

Degradación catalítica de polietileno de baja densidad mediante óxidos de metales de transición

Catalytic degradation of low density polyethylene by transition metal oxides

FERNANDO A. AGUIRRE^{1,2,*}, ALVARO CALAFAT¹, NORA SÁNCHEZ¹, MANUEL PÉREZ²,
MARLIN VILLARROEL², TOMÁS GARCÍA¹, ELIASYERSON BELANDRIA¹, FREDDY IMBERT²

¹ Laboratorio de Catálisis. Decanato de Investigación, Universidad Nacional Experimental del Táchira (UNET),
Sector Paramillo, 5001, San Cristóbal, Venezuela.

E mail: faguirre@unet.edu.ve

² Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes (ULA)
Av. Alberto Carnevalli, 5101, Mérida, Venezuela.

E mail: aguirref@ula.ve

RESUMEN

Se estudió la degradación catalítica de polietileno de baja densidad catalizada por óxidos metálicos sencillos, en una atmósfera de nitrógeno, variando la temperatura de reacción (350, 450, 550°C) y las cantidades de catalizador utilizado. Diferentes comportamientos se observan según el metal utilizado como catalizador, en el caso del níquel y de cobalto favoreciendo la formación de coque, lo que probablemente indique que se están favoreciendo reacciones de deshidrogenación. Los catalizadores basados en hierro y cobre generan altas conversiones con poca formación de coque, probablemente favoreciendo la formación de hidrocarburos livianos que puedan ser utilizados como combustibles.

Palabras clave: Polietileno, deshidrogenación, óxidos metálicos

ABSTRACT

It was studied the catalytic degradation of low density polyethylene catalyzed by simple metal oxides in a nitrogen atmosphere, varying the reaction temperature (350, 450, 550 ° C) and the amount of catalyst used. Different behaviors are observed depending on the metal used as catalyst, in the case of nickel and cobalt promoting the formation of coke, which probably indicates that they are favoring dehydrogenation reactions. Catalysts based on iron and copper generate high conversions with low coke formation, probably favoring the formation of light hydrocarbons that can be used as fuel.

Keywords: Polyethylene, dehydrogenation, metal oxides

INTRODUCCIÓN

Los plásticos son quizás los materiales de mayor desarrollo en el presente siglo. Han contribuido al avance de la ciencia y la tecnología y están presentes en todas las actividades cotidianas del ser humano. Tienen diversidad de usos en el área de empaques para alimentos, envases, construcción, medicina, utensilios, muebles, electrodomésticos, aplicaciones de alta tecnología, agricultura, etc. Sin embargo, gran parte de la comunidad desconoce el impacto ambiental que producen los plásticos, lo que hace que sean objeto del rechazo de grupos ambientalistas, sobre todo por el gran volumen que ocupan los desechos, además de las dificultades que presenta su reciclaje por la gran variedad de tipos de plásticos que están disponibles en el mercado, diversidad de aditivos, entre los que se incluyen variados colores, encontrándose en algunos casos varios de estos tipos y aditivos en un solo producto. Se hace imprescindible entonces el manejo adecuado de los desechos plásticos, bien sea mediante su reutilización, reciclaje, disposición en rellenos sanitarios o incineración [1].

En general, sólo el 60% de los desechos plásticos pueden ser reutilizados o reciclados, debido a diversas restricciones como las progresivas pérdidas de sus propiedades mecánicas y saturación de mercados para los productos. La incineración es una alternativa bastante práctica, aunque si se lleva sin los controles adecuados, esta técnica solo puede contribuir a la disminución del volumen de los desechos, pero se pueden producir diferentes emisiones que tienen sus propios riesgos para el medio ambiente. Los procesos térmicos pueden ser mejorados con la adición de catalizadores adecuados y de esta manera sacar mayor provecho de estos desechos, bien sea por la obtención de hidrógeno, monómeros, combustibles y coque que puede ser utilizado en la industria del acero por ejemplo. La reducción de material de desecho puede ser bastante drástica si se piensa en el volumen que ocupan, por ejemplo, los recipientes plásticos que se desechan.

En la mayoría de los procesos catalíticos, se ha hecho común la utilización de zeolitas y materiales mesoporosos para la degradación catalítica de diferentes polímeros [2,3], por lo general para la obtención de combustibles. El objetivo de este proyecto es desarrollar un proceso catalítico de bajo costo para la reducción de los desechos plásticos utilizando óxidos metálicos como catalizadores para la degradación de diferentes polímeros y la obtención de diversos productos tales como hidrógeno, hidrocarburos de bajo peso molecular y coque, que puedan ser usados en otros procesos, generando un valor agregado para estos materiales.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores. Se prepararon los catalizadores calcinando a 600°C durante 4 horas en aire los nitratos de hierro, cobre, cobalto y níquel, para obtener los óxidos de cada metal. Los óxidos fueron caracterizados por difracción de rayos-X fueron realizadas en un difractómetro Marca Phillips modelo PW 1050/25 empleando el método de difracción de polvo. Para los análisis se empleo la radiación de Cu K α ($\lambda=1,5406$), a un paso de 0,02° en un rango de 2 θ comprendido entre 5 y 70° y los nitratos por

termogravimetría (TGA) en un equipo TA Instruments SDT Q600, utilizando un flujo de aire de 100 ml/min y una rampa de calentamiento de 20°/min para el análisis del proceso de calcinación.

Pruebas catalíticas. Para las pruebas catalíticas se utilizó un reactor de lecho fijo con flujo ascendente de nitrógeno (30 ml/min), cargado con 1 g de polietileno de alta densidad, y diferentes proporciones de cada óxido, entre el 1 y el 5 % de la masa del polietileno. La conversión de polietileno a productos gaseosos de siguió por la diferencia de masa del reactor antes y después de la reacción. La muestra se llevó a la temperatura de reacción por calentamiento a 10°/min bajo flujo de nitrógeno, manteniéndose dicha temperatura durante una hora y posterior enfriamiento. Al final del reactor se colocó una trampa para vapores a 4°C para coleccionar posibles condensados que pudiesen ser identificados posteriormente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos por DRX demuestran que en todos los casos se forman óxidos simples de los metales utilizados como catalizadores (Figura 1). En el caso del óxido de hierro, el patrón de difracción corresponde a la fase Fe_2O_3 , en el óxido de cobalto a CoO con presencia de una pequeña cantidad de Co_3O_4 [4]. El níquel y el cobre presentan sus fases más comunes como lo son NiO y CuO respectivamente. Los análisis por TGA confirman que en todos los casos, los nitratos son descompuestos a óxidos por debajo de los 300°C, por lo que las condiciones establecidas para la calcinación son suficientes para obtener los óxidos de estos metales. La Figura 2 muestra los análisis por TGA para los nitratos utilizados como precursores, los cuales comprueban que la temperatura de calcinación es adecuada para la obtención de los óxidos empleados como catalizadores.

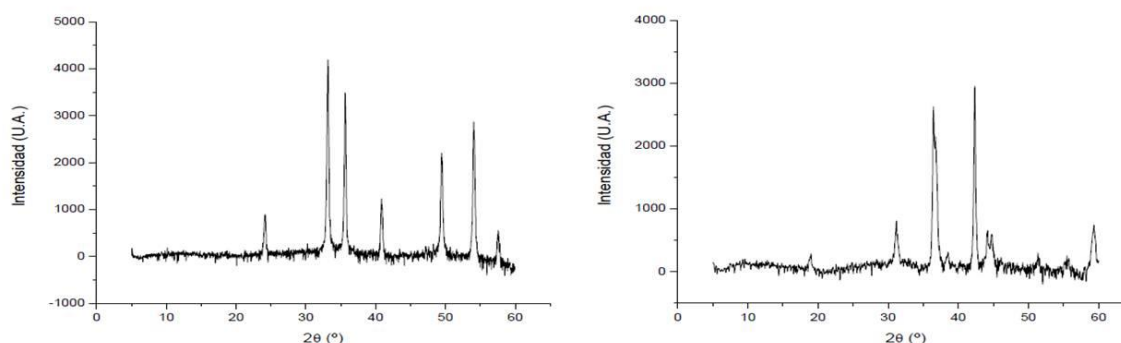


Figura 1: Patrones de difracción de Rayos X del óxido de hierro (izquierda) y del óxido de cobalto (derecha).

En cuanto a la actividad catalítica, a 350°C sólo se observó la transformación del polietileno a un material con consistencia cerosa, sin formación de restos carbonosos, lo cual puede indicar que la transformación del polietileno a productos volátiles en estas condiciones es prácticamente nula, salvo en el caso del óxido de níquel donde se observa una ligera conversión (Figura 3). A 450°C el porcentaje de conversión es más alto y efectivamente a esta temperatura aparecen trazas de carbón en los productos de la reacción, lo que indica que existen bastantes probabilidades de encontrar reacciones de

deshidrogenación catalítica a esta temperatura. A 500°C, se puede apreciar que el porcentaje de conversión es mayor a las dos temperaturas anteriores, salvo en el caso del óxido de cobalto, observándose en el producto final, sobre todo en la reacciones con níquel y cobalto, la formación de gran cantidad de coque como producto de reacción, lo que puede indicar que el caso de estos metales se produce una gran cantidad de deshidrogenación.

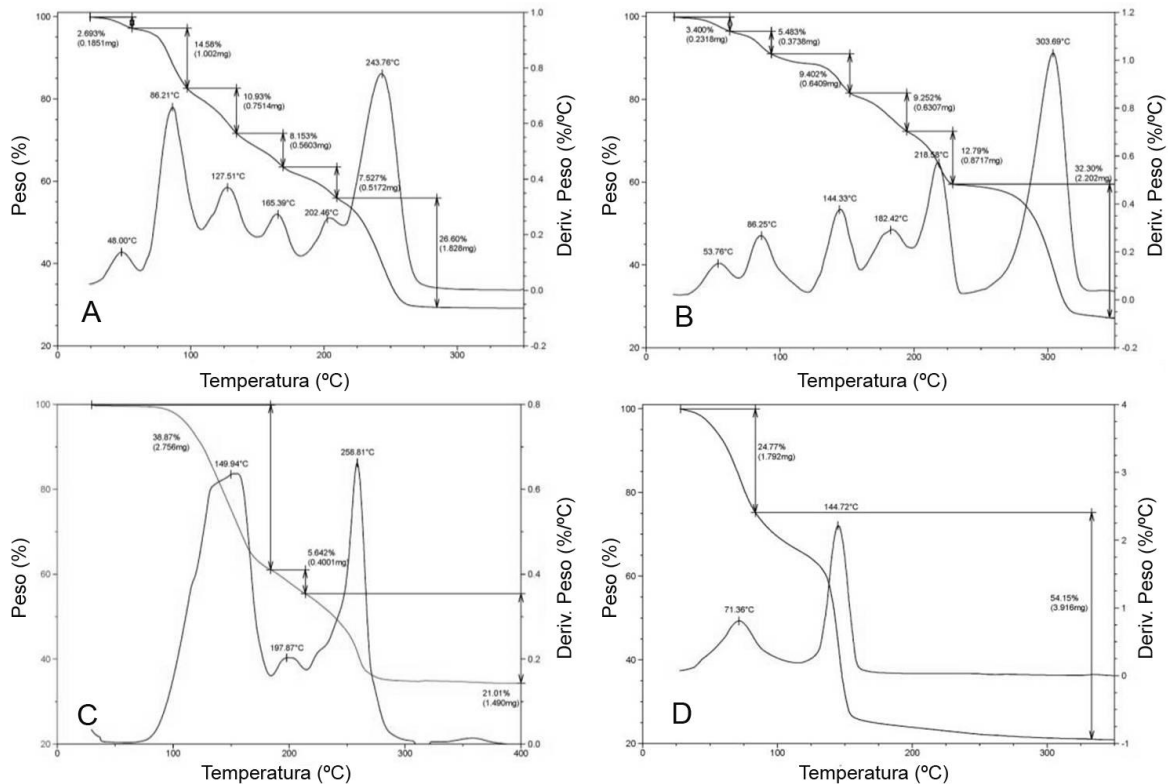


Figura 2: Análisis por TGA de la descomposición del nitrato de cobalto (A), nitrato de níquel (B), nitrato de cobre (C) y nitrato de hierro (D).

En el caso del cobre y del hierro, a pesar de la alta conversión, el material restante solo presentaba pequeñas manchas grises o negras, por lo que los productos gaseosos que se forman posiblemente están compuestos en su mayoría de hidrocarburos livianos a la temperatura de reacción, sin embargo no se encontró sustancias condensadas en ninguna de las reacciones.

En la Figura 4 se puede apreciar el comportamiento de la reacción cuando se varía la carga del catalizador en el reactor a temperatura constante. Nuevamente, el cobre y el hierro parecieran tener un comportamiento similar, ya que en ambos metales, a medida que se aumenta la cantidad de catalizador, la conversión también aumenta. A pesar del aumento de la conversión, se observa poca formación de coque en el reactor, y la formación de materiales cerosos, lo que puede indicar que con estos catalizadores se esté favoreciendo la formación de compuestos relativamente pesados, como ceras y aceites, además de algunos hidrocarburos volátiles que puedan estar en el rango de algunos combustibles.

Sin embargo, al utilizar níquel y cobalto, el efecto que se produce al aumentar la cantidad de catalizador en la reacción, es la disminución de la conversión. Es muy probable que, debido a la alta actividad que posee tanto el níquel como el cobalto, la formación de productos de deshidrogenación sea muy alta, lo cual se refleja en una aparente disminución de la conversión, si recordamos que se está midiendo es la cantidad de polietileno que se transforma en productos volátiles. Estos polímeros están compuestos por un 10 a 12% de

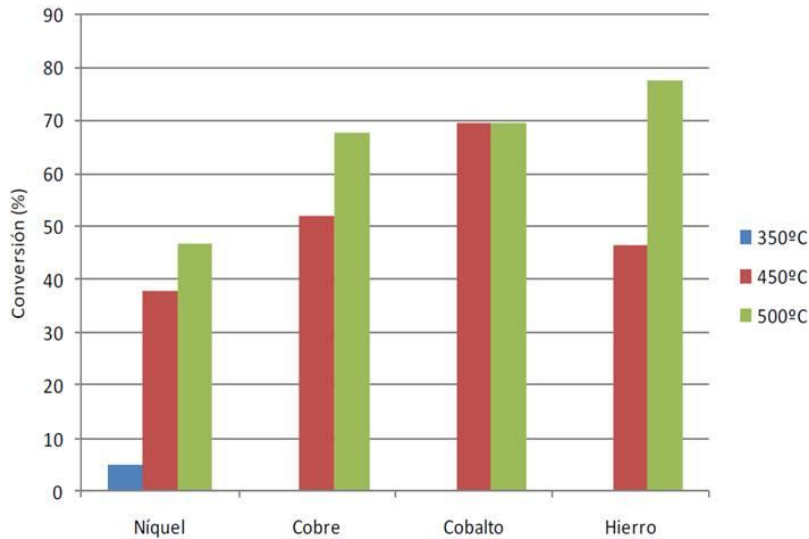


Figura 3: Conversión de polietileno a productos gaseosos para diferentes temperaturas sobre los óxidos metálicos.

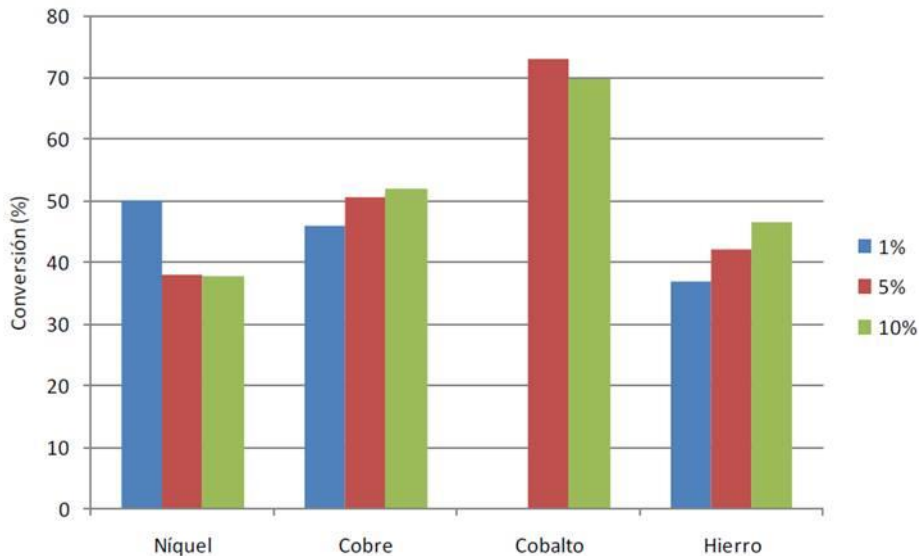


Figura 4: Conversión de polietileno a productos gaseosos a diferentes cantidades de catalizador.

hidrógeno, por lo que una deshidrogenación completa daría como resultado una conversión muy baja. Esto podría sustentarse con la gran cantidad de coque que se deposita en estas reacciones. Por otra parte, también puede estar ocurriendo una rápida desactivación del catalizador, producto de la cantidad de coque formado, que podría inactivar gran parte del catalizador

Estos resultados abren las puertas a una gran cantidad de aplicaciones, ya que se podría considerar esta reacción como “ajustable” según los productos deseados en cada reacción. Como se mencionó anteriormente, en muchos casos esta reacción ha sido propuesta como una alternativa para obtener hidrocarburos que puedan servir como combustibles, pero con la utilización del níquel y el cobalto, también es posible la obtención de una parte del hidrógeno que posee el polímero, junto con una cantidad de coque con carga metálica que pueda ser utilizado posteriormente en otras aplicaciones, como la catálisis de otras reacciones o la incorporación del coque a otros materiales.

CONCLUSIONES

La degradación catalítica de polietileno de baja densidad puede ser catalizada por óxidos metálicos sencillos, lo cual genera una gran posibilidad de desarrollo de sistemas catalíticos de bajo costo y que tengan altas de probabilidades de éxito en la mayor parte de los polímeros comerciales. En los catalizadores estudiados, el proceso se pudo llevar a cabo a partir de los 450°C. Diferentes comportamientos se observan según el metal utilizado como catalizador, en el caso del níquel y de cobalto favoreciendo la formación de coque, lo que probablemente indique que se están favoreciendo reacciones de deshidrogenación, lo cual es muy importante porque se puede favorecer un determinado producto (hidrógeno, gas, gasolinas, etc) variando la composición metálica del catalizador.

REFERENCIAS

1. J. González, M. Ichazo, R. Perera y A. Velarde, Manual de Reciclaje de Residuos Plásticos, FUNINDES-USB, Caracas, 1997.
2. D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, E. Garagorri, J.M. Rodríguez, L. Morselli, G. Palazzi, R. Orsi. Appl. Catal. B: Environ. 49 (2004) 257.
3. G. Elordi, M. Olazra, R. Aguado, G. López, M. Arabiourrutia, J. Bilbao. J. Anal. Appl. Pyrolysis 79 (2007) 450.
4. ICDD 78-0431 CoO, 73-1701 Co₃O₄, 89-0598 Fe₂O₃.