



# VII Simposio Colombiano de Catálisis

Septiembre 29, 30 y 1 de Octubre de 2010  
Cartagena, Colombia



## DESACTIVACIÓN DE LA ZEOLITA Zn-BETA EN EL PROCESO DE CRAQUEO CATALÍTICO DE POLIETILENO COMERCIAL

**Laura Lericí<sup>1,2\*</sup>, María Renzini<sup>1,2</sup>, Adrián Chiappori<sup>1</sup>, Liliana Pierella<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>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.

<sup>2</sup>CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) - Argentina

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

### 1. Introducción

El consumo de productos plásticos en los países industrializados en la actualidad supera los 100 kg/persona/año [1]. Esta práctica ocasiona un gran flujo de residuos plásticos que genera pérdida de recursos muy valiosos si tenemos en cuenta que estos materiales provienen de fuentes fósiles agotables [2]. El craqueo catalítico de residuos poliméricos es un prometedor método de reciclado basado en el contacto del polímero con un catalizador adecuado. El material catalítico permite trabajar a menores temperaturas respecto de los procesos puramente térmicos y, además hace posible orientar la reacción hacia la formación de determinados compuestos. La desventaja más significativa del uso de 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.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la estabilidad de la zeolita Zn-BETA durante el proceso de craqueo termo-catalítico del polietileno de baja densidad (PEBD) comercial.

### 2. Sección experimental

La zeolita BETA (Si/Al = 10.7) fue sintetizada por el método de cristalización hidrotérmica usando hidróxido de tetraetilamonio como agente director de la estructura BEA [3]. La forma Zn-BETA fue obtenida por intercambio iónico a partir de NH<sub>4</sub>-Zeolita. Finalmente la muestra fue secada a 110 °C y calcinada a 500 °C en corriente de N<sub>2</sub> y luego bajo atmósfera oxidante por 10 h.

La matriz BETA y su expresión modificada fueron caracterizadas por XRD, determinación del área superficial por BET, FTIR en la zona de huella dactilar y determinación de acidez por adsorción de piridina. La actividad catalítica inicial del catalizador fresco y parcialmente coqueado fue determinada por TG desde temperatura ambiente hasta 550 °C. Por otra parte, el contenido de coque depositado sobre Zn-BETA fue obtenido por TG de combustión desde 30°C hasta 900°C.

El sistema catalítico empleado consistió de un reactor tubular de vidrio de lecho fijo, que operó a presión atmosférica, con un flujo de nitrógeno de 25 mL/min, desde temperatura ambiente hasta 500°C. Se

realizaron 11 ciclos de craqueo termo-catalítico de 20 min de reacción cada uno. Luego 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 polímero fresco (de manera tal de mantener constante la relación PEBD/catalizador 2/1). Los productos de reacción líquidos y gaseosos se analizaron por cromatografía en fase gaseosa y CG-masas.

### 3. Resultados y Discusión

Se determinó el área superficial del catalizador por el método BET con un valor de  $585 \text{ m}^2/\text{g}$  [4].

La cristalinidad del catalizador fue evaluada por XRD y FTIR de la zona de huella dactilar, siendo en ambos casos superior al 94 %. Por XRD se observan las señales características de la matriz Beta ( $2\theta=7-8$  grados y  $2\theta=21$  y  $22$  grados), apareciendo inalterables luego de la incorporación del  $\text{Zn}^{2+}$ . El porcentaje de cinc incorporado fue de 4.24 %p/p determinado por titulación volumétrica. Los sitios ácidos totales obtenidos por la técnica de FTIR de piridina adsorbida, fueron de  $0.0977 \text{ mmol/g}$  mientras que la relación Brönsted/Lewis fue de 0.137.

Por TG se pudo observar una importante disminución de la temperatura de degradación del polímero puro ( $480^\circ\text{C}$ ) al utilizar la mezcla física PEBD/catalizador, lo cual pone de manifiesto una elevada actividad inicial de la zeolita Zn-BETA.

Los experimentos de actividad catalítica revelaron una disminución de los rendimientos a hidrocarburos gaseosos (HCG) con el transcurso de los ciclos; mientras que la fracción líquida presentó un incremento hasta el 5° ciclo a partir del cual comenzaron a aparecer ceras en el reservorio de líquidos. El contenido de coque acumulado aumentó en forma gradual con el transcurso del tiempo de reacción. Los rendimientos obtenidos en los últimos ensayos 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.

### 4. Conclusiones

Es factible la degradación termo-catalítica de PEBD comercial sobre Zn-BETA con 100% de conversión a la temperatura estudiada. La zeolita mantuvo una importante estabilidad/actividad hasta el 5° ciclo (100 min de reacción), a partir del cual el comportamiento observado se asemejó al craqueo puramente térmico.

### Referencias

- [1] Association of Plastic Manufacturers in Europe (APME), Analysis of plastics consumption and recovery in Europe 2002-2003, Brussels, Belgium, 2004
- [2] Achyut K. Panda, R.K. Singh, D.K. Mishra, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 233–248.
- [3] Valencia, Susana; Cambor Fernández, Miguel Angel; Corma Canós, Avelino; Pérez Pariente, Joaquín 1999, Síntesis de zeolita Beta, U.S. Patent 2 124 142.
- [4] R. Nakao, Y. Kubota, N. Katada, N. Nishiyama, K. Kunimori y K. Tomishige; Appl. Catal. A Gen.; 273 (2004) 63.