

Título de la Tesis: “Pirólisis catalítica de materiales celulósicos para la obtención de compuestos de alto valor agregado”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Nieva Lobos, María Luz

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

Resumen

Esta tesis presenta en un primer capítulo la introducción a la temática del empleo de la biomasa como fuente de energía renovable y de productos químicos de alto valor agregado, y describe las diferentes técnicas para su transformación. Además, se presenta una revisión bibliográfica referida al empleo de la biomasa en general.

Se describe en esta primera parte la composición y estructura molecular de la biomasa, aspectos claves para comprender algunos fenómenos de los procesos de transformación de la misma. Se introducen los aspectos teóricos y prácticos de la técnica pirólisis. También se describen las características de la fracción sólida, la líquida y la gaseosa, obtenidas por pirólisis y sus principales aplicaciones.

En el capítulo 2 se explica la metodología utilizada en la tesis para llevar a cabo la conversión de biomasa por pirólisis. Se presentan además, los materiales celulósicos que fueron empleados en el desarrollo de este trabajo: celulosa microcristalina y pulpa proveniente de la industria papelera durante el proceso Kraft. Se describen los sistemas de conversión utilizados, tres metodologías de pirólisis, uno dinámico: el equipo de pirólisis rápida y dos estáticos: pirólisis en reactor batch y pirólisis inducida por microondas. Se detalla la metodología de pre-tratamiento al material de partida y los tipos de catalizadores heterogéneos evaluados en los experimentos catalíticos. Dentro de los catalizadores, se utilizan SiO_2 (de 310 y 1000 m^2/g), Nb_2O_5 (143 m^2/g), CeO_2 (240 m^2/g) y sólidos mesoporosos de la familia MCM-48, en su forma silícea pura y conteniendo Al y/o Fe. Se definen brevemente las técnicas de caracterización tanto del material de partida como así también de los productos obtenidos.

En los capítulos 3 y 4 se desarrolla el tema principal de esta tesis, es decir, los parámetros experimentales que deben seleccionarse para obtener el mayor rendimiento de producto líquido enriquecido en compuestos de alto valor agregado. Se lleva a cabo la caracterización, principalmente mediante GC acoplada a detección por masas, de los principales compuestos obtenidos en el bio-líquido de interés en la industria farmacéutica, como los son los anhidroazúcares levoglucosan y levoglucosenona. También se estudia el residuo carbonoso remanente en los experimentos de pirólisis. Se presentan los resultados para la celulosa microcristalina (capítulo 3) y pulpa de papel Kraft (capítulo 4). En estos capítulos se estudia el efecto de diversos parámetros (empleo y naturaleza de catalizador, temperatura, pre-tratamiento) en el rendimiento de las fracciones líquidas, sólidas y gaseosas, y cómo influyen los mismos en la composición del pirolizado.

El capítulo 5 comprende las aplicaciones del residuo sólido carbonoso resultante de la pirólisis de ambos materiales celulósicos estudiados. Una de estas aplicaciones es el empleo del biocarbón como soporte de nanocatalizadores trimetálicos y la aplicación de los mismos en la electro-oxidación de metanol. También se analizó el biocarbón obtenido, estudiando los aspectos morfológicos y biológicos del material para un potencial uso de los mismos como enmienda de suelos. Se concluye que los carbones provenientes de la pirólisis de celulosa y pulpa Kraft presentan características que pueden ser empleados en ambas áreas.

En un último capítulo se presentan las conclusiones generales, y el trabajo futuro que se avizora a partir de los resultados de esta tesis.

Abstract

Título de la Tesis: “Pirólisis catalítica de materiales celulósicos para la obtención de compuestos de alto valor agregado”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Nieva Lobos, María Luz

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

The first Chapter of this work regards the use of biomass as a source for renewable energy and valuable chemicals. Different techniques for biomass transformations are described. Besides a revision of published works is provided. In this chapter the composition and structure of biomass, which are fundamental aspects in order to understand the nature of the transformation process of biomass, are described. Both theoretical and practical approaches regarding the pyrolysis technique are discussed. The main properties of the three phases obtained from pyrolysis, the charcoal like solid, the bio-liquid and the gases are detailed, as well as the different uses of these products.

In Chapter 2 the methodology employed in this study is depicted. The different cellulosic materials are described: microcrystalline cellulose and cellulosic waste from the Kraft process in the paper industry. The three experimental devices employed are as follows: a fast pyrolysis reactor, a static reactor and a microwave-assisted reactor. The methodology of the pre-treatment of the different cellulose samples is also described. The heterogeneous catalysts used for carrying out pyrolysis are introduced and the corresponding methodology for their characterization is described. The catalysts studied in this work were: SiO₂ (310 and 1000 m²/g), Nb₂O₅ (143 m²/g), CeO₂ (240 m²/g) and mesoporous catalysts of the MCM-48 type (the pure siliceous form and samples containing Al and Fe). The description of the techniques employed for characterizing the cellulosic materials, the catalysts and the reaction product is carried out.

In Chapters 3 and 4 the main subject of this work is studied: the conditions that should be followed for producing valuable chemicals. The characterization of the main products in the bio-liquid, which are valuable as precursors of pharmaceutical compounds (as levoglucosan and levoglucosenone) is carried out mainly by GC coupled with a mass detector. The results corresponding to microcrystalline cellulose (Chapter 3) and Kraft pulp (Chapter 4) are reported. In these chapters the effect of different experimental parameters (the use of catalysts and their nature, temperature, pre-treatment) on the yield to solid, liquid and gas phases, and on the composition of the bio-liquids, are discussed.

In addition, the carbonaceous waste of pyrolysis is studied. Chapter 5 regards the employment of the charcoal like solid from pyrolysis as a support for trimetallic (Pt-Ru-Cu) nanocatalysts for using the electrooxidation of methanol. Besides de biochar is analyzed for upgrading of soils, analyzing physicochemical and biological properties. It is concluded that the charcoal can be employed for both uses: as a support for metallic catalysts and for upgrading of soils.

Finally general conclusions of the work are presented as well as the future studied that could be envisaged in the context of the conclusion of the present work.