

## Revalorización de plásticos mediante reformado en fase acuosa

C.Ruiz-García\*, J.A. Baeza, L. García, L. Calvo, M.A. Gilarranz

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

Cristina.ruiz@uam.es

Palabras clave: hidrógeno, plástico, reformado en fase acuosa, negro de humo.

### Introducción

La contaminación producida por los desechos plásticos es un gran problema global que precisa de forma urgente soluciones que minimicen su impacto en la naturaleza. En 2020 en la UE solo el 35% del plástico desechado fue reciclado, llegando a depositarse en vertederos hasta un 23%. En este contexto, el ácido poliláctico (PLA) es un poliéster termoplástico, biocompatible y biodegradable [1]. A pesar de ello, no está aún claro que su compostaje presente mayores ventajas frente a su reciclado [1]. Por otro lado, el reformado en fase acuosa (APR) es un proceso catalítico que opera en condiciones con bajos requerimientos energéticos, a temperaturas y presiones moderadas, produciendo hidrógeno y/o alcanos a partir de moléculas orgánicas, habiendo sido muy estudiado en la revalorización de biomasa [2]. En el presente trabajo se propone el uso de APR como proceso alternativo para la revalorización mediante una sola etapa de desechos plásticos que no puedan ser reciclados.

### Experimental

Se prepararon catalizadores por impregnación a humedad de las correspondientes sales metálicas sobre soportes de carbono, seguida de secado (60 °C, >12 h), calcinación (200 °C, 2 h) y reducción con H<sub>2</sub> (300 °C, 2 h). Las fases activas preparadas fueron mono y bimetalicas (en proporción molar 1:1): Pt, Rh PtPd, PtRh, y PtRu al 3 % peso sobre negros de humo NH250 y NH350 (Supelco), y negro de humo grafitizado (NH-g, Sigma-Aldrich). Las propiedades texturales de los soportes se estudiaron mediante isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. La dispersión de las fases metálicas fue estudiada por microscopía TEM y sus estados de oxidación por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las reacciones se llevaron a cabo utilizando 100 mg de ácido poliláctico (PLA, Sigma-Aldrich) como sustrato modelo, 15 mL agua, y 200 mg de catalizador, operando en un reactor discontinuo a 220°; 5,5 bar de presión inicial; y durante 4-15 h. Los productos fueron estudiados por GC/FID-TCD y cromatografía de líquidos iónica.

### Resultados y discusión

Los soportes NH250 y NH250 oxidado (NH250-ox) presentaron un área superficial muy baja (>70 m<sup>2</sup>/g), atribuyéndose prácticamente su totalidad a superficie externa (61 m<sup>2</sup>/g). Los carbones NH350 y NH-g llegaron a superficies BET y externas de 798 y 324, y 737 y 302 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Las imágenes obtenidas por TEM mostraron catalizadores muy homogéneos, con una buena dispersión y con tamaños medios de nanopartículas metálicas muy similares (3,1-3,6 nm), aunque el XPS reveló que la relación Pt<sup>++</sup>/Pt<sup>0</sup> (1,5-5) varió para cada catalizador. A pesar de que el Pt ha sido descrito en bibliografía como uno de los catalizadores más activos en APR, al evaluar el catalizador NH250-Pt en el caso del PLA, se detectó baja conversión a gas (13%), y muy bajo contenido en H<sub>2</sub>, al igual que el catalizador NH250-PtPd. Sin embargo, el comportamiento de los catalizadores de PtRu y PtRh difirió notablemente, alcanzando incluso en el catalizador NH250-PtRh valores de conversión de C a gas de más del 50%, con producción de H<sub>2</sub> de hasta 10 mmol/g PLA (Figura 1) en tan solo 4 h de reacción, aumentando ligeramente tras la intensificación del proceso en reacciones de 8 h, donde además se registró un aumento muy importante en la producción de alcanos y en la conversión de C a gas, llegando incluso a más del 70%.

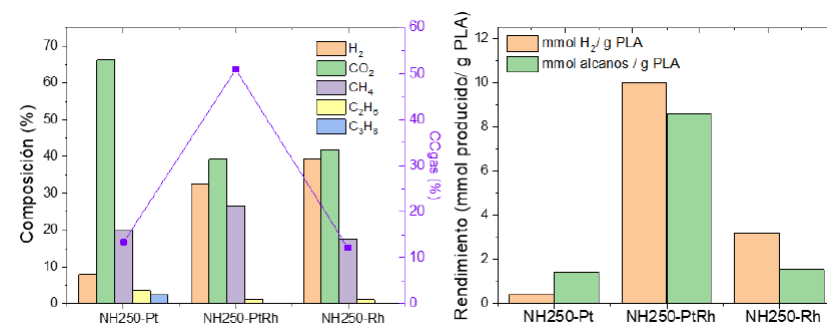


Figura 1. Comparación entre los productos y los rendimientos de APR obtenidos para la serie de catalizadores Pt:Rh (1:0, 1:1 y 0:1) soportados en NH250.

Así mismo, el catalizador PtRh soportado sobre NH250 fue el que mayor conversión a Cgas produjo, así como mayor selectividad a H<sub>2</sub>. Además, se estudiaron las especies formadas en la fase acuosa, detectándose principalmente ácido láctico, acético y fórmico en distintas cantidades y dependiendo de las condiciones de APR.

### Conclusiones

Se ha conseguido la revalorización de plásticos, concretamente de PLA, mediante procesos de APR utilizando catalizadores metálicos soportados en diversos materiales carbonosos, siendo de especial interés los catalizadores NH250-PtRh, sin detectarse su desactivación tras su uso. Dichos resultados confirman el potencial que este proceso puede tener en la revalorización de residuos plásticos en vectores energéticos, como lo es el H<sub>2</sub>, o también en la producción de alcanos. Además, se han estudiado los productos de la fase líquida, elucidando así la posible ruta de reformado de dicho plástico y profundizando en el comportamiento de los materiales poliméricos, estableciendo las bases para poder extenderlo a otros desechos plásticos.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a la C. de Madrid por el proyecto Biotres-CM S2018/EMT-4344, y a la Agencia Estatal de Investigación por el proyecto TED2021-130054B-I00. CRG agradece al programa Horizonte por la concesión de la ayuda Marie Skłodowska-Curie Action 101064359.

### Referencias

- [1] T.P. Haider, C. Volker, J. Kramm, K. Landfester, F.R. Wurm, Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society, *Angew Chem Int Ed Engl* 58(1) (2019) 50-62.
- [2] A.S. Oliveira, J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, Aqueous phase reforming of starch wastewater over Pt and Pt-based bimetallic catalysts for green hydrogen production, *Chemical Engineering Journal* 460 (2023) 141770.