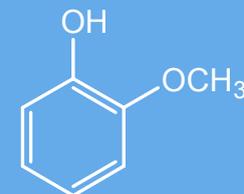




**Petrochil**  
SOCIEDAD ANÓNIMA



# TRANSFORMACIÓN TERMOCATALÍTICA DE COMPUESTOS PRESENTES EN EL BIO-OIL



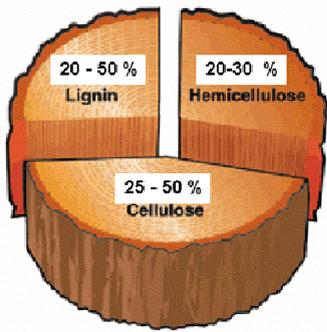
**Pamela Ruiz<sup>1</sup>, Croswel Aguilar<sup>1</sup>, Néstor Escalona<sup>1\*</sup>, Rafael Garcia<sup>1</sup>,  
Gonzalo Oviedo<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup> Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129,  
Concepción, Chile.

<sup>2</sup> Petrochil S. A. Longitudinal 110 Rengo.

[nescalona@udec.cl](mailto:nescalona@udec.cl)

# BIOCOMBUSTIBLES



## Procesos

### Bioquímicos

### Químicos

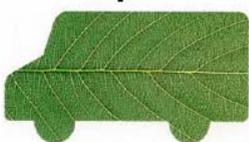
### Termoquímicos

Digestión

Fermentación

Metano

Bioetanol



Transesterificación

Biodiesel



Pirólisis

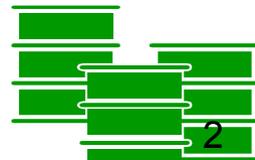
Biooil



Gasificación

Síntesis de Fischer Tropsch

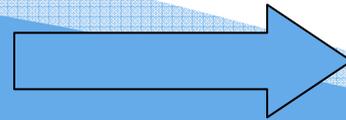
Green diesel



*Destilación*



Pirolisis  
Controlada



15 a 20 % rend.

1000 Ton/año

**Carbonizado**



Activación  
Vapor de Agua

1100 m<sup>3</sup>/año



100 Ton/año



Bio-oil

Bajo pH, corrosivo

Contenido de agua (15-25 %)

Contenido de oxígeno (26-47%)

Mezcla compleja con más de 400 tipos

de compuestos



-Baja estabilidad durante el almacenaje

-No miscible con hidrocarburos

65 %

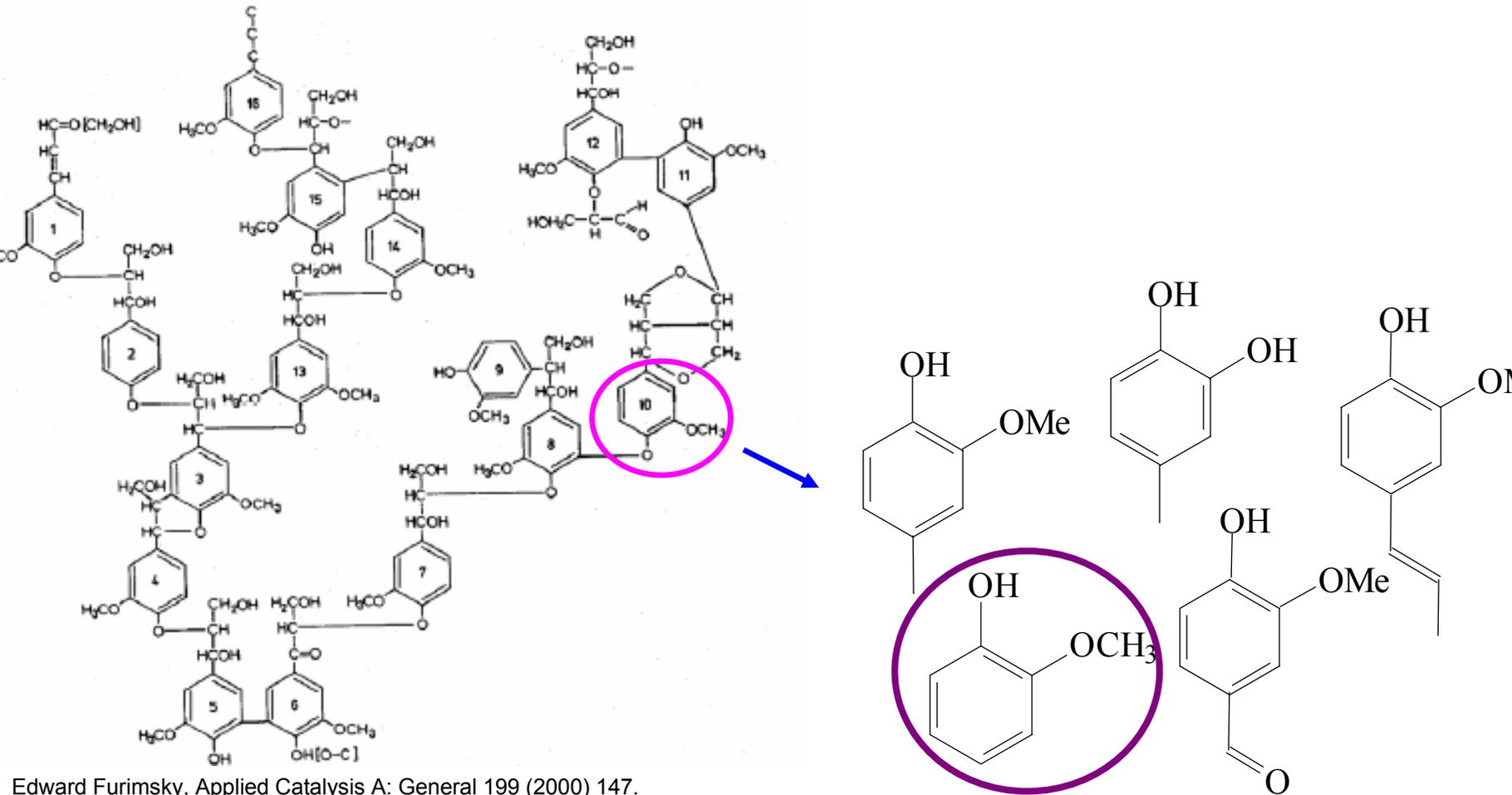
Agua  
Metanol  
Ácido acético  
Acetona

35 %

2-metoxifenol  
2-metoxi-4-fenol  
2-metoxi-4-etilfenol  
2-metoxi-4-propilfenol  
Acido octadecanoico  
2,6-dimetoxifenol  
4-hidroxi-3-metoxi acido benzoico

Cromatografía gaseosa con masa  
RMN protónico

# MOLECULA REPRESENTATIVA DEL BIO OIL



Edward Furimsky, Applied Catalysis A: General 199 (2000) 147.  
 E Laurent, B. Delmon, Applied Catalysis A: General 109 (1994) 77.  
 E Laurent, B. Delmon, Applied Catalysis A: General 109 (1994) 97.  
 A Centeno, E Laurent, B. Delmon, Journal of Catalysis 154 (1995) 268.

# USOS Y TECNICAS DE MEJORAMIENTO DEL BIO OIL

Caldera

Bio oil

Extracción

Mejoramiento  
Zeolitas  
Reformado de vapor  
HDO



# Mejoramiento del bio oil

## HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO



### Catalizadores Usados en la HDO de guaiacol

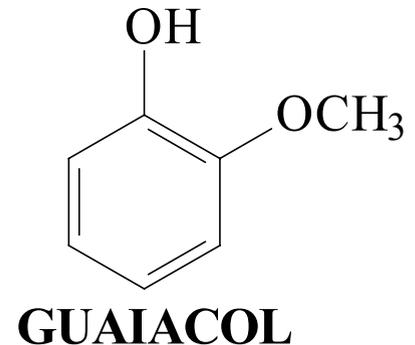
- CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Edward Furimsky, Applied Catalysis A: General 199 (2000) 147.  
E Laurent, B. Delmon, Applied Catalysis A: General 109 (1994) 77.  
E Laurent, B. Delmon, Applied Catalysis A: General 109 (1994) 97.  
A Centeno, E Laurent, B. Delmon, Journal of Catalysis 154 (1995) 288.

# Estudios preliminares de HDO

- En la HDO de guaiacol se han usado catalizadores Sulfurados CoMo, NiMo sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que han sido adoptados desde la Hidrodesulfuración (HDS), propuestos por varios autores
- Reactor tipo batch.
- Condiciones de temperatura 150-450°C y presión de 15-325 bar.



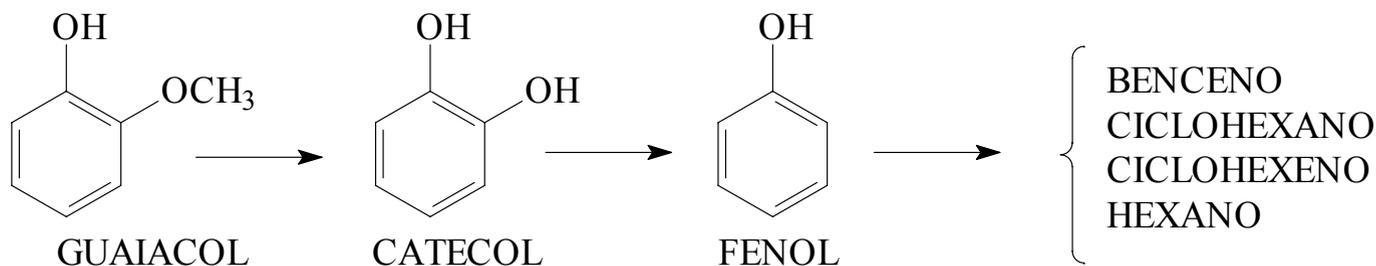
H. Topsøe, B.S. Clausen, F. E. Massoth, Science and Technology, Springer, Berlin, 1996.

M.J Girgis, B. C. Gates, Ind. Eng. Chem. Res. 30(1991) 2021.

N. Escalona

# Esquema de reacción

- El el esquema de reacción de HDO de guaiacol ha sido propuesto por varios autores y es mostrado en la siguiente figura:



M. Ferrari, B. Delmon, P. Grange, Carbon 40 (2002) 497.

E Laurent, B. Delmon, Applied Catalysis A: General 109 (1994) 77.

E Laurent, B. Delmon, Applied Catalysis A: General 109 (1994) 97.

A Centeno, E Laurent, B. Delmon, Journal of Catalysis 154 (1995) 288.

# OBJETIVO

Estudiar la influencia del soporte utilizando como fase activa al  $\text{ReS}_2$  en la reacción de hidrodesoxigenación de guaiacol .

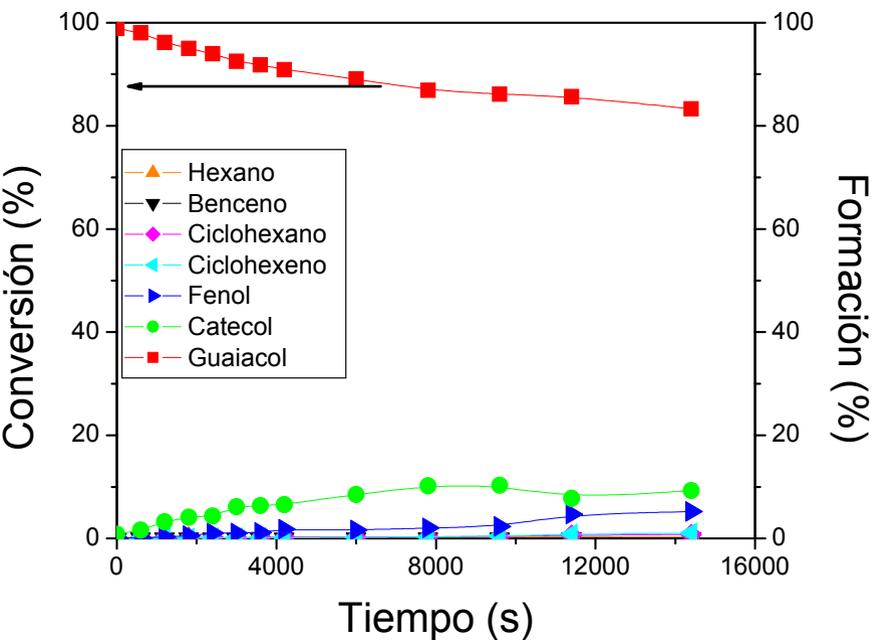
## METODOLOGIA

- Los catalizadores se prepararon por impregnación en exceso de solvente con un contenido metálico de 2.7 átomos de Re por  $\text{nm}^{-2}$  del soporte.
- Los catalizadores se sulfuraron “*exsitu*” en una mezcla al 10% de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  ó  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$
- Condiciones de reacción:
  - 300°C
  - 50 bar de presión de  $\text{H}_2$
  - 0.0125 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{CS}_2$
  - 0.232 mol  $\text{L}^{-1}$  de guaiacol
  - Decalina como solvente
  - 3.41 mol  $\text{L}^{-1}$  Hexadecano (Estándar interno)
  - Los productos se analizaron por cromatografía gaseosa.

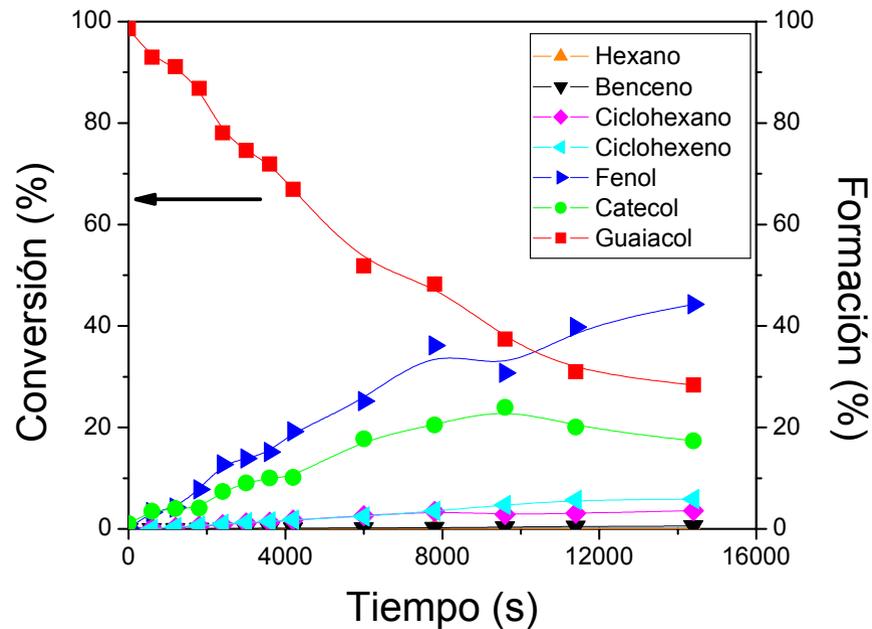
Los catalizadores fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

- Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$ .
- Acidez Superficial.
- Reducción Térmica Programada: TPR-S.
- Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X: XPS

# ACTIVIDAD CATALÍTICA

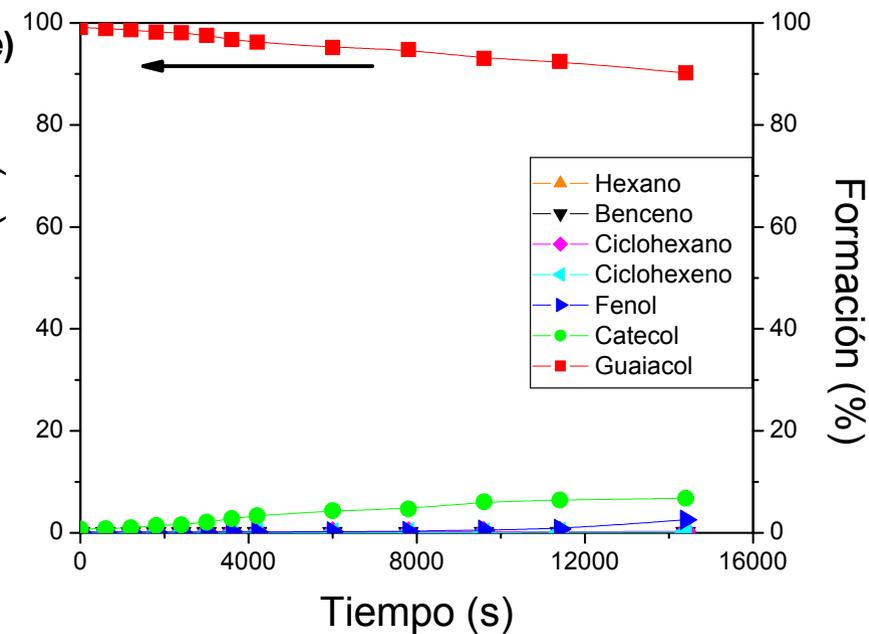


**Re/ZrO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S**

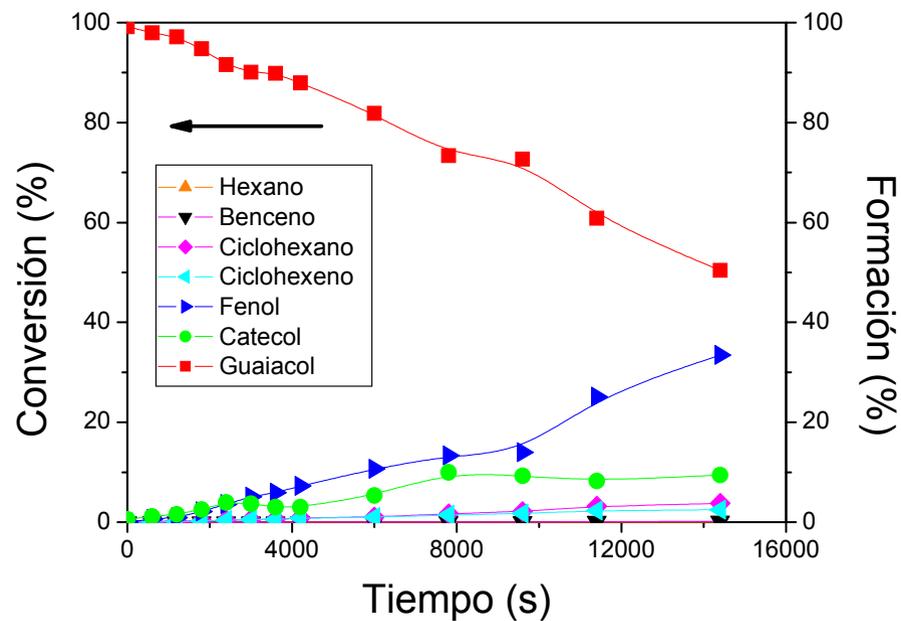


**Re/ZrO<sub>2</sub> N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S**

# ACTIVIDAD CATALÍTICA

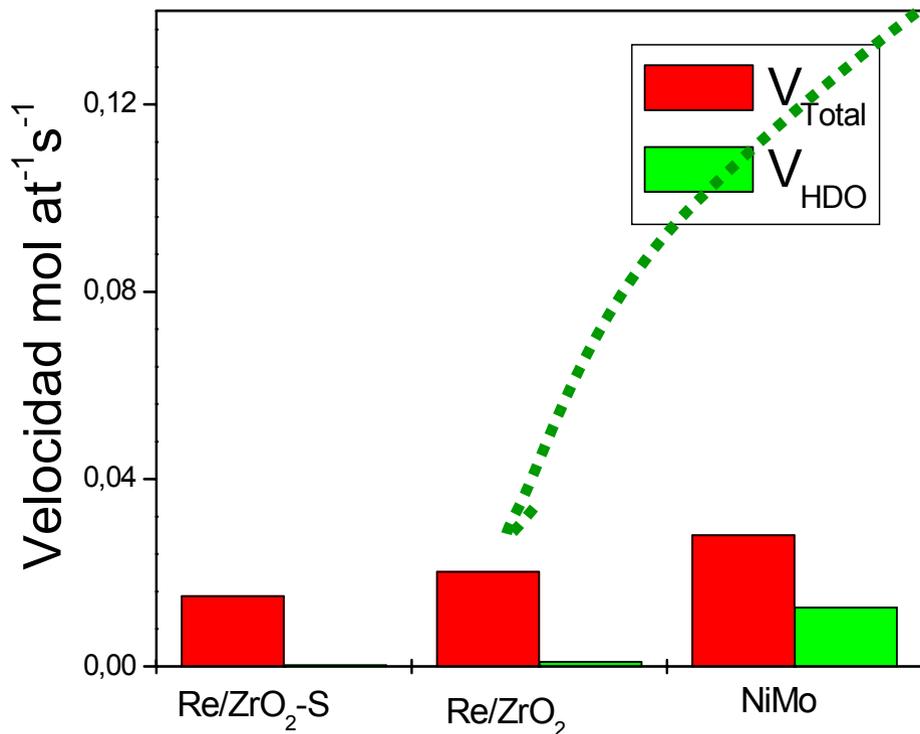


Re/ZrO<sub>2</sub>-S H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S

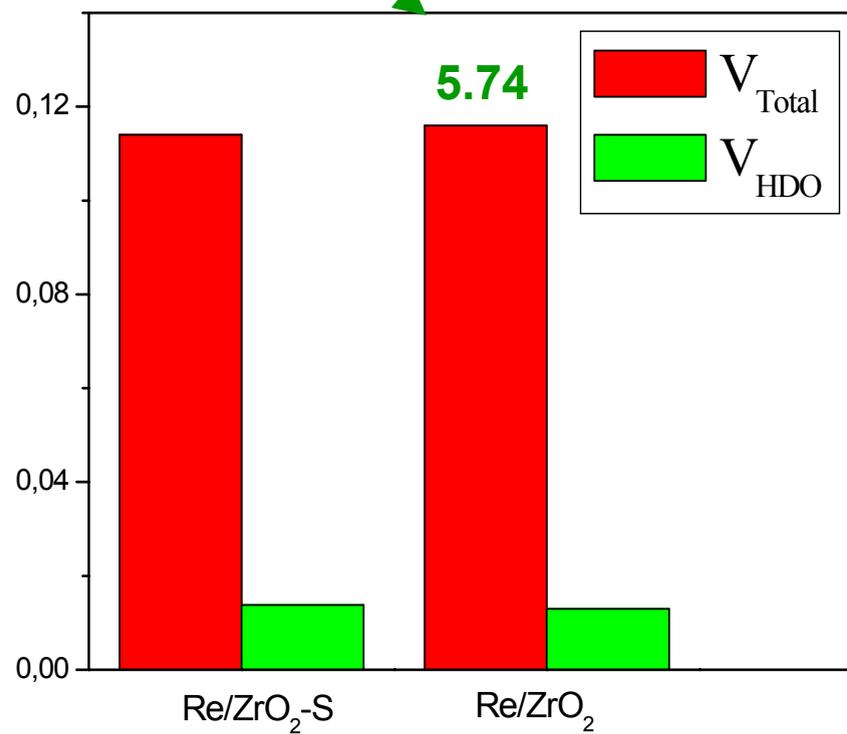


Re/ZrO<sub>2</sub>-S N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S

# Resultados Actividad Catalítica

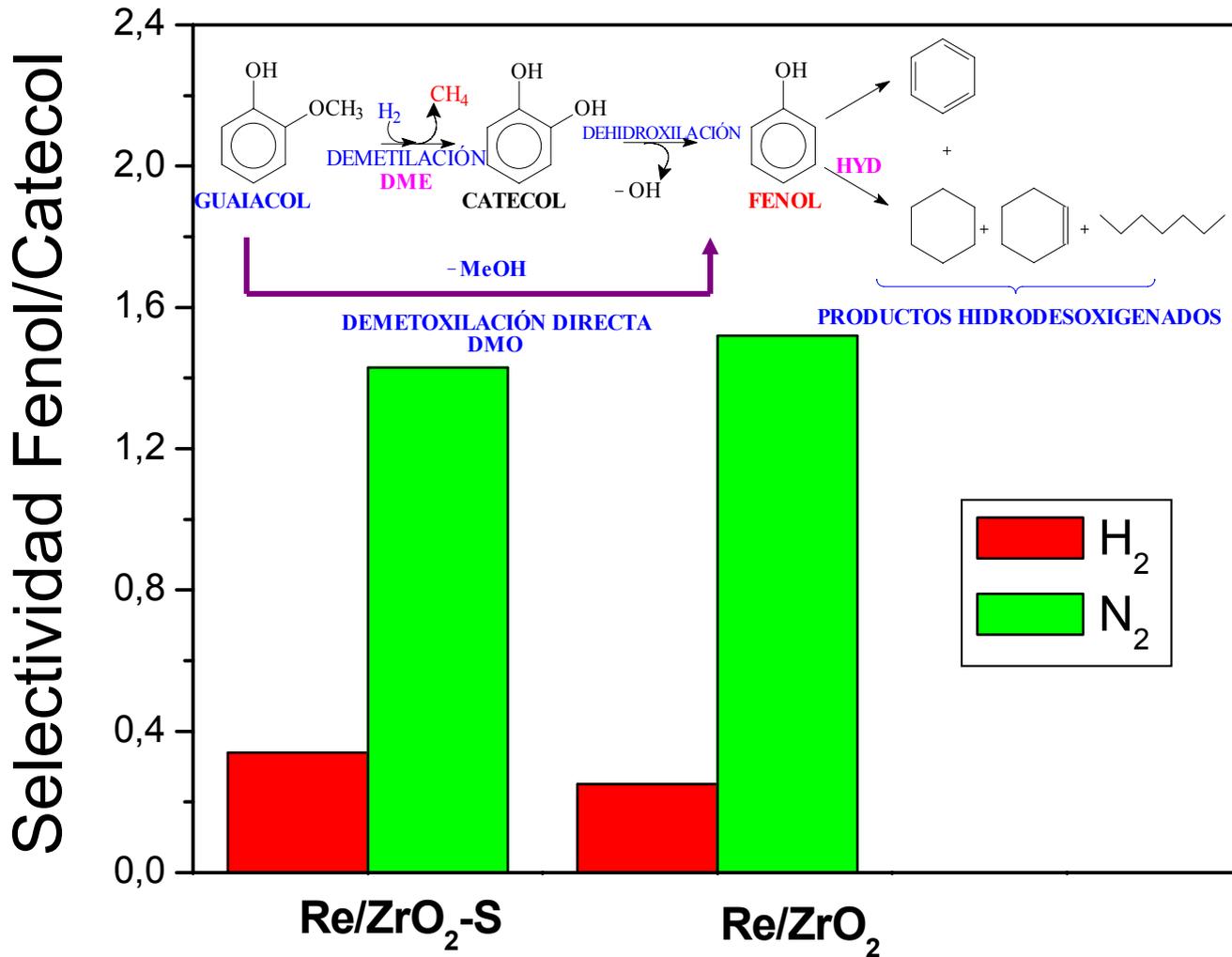


Sulfuración en H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S



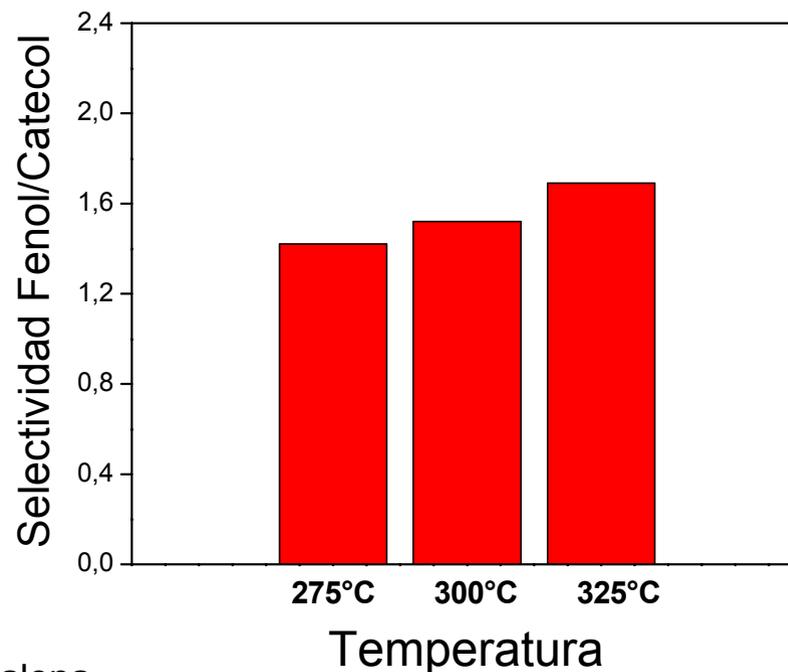
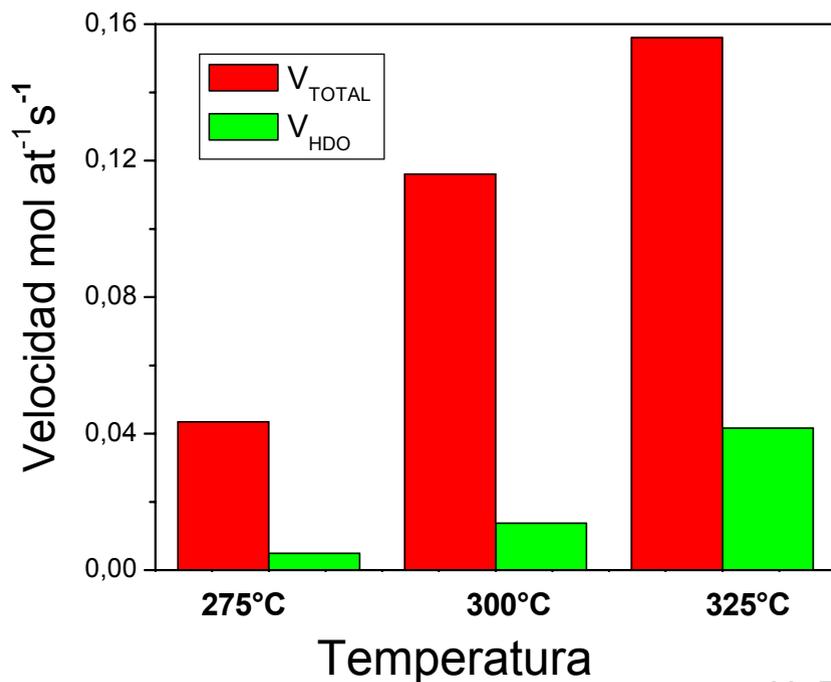
Sulfuración en N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S

# Selectividad Fenol/Catecol

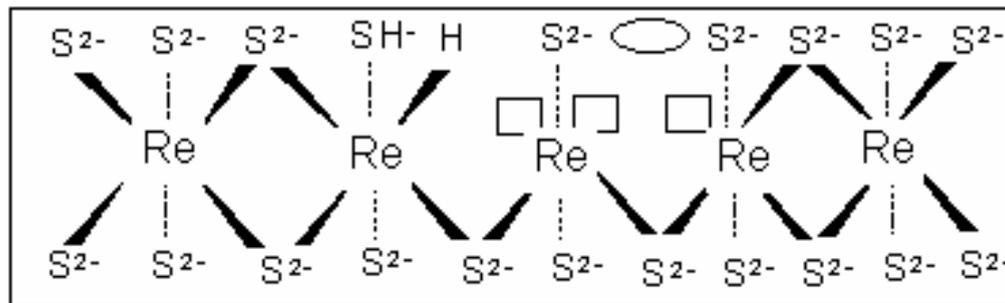
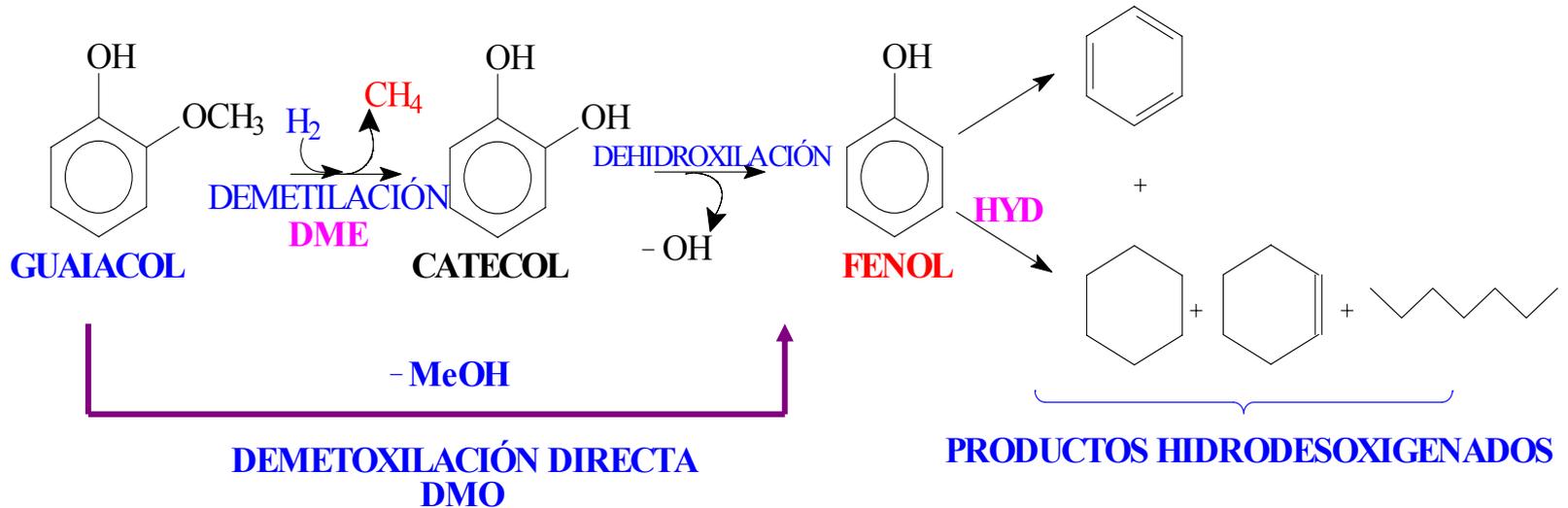


# Efecto de la Temperatura

Catalizador	Temperatura °C	Velocidad (mol s <sup>-1</sup> átomos <sup>-1</sup> )	V <sub>HDO</sub> (mol s <sup>-1</sup> átomos <sup>-1</sup> )	Selectividad (Fenol/Catecol)
Re/ZrO <sub>2</sub>	275	0.0434	0.49*10 <sup>-2</sup>	1.42
Re/ZrO <sub>2</sub>	300	0.116	1.37*10 <sup>-2</sup>	1.52
Re/ZrO <sub>2</sub>	325	0.156	4.16*10 <sup>-2</sup>	1.69

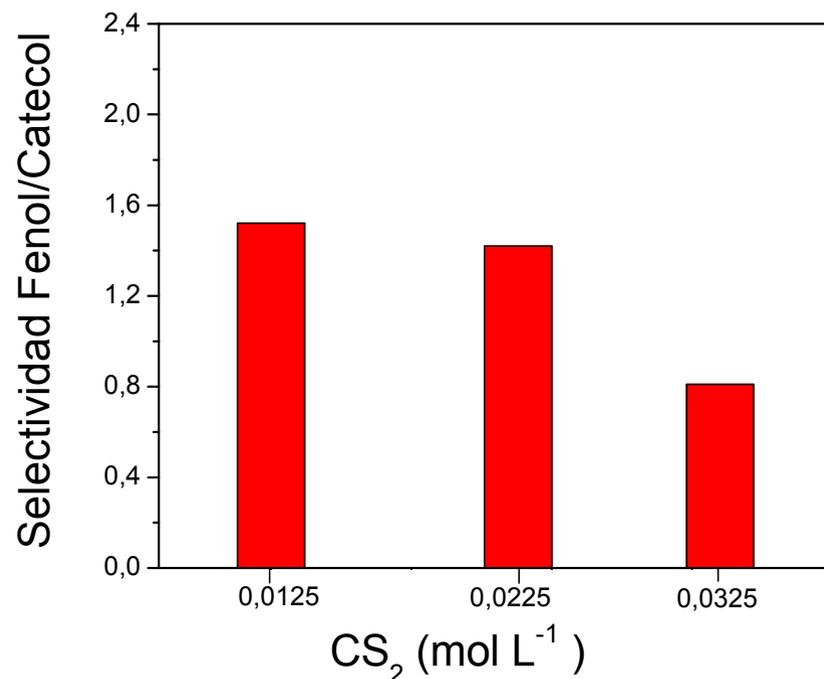
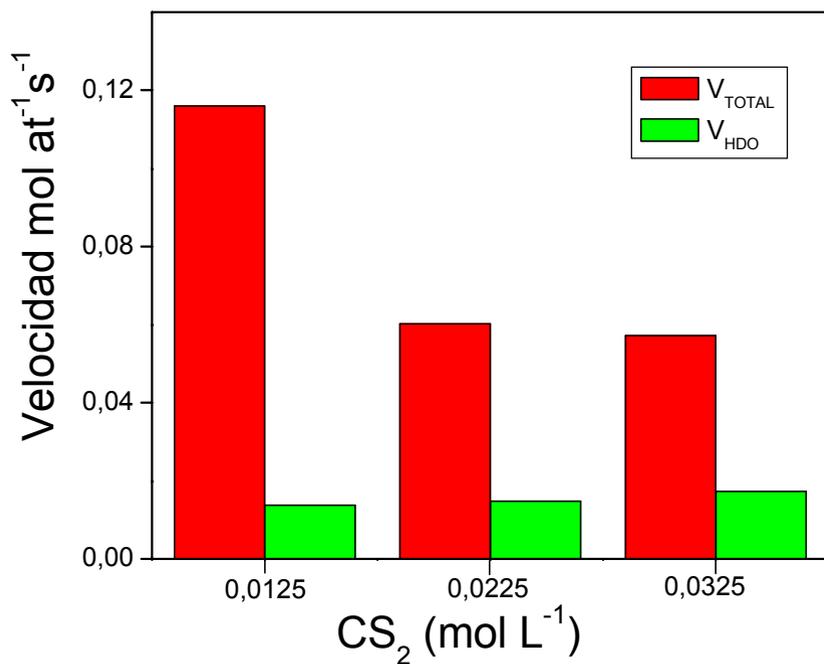


# Productos de Reacción

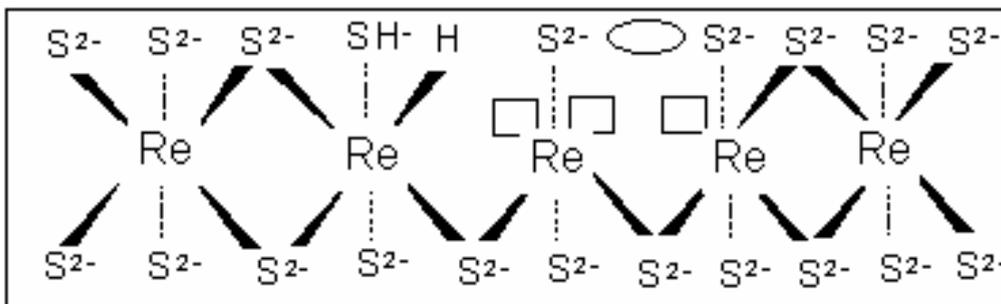
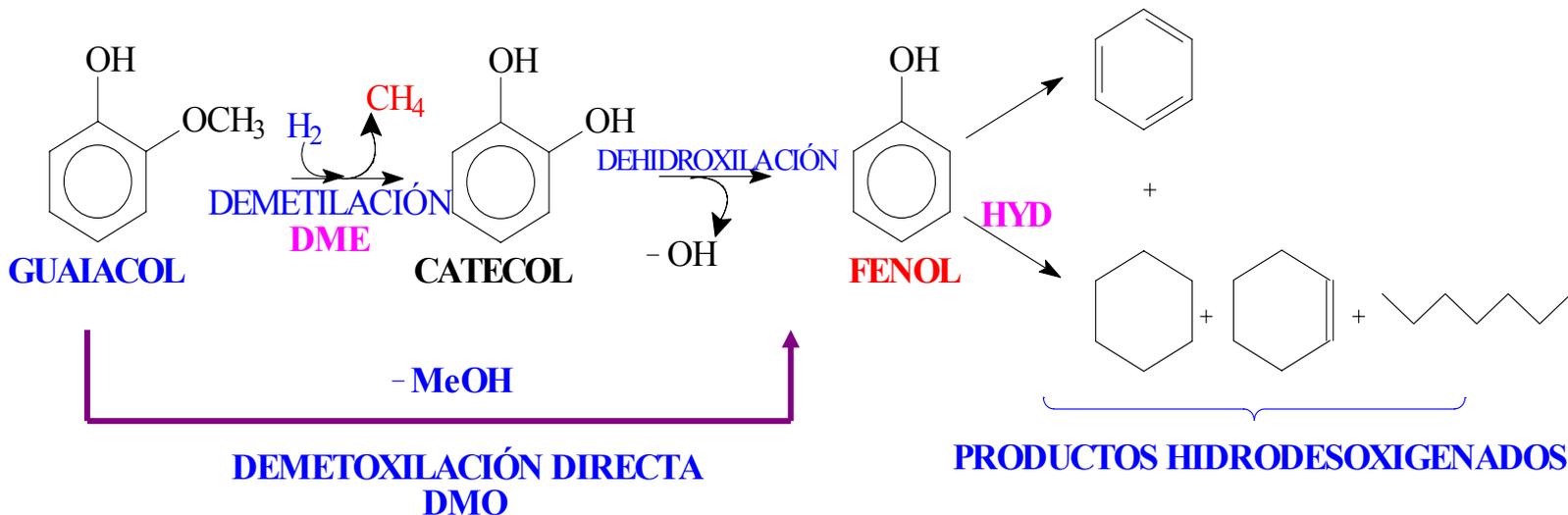


# Efecto del CS<sub>2</sub>

Catalizador	CS <sub>2</sub> mol L <sup>-1</sup>	Velocidad (mol s <sup>-1</sup> átomos <sup>-1</sup> )	V <sub>HDO</sub> (mol s <sup>-1</sup> átomos <sup>-1</sup> )	Selectividad (Fenol/Catecol)
Re/ZrO <sub>2</sub>	0.0125	0.116	1.37*10 <sup>-2</sup>	1,52
Re/ZrO <sub>2</sub>	0.0225	0.0602	1.48*10 <sup>-2</sup>	1.42
Re/ZrO <sub>2</sub>	0.0325	0.0572	1.73*10 <sup>-2</sup>	0.81



# Productos de Reacción



# Conclusiones

- ❖ El catalizador de  $\text{ReS}_2$  soportado sobre  $\text{ZrO}_2$  incrementa su actividad cuando es sulfurado en  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$ . Este aumento se debe que bajo la mezcla de  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$  aumenta su dispersión respectivamente.
- ❖ El catalizador de Re soportado en  $\text{ZrO}_2\text{-S}$  presentan un incremento en la velocidad de reacción cuando es sulfurados en una mezcla de  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$ . Este incremento se puede deber a que el soporte estaría induciendo un efecto electrónico sobre el  $\text{ReS}_2$ , promoviendo la formación “*In situ*” de una nueva fase no estequiométrica ( $\text{ReS}_{2-x}$ ) muy activa en la HDO.
- ❖ El aumento en la selectividad (Fenol/Catecol) de los catalizadores de Re soportados  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-S}$  sulfurado bajo la mezcla  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$ , se puede deber a un incremento en los sitios activos del catalizador favoreciendo la vía de demetoxilación.
- ❖ El aumento de la concentración de  $\text{CS}_2$  sobre el catalizador de  $\text{Re}/\text{ZrO}_2$  sulfurado en  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$  provoca una disminución de la actividad catalítica y selectividad (Fenol/Catecol). Esta disminución es debida a el  $\text{H}_2\text{S}$  inhibe la hidrogenólisis directa (demetoxilación), produciendo que la selectividad (Fenol/Catecol) disminuya

# Agradecimientos

**FIN**



Proyecto semilla pfb-27



# TABLA RESUMEN XPS

Catalizador	Mezcla de sulfuración	Re 4f <sub>7/2</sub>	S 2p	Zr 2p
Re/ZrO <sub>2</sub> -S	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	41.9 (90) 43.6 (10)	162.5	182.8
Re/ZrO <sub>2</sub> -S	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	41.8 (90) 43.9 (10)	162.9	182.8
Re/ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	41.8 (83) 43.3 (17)	162.4	182.9
Re/ZrO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	41.7 (90) 43.1 (10)	162.4	182.7

Catalizador	Mezcla de sulfuración	Re/Zr	S/Re
Re/ZrO <sub>2</sub> -S	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	2.71	1.83
Re/ZrO <sub>2</sub> -S	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	2.74	1.90
Re/ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	0.273	1.93
Re/ZrO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	0.63	1.90

# Acidez Superficial

Tabla : Resumen fuerza ácida inicial de soportes y catalizadores sulfurados en  $N_2/H_2S$  e  $H_2/H_2S$ .

Catalizador	Mezcla de sulfuración	$E_i$ (mV)
$ZrO_2-S$	-	349.6
$Re/ZrO_2-S$	$N_2/H_2S$	-9.8
$Re/ZrO_2-S$	$H_2/H_2S$	-34.8
$ZrO_2$	-	-103.2
$Re/ZrO_2$	$N_2/H_2S$	-24.6
$Re/ZrO_2$	$H_2/H_2S$	-35.5