

## Efecto del Litio y el Zinc en la pirólisis de polipropileno

García Florencia<sup>1</sup>, Dubois Franco<sup>1</sup>, Permuy Vidal Milagros<sup>1</sup>, Colman Lerner Jorge<sup>1</sup>, Peluso Miguel<sup>2</sup>, Sambeth Jorge<sup>1,\*</sup>

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” CINDECA (FCE, UNLP – CONICET – CICPBA) 47 Nro 257 La Plata, Argentina.

2. Laboratorio UPL (FCE, UNLP-CICPBA) Camino Centenario y 508, Gonnet (La Plata), Argentina.

E-mail: [sambeth@quimica.unlp.edu.ar](mailto:sambeth@quimica.unlp.edu.ar)

Palabras claves: Pirolisis, Polipropileno, Clinoptilolitas, Litio, Zinc.

### RESUMEN

Una zeolita del tipo clinoptilolita proveniente de San Juan, fue dopada con Li y Zn para evaluar el craqueo del polipropileno, con el objetivo de evaluar los hidrocarburos líquidos. La influencia del catalizador se estudió utilizando un equipo de craqueo de dos etapas. La actividad de craqueo mostro que los sólidos favorecen el cracking de las moléculas con una importante disminución de los cortes diesel, pero el dopado no mejoró sustancialmente el craqueo respecto de la CP sin dopar.

### Introducción

El polipropileno es un polímero termoplástico, de cadena hidrocarbonada lineal que es utilizado para la fabricación de muebles, cajas de almacenamiento, paragolpes de automóviles, recipientes para alimentos, máscaras sanitarias y artículos de papelería [1].

La pirólisis es una de las tecnologías que, con los debidos controles ambientales, puede ser apta en la reducción de plásticos en vertederos. La pirólisis puede ser térmica o catalítica. La primera de ellas es llevada a cabo a temperaturas de hasta 800 °C en un flujo inerte (N<sub>2</sub>) o con muy poco oxígeno [2]. Sin embargo, se originan subproductos poco selectivos, razón por la cual el uso de catalizadores permite mejorar la selectividad y el rendimiento. En el caso del PP los catalizadores utilizados incluyen caolín, sílice, alúmina, zeolitas, en reactores de lecho fijo o fluidizado. Autores como Hwang [3] han estudiado sobre distintos tipos de zeolitas la pirólisis del PP, encontrando que la fracción líquida es rica en isoparafinas y aromáticos. Por su parte Vasilkovová y cpl. [4] han utilizado una clinoptilolita (CP) natural y modificada con HCl en un proceso de craqueo del PP en dos etapas. La modificación de la acidez de la CP aumenta la producción de gas, una mayor cantidad de hidrocarburos ramificados como el metilpropeno y butenos. Jung et al. [5] recientemente han investigado la pirólisis catalítica de mascarillas

desechables de PP utilizando un catalizador de Ni/SiO<sub>2</sub> en dos atmosferas de reacción diferentes, N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, encontrando una alta selectividad a H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Por su parte [6 - 8], han evaluado los líquidos en el uso como combustible de motores diésel para la producción de energía eléctrica y para motores de combustión.

El objetivo de este trabajo es evaluar la distribución de licores formados en la reacción de pirólisis de PP a partir una zeolita del tipo clinoptilolita dopada con Zn y Li en un reactor de dos etapas.

### Experimental

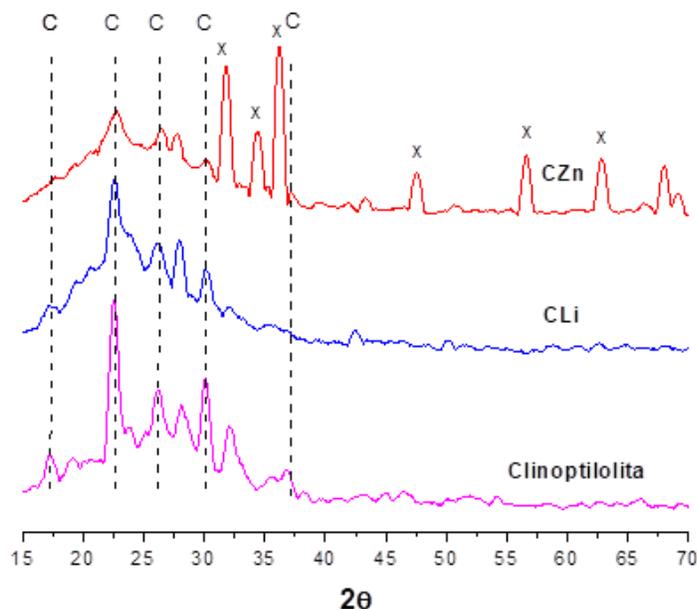
La clinoptilolita (CP) fue obtenida de una cantera natural de la provincia de San Juan (Argentina). Previo a la impregnación, se la calcinó a 600°C por 4 h. Para la preparación de los catalizadores se utilizó la técnica de impregnación por exceso de volumen con soluciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y LiCl en agitación por 6 h a temperatura ambiente, con posterior filtrado y secado por 24 h a 110°C. Por último, fueron nuevamente calcinados a 600°C por 4 h. Los sólidos preparados fueron llamados CZn (4.5%) y CLi (0.61%). Las muestras fueron caracterizadas por DRX, SEM-EDS y SBET y titulación potenciométrica. El polipropileno (PP) utilizado fue obtenido de bandejas de alimentos. La relación másica PP:Catalizador fue de 10:1. Los productos fueron analizados por CG con detección FID. El perfil de hidrocarburos seleccionado fue rango gasolina (GRO) de 5 a 12 C, kerosene (K) 8 a 16 C, y diésel (DRO) de 15 a 22 C.

### Resultados y discusión

En la figura 1 se observan los diagramas de DRX. Como puede verse la CP presenta los picos característicos 17.6, 22.5, 26.4, 27.9, 30 y 31.9 y 36.7° (JCPDS 39-1383), reportados por diferentes autores [9, 10].

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los catalizadores

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	E <sub>q</sub> ácidos/g <sub>cat</sub>
CP	8.1	0.038	16.4	1,88
CLi	5.6	0.016	7.2	1,95
CZn	4.9	0.013	6.4	2,21



**Figura 1:** Diagrama de RX de los sólidos: C (clinoptilolita) ; X (ZnO)

El análisis de DRX de los sólidos dopados con Li y Zn muestran en primer lugar, que la intensidad de los picos principales de la CP disminuye y comprobándose la desaparición de algunos de ellos, lo cual coincide con Barrer [11]. En segundo término, en el caso de CLi no se detectan picos vinculados a estructuras con Li, mientras que la muestra CZn aparecen los picos del ZnO (wurzita, JCPDS 75-0576). Estos resultados pueden asociarse a lo señalado por Kouvelos y col [12], quienes estudiando el intercambio iónico de cationes I y II en CP demostraron que el mismo es función del radio de hidratación ( $r_{hLi} = 3.8 \text{ \AA}$  y  $r_{hZn} = 4.3 \text{ \AA}$ ) por lo cual debido al mayor radio el Zn se ubica principalmente en la superficie de la CP y que la pérdida de cristalinidad se debe a los mencionados tamaños de los cationes que ingresa en la red modifican los enlaces con las moléculas de agua y la relación Si/Al [11]. Esta modificación estructural se refleja en los cambios que se detectaron en el estudio de la SBET, cuyos resultados se muestran en la Tabla 1, donde se aprecia que hay un bloqueo parcial de poros.

A partir de la titulación potenciométrica, se calcularon la cantidad de equivalentes ácidos por gramo de catalizador ( $E_{ac}/g$ ). Los resultados de estos cálculos se detallan en la Tabla 1 y como puede verse al doparse la CP existe un aumento en la acidez.

En la Tabla 2 se presentan los cortes GRO, K y DRO de la pirolisis térmica y catalítica.

**Tabla 2.** Distribución de cortes en la pirólisis térmica y catalítica

Catalizador	GRO (%)	K (%)	DRO (%)
Pirólisis térmica	7.7	6,2	86.1
CP	31.7	10.2	58.1
CLi	37.9	26.7	35.4
CZn	31.2	29.8	39.0

Los resultados del estudio de los cortes de los licores muestran que tanto el GRO como DRO se ubican para las muestras CLi y CZn entre valores entre el 30 y 40%, mientras que el porcentaje de K es muy inferior en la CP. Sin embargo, los valores de GRO de CZn respecto a CP no se ve una mejora. Esta fenomenología puede ser atribuida a lo que señalan Manos y Zhang [13, 14], que el menor  $V_p$  restringe el acceso de las moléculas formadas en el primer paso del craqueo pirólítico, a los sitios ubicados dentro de la estructura porosa lo que perjudica etapas posteriores de craqueo. En consecuencia, estas moléculas podrían reaccionar preferentemente en los sitios ácidos superficiales, y según los estudios de Dai [15], quienes analizaron el efecto de la acidez en la pirólisis del PP sobre una SBA15 dopada con Zn encontrando que la acidez superficial facilita la acumulación de residuos carbonosos teniendo como consecuencia una menor producción de GRO respecto de los otros cortes.

### Conclusiones

A partir de una zeolita natural de Argentina se prepararon dos catalizadores uno dopado con Li y otro con Zn evaluándose su performance en la pirólisis de polipropileno, proveniente de bandejas de alimentos. Los resultados del estudio de la pirólisis muestran que hay una mejora sustancial en los cortes GRO y K al incorporar los metales respecto de la pirólisis térmica.

### Referencias

- [1] J. H. Verbeek et al., “Cochrane Database Syst. Rev., vol. 2020, no. 4
- [2] K. Varma, L. S. Thakur, R. Shankar, and P. Mondal, *Waste Manag.*, 89, (2019) 224–235.
- [3] E. Hwang, J. Choi, D. Kim, DH. et al. *Korean J. Chem. Eng.* 15, (1998) 434–438.
- [4] S. Jung, S. Lee, X. Dou, and E. E. Kwon *Chem. Eng. J.*, 405, (2021) 126658
- [5] B. Vasilkovová, E. Hájeková, P. Hudec, et al *J. Anal. Appl. Pyrol.* 167, (2022), 105679
- [6] S. Lee, K. Yoshida, and K. Yoshikawa, *Energy Environ. Res.*, 5, (2015) 18
- [7] M. Rehan et al., *Energy Sources A*, 38, (2016) 2598–2603
- [8] P. Das and P. Tiwari, *Waste Manag.*, 79, (2018) 615–624.
- [9] K. Wang, B. Jia, Y. Li, J. Sun et al., *Molecules* 27, (2022) 2597.
- [10] A. Montes Luna, N. Fuentes López, et al. *Superficies y Vacío* 28 (2015) 5-11
- [11] R. Barrer, M. Makki *Can J Chem.* 42 (1964) 1481.
- [12] E. Kouvelos, K. Kesore, T. Steriotis, et al *Microp. Mesop. Mater.* 99 (2007) 106-111
- [13] G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer *Ind Eng Chem Res.* 39 (2000), 1198-1202
- [14] X. Zhang, H. Lei, G. Yadavalli, L. Zhu, Y. Wei, Y. Liu *Fuel*, 144 (2015), 33-42
- [15] L. Dai, N. Zhou, Y. Lv, K. Cobb, et al. *Energy Convers. Manag.* 245, (2021) 114