

---

## Importancia de los metales de transición, tales como Pd y Pt, en la desoxigenación del bio-oil obtenido de la co-pirólisis de biomasa y plásticos.

Rocha, M. Victoria<sup>1\*</sup>; Digulio, Eliana<sup>1</sup>; Renzini, Liliana B. Pierella<sup>2</sup>; M. Soledad<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional - CONICET, Maestro Lopez esq Cruz Roja Argentina, (5016) Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup>Centro de Investigación y Transferencia en Acústica (CInTrA.) – Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional - CONICET, Maestro Lopez esq Cruz Roja Argentina, (5016) Córdoba, Argentina.

\*Email: [vrocha@frc.utn.edu.ar](mailto:vrocha@frc.utn.edu.ar)

**Palabras Claves:** Co-pirólisis; Desoxigenación Cáscara de maní; PEBD; Metales nobles - Zeolitas.

---

### 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 polietileno de baja densidad –PEBD-. Con la finalidad de mejorar la calidad del bio-oil obtenido de la pirólisis térmica se emplearon catalizadores zeolíticos ZSM-11, tanto en su forma protónica como impregnadas con paladio y platino. Los materiales catalíticos empleados fueron caracterizados por XRD, área superficial por el método BET y acidez por FTIR de piridina adsorbida y desorbida a 400°C.

Los ensayos experimentales fueron realizados en un reactor tubular de lecho fijo que operó a presión atmosférica y a una temperatura de 550°C por 20 min. El catalizador modificado mediante la incorporación de Pd exhibió una mayor tendencia a la formación de gases, mientras que se observó una considerable disminución de productos sólidos con el uso de Pd-ZSM-11 debido al alto coeficiente de adherencia al H de este metal. Uno de los beneficios del agregado de plásticos a la pirólisis de biomasa, es la reducción de componentes oxigenados contenidos en el bio-oil. En las reacciones de co-pirólisis catalizadas, la desoxigenación asciende a 27% p/p con el catalizador en su forma protónica; 40% y 35% con el uso de catalizadores impregnados con Pt y Pd, respectivamente; incrementando considerablemente la calidad del bioaceite.

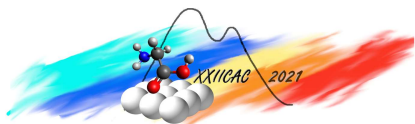
---

### Abstract

In the present work, the results obtained from the thermal and catalytic co-pyrolysis of biomass from peanut shells and low density polyethylene -PEBD- plastic waste are exposed. In order to improve the quality of the bio-oil obtained from the thermal pyrolysis, ZSM-11 zeolitic catalysts were used, both in their protonic form and impregnated with palladium and platinum. The catalytic materials used were characterized by XRD, surface area by the BET method and acidity by FTIR of adsorbed and desorbed pyridine at 400 °C.

The experimental tests were carried out in a fixed-bed tubular reactor that operated at atmospheric pressure and at a temperature of 550 °C for 20 min. The catalyst modified by incorporating Pd exhibited a greater tendency to gas formation, while a considerable decrease in solid products was observed with the use of Pd-ZSM-11 due to the high coefficient of adhesion to H of this metal. One of the benefits of adding plastics to biomass pyrolysis is the reduction of oxygenated components contained in the bio-oil. In catalyzed co-pyrolysis reactions, deoxygenation amounts to 27% w / w with the catalyst in its proton form; 40% and 35% with the use of catalysts impregnated with Pt and Pd, respectively; considerably increasing the quality of the bio-oil.

---



## Introducción

La desoxigenación es un proceso para remover los átomos de oxígeno de los compuestos químicos. Este proceso es un pre tratamiento fundamental para convertir el bio-oil obtenido de la descomposición térmica de la biomasa en combustibles líquidos. Como se sabe los aceites pirolíticos contienen un alto porcentaje de oxígeno [1]. Además, sus propiedades desfavorables como bajo poder calorífico, alto contenido de humedad, inestabilidad química, alta corrosividad, inmiscibilidad con combustibles de petróleo y alta predisposición a la formación carbonosa hicieron que el bio-oil fuera desfavorable para ser utilizado como combustible [2]. Por lo tanto, la mejora del producto líquido mediante el proceso de desoxigenación sirve como una opción viable y necesaria para producir un combustible líquido con bajo contenido de oxígeno y un poder calorífico comparable al del petróleo crudo.

Una alternativa para la mejora de la calidad del bio-oil consiste en el agregado de co-reactivos que proporcionen hidrógeno con el objetivo de disminuir los compuestos oxigenados. Entre las mejores alternativas 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.

El uso de catalizadores metálicos en el proceso de desoxigenación siempre ha sido muy buscado debido a sus propiedades deseadas tales como alta actividad catalítica, alta frecuencia de recambio y alta estabilidad química. Estas propiedades catalíticas conducirían a un mayor rendimiento de los productos desoxigenados deseados en un tiempo de reacción más corto en comparación con un proceso desoxigenado no catalizado. En el proceso de desoxigenación, el catalizador metálico tiene funciones catalíticas esenciales [3]. Por un lado, disminuir la energía de activación general mediante la formación de intermedios que se desoxigenan más fácilmente. Además, actúa como la fase activa sobre la que se adsorberá el reactivo para la extracción de oxígeno o la inserción de hidrógeno. Y por último, forma un enlace metal-reactivo temporal para debilitar los enlaces C=O o C-O necesarios para el proceso de desoxigenación. Entre los metales más utilizados se destacan el platino y el paladio, ambos metales de transición que a menudo se clasifican como metales nobles debido a su alta resistencia a la corrosión y la oxidación. Numerosos estudios han observado excelentes actividades de hidrogenación sobre catalizadores impregnados con ambos metales. Zanuttini et al. [4] observaron el efecto positivo en el incremento de carga de Pt sobre el catalizador en consecuencias con el aumento de la desoxigenación del *m*-cresol transformándose tolueno. Bernas et al. [5] estudiaron la desoxigenación del ácido dodecanoico y observaron cómo los catalizadores basados en Pd a menudo favorecen las vías de descarboxilación y descarbonilación. En el proceso de desoxigenación estudiado en el presente trabajo, se han utilizado catalizadores ZSM-11, tanto en su forma protónica como impregnadas con Pd y Pt; con el objetivo de definir el rol que cumplen los metales en el proceso de eliminación de oxígeno.

## Experimental

### *Preparación de los catalizadores*

Los catalizadores empleados en este estudio fueron zeolita ZSM-11 en su forma protónica (H-ZSM-11) e impregnadas con 1% p/p de metales nobles de platino (Pt-ZSM-11) y paladio (Pd-ZSM-11). La matriz ZSM-11 (Si/Al=17) se obtuvo por síntesis hidrotérmica utilizando Sílice (Sigma Aldrich) como fuente de silicio, Aluminato de Sodio (Strem Chemicals) como fuente de aluminio e Hidróxido de Tetrabutilamonio (TBAOH) (Fluka) como agente plantilla. El producto final se filtró, lavó con agua destilada y secó a 100 °C. Luego se desorbió en flujo de N<sub>2</sub> (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 (NH<sub>4</sub>-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 N<sub>2</sub> y calcinó a 500 °C por 8 h para obtener la forma protónica H-ZSM-11. Los catalizadores metálicos se obtuvieron a partir de la forma NH<sub>4</sub>-Zeolita impregnada por vía húmeda con Acetato de Paladio (II) Pd (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (Sigma Aldrich) y Cloruro de Platino (IV) PtCl<sub>4</sub>

(Sigma Aldrich) para obtener un porcentaje de incorporación del 1% p/p. Finalmente se realizaron los tratamientos térmicos de desorción y calcinación a 500°C por 5 h.

#### *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  $2\theta = 5\text{-}60^\circ$ , 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  $\text{N}_2$  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  $150^\circ\text{C}$  y  $10^{-4}$  Torr, empleando una celda termostatazada con una ventana de  $\text{CaF}_2$  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  $1545\text{ cm}^{-1}$  y  $1450\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ . Se realizó un análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los catalizadores para determinar la concentración y el tipo de especies metálicas presentes en su superficie. Los espectros XPS se han obtenido con un kit alfa Thermo Fischer Scientific Model K, equipado con una fuente de ánodo de Al ( $\text{K}\alpha$ ) que funciona a 1200 eV.

#### *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  $550^\circ\text{C}$  durante 20 min. Las relaciones alimentación/catalizador utilizadas fueron 4/1.

El producto líquido (bio-oil) se obtuvo por condensación de los vapores pirolíticos en su paso a través de una unidad de condensación a  $-15^\circ\text{C}$ . Los productos sólidos (residuos carbonosos) incluyen restos de biomasa y el coque depositado sobre el catalizador. Los vapores no condensables se captaron en una unidad colectora de gases.

Al finalizar cada reacción, el lecho catalítico se calcinó a  $500^\circ\text{C}$  para determinar la cantidad de residuos y eliminar el coque depositado en el catalizador y proceder a su reactivación para uso posterior.

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.

## Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los patrones de Difracción de rayos X de la zeolita H-ZSM-11 y la misma luego de la incorporación de metales nobles Pt y Pd incorporados mediante impregnación húmeda. Se puede observar que todos los difractogramas son los correspondientes a estructuras zeolíticas de tipo MEL altamente cristalina, con señales bien definidas de alto orden estructural ( $2\theta = 7\text{-}8^\circ$  y  $2\theta = 21$  y  $22^\circ$ ). No se observaron cambios en los patrones luego de la incorporación de los metales.

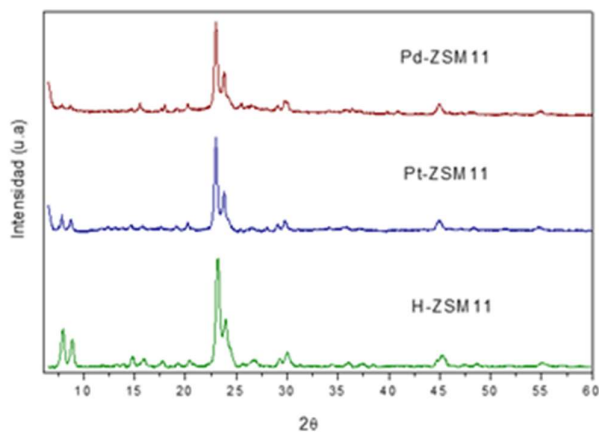


Figura 1. Patrones de DRX de los catalizadores

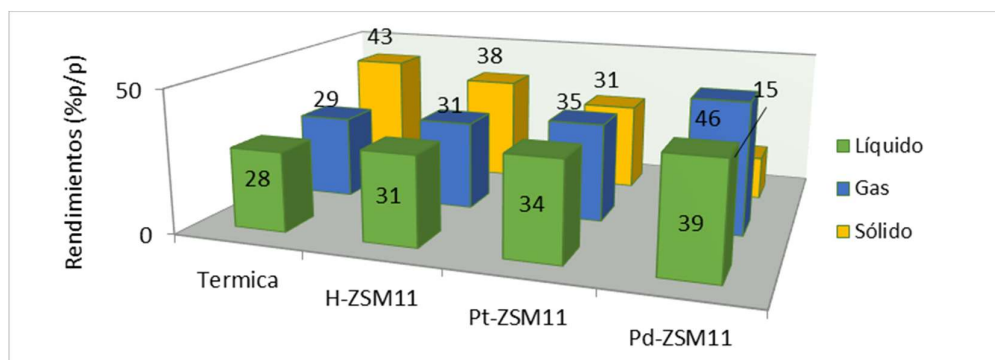
En la Tabla 1 se pueden observar los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados sobre los materiales catalíticos utilizados en el presente trabajo. Por el método BET se pudo determinar que el área superficial de las muestras zeolíticas, observándose que el valor fue muy similar a la matriz de partida en los catalizadores monometálicos de Pt y Pd sobre ZSM-11. La cuantificación de los sitios ácidos fue realizada por FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y desorbida a 400°C, diferenciando entre sitios de Brønsted y Lewis. Estos resultados fueron obtenidos a partir de los espectros a temperatura ambiente y desorbidos a 400 °C. La incorporación de los cationes metálicos de Pt o Pd en la matriz zeolítica ZSM-11 generó un incremento de los sitios ácidos totales, con aumento tanto de los sitios de Lewis como Brønsted

**Tabla 1:** Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

Catalizador	Área Superficial	Sitios Lewis	Sitios Brønsted	Sitios Totales	Brønsted/Lewis
	(m <sup>2</sup> /g) BET	(μmol/g) FTIR	(μmol/g) FTIR	(μmol/g) FTIR	FTIR
H-ZSM-11	392	8.10	74.55	82.65	9.26
Pt-ZSM-11	383	16.77	81.09	97.86	4.76
Pd-ZSM-11	370	30.31	119.85	150.16	3.95

Por otro lado cabe mencionar que por XPS, se observó la presencia de la especie metálica de Pt (Pt<sup>0</sup>) en el catalizador Pt-ZSM-11, también corroborado mediante TPR, sin consumo aparente de hidrógeno en el rango de temperatura estudiado. De igual modo, al evaluar el estado de oxidación de las especies de Pd en Pd-ZSM-11, las especies de Pd<sup>0</sup> y Pd<sup>+2</sup> estuvieron presentes. Estos son los típicos estados de oxidación en los que se encuentra el Pd, que además fue corroborado por TPR. Cabe aclarar que estos materiales no fueron sometidos a un tratamiento de reducción luego de la incorporación de los metales.

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 un aumento en la producción de líquidos y gases con el uso de catalizadores, en detrimento de los residuos sólidos. La relación líquidos/gases para H-ZSM-11, Pt-ZSM-11 y Pd-ZSM-11 fueron 1,0; 0,9 y 0,8; respectivamente. Esto muestra que el catalizador incorporado con Pd tiene mayor tendencia a la formación de gases hecho que puede ser atribuido a la mayor cantidad de sitios ácidos del tipo Brønsted [6]. La considerable disminución que se observa en los productos sólidos con el uso de Pd-ZSM-11 puede suceder debido a que este metal tiene un coeficiente de adherencia al H [7], proveniente del craqueo de los plásticos, sobre la superficie del catalizador y una interacción electrónica sinérgica [8]. Esto beneficia a que se produzca una mayor disponibilidad de átomos de hidrógeno en el medio de reacción capaces de interactuar con los átomos de carbono responsables de la generación de coque.



**Figura 1.** Rendimientos hacia productos líquidos, gaseosos y sólidos.

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 de biomasa sola puramente térmica, la adición de PEBD produjo una disminución del 25% de componentes orgánicos oxigenados

y su correspondiente aumento a productos del tipo hidrocarburos [9]. Si a su vez se realiza una reacción de co-pirólisis catalizada, la desoxigenación asciende a 27% con el catalizador H-ZSM-11; 40% y 35% con el uso de catalizadores impregnados con platino y paladio, respectivamente; incrementando de esta manera la estabilidad 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 [10-12].

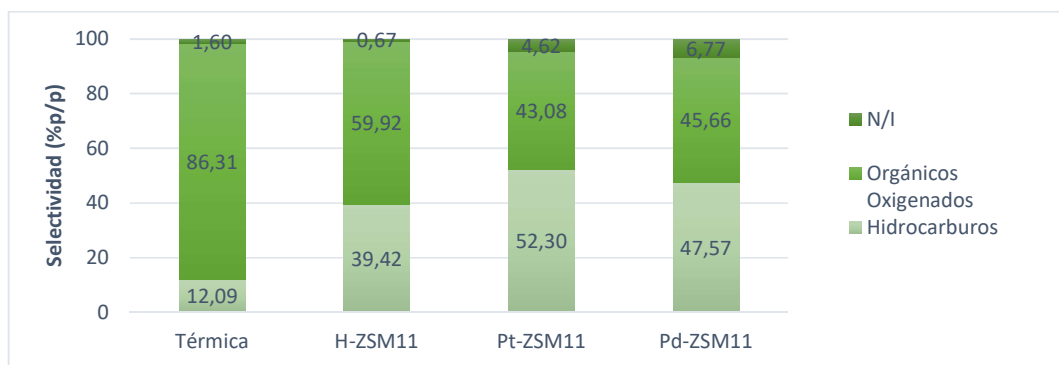
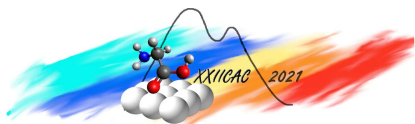


Figura 2. Selectividad de los productos líquidos.

En la Tabla 2 se presentan los rendimientos de los componentes constituyentes de la fracción líquida agrupados de acuerdo a su grupo funcional principal (compuestos orgánicos oxigenados, hidrocarburos). Tal como se puede observar, la desoxigenación se centra principalmente en los ácidos carboxílicos, alcoholes, fenoles y ésteres para todos los catalizadores. En el proceso de desoxigenación, el uso de catalizadores a base de Pt da como resultado una saturación de anillos aromáticos o enlaces C=C antes de la eliminación del grupo funcional que contiene oxígeno debido a su alta actividad de hidrogenación [4]. Sin embargo, la interacción que existe entre este elemento metálico y un material ácido como es la zeolita apunta hacia la escisión del enlace C=O, debido a la activación del compuesto oxigenado en los centros ácidos electrofílicos de los soportes ácidos [13]. Siendo la hidrodeshidrogenación, la deshidratación y la hidrogenación, las principales vías de reacción catalizadas por zeolitas basadas en Pt durante el proceso de desoxigenación. A diferencia de los catalizadores a base de Pd, éstos no favorecen fácilmente la eliminación directa de oxígeno, debido a la naturaleza de hidrogenación del paladio. Tal como se puede observar, el Pd-ZSM-11 tiene menores rendimientos hacia compuestos aromáticos vs Pt-ZSM-11, efecto que se da por la saturación de los anillos aromáticos o furánicos que a menudo ocurre antes de la escisión del enlace C-O, ya que la superficie del Pd muestra una interacción de adsorbato superficial más fuerte con el anillo aromático que con los enlaces C-O o C=O [14]. De esta manera, los catalizadores basados en Pd a menudo hidrogenan el grupo carbonilo en alcohol para una mayor hidrogenólisis durante la desoxigenación de los compuestos carbonílicos. Este mecanismo se conoce como mecanismo de hidrogenación-hidrogenolítico [15]. En cuanto a la desoxigenación de los ésteres, los catalizadores basados en Pd a menudo favorecen las vías de descarboxilación y descarbonilación [16-17].

Tabla 2: Rendimiento (%p/p) de los componentes líquidos.

Componente	Térmica	H-ZSM-11	Pt-ZSM-11	Pd-ZSM-11
Alifáticos	2,54	3,49	7,93	9,74
Aromáticos	0,84	9,29	10,08	8,79
Ácidos	14,50	11,08	9,11	8,83
Alcoholes	6,52	4,23	1,52	3,66
Aldehídos	0,39	0,40	1,03	1,40
Furanos	0,14	0,32	1,29	0,69



---

Cetonas	0,88	1,84	1,37	3,01
Fenoles	0,61	0,09	0,37	0,03
Ésteres	1,13	0,47	0,14	0,16
*N/I	0,45	0,12	1,59	2,64

---

\*N/I: no identificados

## Conclusiones

La co-pirólisis de residuos plásticos y biomasa (cáscaras de maní) genera productos gaseosos y líquidos de gran interés. La presencia de catalizadores aumenta considerablemente la producción de combustibles gaseosos y líquidos, en detrimento de los sólidos. A su vez, la calidad del bio-oil obtenido es mayor debido a la gran disminución de los compuestos oxigenados; en una reacción de co-pirólisis catalizada, la desoxigenación asciende a 27% con el catalizador protonado; y a un 40% y 35% con el uso de catalizadores impregnados con platino y paladio, respectivamente. La desoxigenación se centra principalmente en la disminución de los ácidos carboxílicos, alcoholes, fenoles y ésteres.

Se pudo observar que la hidredesoxigenación fue la principal vía de reacción catalizada por zeolitas basadas en Pt; mediante esta vía, el oxígeno es eliminado en forma de agua en presencia de hidrógeno. Mientras que, a diferencia de los catalizadores a base de Pd, éstos no favorecen fácilmente la eliminación directa de oxígeno. El catalizador Pd-ZSM-11 primero hidrogena el grupo carbonilo en alcohol para luego proceder mediante una hidrogenólisis en el proceso de desoxigenación.

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer a UTN (PAUTICO0006605TC) y a Mincyt Córdoba (PIOdo 2018). A CONICET y UTN: M. Rocha, E. Diguilio, L. Pierella y M. Renzini.

## Referencias

- [1] F. Abnisa and W. M. A. Wan Daud, *Energy Convers. Manag.* 87(2014) 71–85.
- [2] Z. He and X. Wang, *S. Energy*, (2012) 28–52.
- [3] K. Tanaka, *Catal. Today*, 154 (2010) 105–112.
- [4] M. S. Zanuttini, C. D. Lago, C. A. Querini, and M. A. Peralta, *Catal. Today*, 213 (2013) 9–17.
- [5] H. Bernas, K. Eränen, I. Simakova, A. Leino, K. Kordás, J. Myllyoja, P. Arvela, T. Salmi, D. Murzin, *Fuel*, 89,(2010), 2033–2039.
- [6] M. S. Renzini, U. Sedran, and L. B. Pierella, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 86 (2009) 215–220.
- [7] A. J. R. Hensley, Y. Hong, R. Zhang, H. Zhang, J. Sun, and Y. Wang, *Acs Catalysis* 4 (2010) 3381-3392
- [8] A. Dragu, S. Kinayyigit, E.J. García-Suárez, M. Florea, E. Stepan, S. Velea, L. Tanase, V. Colliere, P. Ranger, V. Parvulescu, *Applied Catal. A, Gen.*, 504 (2015) 1–11.
- [9] V. Rocha, C. Fermanelli, L. Pierella, C. Saux, S. Renzini, XXVI Congreso ibero-americano de catálise. Coímbra-Portugal (2018) Vol. 1: 1865-1870
- [10] S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, and M. G. Gallo, *Fuel*, 80 (2001) 17-26.
- [11] J. Y. Kim and J. W. Choi, *Fuel*, 240 (2019) 92–100.
- [12] X. Lin, Z. Zhang, and Q. Wang, *Energy*, 189 (2019) 116-174.
- [13] Y. Li, X. Huang, Q. Zhang, L. Chen, X. Zhang, T. Wang, L. Ma, *Appl. Energy* 160 (2015) 998.
- [14] A.J.R. Hensley, Y. Wang, J.-S. McEwen, *Surf. Sci.* 630 (2014) 253.
- [15] D. Procházková, P. Zámstný, M. Bejblova, L. Cervený, J. Cejka, *Appl. Catal. A* 332 (2007) 64.
- [16] H. Bernas, K. Eränen, I. Simakova, A.-R. Leino, K. Kordás, J. Myllyoja, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Fuel* 89 (2010) 2039.
- [17] P. Mäki-Arvela, M. Snåre, K. Eränen, J. Myllyoja, D.Y. Murzin, *Fuel* 87 (2008) 3549.