

Título de la Tesis: “Empleo de Catalizadores Heterogeneos para el aprovechamiento de BioMasa Lignocelulósica mediante Pirólisis”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Amar, Pablo

Directores: Dra. María Alicia Volpe - Dra. Elizabeth Laura Moyano

Resumen

Se presenta un estudio de la pirólisis de biomasa lignocelulósica para la obtención de biolíquidos. Específicamente se estudia la cáscara de girasol, biomasa abundante en la región de Bahía Blanca. También se estudian: orujo de aceituna, aserrín de pino y cáscara de maní.

En el Capítulo 1 se describe el estado del aprovechamiento de biomasa. Se describen los componentes principales de la biomasa y los procesos de aprovechamiento de biomasa para obtener biolíquidos. Se plantean los objetivos de la tesis.

En el Capítulo 2 se analiza la composición de las biomásas que se emplearán en el estudio. Se determinan las concentraciones de celulosa, hemicelulosa y lignina, y de metales alcalinos. Se realiza un estudio TGA y se estudia el efecto de pre- tratamientos, como el lavado con ácidos fuertes y con álcali.

En el Capítulo 3 se realizan pirólisis en dos reactores diferentes y se cuantifican las tres fases, líquida, sólida y gaseosa. Se estudia mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopia de masas, la composición de los biolíquidos obtenidos. Se finaliza con un análisis de la inestabilidad del líquido pirolítico, concluyendo que espontáneamente se forman gomas como una segunda fase sólida.

En el Capítulo 4 se detalla la preparación y caracterización de catalizadores heterogéneos que se emplean en las pirólisis: óxido de cerio, óxido de niobio y MCM -41 en su forma sílicea pura y con la presencia de Fe y Al. La caracterización se lleva a cabo mediante TPR, sortimetría de N₂ a 77K, TEM, FTIR, medidas de acidez potenciométricas y TPD de NH₃.

En el Capítulo 5 se detalla la pirólisis en presencia de los catalizadores. Se evalúan las cantidades relativas de las tres fases, gaseosa, líquida y sólida y la influencia de las limitaciones difusionales de calor y materia que surgen en las condiciones elegidas. Se lleva a cabo un análisis químico de los biolíquidos de las diferentes pirólisis. Se establece una tendencia general entre las características fisicoquímicas de los catalizadores y la composición de los líquidos. La influencia de la acidez de cada catalizador en la composición del líquido es notoria.

En el Capítulo 6 se evalúa la posibilidad de realizar tratamientos a los biolíquidos, fundamentalmente para elevar su estabilidad durante el almacenamiento. Se siguen tratamientos para disminuir la acidez, como realizar un contacto del bio-líquido con sólidos alcalinos. Esto redundará en una notable disminución del pH, aunque algunos compuestos del biolíquido quedan retenidos en el sólido. Por otro lado, se siguen tratamientos de hidrogenación sobre los biolíquidos, empleando catalizadores heterogéneos en un reactor batch. El objetivo es disminuir la concentración de algunos compuestos que participan en reacciones no deseadas durante el almacenamiento. Solamente es posible tratar catalíticamente el líquido obtenido durante la pirólisis de la cáscara de girasol previamente lavada con ácido sulfúrico, empleando niobia.

En el Capítulo 7 se presentan las conclusiones finales, determinándose que es posible densificar la cáscara de girasol, transformándola en biolíquidos, mediante pirólisis. Sin embargo es inevitable que aparezcan propiedades no deseadas. Dependiendo de la

Título de la Tesis: “Empleo de Catalizadores Heterogeneos para el aprovechamiento de BioMasa Lignocelulósica mediante Pirólisis”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Amar, Pablo

Directores: Dra. María Alicia Volpe - Dra. Elizabeth Laura Moyano

aplicación potencial del bio-líquido deberían seleccionarse las condiciones experimentales para llevar a cabo la pirolisis (pre-tratamiento, catalizador empleado, tratamiento posterior).

Título de la Tesis: “Empleo de Catalizadores Heterogeneos para el aprovechamiento de BioMasa Lignocelulósica mediante Pirólisis”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Amar, Pablo

Directores: Dra. María Alicia Volpe - Dra. Elizabeth Laura Moyano

Abstract

The present study regards the pyrolysis of lignocellulosic biomass for obtaining bio-oils. Specifically, the sunflower husks (which is an abundant waste in the region of Bahía Blanca city) are studied. In addition other waste materials are considered: pine sawdust, olive pomace and peanut husks.

In Chapter 1, the employment of biomass is analyzed. The components of lignocellulosic biomass are described. The objectives of this work are presented.

In Chapter 2 the composition of the different biomasses are reported. The concentration of cellulose, hemicelluloses and lignin are determined, as well as the one of alkaline metals. A TGA study is carried out. The effects of different pre-treatments on biomass are studied. These treatments are a washing with sulfuric acid and with caustic soda.

In Chapter 3 pyrolysis are carried out in two different reactors and the yield to bioliquids, charcoal like solid and gases is determined. A study employing GC, coupled with mass detection is carried out. A study of the instability of the liquids is performed, showing that spontaneously gums are formed in a separated phase during storage.

In Chapter 4 a description of the preparation and characterization of the heterogeneous catalysts that are employed in contact with biomass during pyrolysis is carried out. The studied catalysts are: ceria, niobia, and MCM-41 type catalysts (in a pure siliceous form and containing Al and Fe). The characterization is performed by means of TPR, sortometry of N₂ at 77K, TEM, FTIR, NH₃ TPD and potentiometric titration.

In Chapter 5 the catalytic pyrolysis is described. The amount of gas, liquid and solid produced in the different cases is reported, discussing the effect of mass and heat diffusional barriers on the results. The chemical analysis of the composition of the bio-oils is carried out. Some trends regarding the relationship between the physicochemical properties of the catalysts and the composition of the liquids are established. An influence of the acidity of the catalysts on the properties of the bio-oils is observed.

In Chapter 6 the possibility of carrying out upgrading treatments to the bio-oils is evaluated. Some simple treatment of bio-oils are performed in order to decrease their acidity, for example contacting the bio-oils with alkaline solids. This procedure leads to a notable diminution of pH, although certain compounds of the liquids remains retained

in the solid. Besides, a catalytic hydrogenation of the bio-oils is performed using heterogeneous catalysts in a Batch reactor. It is not possible to perform catalytic treatments to the bio-oils sunflower seed husks since the catalysts became deactivated. The only possibility is to upgrade the bio-oil obtained from the pyrolysis of the husks previously washed with sulfuric acid. Such a liquid can be upgraded by a catalytic reduction in a batch reactor using niobia based catalyst.

In Chapter 7 the final conclusions are presented, indicating that it is possible to obtain a densification of sunflower seed husks, obtaining bio-oils from pyrolysis. However it is not possible to avoid all the disadvantages of the bio-oils. The experimental parameters of pyrolysis (pre-treatment, employment of a heterogeneous catalyst, upgrading) should be selected based on the use of the bio-oil.