



Promoción de reacciones secundarias durante la pirólisis de neumáticos fuera de uso sobre catalizadores basados en ácido tungstofosfórico: efecto del soporte de Ce, Ti y Si

Osorio-Vargas, Paula^{1*}, Montaña, Maia¹, Pizzio, Luis¹, Francisco, Medina², Lick, Ileana D.¹, Arteaga-Pérez, Luis E.², Casella, Mónica L.¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J.J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No. 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina

²Laboratory of Thermal and Catalytic Processes (LPTC-UBB), Universidad del Bío-Bío, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería en Maderas, Concepción, Chile
paulaosorio@quimica.unlp.edu.co

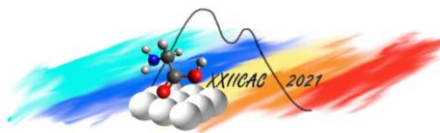
Palabras Claves: pirólisis de neumáticos, ácido tungstofosfórico, efecto del soporte, valorización de neumáticos

Resumen

El presente estudio reporta un análisis sistemático sobre el efecto que tiene la inmovilización de ácido tungstofosfórico (TPA, H₃PW₁₂O₄₀) en tres diferentes soportes (CeO₂, TiO₂ y SiO₂), sobre la formación selectiva de BTXE y p-cimeno durante la pirólisis de neumáticos fuera de uso (NFU). Los experimentos, se realizaron en un sistema de micropirólisis acoplado a cromatografía/espectrometría de masas (Py-GC/MS). Los resultados sugieren que los catalizadores de TPA soportados en TiO₂, fueron activos para convertir el NFU, en un aceite pirolítico enriquecido con BTXE y p-cimeno. Los catalizadores con 1% de TPA/TiO₂, favorecieron principalmente la formación de p-cimeno con una alta selectividad (56,3%), mientras que el catalizador con mayor contenido de TPA (10%), tuvo una selectividad hacia BTXE 8 veces mayor con respecto a la reacción no catalizada. Por el contrario, la inmovilización sobre SiO₂ promovió en mayor medida la formación de alquenos y el catalizador con CeO₂ no mostró un efecto catalítico significativo. Los resultados sugieren que los catalizadores participaron en las reacciones secundarias de deshidrogenación, isomerización, ciclación y dealquilación, que conducen a una mayor formación de estos compuestos, comparada con la reacción no catalizada.

Abstract

This study reports a systematic analysis on the effect of tungstophosphoric acid immobilization (TPA, H₃PW₁₂O₄₀) over three different supports (CeO₂, TiO₂ and SiO₂) in the selective formation of BTXE and p-cymene during the pyrolysis of end-of-life tires (ELT). The catalysts performance was evaluated in a micropyrolysis system coupled to chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The results suggest that TPA catalysts supported on TiO₂ were active converting NFU into a pyrolytic oil enriched with BTXE and p-cymene. The catalysts with 1% TPA/TiO₂ mainly favored the formation of p-cymene with a high selectivity (56.3%), while the catalyst with higher TPA content (10%) was 8-fold more selectivity towards BTXE than uncatalyzed reaction. In contrast, the immobilization on SiO₂ promoted the alkenes formation and CeO₂ catalysts did not shown a significant catalytic effect. The results indicated that the catalysts participated in the secondary reactions of dehydrogenation, isomerization, cyclization and dealkylation, leading to a higher formation of these compounds, respect to the uncatalyzed reaction.



Introducción

Los neumáticos fuera de uso se han convertido en un problema de contaminación preocupante, ya que además de ocupar grandes terrenos por su difícil compactación, son un hábitat ideal para roedores y criaderos de insectos transmisores de enfermedades, y, suponen además un riesgo alto de incendios, los cuales son difíciles de mitigar y liberan grandes cantidades de contaminantes. En Argentina, actualmente se están generando al año cerca de 150.000 toneladas de este tipo de residuo, de los cuales, solo aproximadamente el 8% se recicla como material triturado [1]. 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 o reciclado 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.

La pirólisis de la fracción polimérica del NFU (poliisopreno IR, polibutadieno BR y estireno-butadieno SBR), llevada a cabo entre 350 y 900 °C, produce tres fracciones principales: una fracción sólida, compuesta principalmente por negro de humo, una fracción gaseosa compuesta por CO, CO₂, hidrocarburos entre 1 y 4 carbonos e H₂, y una fracción líquida denominada aceite pirolítico, comúnmente denominado *tire pyrolytic oil* (TPO). El TPO comúnmente está formado por una mezcla compleja de compuestos orgánicos que incluyen, DL-limoneno, isopreno, estireno, isómeros del limoneno, terpenos aromáticos, algunos alcanos, alquenos, cicloalquenos, compuestos monoaromáticos como el benceno, tolueno, xilenos y etilbenceno (BTXE) y en algunos casos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Sin embargo, el aprovechamiento de estos compuestos se complica por su difícil separación mediante métodos de destilación convencionales. En este sentido, se han llevado a cabo muchos estudios que buscan producir un TPO mejorado mediante el control de la distribución de productos a través de la reacción catalizada. Por ejemplo, la producción de BTX a partir de la pirólisis de NFU ha sido ampliamente estudiada sobre zeolitas [2,3], desde el trabajo pionero llevado a cabo por William y col. publicado en 2002 [2]. A pesar de los excelentes resultados obtenidos usando algunas zeolitas, en muchos casos, (i) la presencia de HAPs indeseables, (ii) la fuerte actividad para el craqueo y (iii) considerables deposiciones de coque, redundan en una menor selectividad y estabilidad del catalizador. Por otro lado, un interesante producto que es posible obtener durante la pirólisis de NFU, es el p-cimeno. Comercialmente, el p-cimeno, se utiliza como disolvente e intermediario en la síntesis de química fina para producir fragancias, aromatizantes y p-cresol. Además, podría convertirse en un sustituto renovable del p-xileno para la síntesis del ácido tereftálico [4].

Recientemente, Osorio-Vargas y col. [5–7] demostraron que catalizadores bifuncionales de Pd soportado en SiO₂, nanotubos de titanato y halloysitas, promovieron la formación de BTXE y p-cimeno durante la pirólisis de NFU. Los autores argumentan que tanto la acidez como los sitios metálicos, fueron clave para controlar la distribución de los productos, gracias al favorecimiento de las reacciones de isomerización, hidrogenación y aromatización, que pueden ser promovidas sobre ambos sitios activos [8]. En la búsqueda de catalizadores libres de metales nobles y activos en esta reacción, los catalizadores ácidos del tipo heteropoliácidos, son una excelente alternativa, gracias a su alta acidez tipo Brønsted y su estabilidad térmica [9]. A la fecha, se pueden encontrar muy pocos trabajos usando este tipo de catalizadores en pirólisis de neumáticos. En uno de ellos [10], se evaluaron tres heteropoliácidos diferentes (H₃PW₁₂O₄₀, H₃PMO₁₂O₄₀ y H₄PMO₁₁VO₄₀) soportados sobre sílice comercial (CARI^{ACT} Q-10), observándose que la presencia de los catalizadores dio lugar a un aumento en la concentración de compuestos aromáticos y p-cimeno. La distribución de productos fue estrechamente asociada al tipo y fuerza de los sitios ácidos, siendo la relación más alta de sitios ácidos Lewis/Brønsted, la que favoreció en mayor medida la formación del terpeno aromático.

Con base en la información presentada, el objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de catalizadores basados en ácido tungstofosfórico soportado en tres óxidos diferentes (CeO₂, TiO₂ y SiO₂), sobre las reacciones secundarias durante la pirólisis de NFU, que conducen a la formación de compuestos de interés industrial, como los compuestos monoaromáticos del tipo BTXE y el p-cimeno.

Experimental

Los catalizadores fueron preparados por impregnación del TPA sobre los óxidos comerciales de CeO_2 , SiO_2 y TiO_2 (Sigma Aldrich). Se pesó la cantidad necesaria de TPA para que el catalizador tuviera 1 y 10% y se adicionó en un volumen de etanol para obtener una disolución homogénea, sobre la cual posteriormente se adicionaron los óxidos para formar la suspensión etanólica. Después de agitación durante 24h, se lleva hasta sequedad a baja temperatura y finalmente se calcinaron a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Los catalizadores fueron caracterizados mediante ATR-FTIR en un espectrómetro IR Nicolet iS20 (ThermoFisher, USA), equipado con un accesorio ATR Specac Quest ATR (Specac, UK) y un detector DTGS. Los espectros se promediaron para 32 scans en el rango 4000 cm^{-1} to 600 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} . La composición del NFU se determinó por análisis proximal (mufla Thermo Scientific F6020C), análisis elemental (Analizador Leco CHNS 628), análisis de trazas de inorgánicos (ICP-OES, PerkinElmer Optima 7000 DV) y TGA (Shimadzu DT 50). La actividad catalítica en la reacción de pirólisis rápida fue medida en un micropirolizador (5200HPR, CDS Analytical) acoplado a un GC/MS (Clarus 690, QS8, Perkin Elmer). En un experimento típico, 1 mg de muestra de NFU o sus componentes poliméricos, fue cargada en el tubo capilar de cuarzo, separado del catalizador por lana de cuarzo [5] y usando una relación típica de NFU:cat de 1:4 para promover reacciones secundarias. Las temperaturas de trabajo fueron 400 , 450 y $500\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $2000\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$. Los compuestos fueron identificados mediante sus espectros de masa usando la librería NIST, tal como ha sido detallado en [5].

Resultados y discusión

Caracterización de catalizadores y muestras de neumáticos

Los espectros IR de todos los catalizadores mostraron algunas señales típicas observadas para el TPA [9], sin embargo, algunas de estas bandas fueron solapadas por el soporte. En la Fig. 1 se presentan los ATR-FTIR de los catalizadores con 10% de TPA. Cabe mencionar que los catalizadores con 1% TPA presentaron las mismas bandas IR, pero con menor intensidad. El heteropoliácido presenta 4 vibraciones características a 1081 , 982 , 888 y 793 cm^{-1} . En todos los casos estas señales fueron detectadas como pequeños picos, a excepción de la banda de vibración a 1081 cm^{-1} , la cual aparece claramente cuando el TPA está soportado sobre TiO_2 (Fig. 1a).

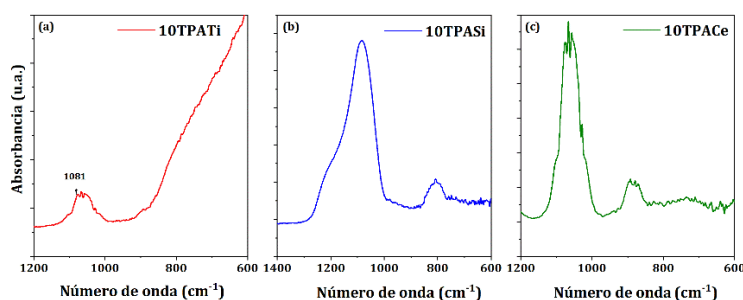
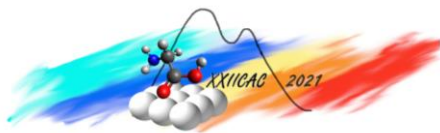


Figura 1. Espectros de ATR-FIR para los catalizadores de 10TPA/soporte

La presencia de las bandas características del TPA da un indicio de que la estructura del heteropoliácido se conserva después del tratamiento de calcinación, como ya se ha demostrado también en otros trabajos [9,11].

La caracterización de las muestras de NFU se muestra en la Tabla 1. La cantidad de volátiles (58,8%) sugiere que una fracción considerable de C-H puede recuperarse mediante pirólisis como gases condensables y no condensables. Los perfiles de TGA y DTG mostraron que la descomposición del NFU puede ser dividida en tres etapas (Tabla 1). Las mayores pérdidas de masa fueron detectadas a 280 , 380 y $410\text{ }^\circ\text{C}$. El pico más pequeño aparece alrededor de $280\text{ }^\circ\text{C}$, el cual fue atribuido a la volatilización de los aditivos utilizados durante la fabricación del neumático, mientras que los dos principales picos



de descomposición situados a 380 y 410 °C, se han atribuido a la conversión de la matriz polimérica. Por lo tanto, se atribuye la pérdida de peso registrada en esta región (56,3%), a la conversión de los componentes poliméricos individuales (IR, BR y SBR). La temperatura de trabajo se limitó entre 400-500 °C para maximizar la conversión de esta fracción.

Tabla 1. Caracterización muestras de NFU

Análisis proximal (%p/p)	Análisis elemental		TGA Temperatura (°C)	DTG	Masa perdida (%)	
	(%p/p)	(mg/kg)				
Humedad	1,2	C 79,5	Al 1352	100 - 300	280	4,83
Volátiles	58,8	H 7,33	Ca 1152	300 - 400	380	50,3
Carbono fijo	30,2	N 0,47	Fe 1117	400 - 500	410	6,00
Cenizas	9,9	S 1,48	K 509			
		O ^a 2,77	Na 508			

^a El oxígeno es calculado por diferencia

Distribución de productos durante la pirólisis de los polímeros modelo constituyentes del neumático

El principal producto observado a partir de la pirólisis (450 °C) del polibutadieno (BR) y estireno-butadieno (SBR), fue el 4-vinilciclohexeno con una selectividad del 72,3 y 52,0%, respectivamente, mientras que el D,L-limoneno fue el principal producto de la pirólisis del poliisopreno (IR) con una selectividad del 56,5%. Ambos compuestos son producto del rompimiento homolítico del enlace β de la cadena polimérica y la posterior ciclación intramolecular de la cadena radicalaria formada. Adicionalmente, la presencia de pequeñas cantidades de 1-metil-4-(1-metiletenil)benceno (p-cimeno), p-cimeno (1-metil-4-(1-metiletil)benceno), isopreno (monómero del IR), xilenos, cicloalquenos y alquenos, sugieren que estarían ocurriendo reacciones secundarias de craqueo, isomerización, deshidrogenación y aromatización.

Reacción de pirólisis rápida usando catalizadores de TPA soportados en CeO₂, TiO₂ y SiO₂. Estudio del efecto del soporte sobre la distribución de productos

El principal producto observado durante la reacción de pirólisis rápida de NFU a 400 °C, corresponde al DL-limoneno, como se muestra en la Fig. 2, para la reacción no catalizada. Este resultado muestra que los principales productos durante la degradación del neumático provienen del IR, resultado que concuerda con aquellos obtenidos en trabajos previos [3,5]. Por lo tanto, el efecto de los catalizadores estudiados aquí puede evaluarse sobre las reacciones secundarias ocurridas sobre el DL-limoneno. Como se observa en la gráfica, los catalizadores soportados en CeO₂, tuvieron porcentajes similares de DL-limoneno con respecto a la reacción no catalizada, señalando que no existió un efecto de este catalizador sobre las reacciones secundarias, en ninguna de las concentraciones usadas. Por el contrario, cuando se empleó el catalizador de xTPASi, se observó una disminución en la selectividad a DL-limoneno, siendo mayor para el catalizador con 10%TPA. Ambos catalizadores promovieron reacciones de deshidrogenación y craqueo conduciendo a la formación de BTXE, cicloalquenos y en mayor medida alquenos. Un menor porcentaje de DL-limoneno fue detectado sobre el catalizador con mayor contenido de TPA. Un resultado muy interesante fue obtenido con los catalizadores de xTPATi. En ninguno de los dos catalizadores, 1TPATi y 10TPATi, fue detectado DL-limoneno, indicando que estos favorecieron la total conversión del compuesto. El catalizador con 1% de TPA favoreció de manera importante la formación de p-cimeno (56,3%). Este porcentaje coincide con el detectado para DL-limoneno en la reacción sin catalizador (56,2%), lo cual da un indicio de que el catalizador está promoviendo las reacciones secundarias de isomerización y deshidrogenación que dan lugar a la formación de p-cimeno a partir de DL-limoneno (Fig. 3) con una alta selectividad [6]. Por otro lado, cuando el catalizador tiene un mayor contenido de TPA, se favorecieron otras rutas de reacción (Fig. 3). Este catalizador promovió la formación de BTXE (26%) por encima de los otros catalizadores usados y

la reacción no catalizada. Como se muestra en la Fig. 2, el p-cimeno no se forma sin presencia de catalizador y los BTXE lo hacen en muy baja proporción, por lo que claramente los catalizadores de TPA soportados sobre TiO_2 tuvieron un efecto importante sobre la distribución de productos. Estos catalizadores fueron seleccionados para los estudios posteriores, teniendo en cuenta que los productos favorecidos son de alto interés desde un punto de vista comercial.

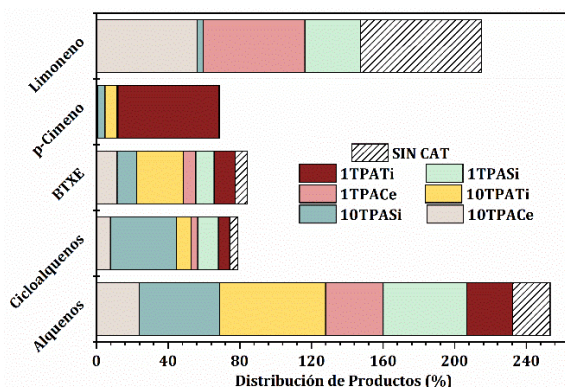


Figura 2. Efecto de los catalizadores sobre la distribución de los productos durante la pirólisis llevada a cabo a 400 °C.

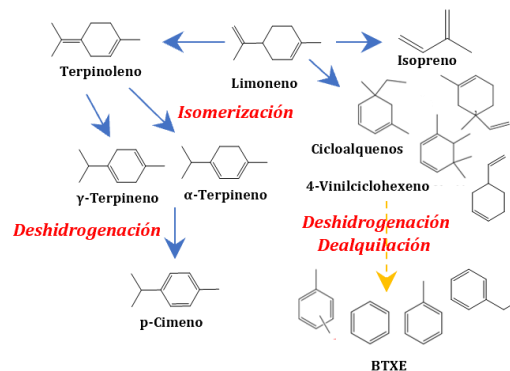


Figura 3. Rutas de reacción de formación de p-cimeno y BTXE.

Considerando que los espectros IR mostraron que los seis catalizadores conservaron la estructura del TPA a las condiciones de preparación, las diferencias observadas en la actividad catalítica podrían ser atribuidas principalmente a sus características ácidas. Como ha sido reportado previamente [9], la inmovilización de TPA sobre un soporte, modifica sustancialmente sus sitios ácidos, lo cual estaría determinado por la dispersión sobre el soporte, la naturaleza de las especies presentes en el material y el grado de interacción entre el soporte y el TPA [9]. Por otra parte, algunos estudios han demostrado que no solo la acidez tipo Brønsted es decisiva para el favorecimiento de reacciones conducentes a la formación de p-cimeno y BTX, sino que también la acidez de Lewis estaría desempeñando un rol determinante [10]. Por lo tanto, es posible afirmar que la acidez total y la relación de sitios ácidos de Lewis/Brønsted pudieron ser determinantes en la actividad catalítica observada. Al momento de esta presentación, las determinaciones de acidez se encuentran en proceso de medición.

Efecto de la temperatura de trabajo sobre las reacciones secundarias durante la pirólisis catalizada por xTPATi

A medida que se aumenta la temperatura de 400 a 500 °C (Fig. 4), en la reacción sin catalizador se detectó un aumento del contenido de cicloalquenos y una concomitante disminución en el porcentaje de DL-limoneno. Este aumento no favoreció de manera importante la formación de compuestos aromáticos. El aumento de la temperatura en presencia de 10%TPATi, promovió las reacciones de deshidrogenación y ciclación que derivaron en un aumento de p-cimeno y en menor medida BTXE, así como una disminución en los alquenos (Fig. 4a). Sin embargo, por encima de 450 °C (Fig. c), no hubo un cambio significativo en la distribución de productos. En contraste, al aumentar la temperatura para la reacción llevada a cabo con 1%TPATi, hubo un aumento en la selectividad a BTXE a expensas del p-cimeno (Fig. a y b), como se corroboró al realizar la experiencia con un patrón de p-cimeno. Tal como sucedió con el otro catalizador, por encima de 450 °C (Fig. c), no hubo favorecimiento de otras rutas de reacción. Finalmente, bajo las condiciones de reacción estudiadas, el catalizador de 1%TPA promueve la formación de p-cimeno a la más baja temperatura (400 °C), mientras el catalizador con 10% requiere una mayor temperatura de reacción. De acuerdo con la distribución de productos, el catalizador con 10%TPA, a baja temperatura, favoreció las reacciones de craqueo y aromatización [6].

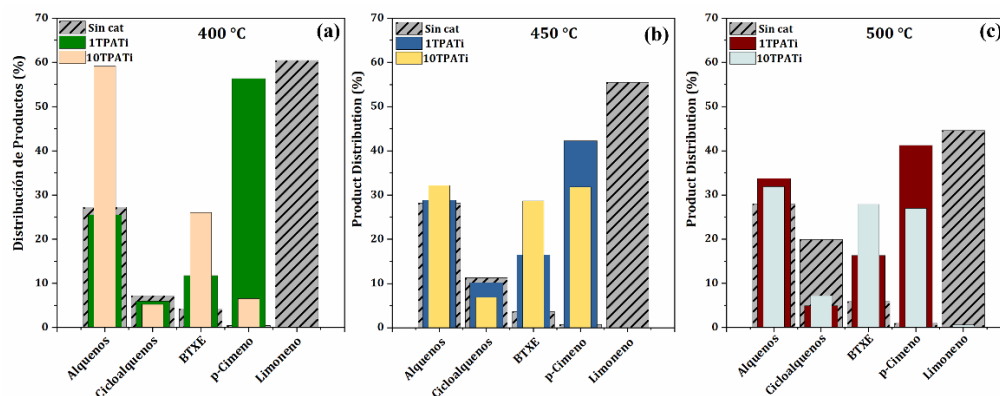


Figura 4. Efecto de la temperatura sobre las reacciones de pirólisis secundarias usando xTPATI

Conclusiones

En este estudio se llevó a cabo la pirólisis de NFU, sobre catalizadores basados en TPA inmovilizado sobre tres soportes (CeO_2 , TiO_2 y SiO_2). Los resultados permitieron visualizar claramente el efecto del soporte sobre la distribución de los productos. La inmovilización de TPA sobre SiO_2 promovió la formación de alquenos y el catalizador con CeO_2 no tuvo un efecto catalítico significativo. Además, se comprobó que el uso de soportes de TiO_2 dio lugar a catalizadores de TPA que promovieron la formación de compuestos de interés comercial como lo son los BTXE y el p-cimeno. Los catalizadores con 1% de TPA favorecieron las reacciones de deshidrogenación que conducen a p-cimeno con una alta selectividad (56,3%), incluso a la temperatura más baja. Este compuesto no fue detectado bajo la reacción no catalizada. Por otro lado, el catalizador con mayor contenido de TPA (10%), favoreció principalmente las reacciones de craqueo y aromatización que llevaron a la formación de una mayor cantidad de BTXE comparada con la reacción no catalizada (8 veces). Finalmente, resultó evidente que la actividad catalítica podría ser atribuida a las diferencias en las propiedades ácidas entre los catalizadores estudiados.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación brindada por CONICET (PUE 2018-229 20180100005CO), la Universidad Nacional de La Plata (Proyecto 11/X903) y el proyecto FONDEQUIP EQMI170077.

Referencias

- [1] Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Caso Regomax. (2018).
- [2] P.T. Williams, A.J. Brindle, *Fuel* 81 (2002) 2425–2434.
- [3] M. Arabiourrutia, G. Lopez, M. Artetxe, J. Alvarez, J. Bilbao, M. Olazar, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 129 (2020).
- [4] J.D. Tibbetts, S.D. Bull, *Adv. Sustain. Syst.* 2000292 (2021).
- [5] P. Osorio-Vargas, C.H. Campos, C.C. Torres, C. Herrera, K. Shanmugaraj, T.M. Bustamante, J. Diaz de Leon, F. Medina, L.E. Arteaga-Pérez, *Catal. Today* In press (2021).
- [6] P. Osorio-Vargas, T. Menares, D. Lick, M.L. Casella, R. Romero, R. Jiménez, L.E. Arteaga-Pérez, *Catal. Today* 372 (2021) 164–174.
- [7] P. Osorio-Vargas, K. Shanmugaraj, C. Herrera, C.H. Campos, C.C. Torres, F. Castillo-Puchi, L.E. Arteaga-Pérez, *Ind. Eng. Chem. Res.* In press (2021).
- [8] A. Corma Canos, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411–2502.
- [9] L.R. Pizzio, C. V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A Gen.* 167 (1998) 283–294.
- [10] C. Tavera-Ruiz, P. Gauthier-Maradei, M. Capron, D. Ferreira-Beltran, C. Palencia-Blanco, J.C. Morin, F. Dumeignil, *Waste and Biomass Valorization* 10 (2019) 3057–3069.
- [11] Y. Geng, S. Xiong, B. Li, Y. Liao, X. Xiao, S. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 856–866.