

## Exploración de las condiciones de operación en el reformado en fase acuosa de plásticos

C. Ruiz-García, J.A. Baeza, A.S. Oliveira, S. Roldán, L. Calvo, M.A. Gilarranz

Departamento de Ingeniería Química, C/Francisco Tomás y Valiente 7, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, España.

josealberto.baeza@uam.es

Palabras clave: residuos plásticos, H<sub>2</sub>, reformado en fase acuosa, Pt/C.

### Introducción

Los plásticos han jugado un papel crucial en el desarrollo de las sociedades durante las últimas décadas debido, entre otras razones, a su alta empleabilidad, versatilidad, durabilidad y bajo coste. Sin embargo, el uso ampliamente extendido de plásticos a nivel global, junto con su baja degradabilidad está produciendo un enorme impacto ambiental debido a la masiva generación de residuos plásticos [1]. En 2020 en la Unión Europea, un 35% de los residuos plásticos fueron reciclados, un 42% fue valorizado energéticamente, y todavía un 23% almacenado en vertederos [2]. Por este motivo, es necesario desarrollar alternativas a la gestión tradicional de estos residuos plásticos que reduzca su impacto al ambiente. En el presente trabajo, se estudió una estrategia potencial para el tratamiento de residuos plásticos a través de su valorización mediante el reformado en fase acuosa (APR) para producir hidrógeno y otros gases valiosos.

### Experimental

Se prepararon diferentes catalizadores mono- (Pt) y bimetálicos (PtPd y PtRh) por impregnación húmeda secuencial (1,5 – 3% p.), empleándose como soportes carbonosos dos negros de humo con diferentes características estructurales (NH250 y NH350) y un carbón activado (CA). La ratio metálica molar fue de 1 en el caso de los catalizadores bimetálicos. Tras la impregnación los catalizadores fueron secados (60 °C, 12 h), calcinados (200 °C, 2 h) y reducidos con H<sub>2</sub> (300 °C, 2 h). Para su caracterización se empleó XPS, TEM y TPD-TPO. Las reacciones de APR se llevaron a cabo en reactores a presión discontinuos a temperaturas en el intervalo de 195 a 235 °C, presión inicial de 5,5 bar, pH entre 3 y 12, y tiempos de reacción de 4 a 8 h. La carga de catalizador fue de entre 0,05 y 0,15 g, que se introdujo al reactor junto con el plástico y 15 mL de fase acuosa. Se emplearon como sustrato tres plásticos representativos, que fueron molidos en condiciones criogénicas y tamizados a un tamaño de partícula menor de 100 µm: polietileno, poliestireno y polietilentereftalato, empleándose este último para el estudio de la influencia de las condiciones de operación en el comportamiento catalítico como, por ejemplo, la temperatura, el pH y el tipo de fase metálica y de soporte catalítico. Los efluentes gaseosos de reacción se caracterizaron mediante GC/FID-TCD.

### Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestra la superficie específica, así como el volumen de micro y mesoporo de los soportes catalíticos empleados. Entre los plásticos seleccionados, el polietilentereftalato fue el más favorable para ser reformado. En el caso del poliestireno tuvo lugar principalmente carbonización hidrotérmica y con el polietileno se observó competencia entre las reacciones de craqueo y APR. Por este motivo, el estudio de condiciones de operación se centró en el polietilentereftalato. La producción de H<sub>2</sub> mejoró con la temperatura de reacción hasta 235 °C, evidenciándose que el APR de los productos de hidrólisis de PET se ve favorecida a alta temperatura y compite con reacciones secundarias. El aumento del contenido de Pt en el catalizador, de 1,5% a 3% (peso), provocó un aumento de las reacciones de craqueo que redujo ligeramente la producción de H<sub>2</sub>. El pH del medio de reacción inicial mostró una influencia menor, aunque un pH de 7 incrementó la producción de H<sub>2</sub>, así como el uso como soporte del NH350, que podría deberse a la mayor superficie externa del ENS350 que permitiría una mejor accesibilidad del PET hidrolizado y los productos de degradación a las nanopartículas metálicas del catalizador. Sin embargo, el uso de CA, como soporte con una alta superficie específica, redujo la formación de H<sub>2</sub> de forma drástica, lo que podría atribuirse a su alta microporosidad, que dificultaría el contacto del PET hidrolizado y los productos de degradación con la fase metálica. Los catalizadores de Pt soportados sobre NH250 produjeron a 220 °C 5 mmol de H<sub>2</sub>/g de plástico en reacciones de 4 h. La reutilización del catalizador en una segunda reacción de 4 h condujo a una caída del 80 % en la producción de H<sub>2</sub>, de 5 a 1 mmol H<sub>2</sub>/gPET, pero cuando el catalizador se usó en reacciones de 8 h, la producción de H<sub>2</sub> alcanzó los 10 mmol H<sub>2</sub>/gPET. El análisis mediante TPO de mezclas físicas de PET y catalizador, así como del catalizador usado, permitieron observar en este último una pérdida de masa de un 5 % a aprox. 275 °C, indicativo de la deposición de productos de condensación/degradación de PET o coque, cuya deposición estaría asociada al proceso de enfriamiento y secado del catalizador, y que podría ser responsable de la pérdida dramática de producción de H<sub>2</sub> observada tras reutilizar el catalizador. Esta pérdida podría ser evitada mediante el uso del catalizador en reactores en continuo.

Tabla 1. Superficie específica y meso y microporosidad de los soportes empleados

Soporte	SS <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de mesoporo (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g)
NH250	65	0,09	<0,001
NH350	770	0,74	0,12
CA	930	0,15	0,38

### Conclusiones

Los resultados obtenidos confirman el potencial de esta estrategia para transformar los residuos plásticos, especialmente el polietilentereftalato, en H<sub>2</sub>, así como el buen comportamiento catalítico de catalizadores soportados en negros de humo en el proceso de valorización de plásticos. Asimismo, una probable causa de desactivación de los catalizadores en su uso en reactores en discontinuo se encuentra asociada a las etapas de enfriamiento y secado post-reacción, por lo que su uso en reactores en continuo resultaría muy prometedor.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a la Comunidad de Madrid, a través del proyecto S2018/EMT-4344. C. Ruiz-García agradece al programa Horizonte 2020 de investigación e innovación de la Unión Europea un contrato Marie Skłodowska-Curie, 101064359. A.S. Oliveira agradece al Ministerio de Universidades, a través del plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia, y a la UAM, un contrato Margarita Salas (CA1/RSUE/2021-00836).

### Referencias

<sup>[1]</sup> A.A. Horton, Plastic pollution: When do we know enough?, J. Hazard. Mater. 422 (2022) 126885.

<sup>[2]</sup> Plastics, The Facts: 2022. European Association of Plastics Manufacturers. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (acceso el 12 de abril de 2023).