



Asociación de Universidades
GRUPO MONTEVIDEO



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

Producción de hidrocarburos por pirólisis de plásticos

Melisa Olivera^a, Mauricio Musso^a, Andrea De León^a, Nestor Tancredi^b, Alejandro Amaya^b, Elisa Volonterio^c, Juan Bussi^a

^a *Área Fisicoquímica, DETEMA, Facultad de Química, Udelar, Uruguay,*
olivera.melisa@gmail.com.

^b *Área Energías renovables, IPTP, Fac. de Química, Udelar, Uruguay*

^c *Derivados de la Industria Alimentaria, CYTAL, Facultad de Química, Udelar, Uruguay*

RESUMEN: La transformación de polietileno de baja densidad (PEBD) fue estudiada mediante análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera inerte y con un reactor semibatch. Un material sólido preparado a partir de una arcilla modificada fue evaluado como potencial catalizador del proceso. Dicho sólido presenta una elevada superficie específica y porosidad. Los resultados de ATG muestran un descenso de la temperatura de máxima velocidad de transformación del PEBD cuando se lo mezcla con la arcilla modificada. En los ensayos con el reactor semibatch se obtuvieron productos bajo forma de una fracción líquida y otra sólida. Mediante determinaciones calorimétricas se muestra que la fracción líquida posee un poder calorífico similar al de un combustible tipo diésel. Los análisis cromatográficos muestran que la misma contiene hidrocarburos de distintos n° de átomos de carbono. Con la arcilla modificada fue posible recuperar más del 70% del plástico bajo forma de fracción líquida conteniendo hidrocarburos de n° de átomos de carbono similar a los existentes en los combustibles derivados del petróleo.

PALABRAS CLAVE: plásticos, reciclaje, pirólisis, hidrocarburos.

1 INTRODUCCIÓN

Los plásticos tienen un importante rol en muchos ámbitos, desde el doméstico hasta variados sectores productivos, médico, automotores, etc. Ello se debe a su versatilidad, resistencia, bajo peso y costo de producción relativamente bajo. Sin embargo, el gran incremento de su demanda también ha incrementado la cantidad de residuos de los mismos, lo cual ha impulsado la búsqueda de soluciones a los problemas que resultan de su acumulación en el ambiente. Para la gestión de residuos plásticos existen distintos métodos, entre los que se encuentra su transformación por tratamientos termoquímicos que producen la ruptura de su estructura polimérica para dar hidrocarburos de distintos tamaños, los cuales pueden ser utilizados como combustible ya sea en forma directa o luego de un procesamiento complementario que permita ajustar sus propiedades para distintos usos (calefacción, transporte, etc.) [1]. La bibliografía reporta su agregado a corrientes de hidrocarburos derivados del petróleo en plantas petroquímicas de refinación. Distintos tratamientos termoquímicos avanzados, comúnmente conocidos como pirólisis, han sido reportados y entre ellos están los que incorporan un catalizador (pirólisis catalítica) para acelerar el proceso y reducir la temperatura del mismo [2]. El catalizador también puede favorecer la producción del tipo de hidrocarburos (gaseosos, líquidos, sólidos) que más interés obtener en función del uso deseado. Como catalizadores se utilizan distintos materiales sólidos con propiedades físico-químicas que favorecen la ruptura de las cadenas de polímeros [3,4]. En este trabajo se reporta un estudio realizado para conocer las propiedades de un material preparado a partir de una arcilla existente en nuestro país y su comportamiento como catalizador en la pirólisis de polietileno de baja densidad (PEBD).

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación del catalizador

Una arcilla proveniente de Bañado de Medina, Uruguay fue secada a 105 °C por 24 h, molida y tamizada. La fracción con tamaño de agregado menor a 250 µm fue seleccionada. Por otra parte se preparó una solución acuosa de AlCl₃ (0,1 mol L⁻¹) a la que se agregó otra de NaOH 0,2 mol L⁻¹, con agitación vigorosa y hasta alcanzar una relación molar OH⁻/Al³⁺ = 2. La solución resultante se envejeció durante 1 hora a 50 °C y se añadió a una suspensión acuosa de la arcilla (10% p/p). El volumen de la solución de intercambio fue el necesario para lograr una proporción de 5 mmol de Al por gramo de arcilla. El pH se ajustó a 5,5 con NH₄OH y la suspensión se mantuvo durante 3 horas a 80 °C y durante la noche a temperatura ambiente. El sólido se separó por filtración, se lavó con agua desionizada, se secó en estufa a 100 °C y se calcinó a 550 °C durante 2 h. El sólido resultante se identificó como Al-PILC.

2.2 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Para la determinación de la estructura superficial de la Al-PILC se realizó la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77K con un equipo Beckman-Coulter SA 3100. A partir de la isoterma se determinaron el área BET y la estructura porosa.

2.3 Ensayos de Análisis Termogravimétrico

Se utilizó un equipo Shimadzu TGA-50. El plástico fue fundido junto con el catalizador en proporción 3:1 (m/m), procurando esparcir el catalizador de forma uniforme en la matriz del polietileno. Al solidificar la mezcla, se obtuvieron pastillas con la composición mencionada. Las pastillas de diferentes catalizadores fueron sometidas a análisis termogravimétrico desde temperatura ambiente hasta 700 °C a 10 °C min⁻¹, en atmósfera de N₂.

2.4 Ensayos de pirólisis

Se realizaron en un reactor semibatch conectado a una estación de vacío con control automático de presión. El balón de reacción, es calefaccionado mediante una manta térmica con control automático de calentamiento. Se realizaron ensayos preliminares con 45 g de PEBD y 1 g de catalizador y luego se prosiguió con 15 g y 5 g respectivamente. La presión del sistema fue fijada en 300 torr y el balón de reacción se calentó desde temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción mediante una rampa discontinua de temperatura de 8°/min hasta una temperatura 30° por debajo de la temperatura final y de 1,5°/min desde dicha temperatura hasta la temperatura final, que varió entre 370°C y 430 °C. Durante la reacción se registró en forma periódica el volumen de líquido producido en un determinado período de tiempo, lo cual fue utilizado para reportar las velocidades de producción de líquido a lo largo de todo el ensayo.

2.5 Determinaciones calorimétricas

Se determinó el poder calorífico de una muestra de la fracción líquida de productos de la pirólisis utilizando una bomba calorimétrica Parr Oxygen Bomb Calorimeter Model N° 1341.

2.6 Análisis cromatográficos

Las mezclas líquidas de productos se analizaron en las siguientes condiciones: i) equipo Shimadzu GC2010, con inyector on-column y columna capilar OPTIMA-1TG. La muestra fue previamente diluida en hexano en la relación 0.5 mg ml^{-1} . En estas condiciones fue posible la identificación y cuantificación de hidrocarburos entre 9 y 28 átomos de carbono; ii) equipo Shimadzu GC-2014ATF/SPL, con inyección splitless, columna capilar Petrocol® DH 50.2 y detector de ionización de llama. La muestra se inyectó sin dilución previa. En estas condiciones fue posible identificar y cuantificar hidrocarburos entre 5 y 13 átomos de carbono.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77K de la Al-PILC. Es una isoterma tipo I, típica de sólidos con alta proporción de microporos, con un ciclo de histéresis apenas visible y cierta pendiente a presiones relativas altas, lo que refleja cierta proporción de mesoporos. A partir de la isoterma se determinó un área BET de $179.41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un volumen de microporos de $0.072 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y un volumen total de poros de $0.13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

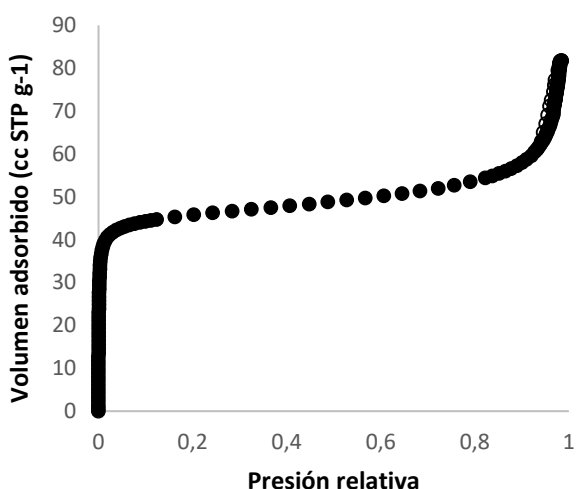


Figura 1. Isooterma de adsorción-desorción de N_2 a 77K de la Al-PILC.

La Figura 2a muestra el análisis termogravimétrico del PEBD en ausencia de catalizador. Se aprecia masa constante hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y, a partir de allí, una progresiva disminución por pérdida de productos volátiles de la pirólisis. La derivada, $\left(\frac{dm}{dT}\right)$, mide la velocidad de pérdida de masa que presenta un máximo en $485,7 \text{ }^\circ\text{C}$. Con la Al-PILC (Figura 2b) se aprecia una pérdida de masa apreciable ya a partir de los $310\text{-}325 \text{ }^\circ\text{C}$ y un máximo de velocidad a una temperatura sensiblemente menor, $436,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos resultados muestran la capacidad de la Al-PILC para acelerar la ruptura de las moléculas de polímeros del PEBD y, en consecuencia, su potencial para catalizar el proceso de pirólisis. Esta propiedad de la Al-PILC se relaciona con su estructura química y también con su elevada superficie específica [5].

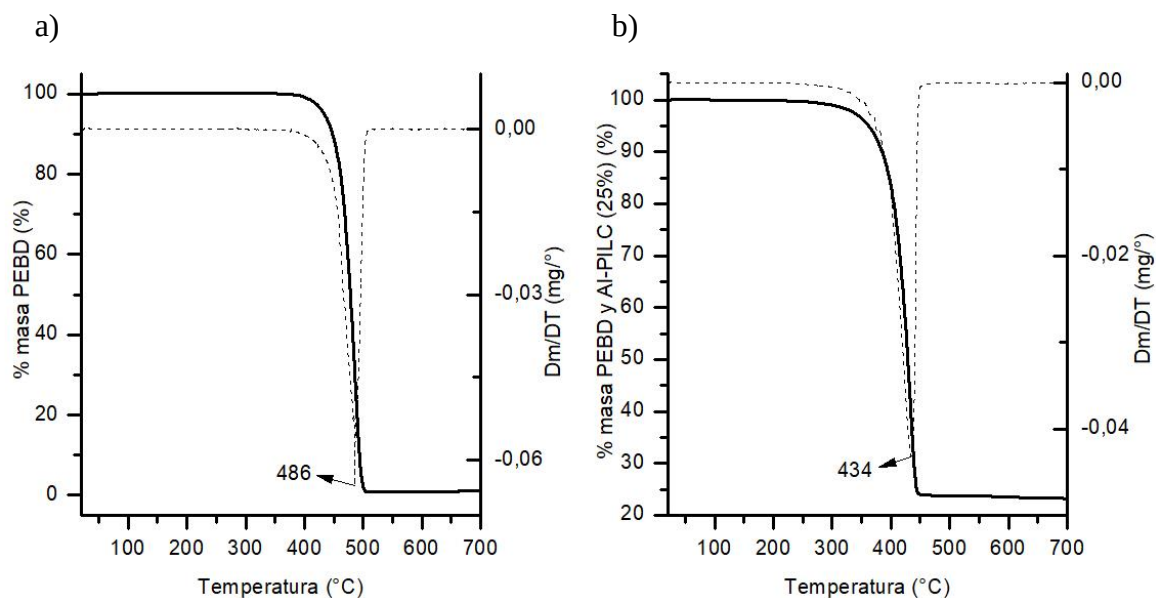


Figura 2. Análisis termogravimétrico de (a) PEBD y (b) PEBD-Al-PILC.

En base a los resultados de los análisis termogravimétricos se fijó una temperatura de 430 °C para los ensayos de pirólisis. La Figura 3a muestra los resultados de variaciones con el tiempo de la velocidad de producción de líquidos durante la pirólisis de PEBD en ausencia de catalizador. Se aprecia el gradual aumento de la producción de líquidos resultante de la pirólisis y posterior volatilización y condensación de la mezcla de productos. Luego de alcanzar un máximo de 0.184

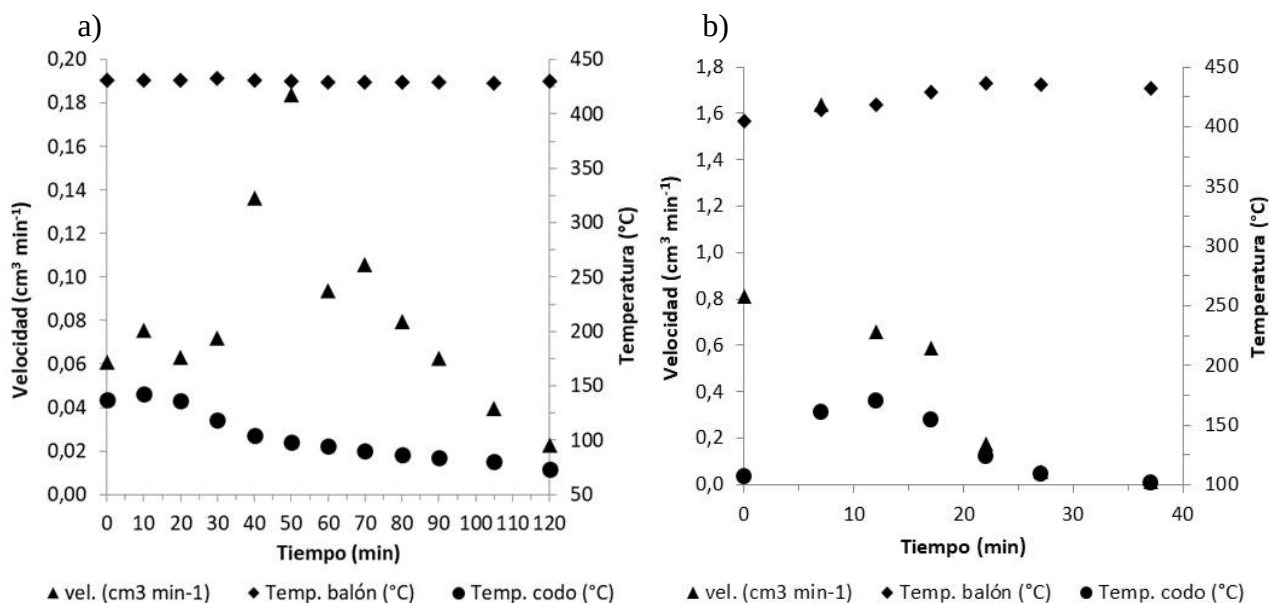


Figura 3. Pirólisis de PEBD. T: 430°C; P: 300 torr; masa inicial de PEBD: 15 g. (a) sin catalizador; (b) con 5 g de Al-PILC.



$\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, la velocidad de producción desciende por efecto de la disminución de la cantidad de plástico reaccionante en el balón de reacción hasta completar la reacción a las 2 horas.

En presencia de la Al-PILC (Figura 2b) se registraron valores más altos de velocidad de producción de líquidos, con un máximo de $1.65 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ y, junto con ello, la reducción del tiempo necesario para completar el ensayo (37 min). Este resultado confirma la mayor actividad catalítica de la Al-PILC, en acuerdo con la menor temperatura registrada para el máximo de velocidad en análisis termogravimétrico (Figura 1b).

La Tabla 1 resume los rendimientos en masa de la fracción líquida de productos de la pirólisis así como la masa de residuo en el balón de reacción. En ausencia de catalizador se obtuvo un 24.73% de producto líquido, aunque una cantidad apreciable (no cuantificada) quedó retenida como sólido en el refrigerante. Por sus características (color blanco-amarillento) este sólido debe estar compuesto principalmente por hidrocarburos de punto de fusión por encima de la temperatura ambiente (de 20 o más átomos de carbono). No se descarta que la pirólisis haya generado hidrocarburos livianos (de C1 a C4) que a temperatura ambiente son gaseosos y son extraídos por el sistema de vacío. Con la Al-PILC se obtuvo un rendimiento de líquido de 70.2%, mientras que en el refrigerante se observó una pequeña cantidad de producto sólido en forma de una delgada película adherida en las paredes del mismo. Esto muestra la actividad de la Al-PILC para promover rupturas de enlaces C-C lo cual puede ser atribuido a propiedades tales como la elevada superficie específica y a la acidez de los sitios activos en la catálisis [6].

En la Tabla 2 se muestra el poder calorífico de los líquidos producidos en 3 distintos ensayos de pirólisis. Los valores obtenidos son bastante similares entre sí y algo superiores al determinado para un combustible diésel comercial (44373 kJ/Kg).

Tabla 1. Rendimientos en peso de las distintas fracciones obtenidas en ensayos de pirólisis. Masa de PEBD: 15 g; Masa de catalizador: 5 g.

Ensayo	Temp. de reacción (°C)	% Líquido (m:m)	% Residuo en balón de reacción (m:m)
PEBD (*)	430	24.7	1.5
PEBD-Al-PILC	430	70.2	0.7

(*) Cantidad apreciable de productos sólidos retenidos en el refrigerante.

Tabla 2. Poder calorífico de fracciones de productos líquidos de la pirólisis de PEBD

Ensayo	Ensayo de pirólisis 1	Ensayo de pirólisis 2	Ensayo de pirólisis 3
Poder calorífico superior (kJ/Kg)	45345	45340	45087

Se realizaron análisis cromatográficos para la fracción líquida de productos obtenidos con la Al-PILC. El cromatograma muestra presencia de una gran diversidad de picos correspondiente a distintos isómeros. Ello es el resultado de la elevada actividad de los catalizadores promoviendo múltiples rupturas de enlaces y formación de otros nuevos. Agrupando los picos con tiempos de retención más cercanos a cada uno de los hidrocarburos lineales usados como patrones, es posible generar subconjuntos de picos correspondientes a los distintos isómeros de un mismo n° de átomos (Cn) de carbono. Con las áreas de cada uno de estos subconjuntos se determinó el porcentaje másico de hidrocarburos entre C5 y C13, lo cual se muestra en la Figura 4.

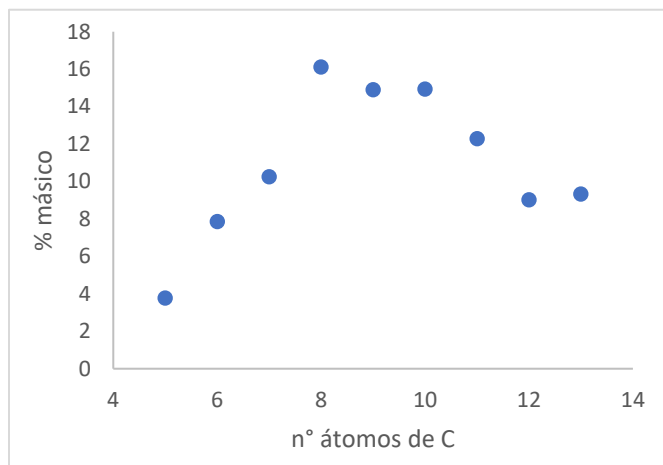


Figura 4. Distribución de hidrocarburos en la fracción líquida obtenida por pirólisis de PEBD con la Al-PILC.

En la figura se aprecia una distribución de hidrocarburos con un máximo en 8 átomos y un marcado descenso para productos más pesados, lo que sugiere una baja cantidad de hidrocarburos de más de 13-14 átomos de C. Por el contenido relativo de hidrocarburos, la fracción líquida tiene propiedades similares a la gasolina obtenida por refinación de petróleo.

4 CONCLUSIONES

La pirólisis de polietileno de baja densidad condujo a la formación de hidrocarburos con propiedades similares a las de los obtenidos por refinación de petróleo. En condiciones adecuadas de temperatura y presión y con utilización de un catalizador en base a una arcilla nacional fue posible obtener rendimientos de producto líquido superiores al 70 %.

5 AGRADECIMIENTOS

A la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC-Udelar) por la financiación del proyecto I&D 2016 N° 426.

Al Programa para el Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA) por el apoyo económico.

6 REFERENCIAS

- [1] Sharma B.K., Moser B.R., Vermillion K.E., Doll K.M., Rajagopalan N. (2014). *Fuel Processing Technology* 122 79–90.
- [2] Santella Ch., Cafiero L., De Angelis D., La Marca F., Tuffi R., Vecchio Cipriotti S. (2016). *Waste Management* 54 143–152.
- [3] Burange A.S., Gawande M.B., Lam F.L.Y., Jayaram R.V., Luque R. (2015). *Green Chemistry*, 17 146–156.
- [4] Senthil Kumar P., Bharathikumar M., Prabhakaran C., Vijayan S., Ramakrishnan K. (2017). *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 8 167–173.
- [5] González F., Pesquera C., Blanco C. (2010). Cap. 3 en *Pillared Clays and Related Catalysts*, Gil A., Korili S.A., Trujillano R., Vicente M.A. (editores), Springer.
- [6] Al-Salem S.M., Antelava A., Constantinou A., Manos G., Dutta A. (2017). *Journal of Environmental Management* 197 177-198.