

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE-L

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

OBTENCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS (BTX) POR HIDRO-LICUEFACCIÓN DIRECTA DE POLIPROPILENO RECICLADO EMPLEANDO Zn/ZSM-5 EN UN REACTOR TIPO BATCH

AUTOR: JÁTIVA CARRILLO, EDGAR JOEL

DIRECTORA: ING. DONOSO QUIMBITA, CATERINE ISABEL, MSc.





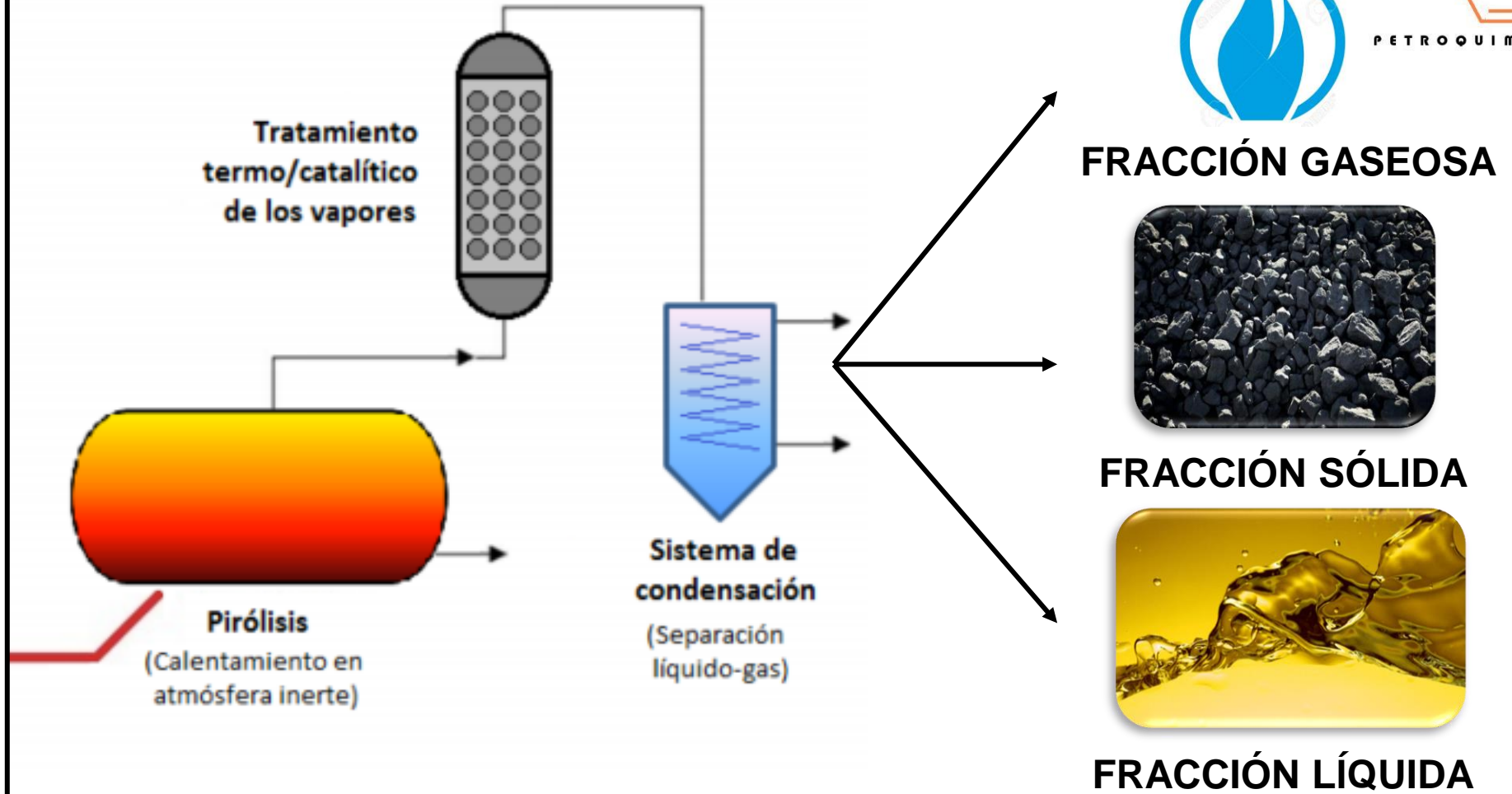
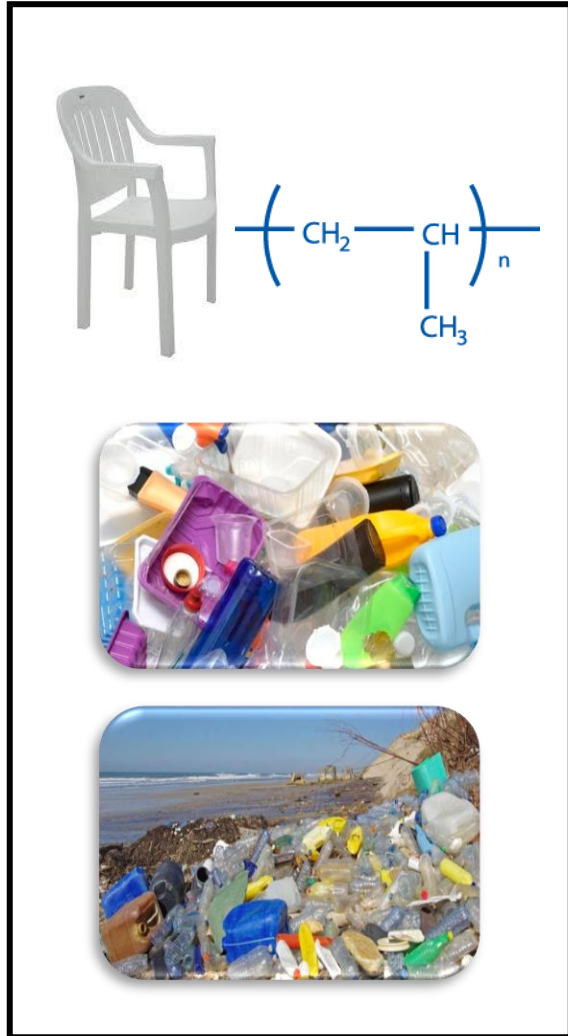
INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



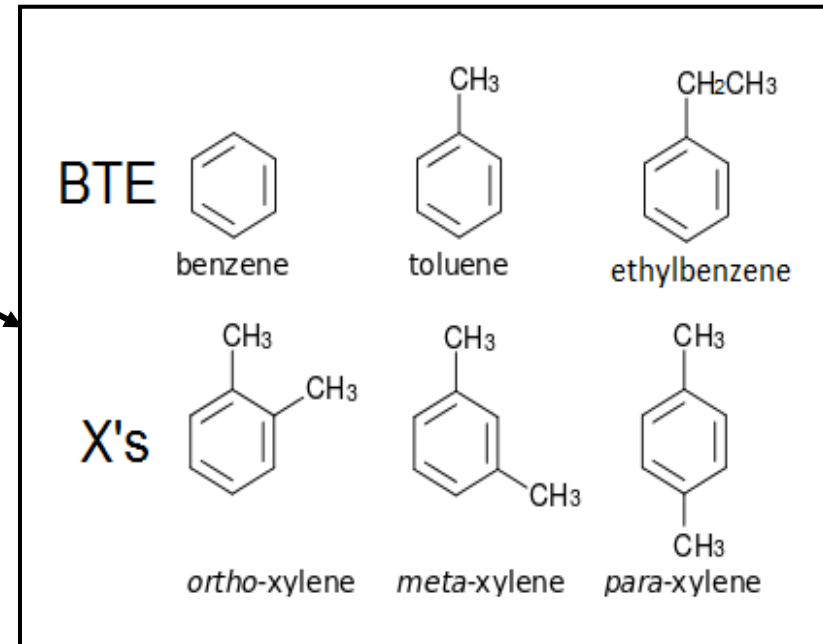
USOS DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIPROPILENO



FRACCIÓN LÍQUIDA

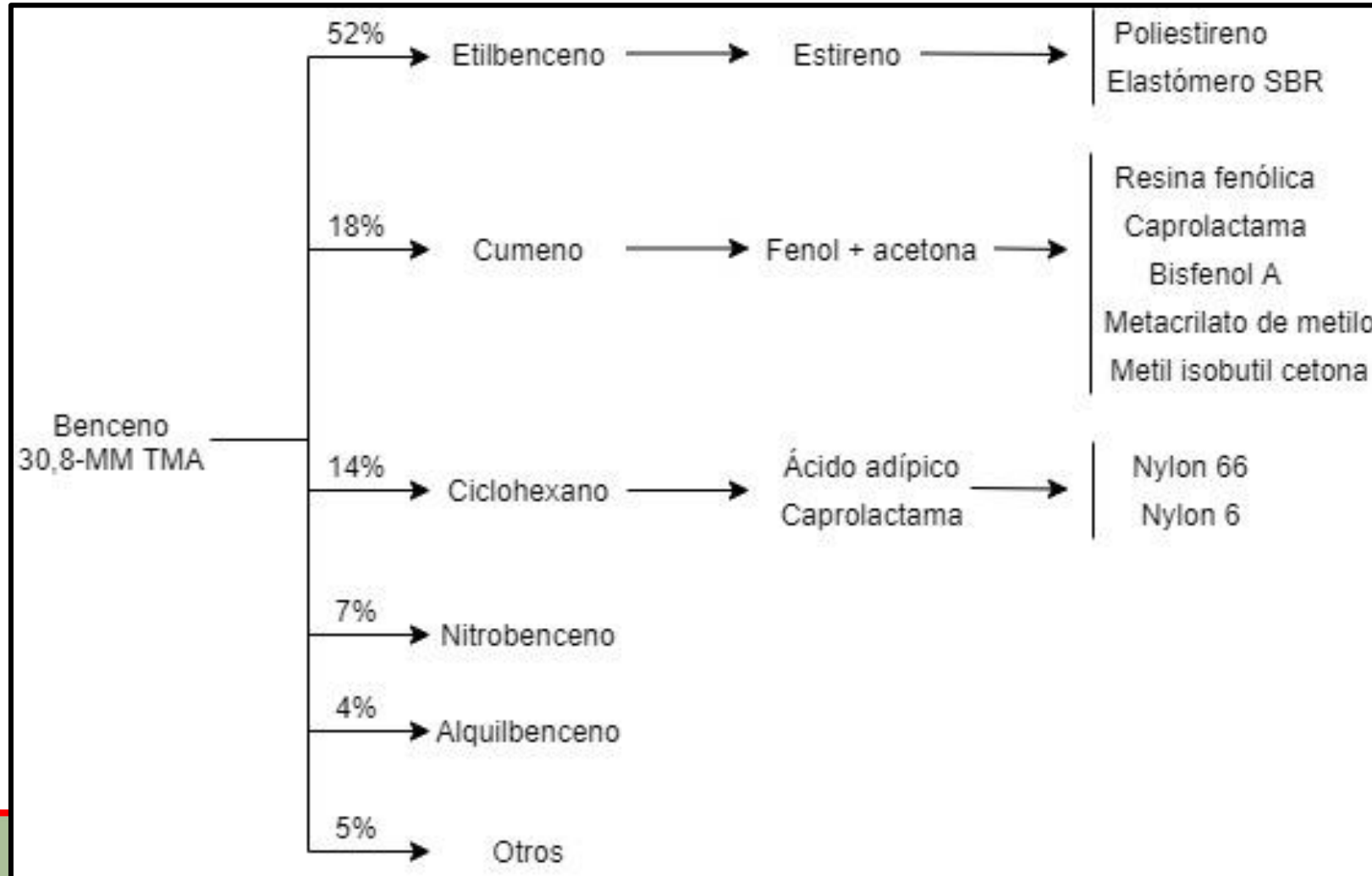


**COMBUSTIBLES
(GASOLINA, QUEROSENO, DIÉSEL)**



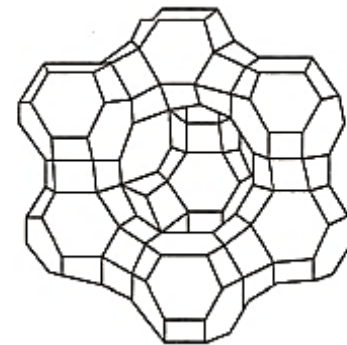
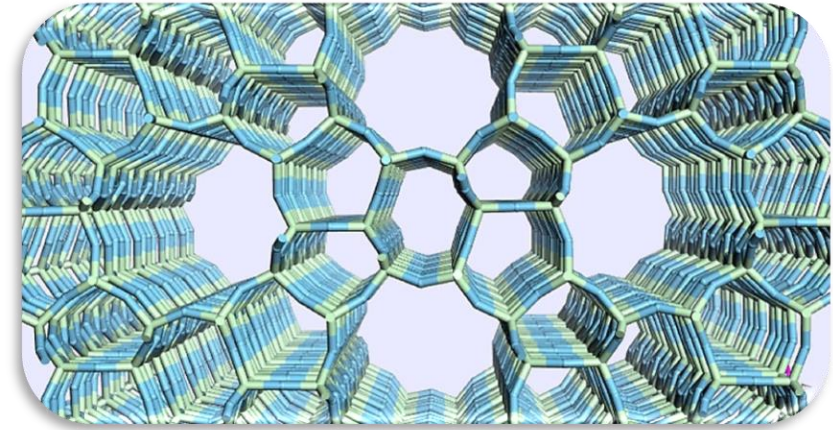
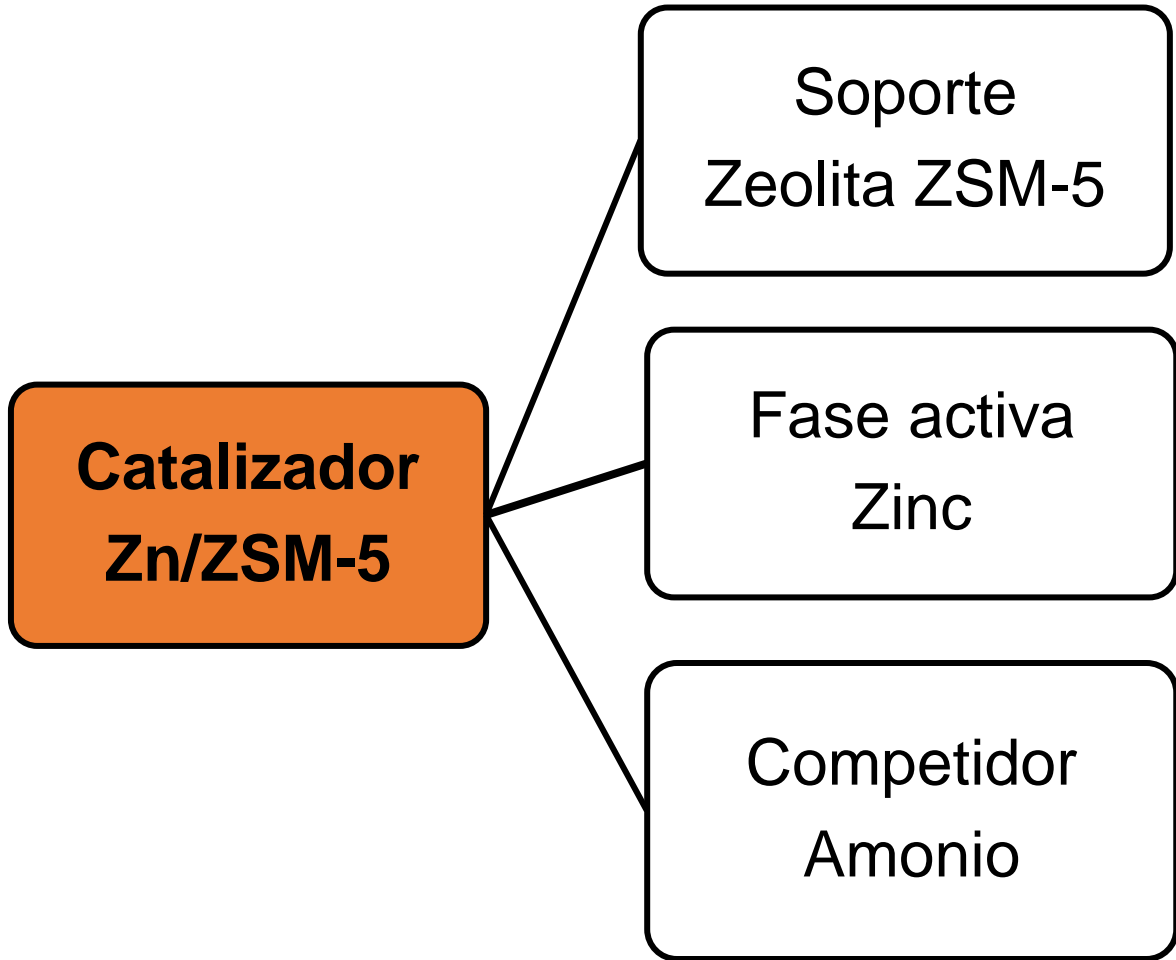
PRECURSORES PETROQUÍMICOS

BENCENO COMO MATERIA DE PRIMA



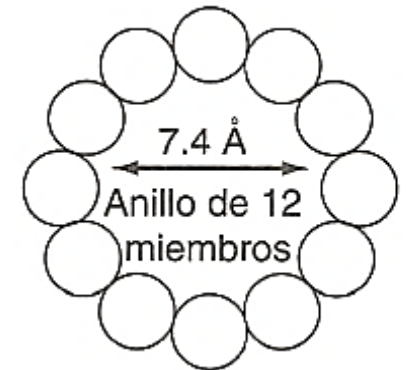
XILENOS COMO MATERIA DE PRIMA





Zeolita tipo faujasita

(a)





INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

OBJETIVO GENERAL

Obtener hidrocarburos aromáticos (BTX) por hidro-licuefacción directa de polipropileno reciclado empleando Zn/ZSM-5 en un reactor tipo batch.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el catalizador Zn/ZSM-5 por el método de coimpregnación húmeda 2% (p/p) Zn.
- Implementar el proceso de hidro-licuefacción directa en un reactor tipo batch a escala de laboratorio.
- Caracterizar los productos de la hidro-licuefacción del polipropileno, mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
- Determinar las mejores condiciones de operación para la obtención de hidrocarburos aromáticos (BTX), mediante hidro-licuefacción en el reactor batch de la Columna de Craqueo, Controlada desde Computador QCCC.



INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



Síntesis del catalizador

- Impregnación del soporte con sal de zinc y amonio
- Secado
- Calcinación

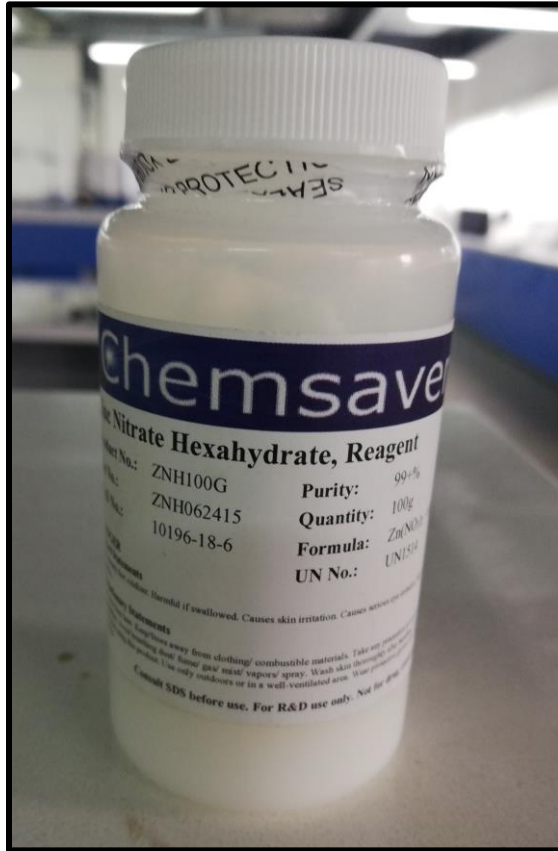
Hidro-licuefacción directa del polipropileno

- Primer ensayo
- Segundo ensayo

Caracterización de la fracción líquida por GC/MS

Determinación de las mejores condiciones de operación para la obtención de hidrocarburos aromáticos (BTX)

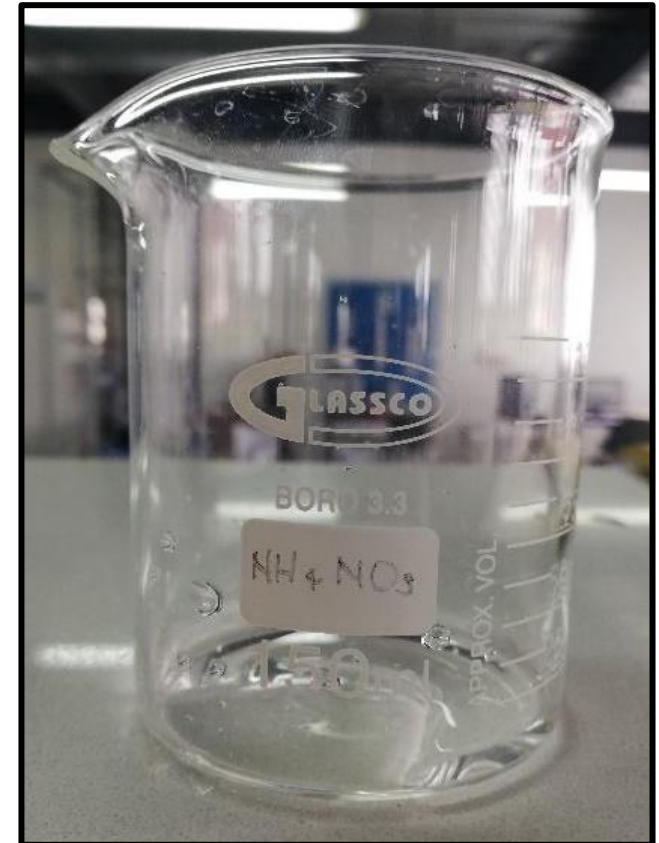
COIMPREGNACIÓN HÚMEDA 2% (p/p) Zn



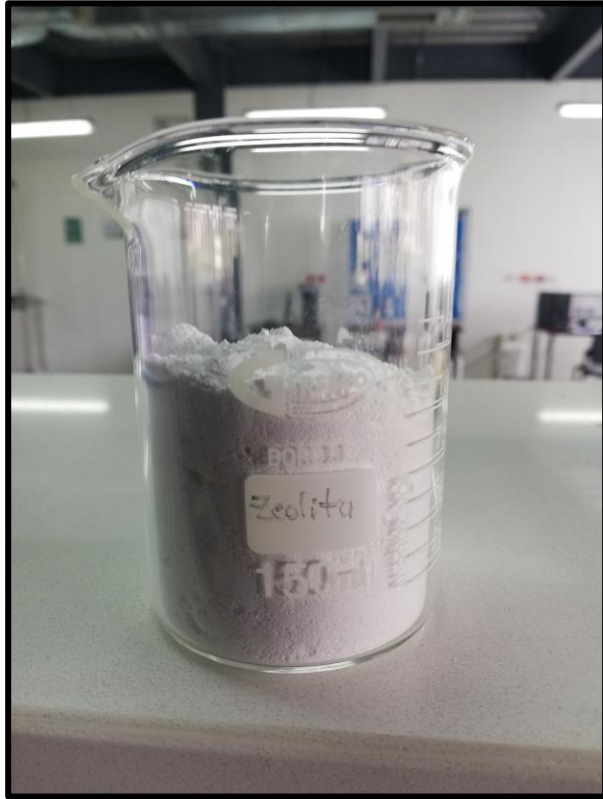
SOLUCIÓN DE $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$



SOLUCIÓN DE $(NH_4)NO_3$



COIMPREGNACIÓN HÚMEDA 2% (p/p) Zn



ZEOLITA
ZSM-5



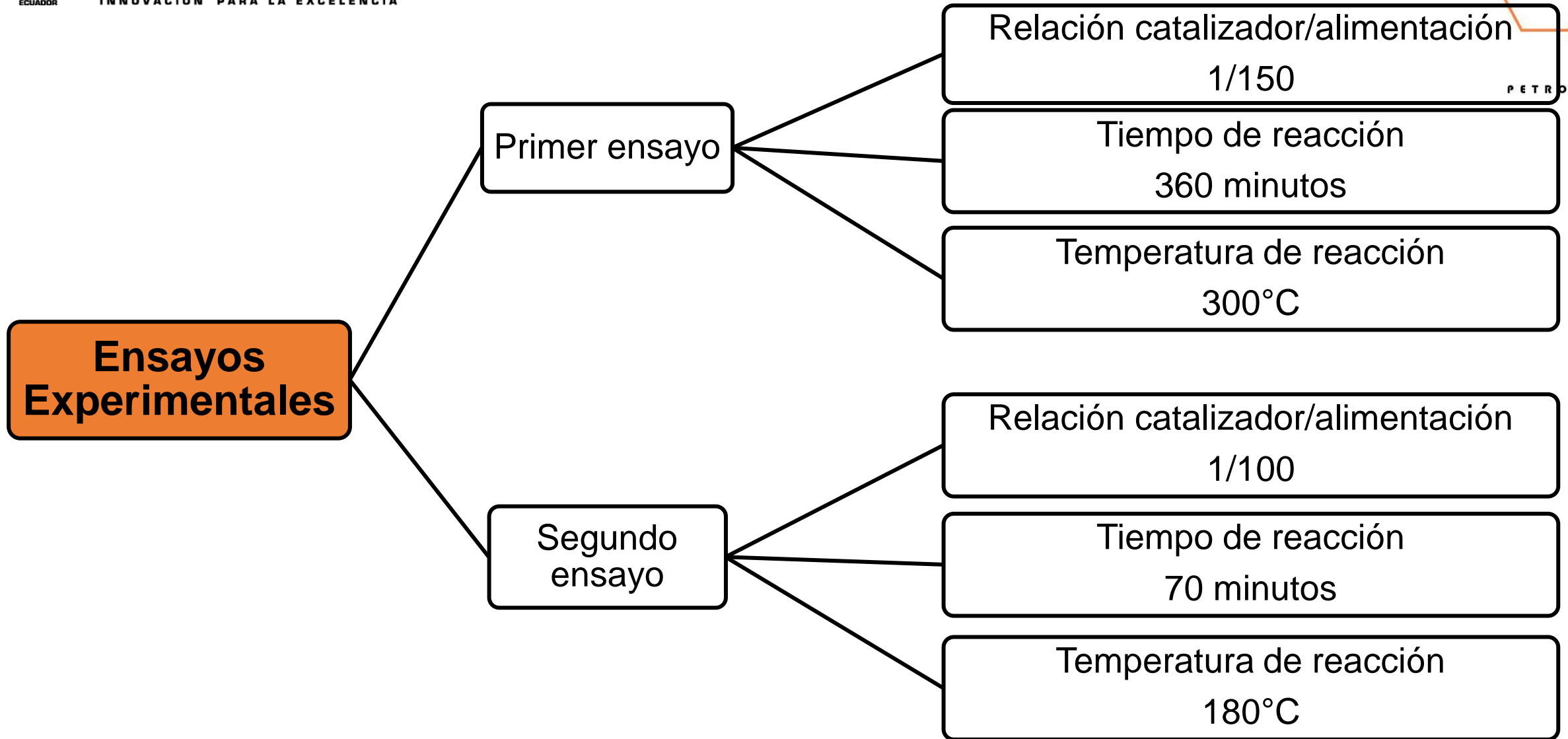
COIMPREGNACIÓN
HÚMEDA



FILTRADO
AL VACÍO



CATALIZADOR
CALCINADO





COLOCACIÓN DEL
CATALIZADOR



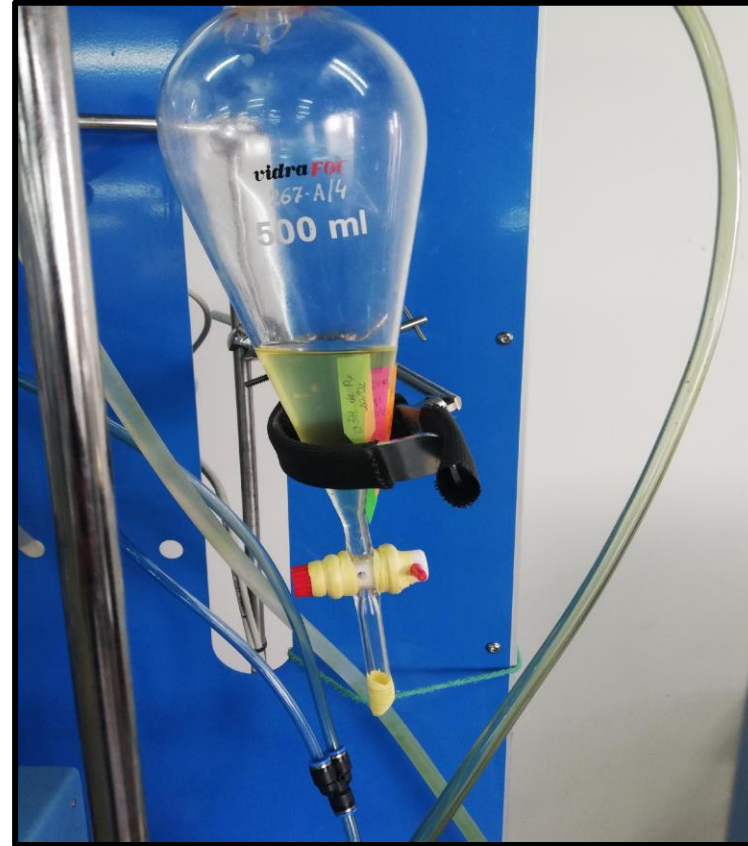
ARMADO DE LA
COLUMNA DE CRAQUEO



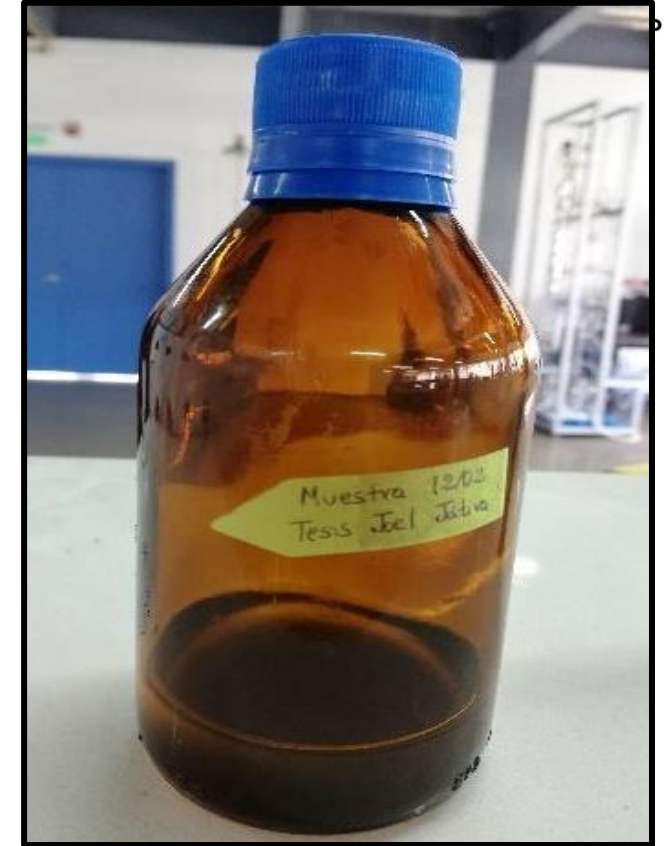
REACCIÓN
DE PIRÓLISIS



PRIMERA GOTA
DE DESTILADO



RECOLECCIÓN DEL
DESTILADO



ALMACENAMIENTO
DE MUESTRA



INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



EFFECTO DEL SOPORTE DEL CATALIZADOR EN EL RENDIMIENTO DE LOS PRODUCTOS



Compuesto	HZSM-5	HY	H-Beta
Gases	16,7	12,08	19,16
CO	0,13	0,1	0,13
C ₁	0	0,07	0
C ₂	2,77	0,66	0,39
C ₃	5,27	2,98	4,02
C ₄	8,53	8,27	14,62
No aromáticos C₅- C₁₀	15,75	8,24	17,33
C ₅	4,86	3,42	7,36
C ₆	4,8	1,82	5,05
C ₇	4,26	1,21	3,49
C ₈	1,7	0,76	1,37
C ₉	0,01	0,05	0,05
C ₁₀	0,12	0,98	0,01
Aromáticos C₁₀	19,55	28,46	12,43
C ₁₀	1,61	4,15	2,12
C ₇	2,94	6,15	2,49
C ₈	5,87	8,51	3,56
C ₉	4,62	4,16	1,89
C ₁₀	4,51	5,5	2,37
Alquitrán (C₁₁₊)	8,78	14,42	12,39
Desconocidos	6,13	3,80	5,63
Total	66,9	67,0	66,9

Compuesto	ZSM-5
No aromáticos	34,70
1 Alifáticos	13,57
2 Alcoholes	19,95
3 Ésteres	1,18
Aromáticos	0,41
Estireno	0,41
Total	35,10

PRIMER ENSAYO

$\eta_{\text{aromáticos}}$

$\eta_{\text{productos líquidos}}$

Compuesto	ZSM-5
No aromáticos	41,36
1 Alifáticos	27,87
2 Alcoholes	11,20
3 Ésteres	2,14
4 Nitrógeno	0,15
Aromáticos	0
Total	41,36

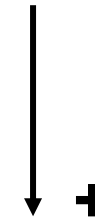
SEGUNDO ENSAYO

$\eta_{\text{aromáticos}}$

$\eta_{\text{productos líquidos}}$

EFECTO DEL SOPORTE DEL CATALIZADOR EN LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

HDPE	Gravedad específica	Valor calorífico (KJ/Kg)
HDPE sin catalizador	0,776-0,779	30145-30563
HDPE con 5% ZN	0,778-0,782	33494-34750
HDPE con 5% Alúmina	0,780-0,785	35169-36425



(SONAWANE ET AL. 2014)

Sin catalizador	Con 5% Zeolita natural	Con 5% Alúmina
1-deceno (C ₁₀ H ₂₀)	Octano (C ₈ H ₁₈)	Octeno-2 (C ₈ H ₁₆)
Tetradecano (C ₁₄ H ₃₀)	1-Tridecanol (C ₁₃ H ₂₈ O)	1-deceno (C ₁₀ H ₂₀)
Heneicosano (C ₂₁ H ₄₄)	1-hexadeceno (C ₁₆ H ₃₂)	1-Tridecanol (C ₁₃ H ₂₈ O)
Pentacosano (C ₂₅ H ₅₂)	Heneicosano (C ₂₁ H ₄₄)	1-hexadeceno (C ₁₆ H ₃₂)
	Tetracosano (C ₂₄ H ₅₀)	Heneicosano (C ₂₁ H ₄₄)

(SONAWANE ET AL. 2014)

- Hydrocarbons alifáticos de C₄ a C₃₇
- Fracciones de gasolina (C₅-C₁₀)
 - Fracciones de queroseno (C₁₁-C₁₃)
 - Fracciones de diésel (C₁₃-C₁₈)



PRIMER ENSAYO

Clasificación	Compuesto
Fracciones de gasolina (C ₅ -C ₁₀)	Pentano
	2-metil-1-penteno
	3-metil-2-penteno
	1,2,4-trimetilciclopentano
	2,4-dimetil-1-hexeno
	4-metilheptano
	2-metil-1-hepteno
	1,2,3-trimetilciclopenteno
	cis-1,1,3,4-tetrametil-ciclopentano
	2,4-dimetil-1-hepteno
Fracciones de queroseno (C ₁₁ -C ₁₃)	1,3,5-trimetilciclohexano
	3,3,5-trimetilciclohexeno
	1,2,3,4,5-pentametilciclopentano
	4-metildecano
	1-butil-2-propil-ciclopentano
	2,4-dimetil-1-deceno
	1-isopropil-1,4,5-trimetilciclohexano

Clasificación	Compuesto
Fracciones de diésel (C ₁₃ -C ₁₈)	4,6-dimetildodecano
Fracciones de alto peso molecular	1-tetracoseno

Clasificación	Compuesto
Alcoholes	2-isopropil-5-metil-1-heptanol
	2-hexil-1-decanol
	Ciclododecano metanol
Ésteres	Acetato de tetrahidroionilo
Aromáticos	Estireno



SEGUNDO ENSAYO

Clasificación	Compuesto
Fracciones de gasolina (C ₅ -C ₁₀)	2-metil-1-penteno
	2,4-dimetil-1-penteno
	2,4-dimetil-1,4-pentadieno
	cis-1,3-dimetil-ciclopentano
	2,4-dimetil-1,3-pentadieno
	4-metilheptano
	1,2,3-trimetilciclopenteno
	cis-1,1,3,4-tetrametil-ciclopentano
	1,3,5-trimetilciclohexano
	2,4-dimetil-1-hepteno
	(1a, 3a,5B)-1,3,5-trimetilciclohexano
	3,3,5-trimetilciclohexeno
	1,2,3,4,5-pentametilciclopentano
	cis-1-metil-2-(1-metiletilidieno)-ciclopropano
	1,4-dimetil-5-(1-metiletil)-ciclopenteno
2,6-dimetil-1-octeno	

Clasificación	Compuesto
Fracciones de queroseno (C ₁₁ -C ₁₃)	2-metil-3-metileno-nonano
	(Z)- 4-metil-2-deceno
	4-metildecano
	2,2-dimetil-3-deceno
	2,4-dimetil-2-deceno
	1-butil-2-propilciclopentano
	2,4-dimetil-1-deceno
	1-isopropil-1,4,5-trimetilciclohexano

Clasificación	Compuesto
Alcoholes	Nitrógeno
	Butano
	4-metil-ciclohex-2-en-1-ol (2,4,6-trimetilciclohexil)-metanol
Ésteres	2-hexil-1-decanol
	Acetato de tetrahidroionilo

EFEECTO DE LA CARGA DE Zn EN LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

Zeolita ZSM-5

- Excelente capacidad de aromatización.
- Su fuerte capacidad de craqueo conduce a la formación de olefinas.

Metal de transición

- Mejora la capacidad de aromatización.
- Disminuye la selectividad de las olefinas y aumenta la de aromáticos.
- Conlleva a la formación de alcanos y aromáticos.

Zn

- Modifica la acidez de la superficie y acelera la producción de aromáticos.
- Carga óptima de 0,5% en peso.
- El aumento en la carga de Zn genera mayor cantidad de residuos.

PRIMER ENSAYO

CLASIFICACIÓN DE ALIFÁTICOS EN ALCANOS Y OLEFINAS

Clasificación	Compuesto	
Alcanos	Pentano	
	1,2,4-trimetilciclopentano	
	4-metilheptano	
	cis-1,1,3,4-tetrametil-ciclopentano	
	1,3,5-trimetilciclohexano	
	1,2,3,4,5-pentametilciclopentano	
	4-metildecano	
	1-butil-2-propil-ciclopentano	
	1-isopropil-1,4,5-trimetilciclohexano	
	Olefinas	4,6-dimetildodecano
		2-metil-1-penteno
3-metil-2-penteno		
2,4-dimetil-1-hexeno		
2-metil-1-hepteno		
2,4-dimetil-1-hepteno		
3,3,5-trimetilciclohexeno		
2,4-dimetil-1-deceno		
1-tetracoseno		



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

EFECTO DE LA CARGA DE Zn EN LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS



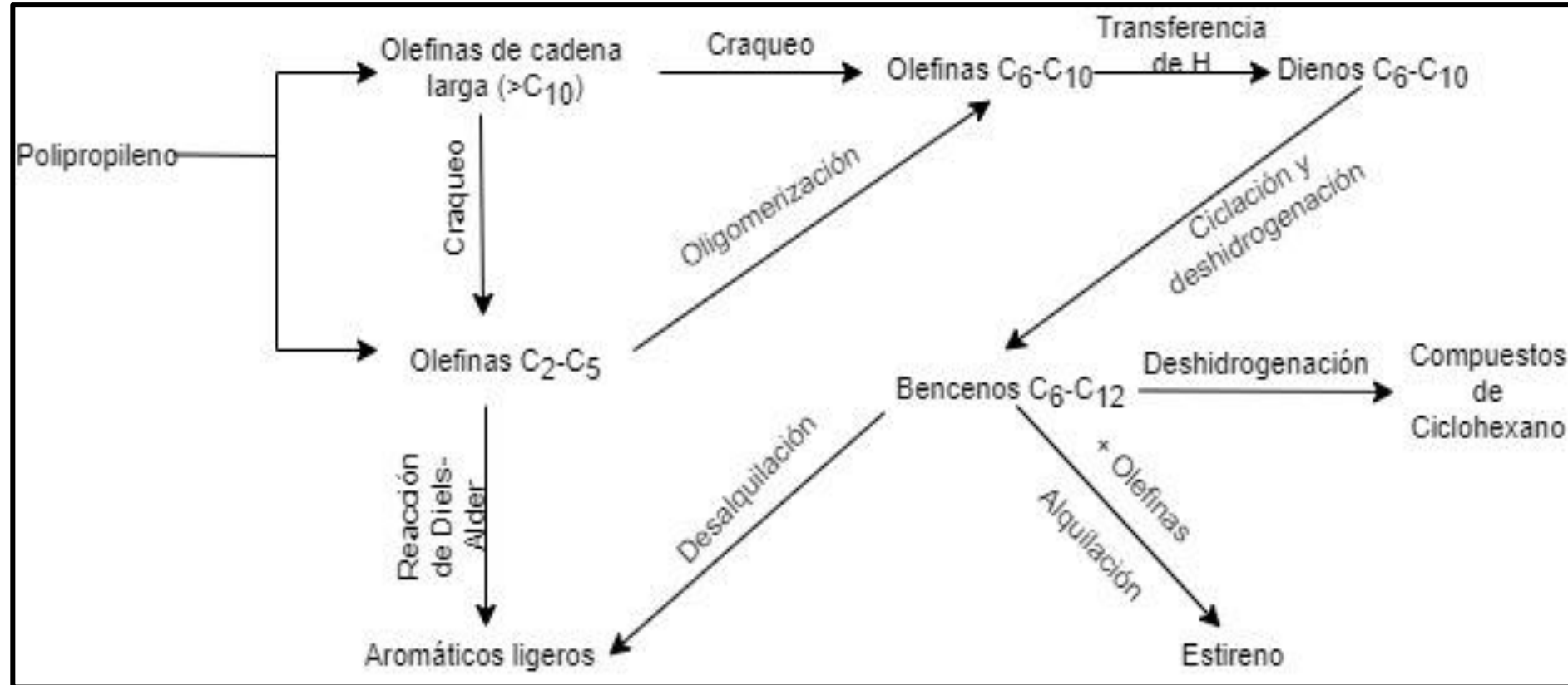
SEGUNDO ENSAYO

CLASIFICACIÓN DE ALIFÁTICOS EN ALCANOS Y OLEFINAS

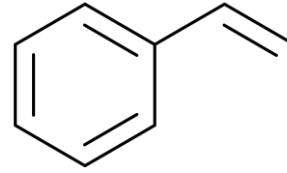
Clasificación	Compuesto	
Alcanos	cis-1,3-dimetil-ciclopentano	
	4-metilheptano	
	cis-1,1,3,4-tetrametil-ciclopentano	
	1,3,5-trimetilciclohexano	
	(1a, 3a,5B)-1,3,5-trimetilciclohexano	
	1,2,3,4,5-pentametilciclopentano	
	cis-1-metil-2-(1-metiletilidieno)-ciclopropano	
	2-metil-3-metileno-nonano	
	4-metildecano	
	1-butil-2-propilciclopentano	
	1-isopropil-1,4,5-trimetilciclohexano	
	Olefinas	2-metil-1-penteno
		2,4-dimetil-1-penteno
		2,4-dimetil-1,4-pentadieno
		2,4-dimetil-1,3-pentadieno
1,2,3-trimetilciclopenteno		
2,4-dimetil-1-hepteno		
3,3,5-trimetilciclohexeno		
1,4-dimetil-5-(1-metiletil)-ciclopenteno		
2,6-dimetil-1-octeno		
(Z)- 4-metil-2-deceno		
2,2-dimetil-3-deceno		
2,4-dimetil-2-deceno		
2,4-dimetil-1-deceno		

EFECTO DE LA CARGA DE Zn EN LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA FORMACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS A PARTIR DE POLIPROPILENO



USOS DEL ESTIRENO



ESTIRENO



POLIESTIRENO

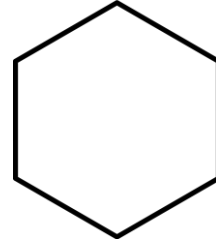


SBR

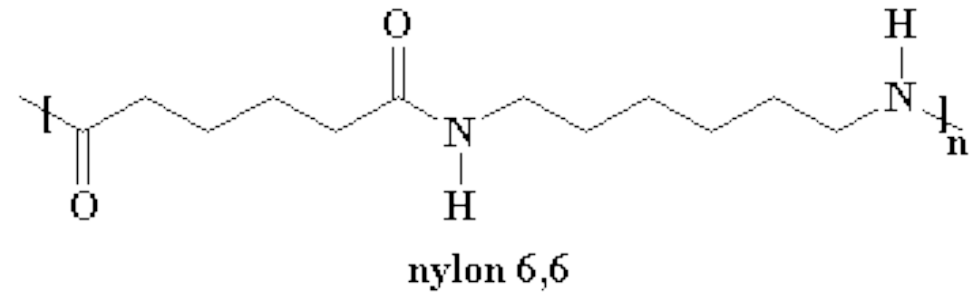
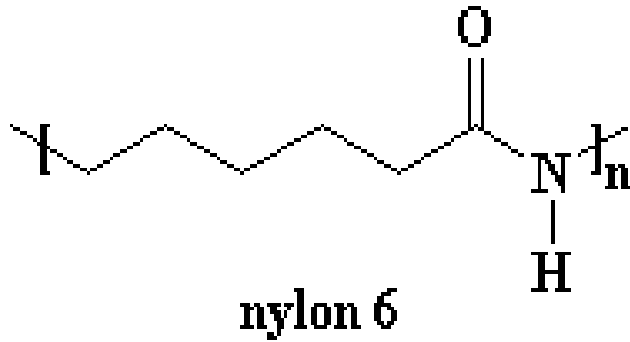


ABS

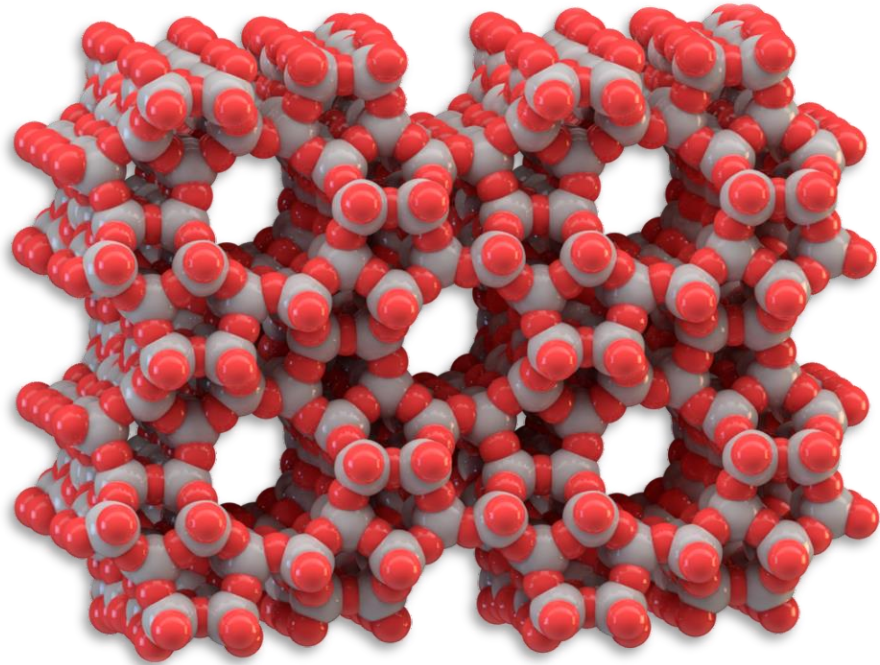
USOS DEL CICLOHEXANO



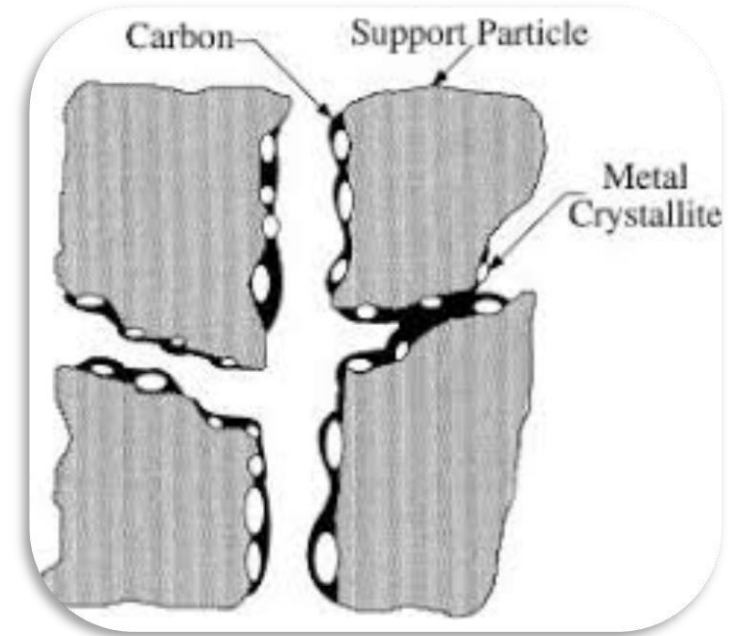
COMPUESTOS DE CICLOHEXANO



EFEECTO DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR



MICROPOROS ZEOLITA ZSM-5



AGLOMERACIÓN DE PARTÍCULAS DEL CATALIZADOR

EFEECTO DE LA RELACIÓN CATALIZADOR/ALIMENTACIÓN

C:Cat	Cat	HC	
		Alif	Arom
1:0	Ninguno	71,76	20,67
1:1	CV-HZSM-5	24,24	73,81
	Ni/HZSM-5	30,67	66,27
	FA-HZSM-5	42,07	48,82
1:5	CV-HZSM-5	2,75	95,90
	Ni/HZSM-5	6,15	93,34
	FA-HZSM-5	18,69	80,80
1:10	CV-HZSM-5	2,69	97,31
	Ni/HZSM-5	1,02	98,50
	FA-HZSM-5	9,64	89,92

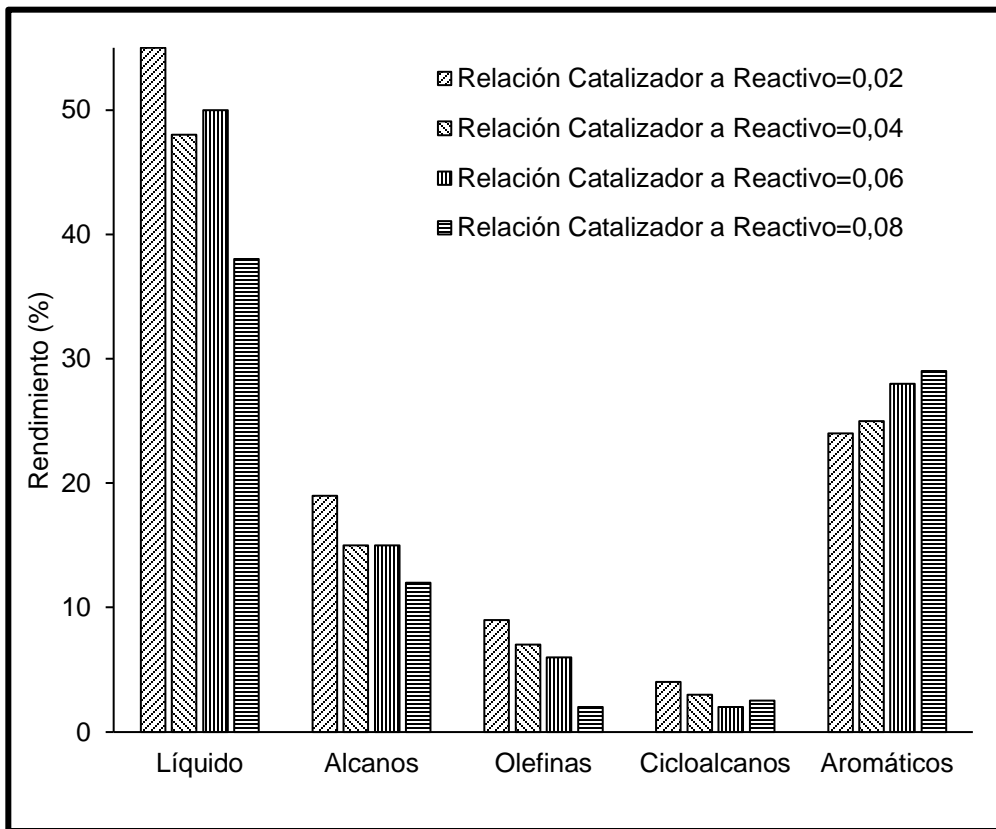
(VICHAPHUND ET AL. 2016)

Relación polímero/catalizador	Rendimiento (% en peso)	
	0,5/1	2/1
Productos gaseosos	40,06	31,09
C ₁ -C ₂	4,85	3,53
C ₃	9,73	9,13
C ₄	20,78	12,52
C ₅	3,02	5,03
C ₆	1,68	0,88
C ₃ -C ₄ Parafinas/olefinas	2,93	2,25
Productos líquidos	55,12	67,82
C ₅	0,00	8,31
C ₆	0,00	16,25
C ₆ -C ₉ Aromáticos	52,98	21,95
C ₇ -C ₈	1,20	17,62
C ₉ -C ₁₀	0,94	3,69
Coque	4,82	1,09

(RENZINI ET AL. 2009)

>RELACIÓN CATALIZADOR/ALIMENTACIÓN > $\eta_{\text{aromáticos}}$

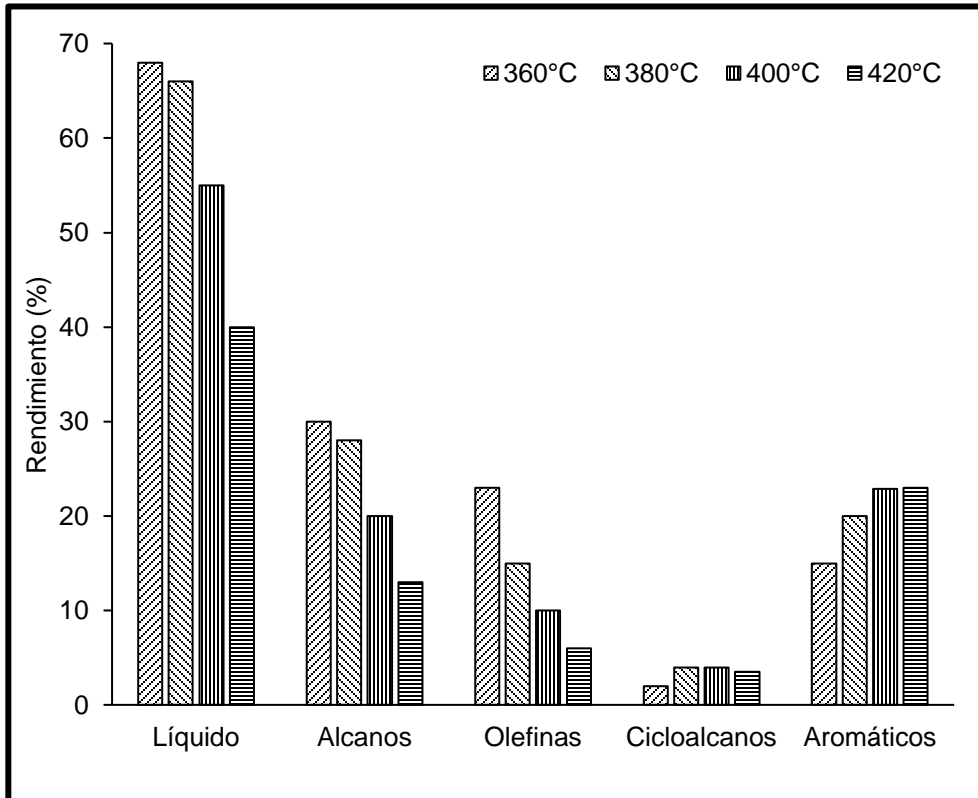
EFEECTO DE LA RELACIÓN CATALIZADOR/ALIMENTACIÓN



(PAN ET AL. 2018)

Ensayo	Relación catalizador/alimentación	$\eta_{\text{aromáticos}}$ (%)	$\eta_{\text{alifáticos}}$ (%)
1	1/150	0,41	13,57
2	1/100	0	27,87

>RELACIÓN CATALIZADOR/ALIMENTACIÓN < $\eta_{\text{alifáticos}}$



(PAN ET AL. 2018)

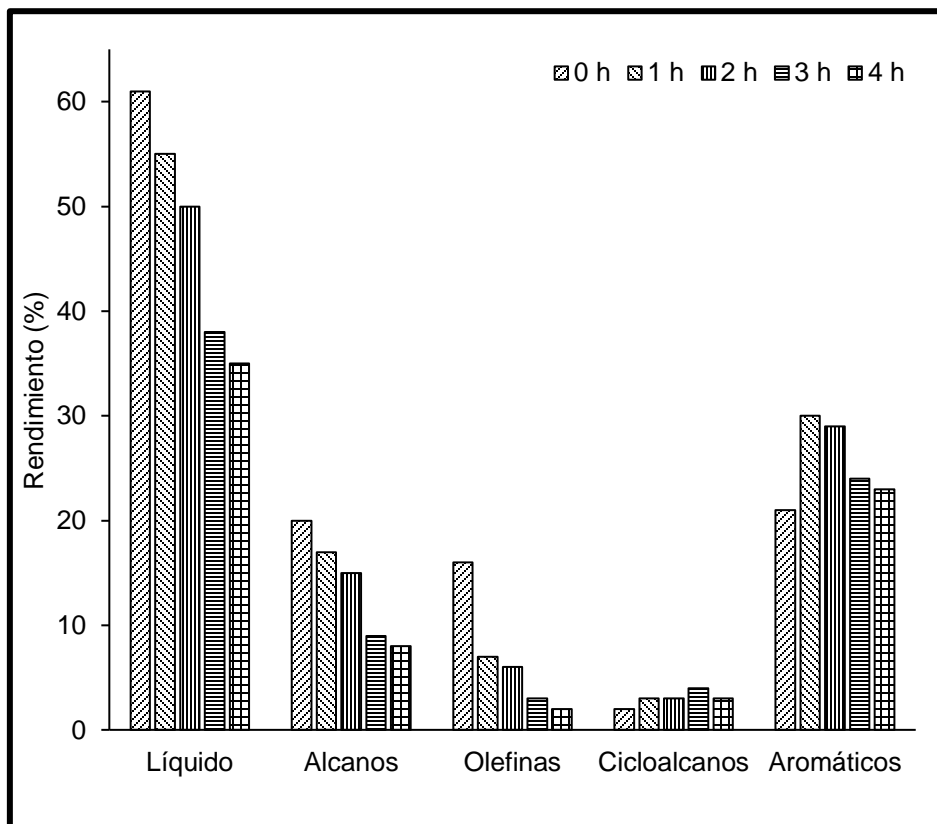
Ensayo	Temperatura de reacción (°C)	$\eta_{\text{aromáticos}}$ (%)	$\eta_{\text{alifáticos}}$ (%)
1	300	0,41	13,57
2	180	0	27,87

>TEMPERATURA DE REACCIÓN

> $\eta_{\text{aromáticos}}$

>TEMPERATURA DE REACCIÓN

< $\eta_{\text{alifáticos}}$



(PAN ET AL. 2018)

Ensayo	Tiempo de reacción (min)	$\eta_{\text{aromáticos}}$ (%)	$\eta_{\text{alifáticos}}$ (%)
1	360	0,41	13,57
2	70	0	27,87

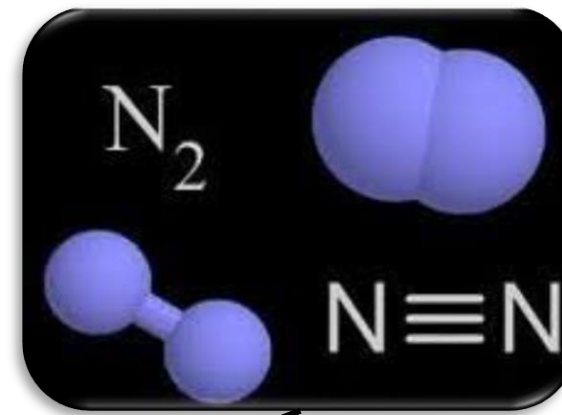
>TIEMPO DE REACCIÓN

< $\eta_{\text{aromáticos}}$

>TIEMPO DE REACCIÓN

< $\eta_{\text{alifáticos}}$

EFECTO DE LA PRESENCIA DE GASES REACTIVOS



NITRÓGENO
ALCOHOLES
COMPUESTOS MÁS SATURADOS



INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se llevó a cabo la hidro-licuefacción directa de polipropileno reciclado usando diferentes parámetros de reacción, obteniéndose estireno como hidrocarburo aromático principal además de compuestos alifáticos, los cuales son considerados como precursores de gran relevancia para la industria petroquímica.

La carga excedente de Zn 2% (p/p) en el catalizador provocó una gran formación de parafinas (ceras), residuos y un bajo rendimiento de aromáticos (0,41%). El estireno se formó por la alquilación de ciertos bencenos, debido al efecto hidro-deshidrogenante parcial del Zn. El uso de este catalizador favoreció al rendimiento de productos líquidos, reportándose un valor de 35,10% para el primer ensayo y 41,36% para el segundo ensayo.

La zeolita ZSM-5 favoreció a la formación de compuestos no aromáticos, presentando un rendimiento de 34,70% para el primer ensayo y 41,36% para el segundo ensayo. Los compuestos no aromáticos se encontraron principalmente como alifáticos (alcanos y olefinas) agrupados como fracciones de gasolina, fracciones de queroseno, fracciones de diésel y fracciones de alto peso molecular.

A medida que la relación catalizador/alimentación disminuyó, el rendimiento de alifáticos (alcanos y olefinas) aumentó, al haber obtenido un rendimiento de 13,57% en el primer ensayo y un valor de 27,87% para el segundo ensayo, superiores al rendimiento de aromáticos. A mayor relación catalizador/ alimentación, el rendimiento de aromáticos es mayor.

Las bajas temperaturas de reacción usadas favorecieron a la formación de alcanos y olefinas, mas no a la producción de hidrocarburos aromáticos. Las temperaturas de reacción más altas promueven la desalquilación de alquilbencenos y aromatización de olefinas de cadena corta.

El tiempo de reacción es uno de los parámetros más importantes que influyen en la distribución de los productos. Los tiempos de reacción mayores disminuyen el rendimiento de aromáticos (0,41%), a pesar que genera un producto termodinámicamente estable como el estireno. Bajos valores de tiempo de reacción favorecen a la formación de productos primarios como monómeros.

Desarrollar el proceso de hidro-licuefacción directa de polipropileno reciclado empleando un catalizador de Zn con zeolita HY, tomando en cuenta sus ventajas en cuanto a su estructura, utilizando diferentes condiciones de operación, con el fin de mejorar la obtención de hidrocarburos aromáticos (BTX) y disminuir el rendimiento de alifáticos.

Sintetizar el catalizador con un contenido de Zn igual a 0,5% (p/p) considerado como óptimo, al establecer un equilibrio entre los sitios ácidos de Lewis y Brönsted (relación L/B de 1), con la consecuente obtención de altos rendimientos líquidos y de hidrocarburos aromáticos, mejorando la estabilidad del catalizador y disminuyendo la generación de residuos y ceras.

Realizar el diseño experimental del proyecto usando altas relaciones de catalizador/alimentación (1/50, 1/10, 1/5, 1/1) teniendo en cuenta que mejoran la distribución y el rendimiento de los productos, principalmente de los hidrocarburos aromáticos, y disminuyen el rendimiento de alifáticos (alcanos y olefinas).

Trabajar con temperaturas de reacción en el rango de 400-550°C, puesto que el aumento de este parámetro promueve la desalquilación de alquilbencenos y la aromatización de olefinas de cadena corta, aumentando el rendimiento de hidrocarburos aromáticos y disminuyendo el de alcanos y olefinas.

Investigar la hidro-licuefacción del polipropileno con tiempos de reacción en el rango de 1-2h puesto que en este período se produce la desalquilación de los aromáticos, considerando que la prolongación del tiempo de reacción favorece a la selectividad de los mismos, sin embargo, no se alcanza el máximo rendimiento de aromáticos.

**GRACIAS POR SU
ATENCIÓN**

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE-L

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

OBTENCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS (BTX) POR HIDRO-LICUEFACCIÓN DIRECTA DE POLIPROPILENO RECICLADO EMPLEANDO Zn/ZSM-5 EN UN REACTOR TIPO BATCH

AUTOR: JÁTIVA CARRILLO, EDGAR JOEL

DIRECTORA: ING. DONOSO QUIMBITA, CATERINE ISABEL, MSc.

