

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD-ESTABILIDAD DE ZEOLITAS BETA EN EL PROCESO DE DEGRADACIÓN DEL LDPE

Laura C. Lericí^{1,2*}, María S. Renzini^{1,2}, Adrian H. Chiappori¹, Ulises Sedrán^{2,3}
Liliana B. Pierella^{1,2}

¹Grupo 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.

²CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) - Argentina

³INCAPE- FIQ, UNL, Santiago del Estero 2654, (S3000AOJ) Santa Fé-Argentina
Tel/Fax: 054-0351-4690585.

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

RESUMEN

La acumulación de residuos plásticos en el medio ambiente es un motivo de gran preocupación. La degradación catalítica de los residuos plásticos se convierte en una alternativa de reciclado, que permite obtener una mezcla de hidrocarburos que pueden ser utilizados como combustibles mediante el empleo de catalizadores tipo zeolitas. Este tipo de ensayo permite la reducción de la temperatura de trabajo y genera productos en un rango de números de átomos carbono más acotado con respecto a la tecnología puramente térmica. No obstante, el craqueo termo-catalítico de los residuos poliméricos tiene la desventaja de ir acompañado de la generación de residuos carbonosos (coque) que al depositarse sobre la superficie del catalizador produce su desactivación. En el presente trabajo se presentan resultados sobre la conversión de polietileno de baja densidad (LDPE) a una mezcla de hidrocarburos (C1-C16) sobre zeolitas H-Beta y Zn-Beta, los cuales se comparan con los de craqueo puramente térmicos. La caracterización fisicoquímica de los catalizadores se realizó por XRD, FTIR, AA y BET. La determinación de las propiedades ácidas se realizó por FTIR de piridina adsorbida. El polímero fue estudiado por TG y DSC. Los productos de reacción se analizaron por CG y CG-Masas. Los ensayos térmicos presentaron un rendimiento a productos gaseosos de entre 39.09 y 57.82%p/p y de entre 60.79 y 42.18%p/p de ceras a 20 y 60 min respectivamente. El efecto del tiempo de degradación sobre las Zeolitas H-Beta y Zn-Beta reveló que los rendimientos a productos líquidos y gaseosos se mantuvieron muy estables para los dos tiempos de reacción estudiados, siendo del ~40%p/p para los líquidos; mientras que los productos gaseosos fueron de ~59 %p/p. El contenido de coque no superó el 4.27 %p/p para los ensayos de actividad. Se observaron mayores producciones de la fracción C3-C4 para la zeolita H-Beta, mientras que la Zn-Beta mostró mayor rendimiento hacia hidrocarburos aromáticos.

Tópico 3: Materiales Poliméricos

Palabras clave: degradación termo-catalítica, H-Beta, Zn-Beta, LDPE

1. INTRODUCCIÓN

Debido a su versatilidad y bajo costo los materiales plásticos se han convertido en un componente esencial para mejorar la calidad de vida. Sus características de flexibilidad, dureza, propiedades de barrera y facilidad de fabricación constituyen algunas de sus principales ventajas [1]. Acorde a la tendencia mundial, la Argentina sufrió un incremento del consumo de estos productos de

aproximadamente un 10 % en los últimos 10 años, llegando a una cifra de 41 kilos/habitante/año en el 2007 [2]. El aumento en el consumo trajo aparejado un incremento en el volumen de desperdicios provenientes de estos materiales. Este hecho combinado con la gran resistencia a la degradación y a los impactos biofísicos de su acumulación y/o disposición final representan un grave problema ambiental que requiere de inmediata atención.

Entre las diversas alternativas de disposición final de este tipo de residuos podemos mencionar los siguientes tratamientos:

#Reciclado mecánico, que consiste en el tratamiento de los residuos plásticos por medio de la presión y el calor para volver a darles forma y conseguir otros objetos iguales o distintos de los iniciales.

#Reciclado químico, en el cual los residuos y las piezas usadas de plástico se descomponen a través de un proceso químico en componentes más sencillos, que pueden ser utilizados nuevamente como materias primas en plantas petroquímicas. Por sus características, es viable su aplicación a mezclas de distintos polímeros, lo que evita la separación por tipos. Existen dos tipos de reciclado químico: el térmico y el termocatalítico.

#Incineración, es un método de implica la combustión de los residuos a altas temperaturas para convertirlos en calor, emisiones gaseosas y cenizas sólidas residuales.

#Por ultimo, la disposición final en forma de rellenos sanitarios, consiste en el enterramiento de los residuos.

Actualmente las formas más ampliamente utilizadas consisten en el enterramiento o la incineración de estos residuos. Sin embargo, estos métodos generan otros problemas ambientales tales como la contaminación del suelo y la atmósfera [3]. Por consiguiente, uno de los métodos mas prometedores para el reciclado de estos materiales es la descomposición, térmica o catalítica, de los polímeros en hidrocarburos líquidos y gaseosos de mayor valor agregado [4,5].

Dentro de las alternativas del reciclado químico de los desechos plásticos, es el craqueo catalítico que permite obtener hidrocarburos líquidos y gaseosos de gran valor agregado. Mediante la adición de catalizadores se mejora la tecnología puramente térmica, posibilitando la obtención de productos en un rango de distribución mucho más reducido, permitiendo alcanzar mayor selectividad hacia ciertos compuestos en función de las características del catalizador utilizado y reduciendo los tiempos de reacción y las temperaturas del proceso a 350-550 °C.

La degradación catalítica de distintos materiales poliméricos ha sido reportada sobre varios tipos de catalizadores como por ejemplo sílicas-alúminas amorfas, zeolitas y MCM-41, entre otros sólidos ácidos [6-10]. Aguado y col. (2000) han informado resultados obtenidos del craqueo de polietileno de alta y baja densidad sobre zeolitas de tipo Beta [11]. Mientras que Garforth y col. estudiaron la producción de hidrocarburos empleando zeolitas H-ZSM-5, HMOR, HUSY y SAHA en la degradación de polietileno de alta densidad [12].

En este trabajo, se estudia la descomposición catalítica del polietileno de baja densidad (LDPE) sobre las zeolitas H-Beta y Zn-Beta a 500°C y 20 y 60 min. Estos resultados se analizan comparativamente con los obtenidos mediante ensayos puramente térmicos y sobre zeolitas H-ZSM-11 y Zn-ZSM-11.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Preparación de los materiales zeolíticos

Las zeolitas ZSM-11 (Si/Al=17) y Beta (Si/Al=10.7) se sintetizaron por el método de cristalización hidrotérmica usando hidróxido de tetrabutilamonio como agente director de estructura [13] para la estructura MEL e hidróxido de tetraetilamonio, para la estructura BEA [14].

Las matrices zeolíticas se modificaron mediante diferentes tratamientos físico-químicos y térmicos:

- Obtención de las formas H-Beta y H-ZSM-11: se obtuvieron por intercambio iónico a partir de la expresión Na-Zeolitas, con una solución de cloruro de amonio 1 M alrededor de 40 h, a 80 °C y con agitación mecánica.

- Obtención de las formas Zn-Beta y Zn-ZSM-11: se obtuvieron por intercambio iónico a partir de la forma NH₄-Zeolitas, con una solución acuosa de nitrato de cinc 0.05 M en exceso, a reflujo con agitación, en varios periodos consecutivos hasta conseguir la incorporación del contenido de cinc deseado en la matriz, en función de los iones NH₄⁺ extraídos y reemplazados por cationes Zn²⁺. Luego de cada periodo la solución se enfría, filtra, lava y seca en estufa, antes de realizar un nuevo tratamiento.

Finalmente las muestras fueron secadas a 110 °C y calcinadas a 500 °C en corriente de N₂ y luego bajo atmósfera oxidante por 12 h.

Caracterización de los materiales zeolíticos

Las matrices zeolíticas Na-Beta, Na-ZSM-11 y sus expresiones modificadas fueron caracterizadas a través de diversas técnicas. AA en un equipo Perkin Elmer Analyst 800 por atomización de llama, mediante el método de la curva de calibrado con estándares acuosos certificados. Las muestras fueron previamente digeridas por microondas en un digestor Milestone ETHOS 900. XRD en un difractómetro Phillips PW-1700 con contador de centelleo, (I=25mA, V=40kv), radiación monocromática CuK α de 1.54 Å de longitud de onda, barriendo desde 5 a 60 grados (2 θ) con un ancho de paso de 0.2 grados. La determinación del área superficial se realizó por el método BET utilizando un instrumento Micromeritics ASAP 2000. Análisis infrarrojo IR en un espectrómetro JASCO 5300. A los fines de confirmar estructura por FTIR se prepararon pastillas al 0.05 % de zeolita en KBr, efectuando un barrido en la región de vibración de la red zeolítica (FTIR de fondo), entre 400-1800 cm⁻¹. Se efectuaron análisis de determinación de acidez a los efectos de identificar y cuantificar sitios ácidos, por adsorción de piridina al vacío a temperatura ambiente y desorción a 400 °C y 10⁻⁴ Torr, empleando una celda termostatazada con una ventana de CaF₂ conectada a una línea de vacío.

Caracterización del polímero

El polímero puro (LDPE) se caracterizó por análisis térmicos (TG, DSC) empleando un sistema para calorimetría diferencial de barrido MDSC 2920 y termo gravimetría TA Instruments 2950 TGA. Los ensayos se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y N₂ como gas de arrastre a 50 ml/min.

Sistema catalítico

En la Figura 1 se muestra el sistema de reacción utilizado. El mismo consistió en un reactor de vidrio de 300 mm de longitud y 10 mm de diámetro, el cual se relleno 2/3 partes de su longitud con partículas de cuarzo malla 8/12. Sobre el lecho de cuarzo se depositó el catalizador y encima de éste el plástico, previamente pesados. El reactor se calefaccionó en un horno tubular con controlador de temperatura desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Esta última se mantuvo durante el tiempo de reacción que fue de 20 min. La relación másica de las mezclas físicas polímero/zeolita utilizada fue igual a 2. Los productos tanto líquidos como gaseosos provenientes del craqueo termo-catalítico del polímero, se recogieron en trampas para líquidos y gases conectadas en serie a la salida del reactor. El reactor operó a presión atmosférica con un flujo de N₂ de 2.5 ml/min que circuló constantemente en el interior del mismo.

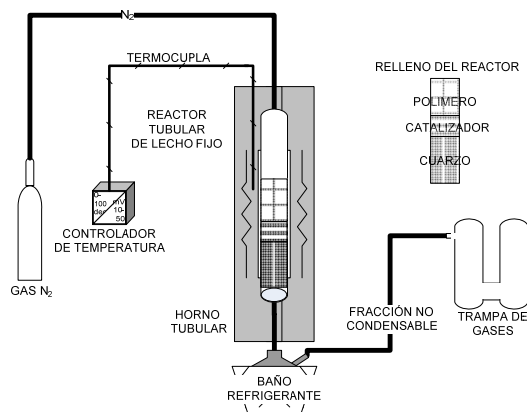


Figura 1. Sistema catalítico

Los productos gaseosos fueron determinados por diferencia entre el peso de los productos líquidos y los residuos sólidos.

Caracterización de los productos de reacción

Los productos de reacción, se analizaron por cromatografía en fase gaseosa en un equipo Hewlett Packard modelo 5890, con detector FID, provisto de una columna capilar de dimetilpolisiloxanos de 30 m de longitud y 0.32 mm de diámetro interno y CG-MS en un equipo Shimadzu QP5050 GC-17A, provisto de una columna capilar HP-5 de 25 m de longitud y 0,2 mm de diámetro interno.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los materiales zeolíticos

Por el método BET se obtuvo un área superficial de 380 m²/g para el caso de las zeolitas ZSM-11 [14] y de 585 m²/g para las zeolitas Beta [16]. La caracterización fisicoquímica de los materiales catalíticos aplicados en el estudio de descomposición de LDPE se resume en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de las muestras zeolíticas

Catalizador	Zn (% p/p)	Cristalinidad (%)	
		XRD	FTIR ^c
H-Beta	---	>94	---
Zn-Beta	4.24 ^a	>94	---
H-ZSM-11	---	100	>99
Zn-ZSM-11	2.83 ^b	>98.5	>97

^aTitulación volumétrica;

^bAbsorción atómica;

^cFTIR en la zona de huella dactilar (400-1400 cm⁻¹)

Como se puede observar en la Figura 2, las matrices zeolíticas continúan conservando su estructura y cristalinidad luego de los tratamientos químicos y térmicos realizados sobre las mismas. Se observan las señales características de la matriz Na-Beta ($2\theta = 7-8$ grados y $2\theta = 21$ y 22 grados) y sus expresiones modificadas con los cationes Zn²⁺ y H⁺.

Tabla 2. Sitios ácidos

Catalizador	Bronsted ^a	Lewis ^a	Totales ^a
H-ZSM-11	0.0351	0.0136	0.0487

Zn-ZSM-11	0.0180	0.0797	0.0977
H-Beta	0.0162	0.0210	0.0372
Zn-Beta	0.0052	0.0378	0.0431

^aSitios ácidos de Bronsted, Lewis y totales expresados en mmol Py/mg.

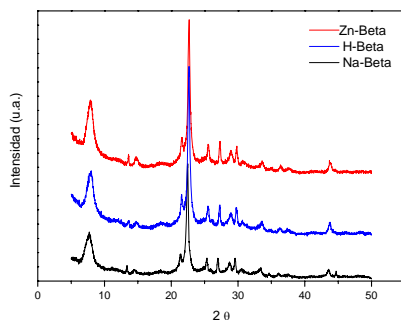


Figura 2. Patrón de difracción de rayos X de la matriz Beta de partida y sus expresiones modificadas.

Caracterización del polímero

El polietileno de baja densidad puro fue caracterizado por análisis térmicos (TG, DSC). Por DSC se puede distinguir la temperatura característica del punto de fusión del LDPE (112 °C), que se corresponde al reportado en bibliografía [14, 15].

Por TG y DTG se observa la descomposición térmica del polímero, cuya máxima velocidad se presenta a los 472 °C.

Actividad catalítica

Con la finalidad de evaluar la actividad catalítica de la matriz Beta y sus expresiones modificadas, se analizaron los rendimientos obtenidos a productos líquidos (HCL), gaseosos (HCG) y coque. En todos los casos estudiados la conversión del polímero fue de 100 %p/p. En la Figura 3, se muestran los rendimientos a HCL, HCG y coque obtenidos sobre los catalizadores H-Beta, Zn-Beta, H-ZSM-11 y Zn-ZSM-11 a 20 min de reacción, en donde se puede observar valores que oscilan entre 57 y 64%p/p para los HCG, mientras que para la fracción líquida varían de 35 a 42%p/p. La producción de coque fue alrededor de 2.60%p/p para los dos catalizadores Beta, mientras que se obtuvieron valores de 1% para los catalizadores ZSM-11. Se obtiene además una mayor generación de coque sobre las formas protónicas de ambas matrices (Beta y ZSM-11).

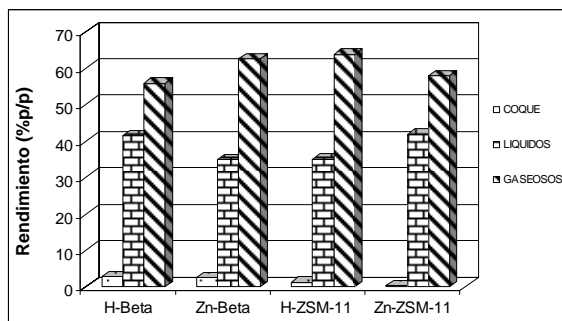


Figura 3. Rendimiento (% p/p) a productos líquidos, gaseosos y coque en la transformación de LDPE

a 20 min de reacción.

Por otra parte, los ensayos térmicos presentaron un rendimiento a productos gaseosos entre 39.09 y 57.82%p/p y entre 60.79 y 42.18%p/p de ceras a 20 y 60 min.

En el estudio del efecto del tiempo sobre la Zn-Beta se pudo observar que al aumentar el tiempo de reacción los rendimientos oscilaron alrededor del 36 %p/p para los HCL y del ~61 %p/p, para la fracción gaseosa, mientras que para los residuos carbonosos (coque) se observó un marcado incremento de 2.5 a 4.3 %p/p, tal como se muestra en la figura 4.

Además, se seleccionaron las formas con Zn^{2+} de ambas matrices para hacer un análisis de la distribución de productos a 20 min de reacción. Este análisis se presenta en la Figura 5, donde se puede observar una elevada selectividad hacia la fracción C3-C4 por parte de ambos catalizadores, siendo el efecto ligeramente mayor para la zeolita Zn-Beta. En este ultimo caso, se presenta además una mayor selectividad hacia compuestos de mayor número de átomos de carbono. Por otro lado, la zeolita Zn-ZSM-11 muestra una marcada producción de hidrocarburos aromáticos (HCA) debido a la selectividad de forma que ejerce la matriz ZSM-11. Por otra parte, la incorporación de cationes Zn^{2+} genera nuevos sitios ácidos de Lewis que estimulan la producción de HCA sobre la Zn-zeolita, efecto que se evidencia en la Figura 6 al comparar los catalizadores Zn-Beta y H-Beta.

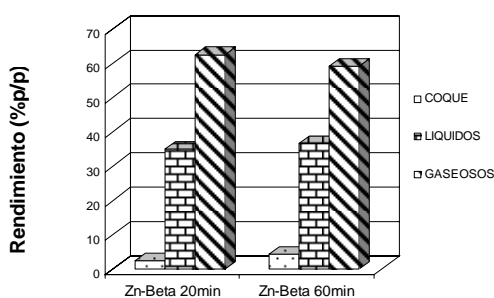


Figura 4. Rendimiento (% p/p) a productos líquidos, gaseosos y coque en la transformación de LDPE sobre Zn-Beta a 20 y 60 min

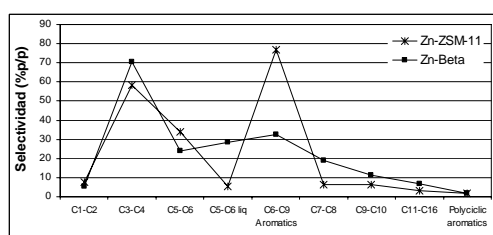


Figura 5. Distribución de productos en el craqueo de LDPE sobre Zn-Beta y Zn-ZSM-11

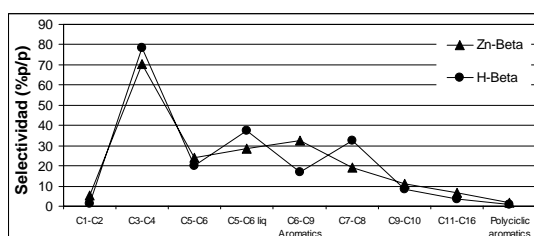


Figura 6. Distribución de productos en el craqueo de LDPE sobre H-Beta y Zn-Beta

Finalmente, se informan algunos resultados del estudio de estabilidad realizado sobre la zeolita H-Beta, luego de realizar 11 ensayos catalíticos de 20 min de reacción cada uno sobre el catalizador. Después de cada ensayo, se retiraron los productos líquidos y gaseosos para su análisis, mientras que el reactor fue enfriado a temperatura ambiente, para ser cargado posteriormente con el polímero fresco (de manera tal de mantener constante la relación LDPE/catalizador). Al cabo de los 220 min de reacción se obtuvieron rendimientos hacia productos gaseosos de ~49 %p/p, ~44 %p/p de ceras y un ~7 %p/p de coque. Estos resultados son similares a los obtenidos por ensayo puramente térmico en donde se alcanzaron rendimientos de ~57 %p/p de gases, ~43 %p/p de ceras y 0.25 %p/p de coque. Al momento de presentar este trabajo se está realizando el estudio de estabilidad sobre la zeolita Zn-Beta.

4. CONCLUSIONES

Los resultados reportados en este trabajo demuestran que es factible la descomposición catalítica de LDPE, mediante la utilización de las zeolitas H-Beta y Zn-Beta en las condiciones operativas ensayadas.

En los ensayos puramente térmicos no se generan líquidos sino una fracción gaseosa y ceras. Los rendimientos a líquidos y gases sobre las formas Zn^{2+} y H^+ de las matrices Beta y ZSM-11 presentaron resultados similares. La producción de coque fue superior para el caso de las matrices Beta (respecto de las matrices ZSM-11), con un valor de alrededor de 2.60%p/p. Del estudio del efecto del tiempo realizado sobre la zeolita Zn-Beta, se puede concluir que los rendimientos a productos líquidos y gaseosos se mantienen muy estables con el incremento del tiempo de reacción, mientras que el coque generado aumenta en forma marcada. Del análisis comparativo de la distribución de productos entre Zn-Beta y Zn-ZSM-11, se observó que la zeolita Beta presentan una mayor selectividad hacia la fracción C3-C4; mientras que las matrices ZSM-11 poseen mayor selectividad hacia los HCA. En cuanto a la matriz Beta en sus expresiones Zn^{2+} y H^+ , la incorporación de cationes Zn^{2+} genera nuevos sitios ácidos de Lewis en la muestra Zn-Beta, los cuales estarían favoreciendo la formación de compuestos aromáticos. Por otro lado se realizó un estudio de la estabilidad de la H-Beta encontrándose resultados similares a los ensayos puramente térmicos al cabo de los 11 ciclos de reacción, con rendimientos de ~49 %p/p para productos gaseosos, ~44 %p/p para las ceras y una producción de ~7 %p/p de coque.

REFERENCIAS

1. Baljit Singh, Nisha Sharma, "Mechanistic implications of plastic degradation", Polym. Degrad. and Stab. 2008, 93 p 561-584. (*paper*)
2. Cámara Argentina de la Industria Plástica (CAIP). (*boletín*)
3. Achyut K. Panda, R.K. Singh, D.K. Mishra, "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, 2010, 14, p 233–248. (*paper*)
4. A. Marcilla; A. Gómez; J. Reyes-Labarta; A. Giner; F. Hernández, "Kinetic study of polypropylene pyrolysis using ZSM-5 and an equilibrium fluid catalytic cracking catalyst", J. Anal. Appl. Pyrol. 2003, 68-69, p467. (*paper*)
5. N. Miskolczi; L. Bartha; G. Deak; B., "Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons", Polym. Degrad. and Stab. 86 (2004) 357. (*paper*)
6. G. Manos; A. Garforth; J. Dwyer, "Catalytic Degradation of High-Density Polyethylene over Different Zeolitic Structures", Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, p1198-1202. (*paper*)

7. A. Durmus; S.N. Koc; G. Pozan; A. Kasgoz, "Thermal-catalytic degradation kinetics of polypropylene over BEA, ZSM-5 and MOR zeolites", Appl. Catal. B Env. 2005, 61, p316-322. (*paper*)
8. Y.H. Lin; H. Y. Yen, "Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons", Polym. Degrad. Stab. 2005, 89, P 101-108. (*paper*)
9. D.P. Serrano; J. Aguado; J.M. Escola, "Catalytic conversion of polystyrene over HMCM-41, HZSM-5 and amorphous SiO₂-Al₂O₃: comparison with thermal cracking", Appl. Catal. B Env. 2001, 25, p181-189. (*paper*)
10. A. Marcilla; A. Gómez, A. Reyes; A. Giner, "Catalytic pyrolysis of polypropylene using MCM-41: Kinetic model", Polym. Degrad. Stab. 2002 75, p247. (*paper*)
11. J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, E. Garagorri, J. A. Fernandez; "Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta", Polym. Degrad. Estab., 69 (2000) p11-16. (*paper*)
12. A. A. Garforth, Y.-H. Lin, P.N. Sharratt, J. Dwyer; "Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidised-bed reactor" Appl. Catal. A: Gen.; 169 (1998) p331-342. (*paper*)
13. O. Anunziata, L. Pierella; React.Kinet. Catal. Lett., 1993, Vol. 49, 311-317. (*paper*)
14. Valencia, Susana; Cambor Fernández, Miguel Angel; Corma Canós, Avelino; Pérez Pariente, Joaquín 1999, Síntesis de zeolita Beta, U.S. Patent 2 124 142. (*patente*)
15. R. van Grieken; D. Serrano; J. Aguado; R. García; C. Rojo, "Thermal and catalytic cracking of polyethylene under mild conditions", J. Anal. Appl. Pyrol. 2001, 58-59, p127-142. (*paper*)
16. A. Pedroso; D. Rosa, "Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends" Carbohydrate Polym. 2005, 59, p1-9. (*paper*)