

## Estudio de la pirólisis rápida de hueso de aceituna catalizada por carbones ácidos

M.C. Recio-Ruiz, R. Ruiz-Rosas, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingeniería Industriales, Universidad de Málaga, Andalucía Tech, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España

mrecio@uma.es

Palabras clave: biomasa, pirólisis rápida catalítica, carbones activos ácidos.

### Introducción

El empleo de catalizadores inorgánicos ácidos en la pirólisis rápida de biomasa produce una mejora de la calidad del bio-aceite, debido a una reducción del contenido de oxígeno asociada a un aumento en el contenido de aromáticos y una disminución de la acidez. En este trabajo se propone el uso de catalizadores renovables de base carbonosa preparados a partir de hueso de aceituna para la pirólisis rápida catalizada de este mismo residuo, analizando su influencia en los rendimientos a producto y en la composición de las diferentes fracciones.

### Experimental

La pirólisis rápida y rápida/catalizada de hueso de aceituna (HA) se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a 500 °C en atmósfera inerte y una velocidad de calentamiento de 200 °C/s. Para los experimentos de pirólisis rápida catalizada se han probado 3 catalizadores diferentes, i)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (comercial), ii) un carbón activado preparado por activación química con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de hueso de aceituna (Relación mástica 2:1 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:HA) a 800 °C y posterior lavado hasta pH neutro, denominado ACP, y iii) este mismo catalizador cargado con zirconio (5.25% m), nombrado como ACPZr. La acidez total y la fuerza ácida de los tres catalizadores se determinó mediante adsorción/desorción de amoníaco a temperatura programada (NH<sub>3</sub>-TPD).

En cada reacción catalítica, la relación biomasa/catalizador fue de 15. A la salida del reactor se usó un sistema de condensación para la recolección de los gases condensables, los cuales fueron caracterizados por cromatografía de gases acoplado con un espectrómetro de masas (GC-MS). La composición de los gases no condensables fue analizada mediante un sistema Siemens Ultramat 23 y Calomat.

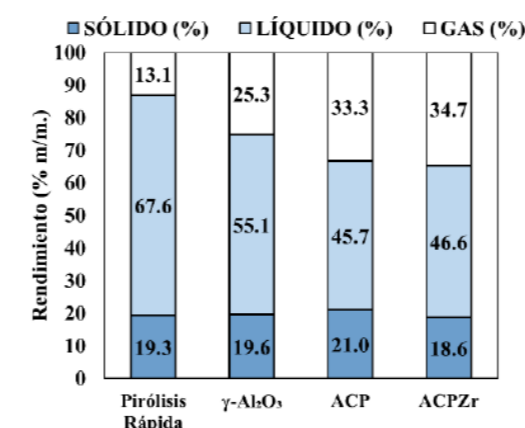
### Resultado y discusión

Los catalizadores carbonosos muestran una porosidad bien desarrollada (ABET > 1100 m<sup>2</sup>/g), con una microporosidad ancha ( $V_{mic} > V_{DR}$ ) y un gran volumen de mesoporos ( $V_{mes} \sim 0.40$  cm<sup>3</sup>/g) (Tabla 1), siendo muy superior estos valores a los que presenta la alúmina comercial. Los resultados de XPS revelan la presencia de diferentes grupos de fósforo en el catalizador ACP que permanecen estables tras el lavado, tipo C-O-P, C-P-O. Aprovechando este fósforo superficial, la incorporación del Zr produjo la formación de grupos de fosfatos de zirconio en el catalizador ACPZr. Los catalizadores ACP y ACPZr presentan una acidez moderada comparada con la acidez del catalizador comercial,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dado que los catalizadores ACP y ACPZr desorbieron la mayor parte de NH<sub>3</sub> a 200 °C, sugiriendo el carácter débil de sus sitios ácidos. El catalizador de alúmina mostró una distribución más heterogénea de sitios ácidos, dado que la desorción de NH<sub>3</sub> se extendió hasta los 600 °C.

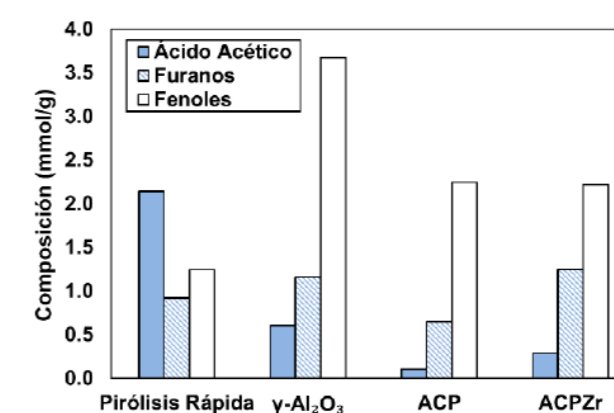
**Tabla 1.** Parámetros texturales derivados de ads-des de N<sub>2</sub> a -196 °C, y concentración superficial mástica obtenida por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Catalizador	ABET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mic</sub> <sup>N<sub>2</sub></sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> <sup>N<sub>2</sub></sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>DR</sub> <sup>CO<sub>2</sub></sup> (cm <sup>3</sup> /g)	C (%m)	O (%m)	P (%m)	Zr (%m)	Al (%m)
Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	<0.01	0.45	0.06	-	54.5	-	-	45.5
ACP	1280	0.52	0.43	0.19	88.2	8.2	3.3	-	-
ACPZr	1130	0.47	0.39	0.20	61.2	30.5	4.4	3.9	-

Los resultados mostrados en la Figura 1 reflejan como la fracción líquida destaca por ser la más abundante (68 % m/m en la pirólisis rápida). El uso de catalizadores ácidos en la pirólisis rápida permite un aumento de las reacciones de craqueo y de desoxigenación, produciendo una disminución de la fracción líquida (55, 46 % m/m en la pirólisis rápida catalizada para  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ACP y ACPZr, respectivamente).



**Figura 1.** Rendimientos (% m/m) de las diferentes fracciones de la pirólisis de HA a temperatura de 500 °C.



**Figura 2.** Principales compuestos cuantificados en el bio-oil de la pirólisis de HA a temperatura de 500 °C.

Los principales compuestos identificados en el bio-oil mediante GC/MS fueron ácidos orgánicos y fenoles. El uso de catalizadores ácidos favorece las reacciones de desoxigenación y de craqueo del bio-aceite, lo que resultó en un aumento de fenoles y una disminución del ácido acético con respecto a la pirólisis rápida (Figura 2). El uso de catalizadores de base carbonosa favorece significativamente el craqueo del ácido acético frente a la alúmina. Esta disminución del ácido acético va asociada a un mayor rendimiento a la fracción de gases no condensables (Figura 1). El mayor componente de la fracción gaseosa fue el CO, encontrándose en menor medida y por orden de concentración CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>. En el caso de los catalizadores carbonosos, la formación de CO fue muy superior, sugiriendo que las reacciones de decarbonilación están favorecidas.

### Conclusiones

Los resultados muestran la viabilidad de utilizar un residuo biomásico, como el hueso de aceituna, para la preparación de catalizadores ácidos sostenibles efectivos en la pirólisis rápida catalizada de este residuo biomásico, que permite la reducción de la acidez y la desoxigenación de los bio-aceites producidos.

### Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada a través de los proyectos RTI2018-097555-B100, PID2022-140844CB-I00 y TED-2021-131324B-C21 por MCIN/AEI/10.13039/501100011033, y por la Unión Europea "Next GenerationEU"/PRTR. M.C.R.R agradece a MCINN por la subvención FPI (PRE2019-089340).