

Pirolisis y gasificación de residuos sólidos de polietilentereftalato

DANIEL ZURITA¹*, WASHINGTON NÚÑEZ¹, KLAUS L. AMEN¹

¹Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Central del Ecuador (UCE), Quito, Ecuador

*Correspondencia: zeto_zeta@hotmail.com. Laboratorio 304, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. México.

Recibido: 29 de agosto de 2014, Aceptado: 04 de abril de 2015

Resumen

Se desarrolló un proceso de pirolisis y gasificación para producir hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis) a partir de residuos sólidos de polietilentereftalato. Los experimentos se realizaron en un reactor tubular de dos etapas, a 600°C, 800°C y 1000°C en presencia y ausencia de níquel soportado en dióxido de silicio como catalizador, en la segunda etapa del reactor. La presencia de Ni/SiO₂ en la etapa de gasificación mostró un aumento en el rendimiento de hidrógeno y monóxido de carbono en comparación con el proceso no catalítico.

Palabras clave: gasificación de plásticos, reciclaje de residuos plásticos, catalizador de níquel, polietilentereftalato, pirolisis, residuos sólidos.

Pyrolysis and gasification of polyethylene terephthalate solid wastes

Abstract

Polyethylene Terephthalate (PET) solid wastes were used in hydrogen and carbon monoxide (syngas) production by pyrolysis and gasification process. The experiments were carried out in a two stage pyrolysis-gasification tubular reactor, at 600°C, 800°C and 1000°C with and without nickel supported over silica (Ni/SiO₂) as catalyst in the second stage. The presence of Ni/SiO₂ in gasification stage was showed a growth in the yields of hydrogen and carbon monoxide, compared with the non-catalytic process.

Key words: plastic gasification, plastic waste recycling, nickel catalyst, polyethylene terephthalate, pyrolysis, solid wastes.

1. Introducción

El gas de síntesis (syngas) es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, cuya composición varía según la materia prima y el proceso usado para su obtención [1] [2]. Además de ser un intermediario químico importante en la producción de metanol y combustibles líquidos, este gas también participa,

de forma directa o indirecta, en otros procesos de síntesis, como: hidrogenación catalítica, los procesos oxo, Tennessee, Haber-Bosch, Monsanto, Mobil, Fischer Tropsch y Mittasch [3] [4] [5]. Consecuentemente, existe una gran atención a los métodos de obtención de gas de síntesis, donde las metodologías

típicas involucran procesos de pirolisis y gasificación [6] [7] [8]. En años recientes el reciclado químico de plásticos usando procesos de pirolisis y gasificación ha sido intensamente estudiado como una alternativa para la obtención de gas de síntesis con altas concentraciones de hidrógeno [9] [10] [11]. Previamente se ha reportado el uso de catalizadores de níquel (catalizador comercial para el reformado de nafta C11-NK) en la pirolisis y gasificación de varios polímeros a 800°C usando vapor de agua como gas reactivo; cuando el polímero usado es polietilentereftalato (PET) se ha logrado obtener hidrógeno a un 78% del valor teórico [12]. En este trabajo se reporta la pirolisis y gasificación de PET a escala de laboratorio en un reactor de dos etapas, usando vapor de agua como gas reactivo en presencia de níquel soportado en dióxido de silicio como catalizador, con el objetivo de obtener hidrógeno y monóxido de carbono a partir de la degradación del polietilentereftalato.

2. Parte experimental

2.1 Materiales

Las muestras de PET utilizadas en los ensayos fueron trozos de 2 cm x 2 cm de botellas plásticas incoloras. El catalizador de níquel soportado en sílice (Ni/SiO₂) fue sintetizado en el laboratorio por co-precipitación de una disolución de Na₂SiO₃ y Ni(NO₃)₂·6H₂O, des-

pués fue secado a 70°C por una semana y luego fue reducido en corriente de hidrógeno a 300°C.

2.2 Métodos

La pirolisis y gasificación de PET se realizó en un reactor tubular de dos etapas, donde puede controlarse la temperatura de cada horno por separado (Fig. 1). El reactor está conectado a una fuente de vapor de agua y a un gasómetro para coleccionar los gases obtenidos. En cada experimento en el horno 1 se colocaron 3g de PET soportado entre lana de cerámica y en el horno 2 se pusieron 16 g de Ni/SiO₂ entre lana de cerámica y se usaron 45 g de agua. Cada uno de los tubos en los hornos tiene una longitud de 70 cm y un diámetro interno de 1.5 cm.

Después de cargar el PET y el Ni/SiO₂ en el reactor, el horno 2 se calentó hasta llegar a la temperatura de reacción elegida, luego se calentó al horno 1 hasta la misma temperatura del horno 2. Se pasó vapor de agua por todo el sistema durante 45 minutos, el gas empezó a coleccionarse cuando la temperatura del horno 1 fue de 350°C. De esta forma la pirolisis del PET se llevó a cabo en el horno 1 y en el horno 2 se realizó la gasificación catalizada por Ni/SiO₂. El análisis del gas obtenido se realizó por combustión selectiva de H₂ y CO usando una variación del método de análisis elemental de Liebig [13].

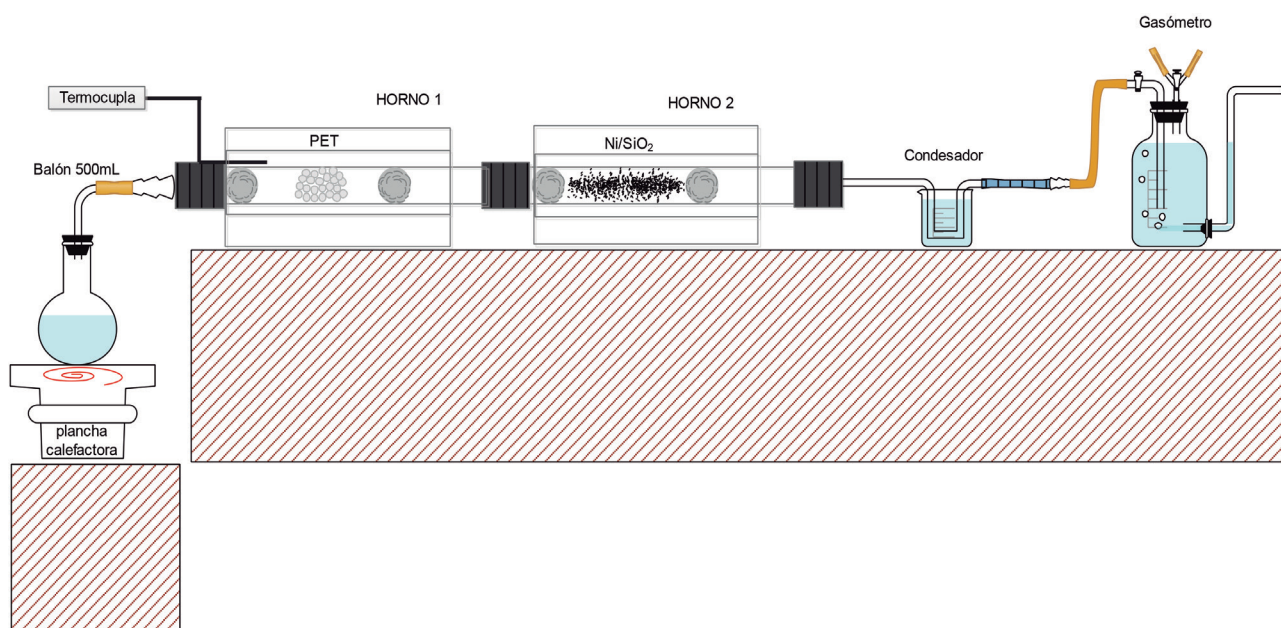
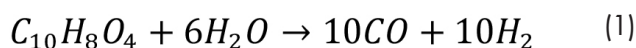


Figura 1. Diagrama del reactor tubular

El rendimiento de producción de hidrógeno y monóxido de carbono fue calculado en base a la siguiente ecuación.



Rendimiento teórico para el hidrógeno:

$$1,0489 \text{ g } H_2/\text{g PET.}$$

Rendimiento teórico para el monóxido de carbono:

$$1,4576 \text{ g CO/g PET}$$

3. Resultados y discusión

3.1 Contenido de hidrógeno y monóxido de carbono

La influencia de la temperatura y el uso de Ni/SiO₂ en el contenido de hidrógeno y monóxido de carbono en el gas obtenido se expresan en la tabla 1. Los resultados muestran que el aumento de temperatura favorece la producción de H₂ y CO, además la presencia de Ni/SiO₂ aumenta drásticamente el contenido de hidrógeno y monóxido de carbono en el gas obtenido. De esta forma el uso del catalizador de Ni/SiO₂ y el aumento de temperatura permitieron obtener hasta un 75% de "syngas" de todo el gas que produce la reacción de gasificación del PET con vapor de agua. Esto sucede cuando la temperatura de reacción es de 1000°C.

Tabla 1. Contenido porcentual de H₂ y CO en el gas obtenido

Temperatura (°C)	Catalizador Ni/SiO ₂	H ₂ (%V/V)	CO (%V/V)	H ₂ + CO (%V/V)	H ₂ /CO Relación molar
600	No	3,69	2,93	6,62	1,26
800	No	15,64	12,39	28,03	1,26
1000	No	32,85	15,19	48,04	2,18
600	Si	31,73	9,04	40,77	3,53
800	Si	42,14	20,18	62,32	2,09
1000	Si	49,30	24,26	73,56	2,05

Las tendencias observadas en la tabla 1 y en las figuras 2 y 3 son consistentes con las reportadas previamente para otros catalizadores de níquel en la gasificación de polipropileno [10], poliestireno, polietileno de alta densidad y sus mezclas [14]. Por otra parte, la relación máxima de hidrógeno y monóxido de carbono que se produce al usar el catalizador de níquel en la reacción a 600°C, muestra que las reacciones de WGS son cinéticamente más

favorables que las reacciones de decarbonilación a bajas temperaturas [15].

3.2 Rendimiento de los productos

El porcentaje de rendimiento en la producción de hidrógeno y monóxido de carbono en cada experimento se obtuvo en base a la ecuación 1. Los resultados se muestran en la figura 2, y en la figura 3, respectivamente.

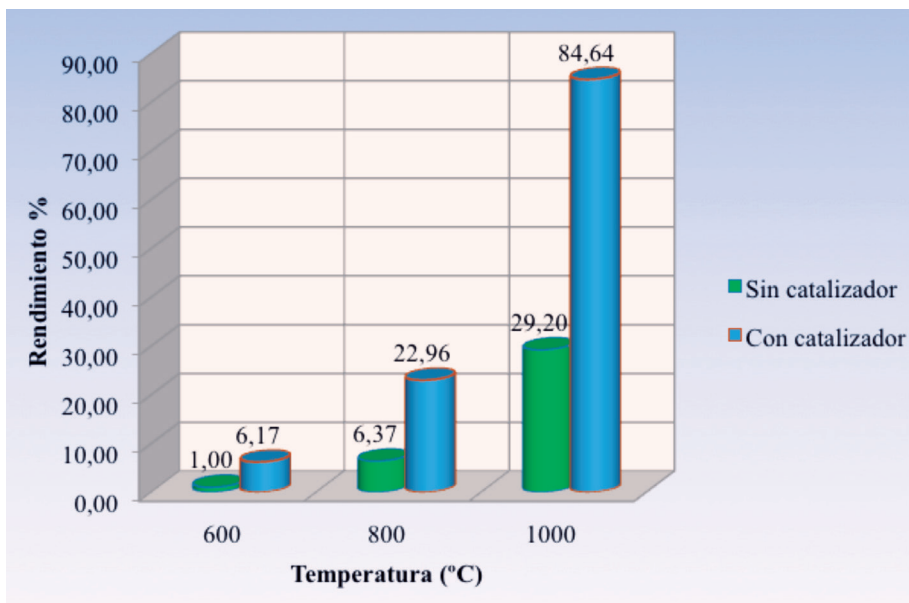


Figura 2. Rendimiento de hidrógeno en la gasificación del PET

El catalizador de Ni/SiO₂ fomenta la producción de hidrógeno con mayor predominio en altas temperaturas de gasificación, obteniendo un rendimiento máximo de 85% a 1000°C.

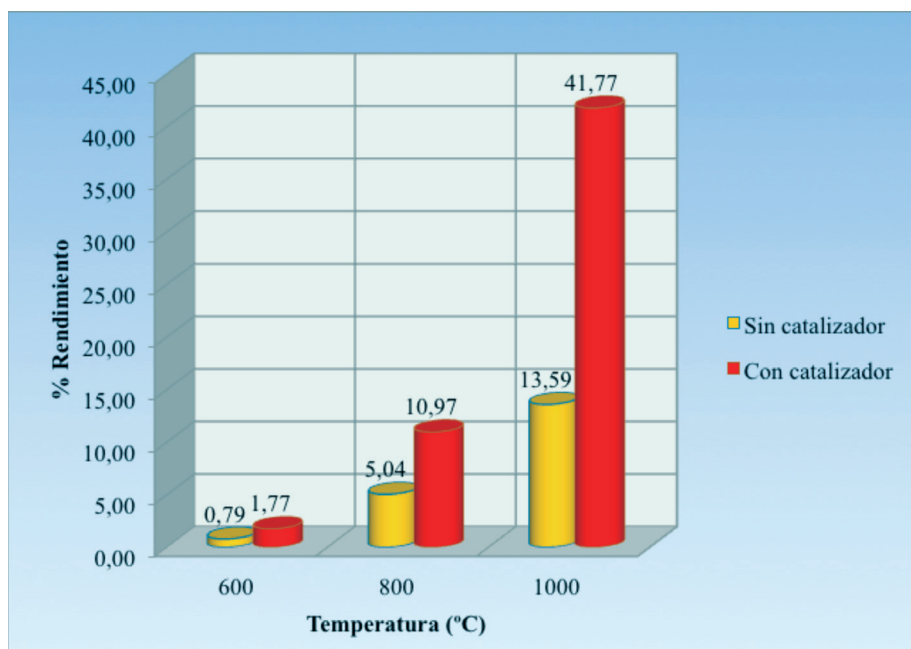


Figura 3. Rendimiento de monóxido de carbono en la gasificación del PET

El catalizador de Ni/SiO₂ fomenta la producción de monóxido de carbono en menor selectividad en comparación al hidrógeno.

El rendimiento del CO al aumentar la temperatura y usar Ni/SiO₂ sigue la misma tendencia reportada para hidrógeno, no obstante en la reacción catalizada

a 1000°C el rendimiento de CO no es tan alto como en el caso del H₂, este comportamiento es consistente con la actividad catalítica del níquel reportada frente a la reacción de WGS [10] [14].

4. Conclusiones

El catalizador de Ni/SiO₂ presenta mayor actividad a temperaturas bajas (600°C) frente a la reacción de WGS, es eficiente a temperaturas altas de trabajo de 1000°C y permite obtener hidrógeno con un rendimiento del 85%, este valor es mayor al reportado por French en 2006 [12] en la gasificación de PET con vapor de agua usando el catalizador comercial C11. NK en un reactor tubular, el máximo rendimiento de

hidrógeno alcanzado por Czernik & French fue 78%. En lo mejor de nuestro conocimiento este valor es el más alto reportado hasta la fecha en procesos de pirólisis y gasificación de PET usando catalizadores de níquel. En síntesis, se ha desarrollado un proceso que permite producir gas de síntesis con un alto contenido de hidrógeno a partir de residuos sólidos de PET.

Agradecimientos

Agradecemos al Laboratorio Químico de la Empresa Biox, a la Presidencia de la República del Ecuador por crear el Programa Prometeo "Viejos Sabios", a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Central del Ecuador.

Referencias

- [1] P. Mondal, G. S. Dang y M. O. Garg, Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications — Recent developments, *Fuel Processing Technology*, vol. 92, n° 8, pp. 1395-1410, 2011.
- [2] S. S. Hla, G. J. Duffy, L. D. Morpeth, A. Cousins, D. G. Roberts, J. H. Edwards y D. Park, «Catalysts for water-gas shift processing of coal-derived syngases», *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, vol. 5, n° 4, pp. 585-592, 2010.
- [3] M. Lancaster, «The Syngas Economy», de *Green Chemistry*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2002, p. 205 – 206.
- [4] K. Weissermel y H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Weinheim: John Wiley & Sons, 2003, pp. 15-26.
- [5] T. Kaneko, F. Derbyshire, E. Makino, D. Gray y M. Tamura, «Coal Licuefaction», de *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 4. Auflage ed., vol. 20, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 1-83.
- [6] P. Kuchonthara, B. Puttasawat, P. Piumsomboon, L. Mekasut y T. Vitidsant, «Catalytic steam reforming of biomass-derived tar for hydrogen production with K₂CO₃/NiO/γ-Al₂O₃ catalyst», *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 29, n° 11, pp. 1525-1530, 2012.
- [7] S. S. Bharadwaj y L. D. Schmidt, «Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas», *Fuel Processing Technology*, vol. 42, n° 2-3, pp. 109-127, 1995.
- [8] M. M. Yung, W. S. Jablonski y K. A. Magrini-Bair, «Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas», *Energy & Fuels*, vol. 23, n° 4, pp. 1874-1887, 2009.
- [9] F. Pinto, C. Franco, R. N. André, C. Tavares, M. Dias, I. Gulyurtlu y I. Cabrita, «Effect of experimental conditions on co-gasification of coal, biomass and plastics wastes with air/steam mixtures in a fluidized bed system», *Fuel*, vol. 82, n° 15-17, pp. 1967-1976, 2003.
- [10] C. Wu y P. Williams, «Hydrogen production by steam gasification of polypropylene with various nickel catalysts», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 87, n° 3-4, pp. 152-161, 2009.
- [11] G. Grause, A. Buekens y Y. Sakata, «Feedstock recycling of waste polymeric material», *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 13, n° 4, pp. 265-282, 2011.
- [12] S. Czernik y R. J. French, «Production of Hydrogen from Plastics by Pyrolysis and Catalytic Steam Reform», *Energy & Fuels*, vol. 20, n° 2, pp. 754-758, 2006.
- [13] R. E. Dodd y P. L. Robinson, *Química Inorgánica Experimental: Una guía de trabajo de laboratorio*, Barcelona: Reverté s.a., 1965, pp. 152-173.
- [14] P. Williams y C. Wu, «Pyrolysis-gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni-Mg-Al catalyst», *Fuel*, vol. 89, n° 10, pp. 3022-3032, 2010.
- [15] M. L. Ang, U. Oemar, E. T. Saw, L. Mo, Y. Kathiraser, B. H. Chia y S. Kawi, «Highly Active Ni/xNa/CeO₂ Catalyst for the Water-Gas Shift Reaction: Effect of Sodium on Methane Suppression», *ACS Catalysis*, vol. 4, n° 9, pp. 3237-3248, 2014. [15] M. L. Ang, U. Oemar, E. T. Saw, L. Mo, Y. Kathiraser, B. H. Chia y S. Kawi, «Highly Active Ni/xNa/CeO₂ Catalyst for the Water-Gas Shift Reaction: Effect of Sodium on Methane Suppression», *ACS Catalysis*, vol. 4, n° 9, pp. 3237-3248, 2014.