



INFLUENCIA DE LA DEPOSICION DE COQUE SOBRE LA ZEOLITA H-BETA EN EL PROCESO DE DEGRADACION DEL PEBD

Laura Lerici^{a,c}, María Renzini^{a,c}, Ulises Sedrán^{b,c}, Adrian Chiappori^a, Liliana Pierella^{a,c,*}

^aGrupo Zeolitas / Centro de Investigación y Tecnología Química / CITEQ / Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esquina Cruz Roja Argentina S/N (5016) Córdoba-Argentina.

^bInstituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica / INCAPE / Universidad Nacional del Litoral Santiago del Estero 2654, (S3000AOJ) Santa Fe-Argentina

^cCONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) - Argentina

*Tel/Fax: 054-0351-4690585. E-mail:lpierella@scdt.frc.utm.edu.ar

Palabras Claves/Key words: Termo-degradación, PEBD, Zeolita, H-BETA

Resumen

El empleo de catalizadores en el craqueo de polímeros genera residuos carbonosos (coque) que producen la gradual desactivación del catalizador. En el presente trabajo el polietileno de baja densidad (PEBD) fue convertido en una mezcla de hidrocarburos (C1-C16) sobre la zeolita H-BETA durante 11 ciclos consecutivos de reacción. Los resultados obtenidos se compararon con el ensayo puramente térmico. La caracterización fisicoquímica del catalizador se realizó por DRX, FTIR, y BET; mientras que el polímero fue estudiado por FTIR y DRX. Los experimentos de degradación catalítica fueron realizados a 500 °C y a presión atmosférica. Los rendimientos a hidrocarburos gaseosos (HCG) disminuyeron de ~79 %p/p a ~49 %p/p mientras que la fracción líquida (HCL) aumentó con los ciclos. A partir del sexto ciclo aparecieron ceras que se fueron incrementando en cantidad hasta llegar a un ~43 %p/p en el onceavo ciclo (rendimiento muy similar al obtenido por craqueo puramente térmico). La cantidad de coque generada al cabo de los 11 ciclos asciende a 15,8 %p/p. La distribución de productos indica la generación mayoritaria de la fracción C5-C6 y una disminución gradual de los cortes más livianos con el aumento de los hidrocarburos más pesados conforme avanzan los ciclos.

Abstract

The use of catalysts in the cracking of polymers generated carbonaceous residues (coke), resulting in gradual deactivation of the catalyst. In the present study the low-density polyethylene (LDPE) was converted into a mixture of hydrocarbons (C1-C16) on the H-BETA zeolite for 11 consecutive cycles of reaction. The results were compared with the purely thermal test. The physicochemical characterization of the catalyst was performed by XRD, FTIR, and BET, while the polymer was studied by FTIR and XRD. The catalytic degradation experiments were performed at 500 °C and atmospheric pressure. Hydrocarbon gas yields (HCG) decreased from ~79 %w/w to ~49 %p/p while the liquid fraction (HCL) increased with the cycles. From the sixth cycle waxes appeared which were increased in quantity up to a ~43 %w/w in the eleventh cycle (very similar performance to that obtained by purely thermal cracking). The amount of coke generated after the 11 cycles amounts to 15.8 %w/w. The distribution of products indicates the generation of most of the C5-C6 fraction and a gradual decrease of light cuts with the increase in heavier hydrocarbons as they move cycles.

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 [1]. 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 [2].

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 [3].

Los catalizadores más utilizados para este proceso son las zeolitas y materiales mesoporosos debido a su estructura porosa y propiedades ácidas [4].

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.

Por esta razón, los catalizadores se regeneran de forma continua en unidades específicas. La desactivación de las zeolitas en el proceso de craqueo de polímeros se ha estudiado en varios trabajos. Marcilla y col. estudiaron la desactivación de H-ZSM-5 y Husy durante la pirólisis catalítica de polietileno con una termobalanza, demostrando que la zeolita Husy presenta una rápida desactivación, mientras que el tamaño de los poros pequeños en HZSM-5 evita la deposición de coque [5].

El objetivo del presente trabajo es evaluar la estabilidad de la zeolita H-BETA durante el proceso de craqueo termo-catalítico del polietileno de baja densidad (PEBD), trabajando a presión atmosférica y un reactor de lecho fijo.

EXPERIMENTAL

Materiales

El polímero empleado en este trabajo es polietileno de baja densidad comercial con un índice de fluidez de masa (IFM) de $0.70 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ y una densidad de $0.922 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. La zeolita H-BETA (Si/Al = 10.7) se sintetizó por el método de cristalización hidrotérmica usando hidróxido de tetraetilamonio como agente director de la estructura BEA [6]. La forma amónica de la zeolita (NH_4 -Zeolita) fue preparada por intercambio iónico de la forma Na-Zeolita con una solución de cloruro de amonio 1 M a 80°C por 40 h. La H-Zeolita fue obtenida a partir de la expresión NH_4 -Zeolita por tratamiento a 500°C , con flujo de nitrógeno durante 8 h y luego calcinada en atmósfera de aire a la misma temperatura por 10 h.

Métodos

Caracterización del polímero

El polímero puro fue caracterizado por FTIR en un equipo JASCO 5300 y por la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un equipo PhillipsPW-1700, usando radiación monocromática de $\text{CuK}\alpha$ de 1.54 \AA longitud de onda, barriendo desde 5 – $40^\circ 2\theta$ con una velocidad de escaneo de $2^\circ/\text{min}$.

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 monocromática de $\text{CuK}\alpha$ de 1.54 Å longitud de onda, barriendo desde 5 a 60° 2 θ , con un ancho de paso de 0.01° y una velocidad de escaneado 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 termostatazada con una ventana de CaF_2 conectada a una línea de vacío, a los efectos de identificar y cuantificar sitios ácidos del material zeolítico. 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 1450-1460 cm^{-1} , respectivamente, y cuantificadas usando la información bibliográfica acerca de los coeficientes de extinción molar [7], 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 N_2 a 77 K.

La actividad del catalizador fresco y parcialmente coqueado fue seguida en una balanza termogravimétrica TGA/SDTA851e/SF/1100°C. Las experiencias fueron realizadas desde temperatura ambiente hasta 550°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min con un flujo de nitrógeno de 30 mL/min. Se prepararon las mezclas físicas polímero/catalizador (2/1) con la muestra fresca y parcialmente coqueada. La actividad remanente del catalizador usado fue expresada como la diferencia entre la temperatura máxima de descomposición del polímero puro y la temperatura de la mezcla polímero/catalizador [8].

La cantidad de coque depositada sobre el catalizador fue determinada en una termobalanza TGS/SDTA 851e Mettler Toledo. Los experimentos se realizaron en atmosfera de aire a 50 mL/min, desde 30°C a 900°C a 10°C/min. El coque depositado sobre la zeolita fue calculado como la pérdida de masa entre los 350 y 700°C.

Actividad catalítica

El sistema catalítico 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 estas el catalizador y el polímero. El reactor operó a presión atmosférica, con un flujo de nitrógeno de 25 mL/min, desde temperatura ambiente hasta 500°C y se pesaron las cantidades necesarias de polímero y catalizador para reproducir una relación polímero/catalizador de 2/1. Se realizaron 11 ciclos de craqueo termocatalítico de 20 min de reacción cada uno. Luego de cada ciclo, se retiraron los productos líquidos y gaseosos para su análisis, mientras que el reactor fue enfriado a temperatura ambiente, para ser cargado posteriormente con polímero fresco (de manera tal de mantener constante la relación PEBD/catalizador).

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.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del polímero

El PEBD puro empleado en este estudio se caracterizó por las técnicas de FTIR y DRX. La Figura 1 presenta el espectro FTIR del polímero, donde se pueden observar las bandas características a 721 y 1470 cm^{-1} correspondientes a la vibración de oscilación y torsión de los grupos $-\text{CH}_2-$ respectivamente, y las bandas de absorción a 2850-2941 cm^{-1} asignadas al estiramiento de los mismos [9]

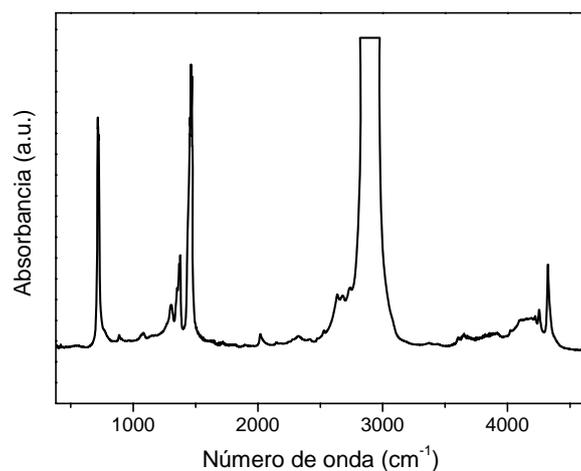


Figura 1. Espectro FTIR del PEBD puro.

Las señales características de difracción de rayos X del polietileno de baja densidad se muestran en la Figura 2. Se distinguen dos señales a $2\theta = 21^\circ$ y $2\theta = 24^\circ$, asignándose a las reflexiones de las subceldas ortorrómbicas a 110 y 200. Los resultados mencionados anteriormente son similares a los reportados por Chen y col. [10].

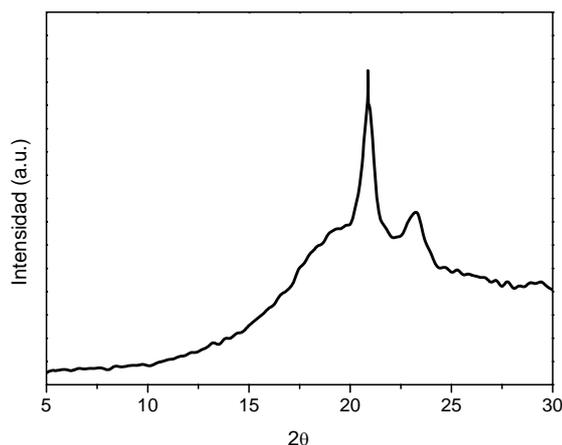


Figura 2. Patrón de difracción del PEBD puro

Caracterización del catalizador

Por el método BET se obtuvo el área superficial de la zeolita H-BETA correspondiente a $585 \text{ m}^2/\text{g}$ [11]. 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 0.0417 mmol/g mientras que la relación Brönsted/Lewis fue de 1.46.

Como se puede observar en la Figura 3, la matriz zeolítica continúa conservando su estructura y cristalinidad luego de los tratamientos químicos y térmicos realizados. Se observan las señales características de la matriz Beta ($2\theta = 7\text{-}8$ grados y $2\theta = 21$ y 22 grados), apareciendo inalterables luego de la incorporación del H^+ .

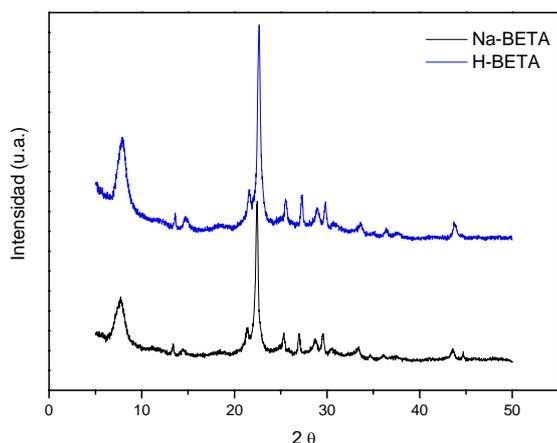


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X de la matriz Beta de partida y su expresión modificada, H-BETA.

Las curvas TG del polímero puro y su mezcla física PEBD/H-BETA con relación 2/1 muestran que la máxima velocidad de degradación para el polímero puro es alrededor de 480°C, mientras que la adición del catalizador fresco disminuye este valor a 400°C, lo que muestra el efecto positivo del agregado de la zeolita H-BETA.

Actividad catalítica

La Figura 4 muestra los rendimientos a hidrocarburos líquidos (HCL), gaseosos (HCG), ceras y coque obtenidos de los consecutivos ciclos de reacción de degradación del PEBD sobre H-BETA. Además se incluyen en la figura los resultados del craqueo puramente térmico para su comparación.

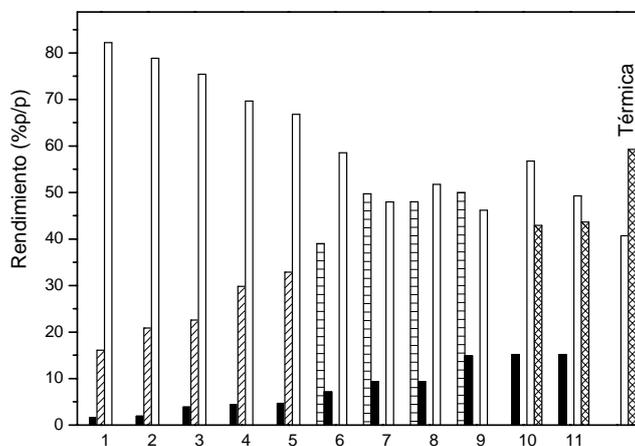


Figura 4. Rendimientos a HCL, HCG, ceras y coque obtenidos de los consecutivos ciclos de degradación del PEBD sobre H-BETA. Símbolos: (□) HCG; (▨) HCL; (■) Coque; (■) Ceras y (≡) HCL y ceras.

Como se puede observar en la Figura 4, los rendimientos a HCG decrecen de ~79 %p/p a ~49 %p/p a lo largo de los 11 ciclos, mientras que la fracción HCL muestra la tendencia a aumentar hasta el 6° ciclo a partir del cual se detecta la presencia de ceras en la trampa de líquidos. La cantidad de ceras se incrementa gradualmente hasta conformar la fracción mayoritaria en los 2 últimos ciclos (~43 %p/p). Los rendimientos obtenidos en el décimo y onceavo ciclo se acercan a los observados en el craqueo puramente térmico (en ausencia de catalizador), con un 59.26 %p/p

de ceras y 40.74 %p/p de gases. Este comportamiento podría estar relacionado con la desactivación del material catalítico.

En la Figura 5, se muestra la distribución de productos de los ciclos 2, 4, 5, 10 y 11. Como puede observarse, la fracción mayoritaria corresponde al rango C5-C6. Mientras los compuestos de bajo peso molecular disminuyen conforme avanzan los ensayos de estabilidad del material, las fracciones correspondientes a los compuestos de mayor número de átomos de carbono (C7, C8, C9-C10, C11, C16 e hidrocarburos aromáticos policíclicos) se ven incrementadas.

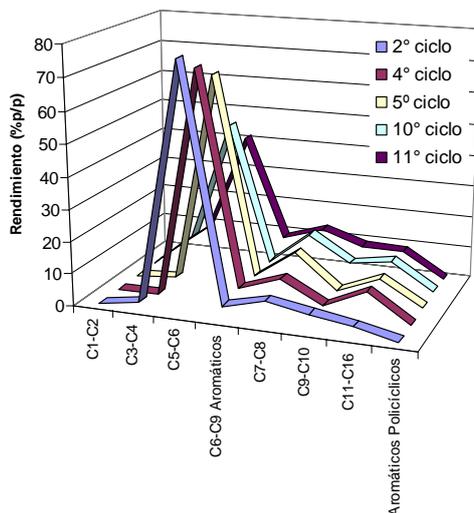


Figura 5. Distribución de los productos de la degradación de PEBD sobre H-BETA

En la Figura 6 se muestran los espectros de FTIR de piridina adsorbida sobre la zeolita H-BETA, donde se observan las bandas a 1455, 1490 y 1545 cm^{-1} . La banda a 1490 cm^{-1} corresponde a la vibración de la piridina adsorbida sobre los sitios ácidos de Brönsted y Lewis [12]. Las bandas a 1455 cm^{-1} , corresponden a la interacción de la piridina con los sitios ácidos de Lewis (PyL), así como las bandas a 1545 cm^{-1} , son indicativas de las interacciones de la piridina con los sitios ácidos de Brönsted (PyH+).

La deposición del coque sobre el catalizador produce una disminución drástica tanto de los sitios ácidos de Brönsted como de los sitios ácidos de Lewis.

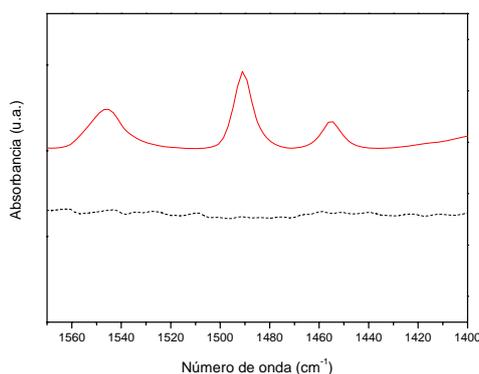


Figura 6. Espectros de FTIR de piridina adsorbida sobre el catalizador fresco (trazo completo) y catalizador usado (trazo cortado).

El análisis de la absorción de piridina por FTIR de la zeolita fresca es consistente con los resultados obtenidos en la actividad catalítica, donde la H-BETA mostró una pérdida total de la actividad y una reducción drástica de sitios ácidos totales al final del onceavo ciclo.

El coque depositado fue medido por análisis termogravimétrico y expresado como la reducción de la masa del catalizador debido a la oxidación de los residuos carbonosos en atmosfera de aire. El valor hallado fue de 15.8 %p/p. El termograma presenta un pico a temperaturas inferiores a 100°C que corresponde al agua adsorbida [13], mientras que el pico mas importante se presenta alrededor de 550°C que se relaciona con la presencia del coque sobre la superficie del catalizador.

CONCLUSIONES

La zeolita H-BETA se muestra particularmente selectiva a cortes de hidrocarburos del rango C5-C6. En las condiciones estudiadas, la misma comienza a asemejar su funcionamiento al del craqueo puramente térmico a partir de los 120 min de reacción (6to ciclo). Al cabo de los 220 min (11 ciclos), la zeolita presentó un 15.8% p/p de coque, desapareciendo prácticamente por completo las señales debidas a sitios ácidos de Brønsted y Lewis observadas por IR de Piridina adsorbida, lo cual seria concordante con los resultados de actividad catalítica.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue subvencionado parcialmente por: FONCYT-ANPCyT-PICT N° 2007-003D3, Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Pcia. de Córdoba-PID N° 93 y UTN-PID 25E129. L. B. Pierella y U. Sedrán (Investigadores), M. S. Renzini (becaria Post-Doctoral) y L. C. Lericci (Becaria Doctoral) agradecen a CONICET.

REFERENCIAS

- [1] Achyut K. Panda, R.K. Singh, D.K. Mishra, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 233–248
- [2] José M Arandes, Javier Bilbao, Danilo López Valerio, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5(1), (2004) 28-45
- [3] Wei-Chiang Huang, Mao-Suan Huang, Chiung-Fang Huang, Chien-Chung Chen, Keng-Liang Ou, *Fuel* 89 (2010) 2305–2316
- [4] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, J.M. Rodríguez, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74 (2005) 353–360, A. Marcilla, A. Gómez-Siurana, F. Valdés, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79 (2007) 433–442
- [5] A. Marcilla, M.I. Beltrán, F. Hernández, R. Navarro, *Appl. Catal. R: general* 278 (2004) 37-43
- [6] Valencia, Susana; Cambolor Fernández, Miguel Angel; Corma Canós, Avelino; Pérez Pariente, Joaquín 1999, Síntesis de zeolita Beta, U.S. Patent 2 124 142
- [7] C. A. Emeis, *J. Catal.*, 141 (1993) 347-354
- [8] A. Marcilla, M.I. Beltrán, F. Hernández, R. Navarro, *Appl. Catal. A: Gen.* 278 (2004) 37–43
- [9] *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Inc, 1999.
- [10] Dong-Hua Chen, Ling Hong, Xu-Wen Nie, Xin-Ling Wang, Xiao-Zhen TangChen, *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 871–876
- [11] Ryosuke Nakao, Yoshihiro Kubota, Naonobu Katada, Norikazu Nishiyama, Kimio Kunimori, Keiichi Tomishige; Performance and characterization of BEA catalysts for catalytic cracking; *Applied Catalysis A: General* 273 (2004) 63–73
- [12] K. Rhee, U. Rao, J. Stencel, G. Melson, J. Crawford, *Zeolites* 3 (1983) 387. R. Borade, A. Sayari, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5989–5994
- [13] Taufiqurrahmi N., Rahman Mohamed A., Bhatia S., *Chemical Engineering Journal* 163 (2010) 413-421