

Pirólisis del polietileno en presencia y ausencia de catalizadores arcillosos

Pyrolysis of polyethylene in the presence and absence of clay catalysts

F. Botello¹, F. Avalos¹, E. Camporredondo²

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila

²Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Monclova, Coahuila

e-mail: botellorionda@yahoo.com.mx

Recibido 15/03/2010, Aceptado 23/06/2010

RESUMEN

La actividad catalítica en la pirólisis del PE de materiales arcillosos como bentonita y zeolita fue estudiada. Los resultados obtenidos muestran que estos catalizadores tienen propiedades catalíticas suficientes para producir una disminución de la temperatura de descomposición del PE logrando mejores resultados con la zeolita. La cinética de la degradación térmica del PE fue determinada y se encontró que la energía de activación de la degradación térmica catalítica es menor que la energía de activación de la degradación térmica.

Palabras clave: Polietileno, catalizador, degradación térmica, energía de activación.

ABSTRACT

The catalytic effect of clay materials such as bentonite and zeolite in the pyrolysis of PE was studied. The results show that these catalysts have catalytic properties that produce a decrease in decomposition temperature of PE achieving better results with the zeolite. The kinetics of thermal degradation of PE was determined and was found that the activation energy of catalytic thermal degradation is less than the activation energy for thermal degradation.

Key words: polyethylene, catalyst, thermal degradation, activation energy.

1. Introducción

El consumo de productos plásticos en países industrializados excede a 100 kg/persona [1]. Esta práctica genera una gran cantidad de residuos poliméricos los cuales deben de ser manejados adecuadamente para reducir su impacto ambiental y optimizar su potencial químico. Una alternativa que está tomando mucho auge es el reciclaje de residuos plásticos el cual ofrece la posibilidad de descomponer y transformar estos residuos productos que pueden ser usados directamente como combustible o bien como materia prima en la industria petroquímica [2,3]. La descomposición térmica de plásticos, también referida como pirólisis, es una técnica que involucra el calentamiento de los plásticos a temperaturas entre 500 y 800 °C bajo condiciones atmosféricas inertes para producir la escisión de las moléculas originales. Las reacciones de descomposición para la mayoría de los polímeros ha sido estudiada [4] mostrando que la naturaleza de los productos que se obtienen depende primordialmente del tipo de polímero. En el caso del polietileno (PE), la degradación térmica tiene lugar a través de un mecanismo de ruptura aleatorio el cual genera una mezcla de parafinas y olefinas con un

amplio rango de pesos moleculares. La baja conductividad térmica de los plásticos y el carácter endotérmico de las reacciones de descomposición involucran un alto consumo de energía en el proceso de pirólisis. El uso de catalizadores ácidos sólidos permite que la temperatura del proceso sea disminuida lo cual implica consumos menores de energía y altas conversiones. En este contexto, se ha considerado llevar a cabo análisis termogravimétricos para estudiar la degradación térmica con y sin la adición de catalizadores para el polietileno. Por ello, el objetivo de este trabajo es investigar el efecto de la adición que tienen la bentonita y la zeolita como catalizadores sobre la temperatura y tiempo de degradación del polietileno.

2. Experimental

El plástico usado en este trabajo fue polietileno de alta densidad (HDPE) comercialmente producido por PAD-MEX ($\rho = 0.9535 \text{ g/cm}^3$, mfi = 18.34 dg/min). Los catalizadores usados fueron bentonita y zeolita tipo sodalita proporcionados por CINVESTAV IPN cuyas características son mostradas en la tabla I.

Tabla 1. Características de los catalizadores
Table 1. Characteristics of the catalyst samples

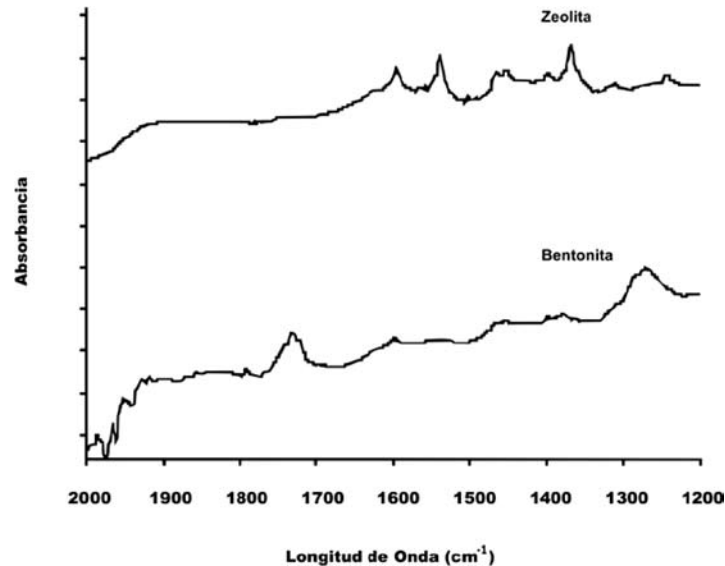
Catalizador	Capacidad de intercambio catiónico (Meq/100g)	Area superficial (m^2/g)	Tamaño de poro (Å)
Bentonita	45.3	105	3-10
Zeolita	125.6	307	20-30

El área superficial total y tamaño de poro de los catalizadores fueron medidos usando un analizador de área superficial BET por absorción de gas Quantachrome Autosorb. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se determinó utilizando el método de reemplazamiento de amonio [5]. Las muestras fueron preparadas en seco mezclando el polímero y el catalizador, con composición polímero/catalizador 93/7 y 80/20 en peso. Los análisis de espectroscopía infrarroja de los catalizadores se llevaron a cabo en un espectrofotómetro NICOLET modelo 360 FTIR. Los espectros FTIR de las arcillas utilizadas como catalizadores en la reacción de descomposición de la termoxidación degradativa se presentan en la figura 1. Aquí puede observarse que las bandas alrededor de 1440-1450 y 1550-1555 cm^{-1} , correspondientes a los centros ácidos de Lewis y Bronsted respectivamente presentan mayor absorción para el caso de la zeolita, lo que confirma el mayor efecto catalítico determinado por CEC y por el área superficial BET. En la li-

teratura [6,7,8] se han reportado bandas características de los sitios ácidos Lewis en 1620 y 1450 cm^{-1} y en 1550 cm^{-1} para sitios ácidos Bronsted para la Bentonita, además de la presencia de bandas para los sitios ácidos de Lewis y Bronsted en 1490 cm^{-1} [7] mientras que para las zeolitas se ha encontrado la presencia de sitios ácidos Lewis y Bronsted en la banda 1490 cm^{-1} , sin embargo, en este estudio no se presentan estas últimas bandas.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en un analizador termogravimétrico (ATG) marca Perkin Elmer modelo PYRIS DIAMOND de alta temperatura. La atmósfera usada fue nitrógeno (99.99% de pureza) con un flujo de 200 mm^3/min . La velocidad de calentamiento fue de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Todos los experimentos fueron repetidos con el objeto de asegurar la reproducibilidad de las curvas de termogravimetría.

Figura 1. Espectro de infrarrojo para las muestras de bentonita y zeolita
Figure 1. Infrared spectrum for the samples of bentonite and zeolite.

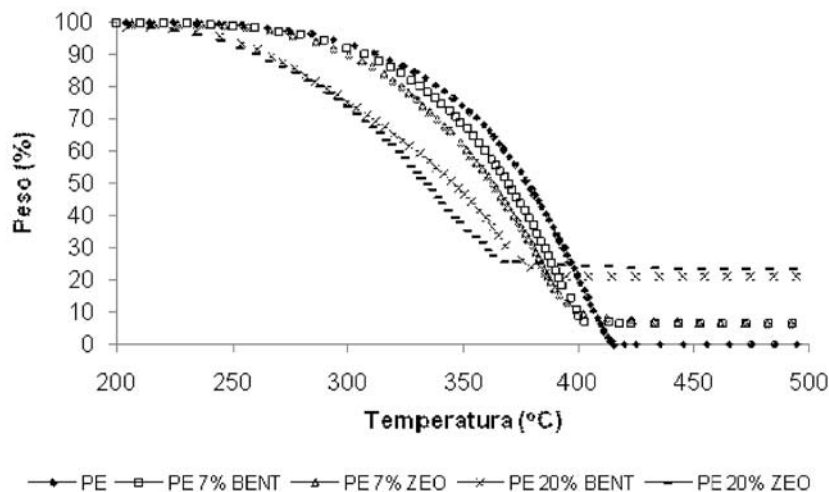


3. Resultados y discusión

En la figura 2 se muestran las curvas del análisis termogravimétrico para el polietileno con y sin la adición de bentonita y zeolita en atmósfera de nitrógeno. En ellas se puede

observar el efecto de los catalizadores sobre la temperatura de degradación. Las temperaturas para la máxima velocidad de reacción fueron obtenidas de la derivada correspondiente de las curvas de pérdida de peso. Tabla 2.

Figura 2. Curvas de pérdida de peso para las diferentes muestras de degradación térmica de PE.
Figure 2. Weight loss curves for the different samples of thermal degradation of PE



La estructura química de los polímeros juega un papel muy importante en la degradación térmica de los mismos. En el caso del HDPE se tienen cadenas con muy bajo nivel de ramificaciones por lo cual su densidad es alta y sus fuerzas intermoleculares también lo que le confiere alta es-

tabilidad. En la degradación térmica del PE es bien sabido que se tiene la ruptura de la cadena de una manera aleatoria resultando principalmente en oligómeros y dímeros [9] incluidos hexeno y propeno [10].

Tabla 2. Temperaturas para las máximas velocidades de descomposición observadas para la degradación del PE
Table 2. Temperatures of maximum decomposition rate observed for the polyethylene thermal degradation

Temperatura de máxima degradación oC				
Sin catalizador	Bentonita (%)		Zeolita (%)	
	7	20	7	20
402	387	354	384	342

Con la degradación térmica del polietileno en presencia de catalizador es posible disminuir la temperatura de degradación debido a que las macromoléculas del polímero reaccionan inicialmente en los sitios activos de la superficie externa de los cristales del catalizador debido a que presentan un tamaño demasiado grande como para penetrar en los canales del mismo [11-14], con la consecuente pérdida de un hidrógeno de la molécula del polímero debido a la acción de los sitios ácidos de Lewis o bien la adición de un protón a los enlaces carbono-carbono por la acción de los centros ácidos de Bronsted cuya presencia favorecen la degradación térmica de los polímeros [15]. Esta reacción puede tener lugar preferentemente sobre defectos de la cadena del polímero. Enseguida tiene lugar la propagación en la cual los productos obtenidos por la ruptura inicial reducen su longitud a través de sucesivos ataques por parte de los centros ácidos del catalizador o de cadenas iónicas, conduciendo a un oligómero de menor tamaño. Estos fragmentos del polímero, difunden hacia el interior del catalizador y continúan reaccionando en los centros ácidos internos mediante reacciones secundarias [16,17], dando lugar a cadenas más ligeras y de fácil combustión. Por todo lo anterior, se deduce que con la zeolita, se tienen las disminuciones de temperatura de máxima degradación más altas, esto es debido a las características

y propiedades propias de dicho catalizador expuestas en la tabla I. Todo esto indica que la degradación térmica catalizada ocurre a temperaturas más bajas que la degradación térmica.

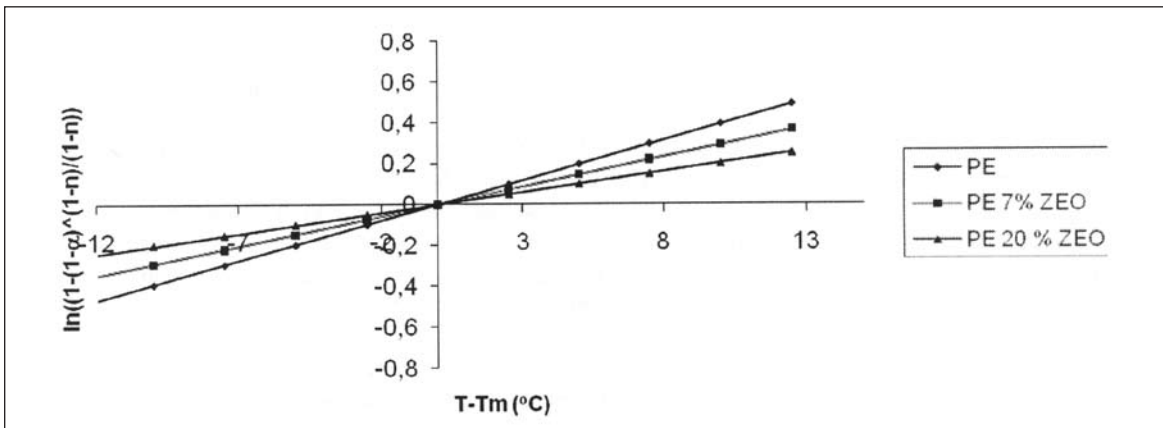
Para el estudio de cinética de la degradación térmica de los sólidos Horowitz y Metzger [18] han propuesto un método utilizando el análisis termogravimétrico bajo condiciones de temperatura dinámica. La ecuación es:

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = \left[\frac{E}{RT_m} \right] \cdot \theta$$

Donde α representa la fracción de sólido transformado o convertido durante la reacción, T_m es la temperatura en la cual la velocidad de descomposición es máxima, E es la energía de activación. En condiciones ideales una gráfica de la parte izquierda de la ecuación (4) o (5) en función de $T-T_m$ debe dar una línea recta con una pendiente igual a E/RT_m y una intersección en el origen. En la figura 6 se muestra la representación gráfica $f(\alpha)$ en función de Θ de las ecuaciones cinéticas según el método de Horowitz Metzger para el polietileno catalizado con zeolita.

Figura 3. Curvas de acuerdo a la ecuación de Horowitz Metzger correspondientes a las muestras de PE catalizado con y sin zeolita.

Figura 3. Plots, according to the Horowitz-Metzger equation, that correspond to PE samples with and without zeolite.

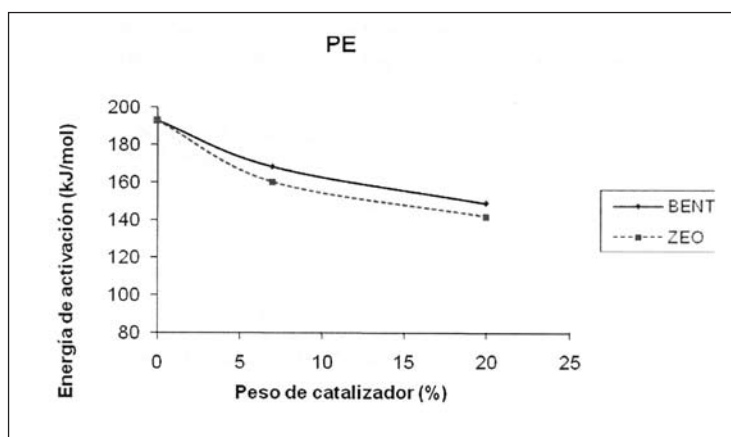


En la figura 4 se presenta el comportamiento de la energía de activación en función del contenido de catalizador para el polietileno con y sin catalizador. La energía de activa-

ción del PE presenta disminución cuando se incrementa el contenido de catalizador.

Figura 4. Energía de activación de la termodegradación de los polímeros en función del peso de los catalizadores

Figure 4. Activation energy of the thermo-degradation of polymers as a function of the catalysts



Este comportamiento es debido a la estructura química del polímero y a la interacción que existe entre el catalizador y el polímero previamente explicado. Por ello es que se tiene que la zeolita tiene un mayor efecto en lo que se refiere a la disminución de la E de su degradación térmica, debido a que la zeolita tiene un área superficial y una capacidad de intercambio mayor lo que facilita el mecanismo catalítico de la degradación térmica.

4. Conclusiones

- La degradación térmica del polietileno fue estudiada mediante el análisis termogravimétrico. Con la actividad catalítica de la bentonita y la sodalita se encontró que la temperatura donde comienza la degradación es reducida.
- Los resultados de la presente investigación mostraron que con la zeolita se tuvieron los mayores decrementos de temperatura debido a que ésta posee un área superficial, una capacidad de intercambio catiónico y una presencia de sitios ácidos Lewis y Bronsted mayor que la bentonita.
- Asimismo, con la evaluación de la energía de activación se pone de manifiesto el efecto de los catalizadores sobre la temperatura de degradación del polietileno.

5. Referencias

- [1] Aguado J., Serrano D.P., Feedstock Recycling of Plastic Wastes, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- [2] Association of Plastic Manufacturers in Europe (APME) 2004, Analysis of plastics consumption and recovery in Europe 2002-2003, Brussels, Belgium.
- [3] Tukker A., (2002) Plastic Waste Feedstock Recycling, Chemical Recycling and Incineration, Rapra Review Reports, vol. 13 (4), Report 148, Rapra Technology Ltd., Shropshire, United Kingdom, 2002.
- [4] Pielichowski K., Njuguna J., Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Ltd., Shropshire, United Kingdom, 2005.
- [5] Chapman H.D. In CA Black et. Al. (ed) Methodos of soil analysis. Agronomy 9:981-901. Am. Soc Agron. 1965 ., Inc. Madison WI.
- [6] Haffad D, Chambellan A., Lavalley J. Catalysis Letters 54 (1998) 227-233.
- [7] Tomul F., Balci S. Journal of Science 21(1): 21-31 (2008).
- [8] Nishihama S., Yamada H. Nakazawa H. Clay Minerals (1997) 32, 645-651.

- [9] Demirbas, A. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, 2004. 72: p. 97-102.
- [10] Peterson J.D., Vyazovkin S., and. Wight C.A. Macromolecular Chemistry and Physics, 2001. 202(6): p. 775-784.
- [11] Garforth A., Fiddy S., Lin Y-H., Ghanbari-Shiakali A., Sharrat P.N., Dwyer J., Thermochimica Acta, 294, 65-69, (1997).
- [12] Ali S., Garforth A., Harris D. H., Rawlence D.J., Uemichi Y. Catalysis Today, 75, 247-255, (2002).
- [13] Lin Y-H., Yang M-H. Journal of molecular Catalysis A: Chemical, 231, 113-122, (2005).
- [14] Marcilla A., García-Quesada J.C., Sánchez S., Ruiz R. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis , 73, 59-64, (2005).
- [15] Ohkita, H., et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993. 32(12): p. 3112-3116.
- [16] Lin, Y.H., et al. Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical, 2001. 171(1-2): p. 143-151.
- [17] Xiao, J. and Wei J., Diffusion Chemical Engineering Science, 1992. 47: p. 1123.
- [18] Horowitz H, Metzger G. Anal. Chem., 1963;35-1464.