

PIRÓLISIS CATALÍTICA DE CÁSCARAS DE MANÍ EMPLEANDO CATALIZADORES OBTENIDOS A PARTIR DE UNA ZEOLITA NATURAL

L. Gurevich Messina^{1,2}, P.R. Bonelli^{1,2} y A.L. Cukierman^{1,2,3}

1 Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE) - Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias. Intendente Güiraldes 2620, Ciudad Universitaria, (C1428BGA), Buenos Aires, Argentina.

2 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917. (C1033AAJ) Buenos Aires, Argentina

3 Cátedra de Farmacotecnia II-Tecnología Especial, Departamento de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, (C1113AAD) Buenos Aires, Argentina.
Tel. 45763383. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar.

Recibido: 14/08/1; Aceptado: 26/09/14.

RESUMEN.- Se estudia comparativamente el proceso de pirólisis de cáscaras de maní, individualmente y mezcladas con catalizadores en base a una zeolita natural (clinoptilolita). Se utiliza la zeolita sin tratamiento químico y otra muestra de la misma sometida a intercambio iónico a fin de lograr el material protonado. Los catalizadores se obtienen calcinando ambas muestras. A partir de ensayos en un equipo escala banco, se determinan los rendimientos de los tres tipos de productos generados (gases, bio-char y bio-oil) para la pirólisis de la biomasa a 500°C, con y sin los catalizadores. Asimismo, se examina la composición y otras características físicoquímicas del bio-oil. Ambos catalizadores aumentan la generación de gases en detrimento de la producción de bio-oil. No obstante, la presencia de los catalizadores disminuye el contenido de oxígeno elemental en el bio-oil, favoreciendo las propiedades de éste para su empleo como biocombustible líquido.

Palabras claves: bio-energía, pirólisis, craqueo catalítico, clinoptilolita.

CATALYTIC PYROLYSIS OF PEANUT SHELLS EMPLOYING NATURAL ZEOLITES CATALYSTS

ABSTRACT.- Pyrolysis process of peanuts shells, individually and mixed with two different kinds of catalysts developed from a natural zeolite (clinoptilolite), is comparatively investigated. Both the zeolite without chemical treatment and another sample subjected to an ion exchange process, in order to obtain a protonized material, are used to generate the catalysts by further calcination of the samples. From experiments performed in a bench-scale installation, yields of the three kinds of pyrolysis products (gases, bio-char and bio-oil) generated at 500°C, with and without the catalysts, are determined. Likewise, the composition and some other physico-chemical characteristics of the bio-oils are examined. Both catalysts increase gas yields lowering bio-oil production. Nevertheless, the catalysts presence reduces the elemental oxygen content in the bio-oil, improving the properties for its use as a liquid biofuel.

Keywords: bio-energy, pyrolysis, catalytic cracking, clinoptilolite

1. INTRODUCCION

La generación de bio-energía a través de procesos termoquímicos de conversión de biomasa presenta ventajas sobre los procesos biológicos/bioquímicos en lo que respecta a mayores velocidades de reacción y una capacidad superior de destrucción de la materia orgánica, especialmente si se trata de materiales lignocelulósicos (Zhang et al., 2010). Entre los procesos termoquímicos, la pirólisis, que consiste en la descomposición de la biomasa en ausencia de oxígeno, ha recibido especial atención. En este proceso, se generan tres productos en distinto estado de agregación (sólidos, líquidos y gases). Entre ellos, los líquidos (bio-oils) resultan de mayor interés como combustible, ya que presentan ventajas tales como un bajo costo de transporte, una alta densidad energética y la

posibilidad de ser utilizados en sistemas de ciclo combinado de generación de electricidad (Fan et al., 2011). Sin embargo, a pesar de tratarse de un combustible de bajo impacto ambiental, el bio-oil presenta un menor poder calorífico respecto a los combustibles fósiles. El alto contenido de compuestos oxigenados en el bio-oil (hasta un 60% p/p de oxígeno elemental) es el principal responsable de este problema (Abnisa y Wan Daud, 2014).

Entre las alternativas para la reducción del contenido de oxígeno elemental en el bio-oil, los procesos catalíticos se consideran una vía prometedora. Las dos principales opciones con este fin son el hidrotreamiento y el craqueo catalítico empleando zeolitas. El primero de estos métodos requiere altas presiones de hidrógeno, por lo que resulta poco económico e ineficiente respecto al consumo de

energía (Kim et al., 2014). Por otro lado, el craqueo catalítico involucra condiciones más moderadas, resultando, por consiguiente, un proceso más asequible. En el mismo, el oxígeno elemental se elimina del bio-oil en forma de dióxido de carbono. El craqueo catalítico se puede llevar a cabo en el mismo reactor en el que ocurre la pirólisis como así también en un equipo ubicado aguas abajo del mismo (Güngör et al., 2012). En relación a los catalizadores, si bien los más estudiados se fabrican a partir de zeolitas sintéticas, las zeolitas naturales también pueden utilizarse para el craqueo. En particular, existen algunos antecedentes del uso de la clinoptilolita, la zeolita natural más abundante en el mundo y de la que también existen yacimientos en nuestro país, como catalizador de craqueo para el mejoramiento del bio-oil (Pütün et al., 2006). Por otra parte, el grado de desoxigenación del bio-oil aumentaría con la cantidad de sitios ácidos del catalizador y también estaría influenciado por la identidad del sitio ácido, es decir si se trata de un sitio ácido de Brønsted o de Lewis (Aho et al., 2013).

En este contexto, el objetivo del presente trabajo es examinar la pirólisis catalítica de biomasa con catalizadores desarrollados a partir de clinoptilolita. Se utilizan cáscaras de maní (*Arachis hypogaea*), un residuo agro-industrial lignocelulósico de importante generación en nuestro país, como biomasa para el estudio del proceso. Se obtienen y caracterizan dos catalizadores en base a la zeolita: uno calcinado (catalizador sódico), y otro sometido a un intercambio iónico, previo al tratamiento térmico, con el fin de generar un catalizador protonado. Se investiga la influencia de la adición de los catalizadores a la biomasa sobre la cinética de la pirólisis, los rendimientos de los tres tipos de productos y las características fisicoquímicas de los bio-oils, a partir de la comparación de los resultados con los obtenidos para el mismo proceso sin el empleo de catalizadores.

2. MATERIALES Y METODOS

Para la obtención de los catalizadores se empleó clinoptilolita provista por la empresa Minera CMA. Se molió y tamizó, reservándose distintas fracciones de diámetro de partícula para los diferentes análisis y para las experiencias de pirólisis catalítica.

El catalizador sódico (CS) se obtuvo calcinando la zeolita (ZE) a 500°C durante 24 horas. Para el catalizador protonado (CP) se sometió ZE a un intercambio iónico con NH_4Cl . Éste se llevó a cabo utilizando 20 ml de una solución 0.5 M de NH_4Cl por gramo de clinoptilolita. El intercambio iónico se llevó a cabo en un recipiente sin agitación y a temperatura ambiente durante 8 horas. Posteriormente, se filtró el material y se lavó con agua destilada hasta ausencia de ión cloruro en las aguas de lavado. Finalmente, se calcinó la zeolita a 500°C durante 24 horas a fin de descomponer el ión amonio y obtener la muestra protonada.

La clinoptilolita y ambos catalizadores se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un equipo Zeiss Supra 40 acoplado a un espectrómetro EDS (espectrometría de dispersión de energía de rayos X) Oxford-Instrument con sistema de captura de imágenes Inca X-Sight. Asimismo, se midió la acidez de las muestras colocando 1 g de muestra en 20 ml de agua destilada y llevando a ebullición durante una hora. Luego se midió el pH con un electrodo de vidrio. La determinación de las fases

presentes en los distintos materiales se llevó a cabo mediante difracción de rayos X con un equipo Siemens D5000. El rango examinado fue de 5° a 40° con un paso de lectura de 0.05° (tiempo de conteo: 2 s/paso). Finalmente, se llevó a cabo la caracterización textural de la zeolita y los catalizadores a partir de la determinación de las isoterms de adsorción de N_2 (-196 °C), empleando un sortómetro automático Micromeritics ASAP 2020 HV. Se aplicó el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (S_{BET}). El volumen total de poros (V_t) se calculó a partir del volumen de N_2 adsorbido a la máxima presión relativa ($p/p_0 = 0.99$). El radio medio de poro (R_m) se calculó a partir de: $R_m = 2 V_t / S_{\text{BET}}$. Se obtuvo la distribución de tamaño de poro empleando el software DFT a partir de la isoterma de adsorción de N_2 .

Se realizó la caracterización química de las cáscaras de maní mediante análisis próximo, siguiendo normas ASTM convencionales, a fin de determinar el contenido de volátiles, cenizas y carbono fijo, y análisis elemental empleando un analizador elemental automático Carlo Erba Fisons EA1108 CHNS-O, para la determinación de la composición elemental (%C, %H, %N, %O).

Las mediciones de la cinética de pirólisis de las cáscaras de maní individualmente y mezcladas con los catalizadores (relación mástica biomasa/catalizador: 2:1) se realizaron mediante análisis termogravimétrico no-isotérmico, desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Se empleó un analizador térmico simultáneo TG-DSC/DTA TA Instruments SDT Q600. Las experiencias se llevaron a cabo utilizando masas de muestra de 10 mg, diámetro de partícula = 44 - 74 μm , caudal de nitrógeno de 100 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Para la obtención de los productos de pirólisis y la determinación de su rendimiento, se realizaron ensayos de pirólisis de las cáscaras de maní individualmente y mezcladas con los catalizadores, en condiciones de operación pre-establecidas ($T = 500$ °C, caudal de nitrógeno = 300 ml/min, diámetro de partícula = 250 - 500 μm). Para la preparación de la mezclas, se agregó 1 g de catalizador por cada 2 g de biomasa. El equipo empleado consistió en un reactor de lecho fijo calefaccionado por un horno eléctrico con control y programación de temperatura, sistemas de alimentación y control de flujo gaseoso. A la salida del reactor, se utilizó un tren de condensación usando alcohol isopropílico a -10°C como solvente. Los rendimientos de los bio-oils y de los productos sólidos se evaluaron como las relaciones entre las masas totales determinadas experimentalmente y las masas iniciales de muestra libre de catalizador y de humedad, mientras que los correspondientes a los productos gaseosos se estimaron por diferencia.

Se determinó la composición elemental de los bio-oils con el mismo equipo empleado en la caracterización de las cáscaras. Se midió su contenido de agua mediante titulación Karl Fischer. Además, se evaluaron los contenidos de fenoles totales en los bio-oils utilizando el ensayo de Folin-Ciocalteu. (Staš et al., 2014).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las imágenes SEM obtenidas para la zeolita sin tratar y los dos catalizadores derivados de la misma se presentan en la Figura 1 (a-c). No se evidenciaron cambios morfológicos

apreciables como consecuencia de los tratamientos térmicos y/o de intercambio iónico.

Las concentraciones superficiales de los principales elementos de la zeolita y los catalizadores, determinados mediante EDS, se muestran en la Tabla 1. Si bien, en general, las clinoptilolitas se caracterizan por un contenido de $K > Na$, el material estudiado presentó la tendencia inversa. Esto podría deberse a que la génesis del material ocurrió en un ambiente volcánico donde estaban presentes soluciones salinas ricas en Na (Botto et al., 2004).

Se puede apreciar que el tratamiento térmico aplicado al catalizador sódico no produjo cambios importantes en la concentración superficial de los elementos presentes respecto a la clinoptilolita original. En cambio, el intercambio iónico con NH_4^+ condujo a una disminución marcada de los contenidos de Na, K y Ca del catalizador ácido. El catión más reemplazado (Na^+) tiene una afinidad con la zeolita menor que la del ión NH_4^+ . Por otra parte, el Mg^{++} , que prácticamente no fue afectado por el intercambio iónico, tiene una afinidad con la zeolita mayor que la del NH_4^+ (Ünaldi et al., 2013).

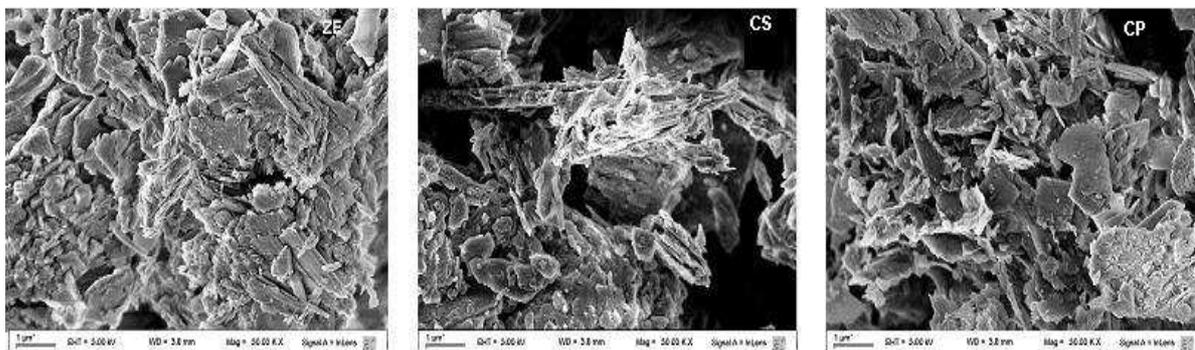


Fig. 1: Micrografías SEM correspondientes a la zeolita sin tratar (a), al catalizador sódico (b) y al catalizador protonado (c). Magnificaciones: 30000x.

Tabla 1: Concentración superficial de los principales elementos presentes en la zeolita sin tratar (ZE), el catalizador sódico (CS) y el catalizador protonado (CP).

Muestra / Conc. sup. (%m/m)	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
ZE	56.1	2.6	0.4	6.7	31.1	1.0	1.9	0.3
CS	55.6	2.7	0.6	6.9	30.8	0.9	1.9	0.4
CP	55.6	0.5	0.5	7.4	34.6	0.5	0.5	0.4

Asimismo, el incremento aparente de las concentraciones superficiales de Al y Si se debe a que parte de los cationes metálicos alcalinos y alcalinotérreos fueron reemplazados por H^+ , que no es detectado por EDS, y a que las concentraciones superficiales están normalizadas en función de los elementos detectados por la sonda acoplada al microscopio electrónico.

La efectividad del proceso de intercambio iónico al que fue sometido el catalizador ácido puede inferirse a partir de las mediciones de pH. Mientras que para la zeolita prístina y el catalizador sódico los valores de pH fueron 6.0 y 8.0, respectivamente, el pH del catalizador protonado resultó de 4.3. Esto indica que el tratamiento de intercambio iónico con NH_4^+ seguido del calcinado del material forma sitios ácidos de Brønsted en detrimento de sitios ácidos de Lewis. El tratamiento no puede modificar el número total de sitios ácidos, dado que éste es función de la concentración de Al en la zeolita (Stöcker, 2005).

Los difractogramas para la clinoptilolita y los dos catalizadores se muestran en la Figura 2. Se puede apreciar que no hay cambios importantes en las fases presentes en cada uno de los materiales estudiados luego de los tratamientos térmicos y/o de intercambio iónico. En los difractogramas se pueden observar picos característicos de la

clinoptilolita (9.8° ; 22.3° , 25.8° y 27.6°). Otros picos se atribuirían a impurezas normalmente presentes en las zeolitas naturales, tales como el cuarzo (21.0° y 26.7°) y otros aluminosilicatos (Tao et al., 2010).

Por otra parte, en la Tabla 2 se listan los parámetros texturales para la zeolita y los dos catalizadores evaluados a partir de las isotermas de adsorción de N_2 . Se evidencia que ambos tratamientos aplicados para obtener los catalizadores incrementaron el área BET. Respecto a la distribución del tamaño de poros, los tres materiales son principalmente mesoporosos, es decir tienen poros entre 2 y 50 nm (Figura 3). El tamaño de éstos permitiría que los volátiles generados en la pirólisis de la biomasa lleguen a los sitios activos y se produzca el craqueo catalítico de los mismos (Stöcker, 2005). Además, el tratamiento térmico realizado para la obtención del catalizador sódico también condujo a la formación de microporos (poros menores a 2 nm), como se aprecia en la Figura 3. En el caso del catalizador protonado, la cantidad de microporos producida fue aún mayor.

Los resultados de los análisis próximo y elemental para las cáscaras de maní se presentan en la Tabla 3. Los valores de estos análisis son similares a otros informados en la bibliografía para la biomasa utilizada (Arrondee y Kuprianov, 2012).

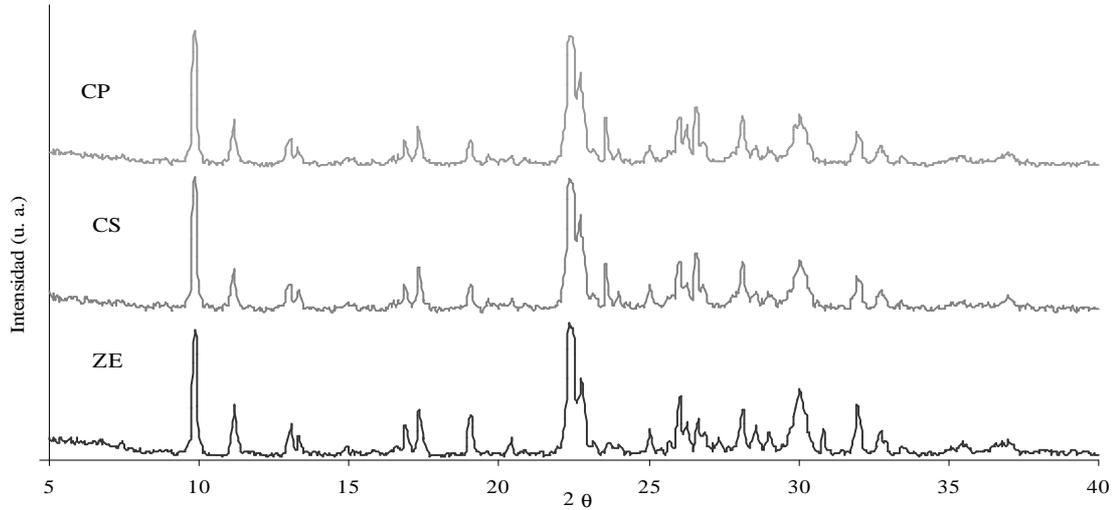


Fig. 2: Difractogramas de la clinoptilolita sin tratar (ZE), el catalizador básico (CS) y el catalizador ácido (CP)

Tabla 2: Características texturales de la clinoptilolita (ZE), el catalizador sódico (CS) y el catalizador protonado (CP).

Muestra	ZE	CS	CP
S_{BET} (m ² /g)	6.3	10.3	19.7
V_T (cm ³ /g)	2×10^{-2}	3×10^{-2}	3×10^{-2}
R_m (nm)	6.4	5.8	2.6

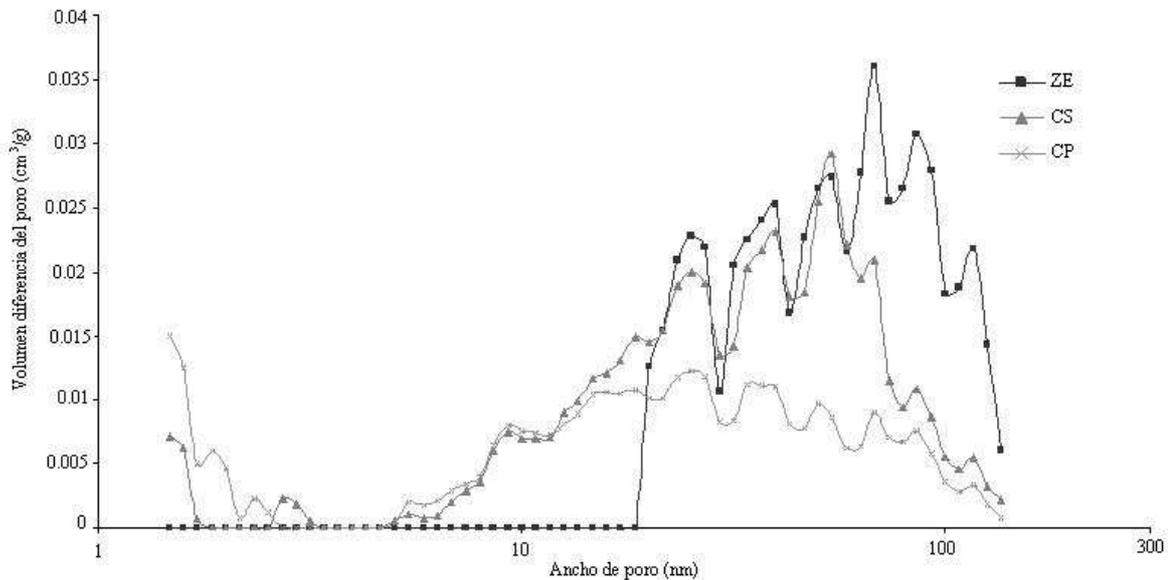


Fig. 3: Distribución de tamaño de poros para la zeolita (ZE), el catalizador sódico (CS) y el catalizador protonado (CP).

La Figura 4 muestra las curvas termogravimétricas determinadas para la pirólisis de las cáscaras de maní individuales y mezcladas en proporción másica 2:1 con cada uno de los catalizadores. En esta figura se representa la fracción másica instantánea (libre de cenizas y de catalizador), $w=m/m_0$, siendo m la masa instantánea y m_0 la

masa inicial, en función de la temperatura. En los tres casos se pueden observar dos etapas bien definidas. A temperaturas entre 200°C y 380°C ocurriría principalmente la descomposición de la holocelulosa (celulosa + hemicelulosa). A partir de 380°C, la disminución en w se debería principalmente a la descomposición de la lignina.

Tabla 3: Caracterización química de las cáscaras de maní.

Muestra	Cáscaras de maní
Análisis próximo^(a)	
Volátiles (%)	73.6
Cenizas (%)	5.9
Carbono fijo (%) ^(b)	20.5
Análisis elemental^(c)	
%C	49.6
%H	6.5
%N	1.8
%O ^(b)	42.1

(a) Base seca; (b) Estimado por diferencia; (c) Base seca y libre de cenizas.

Asimismo, se evidencia que el agregado de los catalizadores a la biomasa no modificó en forma pronunciada la degradación térmica de ésta. Esto sugiere que el catalizador afectaría las reacciones secundarias que ocurrirían luego de la volatilización primaria, conduciendo al reformado de los vapores y a la posterior generación del bio-oil. Las pequeñas diferencias en las fracciones másicas instantáneas para las mezclas de cáscaras con los catalizadores se podrían deber a la formación de coque en la superficie de éstos. (Aho et al., 2013).

En la Figura 5, se ilustran comparativamente los rendimientos obtenidos para los tres tipos de productos de pirólisis al emplear únicamente las cáscaras de maní, y por agregado de cada uno de los catalizadores a las mismas. Como puede apreciarse, no ocurrieron grandes variaciones en los rendimientos de los sólidos. Las pequeñas diferencias observables entre los determinados para la pirólisis catalítica y sin catalizador no se atribuirían a la formación del bio-char sino a la deposición de coque en la superficie de los catalizadores.

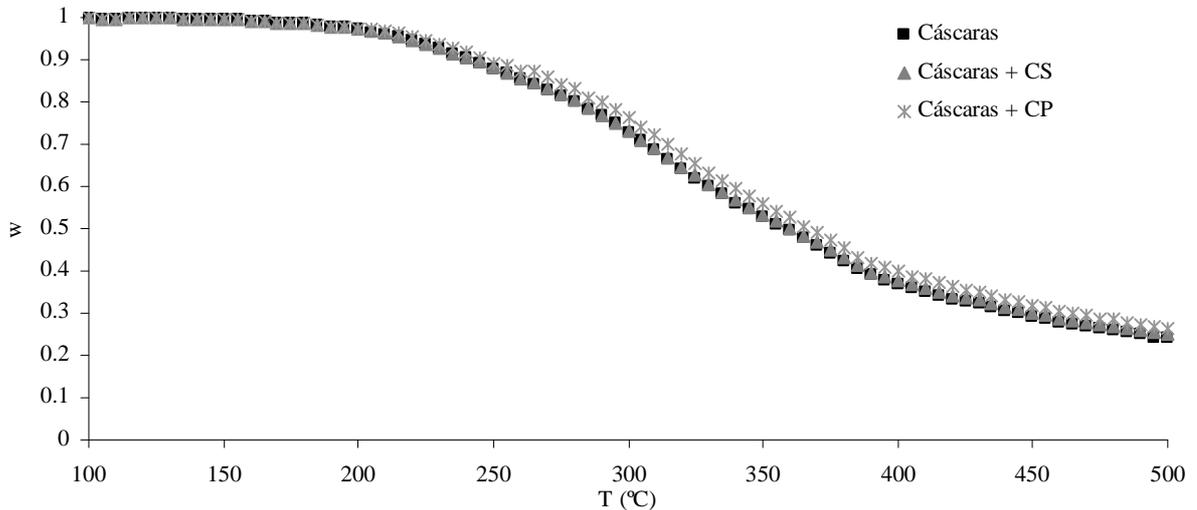


Fig. 4: Curvas termogravimétricas para la pirólisis de cáscaras de maní, individuales y mezcladas con cada uno de los catalizadores (relación másica biomasa/catalizador: 2:1).

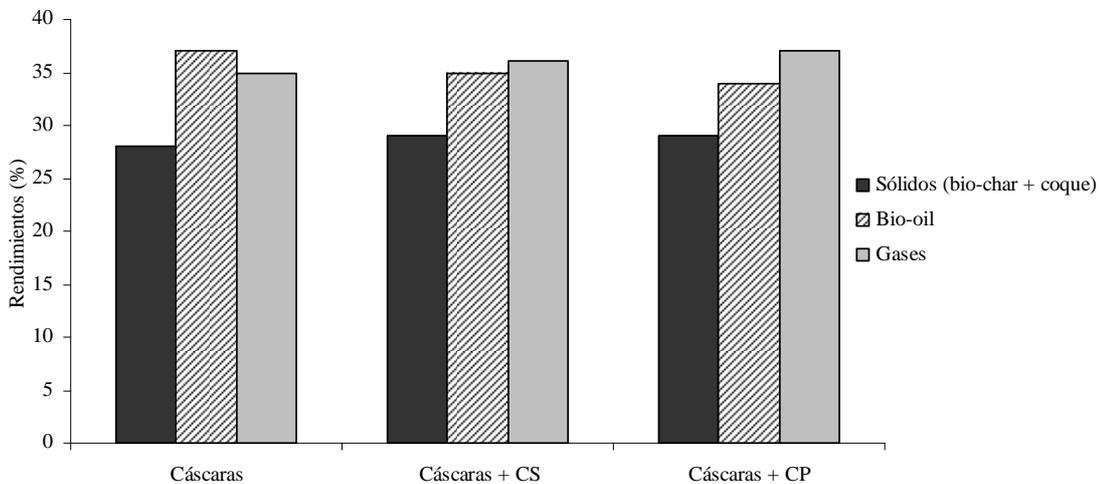


Fig. 5: Rendimientos de los tres tipos de productos para la pirólisis de las cáscaras de maní, con y sin los catalizadores (relación másica biomasa/catalizador: 2:1).

En cambio, para la pirólisis catalítica de las mezclas con los dos catalizadores, tuvo lugar un incremento de la generación de gases en detrimento de la formación de bio-oil. Esto se explicaría teniendo en cuenta que la remoción de oxígeno mediante el craqueo catalítico genera también CO y CO₂ que se adicionarían al que ya se produce por la volatilización de la biomasa (Corma et al., 2007).

La composición elemental de los bio-oils, así como su contenido de agua y fenoles, se presentan en la Tabla 4. El poder calorífico superior, también incluido en la Tabla 4, se determinó mediante una correlación de la literatura (Channiwala y Parikh, 2002).

Tabla 4: Características químicas de los distintos bio-oils.

Bio-oil	Cáscaras	Cáscaras + CS	Cáscaras + CP
Agua (%)	51.3	57.0	54.8
Fenoles (g / dm ³) ^(a)	11.9	13.6	17.0
<u>Análisis elemental</u> ^(b)			
%C	49.3	56.4	59.1
%H	8.1	7.5	7.0
%N	2.9	1.7	1.1
%O ^(c)	39.7	34.4	32.8
HHV (MJ/kg)	22.5	24.9	25.5

(a): Fase acuosa; (b): Fase orgánica; (c): Determinado por diferencia.

Se evidencia que los ensayos de pirólisis de la biomasa mezclada con los catalizadores resultaron en un bio-oil cuyo contenido elemental de oxígeno disminuyó como consecuencia del craqueo, respecto a la pirólisis de la biomasa sin catalizar. En el caso de la pirólisis de las cáscaras con el catalizador ácido se obtuvo un bio-oil con un poder calorífico superior en un 10% al generado a partir de las cáscaras individuales. Como se aprecia en la Tabla 4, ambos procesos catalíticos condujeron a un bio-oil con mayor contenido de agua que la pirólisis de la biomasa sin catalizador. Este incremento resultaría de un efecto colateral del craqueo catalítico.

Respecto a la producción de fenoles, el craqueo catalítico de los vapores generados en la pirólisis resultó en una mayor generación de estos compuestos. En concordancia con los presentes resultados, otros autores también informan una tendencia similar al someter la biomasa a pirólisis catalítica (Rajić et al., 2013).

4. CONCLUSIONES

Se estudió comparativamente el efecto de emplear dos catalizadores, obtenidos a partir de clinoptilolita, sobre la pirólisis de cáscaras de maní. Tanto el tratamiento térmico de la zeolita como el intercambio iónico con NH₄Cl seguidos de calcinación resultaron en catalizadores cuya área BET fue mayor que la del mineral original. Los tratamientos aplicados no modificaron sensiblemente las fases cristalinas presentes en el material.

Los ensayos en un reactor de lecho fijo mostraron que la pirólisis en presencia de los catalizadores conduce a un bio-oil con menor contenido de oxígeno elemental y, por ende, con un mayor poder calorífico. Por otra parte, las mediciones cinéticas evidenciaron que la incorporación de los catalizadores prácticamente no influía sobre la velocidad de degradación térmica de la biomasa. Por consiguiente, y

teniendo en cuenta que la adición de los catalizadores modificó los rendimientos y las características de los productos finales de la pirólisis, esto indicaría que el catalizador afectaría principalmente las reacciones secundarias en las que intervienen los volátiles generados en la pirólisis.

NOMENCLATURA

m: masa instantánea (g)
 m₀: masa inicial (g)
 R_m: radio medio de poros (nm)
 S_{BET}: área específica BET (m²/g)
 V_T: volumen total de poros (cm³/g)
 w: fracción másica instantánea

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET, la Universidad de Buenos Aires y el FONCYT-ANPCYT-MINCYT.

REFERENCIAS

- Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A. (2014). A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, **87**, 71-85.
- Aho, A., Salmi, T., Murzi, D.Y. (2013). Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass en The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals. pp. 137-159, Elsevier, Amsterdam.
- Arromdee, P., Kuprianov, V. (2012). Combustion of peanut shells in a cone-shaped bubbling fluidized-bed combustor using alumina as the bed material. *Applied Energy*, **97**, 470-482.

- Botto, I.L., Canafoglia, M.E., Lick, I.D., Cabello, C.I., Schalamuk, I.B., Minelli, G., Ferraris, G. (2004) Environmental application of natural microporous aluminosilicates: NO_x reduction by propane over modified clinoptilolite zeolite. *The Journal of the Argentine Chemical Society*, **92**, 139-153.
- Channiwala, S.A., Parikh, P.P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, **81**, 1051-1063.
- Corma, A., Huber, G.W., Sauvanaud, L., O'Connor, P. (2007). Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. *Journal of Catalysis*, **247**, 307-327.
- Fan, J., Kalnes, T.N., Alward, M., Klinger, J., Sadehvandi, A., Shonnard, D.R. (2011). Life cycle assessment of electricity generation using fast pyrolysis bio-oil. *Renewable Energy*, **36**, 632-641.
- Güngör, A., Öneç, S., Uçar, S., Yanik, J. (2012). Comparison between the "one-step" and "two-step" catalytic pyrolysis of pine bark. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **97**, 39-48.
- Kim, T-S., Oh, S., Kim, J-Y., Choi, I-G., Choi, J-W. (2014). Study on the hydrodeoxygenative upgrading of crude bio-oil produced from woody biomass by fast pyrolysis. *Energy*, **68**, 437-444.
- Pütün, E., Uzun, B.B., Pütün, A.E. (2006). Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effects of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate. *Bioresource Technology*, **97**, 701-710.
- Rajić, N., Logar, N.Z., Rečnik, A., El-Roz, M., Thibault-Starzyk, F., Sprenger, P., Hannevold, L., Andersen, A., Stöcker, M. (2013). Hardwood lignin pyrolysis in the presence of nano-oxide particles embedded onto natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **176**, 162-167.
- Staš, M., Kubička, D., Chudoba, J., Pospíšil, M. (2014). Overview of analytical methods used for chemical characterization of pyrolysis bio-oil. *Energy and Fuels*, **28**, 385-402.
- Stöcker, M. (2005). Gas phase catalysis by zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **82**, 257-292.
- Tao, Y.F., Qiu, Y., Fang, S.Y., Liu, Z.Y., Wang, Y., Zhu., J.H. (2010) Trapping the lead into ion in multi-components aqueous by natural clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, **180**, 282-288.
- Ünalı, T., Mizrak, I., Kadir, S. (2013). Physicochemical characterisation of natural K-clinoptilolite and heavy-metal forms from Gördes (Manisa, western Turkey). *Journal of Molecular Structure*, 1054-1055, 349-358.
- Zhang, L., Xu, C., Champagne, P. (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, **51**, 969-982.