

Transferencia de hidrógeno de hidrocarburos a oxigenados en el co-procesamiento de bio-oils en FCC

Pujro Richard*, Bertero Melisa, Falco Marisa, Sedran Ulises

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera" (INCAPE), UNL-CONICET, Colectora Ruta Nac. N° 168 Km 0 – Paraje El Pozo, 3000, Santa Fe, Argentina.

*E-mail: rpujro@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: Co-procesamiento, FCC, hidrocarburos, oxigenados, transferencia de hidrógeno

Resumen

Se estudió la conversión catalítica de alimentaciones de origen fósil y renovable (bio-oils), para evaluar la transferencia de hidrógeno de hidrocarburos a oxigenados en el co-procesamiento en FCC. Se usaron reactivos modelo (tetralina, acetato de etilo, ácido acético, furfural y metilciclopentenolona), un catalizador comercial equilibrado, y un reactor discontinuo de lecho fluidizado Simulador de Riser CREC a 500 °C, tiempos de 3 a 12 s y relación catalizador/reactivo de 3.

En las experiencias de co-procesamiento, la conversión de tetralina disminuyó en comparación a cuando se la alimentó sola, los compuestos oxigenados mostraron conversiones elevadas. La distribución de productos mostró que el craqueo y la transferencia de hidrógeno fueron las reacciones más importantes.

El rendimiento de los diferentes grupos de productos se vio influenciado por la presencia de compuestos oxigenados. Por ejemplo, el acetato de etilo favoreció la producción de gases livianos y LPG, el furfural la producción de gasolina y la metilciclopentenolona la producción de LPG, mientras que todos los oxigenados favorecieron la producción de LCO y coque.

El aumento de la selectividad hacia la formación de naftaleno en el co-procesamiento evidencia que la transferencia de hidrógeno desde la tetralina a los oxigenados es favorecida a medida que transcurre el tiempo de reacción.

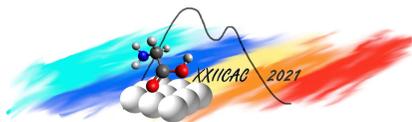
Abstract

The catalytic conversion of fossil and renewable feeds (bio-oils) was studied to evaluate the hydrogen transfer (hydrocarbon to oxygenate) in the FCC co-processing. Model reagents (tetralin, ethyl acetate, acetic acid, furfural, and methylcyclopentenolone), a balanced commercial catalyst and a CREC Riser Simulator fluidized bed batch reactor at 500 °C were used; contact times from 3 to 12 s and catalyst/reagent ratio of 3.

In co-processing experiments, the tetralin conversion is less than when fed alone, while oxygenated compounds conversions increase. The product distribution showed that cracking and hydrogen transfer were the most important reactions.

The performance of the different product groups was influenced by the presence of oxygenated compounds. For example, ethyl acetate favoured the production of light gases and LPG, furfural the production of gasoline, while all oxygenated compounds produces LCO and coke in a similar proportion.

The increase in selectivity towards the formation of naphthalene in the co-processing is evidence that the hydrogen transfer from tetralin to the oxygenated compounds is favoured as the reaction time elapses.



Introducción

La matriz energética mundial muestra en los últimos 50 años que la principal fuente energética continúa siendo de origen fósil; sin embargo, la participación del petróleo ha disminuido de 44% en 1971 a 32% en 2018, mientras que los biocombustibles disminuyeron de 11 a 9 % [1], lo que sugiere que las fuentes renovables mantienen su potencial como recurso energético. La limitación de recursos petroleros obliga a utilizar crudos de menor calidad, con mayores contaminantes, y que requieren mayor procesamiento. En este sentido las características de los bio-oils provenientes de recursos renovables (biomasa) los hacen muy atractivos como fuente energética y es interesante poder mejorar su participación en la matriz energética mundial.

Existen tres corrientes principales para generar combustibles líquidos a partir de biomasa: ácidos grasos para biodiesel, azúcares para alcoholes y material lignocelulósico residual para bio-oils [2]. La degradación térmica a temperaturas mayores a 400 °C y en ausencia o con muy baja concentración de oxígeno es la forma de producir líquidos de pirólisis “bio-oils” (fases acuosa y tar) a partir de biomasa lignocelulósica. Estos bio-oils son mezclas complejas de compuestos con alta carga de oxígeno en sus estructuras, derivadas de la fragmentación de los tres componentes más importantes de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina [3].

Las ventajas del uso de bio-oils como combustibles son la amplia disponibilidad de su materia prima, el proporcionar un balance de CO₂ esencialmente neutro y el bajísimo contenido de azufre. Las desventajas se centran en sus compuestos altamente oxigenados, que rebajan su poder calorífico a 15-20 MJ kg⁻¹, su alto contenido de ácidos que conduce a la corrosión de motores, requiriendo costosos equipos anticorrosivos, su baja volatilidad, que favorece su repolimerización, su menor estabilidad en almacenamiento y su alto contenido de agua, que aumenta el retardo de la ignición y la incompatibilidad con otros combustibles [4].

El principal generador de combustibles líquidos y también productor de materias primas para la industria petroquímica es el Craqueo Catalítico en lecho Fluidizado (FCC), que convierte hidrocarburos pesados de baja calidad [5]. El catalizador transita un régimen cíclico entre el reactor de lecho fluidizado (riser), donde se desactiva por depósitos carbonosos, y un regenerador. La zeolita Y que en general es el componente activo de los catalizadores de FCC, suministra sitios ácidos donde ocurren las reacciones de craqueo, transferencia de hidrógeno, ciclización y aromatización, entre otras [6].

Una opción de upgrading de bio-oil es su procesamiento catalítico para eliminar el oxígeno y transformarlo en combustibles, por lo que la alternativa de co-procesamiento en unidades de FCC, ámbito en el que el bio-oil podría considerarse como materia prima no convencional [7, 8], es muy atractiva. En vista de ello, existe la necesidad de conocer la interacción entre las moléculas de hidrocarburos en alimentaciones tradicionales del FCC como el gas oil de vacío (VGO) y las moléculas oxigenadas presentes en los bio-oils. En particular, de estudiar la magnitud de la reacción de transferencia de hidrógeno en el co-procesamiento.

El objetivo de este trabajo es estudiar la interacción entre hidrocarburos y bio-oils en el co-procesamiento de reactivos modelos de ambas corrientes, en condiciones típicas del proceso FCC, utilizando tetralina como representante de hidrocarburos y acetato de etilo, ácido acético, furfural y metilciclopentenolona en representación de bio-oils.

Experimental

Los reactivos modelo fueron tetralina “Tet” (1,2,3,4 tetrahidronaftaleno, C₁₀H₁₂, Sigma-Aldrich ≥99%) acetato de etilo “AcEt” (CH₃-COO-CH₂-CH₃, Cicarelli 99,5%), ácido acético “AcAc”, CH₃-COOH, Fluka >99,8%), furfural “Fur” (C₅H₄O₂, Sigma-Aldrich ≥98%) y metilciclopentenolona “Mcp” (C₆H₈O₂, SAFC 98%). Como diluyente se empleó benceno (C₆H₆, Cicarelli 99%). Las concentraciones en peso en las diferentes soluciones fueron las siguientes: tetralina 5% (Tetra), tetralina 5%-acetato de etilo 5% (TetAcEt), tetralina 5%-ácido acético 5% (TetAcAc), tetralina 5%-furfural 5% (TetFur) y tetralina 5%-metilciclopentenolona 5% (TetMcp) de manera de reproducir las concentraciones

aproximadas de estos compuestos en sus respectivas matrices y evitar enmascarar resultados importantes.

Se usó un catalizador equilibrado de refinería (Ecat-DI), diseñado para la maximización del rendimiento del corte de destilados medios, con área superficial de $162 \text{ m}^2/\text{g}$, contenido de zeolita de 9,83 %p/p y tamaño de celda unidad 2,43 nm.

Las experiencias de co-procesamiento se desarrollaron en un reactor de laboratorio discontinuo de lecho fluidizado Simulador de Riser CREC [9], diseñado específicamente para reproducir las condiciones operativas de las unidades comerciales de FCC, con tiempos de residencia de 3 a 12 s, temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, masa de catalizador 0,3 g y relación másica catalizador/solución de 3.

Los productos de reacción fueron identificados y cuantificados por cromatografía gaseosa en línea con detección FID y columna capilar no polar, de fase estacionaria dimetil polisiloxano, de 30 m de longitud, $250 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro y $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor. El contenido de coque se determinó por oxidación a temperatura programada de los depósitos carbonosos, con transformación de los óxidos de carbono en metano y cuantificación en un detector FID.

Resultados y discusión

La tetralina, reactivo modelo de hidrocarburos, es un compuesto de naturaleza nafténico-aromática (Figura 1), posee una estructura molecular presente en hidrocarburos de alimentaciones tradicionales y productos del FCC. Este reactivo es muy utilizado como hidrocarburo modelo para una variedad de estudios en procesos de catálisis heterogénea dada su propiedad como donante de hidrógeno [10] en reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) en sistemas compuestos por hidrocarburos [11]. Los reactivos modelo de compuestos oxigenados de grupos presentes en el bio-oil fueron: acetato de etilo como representativo del grupo de ésteres (grupo con abundancia cercana al 9% en bio-oil), ácido acético como representativo del grupo de ácidos (grupo con alta participación en los bio-oils 19%), furfural como representativo de los grupos de aldehídos y furanos (grupos-del bio-oil con abundancia de 10 a 18%) y metilciclopentenolona como representativo de las cetonas cíclicas, con una presencia menor a 4 % del bio-oil, con una disposición estructural importante para su estudio (Figura 1). En vista de las concentraciones de los reactivos modelo en sus respectivos grupos y materia prima (hidrocarburos y bio-oil) y para evitar enmascarar resultados importantes por reacciones de menor importancia, se prepararon diluciones de los compuestos modelo, usando benceno como diluyente. Para corroborar que el benceno es un compuesto esencialmente inerte sobre catalizadores de FCC [12], se realizaron ensayos de conversión catalítica de benceno puro bajo las condiciones de este trabajo, observando una conversión menor al 0,5 %.

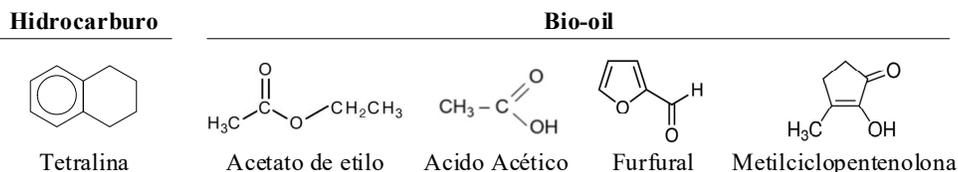


Figura 1. Reactivos modelo representativos de hidrocarburos y bio-oils.

En la Figura 2 se muestran los perfiles de conversión de los reactivos modelos. La tetralina muestra un comportamiento de conversión ascendente, de hasta 35% al mayor tiempo de contacto (Figuras 2A y 2B). Sin embargo, en las experiencias de co-procesamiento la tetralina muestra una conversión menor en todos los casos, con perfiles relativamente constantes en presencia de AcEt, AcAc y Mcp, que muestra conversiones de hasta 20 % al mayor tiempo (Figuras 2A y B), mientras en presencia de Fur el perfil de la conversión de la tetralina es similar al que presenta cuando esta sola (Figura 2B), alcanzando valores levemente menores.

Por otro lado, todos los reactivos oxigenados presentan conversiones elevadas en el co-procesamiento. El AcAc y el Mcp muestran conversiones superiores al 90% a tiempos bajos y cercanas

al 100% al final de la reacción, Figuras 2A y 2B, respectivamente. El AcEt y el Fur presentan perfiles de conversión crecientes alcanzando un valor cercano al 75% al mayor tiempo de contacto, Figuras 2A y 2B respectivamente.

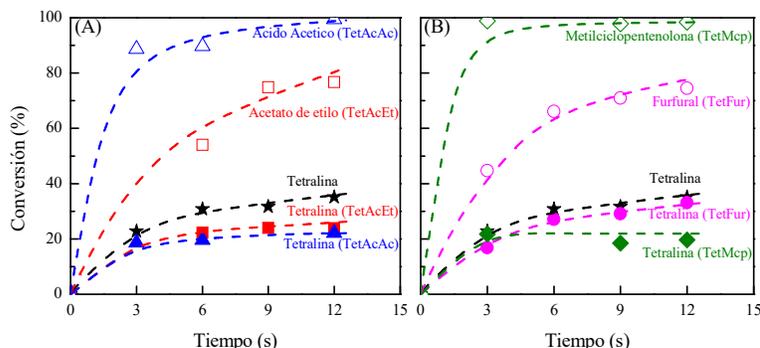


Figura 2. Conversión de los reactivos modelo en función del tiempo de reacción, en los experimentos de tetralina pura y co-procesamiento de tetralina-reactivos oxigenados. Símbolos: (★) tetra, (■) TetAcEt, (▲) TetAcAc, (●) TetFur, (◆) TetMcp.

que se adsorben más fuertemente que el hidrocarburo, particularmente por la presencia del oxígeno en su estructura molecular, que incrementaría su adsorción en los sitios ácidos, bajo las condiciones de este trabajo.

En la Figura 3 se compara la distribución de productos gaseosos y líquidos (C_1 a C_{13}) observadas en la conversión de tetralina sola y en co-procesamiento, clasificados en grupos de la siguiente manera: gases (C_1 - C_2), LPG (C_3 - C_4), gasolina (C_5 - nC_{12}), LCO ($> nC_{12}$) y coque (depósito carbonoso sobre la superficie del catalizador).

Los productos identificados en la conversión de tetralina sola muestran que el catalizador ha promovido las reacciones de apertura de anillo, craqueo, alquilación y en gran medida la de transferencia de hidrógeno hacia la formación de naftaleno, motivo por el que el grupo gasolina muestra un rendimiento de hasta 30% al mayor tiempo de reacción (Figura 3B). La alta producción de naftaleno como producto directo de la transferencia de hidrógeno desde las moléculas de tetralina hacia productos intermedios en su mecanismo de reacción, clasifica a la tetralina como un muy buen donante de hidrógeno, característica necesaria para favorecer la remoción de oxígeno de las estructuras oxigenadas de bio-oils y requisito para el upgrading de los bio-oils mediante co-procesamiento [13,14].

Las distribuciones de productos de las experiencias de co-procesamiento muestran que se mantiene un rendimiento mayoritario de los compuestos agrupados como gasolina, con rendimientos mayores a 20% al mayor tiempo de contacto (Figura 3B).

La presencia de compuestos oxigenados en el co-procesamiento muestra una incidencia diferente en cada grupo de productos. El acetato de etilo favorece una mayor formación de gases livianos (C_2) y LPG (C_4), Figura 3A y 3C respectivamente. La presencia de furfural favorece una mayor producción de gasolina (Figura 3B). Para todos los compuestos oxigenados se observa un rendimiento muy similar en el grupo LCO con productos que provienen de reacciones de alquilación y desproporción (Figura 3D). El rendimiento de coque también se ve incrementado en todos los casos de co-procesamiento respecto de la tetralina sola (Figura 3E).

La mayor producción de algunos productos en el co-procesamiento puede ser una indicación de la ruptura de la molécula oxigenada sobre su heteroátomo. Por ejemplo, en el caso del TetAcEt, la alta producción de etileno podría estar directamente relacionado a la ruptura de la inserción de los grupos etilos del acetato de etilo, los mismos que podrían dimerizarse y producir compuestos C_4 agrupados en el LPG; este tipo de ruptura fue observado en la conversión de compuestos oxigenados con la misma característica (R-O-R') sobre catalizadores de FCC [15]. Por otra parte, los productos de desoxigenación

Estas observaciones evidencian una fuerte competencia entre el hidrocarburo y los oxigenados por los sitios ácidos en la superficie del catalizador, reduciendo los sitios libres para la adsorción y conversión de las moléculas de la tetralina lo que se traduce en la disminución de su conversión en las experiencias de co-procesamiento. En cuanto a los oxigenados, su alta conversión podría sugerir

CO₂, CO, H₂O, son consecuencia de la suma de reacciones de descarboxilación, decarbonilación y deshidratación, que liberan óxidos de carbono y agua [16].

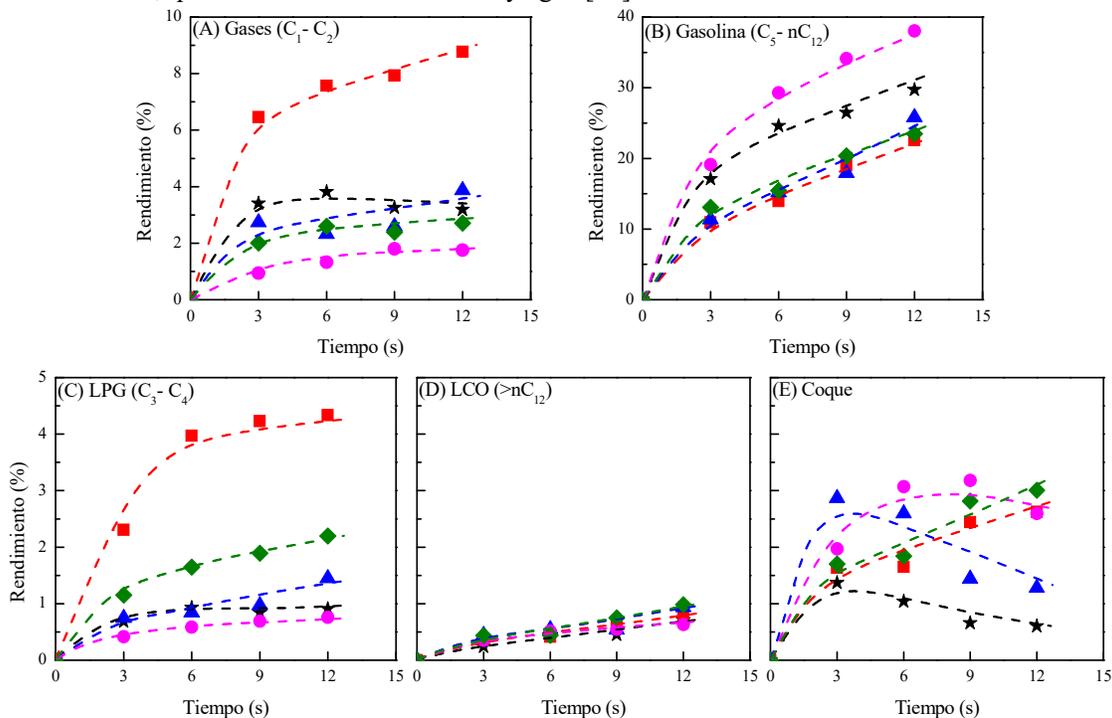


Figura 3. Rendimiento de los principales grupos en función del tiempo de reacción, en los experimentos de tetralina pura y co-procesamiento de tetralina-reactivos oxigenados. Símbolos: (★) tetra, (■) TetAcEt, (▲) TetAcAc, (●) TetFur, (◆) TetMcp.

Existe poca evidencia sobre una significativa transferencia de hidrógeno desde los hidrocarburos hacia los compuestos oxigenados durante el co-procesamiento de los mismos bajo condiciones de FCC. En tal sentido, resulta necesario establecer una metodología para su cuantificación, dado que no es posible recurrir a algunos índices tradicionales usados en sistemas puramente de hidrocarburos, como por ejemplo la conversión de iso-alcenos a iso-alcenos [17]. Tal como se describió previamente, el producto directo de la transferencia de hidrógeno desde la tetralina es el naftaleno, por lo que se definió

la selectividad másica hacia la transferencia de hidrógeno como la relación de la producción de naftaleno y la conversión de tetralina [15].

En la Figura 4 se puede observar que la selectividad másica S_{TH} en la conversión de la tetralina se mantiene relativamente constante en el tiempo de reacción entre 60 y 70 %. Mientras que en las experiencias de co-procesamiento la selectividad es creciente en el tiempo, llegando a valores cercanos al 95 % al mayor tiempo de reacción. El único caso que presenta un comportamiento levemente inferior y constante con el tiempo de reacción como en el caso de la tetralina sola, es el co-procesamiento TetFur. Estos resultados indican una mayor transferencia de hidrógeno de parte de la tetralina en presencia de los compuestos oxigenados, dependiente del

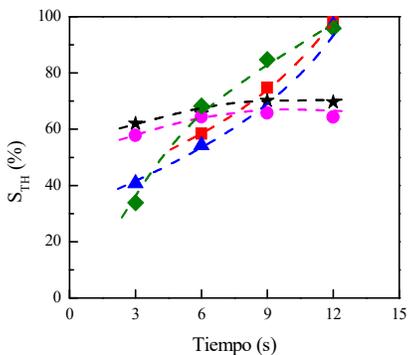
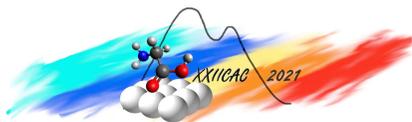


Figura 4. Selectividad a transferencia de hidrógeno en función del tiempo de reacción, en los experimentos de tetralina pura y co-procesamiento de tetralina-reactivos oxigenados. Símbolos: (★) tetra, (■) TetAcEt, (▲) TetAcAc, (●) TetFur, (◆) TetMcp.



tiempo de reacción y de la estructura de los compuestos oxigenados con los que se la co-procesa. Al respecto, Fraga y col. [10] demostraron que hidrocarburos con características nafténicas (biciclohexil, tetralina, ciclohexilbenceno) son una buena fuente de hidrógeno para la hidrogenación de compuestos oxigenados sobre catalizadores de Pd/Al₂O₃, aunque cabe aclarar que el comportamiento de los catalizadores metálicos es diferente que el de los catalizadores ácidos.

Conclusiones

Los compuestos oxigenados estudiados en el co-procesamiento con tetralina, compiten con el hidrocarburo por los sitios ácidos disponibles en la superficie del catalizador. Se observa una disminución de la conversión de la tetralina respecto de su procesamiento puro y conversiones mayores al 60 % para compuestos oxigenados.

La configuración estructural de los compuestos oxigenados, alifáticos (acetato de etilo y ácido acético) y cíclicos (furfural y metilciclopentenolona), influye en la distribución de productos, particularmente por la posición de los átomos de oxígeno, cuya ruptura es necesaria en el proceso de desoxigenación.

El aumento de la selectividad hacia la formación de naftaleno evidencia un incremento en la capacidad de la tetralina a ceder hidrógeno en presencia de los compuestos oxigenados.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de la Universidad Nacional del Litoral CAI+D 2016 50420150100068LI y de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica PICT-2016-1208.

Referencias

- [1] International Energy Agency. World energy balances 2020: Overview.
- [2] K. Yan, H. Li. *Energy Fuels* 35 (2021) 45-62
- [3] D.K. Ojha, D. Viju, R. Vinu. *Energy Convers Manage*:X <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100071>
- [4] Y-K. Park, J-M Ha, S. Oh, J. Lee. *Chem. Eng. J.* 404 (2021) 126527.
- [5] D. King. *NATO-ASI Ser. E.* 225 (1992) 17-50.
- [6] R. Sadeghbeigi en *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, design, operation and troubleshooting of FCC facilities, Gulf Professional Publishing, Butterworth-Heinemann (2000) Cap. 4: 125-138.
- [7] O'Connor, P.; Hakuli-Pieterse, A.; Humphries, A.; Francis, J. V Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico, Maceio, Brasil. 25 (2002) Anales.
- [8] C. Marcilly. *Arab. J. Sci. Eng.* 21 (1996) 297-312.
- [9] de Lasa, H. I. U.S Patent 5,102,628, 1992.
- [10] G. Fraga, Y. Yin, M. Konarova, M.D. Hasan, B. Laycoch, Q. Yuan, N. Batalha, S. Pratt. *Int. J. Hydrogen Energy* 45(2020) 27381-27391.
- [11] AT. Townsend, J. Abbot. *Appl Catal A* 90 (1992) 97-115.
- [12] R. Pujro, M. Falco, U. Sedrán. *Energy Fuels* 29 (2015) 1543-1549.
- [13] G. Fogassy, N. Thegarid, G. Toussaint, A.C. van Veen, Y. Schuurman, C. Mirodatos. *Appl. Catal. B: Environ.* 96 (2010) 476-485.
- [14] V.P. Doronin, O.V. Potapenko, P.V. Lipin, T.P. Sorokina. *Fuel* 106 (2013) 757-765.
- [15] R. Pujro, M. Panero, M. Bertero, U. Sedran, M. Falco. *Energy Fuels* 33 (2019) 6473-6482.
- [16] S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A.A. Lappas, P.A. Pilavachi. *Bioresource Technology* 102 (2011) 8261-8267.
- [17] Mavrouniotis, G.; Cheng, W.; Peters, A.; en M. Ocelli (Ed.), *Fluid Catalytic Cracking III*, ACS Symposium Series No. 571, ACS, Washington (1994) pp. 43.