



Hidrocarburos C₆–C₁₀ a partir de polietileno residual

C₆ – C₁₀ hydrocarbons from residual polyethylene

Manjarrez Amaya Karla Michelle¹, Villalón López Ulises Alejandro¹, Avalos Borja Miguel², Quintana Melgoza Juan Manuel¹

¹Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418 Parque Industrial Internacional Tijuana, Baja California, México, C.P. 22390

²Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología. División de Materiales Avanzados, Camino a La Presa San José, Col. Lomas, Sección 4, San Luis Potosí, S.L.P., C.P. 78216

Autor de correspondencia: Juan Manuel Quintana Melgoza, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418 Parque Industrial Internacional Tijuana, Baja California, México, C.P. 22390. E-mail: quintana@uabc.edu.mx. ORCID: 0000-0002-3738-0612

Recibido: 15 de Septiembre del 2019 **Aceptado:** 30 de Noviembre del 2019 **Publicado:** 21 de Enero 2020

Resumen. - *En este trabajo de investigación se obtienen hidrocarburos líquidos combustibles (gasolina) con rendimiento del 90% por medio de pirólisis del polietileno de alta densidad (PEAD) a 390 ± 5 °C sobre el catalizador α -PbO. La masa catalítica se varía en 10, 15, 20 y 40% p/p utilizando 10 g de PEAD por cada experimento. El α -PbO se sintetizó a 550 °C en atmósfera de aire durante 1 hora. Los productos líquidos son caracterizados por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS). La relación óptima experimental de PEAD/ α -PbO para la conversión del polietileno residual es 20% α -PbO. Los análisis por FT-IR y GC/MS, permiten corroborar que los líquidos obtenidos corresponden a hidrocarburos con cadenas en un intervalo de 6 a 10 carbonos (C₆–C₁₀) y contienen un calor de combustión promedio de 10.9492 kcal/g con potencial aplicación como combustibles alternativos.*

Palabras clave: PEAD residual; pirólisis; α -PbO; hidrocarburos líquidos.

Abstract. - *In this research work, combustible liquid hydrocarbons (gasoline) are obtained with a yield of 90% by means of pyrolysis of high-density polyethylene (HDPE) at 390 ± 5 °C over α -PbO catalyst. The catalytic mass is varied in 10, 15, 20 and 40% w/w using 10 g of HDPE for each experiment. The α -PbO is synthesized at 550 °C in an air atmosphere for 1 hour. Liquid products are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS). The experimental optimal ratio of HDPE/ α -PbO for the conversion of residual polyethylene is 20% α -PbO. The analyzes by FT-IR and GC/MS, allow to confirm that the liquids obtained correspond to hydrocarbons with chains in a range of 6 to 10 carbons (C₆–C₁₀) and contain an average heat of combustion of 10.9492 kcal/g with potential application as alternative fuels.*

Keywords: Residual HDPE; pyrolysis; α -PbO; liquid hydrocarbons.



1. Introducción

Los plásticos presentan un rol importante en la vida cotidiana de las personas, incorporando avances tecnológicos y mejorando la calidad de vida, esto se debe a su costo bajo de producción, fácil fabricación y de ser livianos [1]. La producción mundial de plásticos en el año 2016 alcanzó 335 millones de toneladas, aumentado un 3.9% en comparación al año 2015. La demanda de plásticos a nivel mundial en 2012 ha sido de 211 millones de toneladas; el 37% corresponde a polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad. En México la producción de polietileno de alta densidad ha sido de 43 mil toneladas en 2017 [2, 3]. Solo una fracción pequeña de los productos plásticos se recicla, una cantidad aproximada de 13 millones de toneladas al año se vierte a océanos ocasionando daños a la biodiversidad, economía y potencialmente a la salud humana; el resto termina en vertederos o basureros como residuos sólidos urbanos (RSU) [4].

México alcanzó en 2015, una generación de 53.1 millones de toneladas de RSU, representando un aumento de 61.2% con respecto a 2003, donde el 10.9% de la composición general de los RSU, corresponden a productos plásticos [5, 6]. La contaminación por plásticos hoy en día representa un problema social y ambiental. Existen diferentes técnicas reportadas en la literatura especializada, tales como gasificación, tratamientos químicos, tratamientos térmicos, craqueo catalítico, entre otros para el reciclaje, reutilización y recuperación de productos plásticos. El enfoque principal se ha basado en aplicar tratamientos adecuados donde podemos obtener nuevos polímeros, fracciones líquidas de hidrocarburos y gases que pueden ser utilizados como combustibles alternativos [7, 8]. La pirólisis catalítica ha sido propuesta como tratamiento viable parte del reciclaje químico (reciclaje terciario), la cual consiste en descomposición térmica en ausencia de oxígeno y presencia de un catalizador que mejora la conversión y la pureza de un producto combustible que se obtiene a temperaturas considerablemente más bajas [9]. Abbas *et al.* [10] llevaron a cabo la pirólisis de PEAD en un reactor autoclave de acero inoxidable de 750 cm³, con una temperatura que oscila de 470 a 495 °C y tiempos de reacción de hasta 90 minutos. La condición de craqueo óptima para PEAD que maximizó el rendimiento de aceite a 70% p/p (p: peso) se ha evaluado a 480°C y 20 minutos de tiempo de reacción. Los resultados mostraron que, a mayor temperatura y tiempos de reacción más largos, hay mayor producción de gas y coque. Kumar *et al.* [11] utilizaron PEAD “virgen” en un reactor sencillo de pirólisis, con el objetivo de optimizar el rendimiento de productos líquidos en un rango de temperatura de 400 a 550 °C. La composición del aceite pirolítico se analizó por GC/MS, encontrado compuestos con cadenas de carbonos de C₅-C₁₁, con propiedades cercanas a la mezcla de productos de petróleo. Por otro lado, Sogancioglu *et al.* [12] realizaron un estudio que ofrece un enfoque de recuperación de plásticos, llevando a cabo pirólisis de PEAD y PEBD en un intervalo de temperatura de 300 a 700 °C dentro de un reactor vertical de cromo, obteniendo fracciones líquidas, gaseosas y sólidas (conocido como char) utilizado como aditivo para la producción de epóxidos.

La finalidad principal de este trabajo es realizar la descomposición del polietileno de alta densidad por medio de pirólisis catalítica, utilizando el catalizador alfa óxido de plomo α -PbO en un equipo sencillo tipo destilación. Las ventajas que se presenta con respecto a los trabajos ya reportados, son el uso de un sistema sencillo de bajo costo para la síntesis de hidrocarburos y la disminución del costo energético, debido a que la temperatura del tratamiento es más baja que las reportadas por algunos autores [10–12]. El material catalítico se identificó por difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés), espectroscopia por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) y microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Asimismo, los productos se analizaron por espectroscopia de radiación infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés), cromatografía de gases y espectroscopia de masas (GC/MS por sus siglas en inglés).

2. Metodología

2.1. Síntesis de óxido de plomo

El plomo residual proveniente de las terminales de las baterías ácidas y el ácido nítrico HNO₃ concentrado son utilizados para la síntesis de nitrato de plomo Pb(NO₃)₂, el mismo que es un precursor del óxido de plomo. La síntesis se realizó pesando una cantidad de 23.7225 g (0.0716 moles) de Pb(NO₃)₂, y se vertió a una canoa de porcelana. Posteriormente, la canoa y su contenido se colocó en el interior de un tubo de cuarzo cuya longitud es de 90 cm y un diámetro de 2.5 cm, que se encuentra a su vez dentro de un horno eléctrico en posición horizontal marca Thermo Scientific, modelo Lindberg/Blue M Mini-Mite Tubek Furnaces TF55035C-1. La canoa junto con su contenido se sometió a un tratamiento térmico de 550 °C durante una hora en cada experimento con un flujo de aire a 60 cm³/min.

2.2. Actividad catalítica

Se evalúa la actividad catalítica del alfa óxido de plomo (α -PbO) sintetizado en este trabajo. En un sistema de destilación simple se deposita la mezcla de PEAD y α -PbO al 20%, la reacción se lleva a cabo a 390 °C durante 1 hora para la producción de hidrocarburos líquidos en el intervalo de C₆-C₁₀.

2.3. Técnicas de caracterización

La técnica por XRD se utilizó para identificar la fase cristalográfica de α -PbO, por medio de un difractómetro marca Phillips, modelo con radiación CuK α (40 kV, 30 mA) con $\lambda = 0.15405$ nm. Así mismo, se determinó el tamaño de cristal con la ecuación de Scherrer [13] usando el pico (101), por ser el de mayor intensidad. La identificación de la fase cristalina se corroboró utilizando la base de datos JCPDS-ICCD. La estructura morfológica y la composición elemental de las partículas se estudiaron por SEM con un microscopio marca JEOL modelo JSM 5300, acoplado a un detector de EDS marca Thermo Fisher Scientific modelo Super Dry II. Para la determinación del tamaño promedio de partícula



(TPP) se escogieron 30 partículas lo más homogéneas posibles de las micrografías SEM, de ellas se determinó el largo y ancho. La medición se realizó con un vernier digital marca HUSKY.

2.4. Descomposición de polietileno residual

El polietileno de alta densidad se descompone por medio de un tratamiento termo-catalítico variando el % p/p de α -PbO en 10, 15, 20 y 40. El PEAD residual proveniente de envases de leche marca Nutrilache®, es cortado en tamaños pequeños (1 cm²). Se pesa una cantidad exacta de 10 g de PEAD en balanza analítica y se coloca en un matraz bola 24/40 de 500 mL, mezclado con el catalizador. Cada experimento tiene un tiempo de reacción de 25 min a 390 ± 5 °C. El sistema de reacción utilizado es un equipo sencillo de tipo destilación.

2.5. Caracterización de los productos líquidos

Los productos son analizados por FT-IR con un espectrometro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX, en modo transmitancia realizando 3 escaneos a una resolución de 5 cm⁻¹ en un intervalo de 4000–500 cm⁻¹. La técnica por GC/MS se utilizó para determinar la longitud de cadena de hidrocarburos por medio de ionización por impacto electrónico, con un cromatografo de gases Thermo Fisher Scientific modelo TRACE 1310 y un detector de masas de cuádruplo sencillo Thermo Fisher Scientific modelo ISQ LT, con un tiempo de análisis de 15 min. El poder calorífico (ΔH) de cada producto líquido se mide por medio calorímetro de bomba de oxígeno marca Parr Instrument Company.

3. Resultados

La Figura 1 muestra los patrones de difracción por XRD correspondiente al material obtenido por medio de este trabajo α -PbO y su precursor Pb(NO₃)₂. Se observa una similitud en las señales con respecto a las señales reportadas en la base de datos cristalográficos JCPDS con el número de tarjeta 036-1462 y 005-0561 para Pb(NO₃)₂ y α -PbO respectivamente [14]. El material sólido, α -PbO presenta una estructura tetragonal con un grupo espacial P4/nmm (véase Figura 2) y los resultados obtenidos por el método de Scherrer, indican que el tamaño de cristal es de 92.19 nm.

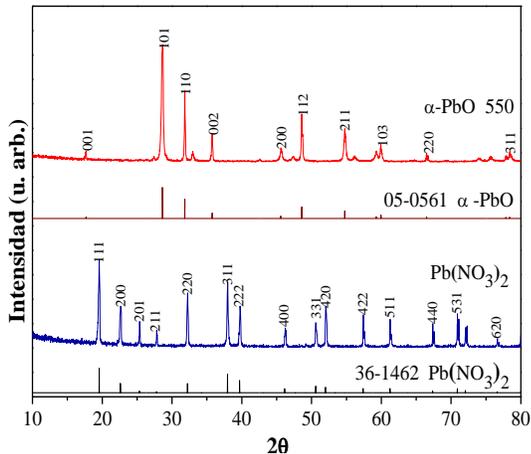


Figura 1. Patrones de difracción por XRD del material sintetizado y su precursor. Patrones de referencia reportados por la base de datos cristalográficos JCPDS-ICCD para Pb(NO₃)₂ y la fase α -PbO.

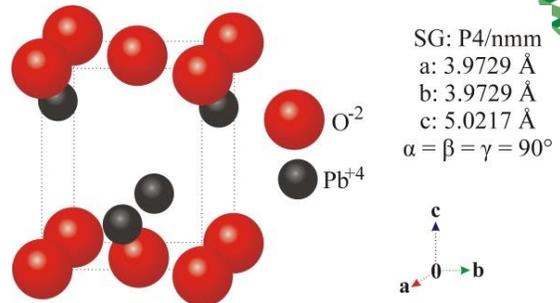


Figura 2. Celda unitaria de α -PbO sistema tetragonal obtenido por la base de datos AMCSD. Donde el tamaño de iones es: O²⁻ = 121 pm y Pb⁴⁺ = 79 pm [15].

El tamaño promedio de partícula (TPP) se determinó vía micrografías por SEM. En la figura 3 se presenta se muestran partículas en la superficie de la fase α -PbO sin forma definida, con un TPP de 12.49 x 16.66 μ m.

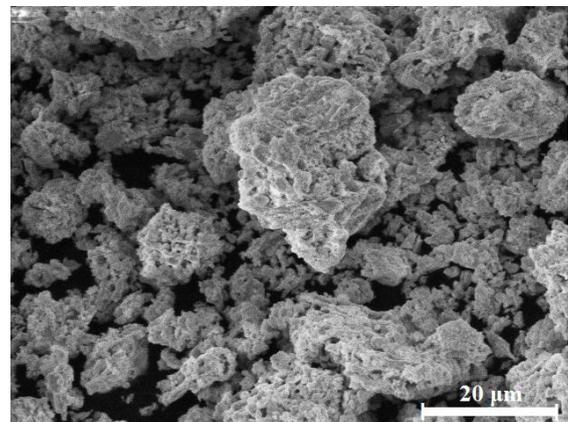


Figura 3. Micrografía determinada por SEM del material sintetizado a 550 °C correspondiente a la fase α -PbO. Presenta partículas sin forma definida (Ampl. 1500x).

El análisis de la composición elemental del material se realizó por medio de EDS. En la Figura 4 se muestra el espectro para α -PbO y para su precursor Pb(NO₃)₂. Se observan señales de plomo (Pb) a 1.85 keV y 2.37 keV, correspondientes a las transiciones M_c y M_a respectivamente, así como la señal a 0.52 keV correspondiente a la transición K_a de oxígeno (O) y la señal a 0.27 keV, que corresponde a la transición K_a de carbono (C), esta señal corresponde a la cinta donde se monta la muestra para el previo análisis. Los valores son corroborados con valores reportados [16].

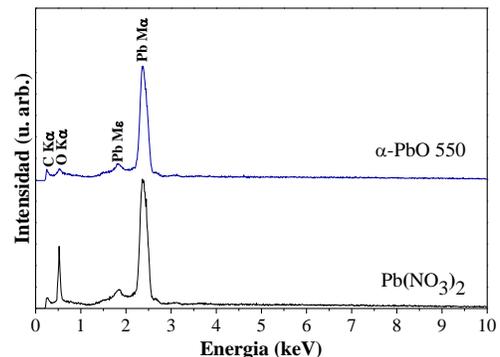


Figura 4. Espectro de EDS de Pb(NO₃)₂ y la fase α -PbO sintetizado a una temperatura de 550 °C.



La Tabla 1 muestra los datos obtenidos experimentalmente mediante el análisis por FT-IR correspondiente a los hidrocarburos líquidos obtenidos en la reacción de descomposición por pirólisis catalítica del PEAD variando el porcentaje del catalizador α -PbO en 0%, 10%, 15%, 20% y 40%. Las señales fuertes (S) y medio fuertes (M) ocurren a 2921.97 cm^{-1} , 2852.81 cm^{-1} , 1462.07 cm^{-1} y 1378.54 cm^{-1} ; las mismas que son características de los grupos metilo y metileno enlazados a las cadenas de hidrocarburos (C_6 - C_{10}). La señal débil (W) a 3078.48 cm^{-1} pertenece al enlace vinílico C-H, asimismo las señales a, 992.14 cm^{-1} (S), 964.91 cm^{-1} (S) y 908.26 cm^{-1} (S) pertenecen a este mismo enlace. Las señales a 1822.94 cm^{-1} (W) y 1642.42 cm^{-1} (M) se asignan al doble enlace carbono-carbono. Finalmente, la señal a 721.02 cm^{-1} (S) denota la longitud de la cadena hidrocarbonada $n > 4\text{C}$.

En la Tabla 2 se exponen los resultados obtenidos mediante el análisis por GC/MS de los productos líquidos generados experimentalmente variando el porcentaje de masa catalítica α -PbO: 0.0% (P₀), 10% (P₁₀), 15% (P₁₅), 20% (P₂₀), 40% (P₄₀), así como para gasolina comercial 87 octanos (GC₈₇) y los valores mínimos y máximos (V_{\min} y V_{\max} , respectivamente) reportados en la literatura [17, 18]. El análisis permite observar que la longitud de cadena (n) de los hidrocarburos obtenidos por medio de la descomposición de PEAD corresponde a cadenas de carbonos que van desde C_6 hasta C_{10} .

Tabla 1. Datos del análisis por FT-IR de los hidrocarburos líquidos obtenidos en la descomposición de PEAD variando el porcentaje de masa catalítica.

Número de onda cm^{-1}	Intensidad	Enlace químico
3078.48	W	
2921.97	S	
2852.81	S	
1822.94 1642.42	M	
1462.07	S	
1378.54	M	
992.14 964.91 908.26	S	
721.02	S	

Tabla 2. Ion molecular (M^+) del fragmento más común, longitud de las cadenas (C_x - C_y) y capacidad calorífica (ΔH) de los productos (P_{0-40}) obtenidos por medio de la descomposición de PEAD y gasolina comercial GC₈₇.

Producto	M^+ Da	Fórmula	Longitud	ΔH kcal/g
P ₀	125.27	C_9H_{17}	C_6 - C_{15}	10.9648
P ₁₀	111.24	C_8H_{15}	C_6 - C_{10}	10.9398
P ₁₅	111.24	C_8H_{15}	C_6 - C_{10}	10.9521
P ₂₀	111.25	C_8H_{15}	C_6 - C_8	10.9626
P ₄₀	111.24	C_8H_{15}	C_6 - C_{10}	10.9358
GC ₈₇	134.12	C_9H_{12}	C_5 - C_{11}	10.4512
V_{\min}	-	-	C_9 - C_{12}	10.3843
V_{\max}	-	-	C_8 - C_{18}	11.1224

4. Conclusiones

En este trabajo experimental se confirmó la síntesis del material catalizador α -PbO a la temperatura de 550 °C con un porcentaje de rendimiento experimental 99.5%. Asimismo, se confirmó la obtención de hidrocarburos líquidos de bajo peso molecular en un intervalo de C_6 - C_{10} a una temperatura de 390 \pm 5 °C con un rendimiento de 90%. La conversión catalítica óptima corresponde a la relación α -PbO/PEAD 20% del catalizador. En esta investigación se propone una metodología que permite la disminución de contaminación ambiental por residuos plásticos, además los residuos plásticos pueden ser utilizados como precursores para la obtención eficiente de combustibles alternativos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de esta investigación con el proyecto 300/6/N/84/19, de igual manera se agradece el apoyo brindando a Karla Michelle Manjarrez Amaya a través de la beca de apoyo SNI ayudante de investigador nivel III por Dr. Miguel Ávalos Borja. Agradecemos a UABC y CNYN por proporcionar soporte de laboratorio en la síntesis y caracterización de los materiales. Asimismo, agradecemos a Dr. Salvador Valera Lamas y M.C. Arturo Estolano por apoyo técnico en la medición de calorimétrica y por GC/MS.

Referencias

- [1] T. Gornall, "Catalytic Degradation of Waste Polymer", Ph.D. dissertation, Centre for Materials Science, University of Central Lancashire, Preston, UK, 2011. <https://ethos.bl.uk/OrderDetails.do?uin=uk.bl.ethos.548866>



[2] APM, EPRO, "Plásticos-Situación en 2017: Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos de plásticos en Europa", España: PlasticsEurope, 2018. <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/363-plasticos-situacion-en-2017>

[3] PEMEX, "Anuario Estadístico 2017", Ciudad de México: Petróleos Mexicanos, 2018. <https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/AnuarioEstadistico.aspx>

[4] Unenvironment, "El estado de los plásticos. Perspectiva del día mundial del medio ambiente 2018", India, 2018. <https://www.unenvironment.org/es/resources/informe/el-estado-de-los-plasticos-perspectiva-del-dia-mundial-del-medio-ambiente-2018>

[5] INECC. Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Ciudad de México: Impresos Santiago S.A. de C.V., 2016. https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/pdf/informe15_completo.pdf

[6] SEMANART. Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave y de Desempeño Ambiental. Edición 2012, Ciudad de México, 2013. https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe_12eng/pdf/informe_2012.pdf

[7] D. B. Muñoz, "Craqueo catalítico de polímeros; estudios de diferentes sistemas polímero/catalizador" tesis doctoral, Universitat d' Alicante, Alicante, ES, 2008. <http://hdl.handle.net/10045/10327>

[8] J. Zeaiter, "A process study on the pyrolysis of waste polyethylene", Fuel. vol. 133, pp. 276-282, May 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.028>

[9] G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer, "Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures", Ind. Eng. Chem., vol. 39, no. 5, pp. 1198-1202, March 2000. <https://doi.org/10.1021/ie990512q>

[10] A. Abbas, S. Shubar, "Pyrolysis of high-density polyethylene for the production of fuel-like liquid hydrocarbon", IJCPE, vol. 9, pp. 23-29, March 2008. <https://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=4682>

[11] S. Kumar, R. Singh, "Thermolysis of high-density polyethylene to petroleum products", Journal of Petroleum Engineering, vol. 2013, pp. 1-7, May 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/987568>

[12] M. Sogancioglu, Y. Esra, G. Ahmetli, "Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis char", J. Clean. Prod., vol. 165, pp. 369-381, July 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.157>

[13] A. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", Physical Review, vol. 56, pp. 978-982, November 1939. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>

[14] JCPDS. Base de Datos de la fase cristalografica. Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2018. <https://www.icdd.com/assets/support/icdd.pdf>

[15] J. Huheey, E. Keiter, and R. Keiter, Principles of Structure and Reactivity, 4th ed. New York: HarperCollins College Publishers, pp. 115-116, 2013. https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/173568/1/6/16_references.pdf

[16] G. Zschornack, Handbook of X-Ray Data, 1st ed. New York: Springer, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-28619-6>

[17] B. Boundy, S. Diegel, L. Wright, and S. Davis, Biomass Energy Data Book, 4th ed. Tennessee: U.S. Department of Energy, pp. 201, 2011. <https://doi.org/10.2172/1050890>

[18] US EPA, "Gasoline Blending Streams Category Assessment Document" The American Petroleum Institute, 1100997, 2008. https://petroleumhpv.org/~media/PetroleumHPV/Document/s/2008_aug21_gasoline_catanalysis_final_category_assess_doc.pdf



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)