

## PIRÓLISIS CATALÍTICA DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO (NFU) MEDIANTE CATALIZADORES DE $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$ : DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS A MICROESCALA Y ESCALA DE LABORATORIO

Estay-Guzman Tomás E.\*<sup>1</sup>, Barbelli María L.<sup>1</sup>, Arteaga-Pérez Luis E.<sup>2</sup>, Pizzio Luis R.<sup>1</sup>, Álvarez-Galván Consuelo<sup>3</sup>, Capel-Sánchez Maricarmen<sup>3</sup>, Osorio-Vargas Paula<sup>1</sup>, Lick Ileana D.<sup>1</sup>, Casella Monica L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No. 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup>Laboratory of Thermal and Catalytic Processes (LPTC-UBB), Universidad del Bío-Bío, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería en Maderas, Avda. Collao 1202, 4051381, Concepción, Chile

<sup>3</sup>Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, España.

\*[tomasestay@quimica.unlp.edu.ar](mailto:tomasestay@quimica.unlp.edu.ar)

Palabras claves: PIRÓLISIS CATALÍTICA, NEUMÁTICOS FUERA DE USO, HETEROPOLIÁCIDOS, ALQUILBENCENOS,  $TiO_2$

### RESUMEN

En este trabajo, la selectividad hacía la formación de alquilbencenos fue evaluada sobre catalizadores basados en  $H_3PW_{12}O_{40}$  (TPA) soportados en  $TiO_2$ , durante la reacción de pirólisis catalítica de NFU llevada a cabo en microescala y escala de laboratorio. La distribución de productos dependió del favorecimiento de reacciones secundarias de deshidrogenación, isomerización y ruptura del enlace C-C. Los resultados mostraron una marcada correlación entre los sitios ácidos fuertes del catalizador y la selectividad a alquilbencenos, siendo 24,8, 35,0 y 43,1% (escala de laboratorio) para los catalizadores con 15, 37 y 60% de TPA, respectivamente, mientras la reacción no catalizada mostró una selectividad muy baja hacía estos compuestos (4,1%). Por otro lado, se acentuó la tendencia observada en la selectividad a alquilbencenos al aumentar la escala de la reacción.

### Introducción

Los NFU representan una fuente de contaminación cada vez más preocupante. En Argentina, actualmente se están generando al año cerca de 150.000 toneladas de NFU, de las cuales, solo aproximadamente el 8% se recicla como material triturado. Sin embargo, algunos programas gubernamentales buscan promover la economía circular mediante el aumento del suministro local de insumos industriales provenientes de residuos, dentro de los cuales se encuentran los NFU, por lo que se espera un mayor esfuerzo para aumentar el porcentaje de recuperación de este material

de desecho. Dentro de las estrategias usadas para la valorización de NFU, la descomposición termoquímica, en una atmósfera inerte, proceso denominado pirólisis, ha surgido como una alternativa prometedora. Esta reacción se lleva a cabo entre 350 y 900°C y conduce a tres fracciones principales: una fracción sólida, compuesta principalmente por negro de humo, una fracción gaseosa constituida por CO, CO<sub>2</sub>, hidrocarburos entre 1 y 4 carbonos e H<sub>2</sub>, y una fracción líquida, denominada *tire pyrolytic oil*, (TPO). Esta última fracción está comúnmente formada por una mezcla compleja de compuestos orgánicos que incluyen, limoneno e isopreno en mayor proporción y en algunos casos, alcanos, alquenos, cicloalquenos y compuestos monoaromáticos. Con el objetivo de aumentar la selectividad hacia estos últimos compuestos, se han evaluado diferentes tipos de catalizadores, dentro de los cuales los más explorados han sido la zeolitas [1]. Todos los trabajos reportados apuntan que la acidez y la estructura de las zeolitas, son los factores claves que conducen a la formación de compuestos aromáticos durante la pirólisis de NFU. Sin embargo, a pesar de los excelentes resultados obtenidos, en muchos casos, la presencia de altas concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) redundan en una menor selectividad y estabilidad del catalizador.

Resultados previos obtenidos por el grupo [2] han demostrado que catalizadores basados en heteropoliácidos de tipo Keggin soportados en TiO<sub>2</sub>, representan una excelente alternativa para la formación selectiva de alquilbencenos a partir de la pirólisis de NFU, gracias a su alta acidez tipo Brönsted y su estabilidad térmica. Dado que los estudios reportados por el grupo hasta ahora han sido llevados a cabo en microreactores, es imprescindible realizar un cambio de escala, con fines de alcanzar algún desarrollo, lo cual podría condicionar la composición del TPO. Se plantea por consiguiente en este trabajo, llevar a cabo la reacción de pirólisis catalítica en dos escalas diferentes (microescala y escala de laboratorio), en presencia de catalizadores de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> soportados en TiO<sub>2</sub> y evaluar el efecto de la escala en la selectividad hacia alquilbencenos.

## Experimental

Los catalizadores fueron preparados por impregnación del TPA (Sigma Aldrich) sobre TiO<sub>2</sub> comercial (Sigma Aldrich), con 15, 37 y 60% en peso de TPA (TPA(x)Ti x=% peso). La calcinación fue llevada a cabo a 500°C y los materiales así preparados fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (PANalytical X-Pert Pro), Espectroscopía Raman (Renishaw) y la acidez fue determinada por TPD-NH<sub>3</sub> (Micromeritics TPD/TPR 2900). La descomposición del NFU fue evaluada mediante TGA (Shimadzu DT 50) y las medidas de actividad catalítica fueron realizadas en un micropirólizador (5200HPR, CDS Analytical) acoplado a un GC/MS (Clarus 690, QS8. Perkin Elmer) constituido por reactor de cuarzo (1.9 mm ID), usando 1 mg de muestra de NFU [3], He como gas de arrastre (20 mL min<sup>-1</sup>) y a una temperatura de 450°C. A escala de

laboratorio las medidas fueron llevadas a cabo en un reactor tubular de acero inoxidable (12 mm ID), con N<sub>2</sub> como gas de arrastre (100 mL min<sup>-1</sup>), 100 mg de NFU y a 450°C. La composición del TPO condensado a la salida del reactor, fue evaluada en un GC/MS (QP2010SE Shimadzu). En ambos casos se usó una relación de catalizador:neumático de 2:1. Los compuestos fueron identificados mediante sus espectros de masa usando la librería NIST, tal como ha sido detallado en [3].

## Resultados y discusión

### *Caracterización de catalizadores y muestras de neumáticos*

Los análisis de TGA/DTG de las muestras de NFU mostraron que las mayores pérdidas de masa fueron detectadas a 380 y 410°C (56,3%), atribuidas a la descomposición de la matriz polimérica (poliisopreno, polibutadieno y estireno-butadieno). La temperatura de trabajo se limitó a 450°C para maximizar la conversión de esta fracción. Los patrones de difracción indicaron que el catalizador TPA(60)Ti presenta una combinación de picos de difracción atribuibles al TiO<sub>2</sub> (25,3°, 37,9°, 48,4°, 53,9°, 62,7°, 69,0°, 75,4° y 83,2° PDF 01-0562: fase anatasa), al heteropoliácido (10,3°, 25,4°, 34,6° PDF 75-2125) y a la fase monoclinica del WO<sub>3</sub> (23,1°, 23,6°, 24,4°, 26,3°, 33,3°, 34,1°, 49,9° y 55,8°, PDF 75-2125). En los otros dos catalizadores no se detectó el TPA, pero su presencia fue confirmada por espectroscopía Raman. En todas las muestras se observaron dos bandas características del H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>4</sub> a 1005 cm<sup>-1</sup> y 990 cm<sup>-1</sup>, cuya intensidad fue aumentando con el % de TPA adicionado. Con respecto a la acidez, como puede verse en la Tabla 1, la concentración de sitios ácidos fuertes aumentó con el % de TPA.

Tabla 1. Concentración de sitios ácidos determinado por TPD-NH<sub>3</sub>

| Catalizador | Contenido sitios ácidos (mmol g <sup>-1</sup> ) |                                   |                               |
|-------------|---|-----------------------------------|-------------------------------|
|             | Acidez débil T < 200°C                          | Acidez intermedia T = 200 – 500°C | Acidez fuerte T = 500 – 600°C |
| TPA(15)Ti   | 0,0919  | 0,5665                            | 0,0145                        |
| TPA(37)Ti   | 0,0922  | 0,3927                            | 0,0474                        |
| TPA(60)Ti   | 0,1502  | 0,5177                            | 0,2642                        |

### *Experimentos de pirólisis catalítica de NFU llevadas a cabo a escala micro y laboratorio*

Los resultados de actividad catalítica a microescala (Figura 1a) muestran que los tres catalizadores favorecieron reacciones secundarias de aromatización, conduciendo a la formación de alquilbencenos y p-cimeno, principalmente a expensas del limoneno, producto primario de la pirólisis no catalítica. El catalizador con menor contenido de TPA (15%) mostró una mayor selectividad a p-cimeno que a alquilbencenos. Este compuesto es producto de la deshidrogenación de  $\alpha$  y  $\gamma$ -terpineno y terpinoleno, los cuales son producidos por isomerización del limoneno. Como se ha mostrado en previos trabajos [2], una menor acidez de Brønsted favorece estas reacciones, por sobre reacciones de ruptura del enlace C-C. Por el contrario, estas últimas reacciones y la subsecuente deshidrogenación fueron promovidas al aumentar el

porcentaje de TPA (37% y 60%), incrementando de esta manera el contenido de alquilbencenos en los productos de reacción. Tal como se puede observar en la figura 1b, al escalar la reacción de pirólisis (1 mg a 100 mg), hubo algunos cambios en la distribución de productos posiblemente relacionados con las diferencias operacionales entre ambos sistemas. Sin embargo, se mantuvo la tendencia observada en selectividad a alquilbencenos.

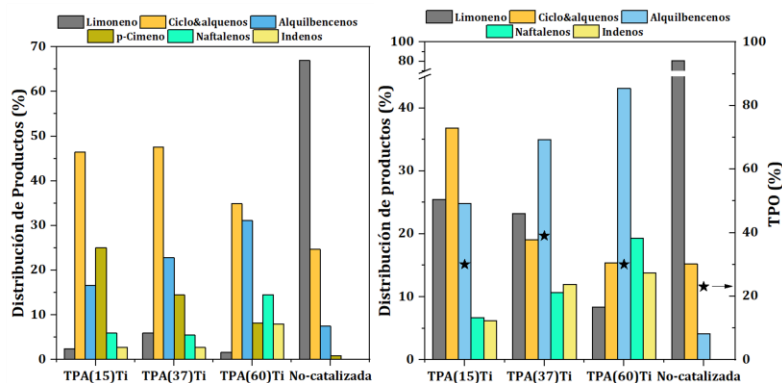


Figura 1. Distribución de productos (a) microescala y (b) escala de laboratorio sobre catalizadores de TPA(x)Ti, durante la pirólisis catalítica de NFU.

El catalizador con mayor contenido de TPA también favoreció en mayor medida la formación del alquilbencenos (incluyendo p-cimeno) a expensas del limoneno. La relación alquilbencenos/limoneno fue 1,0, 1,5 y 5,1 para 15, 37 y 60% de TPA respectivamente. Esta tendencia mostró una marcada correlación entre la concentración de sitios ácidos fuertes (Tabla 1)

y la promoción de reacciones de aromatización. Adicionalmente, en las reacciones catalizadas se obtuvo entre 30 y 40% de TPO (Figura 1b), mostrando la eficiencia del proceso.

## Conclusiones

Todos los catalizadores enriquecieron el aceite pirolítico con un alto contenido en monoaromáticos. Los resultados catalíticos a ambas escalas mostraron una correlación entre el contenido de sitios ácidos fuertes y la promoción de reacciones secundarias de aromatización que conducen a alquilbencenos. No obstante, se requiere un control estricto de la cantidad de estos sitios, ya que también se puede favorecer la formación de HAPs. Los catalizadores con menor acidez fuerte desfavorecieron las reacciones de ruptura del enlace C-C. Por otro lado, se acentuó la tendencia observada en la selectividad a alquilbencenos al aumentar la escala de la reacción.

## Referencias

- [1] M. Arabiourrutia, G. Lopez, M. Artetxe, J. Alvarez, J. Bilbao, M. Olazar, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 129 (2020).
- [2] P. Osorio-Vargas, I.D. Lick, L.R. Pizzio, S. Alejandro-Martín, Y. Casas-Ledón, J. Poblete, M.L. Casella, L.E. Arteaga-Pérez, *Mol. Catal.* 531 (2022) 112682.
- [3] P. Osorio-Vargas, T. Menares, D. Lick, M.L. Casella, R. Romero, R. Jiménez, L.E. Arteaga-Pérez, *Catal. Today* 372 (2021) 164–174.