

Craqueo Catalítico de Mezclas de Polietileno Comercial de Alta y Baja Densidad para Obtención de Hidrocarburos Combustibles

Laura C. Lericí^{1,2*}, Adrián H. Chiappori¹, María S. Renzini^{1,2}, Liliana B. Pierella^{1,2}

1: Grupo Zeolitas-CITeQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba, Maestro López esquina Cruz Roja Argentina S/N (5016) Córdoba-Argentina. Tel/fax: 0351-4690585

2: CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) – Argentina.

*e-mail:llerici@scdt.frc.utn.edu.ar

Resumen. *El gran volumen y la resistencia a la degradación de los materiales plásticos generan un problema ambiental grave. En este trabajo, se estudia la degradación termo-catalítica de mezclas de polietileno de alta y baja densidad (PEAD, PEBD) sobre la zeolita H-ZSM-11. El sistema de reacción consistió en un reactor de lecho fijo calefaccionado hasta 500 °C durante 20 min. La relación polímeros/zeolita fue de 2. Los productos líquidos y gaseosos se recogieron en trampas conectadas en serie a la salida del reactor. El sistema operó con flujo de N₂. Se realizaron ensayos con mezclas 70/30 y 50/50 %p/p de PEAD/PEBD. Los resultados se compararon con los del craqueo de los polímeros puros. Los rendimientos hacia productos líquidos oscilaron entre ~21 y 35 %p/p, mientras que los productos gaseosos presentaron valores entre ~63 y 75 %p/p. La distribución de productos presentó una importante selectividad hacia la fracción C5-C6 e hidrocarburos aromáticos.*

Palabras clave: *craqueo catalítico, mezcla PEAD/PEBD, H-ZSM-11*

Catalytic Cracking Of Commercial High And Low-Density Polyethylene Blends For Obtaining Fuel Oil

Abstract. *The large volume and resistance to degradation of plastic materials, generate a serious environmental problem. In this work, we study the thermo-catalytic degradation of low and high-density polyethylene blends (HDPE, LDPE) over H-ZSM-11 zeolite. The reaction system consisted of a fixed bed reactor heated to 500 °C for 20 min. The ratio polymer/zeolite was 2. The liquid and gaseous products were collected in traps connected in series to the reactor outlet. The system operated with N₂ flow. The experiments were performed with mixtures 70/30 and 50/50 wt% of HDPE/LDPE. The results were compared to the pure polymers cracking. Yields ranged from liquids to ~ 21 and 35 wt%, while the gaseous products showed values between 63 and 75 wt%. The products distribution showed a significant selectivity to C5-C6 fraction and aromatic hydrocarbon*

Keywords: *catalytic cracking, HDPE/LDPE blends and H-ZSM-11.*

INTRODUCCIÓN

El consumo de los materiales plásticos se ha incrementado en los últimos 40 años. Debido al amplio rango de aplicaciones que presentan, su versatilidad y bajo costo, la demanda de estos productos ha ido en constante aumento llegando a ser unos de los materiales con mayor crecimiento. No obstante todas las ventajas de su utilización, presentan el gran inconveniente de no ser biodegradables por lo que terminan acumulados en las instalaciones de eliminación de residuos con el consecuente deterioro ambiental. La dificultad que tienen los polímeros de volver al ciclo natural del carbono genera pérdida de recursos muy

valiosos si tenemos en cuenta que estos materiales provienen de fuentes fósiles agotables (Panda et al., 2010). En el caso del polietileno, el plástico de uso doméstico más común, hace falta destilar 18,7 toneladas de petróleo bruto para obtener una tonelada del polímero. Desde esta perspectiva, la importancia de reciclar el plástico cobra así una dimensión inexistente en otros materiales y ayuda considerablemente a justificar su reciclado (Arandes et al., 2014).

El reciclado químico, entendido como la conversión de residuos plásticos en materias primas o combustibles, ha sido reconocido como un método ideal y podría reducir significativamente el costo neto de

su eliminación. eliminación (Huang et al., 2010). Una alternativa prometedora dentro de éste es el craqueo catalítico que permite obtener hidrocarburos líquidos y gaseosos de gran valor agregado.

Acorde a lo estudiado por Serrano y col., los catalizadores mas utilizados para este proceso son las zeolitas y materiales mesoporosos debido a su estructura porosa y propiedades ácidas.

La desventaja más significativa de estos catalizadores es la formación de compuestos carbonosos (coque), lo cual causa una gradual desactivación de estos materiales afectando la actividad y selectividad hacia productos de interés. Los compuestos carbonosos depositados en las estructuras micro y mesoporosas causan una importante disminución de los sitios ácidos activos y un eventual bloqueo de poros. Cuando el coque es atrapado en el sistema de poros se produce una importante reducción del tamaño de los mismos, lo que genera consecuentemente una disminución de la extensión de las reacciones bimoleculares.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la degradación termo-catalítica de mezclas de polietileno de alta y baja densidad (PEAD, PEBD) sobre la zeolita H-ZSM-11, trabajando en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica y 500°C de temperatura.

EXPERIMENTAL

Caracterización del polímero

Los polímeros empleados en este trabajo son polietilenos de alta y baja densidad comerciales cuyas características se resumen en la Tabla I.

Polímero	Índice de fluidez (g./10 min) ^a	Densidad (g./cm ³)
Polietileno de alta densidad	10.5	0.9490
Polietileno de baja densidad	0.70	0.9220

^a 190°C/21.6 kg

Tabla I: Caracterización de los polímeros comerciales

Caracterización del catalizador

El catalizador fue analizado por diferentes técnicas. Los patrones de difracción de rayos X (XRD) a los efectos de confirmar estructura y cristalinidad, fueron obtenidos a temperatura ambiente en un difractómetro Phillips PW-1700, usando radiación mo-

nocromática de CuKα de 1.54 Å longitud de onda, barriendo desde 5 a 60° 2θ, con un ancho de paso de 0.01° y una velocidad de escaneo de 2°/min.

Los análisis infrarrojo (FTIR) se realizaron en un espectrómetro JASCO 5300. A los fines de confirmar estructura se prepararon pastillas al 0.05 % de zeolita en KBr, efectuando el análisis en la región de vibración de la red zeolítica (FTIR de fondo), entre 400-1800 cm⁻¹; también se efectuaron análisis de determinación de acidez por adsorción de piridina al vacío a temperatura ambiente y desorción a 250°C y 10⁻⁴ Torr, empleando una celda termostatzada con una ventana de CaF₂ conectada a una línea de vacío, a los efectos de identificar y cuantificar sitios ácidos del material zeolítico. El número de sitios ácidos de Brønsted y Lewis fue calculado con la máxima intensidad de las bandas de absorción a 1545 cm⁻¹ y 1450-1460 cm⁻¹, respectivamente, y cuantificadas usando la información bibliográfica acerca de los coeficientes de extinción molar (Emeis, 1993), los cuales son independientes del catalizador o de la fuerza de los sitios ácidos.

La determinación del área superficial por el método BET fue llevada a cabo usando un equipo Micromeritics ASAP 2000 con absorción de N₂ a 77 K.

Actividad catalítica

El sistema catalítico (Figura 1) consistió de un reactor tubular de vidrio de lecho fijo, de 10 mm de diámetro, relleno 2/3 partes con partículas de cuarzo de malla 8/12, depositando sobre éstas el catalizador y la mezcla de polímeros. El reactor operó a presión atmosférica, con un flujo de nitrógeno de 25 ml/min, desde temperatura ambiente hasta 500°C. El tiempo de reacción fue de 20 min. La alimentación del reactor consistió en una mezcla de polietileno de alta (PEAD) y baja densidad (PEBD). Se realizaron ensayos con mezclas formadas por 70/30 y 50/50 % p/p de polietileno de alta y baja densidad respectivamente. Los resultados se compararon con los obtenidos del craqueo de los polímeros puros. La relación polímeros/catalizador fue de 2.

Los productos de reacción líquidos y gaseosos se analizaron por cromatografía en fase gaseosa en un equipo Hewlett Packard modelo 5890 Series II Plus utilizando detector FID y una columna capilar de dimetilpolisiloxanos de 30 m de longitud 0,02 mm de diámetro interno y por CG-masa en un equipo Shimadzu QP5050 GC-17A, provisto de una columna capilar HP-5 de 25 m de longitud y 0,02 mm de diámetro interno.

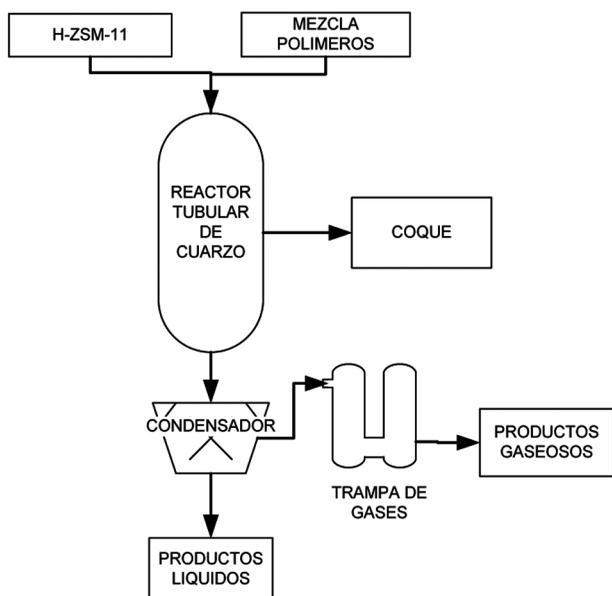


Figura 1: Sistema de reacción

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La zeolita ZSM-11 empleada (Si/Al=17) fue sintetizada por el método de cristalización hidrotérmica usando Hidróxido de Tetrabutilamonio como agente director de estructura, siguiendo métodos conocidos (Anunziata and Pierella, 1993). La expresión H-ZSM-11 se obtuvo por intercambio iónico de la matriz zeolítica en forma sódica con una solución de cloruro de amonio 1M alrededor de 40 h, a 80°C y con agitación mecánica. Finalmente la muestra fue secada a 110°C y calcinada a 500°C en corriente de N₂ y luego bajo atmósfera oxidante por 12 h.

Caracterización del catalizador

Por el método BET se obtuvo un área superficial de 378 m²/g. La cristalinidad del material zeolítico fue evaluada por medio de DRX y FTIR de la zona de huella dactilar, siendo en ambos casos superior al 99 %. Los sitios ácidos totales obtenidos por la técnica de FTIR de piridina adsorbida, fueron de 0.0487 mmol/g mientras que la relación Brønsted/Lewis fue de 2.58.

En el espectro de DRX (Figura 2) se puede observar que la zeolita H-ZSM-11 continúa conservando su estructura y cristalinidad luego de los distintos tratamientos químicos y térmicos realizados. Se observan las señales características de la matriz ZSM-11 (2q = 23 y 24 grados y 2q = 7 y 9 grados) apareciendo inalterables luego de la incorporación del catión.

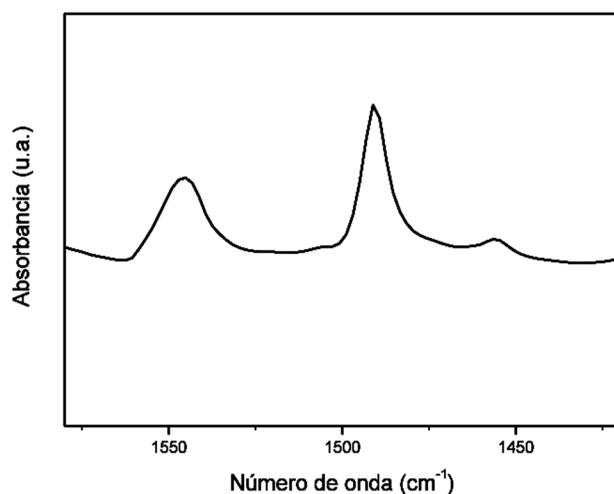


Figura 2: Espectro FTIR de piridina desorbida a 400 °C y 10⁻⁴ Torr sobre H-ZSM-11.

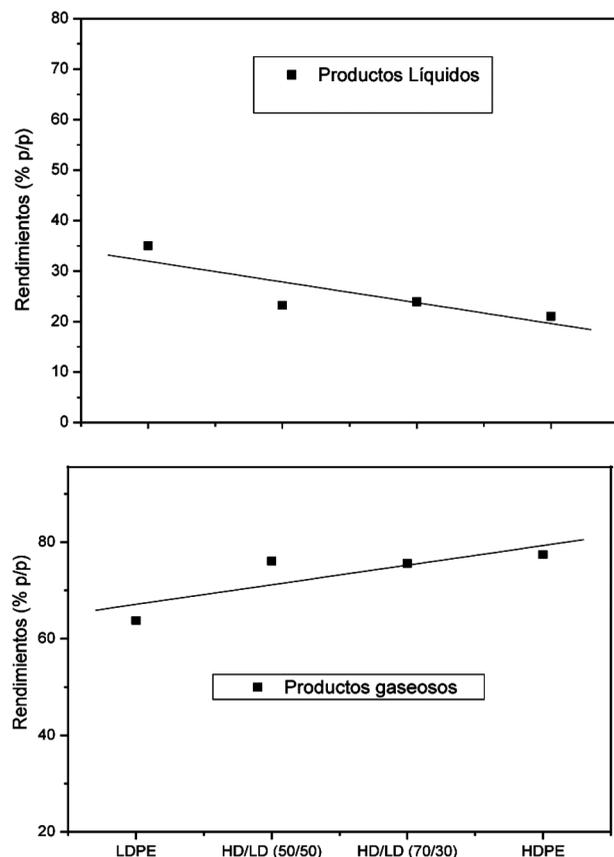


Figura 3: Rendimientos hacia productos líquidos y gaseosos obtenidos del craqueo termocatalítico de los polímeros puros y sus mezclas sobre la zeolita H-ZSM-11.

Actividad catalítica

En la Figura 3 se muestran los rendimientos hacia productos líquidos y gaseosos obtenidos de la degradación termocatalítica de las mezclas de polietileno de alta y baja densidad y de los polímeros puros so-

bre la zeolita H-ZSM-11. Los resultados obtenidos oscilaron entre ~21 y 35 %p/p para la fracción líquida, mientras que los productos gaseosos presentaron valores entre ~63 y 77 %p/p. Los residuos sólidos generados no superaron el 1.50 % p/p en ninguna de las experiencias. En la distribución de productos se pudo observar una importante selectividad hacia la fracción C5-C6 e hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, etiltolueno y trimetilbencenos).

Al momento de presentar este trabajo se está analizando en forma pormenorizada la influencia de la estructura de los polímeros en la distribución de productos obtenidos. Puesto que el craqueo catalítico transcurre mediante un mecanismo carbocatiónico la estabilidad de los carbocationes intermedios formados durante la reacción determinará tanto la actividad como la distribución de productos obtenida. Cuanto más ramificado sea el polímero de partida, mayor número de carbocationes terciarios (más estables que los secundarios) se formarán y más fácil será el craqueo. Por ello, la rotura de las cadenas ramificadas del polietileno de baja densidad es más fácil que las del polietileno de alta densidad, formado por cadenas no lineales.

CONCLUSIONES

Es factible la degradación termocatalítica de las mezclas de polietileno comercial de baja y alta densidad sobre la H-ZSM-11 con 100% de conversión a la temperatura estudiada.

Los rendimientos hacia productos líquidos en los ensayos con PEBD fueron de ~35 %p/p y ~21 %p/p para el PEAD. Mientras que rendimientos de la fracción gaseosa fueron de 63 %p/p y 77 %p/p para las

experiencias con PEBD y PEAD respectivamente. Los resultados obtenidos de la termodegradación de las mezclas permitieron observar que presentaron un comportamiento intermedio al de los polímeros puros.

REFERENCIAS

Achyut K. Panda, R. K. Singh and D. K. Mishra (2010). "Thermolysis of waste plastics to liquid fuel A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 233–248.

Anunziata, O. A. and Pierella L. B. (1993). "Selective conversion of light gasoline into aromatic hydrocarbons over shape selective zeolites. Part I. Catalytic activity of various zeolites for aromatization of light gasoline, heavy gasoline and coker naphtha" *React. Kinet. Catal. Lett.*, 49, 311-317.

Arandes, J. M., Bilbao, J. y López Valerio, D. (2004). "Reciclado de residuos plásticos", *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5(1) 28-45.

Emeis, C. A. (1993). "Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts" *J. Catal.*, 141, 347-354.

Huang, W. C., Huang, M. S., Huang, C. F., Chen, C. C. and Ou, K. L. (2010). "Thermochemical conversion of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts", *Fuel* 89, 2305–2316.

Serrano, D. P., Aguado, J., Escola, J. M. and Rodríguez, J. M., (2005). "Influence of nanocrystalline HZSM-5 external surface on the catalytic cracking of polyolefins", *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, 353–360.