

# HIDROTRATAMIENTO CATALITICO DE ACEITES DE PIROLISIS DE LA BIOMASA EN UN REACTOR CONTINUO A ESCALA BANCO

A. CENTENO\*, E. LAURENT, N. MARIANO, R. MAGGI y B. DELMON

Unité de Catalyse et Chimie des Matériaux Divisés, Place Croix du Sud 2/17, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.

\* Escuela de Ingeniería Química

U.I.S., Bucaramanga, Colombia, S.A., A.A. 678, FÁx 57 / 97 / 6350540

## Resumen

Se hizo una evaluación sobre la factibilidad del hidrotratamiento del aceite de pirólisis de la biomasa en un reactor continuo. Se ensayaron catalizadores CoMo y NiMo sobre alúmina y NiMo y Ru sobre carbón. Tratando de encontrar condiciones óptimas para las pruebas a escala de laboratorio, se modificaron varios parámetros, la dilución y el tipo de solvente, el tiempo de contacto y la temperatura de reacción. Los resultados mostraron que el hidrotratamiento de los aceites conduce a prometedoras perspectivas y que dos modos de tratamiento se pueden considerar: uno moderado a baja temperatura para la simple estabilización y otro más severo a más alta temperatura para lograr la desoxigenación completa. La factibilidad de estabilización de los aceites se demostró a una temperatura alrededor de 200°C para el catalizador CoMo sobre alúmina. Sin embargo, se presentan graves problemas de desactivación por formación de coque. Con relación al refinado completo del aceite de pirólisis se obtuvieron altos rendimientos en hidrocarburos bajo condiciones de reacción relativamente estables. Una descripción del fenómeno que ocurre durante el hidrotratamiento fue propuesta: una desoxigenación, la polimerización de los precursores de coque y la destrucción de éstos por hidrocrqueo. Se encontró que cuando se usan catalizadores sobre  $\gamma$ -alúmina el segundo proceso es el que predomina y conduce al taponamiento del reactor. Por el contrario, los catalizadores sobre carbón mostraron propiedades prometedoras. Evitan la polimerización y los rendimientos son más altos.

## INTRODUCCIÓN

Entre las diferentes opciones para la explotación de la biomasa ligno-celulósica, la pirólisis rápida ("flash pyrolysis") se constituye como una de las más atractivas por su alta eficiencia en la producción de líquidos. Estos líquidos, llamados bio-aceites han recibido mucha atención pues constituyen un vector energético que bien podría ser usado en la actual infraestructura de consumo. Sin embargo, el alto contenido de oxígeno de estos bio-aceites limitan su utilización por lo cual es necesario un mejoramiento de sus propiedades para aumentar sus posibilidades de uso. El hidrotratamiento, el cual permite la eliminación del oxígeno orgánico (HDO), se considera como una opción prometedora para controlar las características fisicoquímicas del aceite de pirólisis.

Las reacciones requeridas para incrementar las propiedades físicas y la calidad como combustible del bio-aceite son similares a aquellas envueltas en el hidrotratamiento del petróleo ya que se trata de una eliminación de heteroátomos (O,S,N). Se podrían producir teóricamente hidrocarburos idénticos a aquellos derivados del petróleo. Sin embargo, una equivalencia entre el hidrotratamiento de los bio-aceites y el del petróleo es muy limitada.

Se deben manejar cargas con contenidos de O mayores del 30% en los aceites, contra contenidos de S o N del orden del 3% para el caso del petróleo. En general, presentan propiedades físicas y comportamientos diferentes. Particularmente, la estabilidad térmica de los aceites es muy pobre, ocurren reacciones de polimerización y policondensación a temperaturas tan bajas como 100°C. Destilaciones alrededor de 250°C conducen a la formación de coque como producto sólido. Todas estas diferencias hacen que el proceso de hidrotratamiento de los aceites de pirólisis necesite ser estudiado y desarrollado específicamente. Una investigación profunda sobre los aspectos fundamentales es necesaria en primera instancia. La información deducida del uso de moléculas modelo (1-4) es extremadamente útil para guiar el desarrollo de los procesos, especialmente hacia una rápida optimización del sistema catalítico y de las condiciones de reacción, pero esos resultados no pueden ser directamente aplicados al tratamiento del aceite.

Por causa de la inestabilidad, este aceite no se puede tener en cuenta en los experimentos modelos y además su contenido de oxígeno es mucho mayor que los que se usan en soluciones de compuestos modelo.

Elliott y Baker (5-7) ensayaron el hidrotratamiento del aceite de la pirólisis rápida en una unidad de flujo continuo. Sus resultados fueron demostrativos y en cierto modo muy particulares. Ellos obtuvieron hidrocarburos similares a aquellos de los combustibles utilizados para el transporte a partir de un aceite de pirólisis altamente oxigenado, evidenciando la alta inestabilidad de tales aceites y la necesidad de iniciar el tratamiento con una etapa de estabilización a una temperatura más baja.

Los productos reportados fueron muy preliminares porque corresponden a las condiciones iniciales de reacción, ya que la formación del coque, la cual ocurrió durante las primeras horas, limitó la continuación del proceso. Experimentos usando un reactor "batch" se han efectuado en varios laboratorios (8, 9), pero esta clase de reactores presentan importantes inconvenientes. No permiten, entre otras, un óptimo contacto entre el aceite, el catalizador y el hidrógeno. En nuestro laboratorio (9) se trató de obviar algunas de esas desventajas diluyendo el aceite con un solvente donador de hidrógeno. Aunque estos experimentos han suministrado información muy importante sobre la influencia del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción, ésta no se puede aplicar directamente a un proceso a escala industrial. La caracterización físico-química de los aceites de pirólisis de diferentes orígenes (10) ha permitido la selección de compuestos modelo representativos del aceite, los cuales han sido usados en estudios preliminares. Se ha adquirido una comprensión profunda de los mecanismos y pasos de reacción y de la forma como el catalizador trabaja, (1-4). La tendencia a la formación de coque de los guaiacoles (11), la influencia de la  $\gamma$ -alúmina del soporte en estas reacciones (12) y el papel del agua en la desactivación de los catalizadores (13), también ha sido demostrada.

El objetivo de este trabajo fue principalmente el de evaluar la factibilidad del hidrotratamiento del aceite de pirólisis rápida, probar diferentes tipos de catalizadores y encontrar condiciones óptimas para las pruebas a escala de laboratorio. Los parámetros que fueron modificados fueron la dilución y el tipo de solvente, el tiempo de contacto y la temperatura de reacción.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES.

### Sistema de reacción

El equipo (no presentado aquí) está dividido en cinco secciones: un sistema de alimentación de líquido, un sistema de alimentación de gases, zona de reactores, recuperación de productos y venteo y un sistema de seguridad. Se usaron reactores tubulares de acero inoxidable de 700 mm de longitud y 17.5 mm de diámetro interno. Estos pueden ser calentados en tres zonas independientes, lo que permite crear un gradiente de temperatura a lo largo del eje longitudinal. Un termopozo que contiene un termopar con seis puntos de lectura y control está localizado en el centro del reactor.

### Carga del reactor

El reactor fue cargado con partículas de catalizador de un tamaño comprendido entre 0.5 y 1.2 mm. La secuencia en el llenado del reactor fue: lana de vidrio, esferas de vidrio inerte (material de relleno), lana de vidrio, catalizador y otro tapón de lana de vidrio en el extremo. Un llenado típico del reactor se presenta en la figura 1, para el caso de la reacción a 350°C.

### Catalizadores y activación de los catalizadores

Cuatro diferentes tipos de catalizadores fueron usados en este estudio. Los dos primeros fueron los tradicionales catalizadores NiMo y CoMo usados en los estudios con moléculas modelo (Procatalyse HR-346 y HR-306). Estos contenían 14 wt% de  $\text{MoO}_3$  y 3 wt% de NiO o de CoO. Los otros catalizadores probados fueron un rutenio 5 wt% sobre carbón comprado a Johnson Matthey y un NiMo sobre carbón activo preparado en laboratorio. La composición de los catalizadores fue seleccionada de tal forma que se pudiera mantener un contenido en elementos activos sobre la base del volumen del reactor equivalente a cuando el catalizador más denso soportado sobre alúmina es cargado, es decir con composición ponderal del 22% de  $\text{MoO}_3$  y 4.7% de NiO. El procedimiento de sulfuración consistió primero en secar el catalizador bajo flujo de nitrógeno a 120°C durante 1 hora. Después el gas fue reemplazado por una mezcla de  $\text{H}_2\text{S}$  15 vol% en hidrógeno (100 ml/hr) y la temperatura fue incrementada 3°C/min hasta 400°C. Esas condiciones se mantuvieron por 12 horas

nocturnas. Para el catalizador de rutenio sobre carbón el procedimiento de activación fue similar pero el gas usado fue el hidrógeno puro (reducción).

### Análisis

Los productos líquidos fueron pesados y las diferentes fases fueron separadas con el objeto de efectuar el balance de masa. Análisis elementales CHN fueron efectuados a las fases orgánica y acuosa. Algunas muestras de la fase orgánica fueron caracterizadas por espectroscopia en el infrarrojo (FTIR) haciendo atención a los grupos OH y C=O. La fase orgánica que contenía el solvente y los hidrocarburos producidos fue también analizada por cromatografía para la determinación de la conversión de la molécula sonda ("spiking molecule") y para la evaluación de la curva de destilación por la técnica de la destilación simulada. Las muestras gaseosas fueron analizadas por cromatografía de gases en línea tendiente exclusivamente a la determinación cuantitativa del hidrógeno. El contenido de carbón sobre los catalizadores fue determinado cuantitativamente después de algunos experimentos.

### Características del alimento líquido

El aceite de pirólisis usado en este trabajo provino de una unidad de pirólisis experimental de Unión Fenosa en España. Algunas de las características de este aceite se presentan en la tabla 1. Previo a ser alimentado al reactor, el aceite fue pasado a través de un filtro de 5 µm con el objeto de remover cualquier partícula sólida. También fueron coalimentados hidrocarburos con el aceite de pirólisis. En los primeros experimentos se usó un solvente hidrocarburo (p-xileno y tetralina) y más tarde gasóleos de petróleo. Estos fueron, uno derivado de una unidad de hidrocrackeo (HCK) y el otro de una unidad de craqueo (Light Cycle Oil, LCO). El HCK tenía una más alta relación de hidrógeno carbono mientras que el LCO un carácter más aromático.

Los intervalos de ebullición para esos gasóleos eran de 210 a 370°C y de 160 a 360°C para el HCK y el LCO respectivamente. Sus gravedades específicas eran de 0.8258 y 0.8897 g/ml respectivamente. En algunas pruebas catalíticas fué adicionada al alimento líquido una molécula sonda (2 octanona)

con el objeto de hacerle un seguimiento a la actividad del catalizador.

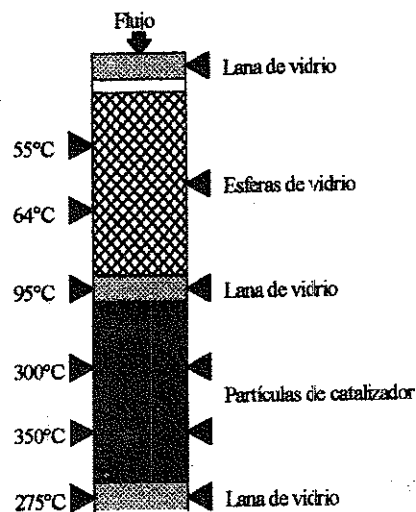


Figura 1. Distribución del catalizador y perfil de temperatura en los experimentos llevados a cabo a 350°C

TABLA 1.

Características del aceite de pirólisis rápida usado en los ensayos de hidrotratamiento

Composición elemental	
C%	45.61
H%	7.03
O%	47.36
N%	/
Contenido de sólidos	3-5%
Contenido de agua	16.4%
viscosidad (25°C)	395 cp
Gravedad específica (g/ml)	1.2619

### Descripción de los experimentos

La lista de los experimentos y las condiciones en las cuales ellos se efectuaron se presentan en la tabla 2.

### RESULTADOS

#### Correspondencia entre las condiciones de "batch" y en flujo continuo: reacciones con moléculas modelo.

La reacción 1 se llevó a cabo con el propósito de observar el funcionamiento general del reactor de flujo continuo y comparar la actividad catalítica

**Tabla 2.**  
Lista de experimentos y respectivas condiciones de reacción

Exp No	Catalizador	Alimento	Temp °C	Presión (bar)	Flujo de hidrógeno (Nm <sup>3</sup> /h)	Flujo de aceite alimentado (ml/h)	Flujo de gasóleo alimentado (ml/h)	VVH <sup>0</sup>	Variable
1	CoMo 2.5g=3.2ml	Compuestos modelo en xileno: octanona, etil decanoato, p-cresol y guanacol todos a 5 wt%.	260	50	31.5	/	60.4	18.8	Compuestos modelo
2	Ru 5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.5g=3.3ml	idem	80 a 160	70	31.5	/	57.6	17.5	Catalizador & Temperatura
3	CoMo 5.86g=7.5ml	Octanona en xileno y aceite de pirólisis.	200 a 250	70	44.5	19.85	45.0	2.5	
4	CoMo 26.2g=33ml	Octanona en tetralina y aceite de pirólisis.	180	70	51.0	20.45	45.2	0.62	VVH & Temperatura
5	CoMo 26.2g=33ml	Octanona en tetralina y aceite de pirólisis.	200	70	50	19.9	46.7	0.6	Temperatura
6	CoMo 26.2g=33ml	Octanona en tetralin y aceite de pirólisis.	225	70	52.1	19.4	45.8	0.59	Temperatura
7	CoMo 63g=79ml	Octanona en tetralina y aceite de pirólisis.	350	70	53.4	19.8	45.9	0.25	VVH & Temperatura
8	CoMo 63g=79ml	Gasóleo HCK y aceite de pirólisis	350	70	55.1	19.4	45	0.25	Diluyente
9	CoMo 63g=79ml	Gasóleo HCK y aceite de pirólisis	350	70	99.76	41.0	49.6	0.52	VVH
10	NiMo 62.9g=79ml	Gasóleo HCK y aceite de pirólisis	350	70	52.8	19.4	45.2	0.25	Catalizador
11	NiMo 62.9g=79ml	Gasóleo HCK y aceite de pirólisis	350	70	51.4	20	42.6	0.25	Temperatura
12	NiMo 62.9g=79ml	Gasóleo HCK y aceite de pirólisis	350	70	76.7	26.9	76.3	0.34	H <sub>2</sub> , VVH y flujos de gasóleo
13	NiMo 62.9g=79ml	Gasóleo HCK y aceite de pirólisis	350	70	53.2	19.4	44.4	0.25	Flujo ascendente
14	NiMo 62.9g=79ml	Gasóleo HCK o gasóleo LCO	350	70	50.5	/	variado	/	Alimento
15	NiMo 62.9g=79ml	Gasóleo LCO y aceite de pirólisis	330	70	50.4	19.4	39.5	0.25	Temperatura y Diluyente
16	Rutenio/C 9.40g=18ml	Gasóleo LCO y aceite de pirólisis	50 a 180	70	52.7	19.4	39.2	1.1	Catalizador y temperatura
17	NiMo/carbon 40.13g=79ml	Gasóleo LCO y aceite de pirólisis	350	70	49.2	18.5	42.3	0.23	Catalizador
18	NiMo/carbon 40.09g=79ml	Gasóleo LCO	350	70	52.0	18.5	52.04	0.23	Alimento

bajo condiciones de flujo y en batch. La conversión de moléculas modelo en el experimento 1 y en un experimento previo (3) a un tiempo de contacto similar, se reportan en la tabla 3.

**TABLA 3.**

Comparación de la conversión de los compuestos modelo oxigenados en un reactor batch y en un reactor de flujo continuo. Catalizador CoMo/ $\gamma$ -alúmina. temperatura 260°C; VVH: 18.8h<sup>-1</sup>

Compuesto modelo	Grupo Químico	Batch % conv.	Flujo %conv.
2-octanona	cetona		98.3
4-metil acetofenona	cetona	100	/
etil decanoato	carboxílico		38.6
diethyl decanodioato	carboxílico	68	/
guaiacol	metoxilo	84	48.4
4-metil fenol	fenol	/	14.5

Estos resultados confirman la factibilidad de la conversión, a una temperatura alrededor de 250°C, de los compuestos modelo que representan a aquellos que están presentes en los aceites de pirólisis. Esta temperatura parece apta para la estabilización de los aceites en la medida en que los grupos carbonilo, carboxilo y metoxilo pueden ser substancialmente convertidos.

#### Hidrotratamiento a baja temperatura de los aceites para su estabilización.

Los experimentos 3 a 6 tenían como propósito probar el hidrotratamiento de los aceites de pirólisis a baja temperatura con miras a su estabilización. El experimento No 3 fue hecho a 250°C con un tiempo de contacto relativamente corto (alto VVH=2.6 h<sup>-1</sup>). El resultado fue que hubo necesidad de parar la reacción después de 4 horas debido a la formación de un tapón. El examen del lecho catalítico mostró que el tapón estaba formado por una matriz de coque que agrupaba las partículas del catalizador. La molécula sonda adicionada al xileno fue solamente ligeramente convertida. En la última muestra recogida antes del final de la prueba catalítica, la conversión de la 2-octanona fue solamente del 5%.

Con base en estos resultados, otras condiciones fueron seleccionadas para los ensayos durante la estabilización de los aceites con catalizadores CoMo sulfurados. Los parámetros modificados fueron la VVH (2.6 a 0.6 h<sup>-1</sup>), el diluyente (tetralina reemplazando al xileno), y la temperatura (180, 200 y 225 °C).

En todos esos experimentos las pruebas fueron paradas voluntariamente después de aproximadamente 10 horas de reacción. El producto estuvo siempre constituido por tres fases: acuosa, aceitosa y solvente. La fase aceitosa se parecía mucho a los aceites de pirólisis en cuanto a color y fluidez. Los resultados se presentan en la tabla 4. Algunos análisis del contenido de agua y de espectroscopía en el infrarrojo se llevaron a cabo. Fue recogida una muestra de referencia haciendo un "by pass" al reactor, la cual corresponde al alimento no convertido.

**TABLA 4.**

Resultados de los experimentos 4 a 6: hidrotratamiento a baja temperatura.

	Conversión de octanona % después de 3 horas	Consumo de hidrógeno (N/kg de aceite)	Contenido de oxígeno en la fase aceitosa.	Contenido de agua en la fase aceitosa	Contenido de carbón en la fase acuosa
Referencia	0	0	45.37	18.5	/
Exp. 4 (180°)	9.1	38	35.81	13.7	23.74
Exp. 5 (200°)	11.5	99	33.31	11.4	22.62
Exp. 6 (225°)	20.4	163	30.95	11.3	22.96

A 180°C la 2-octanona agregada a la tetralina es convertida en un 9.1%. La temperatura tiene una ligera influencia sobre la conversión de este compuesto. Para una diferencia de 45°C solo se observa un incremento de 11 puntos. Mirando la evolución de la conversión de la 2-octanona como una función del tiempo de la experiencia (Figura 2.), se observa una importante desactivación en las primeras horas para las tres temperaturas. Esta es más fuerte a 225°C.

Se puede encontrar una correlación entre la conversión de la 2-octanona, el consumo de hidrógeno y el contenido de oxígeno en la fase aceitosa (tabla 4) lo cual prueba que esos datos son buenos indicadores de la transformación catalítica. Debido al tratamiento el aceite de pirólisis fue separado en dos fases. La fase aceitosa, comparada con el aceite de pirólisis alimentado contiene menos oxígeno. Esto es debido a la separación del agua y también a la desoxigenación de la moléculas orgánicas. En efecto, los porcentajes de desoxigenación del aceite seco pueden ser calculados en 18.3, 19.8 y 27.7% para las corridas 4 a 6, respectivamente.

La fase aceitosa aún contiene una cantidad relativamente alta de agua. Por otro lado, la fase acuosa disuelve también una cantidad importante de moléculas orgánicas. Con base en los

contenidos de carbón y considerando una composición elemental similar de las moléculas orgánicas presentes en el aceite seco alimentado, se puede estimar aproximadamente en 18% de éste, la cantidad de compuestos orgánicos en la fase acuosa. En lo que concierne a la fase tetralina, los análisis cromatográficos mostraron que ella no contiene mucha más del 2% de otros productos diferentes a aquellos que estaban presentes inicialmente, indicando que la producción de hidrocarburos fue baja.

Espectroscopia en el infrarrojo fue usada para la caracterización de los productos de las fases aceitosa y acuosa. Se centró la atención en las bandas del grupo carbonilo a  $1728-1693\text{ cm}^{-1}$ .

El tratamiento catalítico condujo claramente a una disminución de la intensidad de las bandas carbonilo. La influencia de la temperatura es similar a la influencia observada sobre el consumo de hidrógeno y conversión de la 2-octanona. Esos resultados sugieren que una estabilización ocurre debido al tratamiento catalítico.

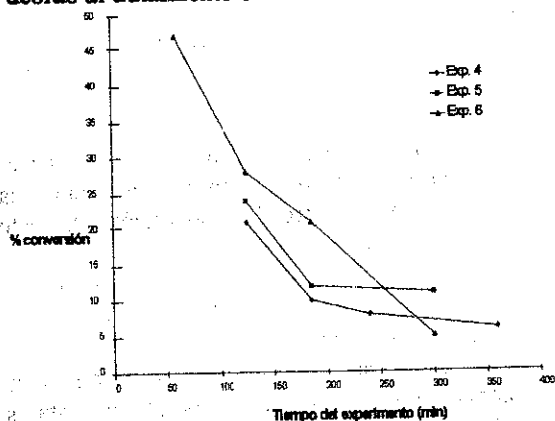


Figura 2. Evolución de la conversión de la 2-octanona en función del tiempo de la experiencia a  $180^{\circ}\text{C}$  (exp.4),  $200^{\circ}\text{C}$  (exp. 5) y  $225^{\circ}\text{C}$  (exp.6).

#### Actividad del rutenio metálico para la estabilización de los aceites de pirólisis

El objetivo es encontrar nuevos catalizadores que permitan eliminación de los grupos inestables a baja temperatura y más selectivamente. Con esta perspectiva, en la literatura se ha encontrado un interesante trabajo (8) el cual reporta el uso de un catalizador del rutenio bajo condiciones de flujo, la prueba No 2 se llevó a cabo utilizando moléculas modelo y la prueba No 16 con el aceite de pirólisis.

La observación principal para la conversión de los distintos compuestos modelo fue que la 2-

octanona, el guaiacol y el p-cresol son relativamente bien convertidos al principio de la reacción, pero que los catalizadores se desactivan rápidamente y pierden casi toda su actividad después de 8 horas de trabajo. El grupo carboxilo del etil-decanoato no se convierte prácticamente a esas condiciones de reacción. El catalizador de rutenio metálico presenta una muy diferente selectividad cuando se compara con los catalizadores sulfurados. Es muy hidrogenante, especialmente hacia los ciclos aromáticos. El fenol (p-cresol) es el reactivo más altamente convertido pero no se observa una hidredesoxigenación selectiva. Esa selectividad no corresponde a los objetivos del tratamiento de estabilización.

Los resultados obtenidos del uso del catalizador de rutenio sobre carbón con los aceites de pirólisis, confirman los que se obtuvieron con las moléculas modelo. A ninguna de las temperaturas de reacción utilizadas (sobre  $180^{\circ}\text{C}$ ), se pudo detectar ningún consumo de hidrógeno, lo cual indica la ausencia de cualquier tipo de conversión. precisamente debido a la inmediata desactivación del catalizador. Finalmente cuando la temperatura fue fijada en  $180^{\circ}\text{C}$  el reactor se taponó rápidamente, lo cual corresponde al típico comportamiento térmico de los aceites de pirólisis.

#### Hidrotratamiento a alta temperatura de los aceites de pirólisis

Los experimentos 7 a 18 a excepción del 16 se llevaron a cabo a temperaturas por encima del intervalo usado para la sola estabilización. El objetivo fue el de alcanzar el máximo grado de valorización de los aceites. En estos experimentos, se creó un gradiente de temperatura a lo largo del eje del reactor, calentando solamente la última zona. La distribución típica y el lecho catalítico cuando la temperatura pasa de  $95^{\circ}\text{C}$  a  $350^{\circ}\text{C}$ . Fueron estudiados diferentes parámetros en estos experimentos. Estos fueron, la influencia del diluyente (gasóleo versus tetralina) (exp. 7 y 8), el tipo de catalizador (exp. 8 y 9,10 y 12).

Los experimentos 7 y 8 permitieron evaluar la influencia del tipo de diluyente sobre el hidrotratamiento de los aceites. La tetralina tiene un punto de ebullición de  $207^{\circ}\text{C}$  mientras que los gasóleos entre  $210$  y  $370^{\circ}\text{C}$ . La prueba 7 con tetralina como co-alimento fue totalmente infructuosa en el sentido que debió ser parada después solamente 3 horas de reacción debido al taponamiento del reactor. No se tomaron muestras

representativas durante este ensayo. El lecho catalítico estaba taponado en la parte superior, mientras que la parte inferior permaneció intacta.

La prueba 8 correspondió al mismo experimento pero con un gasóleo como co-alimento. La diferencia en el tiempo de la experiencia fue obvio. La reacción fue voluntariamente parada después de 10.5 horas. Esta diferencia puede ser fácilmente interpretada considerando, que a las condiciones de temperatura y presión de la reacción, la tetralina se distribuye preferencialmente en la fase vapor, dejando una fase líquida formada prácticamente por el aceite alimentado y por lo tanto no hace su papel de diluyente. Este no es el caso del gasóleo el cual actúa prácticamente como una matriz inerte que separa físicamente las moléculas polimerizantes del aceite a pirólisis.

Tres catalizadores fueron comparados en iguales condiciones a 350°C. Estos fueron un CoMo sobre alúmina típico (exp. 8), un NiMo sobre alúmina típico (exp. 10) y un NiMo sobre carbón preparado en nuestro laboratorio (exp. 17). Los resultados se presentan en la tabla 5.

Antes de comparar los resultados vamos a hacer algunos comentarios. El experimento 8 con catalizador CoMo fue terminado voluntariamente después de 10.5 horas de reacción. Se observaron pequeños signos de futuro taponamiento.

El lecho catalítico fue fuertemente coquizado y fue necesario el uso de un taladro para desocupar el reactor. Con el uso del catalizador NiMo sobre alúmina, la reacción fue parada después de 24 horas pero mostró clara evidencia de un taponamiento cercano. El lecho catalítico fue coquizado de una manera similar al caso del catalizador CoMo. El experimento con el catalizador soportado sobre carbón tuvo que ser parado a causa de taponamiento después de

aproximadamente 11 horas de reacción. Pero contrariamente a los otros catalizadores, el reactor no estaba bloqueado y el catalizador no estaba embebido en una matriz de carbón.

El taponamiento fue debido a un bloqueo en la línea después del reactor por un producto de tipo goma que se depositaba en los codos. Durante la operación de toma de muestras, el flujo a través del catalizador fue ligeramente alterado. Algunas veces la temperatura fue modificada en más de 15°C para uniformizar el flujo a través del lecho catalítico. La importancia de este fenómeno no fue evaluada.

Los principales resultados fueron el consumo de hidrógeno y los rendimientos. Todos los tres catalizadores permitieron la obtención de productos altamente desoxigenados solubles en la fase formada por el gasóleo. El catalizador CoMo conduce a un más bajo consumo de hidrógeno que el catalizador NiMo. Es bien sabido que los catalizadores NiMo son más hidrogenantes y promueven más las reacciones de craqueo que los catalizadores CoMo. Los valores de consumo de hidrógeno están de acuerdo con aquellos que se habían calculado previamente (1,14). Sin embargo, se hace notar que el consumo de hidrógeno para la cantidad de aceite de pirólisis alimentado no tiene en cuenta el consumo de hidrógeno del gasóleo. En experimentos independientes 14 y 18 este consumo fue evaluado alimentando al reactor gasóleo solamente.

El consumo de hidrógeno fue de 39 NI/kg para HCK y de 210 NI/kg para el LCO. Esta diferencia de hidrogenabilidad de los dos gasóleos puede explicar el alto consumo de hidrógeno del catalizador NiMo sobre carbón. Descontando la contribución del gasóleo, se puede obtener un consumo de hidrógeno similar al del NiMo sobre alúmina.

Tabla 5.

Resultados del hidrotratamiento de los aceites de pirólisis a 350°C con los catalizadores CoMo y NiMo sobre alúmina y NiMo sobre carbón.

	Exp. 8 CoMo/alúmina	Exp. 10 NiMo/alúmina	Exp. 10 NiMo/alúmina	Exp. 17 NiMo/C
Tiempo del exp.	3 a 6 horas	4 a 21 horas	22 a 24 horas	3 a 6 horas
P.O. in	24.48 g/h	24.66 g/h	24.66 g/h	23.6 g/h
Gasóleo in	HCK: 37.16 g/h	HCK: 37.16 g/h	HCK: 37.36 g/h	HCK: 37.7 g/h
H <sub>2</sub> consumido.	11.1 NI/h	14.9 NI/h	12.9 NI/h	17.2 NI/h
H <sub>2</sub> /P.O. <sup>(1)</sup>	453 NI/kg	606 NI/kg	522 NI/kg	705 NI/kg
Y acuosa out	12.62 g/h	11.67 g/h	13.79 g/h	9.4 g/h
% C Y acuosa	0.48%	1.15%	0.79%	/
Y orga. out	42.12 g/h	47.98 g/h	46.87 g/h	48.85 g/h
% O Y orga.	0.23%	0.06%	0.27%	/
Defecto en el balance de Mat.	7.89 g/h =12.6%	3.39 g/h =5.7%	2.93 g/h =4.6%	4.53 g/h =7.2%
Rend. en agua <sup>(2)</sup>	99%	92.7%	109%	78.1%
Rend. en hidrocarburo <sup>(3)</sup>	24.9%(=37% de max rend)	53.8%(=80% de max rend)	48.3%(=72% de max rend)	58%(=86% de max rend)
Rendimiento en productos con B.P. < 200°C <sup>(4)</sup>	12.8%(=51% de productos)	17.2%(=32% de productos)		12.7%(=22% de productos)
% C en el lecho catalítico				
cima	36.8%	/	/	/
medio	34.7%	24.21%	24.21%	
fondo	23.7%	24.76%	24.76%	

- (1) El consumo de hidrógeno por kg de aceite de pirólisis alimentado tiene en cuenta que todo el hidrógeno es consumido por el hidrotratamiento del aceite.
- (2) El rendimiento en agua corresponde a la relación entre la cantidad de fase acuosa y la máxima cantidad de agua que se hubiera producido con una hidrodeseoxigenación de 100%.
- (3) El rendimiento en hidrocarburos corresponde a la fase orgánica menos el gasóleo, el cual se considera que no cambia, relacionado con el aceite de pirólisis seco alimentado. Entre paréntesis está el rendimiento relacionado con el rendimiento teórico máximo en hidrocarburos, es decir 67%.
- (4) El rendimiento en productos con puntos de ebullición inferiores a 200°C fue medido por destilación simulada de la fase orgánica.

La deficiencia del balance de materia fue entre 5 y 7% para los catalizadores NiMo. Es mayor para el catalizador CoMo. Sin embargo, se debe destacar que las condiciones de muestreo fueron cada hora con el CoMo y se acumularon las muestras. Se tuvo mas cuidado en los experimentos con los catalizadores NiMo y el tiempo de reacción también fue más largo. El contenido de la fase acuosa es muy cercano al valor teórico indicando que el déficit se encuentra principalmente en los hidrocarburos. Considerando que el gasóleo es recuperado cuantitativamente en el producto, se puede calcular el rendimiento en hidrocarburos

sobre la base del aceite de pirólisis. Es mucho más bajo para el catalizador CoMo (25% comparado a 67% como rendimiento máximo en hidrocarburos).

Es el más alto con el catalizador NiMo sobre carbón, el cual solo produce un 15% de sub-productos. Con el NiMo sobre alúmina, el rendimiento en hidrocarburos es entre 70 y 80% del rendimiento máximo. Los sub-productos son carbón y compuestos gaseosos. En el caso de los catalizadores soportados sobre alúmina, el lecho catalítico contenía una alta cantidad de carbón, la



cual evidentemente se formaba durante las primeras horas de reacción.

El alto contenido de carbón sobre el CoMo (30%) comparado con el encontrado sobre el NiMo (24%) está de acuerdo con el déficit en el balance de materia. Aunque el contenido de carbón sobre el catalizador soportado sobre carbón no se pudo determinar, el aspecto del catalizador después de descargado indicaba claramente la formación de coque fue mucho menos severa que para el caso de los catalizadores soportados sobre alúmina.

La destilación simulada por cromatografía de las muestras de la fase orgánica permitió estimar la cantidad de productos volátiles (puntos de ebullición < 200°C). Las cantidades obtenidas fueron corregidas teniendo en cuenta la cantidad de volátiles que fueron producidos cuando los gasóleos fueron hidrotratados solos. La fracción de volátiles es mayor con los catalizadores NiMo y representa una parte importante (30 a 50%) de los productos del hidrotratamiento del aceite.

Una aproximación preliminar sobre la influencia de la temperatura fue hecha durante los experimentos No 10,11 y 15. La temperatura fue cambiada de 350°C a 330°C pero usando solamente el gasóleo LCO en lugar del HCK. Los resultados presentan en la Tabla 6.

Debido a pequeños problemas del sistema de bombeo del gasóleo, la influencia de la temperatura solo pudo ser parcialmente evaluada durante los experimentos 10 y 11. Sin embargo, se obtuvieron interesantes resultados. La diferencia de 20°C no conduce a modificaciones significativas en las características de los productos. A 330°C el porcentaje de oxígeno en los productos hidrocarburos es prácticamente cero. Los consumos de hidrógeno son aproximadamente iguales.

Estos resultados fueron verificados haciendo otro experimento a 330°C pero usando el gasóleo LCO en este caso. Este confirmó la información ganada con respecto a las características de los productos. El consumo de hidrógeno es mayor, pero considerando un consumo de hidrógeno máximo de 7.2 NI/h por parte del gasóleo, se pueden obtener similares consumos de hidrógeno. Considerando los rendimientos, el experimento 15, a 330°C, produce menos hidrocarburos que a 350°C y también una baja proporción de productos de bajo punto de ebullición. Además, los experimentos 11 y 15 fueron más cortos que el experimento 10.

Rev. ION Bucaramanga (Colombia) 14 (1): 7 - 19, junio 1997

Ellos fueron parados debido a un taponamiento aproximadamente a 12.5 horas y 8.25 horas, respectivamente. Esta información adicionada al resultado del balance de masa indican una mayor velocidad de coquización a 330°C.

Pero esta temperatura es suficiente para lograr una completa desoxigenación de los aceites.

Tabla 6.

Comparación del hidrotratamiento de los aceites de pirólisis a 350 y 330°C

	Exp 10: 350°C	Exp. 11: 330°C	Exp. 15: 350°C
Tiempo del exp.	4 a 21 horas	3 a 7 horas	3 a 6 horas
P.O. in	24.66 g/h	24.49 g/h	24.53 g/h
Gasóleo in	HCK: 37.16 g/h	HCK: 33.18 g/h	LCO: 34.34 g/h
H <sub>2</sub> consumido.	14.94 NI/h	15.21 NI/h	19.04 NI/h
H <sub>2</sub> /P.O.	606 NI/kg	595 NI/kg	776.2 NI/kg
Y acuosa out	11.67 g/h	(*)	11 g/h
% C Y acuosa	1.15%	2%	0.96%
Y orga. out	47.98 g/h	(*)	43.01 g/h
% O Y orga.	0.06%	0%	0.35%
Defecto en el balance de Mat.	3.39 g/h=5.7 %	(*)	6.56 g/h=10.8%
Rend. en agua	92.7%	(*)	87.8%
Rend en hidrocarburo	53.8% (=80 % de máx rendim.)	(*)	43.4% (=65% de máx rendim.)
Rendimiento en productos con B.P. < 200°C	17.2% (=32 % de productos)	(*)	6.0% (=14% de productos)

(\*) El cálculo de balance de materia no pudo ser efectuado debido a dificultades en el funcionamiento del sistema de bombeo del gasóleo durante el experimento.

Un experimento fue llevado a cabo con diferentes velocidades de flujo comparado con las condiciones de referencia. El permite esbozar conclusiones preliminares sobre la influencia de la VVH y las velocidades de flujo sobre la factibilidad del hidrotratamiento de los aceites de pirólisis. El experimento 9 no pudo ser considerado en la presentación de los resultados debido a grave problemas durante la experiencia que hicieron que las muestras tomadas no fueran representativas de las condiciones de reacción. En el experimento 12, todos los flujos fueron multiplicados por un factor de 1.5 Los resultados fueron comparados con aquellos del experimento 10, en la tabla 7.

El incremento en la VVH en 1.5 no induce a una modificación espectacular de los resultados. El

consumo de hidrógeno es solo un poco más bajo. Esta observación está de acuerdo con el alto contenido de oxígeno de la fase orgánica y el alto contenido de carbón en la fase acuosa, indicando que la desoxigenación no fue completa como en el experimento 10. Los rendimientos en hidrocarburos así como en productos de bajo punto de ebullición también son más bajos.

Tabla 7.

Influencia de las velocidades de flujo sobre en el comportamiento del hidrotratamiento de los aceites de pirólisis.

	Exp. 10. NiMo	Exp. 11. NiMo
Tiempo del exp.	4 a 21 horas	3 a 7 horas
P.O. in	24.66 g/h	34.41 g/h
Gasóleo in	HCK: 37.16 g/h	62.53 g/h
H <sub>2</sub> consumido	14.9 NI/h	19.14 NI/h
H <sub>2</sub> /P.O.	606 NI/kg	556 NI/kg
Y acuosa out	11.67 g/h	15.4 g/h
% C Y acuosa	1.15%	2.54%
Y orga. out	47.98 g/h	72.01 g/h
% O Y orga.	0.06%	0.86%
Defecto en el balance de Mat.	3.39 g/h=5.7 %	11.23 g/h=11.4%
Rend. en agua	92.7%	87.7%
Rend. en hidrocarburo	53.8% (=80% de máx rendim.)	33.8% (=50% de máx rendim.)
Rendimiento en productos con B.P. < 200°C	17.2% (=32% de productos)	14.7% (=43% de productos)

## DISCUSIÓN

### Estabilización de los aceites de pirólisis

El concepto de la estabilización de los aceites de pirólisis proviene de la observación de que el aceite de pirólisis debe ser hidrotratado a relativamente baja temperatura antes de ser sometido a tratamiento más severo. La estabilización se entiende como el resultado de la eliminación de los grupos oxigenados más inestables. Conceptualmente se puede imaginar como el lograr una importante mejora de las estabilidades térmicas y químicas a través de un hidrotratamiento poco severo que permita la eliminación selectiva de los grupos polimerizables. El interés de tal tratamiento es el de conseguir un aceite utilizable a un costo de valorización bajo. Este concepto lo tuvimos siempre presente en toda esta serie de experimentos.

El experimento 1 con moléculas modelo probó, desde el punto de vista de la desoxigenación catalítica, que el concepto es válido. El grupo carbonilo, el cual es generalmente considerado como el causante de la inestabilidad, puede ser fácilmente eliminado. Los grupos carboxilos y los guaiacoles son apreciablemente convertidos

mientras que los grupos fenólicos son solo pobremente afectados. La escala de reactividad es tan amplia que permite una desoxigenación selectiva de los grupos inestables.

Sin embargo, cuando el proceso fue probado en condiciones reales, la factibilidad catalítica se ve

impedida por las reacciones térmicas de condensación y la formación de productos sólidos (exp. 3). A 250°C los aceites de pirólisis polimerizan rápidamente y forman una matriz de coque alrededor de las partículas del catalizador aún si las condiciones del hidrotratamiento no son muy severas, lo cual conduce a una rápida desactivación de los catalizadores a causa de que el acceso a los centros catalíticos está restringido.

Además de esta observación se buscaron mejores condiciones de operación para la estabilización del aceite. Se usó catalizador CoMo a una VH de 0.6h<sup>-1</sup> y se varió la temperatura de reacción entre 180 y 225°C. El consumo de hidrógeno, la velocidad de desoxigenación así como la conversión de la 2-octanona indicaron que a esas condiciones, una limitada pero sensible desoxigenación se puede efectuar. Los análisis de espectroscopía en el infrarrojo soportan el hecho que ocurre una estabilización tanto como la banda del carbonilo decrece en intensidad con el hidrotratamiento. Sin embargo, una caracterización en más detalle de los productos de la fase aceitosa se requeriría para verificar esta estabilización.

La influencia de la temperatura pudo ser establecida a dos niveles. Incrementar la temperatura causa una mejora en la desoxigenación, pero las reacciones de polimerización también se aceleran con la temperatura. Esto se pudo ver en la desactivación de los catalizadores para la conversión de la 2-octanona. La desactivación es más intensa a 225°C indicando más alta formación de coque. En general, una temperatura óptima se debe encontrar. Esta estaría alrededor de 200°C en nuestras condiciones de reacción.

Concerniente al tipo de catalizador, el catalizador de rutenio es muy hidrogenante pero no presenta características interesantes para la estabilización de los aceites, contrariamente a los datos reportados en la literatura (8). El se desactiva casi que inmediatamente cuando se alimenta el aceite. El CoMo sobre alúmina usado, presenta una

influencia benéfica en la procesabilidad. Esto se deduce del hecho de que el hidrógeno es consumido y que él permite procesar el aceite a una temperatura mayor que cuando es tratado solamente bajo condiciones puramente térmicas (exp. 16). Por otro lado, la alúmina del soporte no es ciertamente apropiada. Esto se deduce de que ella cataliza la formación de coque. Un soporte neutro como el carbón sería el indicado. Sería muy beneficioso encontrar sistemas catalíticos con fases más activas, lo que permitiría estabilizar el aceite a temperaturas tan bajas como 200°C. Como una conclusión preliminar se puede decir, que los resultados y las perspectivas que resultan en favor de la factibilidad de la estabilización dan ánimo para futuros desarrollos.

#### **Desoxigenación completa de los aceites de pirólisis.**

La valorización completa de los aceites significa la eliminación de todos los oxígenos presentes en la estructura de las moléculas (oxígeno orgánico). El producto final podrían ser hidrocarburos muy similares a los compuestos que forman el combustible proveniente del petróleo. Inicialmente, la serie de experimentos a 350°C tenían por objeto delimitar la frontera entre la sola estabilización y un hidrotratamiento profundo. Pero a esa temperatura, las condiciones son ya demasiado severas para obtener una desoxigenación parcial. La desoxigenación fue en todos los casos cercana al 100%.

Algunas especulaciones se hicieron para evaluar de una manera preliminar el interés del hidrotratamiento del aceite de pirólisis (1,14). Un consumo de 860 NI de hidrógeno por kg de aceite de pirólisis seco fue estimado. En el experimento No 10 se midió el consumo de hidrógeno en 743 NI/kg. Este es representativo de condiciones de hidrotratamiento estables, lo cual muestra que la estimación hecha (1,14) fue algo severa. En lo que concierne al rendimiento fue estimado previamente en un 50% del aceite seco alimentado. Los resultados obtenidos son de 53.8% y 58% para el NiMo sobre alúmina y carbón respectivamente, mientras el rendimiento óptimo teórico podría ser de 67%. Esos resultados pueden ser comparados con aquellos obtenidos por Elliot and Baker (5,7). Esos autores usaron un catalizador CoMo y una temperatura de 400°C a través de todo el reactor. Ellos reportan un consumo de hidrógeno de alrededor 570 NI/kg, el cual está bien cercano a lo que se encontró en este trabajo. También determinaron un rendimiento en

hidrocarburos de aproximadamente 0.42 l/l de aceite alimentado. Especulando sobre la densidad de los productos, Esto se presenta alrededor de 35% en peso del aceite seco alimentado, el cual es bajo comparado con los obtenidos en estos experimentos. Esto significa que ellos obtuvieron una alta proporción de sub-productos, precisamente porque ese rendimiento fue obtenido en las condiciones iniciales de reacción (acumulación de coque) y porque la alta temperatura favorece una mayor producción de gases. La alta temperatura de sus experimentos puede también explicar la alta proporción de productos de bajo punto de ebullición que los encontrados en estos ensayos. Se debe hacer notar que en las condiciones de esta experiencia el catalizador CoMo mostró un pobre rendimiento, pero este resultado se debe utilizar con mucha prudencia ya que en este caso el muestreo no fue tan cuidadoso como en los experimentos 10 y 17.

Los experimentos hechos a baja temperatura (330°C.) dan también una alta desoxigenación, indicando que las reacciones de desoxigenación son relativamente fáciles como cuando se usaron moléculas modelo. Sin embargo, el rendimiento a 330°C es relativamente más bajo así como la proporción de productos volátiles. Estos resultados señalan que la temperatura de 400°C usada por Elliot no es necesaria para la hidrodeseoxigenación sino que debe existir un óptimo intermedio en donde se maximice el rendimiento.

El tiempo de contacto fue más corto en este trabajo (VVH de 0.25 h<sup>-1</sup>) que en los experimentos de Elliott and Baker (VVH de 0.1 h<sup>-1</sup>). Ellos probaron la influencia del tiempo de contacto y observaron que la desoxigenación decrece marcadamente cuando el tiempo de contacto decrece hacia un valor cercano al de este desarrollo. La diferencia de desoxigenación se puede explicar por la presencia del diluyente en estos ensayos. La influencia del diluyente se demostró que era importante cuando se reemplazó la tetralina por el gasóleo. El diluyente permitió una mayor productividad. También fue apreciada la influencia del tiempo de contacto en uno de estos experimentos. El decrecimiento por 1.5 veces del tiempo de contacto induce solamente a un ligero incremento en el contenido de oxígeno en los productos y en el déficit del balance de masa. Realmente la influencia de este parámetro fue similar a la de bajar la temperatura.

### Desactivación y formación de coque.

En estos experimentos, el coque se forma en una alta proporción sobre y alrededor de los catalizadores basados en alúmina. La cantidad de carbón es alta como 30% en peso. Esta tendencia a la formación de coque es el fenómeno que actualmente limita el desarrollo del proceso y requiere de soluciones desde el punto de vista químico y técnico. El fenómeno que ocurre durante el hidrotratamiento de los aceites de pirólisis puede ser interpretado de acuerdo a estos resultados y a aquellos reportados por Elliott y Baker. Estos autores observaron una importante influencia del tiempo de contacto (5) sobre la desoxigenación. La evolución de la desoxigenación como una función de la VVH no correspondió al comportamiento normal especialmente cuando se compara con el caso de alimentos de aceite de licuefacción y petróleo. Se propone la siguiente interpretación. Las reacciones competitivas de polimerización conducen a compuestos de alto peso molecular los cuales tienden a bloquear el acceso al catalizador y finalmente a formar un tapón sólido. Esto es lo que pasa en las reacciones descritas en este trabajo y aquellas de Elliott. Con el objeto de evitar la formación del tapón, se deben eliminar los precursores. Esto puede hacerse por hidrocrackeo en pequeñas moléculas. La razón de necesitar un muy alto tiempo de contacto se encuentra en la cinética de la destrucción de esos precursores de coque. Si la velocidad del flujo es alta, los precursores de coque se acumulan y se forma un residuo sólido el cual desactiva relativamente rápido el catalizador. El proceso cinéticamente limitado sería la destrucción de los compuestos en lugar de las reacciones de desoxigenación mismas. La influencia de la temperatura se podría explicar similarmente. Aún si la temperatura es suficientemente alta para la desoxigenación, una alta temperatura es benéfica para la destrucción de los precursores de coque. Se podría esperar que la influencia de la presión de hidrógeno vaya en el mismo sentido. Pero en lugar de eliminar los precursores de coque, sería preferible el evitar su formación. Los resultados preliminares obtenidos con el catalizador soportado sobre carbón son en este aspecto, ampliamente prometedoros. El hecho de que la matriz de coque no se formó ni embebió este catalizador demuestra que el soporte de alúmina es altamente responsable de este fenómeno. Además, el catalizador sobre carbón da el mayor rendimiento, lo cual es otra prueba de la menor cantidad de residuo formado. Sin embargo,

en el experimento con el catalizador soportado sobre carbón un producto de tipo goma bloqueó las líneas de salida. Este problema podría solucionarse fácilmente calentando estas líneas. El desarrollo de nuevos catalizadores basados en un soporte neutro es la dirección que se debe seguir para el desarrollo técnico del proceso.

### CONCLUSIONES

El ensayo del hidrotratamiento de los aceites de pirólisis conduce a prometedoras perspectivas. Dos modos de tratamiento pueden considerarse. Un hidrotratamiento moderado a baja temperatura para la simple estabilización y otro a más alta temperatura para lograr la desoxigenación completa. La factibilidad de la estabilización de los aceites fue demostrada a una temperatura óptima alrededor de 200°C para el catalizador CoMo sobre alúmina. La desoxigenación fue alrededor del 20% y el consumo de hidrógeno limitado. Sin embargo, se presentaron importantes problemas de desactivación por formación de coque. Esos problemas claman por el desarrollo de nuevos catalizadores más eficientes los cuales no catalicen la formación de coque.

Con relación al refinado completo del aceite de pirólisis, se ganó importante información. Un rendimiento de 58% en hidrocarburos fue obtenido bajo condiciones de reacción relativamente estables. Es más alto que las provisiones preliminares que se han hecho y a lo reportado en la literatura. Esto da la perspectiva de alcanzar rendimientos tan altos como 60% sobre la base del aceite seco, después de la optimización del proceso. El consumo de hidrógeno es de alrededor de 600 NI/kg de aceite alimentado. El estudio de la influencia de varios parámetros de operación y la comparación con los resultados previos reportados en la literatura permitieron proponer una descripción del fenómeno que ocurre durante el hidrotratamiento de los aceites. Este sería: la desoxigenación (la cual es relativamente fácil), la polimerización de los precursores de coque y la destrucción de los precursores de coque por hidrocrackeo. Cuando se usan catalizadores basados sobre  $\gamma$ -alúmina el segundo proceso es el que gana y conduce al final al taponamiento del reactor. Por el contrario, los catalizadores sobre carbón mostraron propiedades prometedoras. Evitan la polimerización y los rendimientos son altos.

#### Abstract

An evaluation of hydrotreating of pyrolysis oil from biomass was done. Catalysts CoMo and NiMo on alumina and NiMo and Ru on coal were tested. Parameters like dilution and solvent type, contact time and reaction temperature were varied. Results show two important treating ways. One moderated at low temperature for simple stabilization and, other more severe at hydro carbons was obtained but blocking of reactor was experienced when working with catalysts on  $\gamma$ -alumina. Catalysts on coal showed promising characteristics in this process.

#### Agradecimientos.

Este trabajo fue posible gracias al soporte financiero de la Unión Europea (UE XII), dentro del marco de los programas de la biomasa JOUB-0055 y JOUB 0100. A. Centeno agradece a la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, por la concesión de la comisión de estudios que hace posible su estadia en Bélgica.

#### Bibliografía.

1. E. Laurent and B. Delmon, in "Biomass for Energy and Environment, Agriculture and Industry", 7th EC Conference, Florence, 5-9 october, p.177, 1992.
2. E. Laurent and B. Delmon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2516, 1993.
3. E. Laurent and B. Delmon, *Appl. Catal.*, 109, 77, 1994.
4. E. Laurent and B. Delmon, *Appl. Catal.*, 109, 97, 1994.
5. D.C. Elliott and E. G. Baker presented at "20 th IECEC", Miami Beach, SAE papier No 859096, 1985.
6. D.C. Elliott and E. G. Baker, United States Patent 4,795,841.
7. D.C. Elliott and E. G. Baker, in "Energy from Biomass and Wastes X", IGT, Chicago, p. 765, 1987.
8. J. Gagnon and S. Kaliaguine, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, p. 1783, 1988.
9. E. Churin, R. Maggi, P. Grange and B. Delmon, in "Research in Thermochemical Biomass Conversion", (A. V. Bridgwater and J. L. Kuester, Eds), Phoenix, april, Elsevier, p. 896, 1988.
10. R. Maggi and B. Delmon, *Fuel*, 73, 671, 1994.
11. E. Laurent, A. Centeno and B. Delmon, in the Proceedings of the 6th International Symposium "Catalyst Deactivation", Oostende, 3-5 october 1994, (B. Delmon and G. F. Froment, Eds.), Elsevier, Amsterdam, pag. 573, 1994.
12. A. Centeno, E. Laurent and B. Delmon, *J. Catal.*, 154, 288, 1995.
13. E. Laurent and B. Delmon, *J. Catal.*, 146, 281, 1994.
14. A. V. Bridgwater and M.-L. Cottam, in "Biomass for energy, Industry and Environment", 6th EC Conference, (G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta Eds.), Athens, april, Elsevier, p. 679, 1991.