

OPTIMIZACIÓN DEL BIO-OIL DE PIRÓLISIS DE CÁSCARA DE MANÍ POR AGREGADO DE PLÁSTICOS Y/O ZEOLITAS

Rocha M. Victoria^{a*}, Fermanelli Carla S. ^a, Pierella Liliana B. ^a, Saux Clara^a y Renzini M. Soledad^a

^aCentro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional - CONICET, Maestro Lopez esq Cruz Roja Argentina, (5016) Córdoba, Argentina.
*Email: vrocha@frc.utn.edu.ar

Resumen

Se realizaron reacciones de pirólisis térmicas y catalíticas de biomasa (cáscaras de maní) y co-pirólisis con polietileno de baja densidad (PEBD) con la finalidad de mejorar la calidad del bio-oil obtenido. Para tal fin se empleó un reactor de lecho fijo que trabajó a presión atmosférica a 500°C. Los catalizadores empleados fueron zeolita ZSM-11 y clinoptilolita natural. Por XRD, FTIR e ICP se confirmaron estructura, cristalinidad y relación Si/Al de las matrices. Mediante análisis termogravimétricos se evaluaron el comportamiento, las temperaturas de degradación térmica y la estabilidad de las materias primas.

Se logró disminuir el contenido de compuestos oxigenados (incluyendo fenólicos y furanos), y aumentar la selectividad a hidrocarburos aromáticos. Los resultados determinaron que la co-pirólisis de biomasa y PEBD permitió aumentar el contenido de hidrocarburos en el bio-oil del 1% (pirólisis de biomasa pura) a aproximadamente el 27 % en la reacción co-alimentada. El empleo de la zeolita ZSM-11 disminuyó al 17 % la generación de residuos carbonosos, frente al 43 % que se obtiene en la co-pirólisis térmica. Sin embargo, la mejor calidad en la composición del bio-oil se alcanzó al utilizar la zeolita natural. Este último catalizador permitió obtener productos líquidos con 49,37 % de hidrocarburos aromáticos.

Palabras clave: Co-pirólisis, Biomasa, PEBD, Zeolitas, Hidrocarburos Aromáticos.

Catalytic and non-catalytic pyrolysis of low density polyethylene (LDPE), biomass (peanut shells) and co-pyrolysis of both feedstocks were carried out. The experiments were conducted in a fixed bed reactor at 500 °C under atmospheric pressure. The aim was to enhance the quality of the generated bio-oil. ZSM-11 zeolite and natural clinoptilolite were the catalysts employed. XRD, FTIR and ICP allowed us to confirm crystalline structure and Si:Al ratio of the matrixes. Thermal decomposition behavior and thermal stability of the single components and their mixtures were assessed by thermogravimetric analysis.

It was possible to reduce oxygenated compounds content (including phenolics and furans) and increasing selectivity towards aromatic hydrocarbons. Results demonstrated that co-pyrolysis of LDPE and biomass increased hydrocarbons content in the bio-oil, from 1% (biomass only) up to 27% with the mixture. While catalytic co-pyrolysis over ZSM-11 zeolite decreased to 17% char and coke generation against the 43% obtained in non-catalytic runs, best quality of bio-oil was reached over clinoptilolite. A liquid fraction with 49,37 % of aromatic hydrocarbons was obtained using the latter catalyst.

Keywords: Co-pyrolysis, LDPE, Biomass, Zeolite, Aromatic Hydrocarbons.

1. Introducción

El aumento de la demanda de energía, la variabilidad de los precios de combustibles derivados del petróleo, los problemas medioambientales que se derivan de su utilización y su tasa de agotamiento de magnitud mayor a su ciclo de regeneración, resultan en una profundización de la exploración de materias primas alternativas y el reemplazo de los combustibles tradicionales. El objetivo de la utilización de nuevas fuentes de energía es reducir el impacto ambiental provocado por el empleo de los combustibles fósiles tradicionales (petróleo, carbón y gas natural).

La biomasa lignocelulósica ha sido considerada como la materia prima más prometedora para la producción de biocombustibles sostenibles [1]. Se considera biomasa al grupo de productos energéticos y materias primas de tipo renovable que se originan a partir de materia orgánica formada por vía biológica. La actividad agropecuaria, una de las principales bases de la economía de Argentina, genera grandes volúmenes de residuos. En particular, nuestro país se ubica como el principal exportador de maní (*A. hypogaea*) y séptimo productor mundial [2]. El principal desecho de la industrialización del maní lo constituye su cáscara, que representa el 25% de lo cosechado [3], superando las 250.000 t anuales. Para la industria manisera este residuo constituye un verdadero inconveniente por el extraordinario volumen que ocupa y los problemas asociados al acopio en silos derivados del peligro de autoignición.

La descomposición térmica de este tipo de biomasa produce rotura de enlaces liberando energía y obteniéndose productos finales de alto valor añadido. Sin embargo, debido a su estructura compleja, estos productos poseen un alto contenido de oxígeno y gran cantidad de residuos, forzando a encontrar alternativas que mejoren estas características. Una técnica en la que se están enfocando las investigaciones actuales es la pirólisis (tratamiento térmico en ausencia de oxígeno) rápida catalítica, permitiendo mejorar los productos, disminuyendo así el contenido de oxígeno en los mismos [4, 5, 6]. La acción del catalizador ayuda a guiar la reacción hacia productos deseados debido a la selectividad que éste ejerce por la disposición de su estructura y a las interacciones con los productos de reacción. Pero aún frente a los mejores catalizadores se obtiene un alto contenido de coque, debido a la deficiencia de hidrógenos en la biomasa, provocando el envenenamiento del catalizador y su consecuente desactivación. Una alternativa a esta

situación, es el agregado de co-reactivos que, además de ayudar a bajar el contenido de oxígeno, proporcionen hidrógeno. Entre las mejores opciones de co-alimentación podemos encontrar a la familia de los plásticos por sus largas cadenas ricas en carbono e hidrógeno. Además, la posibilidad de utilizar residuos plásticos contribuye a dar solución a la problemática de la disposición y tratamiento de este tipo de desechos.

La técnica de co-pirólisis (biomasa + plásticos) produce un efecto sinérgico entre los co-reactivos debido al aumento de la relación H/Cef y a las consecuentes reacciones químicas que se producen entre ellos llevando a productos de gran interés, habiendo numerosos trabajos sobre estos temas [7,8]. Jin et al. [9] estudiaron la co-pirólisis de lignina con polímeros plásticos sin el uso de catalizadores, llegando a la conclusión de que se suprimió la producción de varios compuestos aromáticos mediante la adición de policarbonato (PC) o polietileno de baja densidad (PEBD), mientras que la formación de hidrocarburos aromáticos monoméricos se promovió notablemente durante la co-pirólisis de lignina con poliestireno (PS). En diversos estudios se concluye que el rendimiento de producto líquido con propiedades mejoradas, que se deriva de la co-pirólisis de la biomasa con plásticos, es mucho más alto que el de la pirólisis de biomasa sola.

Entre los catalizadores más ampliamente utilizados, los basados en zeolitas son particularmente atractivos debido al aumento del rendimiento a aromáticos.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la mejora del bio-oil obtenido por pirólisis térmica de biomasa, mediante la co-alimentación de PEBD y el uso de catalizadores; haciendo énfasis en la disminución de compuestos orgánicos oxigenados y el aumento de hidrocarburos aromáticos (HCA).

2. Experimental

2.1 Preparación de los catalizadores.

Los catalizadores empleados en este estudio fueron zeolita ZSM-11 en forma protónica (H-ZSM-11) y clinoptilolita natural (ZN). La primera de ellas, con relación Si/Al=17 se obtuvo por síntesis hidrotérmica utilizando sílice como fuente de silicio, aluminato de sodio como fuente de aluminio y TBAOH (hidróxido de tetrabutilamonio) como agente plantilla. El producto final se filtró, lavó con agua destilada y secó a 100 °C. Luego se desorbió en flujo de N₂ (20 ml/min) a temperatura programada (10 °C/min) hasta 500 °C durante 8 h. Posteriormente se calcinó en atmósfera oxidante a 500 °C por 12 h para

obtener la expresión Na-ZSM-11. La forma amonio del catalizador (NH₄-zeolita) se preparó por intercambio iónico con una solución de cloruro de amonio 1M a 80 °C durante 40 h. A partir de esta expresión se desorbió en corriente de N₂ y calcinó a 500 °C por 8 h para obtener la forma protónica H-ZSM-11.

La ZN, por su parte, fue provista por Compañía Minera Argentina y se utilizó sin ningún tratamiento previo.

2.2 Caracterización de los catalizadores

Las zeolitas fueron caracterizadas por medio de Difracción de Rayos X de polvos (Difractómetro Philips PW 3020 empleando radiación CuK α de longitud de onda 0.1542 nm) para la confirmación de estructura y la determinación de cristalinidad. Los datos de difracción se recogieron entre 2 θ = 5-60°, a intervalos de 0,1° y velocidad de 2°/min. El área superficial se determinó por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Pulse Chemisorb 270 de Micromeritics con absorción de N₂ a 77 K. Los análisis de infrarrojo (FTIR) se realizaron en un espectrómetro JASCO 5300 a los efectos de identificar y cuantificar sitios ácidos del material zeolítico, para tal fin se les adsorbió a las muestras piridina al vacío a temperatura ambiente y desorbió a 400 °C y 10⁻⁴ Torr, empleando una celda termostatazada con una ventana de CaF₂ conectada a una línea de vacío. El número de sitios ácidos de Brønsted y Lewis fue calculado con la máxima intensidad de las bandas de absorción a 1545 cm⁻¹ y 1450-1460 cm⁻¹. La relación molar Si/Al de la zeolita ZSM-11, así como la composición estructural de la ZN fueron determinadas por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) en un equipo Varian 715ES.

2.3 Caracterización de la alimentación

La biomasa de partida (cáscaras de maní) fue provista por la empresa Lorenzatti, Ruetsch y Cia., Ticino, Córdoba, Argentina. La misma, pasó por un proceso de lavado con agua, secado en estufa a 105 °C hasta peso constante, molido y tamizado para lograr un tamaño de partícula de diámetro inferior a 3,5 mm (ASTM E-11/95). El polímero utilizado en este trabajo fue PEBD comercial con un índice de fluidez (determinado como la cantidad de polímero extruido a través de una matriz de 1 mm a 190 °C, bajo un peso de 2,16 kg y durante 10 min) de 0,7 g · 10 min⁻¹ y una densidad de 0,92 g/cm³.

Mediante el empleo de una termobalanza modelo TGA/SDTA851e/SF/1100°C Mettler Toledo, se estudió el comportamiento térmico tanto de la biomasa como del plástico y de su mezcla en

proporción 1/1, en atmósfera inerte desde temperatura ambiente hasta 600 °C.

2.4 Sistema de reacción

El sistema consistió en un reactor tubular de lecho fijo de vidrio de 29 cm de largo y 2,5 cm de diámetro, relleno 1/3 partes con partículas de cuarzo y depositando sobre éstas el catalizador, en el caso de reacciones catalíticas. El reactor operó a presión atmosférica, con un flujo de nitrógeno de 40 ml/min (Controlador de flujo másico El-Flow Base, Bronkhorst). Se utilizaron mezclas de polímero/biomasa en relación 1/1. La reacción se llevó a cabo a 500 °C durante 20 min. Las relaciones alimentación/catalizador utilizadas fueron 4/1.

Los productos líquidos (bio-oil) se obtuvieron por condensación de los vapores pirolíticos en su paso a través de una unidad de condensación a -15 °C. Los productos sólidos de la reacción se contabilizaron como residuos carbonosos, incluyendo restos de biomasa y el coque depositado sobre el catalizador. Los vapores no condensables se captaron en una unidad colectora de gases.

Luego de cada reacción, el lecho catalítico se calcinó a 500 °C para determinar la cantidad y eliminar el coque depositado en el catalizador y proceder a su reactivación para uso posterior.

2.5 Análisis de productos de reacción

Los productos de reacción líquidos y gaseosos se analizaron en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar ZB-1 de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro. La identificación de los compuestos se realizó en un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 580 acoplado a un espectrómetro de masas Perkin Elmer Clarus SQ 8 S, con una columna Elite-5MS.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados sobre los materiales catalíticos utilizados en este trabajo. Por XRD y FTIR se pudo determinar que no se produjeron modificaciones estructurales de la matriz ZSM-11 luego de los diferentes tratamientos térmicos y químicos realizados con la finalidad de incorporar el catión H⁺. La identificación y caracterización de la zeolita natural se realizó por ICP y XRD. Los resultados determinaron que el principal constituyente de la zeolita natural es la clinoptilolita, con 4,7% de Al, 1,8% de Na, 4,4% de Fe, 29,6% de Si, 0,19% de Ca y 1,6% de K.

La clinoptilolita es un aluminosilicato hidratado

de estructura cristalina tridimensional microporosa, cuya fórmula se plasma en la Ecuación (1), donde $0 < x < 3$ y el contenido de Na, K > Ca.

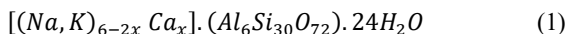


Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

	Si/Al	Á.Sup. ^a (m ² /g)	Crist. ^b (%)	B/L ^c (mmol/g)
	ICP	BET	XRD	FTIR
HZSM-11	18,0	392	>98	2,58
ZN	6,29	29	--	0,29

^a Área Superficial, ^b Cristalinidad, ^c Brönsted/Lewis.

Reacciones de descomposición, cinética de procesos pirolíticos y estabilidad térmica de materiales lignocelulósicos y plásticos en general, se estudian habitualmente mediante análisis termogravimétricos (TGA) [10,11]. Las curvas de TG y DTG de biomasa (BIO), PEBD y mezcla de ambos en relación 1:1 (PEBD+BIO) se muestran en las Figuras 1 y 2. La pérdida de masa observada en las curvas de BIO y de PEBD+BIO por debajo de los 100 °C se atribuye al contenido de humedad de la biomasa. Por encima de los 200 °C comienza la descomposición de las hemicelulosas. El pico principal en la curva DTG de BIO se debe a la despolimerización de la celulosa y se observa entre los 270-400 °C [12]. Si bien las ligninas se descomponen en un amplio rango de temperaturas, el segundo pico de esta curva ocurre superados los 500 °C y se atribuye a la conversión de la lignina. Como se puede apreciar, el plástico posee mayor estabilidad térmica que la biomasa dado que más del 50% de esta última se descompone a temperaturas alrededor de los 400 °C, antes de que comience la degradación del plástico. En el caso del PEBD, la temperatura de máxima pérdida de masa se registra a los 475°C. Prácticamente no hubo residuos (<1%) para el caso de PEBD y BIO.

En relación a la mezcla PEBD+BIO, el proceso de desvolatilización se produce en dos etapas, con picos alrededor de los 350 °C y 460 °C. El primero se asocia al inicio de descomposición de celulosas y hemicelulosas, con una pérdida del 23% de la masa y el segundo a la de plástico y ligninas. Una masa residual del 6% se obtuvo con la mezcla, superior a lo obtenido con los componentes individuales, lo que demuestra interacción entre ambos.

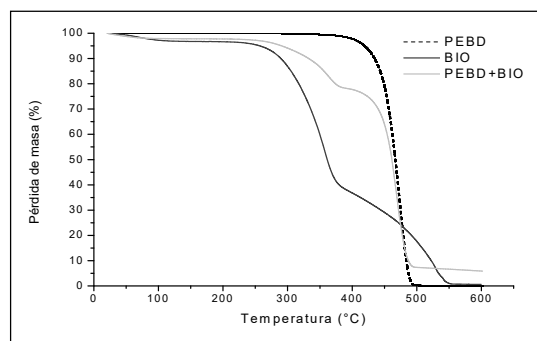


Figura 1. Análisis termogravimétrico.

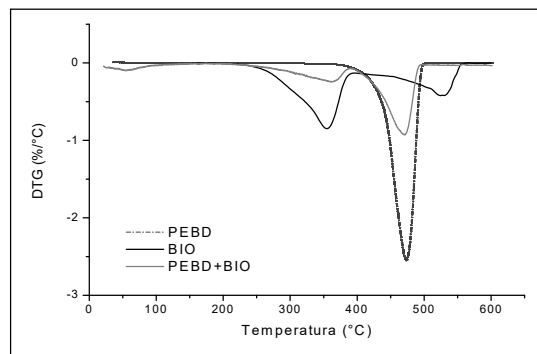


Figura 2. Derivada primera de TGA.

El estudio de los beneficios de la incorporación de plástico y/o zeolitas en la pirólisis de cáscaras de maní se comenzó analizando los rendimientos (%p/p) hacia los productos líquidos, los productos gaseosos y los residuos carbonosos obtenidos. La Figura 3 muestra los rendimientos de las diferentes fracciones con las distintas alimentaciones en ausencia de catalizador. Si bien el rendimiento de bio-oil es menor en la co-pirólisis respecto a la pirólisis de la biomasa, el líquido obtenido presenta mejores características, en cuanto a su composición.

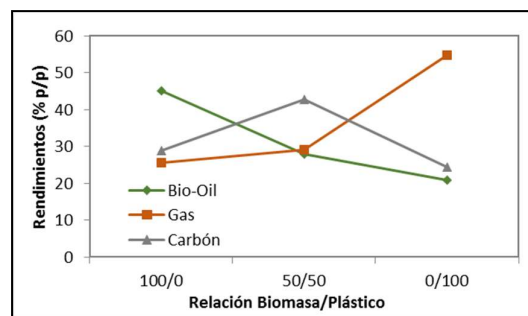


Figura 3. Rendimientos obtenidos en la pirólisis térmica de biomasa, plástico y co-pirólisis de ambas alimentaciones.

La formación de gases no condensables se ve favorecida frente a los líquidos durante el proceso de co-pirólisis, lo que conduce a rendimientos de gases ligeramente más altos (cerca del 29% p/p). Se manifiesta también una tendencia de aumento

de la cantidad de carbón durante la co-pirólisis, esto puede deberse a la combinación de residuos sólidos generados por la biomasa (alrededor del 30% p/p) y los residuos carbonosos generados por los plásticos, que tienen una menor proporción de materia volátil y mayor porcentaje de carbono fijo, (fenómeno observado mediante TG). Este comportamiento se puede mejorar con el agregado de un catalizador que reduce la formación de residuos sólidos en hasta un 60%, tal como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Rendimientos a bio-oil, gas y carbón en reacciones catalíticas.

	Bio Oil ^a	Gas ^a	Carbón ^a
Biomasa	45,24	25,73	29,02
Co-pirólisis	27,99	29,19	42,82
Cop. + ZN	20,05	35,55	44,40
Cop. + HZSM-11	45,33	37,48	17,19

^a Expresados en %p/p.

Uno de los beneficios del agregado de plásticos a la pirólisis de biomasa, es la reducción de componentes oxigenados contenidos en el bio-oil. Con respecto a la reacción puramente térmica, la adición de PEBD produce una disminución del 25% de componentes orgánicos oxigenados y su correspondiente aumento a productos del tipo hidrocarburos (Fig. 4). Si a su vez se realiza una reacción de co-pirólisis catalizada, la desoxigenación asciende a un 43% y un 48% con la HZSM-11 y con la zeolita natural, respectivamente; incrementando de esta manera el valor del bioaceite. Las zeolitas son activas a través de sus sitios ácidos los cuales, mediante un mecanismo ión carbonio, promueven desoxigenación, descarboxilación y descarbonilación de los constituyentes del bio-oil, así como también craqueo, oligomerización, alquilación, isomerización y aromatización [13]. La levemente mayor desoxigenación observada al emplear la ZN se podría adjudicar a la menor relación B/L observada en este material (Tabla 1).

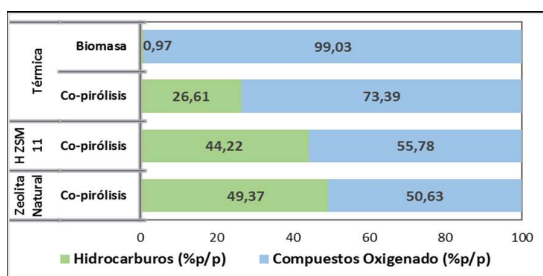


Figura 4. Reducción de componentes orgánicos oxigenados en el bio-oil.

En cuanto a la distribución de los hidrocarburos del bio-oil se puede notar un aumento significativo en la selectividad a hidrocarburos aromáticos con el agregado de catalizadores a la co-pirólisis. Produciendo un incremento del 5% al emplear la zeolita natural y un 18% con la HZSM-11, como se puede observar en la Figura 5.

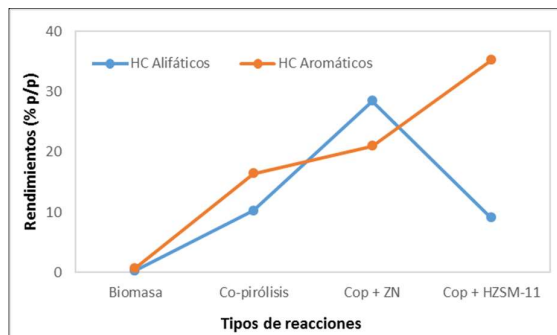


Figura 5. Distribución de hidrocarburos en el bio-oil en función del tipo de reacción.

La formación de compuestos aromáticos, en especial la obtención de aromáticos monocíclicos; tales como benceno, tolueno y xileno (BTX), son de gran relevancia industrial. La selectividad a estos compuestos aumenta considerablemente en la co-pirólisis, pasando de tener en la pirólisis térmica de la biomasa 0,7% p/p de BTX, a un 8% en el bio-oil de la reacción co-alimentada. Lo que significa un 49% de selectividad a BTX dentro del 26,6% de los hidrocarburos obtenidos en la co-pirólisis térmica. A su vez, tal como se muestra en la Tabla 3, con el agregado del catalizador HZSM-11 a la co-pirólisis, se produce un 33,2% de BTX en el bio-oil, correspondiente a un 94,5% de selectividad dentro de los hidrocarburos obtenidos en el líquido. El efecto sinérgico entre selectividad de forma y acidez presente en la zeolita HZSM-11 favorece la producción de este tipo de compuestos. Corma y col. [14] proponen que las olefinas de más de cuatro átomos de carbono del bio-oil son productos de la desoxigenación inicial, craqueo y oligomerización de los componentes oxigenados de la alimentación sobre zeolitas ácidas, que sufren luego reacciones de aromatización, incluyendo ciclización, transferencia de hidrógeno, alquilación e isomerización para generar hidrocarburos aromáticos.

Desde un punto de vista fisicoquímico, el bioaceite es un líquido de color marrón oscuro, con un pH ácido debido a la presencia de ácidos carboxílicos y fenoles. La composición típica de un bio-oil se caracteriza por contener un 20-30% en peso de agua y un 70-80% en peso de compuestos

orgánicos polares entre los que destacan ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres y especies aromáticas. Un resumen con los componentes principales agrupados por familias se puede observar en la Tabla 3. La co-pirólisis produce un aumento ínfimo en los ácidos

carboxílicos (7%), pero una disminución considerable en el porcentaje de fenoles y furanos contenidos en bio-oil (34% y 54%, respectivamente), lo que conlleva a un aporte importante debido a que son compuestos indeseados para su aplicación energética.

Tabla 3. Distribución de productos en el Bio-Oil en %p/p.

	Biomasa	Co-pirólisis	Co-pirólisis + ZN	Co-pirólisis +HZSM-	
Filia. de HC	Alifáticos	0,28	10,25	28,44	9,04
	Aromáticos	0,69	16,36	20,93	65,18
	<i>Selectividad a BTX^a</i>	-	<i>49,02</i>	<i>49,25</i>	<i>94,49</i>
Familia de componentes orgánicos oxigenados	Ácidos	31,48	33,91	18,85	33,51
	Alcoholes	24,02	15,63	18,95	12,07
	Aldehídos	1,51	2,42	1,43	1,14
	Amidas	0,43	0	0	0
	Aminas	10,83	0	0	0
	Cetonas	6,30	10,31	4,4	6,84
	Ésteres	0,09	2,23	0,07	1,18
	Éteres	0,25	0	0	0
	Fenoles	21,55	7,5	10,59	0,27
	Furanos	2,56	1,41	1,33	0,78

^a Selectividad en relación al total de HCA en el Bio-Oil.

4. Conclusiones

La co-pirólisis de PEBD y cáscaras de maní demostró un importante aumento en la producción de hidrocarburos aromáticos, en detrimento de la generación de compuestos oxigenados, en relación a las pirólisis de los componentes individuales. Los mejores valores se encontraron con el empleo de la zeolita natural. Si bien la selectividad hacia BTX fue del 95% sobre la zeolita HZSM-11, la producción total de hidrocarburos fue 5,2% más alta cuando las reacciones se realizaron sobre clinoptilolita. La reducción de componentes del tipo fenoles y furanos fue considerable en el proceso de co-pirólisis, llegando a valores del 99% y del 69%, respectivamente, en reacciones catalizadas con HZSM-11. De esta manera, con el agregado de una co-alimentación, se puede obtener un bio-oil con mejores características para su utilización.

5. Agradecimientos

Las autoras desean agradecer a UTN (UTN4333) y a Mincyt Córdoba (PIOdo 2015). A CONICET y a UTN: M. Renzini, C. Saux, L. Pierella, M. Rocha, C. Fermanelli.

6. Referencias

[1] X. Zhang, H. Lei, S. Chen, J., *Green Chem*, 18 (2016) 4145-4169.
 [2] J. Martinetto. (2017) Cámara Argentina del Maní. XXXII Jornada Nacional del Maní. Web: <http://www.ciacabrera.com.ar>.

[3] *El Balance de la Economía Argentina*. Bolsa de Comercio de Córdoba (2006). Cap. 15: Encadenamiento Productivo del Maní. Web: <http://www.bolsacba.com.ar>.
 [4] E. Taarning, C.M. Osmundsen, X. Yang, B. Voss, S.I. Andersen, C.H. Christensen, *Energy Environ*, 4 (2011), 793-804.
 [5] T. Carlson, Y. Cheng, J. Jae, G. W. Huber, *Energy Environ*, 4 (2011) 145-161.
 [6] Y.T. Cheng, Z. Wang, C.J. Gilbert, W. Fan, G.W. Huber, *Angewandte Chemie*, 51 (2012) 11097-11100.
 [7] Y. Xue, S. Zhou, R. Brown, A. Kelkar, X. Bai. *Fuel*, 156 (2015), 40-46.
 [8] H. Li, X. Jiang, H. Cui, F. Wang, X. Zhang, L. Yang, C. Wang. *J. Anal Appl. Pyrolysis* 115 (2015), 37-42.
 [9] W. Jin, D. Shen, Q. Liu, R. Xiao, *Polym. Degrad. Stabil.*, 133 (2016), 65-74.
 [10] S. Wang, B. Ru, H. Lin, W. Sun. *Fuel*, 150 (2015) 243-251.
 [11] S.D. Gunasec, B. Danon, J.F. Görgens, R. Mohee, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 126 (2017) 307-314.
 [12] H. Bockhorn, J. Hentschel, A. Hornung, U. Hornung, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 3043-3051.
 [13] S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, M. Gallo, *Fuel* 80 (2001) 17-26
 [14] Corma, A., Huber, G., Sauvanaud, L., O'Connor, P. *J. Catal.* 247 (2007) 307-327.