

ANÁLISIS COMPARATIVO DE Zn-ZSM-11 Y Ni-ZSM-11 COMO CATALIZADORES EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS DE CÁSCARAS DE MANÍ

C.S. Fermanelli*¹, L. Bonetto¹, C. Saux¹ y L.B. Pierella¹

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)

(Universidad Tecnológica Nacional - CONICET)

Maestro Lopez esq Cruz Roja Argentina - 5016 Córdoba - Argentina

E-mail: cfermanelli@frc.utn.edu.ar

Resumen. En función de la constante disminución de las reservas de petróleo y sus derivados, es menester encontrar nuevas fuentes de energía y de moléculas plataforma para las distintas industrias químicas. En este sentido surge como alternativa ambientalmente amigable, el empleo de biomasa como fuente renovable de compuestos químicos. De los diversos tipos de biomasa (natural, residual o producida), la residual presenta la ventaja de ser un desecho de las actividades humanas, como la agrícola, ganadera, forestal, maderera o agroalimentaria, entre otras. Por lo tanto, su empleo no afectaría la producción de alimentos y hasta podría contribuir a aumentar la rentabilidad de determinadas actividades agropecuarias. En este sentido, las cáscaras de maní, residuo del proceso productivo de esta legumbre, se presentan en la región centro de nuestro país como un sustrato de interés en cuanto a que en la actualidad no tienen un destino final de valor considerable. Algunas empresas las emplean para la generación de energía a través de la combustión directa en calderas, para la fabricación de carbón activado o conformando paneles aglomerados. Sin embargo, considerando los volúmenes de producción de maní en la provincia de Córdoba, este residuo no es eficientemente aprovechado y puede ser considerado como una buena alternativa para su valoración.

Palabras clave: METAL-ZEOLITAS, PIRÓLISIS CATALÍTICA, BIOMASA

1. Introducción

Nuestra propuesta consiste en tratar las cáscaras por un proceso de pirólisis catalítica para la obtención de productos de interés. El proceso pirolítico propiamente dicho se basa en la descomposición térmica de un sustrato en ausencia de oxígeno con la consecuente generación de tres líneas de productos: sólida, líquida y gaseosa. El empleo de catalizadores para la pirólisis de biomasa beneficia la obtención de un bio-oil (fracción líquida de los productos de reacción) con una composición acotada, favoreciendo la presencia de determinadas moléculas de interés. En este sentido, se evaluó el empleo de zeolitas microporosas del tipo ZSM-11, considerando que este tipo de materiales han sido probadamente empleados como catalizadores para procesos similares (Renzini et al., 2011; Jae et al., 2011), demostrando una elevada resistencia hidrotérmica y a la desactivación. Particularmente, se evaluaron materiales modificados con Zinc (Zn-ZSM-11) y Níquel (Ni-ZSM-11). En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al realizar pirólisis puramente térmica y al emplear las matrices modificadas con los metales de transición indicados y en su forma protónica, a modo de comparación. Para cada una de las

situaciones se hizo una minuciosa caracterización del producto de reacción, analizando las ventajas del empleo de los catalizadores y el efecto del catión en la actividad del mismo. Asimismo, se estudió la estabilidad de estos materiales a lo largo de seis ciclos de reacción, sin regenerar los catalizadores.

2. Experimental

2.1. Síntesis y modificación de los catalizadores

Las zeolitas ZSM-11 con relación Si/Al=17 se obtuvieron por síntesis hidrotérmica utilizando los siguientes reactantes: anhídrido silícico como fuente de sílice, aluminato de sodio como fuente de aluminio y TBAOH (hidróxido de tetrabutilamonio) como agente plantilla para la zeolita ZSM-11. El producto final se filtró, lavó con agua destilada y secó a 110 °C. El agente plantilla se desorbió en flujo de N₂ a 20 ml/min desde 110 °C a 520 °C, a temperatura programada (10 °C/min), manteniendo constante la temperatura final por 8 h. Luego se calcinó en aire a 520 °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 para obtener la forma protónica H-ZSM-11.

La incorporación de las especies Zn y Ni en un 3 % p/p, en cada caso, sobre la matriz zeolítica se realizó a través de impregnación por vía húmeda de las NH₄-zeolitas en una solución acuosa de la sal de Zn (Zn(NO₃)₂·6H₂O) o Ni (NiCl₂·6H₂O) a 80 °C en evaporador rotatorio hasta sequedad.

Posteriormente, las muestras se trataron térmicamente en atmósfera de N₂ (10 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 500 °C a temperatura programada (10 °C/min) y luego se calcinaron a 500 °C durante 12 h.

2.2. Medidas de Caracterización

La biomasa de partida (cáscaras de maní) se caracterizó por medio de ICP (ICP-OPTIMA 2100.DV.Perkin Elmer) y CHONS (CHN628 Series, Sulfur Add-On Module and TruSpec Micro Oxygen Add-On Module Elemental Determinators marca LECO) para el análisis de composición elemental. También se empleó la técnica de TG-DTA (termobalanza modelo TGA/SDTA851e/SF/1100°C Mettler Toledo) para evaluar el comportamiento térmico del sustrato en atmósfera inerte hasta 600 °C.

Por su parte, los catalizadores fueron caracterizados por medio de Difracción de Rayos X (Difractómetro Philips PW 3020 empleando radiación CuK α de longitud de onda 0.15418 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° por 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. Para el estudio de especies reducibles en los materiales preparados se empleó la técnica de Reducción a Temperatura Programada (Chemisorb 2720- Micromeritics). La cantidad de coque depositado sobre el catalizador luego de la reacción se determinó mediante la técnica TG-DTA, en el equipo previamente mencionado. Para esta determinación se asumió que hasta los 100°C la pérdida de masa correspondía al contenido de humedad del material. La Ec. 1 se usó para determinación del contenido de coque (Aho et al., 2008)

$$\text{Coque (\% p/p)} = \frac{m_{100^{\circ}\text{C}} - m_{900^{\circ}\text{C}}}{m_{900^{\circ}\text{C}}} * 100 \quad (1)$$

Donde $m_{100^{\circ}\text{C}}$ es la masa del catalizador a los 100°C, $m_{900^{\circ}\text{C}}$ es la masa del catalizador a los 900°C.

2.3. Actividad Catalítica

En una corrida típica, 1 g de biomasa (dentro una canasta) y 1 g de catalizador se colocaron separados en un reactor de lecho fijo usando cuarzo molido como lecho y N₂ como gas portador. Previo a cada experimento, el reactor se purgó con el mismo gas durante aproximadamente 10 min para remover el aire y evitar oxidaciones. La temperatura de reacción y la duración de la misma fueron respectivamente 500°C y 10 min, que son las condiciones que maximizan el rendimiento a bio-oil, de acuerdo a nuestros estudios preliminares. El reactor se colocó en el horno una vez alcanzados los 500°C. Los vapores condensables se

recolectaron en una trampa de líquidos sumergida en un baño salino a -15°C y los no condensables en una trampa de gases, para análisis posteriores.

El bio-oil obtenido se analizó por cromatografía gaseosa (Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 y columna capilar ZB-1) inmediatamente luego de cada reacción. Se usó flujo constante de N_2 como gas portador. La identificación de los compuestos se realizó por CG-MS, (Cromatógrafo Shimadzu QP 5050 GC-17 y columna HP-5) y mediante la utilización de patrones. La base de datos NIST fue usada como referencia para determinar los químicos presentes.

Los rendimientos a bio-oil y carbón se calcularon pesando respectivamente trampa de líquidos y canasta, antes y después de cada reacción. Para completar el balance de masas, el rendimiento a productos gaseosos se estimó por diferencia entre producto sólido, líquido y coque, y la biomasa inicial. Las ecuaciones Eq. (2), (3) y (4) se usaron para calcular los rendimientos de los productos.

$$\text{Bio - oil (\% p/p)} = \frac{W_{\text{bio-oil}}}{W_{\text{biomasa}}} * 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

$$\text{Carbón (\% p/p)} = \frac{W_{\text{carbón}}}{W_{\text{biomasa}}} * 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\text{Gas (\% p/p)} = 100 \% - \text{bio.oil (\% p/p)} - \text{carbón (\% p/p)} - \text{coque (\% p/p)} \quad \text{Eq. (4)}$$

Donde W_{biomasa} es la masa inicial de la biomasa, $W_{\text{carbón}}$ es el peso del residuo sólido remanente luego de la reacción y $W_{\text{bio-oil}}$ es el peso del producto líquido.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de la biomasa

El comportamiento termolítico de los materiales biomásicos depende de su composición y estructura química, así como del grado de cristalinidad y polimerización (Fisher et al, 2002). La Figura 1 presenta las curvas TGA y DTG de la cáscara de maní. Como se puede observar, hasta los 100°C , la pérdida de masa es muy pequeña (3%), que se atribuye al contenido de humedad del material. La temperatura inicial de conversión de la hemicelulosa ha sido reportada (Wang et al, 2015) alrededor de los 230°C . Al superar esta temperatura, aumenta la velocidad de pérdida de masa, registrándose una disminución de casi el 50% de la masa total a los 358°C , lo cual coincide con lo observado en nuestro estudio, y se corresponde con el primer pico de descomposición, atribuible a la conversión de la celulosa. En ese momento comienza también la descomposición de la lignina, que se convierte hasta temperaturas superiores a los 500°C . (Raveendran et al. 1996), observándose un pico a los 530°C , con una pérdida del 97% de la masa total.

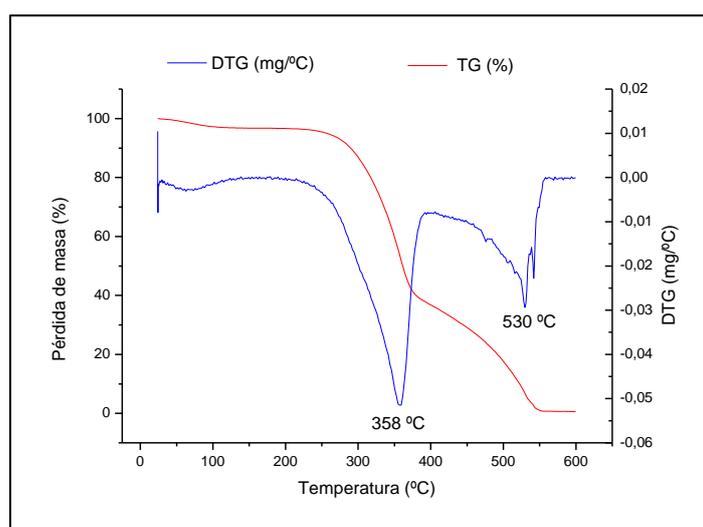


Fig. 1. TGA-DTG de cáscara de maní.

Con respecto a la composición de la biomasa estudiada, el análisis elemental indicó que el material posee 47.73% de Carbono, 6.47% de Hidrógeno, 1.11% de Nitrógeno y 38.95% de Oxígeno. Por ICP se determinó un contenido de Potasio de 0.16%, 0.24% de Calcio; 0.021% de Hierro, 0.022% de Aluminio y 0.037% de Silicio.

Gurevich Messina et al. (2015) publicaron que la cáscara de maní posee 30.9% de lignina, 54.6% de celulosa y 14.5% de hemicelulosa (en base a FND libre de cenizas); el análisis proximal también por ellos publicado revela un contenido de humedad del 6.5%, volátiles 68.8%, ceniza 5.5% y carbono fijo 19.2%.

3.2 Caracterización de los catalizadores

El área superficial de las zeolitas frescas y usadas en el presente estudio, se muestra en la Tabla 2. Como puede apreciarse, al cargar materiales porosos con metales, el área superficial disminuye; esto debido al bloqueo de los poros y a la sinterización del metal durante la calcinación (Veses et al., 2015, Widayatno et al., 2016). Se observa para los materiales usados, una considerable disminución con respecto a sus pares sin uso por efecto de la deposición del coque sobre los poros.

La Tabla 3 presenta los valores de coque depositados sobre los catalizadores luego de las reacciones. La zeolita protonada presenta mayor contenido que las formas impregnadas, y la impregnada con Níquel, el menor (4,44%).

Tabla 2: Superficie de zeolitas ZSM-11 en forma protónica (H) y modificadas con Ni y Zn.

	H	Ni(3)	Zn(3)
S _{BET} (m ² /g) fresca	361	331	317
S _{BET} (m ² /g) usada	249	260	228

Tabla 3: Contenido relativo de coque (%p/p) depositado sobre zeolitas ZSM-11

	H	Ni(3)	Zn(3)
Coque	7.23	4.44	5.94

La Figura 2 muestra los perfiles de TPR para los materiales modificados con los metales de transición. Para el caso de la zeolita impregnada con níquel, se observa que la zona de reducción se encuentra entre los 300°C y los 400°C, lo cual coincide con lo reportado por otros autores, (Iwamoto, 2008; Maia et al., 2010) para partículas de NiO, sugiriendo la presencia de estos óxidos. Por el contrario, en la zeolita impregnada con Zinc, el metal no se encontraría como ZnO, dado que la zona de reducción del compuesto es entre los 400°C y los 600°C (Liang et al., 2009).

En la Figura 3 se presentan los resultados obtenidos por XRD, que confirman la elevada estabilidad de los materiales a los tratamientos químicos y térmicos a los que fueron sometidos, como se puede observar, conservan la estructura ZSM-11 y la cristalinidad de los mismos. En el caso de la zeolita modificada con Níquel, se observa el pico característico del óxido.

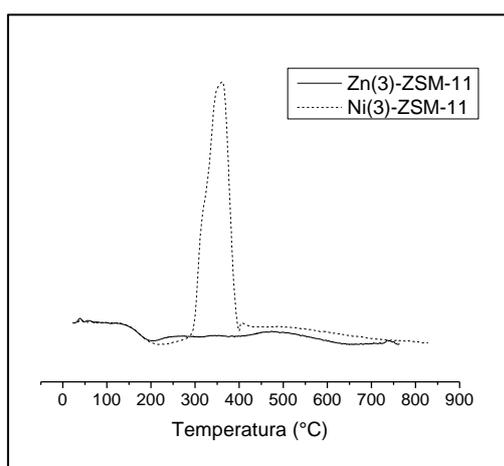


Fig. 2. Espectros de TPR de catalizadores modificados con Níquel y Zinc.

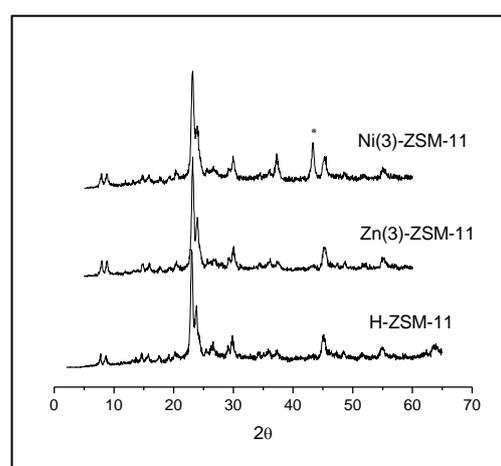


Fig. 3. Patrones de Difracción de Rayos X de zeolitas ZSM-11 modificadas con metales.

3.3 Craqueo catalítico

Tolueno, xilenos, cumeno, trimetilbenceno (TMB), no se encontraron, o se encontraron en cantidades trazas cuando las reacciones fueron térmicas (sin catalizador), contrario a lo que ocurre en reacciones catalizadas, en las que sí se observan estos compuestos. En la Figura 4 se presentan los rendimientos en porcentaje de esos productos químicos en el bio-oil, a lo largo de 6 ciclos de reutilización de los catalizadores. El ciclo 1 corresponde al material fresco. Como puede observarse, a excepción del furfural, cuyo rendimiento aumenta luego del primer uso del catalizador, el resto de los compuestos va desapareciendo, efecto que se acentúa cuando el metal usado fue Níquel. En las reacciones catalizadas por esta zeolita, luego del quinto ciclo solo se observa furfural. Por el contrario, para el caso del bio-oil proveniente de reacciones catalizadas con Zn(3)-ZSM-11, en el mismo ciclo se observan también TMB y tolueno; situación que permite inferir que en la zeolita modificada con Zinc el coque no se depositaría en todos los sitios activos de la misma.

Es interesante resaltar, que cuando los catalizadores se regeneraron (calcinación durante 8 h a 500°C en atmósfera oxidante), recuperaron el 100% de actividad, observándose rendimientos similares a los de la zeolita del ciclo 1.

La Figura 5 presenta el balance de masas de los productos de reacción. Los rendimientos a bio-oil son parecidos, observándose el menor de ellos para las reacciones catalizadas con el material modificado con Zinc, que al presentar el mayor contenido de coque, es el que menor rendimiento a gases genera.

El rendimiento a carbón también es similar en todos los casos, variando entre 27,54% para el caso de la zeolita protonada y 31.98% para la zincada.

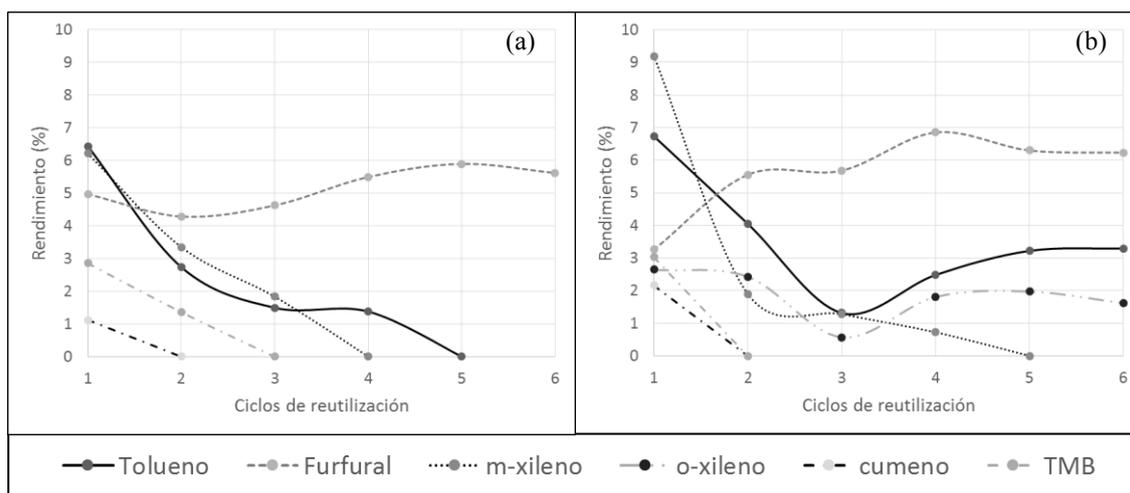


Fig. 4. Rendimiento de compuestos de interés en 6 ciclos de reutilización. (a) Ni(3)ZSM-11. (b) Zn(3)ZSM-11.

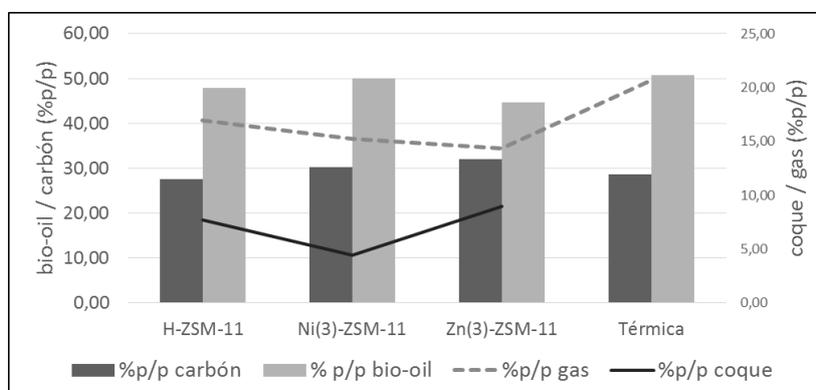


Fig. 5. Balance de masas de productos de reacción en presencia y ausencia de catalizador.

4. Conclusiones

Al caracterizar las zeolitas microporosas se encontró que la incorporación de los metales de transición Níquel y Zinc, no altera la estructura ni cristalinidad de las mismas, y muy por el contrario, mejora la selectividad hacia productos químicos de interés en comparación con la reacciones netamente térmicas. De los dos tipos de catalizadores, el modificado con Zinc es el de menor superficie específica y el que en proporción genera el bio-oil con mejores características. Si bien se encontró que presenta los mayores valores de coque, es el que mayor resistencia a la desactivación muestra, dado que el rendimiento hacia los mencionados compuestos cae menos con los sucesivos usos sin regeneración.

Combinando un proceso de pirólisis y catálisis de un desecho agrícola, se pudo obtener un bio-oil rico en moléculas de valor para la industria química.

Reconocimientos

Las autoras agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología de Córdoba (PIOdo 2015), a la Secretaría de Políticas Universitarias de la Nación (Universidades Agregando Valor 3454), a la Universidad Tecnológica Nacional (PID UTN 4333) y a CONICET.

Referencias

- Aho, A., Kumar, N., Eranen, K., Salmi, T., Hupa, M., Murzin, D.Y. (2008) Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. *Fuel* 87, 2493.
- Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., Kellogg, D. (2002). Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62, 331.
- Iwamoto, M. (2008). Conversion of Ethene to Propene on Nickel Ion-loaded Mesoporous Silica Prepared by the Template Ion Exchange Method. *Catal. Surv. Asia* 12, 28.
- Jae, J., Tompsett, G.A., Foster, A.J., Hammond, K.D., Auerbach, S.M., Lobo, R.F., Huber, G.W. (2011). Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion, *Journal of Catalysis*, 279, 2, 257.
- Maia, A.J., Louis, B., Lamc, Y.L., Pereira, M.M. (2010). Ni-ZSM-5 catalysts: Detailed characterization of metal sites for proper catalyst design. *Journal of Catalysis*, 269, 103.
- Raveendran, K., Ganesh, A., Khilar, K.C., (1996). Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 75 (8), 987.
- Renzini, M.S., Lerici, L.C., Sedran, U., Pierella, L.B. (2011). Stability of ZSM-11 and BETA zeolites during the catalytic cracking of low-density polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 450.
- Veses, A., Puértolas, B., Callén, M.S., García, T. (2015). Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 209, 189.
- Wang, S., Ru, B., Lin, H., Sun, W. (2015). Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods. *Fuel*, 150, 243.
- Widayatno, W.B., Guan, G., Rizkiana, J., Yang, J., Hao, X., Tsutsumi, A., Abudula, A. (2016). Upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis over Cu-modified β -zeolite catalyst with high selectivity and stability. *Applied Catalysis B: Environmental* 186, 166.