

Reutilización de zeolita H-ZSM-5 en pirólisis catalítica de granos de destilería (DDGS): efecto de la regeneración sobre las propiedades del catalizador y la calidad del bio-oil

Reuse of H-ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of dried distiller's grains with solubles (DDGS): effect of regeneration on catalyst properties and bio-oil quality

Doctorando:

Gaston BIANCO

<https://orcid.org/0009-0000-4184-6668>

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina. Centro de Investigación y Tecnología Química,
Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina.
gbianco@frc.utn.edu.ar

Directora:

Candelaria LEAL MARCHENA

Codirectora:

Liliana PIERELLA

Resumen

El presente trabajo evalúa la estabilidad y capacidad de reutilización de la zeolita H-ZSM-5 sintetizada por vía hidrotermal, empleada como catalizador en la pirólisis de granos de destilería (DDGS), subproducto de la industria del bioetanol de maíz. Se ensayaron cinco ciclos consecutivos de reacción a 550 °C, comparando dos estrategias de reciclo del catalizador: (A) con regeneración oxidativa en aire a 500 °C y (B) sin regeneración. La zeolita fresca, la reutilizada regenerada y la sin regenerar se caracterizaron por difracción de rayos X, adsorción de N₂, infrarrojo con transformada de Fourier con adsorción de piridina y análisis termogravimétrico. Los rendimientos de fases y la selectividad hacia hidrocarburos aromáticos (BTEX) del bio-oil se evaluaron por cromatografía gaseosa. Los resultados evidencian que la regeneración oxidativa mantiene la accesibilidad de los sitios ácidos y prolonga la actividad catalítica a lo largo de los ciclos, aunque el material va perdiendo sus propiedades y estructura. Sin regeneración, el bloqueo del catalizador por deposición de coque suprime rápidamente la selectividad hacia BTEX, con un desempeño que converge al de la pirólisis puramente térmica.

Palabras clave: pirólisis catalítica; DDGS; H-ZSM-5; regeneración; BTEX

Abstract

This work evaluates the stability and reusability of hydrothermally synthesized H-ZSM-5 zeolite as a catalyst in the pyrolysis of dried distiller's grains with solubles (DDGS), a by-product of the corn bioethanol industry. Five consecutive reaction cycles at 550 °C were tested, comparing two catalyst reuse strategies: (A) with intermediate oxidative regeneration in air at 500 °C and (B) without regeneration. Fresh zeolite, regenerated-reused and reused-without-regeneration zeolites were characterized by, X-ray diffraction, N₂ adsorption, infrared Fourier transformed pyridine-adsorbed and thermogravimetric analysis. Phase yields and BTEX selectivity of the bio-oil were evaluated by gas chromatography. Results show that oxidative regeneration preserves the accessibility of acid sites and prolongs catalytic activity across cycles, at the cost of progressive dealumination. Without regeneration, coke blockage rapidly suppresses BTEX selectivity, with the performance converging toward that of purely thermal pyrolysis.

Keywords: catalytic pyrolysis; DDGS; H-ZSM-5; regeneration; BTEX

Introducción

La producción de bioetanol en Argentina alcanzó los 1,29 millones de m³ en 2025 (Secretaría de Energía, 2026), del cual aproximadamente el 60 % se produce a partir de maíz, siendo Córdoba la principal provincia productora. De la molienda seca del maíz se obtienen los granos de destilería (o “DDGS”, en inglés Dried Distiller's Grains with Solubles) como subproducto principal, recuperándose aproximadamente el 30 % en peso de la materia prima ingresada. Se trata de un residuo lignocelulósico rico en proteínas, fibras, lípidos y minerales, cuya principal aplicación actual es la alimentación animal. Sin embargo, el alto contenido de fibra y la elevada disponibilidad frente a una industria en crecimiento limitan su uso exclusivo en dietas para ganado, lo que impulsa la búsqueda de rutas alternativas de valorización química y económica.

Entre las tecnologías termoquímicas disponibles, la pirólisis constituye una vía particularmente versátil para la conversión de biomasa en tres fracciones principales: bio-oil, bio-carbón y bio-gas. Estudios previos establecieron las condiciones óptimas de pirólisis puramente térmica de DDGS, alcanzando rendimientos máximos de bio-oil del 60,8 % en peso a 550 °C con partículas de diámetro inferior a 0,5 mm y biomasa secada a 80 °C (Bianco et al., 2024). Sobre esa base metodológica, el presente trabajo avanza hacia la pirólisis catalítica, donde la incorporación de catalizadores permite modificar selectivamente la distribución y composición de los productos en la fase líquida, favoreciendo la desoxigenación y la aromatización hacia hidrocarburos de mayor valor agregado (Liang et al., 2021).

Entre los catalizadores estudiados para el “upgrading” de vapores pirolíticos, la zeolita H-ZSM-5 se ha consolidado como material de referencia gracias a su acidez Brønsted fuerte, su acidez Lewis moderada y su selectividad de forma en la estructura microporosa MFI, que promueve la formación de aromáticos benceno-tolueno-etilbenceno-xileno (BTEX) a través del mecanismo del “hydrocarbon pool”. No obstante, la desactivación por deposición de coque constituye el principal obstáculo para su aplicación industrial sostenida, ya que provoca bloqueo de sus microporos y envenenamiento progresivo de los sitios ácidos (Daligaux et al., 2021).

La regeneración oxidativa en aire a temperaturas moderadas se ha propuesto como estrategia estándar para restaurar la actividad catalítica: Heracleous et al. (2019) demostraron que un tratamiento a 500 °C remueve completamente los depósitos de coque sin afectar significativamente las propiedades estructurales, texturales y ácidas de la H-ZSM-5. Sin embargo, ciclos repetidos de regeneración pueden inducir desaluminación progresiva y modificaciones acumulativas de la acidez (Yung et al., 2019), efecto poco estudiado específicamente en biomasa rica en nitrógeno como el DDGS, cuya composición proteica introduce mecanismos adicionales de formación de coque a través de intermediarios nitrogenados (Qian et al., 2022).

En este contexto, el objetivo del presente trabajo es evaluar la reutilización de H-ZSM-5 durante ciclos consecutivos de pirólisis catalítica de DDGS, comparando dos estrategias: con regeneración oxidativa y sin regeneración. Se busca comprender

cómo cada una de estas estrategias modifica las propiedades fisicoquímicas del catalizador y cómo estos cambios inciden en la distribución de fases y en la selectividad hacia hidrocarburos aromáticos del bio-oil.

Desarrollo

Los DDGS fueron provistos por Porta Hnos. S.A. (Córdoba, Argentina). Se lavaron con agua destilada, secaron a 80 °C durante 24 h, molieron y tamizaron para obtener partículas de diámetro inferior a 0,5 mm, conforme al procedimiento previamente descripto (Bianco et al., 2024).

La zeolita H-ZSM-5 se sintetizó por vía hidrotermal según el método reportado por Leal Marchena et al. (2016), empleando hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, Fluka) como agente director de estructura. Una vez obtenido el sólido, se realizó intercambio iónico con NH₄Cl 1 M a 80 °C durante 40h, seguido de calcinación a 500 °C por 8h para obtener la forma protónica H-ZSM-5. La zeolita fresca (H-ZSM-5), reutilizada con regeneración (H-ZSM-5A) y reutilizada sin regeneración (H-ZSM-5B) se caracterizaron mediante: difracción de rayos X (DRX, Phillips PW-1700); adsorción de N₂ a 77 K por el método BET (Micromeritics Pulse Chemisorb 2700); espectroscopia FTIR (JASCO 5300) con adsorción de piridina, para cuantificar sitios ácidos Brønsted y Lewis; y análisis termogravimétrico (TGA, TA Instruments) en atmósfera de N₂ para cuantificar el depósito de coque según la Ecuación 1, considerando la muestra seca a 100 °C y el coque removido a 900 °C:

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

Las reacciones de pirólisis se llevaron a cabo en un reactor vertical de vidrio de lecho fijo (23 mm de diámetro interno y 290 mm de longitud) ubicado en un horno eléctrico con control PID y termocupla tipo K, siguiendo el sistema descripto en Bianco et al. (2024). El lecho catalítico se dispuso en la zona isotérmica del reactor mezclado con partículas de cuarzo molido (1,18–2,36 mm, ASTM E-11/95) para mejorar la transferencia de calor. La biomasa (1 g por reacción) se ubicó en un canasto poroso de vidrio por encima del lecho catalítico, permitiendo el “upgrading” in situ de los vapores pirolíticos sin mezcla física entre catalizador y bio-carbón, lo que facilita la recuperación del catalizador tras cada ciclo. La relación catalizador/biomasa (C/B) se fijó en 1:2.

La temperatura de reacción se fijó en 550 °C con flujo descendente de N₂ de 20 mL min⁻¹ suministrado por un medidor de flujo másico Bronkhorst EI-Flow Base. Este caudal fue seleccionado para maximizar el tiempo de residencia de los vapores pirolíticos sobre el lecho catalítico y favorecer las reacciones de catálisis heterogénea. El tiempo de reacción fue de 10 min. Los productos condensables se recolectaron en un condensador de serpentina a -10 °C. Todas las experiencias se realizaron por duplicado y se informan los valores promedio.

Se ensayaron cinco ciclos consecutivos de pirólisis bajo dos estrategias de reciclaje del catalizador: (A) regeneración oxidativa en aire estático a 500 °C durante 8h tras cada ciclo (H-ZSM-5A); y (B) reutilización directa sin regeneración intermedia (H-ZSM-5B). Se realizó también una pirólisis puramente térmica como referencia. Los rendimientos de bio-oil, bio-carbón y bio-gas se determinaron por diferencia de masas (Bianco et al., 2024). La composición del bio-oil se determinó por GC-FID (Perkin Elmer Clarus 500) para la cuantificación y por GC-MS (Shimadzu QP 5050) para la identificación de compuestos, empleando la biblioteca espectral de NIST y estándares internos.

Resultados

La Tabla 1 resume las principales propiedades fisicoquímicas de la zeolita fresca y reutilizadas bajo ambas estrategias.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	Cristalinidad relativa (%)	Lewis (mmol/g)	Brønsted (mmol/g)	B/L	Coque (p/p%)
H-ZSM-5	368,6	100	101,2	105,5	1,04	—
H-ZSM-5A	205,9	68,0	68,3	44,0	0,64	< 1

H-ZSM-5 _B	107,8	74,6	36,3	20,8	0,57	11,9
----------------------	-------	------	------	------	------	------

Tabla 1. Propiedades texturales, ácidas y depósito de coque de los catalizadores.

La cuantificación de sitios ácidos por FTIR de piridina adsorbida (Tabla 1) evidencia el mismo patrón diferencial: los sitios Brønsted, principales responsables de las reacciones de aromatización, descendieron un 58 % en H-ZSM-5A y un 80 % en H-ZSM-5B; los sitios Lewis, mayormente ubicados en la superficie externa de los cristales zeolíticos, descendieron un 32 % y un 64 % respectivamente. La disminución progresiva del ratio Brønsted/Lewis en ambas muestras reutilizadas indica la desactivación preferencial de los sitios Brønsted, mecanismo consistente con la deposición selectiva de coque sobre los sitios ácidos fuertes internos previamente reportada para H-ZSM-5 en pirólisis catalítica de biomasa (Heracleous et al., 2019).

Los patrones de DRX (Figura 1) confirman la preservación de la estructura MFI en las tres zeolitas, con los picos característicos de 7–9° y 23–24°. Se observa una reducción de la cristalinidad relativa en ambas muestras reutilizadas (Tabla 1). Es destacable que H-ZSM-5A presentó menor cristalinidad que H-ZSM-5B, atribuible a la desaluminación parcial del entramado inducida por los ciclos repetidos de calcinación oxidativa a alta temperatura (Yung et al., 2019). Cabe señalar que la mayor cristalinidad aparente de H-ZSM-5B puede estar influida por el coque depositado, que no altera los planos cristalinos medidos, mientras que en H-ZSM-5A la desaluminación sí afecta las señales características. La superficie específica BET disminuyó marcadamente en H-ZSM-5B, consistentemente con el bloqueo de microporos por depósitos carbonosos. En H-ZSM-5A la recuperación parcial confirma que la regeneración oxidativa remueve una fracción importante del coque, aunque la restauración incompleta sugiere la presencia de especies carbonosas refractarias y/o modificaciones estructurales inducidas por el tratamiento térmico repetido (Heracleous et al., 2019).

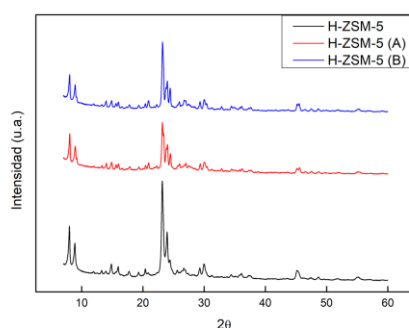


Figura 1. Patrones de DRX de H-ZSM-5, H-ZSM-5A y H-ZSM-5B.

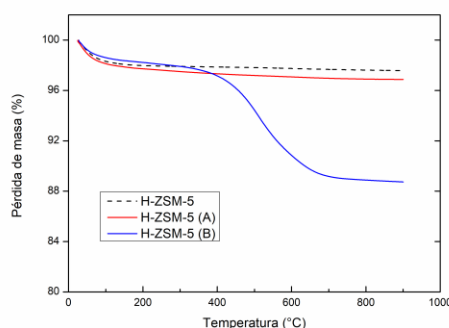


Figura 2. Perfiles de TGA de H-ZSM-5, H-ZSM-5A y H-ZSM-5B.

Los perfiles de TGA (Figura 2) revelan una pérdida de masa significativa (~ 12 p/p%) para H-ZSM-5B en el rango 350–700 °C, correspondiente a la oxidación del coque depositado. La región de combustión amplia sugiere la coexistencia de coque tipo I (aromático ligero, $T < 475$ °C) y coque tipo II (grafítico, $T > 475$ °C) dentro de la estructura microporosa y sobre la superficie externa del cristal. En contraste, H-ZSM-5A presenta un perfil térmico muy similar al de la zeolita fresca, con un depósito residual de coque inferior al 1 % en peso, confirmando la eficacia del protocolo de regeneración a 500 °C reportado por Heracleous et al. (2019).

a)

b)

c)

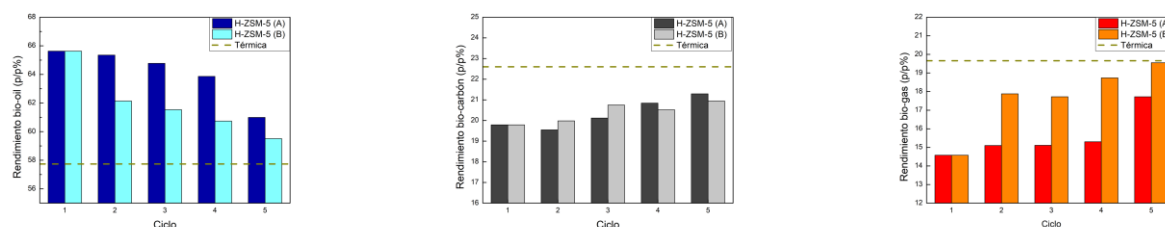


Figura 3. Rendimientos (p/p%) de a) bio-oil, b) bio-carbón y c) bio-gas a lo largo de cinco ciclos de pirólisis catalítica de DDGS, comparados con la pirólisis térmica de referencia.

En la Figura 3 se observa la evolución de los rendimientos de bio-oil, bio-carbón y bio-gas durante los cinco ciclos consecutivos, comparados con la referencia de pirólisis puramente térmica. La incorporación del catalizador fresco elevó el rendimiento de bio-oil desde 57,7 p/p% (térmica) hasta 65,6 p/p% en el primer ciclo, consistente con la promoción de reacciones secundarias en fase vapor, como el craqueo, la deshidratación, la descarbonilación y la aromatización promovidas por esta zeolita ácida (Liang et al., 2021). Para H-ZSM-5A, el rendimiento de bio-oil se mantuvo relativamente estable durante los primeros cuatro ciclos, evidenciando que la regeneración oxidativa restaura eficientemente la actividad catalítica entre reacciones. En contraste, H-ZSM-5B mostró un descenso progresivo desde el segundo ciclo, con un incremento paralelo del rendimiento de gas, hasta 19,6 p/p% al quinto ciclo, valor comparable al de la pirólisis térmica (19,7 p/p%). Este comportamiento refleja el desplazamiento gradual de la red de reacción hacia craqueo no selectivo al bloquearse progresivamente los sitios Brønsted internos por coque, desviando la producción hacia hidrocarburos livianos gaseosos en detrimento de los aromáticos condensables. El rendimiento de bio-carbón fue sistemáticamente inferior en las corridas catalíticas respecto de la pirólisis térmica y no mostró variaciones significativas a lo largo de los ciclos, indicando que la desactivación catalítica afecta principalmente las reacciones secundarias de “upgrading” en fase vapor y no la devolatilización primaria de la biomasa.

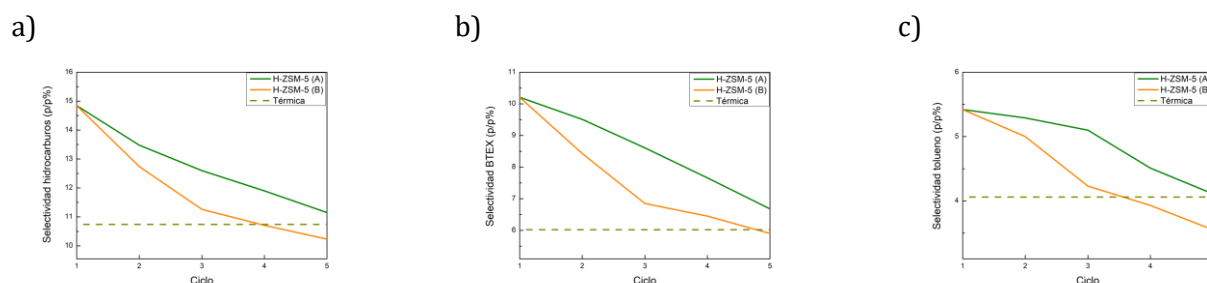


Figura 4. Selectividad (p/p%) hacia a) hidrocarburos totales, b) BTEX y c) tolueno a lo largo de cinco ciclos de pirólisis catalítica de DDGS.

Para H-ZSM-5B, la selectividad hacia hidrocarburos totales convergió al valor de la pirólisis térmica en el cuarto ciclo, y la selectividad hacia BTEX se igualó a la reacción térmica en el quinto ciclo, confirmando la pérdida efectiva de la capacidad catalítica por bloqueo microporoso. En cambio, H-ZSM-5A mantuvo selectividades superiores hacia hidrocarburos totales y BTEX respecto de la referencia térmica durante los cinco ciclos ensayados, aunque con una disminución gradual de desempeño atribuible al efecto acumulado de la desaluminación. El tolueno, componente mayoritario del corte BTEX, siguió la misma tendencia que las familias descritas: 5,4 p/p% de selectividad en el primer ciclo catalítico frente a 4,1 p/p% en pirólisis térmica, valor que igualó la zeolita H-ZSM-5B al cabo del tercer ciclo y la zeolita H-ZSM-5A en el quinto ciclo. Su formación en zeolitas tipo MFI se asocia con reacciones de metilación y desmetoxilación de intermediarios fenólicos derivados de la lignina, favorecidas por los sitios Brønsted fuertes en el entorno microporoso confinado. Los resultados confirman que la regeneración oxidativa mitiga, pero no elimina completamente, la desactivación estructural asociada al tratamiento térmico repetido.

Conclusiones

Se evaluó el efecto de dos estrategias de reciclaje de la zeolita H-ZSM-5 en la pirólisis catalítica de DDGS a lo largo de cinco ciclos. La caracterización evidenció dos rutas de deterioro con consecuencias diferentes. Sin regeneración (H-ZSM-5B), la deposición de coque bloquea los microporos y los sitios Brønsted internos, y el desempeño hacia BTEX converge al de la pirólisis térmica entre el tercer y cuarto ciclo. La regeneración oxidativa (H-ZSM-5A) evita este bloqueo y sostiene la producción de BTEX por encima de la referencia térmica durante los cinco ciclos, pero introduce un deterioro más lento por desaluminación del entramado. Los resultados indican que la preservación de la integridad estructural y de la acidez Brønsted accesible, en mayor medida que la simple remoción de coque, son factores determinantes para la reutilización sostenida del catalizador.

Utilización de IA generativa / herramientas IA

Se declara la utilización de la herramienta IA Claude (Anthropic) para su uso en la asistencia puntual de redacción y edición de este trabajo. Confirmando que luego de la utilización, los contenidos obtenidos fueron revisados, constatados y editados, asumiendo plena responsabilidad por el contenido presentado en el presente trabajo.

Referencias

- Bianco, G., Leal Marchena, C., & Pierella, L. (2024). Pirólisis térmica de subproductos de la industria del bioetanol de maíz: análisis de condiciones para la optimización del rendimiento del bio-oil. AJEA. <https://doi.org/10.33414/ajea.2942.2024>
- Daligaux, V., Richard, R., & Manero, M. H. (2021). Deactivation and regeneration of zeolite catalysts used in pyrolysis of plastic wastes—a process and analytical review. *Catalysts*, 11(7), 770. <https://doi.org/10.3390/catal11070770>
- Secretaría de Energía. (2026). Estadísticas de biodiesel y bioetanol. Ministerio de Economía, Argentina. <http://datos.energia.gob.ar/dataset/estadisticas-de-biodiesel-y-bioetanol>
- Heracleous, E., Pachatouridou, E., Hernández-Giménez, A. M., Hernando, H., Fakin, T., Paioni, A. L., Baldus, M., Serrano, D. P., Bruijninx, P. C. A., Weckhuysen, B. M., & Lappas, A. A. (2019). Characterization of deactivated and regenerated zeolite ZSM-5-based catalyst extrudates used in catalytic pyrolysis of biomass. *Journal of Catalysis*, 380, 108–122. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.10.019>
- Jerzak, W., Gao, N., Kalembe-Rec, I., & Magdziarz, A. (2022). Catalytic intermediate pyrolysis of post-extraction rapeseed meal by reusing ZSM-5 and Zeolite Y catalysts. *Catalysis Today*, 404, 63–77. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.10.023>
- Leal Marchena, C., Frenzel, R. A., Gómez, S., Pierella, L. B., & Pizzio, L. R. (2016). Tungstophosphoric acid immobilized on ammonium Y and ZSM-5 zeolites: Synthesis, characterization and catalytic evaluation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.070>
- Liang, J., Shan, G., & Sun, Y. (2021). Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Critical role of zeolite catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139, 110707. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110707>
- Qian, Y., Liu, P., Zhuang, H., Chen, L., Jia, L., Yang, J., Pan, Y., & Chen, Y. (2022). Insights into pyrolysis and catalytic co-pyrolysis upgrading of biomass and waste rubber on the transformation of nitrogen. *Fuel Processing Technology*, 236, 107413. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107413>
- Yung, M. M., Starace, A. K., Griffin, M. B., Wells, J. D., Patalano, R. E., Smith, K. R., & Schaidle, J. A. (2019). Restoring ZSM-5 performance for catalytic fast pyrolysis of biomass: Effect of regeneration temperature. *Catalysis Today*, 323, 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.025>