



Empleo de zeolitas naturales para la co-pirólisis de biomasa y residuos plásticos.

Rocha, M. Victoria^{1*}; Vinuesa, Ariel J.¹; Fermanelli, Carla S.¹; Saux, Clara¹; Pierella, Liliana .¹; Renzini, María S.¹

¹Centro 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

Palabras Claves: Co-pirólisis; Cáscara de maní; PEBD; Zeolita natural; Hidrocarburos aromáticos

Resumen

En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos de la co-pirólisis térmica y catalítica de biomasa proveniente de la cáscara de maní y residuos plásticos del tipo PEBD. Los catalizadores empelados son zeolitas naturales del tipo Clinoptilolita (ZN) obtenidas de la región de San Juan-Argentina, las cuales han sido modificadas mediante tratamientos térmicos e incorporación de Zinc. Los materiales catalíticos empleados fueron caracterizados por XRD, área superficial por el método BET y acidez por FTIR de piridina adsorbida y desorbida a 150°C.

Los ensayos experimentales fueron realizados en un reactor tubular de lecho fijo que operó a presión atmosférica y 550°C por 20 min. Con respecto a la reacción puramente térmica, la adición de PEBD produjo una disminución del 25% de componentes orgánicos oxigenados y su correspondiente aumento a productos del tipo hidrocarburos. Se pudo observar que el empleo de las zeolitas naturales mejoró la calidad del bio-oil obtenido; siendo la zeolita Zn-ZN la que produjo la mayor desoxigenación.

Abstract

In the present work, the results obtained from the thermal and catalytic co-pyrolysis of biomass from the peanut shell and plastic waste of the LDPE type are exposed. The catalysts used are natural zeolites Clinoptilolite type obtained from the San Juan-Argentina, which have been modified by thermal treatments and Zinc incorporation. The catalytic materials used were characterized by XRD, surface area by the BET method and acidity by FTIR of pyridine adsorbed and desorbed at 150 ° C.

The experimental tests were carried out in a fixed bed tubular reactor that operated at atmospheric pressure and 500 ° C for 20 min. With respect to the purely thermal reaction, the addition of LDPE produced a decrease of 25% of oxygenated organic components and their corresponding increase to products of the hydrocarbon type. It was observed that the use of natural zeolites improved the quality of the bio-oil obtained; Zn-ZN zeolite being the one that produced the greatest deoxygenation.

Introducción

A nivel mundial existe una problemática compleja respecto a la generación y disposición de residuos de diversas índoles. Por un lado, uno de los residuos que más complicaciones trae son los desechos plásticos por el gran volumen que ocupan y sus prolongados tiempos de degradación. Por otra parte, la actividad agropecuaria genera grandes volúmenes de residuos del tipo lignocelulósicos. En particular, nuestro país, principal exportador de maní, genera 250.000 t anuales de cáscara como desechos, constituyendo un verdadero problema para la industria manisera. Estos dos tipos de desperdicios presentan dificultades en cuanto a su disposición final. Uno de los tratamientos prometedores para darle un valor agregado a estos tipos de residuos y obtener productos beneficiosos es la co-pirólisis [1]; descomposición térmica en una atmósfera exenta de oxígeno; utilizando dos alimentaciones, en este caso cáscara de maní y PEBD. Resultado de dicha reacción se obtienen combustibles gaseosos y líquidos y compuestos sólidos.

El beneficio de utilizar una co-alimentación, es el de mejorar la composición química del bio-oil (producto líquido) obtenido; esto se debe a una sinergia que existe entre ambas alimentaciones debido al aumento de átomos de hidrógeno que proporcionan los residuos plásticos [2]. De esta manera se producen incrementos en el valor del poder calorífico del líquido obtenido, debido a la desoxigenación que se produce con el aumento de la relación H/C. Numerosos estudios utilizan catalizadores ácidos del tipo zeolíticos, ya que son considerados los que mayor eficiencia presentan para la obtención de productos petroquímicos de interés; entre ellos aromáticos y olefinas [3]. Particularmente las zeolitas naturales tienen la gran ventaja de su bajo costo y además se ha reportado que son excelentes materiales de soporte de metales para la preparación de catalizadores. El zinc es un metal ampliamente utilizado como fase activa de catalizadores debido a su bajo costo y abundancia con respecto a otros metales preciosos. En publicaciones anteriores se examinó el uso de este metal para el tratamiento de desoxigenación del bio-oil, demostrando efectividad en el proceso [4].

El objetivo del presente trabajo es evaluar la mejora de los productos gaseosos y del bio-oil obtenido por co-pirólisis térmica de plásticos del tipo polietileno de baja densidad (PEBD) con residuos de cáscara de maní; mediante el uso de zeolitas naturales con diversos tratamientos térmicos e impregnaciones de metales Zinc. Se hace énfasis en la disminución de compuestos orgánicos oxigenados y el aumento de hidrocarburos aromáticos (HCA) de gran interés industrial.

Experimental

Preparación de los catalizadores.

Se emplearon zeolitas naturales del tipo clinoptilolita (ZN) provistas por Compañía Minera Argentina. Por un lado, se utilizó el material sin ningún tratamiento previo; y por otro, con el objetivo de modificar la acidez de la muestra original (ZN) se procedió a realizar un intercambio iónico con NH_4Cl 2M a temperatura ambiente. Posteriormente la forma NH_4 -Zeolita fue impregnada por vía húmeda con $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para obtener un porcentaje de Zn del 5% p/p. Finalmente se realizaron los tratamientos térmicos de desorción y calcinación a 350°C por 5 h, tanto a la muestra impregnada con Zn como a la NH_4 -Zeolita. Se denominó Zn-ZN(5%) a las muestras impregnada y a la forma protonada se la nombró H-ZN.

Caracterización de los catalizadores.

Las zeolitas fueron caracterizadas por medio de Difracción de Rayos X de polvos (DRX) empleando un Difractómetro Philips PW 3020 con radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 0.1542 nm, para la confirmación de estructura y la determinación de cristalinidad. Los datos de difracción se recogieron entre $2\theta = 5-60^\circ$, a intervalos de $0,1^\circ$ y velocidad de $2^\circ/\text{min}$. El área superficial se determinó por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Pulse Chemisorb 270 de Micromeritics con absorción de N_2 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 150 °C y 10^{-4} Torr, empleando una celda termostatazada con una ventana de CaF_2 conectada a una línea de vacío. El número de sitios ácidos de Brönsted y Lewis fue calculado con la máxima intensidad de las bandas de absorción a 1545 cm^{-1} y $1450\text{-}1460 \text{ cm}^{-1}$.

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 $0,7 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ y una densidad de $0,92 \text{ g/cm}^3$.

Sistema de reacción

El sistema empleado 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 550 °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 de residuos y eliminar el coque depositado en el catalizador y proceder a su reactivación para uso posterior.

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. La selectividad de los compuestos se calculó considerando las áreas de los picos de cada componente y su factor de respuesta (FR). Los FR fueron determinados por análisis de mezclas de estándares comerciales, empleando n-heptano como componente de referencia. Para aquellos compuestos en los que no se alcanzaron los estándares, se estimó el FR a partir de la bibliografía [5,6].

Resultados y discusión

Por DRX se pudieron observar los picos característicos de la zeolita natural, correspondientes a la especie clinoptilolita (Fig.1). La muestra H-ZN fue la que mayor cristalinidad presentó, esto es debido a que con el tratamiento posterior de calcinación se produjo una apertura de poros al eliminar impurezas que traía el

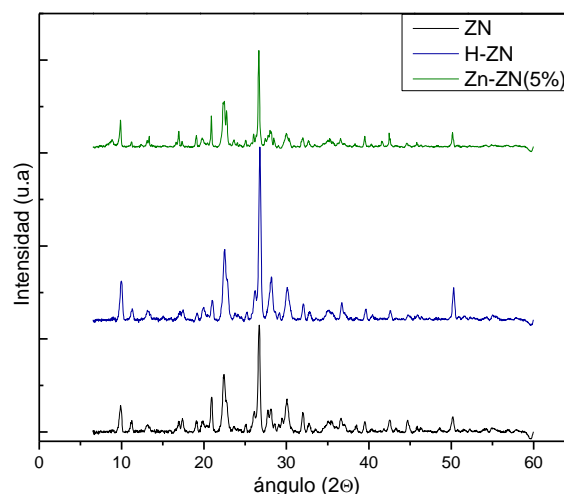


Figura 1. Patrones de DRX de las zeolitas.



material desde cantera. Mientras que se observó una disminución de la intensidad de cristalinidad para la muestra Zn-ZN(5%) atribuido a la impregnación del metal.

En la Tabla 1 se pueden observar los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados sobre los materiales catalíticos utilizados en el presente trabajo. Por BET se pudo determinar que la apertura de poros de la muestra H-ZN generó un aumento del área superficial respecto a la muestra ZN. Por otra parte, la zeolita Zn-ZN (5%) mostró un valor de área superficial similar al de la zeolita ZN, que puede ser atribuido a la presencia de especies metálicas en la superficie del material lo cual produciría el bloqueo de los poros de la matriz. Por FTIR con adsorción de piridina y desorción a 150 °C se pudo observar un aumento en la cantidad de sitios ácidos del tipo Lewis al pasar a la forma protonada o ácida debido a la generación del aducto piridina-sitio ácido de Lewis; mientras que al incorporar la especie metálica se generó un pequeño aumento de la cantidad de sitios de Lewis y una disminución en la señal debida a sitios de Brönsted, indicando que parte de los nuevos sitios ácidos de Lewis generados por la incorporación de zinc, se estarían generando a partir de la interacción del catión metálico con los sitios de ácidos de Brönsted.

Tabla 1: Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

Catalizador	Área Superficial (m ² /g)	Sitios Lewis (mmol/g)	Sitios Brönsted (mmol/g)	Lewis/ Brönsted
	BET	FTIR	FTIR	FTIR
ZN	29	2,15	-	2,15
H-ZN	59	4,36	1,08	5,44
Zn-ZN(5%)	26	4,54	0,36	12,58

En la Figura 2 se muestran los rendimientos (% p/p) obtenidos de la co-pirólisis térmica y catalítica hacia productos líquidos, gaseosos y sólidos. Se pudo observar que si bien el uso de materiales ZN y H-ZN no presentaron grandes diferencias en cuanto a las fracciones obtenidas respecto a la reacción puramente térmica, la composición del líquido obtenido presenta mejores características. Cabe destacar el cambio que se produce al emplear la Zn-ZN(5%), observándose un incremento notable de la producción de productos gaseosos y líquidos con la consecuente disminución de los sólidos. Dicho comportamiento podría ser atribuible a la mayor relación de sitios ácido L/B que este material presenta.

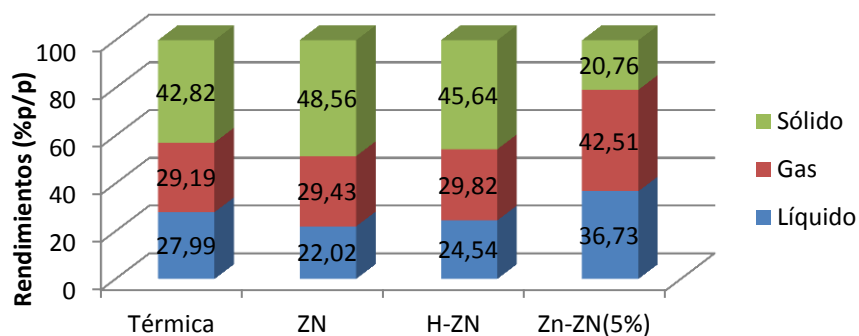


Figura 2. Rendimientos a productos líquidos, gaseosos y sólidos.

Analizando los perfiles de distribución de los productos gaseosos generados en la co-pirólisis catalítica (Figura 3), se pudo observar que el empleo de H-ZN y Zn-ZN(5%) produjo un incremento de la fracción C5-C6 (13%) y una disminución de la fracción C3-C4 (6%); mientras que entre ambas zeolitas naturales modificadas no se observaron cambios significativos, debido a la aproximación en la cantidad de sitios ácidos del tipo Lewis que ambos

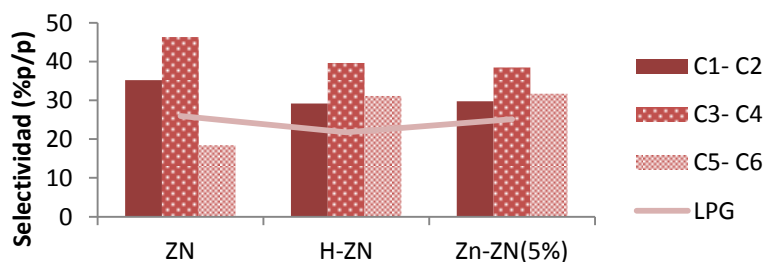


Figura 3. Selectividades (% p/p) de las fracciones gaseosas.



presentan. A su vez, se observaron niveles interesantes de producción de gases licuados de petróleo (LPG) con todos los catalizadores estudiados.

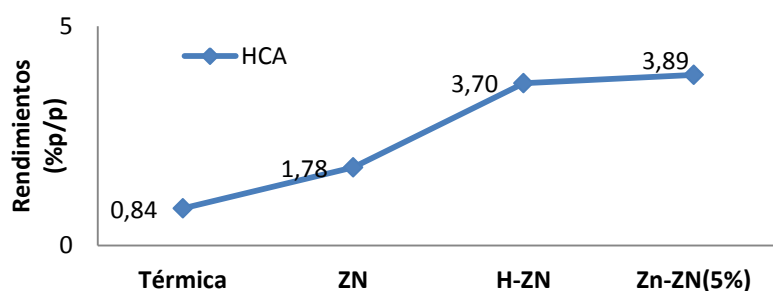
Uno de los beneficios del agregado de plásticos a la pirólisis de biomasa, es la reducción de componentes oxigenados contenidos en el bio-oil. Con respecto a la reacción puramente térmica, la adición de PEBD produce una disminución del 25% de componentes orgánicos oxigenados y su correspondiente aumento a productos del tipo hidrocarburos [7]. En la tabla 2, se expresan los rendimientos (%p/p) de los productos líquidos en relación a hidrocarburos y orgánicos oxigenados, los primeros constituidos por elementos C e H y los segundos con el agregado de O. Se pudo observar que el uso de catalizadores disminuye la selectividad hacia compuestos del tipo oxigenados, mejorando de esta manera la composición del bio-oil obtenido. Las zeolitas naturales incrementan notablemente la producción de hidrocarburos; siendo el material cargado de metal (Zn-ZN(5%)) el que produce la mayor desoxigenación; esto se puede atribuir a la mayor relación de sitios Lewis/ Brönsted:12,58.

Tabla 2: Rendimiento de los productos líquidos.

Tipos de compuestos	Térmica	ZN	H-ZN	Zn-ZN(5%)
Hidrocarburos	3,37	11,06	11,95	16,44
Orgánicos Oxigenados	24,62	10,96	12,59	19,58
N/I*	0,00	0,00	0,00	0,72

*N/I: no identificados.

Dentro del grupo de compuestos de hidrocarburos podemos encontrar tanto orgánicos del tipo alifáticos como aromáticos. Las mayores selectividad hacia compuestos del tipo aromáticos (Figura 4),



se dieron con H-ZN y Zn-ZN(5%); efecto que se atribuyó al incremento de los sitios ácidos de Lewis respecto a la ZN. Las especies H^+ y Zn^{2+} , podrían actuar como complejos aceptor-donante de electrones favoreciendo de esta manera la producción de los cortes aromáticos.

Figura 4. Rendimiento (%p/p) hacia compuestos aromáticos.

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 0,69% p/p de BTX, a un 8,02% 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 [7]. Dentro de estos compuestos aromáticos se puede destacar el alto rendimiento a xilenos con el uso de catalizadores (Figura 5).

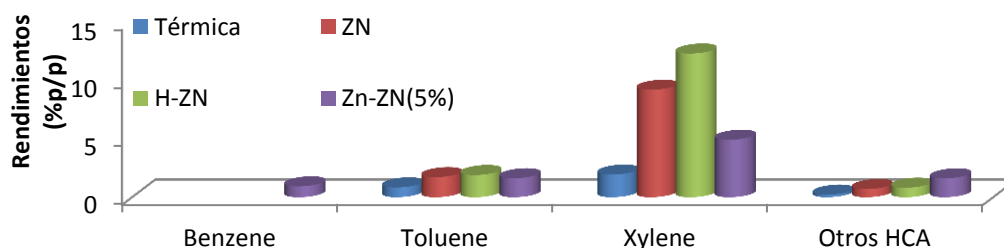


Figura 5. Rendimiento hacia compuestos aromáticos Benceno, Tolueno, Xileno y Otros HCA.



Desde un punto de vista fisicoquímico, el bio-oil es un líquido de color marrón oscuro, con un pH ácido debido a la presencia de ácidos carboxílicos y fenoles. La Tabla 3 muestra el rendimiento de los diversos compuestos orgánicos oxigenados agrupados en ácidos, alcoholes, aldehídos, furanos, cetonas, fenoles y ésteres. Tal como se puede observar, el rendimiento a compuestos del tipo ácidos carboxílicos, fenoles y ésteres fueron menores al agregar los diversos catalizadores, mostrando una sinergia positiva del material hacia la desoxigenación del producto líquido. En el caso de los materiales impregnados con zinc se podría deber a las interacciones electrónicas y estructura química que se da entre estos compuestos y los oxigenados [7]. Esto puede suceder también en el caso de la ZN, que al proceder de la naturaleza contiene “impurezas” que no son propias de las estructuras zeolíticas (Si-Al), entre ellas Zn, Fe, Ti, Ni, entre otros; estos metales podrían cumplir la función del Zn en la hidrodeseoxigenación de los fenoles, ácidos y ésteres. Cabe destacar, que estos metales desaparecen con el tratamiento de amonio previo a las impregnaciones, debido a los lavados que se realizan.

Tabla 3: Rendimiento (%p/p) de los compuestos oxigenados.

		Térmica	ZN	H-ZN	Zn-ZN(5%)
Compuestos Oxigenados	Ácidos	14,57	3,71	5,47	8,22
	Alcoholes	6,50	5,98	5,31	7,62
	Aldehídos	0,47	0,79	1,34	1,08
	Furanos	0,14	0,08	0,00	0,70
	Cetonas	0,88	0,39	0,48	1,10
	Fenoles	0,94	0,01	0,00	0,34
	Ésteres	1,12	0,00	0,00	0,51

Conclusiones

La co-pirólisis de residuos plásticos y biomasa genera productos gaseosos y líquidos de gran interés. El uso de zeolitas naturales en este tipo de procesos, generan beneficios tanto productivos como económicos. Dentro de los primeros, se destacan los productos gaseosos observándose niveles interesantes de producción de LPG con todos los catalizadores estudiados. La presencia de estos materiales mejora notablemente la calidad del bio-oil obtenido con una disminución promedio del 58% de productos oxigenados; se pudo observar que la reducción se centró en compuestos del tipo ácidos carboxílicos, fenoles y ésteres. A su vez, se produce un aumento desde 0,84 a 1,78% p/p de rendimiento a HCA, sólo con el uso del catalizador sin ningún tratamiento previo; y un incremento de 3,80% p/p con el uso de H-ZN y Zn-ZN(5%). Entre ellos se destaca la selectividad a tolueno y benceno como compuestos de interés. Por otro parte, un aspecto relevante es el bajo costo de los catalizadores empleados, permitiendo obtener, aun empleando las zeolitas naturales sin tratamiento previo, rendimientos elevados a productos de interés industrial. De esta manera se hace factible el estudio de la proyección tanto productiva como económica de este proceso.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a UTN (UTN4333) y a Mincyt Córdoba (PIOdo 2018). A CONICET: M. Renzini, L. Pierella, M. Rocha y a UTN: M. Renzini y L. Pierella.

Referencias

- [1] Y. Xue, S. Zhou, R. Brown, A. Kelkar, X. Bai. Fuel, 156 (2015), 40-46.
- [2] T. Cornelissen, J. Yperman, G. Reggers, S. Schreurs, R. Carleer. Fuel, 87 (2008), 1031-1041.
- [3] X. Li, H. Zhang, J. Li, L. Su, J. Zuo, S. Komarneni and Y. Wang, Appl. Catal., 455 (2013), 114-121.
- [4] A. Lup, F. Abnisa, W. Daud, M. Aroua. J. Ind. Eng. Chem., 56 (2017), 1-34.
- [5] A. D. Jorgensen, K. C. Picel, and V. C. Stamoudis, Anal Chem, vol. 62, no. 7, pp. 683-689, 1990.
- [6] J. Y. De Saint Laumer, E. Cicchetti, and A. Chaintreau, Anal. Chem., vol. 82, no. 15, pp. 6457-6462, 2010.
- [7] M. Rocha, L. Pierella, C. Saux y M.S. Renzini. XXVI Cong. Ibero-americano de Cat. Coimbra – PT (2018).