdo a la materia prima. Oasmaa y Czernik (1999) reportaron valores en el rango de 16-19 MJ/kg para bio-oil de aserrín de pino, abedul y álamo. En términos generales, el poder calorífico superior de los líquidos de pirólisis es similar a los de la biomasa de origen, y un 40 a 45 % menores a los de combustibles fósiles (el fuel oil pesado, 40 MJ/kg (Mohan et al., 2006)), principalmente debido al elevado contenido de agua y la gran proporción de oxígeno de los bio-oil.

El análisis elemental del bio-oil fue calculado en base libre de agua. La elevada proporción de oxígeno presente, principalmente en los bio-oils de algarrobo y de pino, es una de las características principales de los líquidos de pirólisis. El bio-oil de cáscara de trigo tiene más carbón y menos oxígeno que los de aserrín de algarrobo y de pino, y su contenido de nitrógeno es muy importante, mucho mayor que el observado para las otras materias primas.

Propiedad	BO Pino	BO Algarrobo	BO Cáscara de trigo	Producto Pino	Producto Algarrobo	Producto Cáscara de trigo
pH	3	3	6	3	3	5
Densidad (kg/dm ³)	1.07	1.07	1.06	1.08	1.17	1.12
Agua (% p)	49.6	67.6	84.4	60.6	69.6	90.1
CCR (%p)	4.8	2.8	0.84	1.5	0.91	0.20
PCS (MJ/kg)	10.03	7.24	6.02	8.41	7.81	3.77
Análisis elemental (% base seca)						
C	45.8	58.0	69.9	45.9	52.6	53.5
H	8.7	5.8	11.0	9.6	10.1	16.0
N	<0.2	<0.3	12.1	<0.2	<0.3	11.1
S	-	2.8	-	-	-	-
O	45.3	33.1	6.9	44.3	37.0	19.3
Relación molar H/C	2.28	1.20	1.90	2.50	2.30	3.60
Relación molar O/C	0.74	0.42	0.07	0.72	0.52	0.27
Relación molar (H/C) _{ef}	0.79	0.30	1.30	1.03	1.23	2.52

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de los bio-oils y de los Productos del tratamiento térmico.

El pH de los bio-oils es bajo en el caso de los aserrines de pino y de algarrobo, debido a la elevada proporción de ácidos. La menor cantidad de ácidos fue encontrada en el bio-oil de cáscara de trigo (6 %), lo que sumado a la mayor cantidad de agua, explica su mayor pH. La densidad de los bio-oils es una medida importante para su transporte, y tienen típicamente valores entre 0.9 y 1.3 kg/dm³, que varían con el contenido de agua (Oasmaa y Peacocke, 2001). Todos los bio-oils mostraron valores similares de densidad, incrementados levemente por el tratamiento térmico.

Si se piensa en el proceso de FCC como receptor de los bio-oils para su potencial co-procesamiento, es útil utilizar el índice efectivo de hidrógeno (IEH) (Chen et al., 1986):

$$\left(\frac{H}{C}\right)_{ef} = \frac{(H - 2O - 3N - 2S)}{C} \quad (1)$$

donde H, C, O, N y S son los porcentajes molares de los elementos, calculados sobre base seca. Este índice es un indicador de la relación H/C neta de una alimentación que contiene heteroátomos. El proceso más efectivo para el upgrading de los bio-oils es remover el oxígeno como CO₂ y CO e incrementar el contenido de hidrógeno del líquido de manera simultánea, pero desafortunadamente, el oxígeno también es removido como agua, el nitrógeno como NH₃ y el azufre como H₂S. Entonces, el IEH permite descontar el H necesario para la conversión completa de estos heteroátomos del contenido de H del bio-oil. Para procesos como el FCC, la eficiencia de la conversión será mayor cuanto mayor sea el IEH de la alimentación. La relación H/C_{ef} fue menor que uno para los bio-oils de aserrines de pino y algarrobo, pero bastante superior a uno para el bio-oil obtenido de la cáscara de trigo. Las alimentaciones derivadas del petróleo presentan valores cercanos a dos para alimentaciones parafínicas, y ligeramente mayor a uno para residuos aromáticos. En este sentido, puede considerarse a los bio-oils como moléculas sumamente deficientes en hidrógeno.

El carbón Conradson (CCR) es indicador del potencial de formación de coque de los bio-oils, siendo máximo para el de pino (4.8 %). Debe considerarse que para el FCC las alimentaciones con CCR superior a 2 son definidas como residuos. Los residuos más pesados requieren una tecnología especial para su procesamiento, dado que su producción de coque es mayor que la de alimentaciones convencionales, lo que genera cargas térmicas adicionales en el regenerador y, consecuentemente, condiciones mucho más severas para el catalizador.

Tratamiento térmico de los bio-oils

El tratamiento térmico de los bio-oils estudiados genera en todos los casos una fase sólida, char, una fase líquida, considerada el producto principal y denominada *Producto (Prod)*, de la cual se obtuvieron producciones de más del 85 % en todos los casos, y una fase tar, con rendimiento de aproximadamente 4 %. Los gases representan aproximadamente 4 %. Las fases líquidas se sometieron a separación centrifuga del Prod y el tar.

En la Figura 1 se presentan las producciones de los distintos productos del tratamiento térmico. El *Prod* está compuesto por una fracción orgánica y por agua, con producciones de 50 a 60 % en el caso de los bio-oils de pino y algarrobo, y de casi el 80 % en el caso del de cáscara de trigo. La cantidad de fracción orgánica fue máxima en el caso del bio-oil de pino (32.3%).

Las propiedades fisicoquímicas de los *Prod* obtenidos se presentan en la Tabla 4, donde pueden compararse con las de los bio-oils correspondientes. Se aprecia un valor promedio de disminución del CCR, respecto del bio-oil de partida, de aproximadamente 70 %. También se observa que el contenido de agua en los *Prod* aumenta en comparación con los respectivos bio-oil, seguramente debido a la pérdida selectiva de compuestos volátiles durante el tratamiento térmico; este aspecto puede controlarse según el modo operativo utilizado. El poder calorífico de los *Prod* sufre una disminución en relación al de los bio-oils originales cuando se utilizaron como materias primas aserrín de pino y cáscara de trigo, alcanzando en este último caso una disminución del 37%.

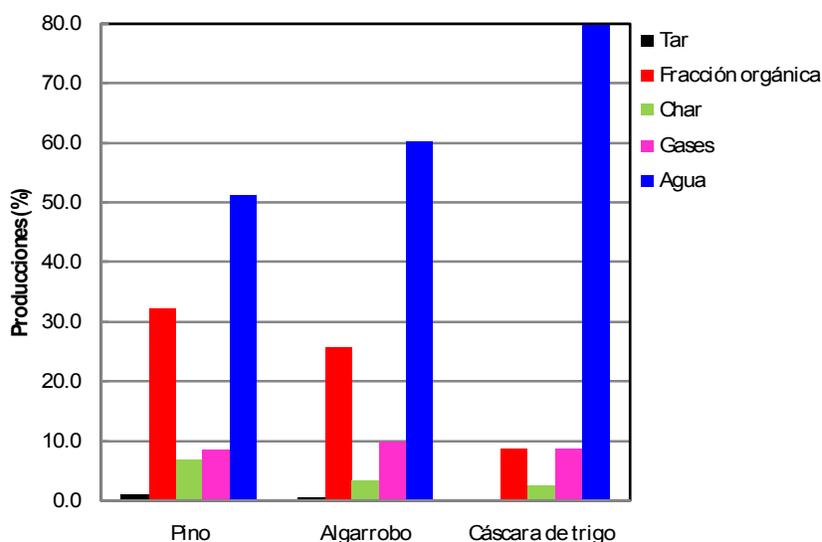


Figura 1. Producciones de las fracciones principales en el tratamiento térmico de los bio-oils. Rampa, 12 °C/min; temperatura final, 500 °C.

En la Figura 2 se presentan los cambios en la composición de la fracción orgánica de los *Prod* en comparación con los bio-oils de partida, como resultado del tratamiento térmico. Puede observarse que para todas las materias primas el tratamiento térmico produce distintas variaciones según los diferentes grupos de compuestos. Así, es posible advertir un aumento muy importante del grupo de ácidos y ésteres, en particular de los compuestos presentes en mayor cantidad en cada bio-oil. Por ejemplo, los ácidos 3-propilglutárico y metilpropanoico duplicaron su concentración cuando se trabajó con el bio-oil de cáscara de trigo; mientras el acetato de 2-propenilo y el ácido butanoico en el caso del algarrobo, y el ácido acético y el anhídrido acético en el caso del pino, aumentaron en 50 % su concentración luego del tratamiento térmico. Otro caso notable fue el acetato de 2-propenilo en el bio-oil de pino, que duplicó su concentración.

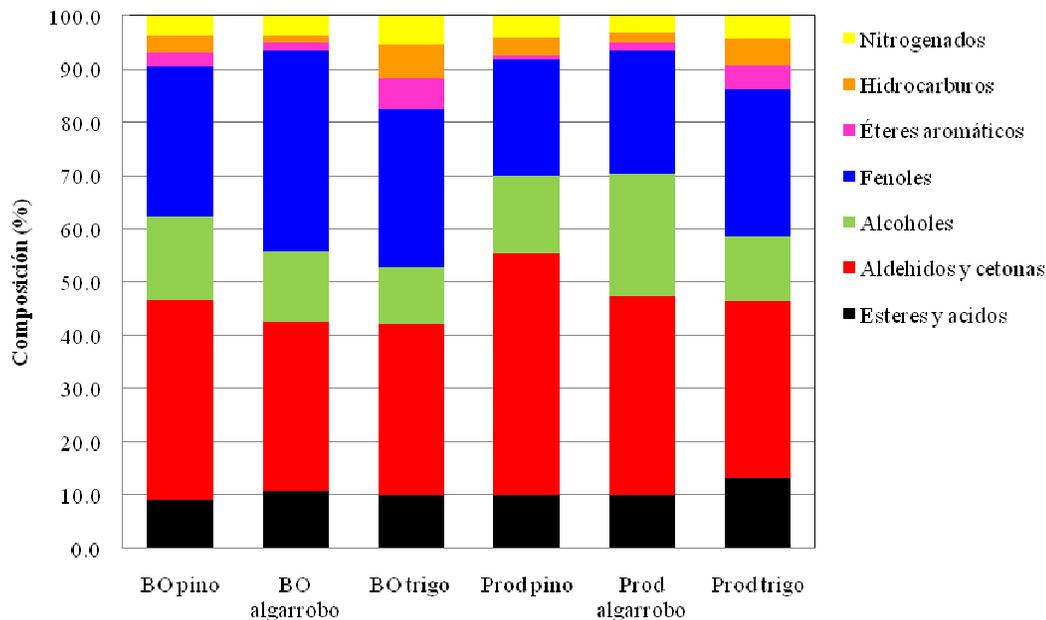


Figura 2. Composición de la fracción orgánica de los *Prod* obtenidos a 12 °C/min, 500 °C.

También se observa un aumento en la concentración del grupo de aldehídos y cetonas, en particular de los compuestos mayoritarios en cada bio-oil: 2,3-pentanodiona, 2-pentanona, furfural, octanal y 1,2-ciclopentanodiona para los casos de algarrobo y pino; y 3,4-dihidroxiacetofenona, 1-(2-furanyl)etanona, 2-furancarboxaldehído, 5-(hidroximetil)furanona y 2-(3H)furanona para el bio-oil de cáscara de trigo. El grupo de los alcoholes también revela un aumento significativo de concentración. Los compuestos que registraron los mayores incrementos son el metanol, el 2-butanol y el 3-pentanol para el pino y el algarrobo, y el 2-metoxi-2-propen-1-ol, el levoglucosano, el metanol y el 2-butin-1-ol para la cáscara de trigo. El aumento de las concentraciones para estos compuestos osciló entre el 100 y el 500 %.

Por el contrario, las concentraciones de fenoles disminuyeron luego del tratamiento térmico para los tres bio-oils, aunque dentro del grupo aumentan levemente los de bajo peso molecular (como el fenol y los metilfenoles) y disminuyen los de elevado peso molecular (como el 2,6-dimetoxifenol, el 2-metoxi-4-metilfenol y la vainillina). Estos compuestos han sido considerados precursores de la formación de coque (Gayubo et al., 2005). También el grupo de éteres aromáticos sufre una disminución de concentración con el tratamiento térmico, la cual es más significativa en el caso del bio-oil de pino, con los ejemplos del hidroxitolueno butilado y trimetoxibenceno. Estos compuestos de elevado peso molecular probablemente sufran condensaciones. La concentración de los compuestos nitrogenados, tales como el 5,6-dihidro-6-metiluracilo y la 2-hidroxipiridina, también se redujo luego del tratamiento térmico.

En relación a los compuestos no identificados, se consideraron tres grupos de acuerdo al orden de elución en el análisis cromatográfico de los bio-oil y los *Prod*, que se denotaron NI-i. El grupo NI-3, que agrupa a los compuestos de mayor peso molecular, muestra una notable disminución en los casos del pino y el algarrobo. Los compuestos de peso molecular intermedio (NI-2) conservan su concentración en los bio-oils de aserrines, pero la disminuyen fuertemente en el derivado de la cáscara de trigo. Finalmente, el aumento en la concentración de los compuestos no identificados de menor peso molecular (NI-1) es común a las tres materias primas.

CONCLUSIONES

La similitud en la composición de los productos líquidos y gaseosos de la pirólisis y el tratamiento térmico, sugiere que este último tiene un efecto de “destilación” de los compuestos más livianos y un efecto de “deposición” en forma de char de aquellos compuestos de elevado peso molecular y que poseen gran cantidad de oxígeno, no observándose productos del craqueo térmico en las fases mencionadas.

Bajo las condiciones utilizadas se obtuvieron disminuciones en el CCR del orden del 70% para los tres bio-oils, y leves aumentos en el contenido de agua. La disminución en el valor del CCR es positiva para el eventual co-procesamiento de los bio-oils en las unidades de FCC de las refinerías convencionales. El tratamiento térmico permite eliminar compuestos oxigenados de elevado peso molecular, que son precursores de la formación de coque. Además aumenta el valor del IEH de los bio-oils estudiados, lo cual mejora su calidad para un posterior co-procesamiento en la unidad de FCC.

REFERENCIAS

- Bridgwater, A. (1996). Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. *Catalysis Today* 29, 285-295.
- Chen N., Degnan T., Koeting L. (Agosto 1986). Liquid fuel from carbohydrates. *Chentech*, 506-511
- Czernik S., Bridgwater A. (2004). Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels* 18, 590-598.
- Elliott D., Baker E. (1987). *Energy from Biomass and wastes*, 1ª edición, pp.765-784. IGT, Chicago.
- Gayubo A., Aguayo A., Atuxta A., Valle B., Bilbao J. (2005). Undesired components in the transformation of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite catalyst. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 80, 11, 1244-1251.
- Miño, M. (2005). Residuos forestales en Argentina. *Saber Cómo (INTI) N°129*.
- Mohan D., Pittman C.Jr., Steele P. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical Review. *Energy & Fuels* 20, 848-889.
- Oasmaa A., Peacocke C. (2001). A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids. 2ª edición, pp. 28, VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo.
- Oasmaa A., Czernik S. (1999). Fuel Oil Quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end users. *Energy & Fuels* 13, 914-921.
- Özçimen D., Karaosmanoglu F. (2004). Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renewable Energy* 29, 779-787.
- Özbay N., Apaydin-Varol E., Uzun B., Pütün. (2008). Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy* 33, 1233-1240.
- Pütün A., Apaydin E., Pütün E. (2002). Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: product yields and composition. *Energy* 27, 703-713.
- Sipilä K., Kuoppala E., Fagernäs L., Oasmaa A. (1998). Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass and Bioenergy* 14, 2, 103-113.
- Wilson J. (1997). *Fluid Catalytic Cracking Technology and Operation*. PennWell Books, Tulsa.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado gracias al financiamiento de la Universidad Nacional del Litoral (Proyecto 12/H410), CONICET (PIP 6285/05), y la Agencia Nacional para la Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2005 14-32930).

ABSTRACT: The pyrolysis of biomass from different sources (pine and algarrobo sawdusts, and wheat shell) was studied under nitrogen flow. The bio-oils were produced in a fixed-bed reactor at 550 °C, with a heating ramp of 15 °C/min. The highest bio-oil yield (39 %) was obtained with pine sawdust. The bio-oils were analyzed by GC/MS after fractionation with water and ether. The different fractions contained mainly aldehydes, ketones and phenols. The effect of a thermal treatment over the composition of the bio-oils was studied in order to assess the changes that could help to co-process them in existing, conventional refineries, due to their high coking potential. The thermal treatment was performed under a heating ramp of 12 °C/min and final temperature of 500 °C. This treatment induced a strong decrease in the CCR, of about 70 %, and a slight increase in the content of water.

Keywords: Bio-oil, fuels, co-processing, FCC