

MECANISMOS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA Y CATALÍTICA DE POLIESTIRENO BAJO CONDICIONES DE HIDROCRAQUEO

POLYSTYRENE THERMAL AND CATALYTIC DEGRADATION MECHANISMS UNDER HYDROCRACKING CONDITIONS

Edwin G. Fuentes¹, María P. González-Marcos^{1*}, Rubén López-Fonseca¹, José I. Gutiérrez-Ortiz¹,
Juan R. González-Velasco¹

(1) Universidad del País Vasco/EHU, Facultad de Ciencia y Tecnología, Departamento de Ingeniería Química,
Apartado 644, E-48080 Bilbao - España

*autor de contacto (e-mail: mp.gonzalezmarcos@ehu.es)

Recibido: 30/03/2011 - Evaluado: 09/06/2011 - Aceptado: 03/08/2011

RESUMEN

Este trabajo discierne entre los mecanismos de reacción involucrados en los procesos térmicos y catalíticos de la degradación de poliestireno 30% en peso disuelto en decalina sobre el catalizador bifuncional Pt/Al₂O₃. Se comprobó que mediante el proceso térmico se obtienen como productos principalmente oligómeros y compuestos monoaromáticos, principalmente estireno, mientras que en el proceso catalítico se producen oligómeros, en menor concentración que el proceso térmico, y compuestos monoaromáticos los cuales, posteriormente, se hidrogenan parcialmente. Lo anterior sugiere que mediante hidrocrqueo sería posible obtener productos con una calidad tal que podrían ser usados como combustibles, sin la necesidad de posterior hidrotreatmento. Sin embargo, se deduce que catalizadores bifuncionales con centros metálicos y ácidos tipo Lewis no son los más indicados, ya que promueven reacciones de hidrogenación en los radicales, inhibiendo la completa degradación del poliestireno, y, por otro lado, no catalizan reacciones de rupturas de anillo ni craqueo de los compuestos aromáticos.

ABSTRACT

In this study, differences between reaction mechanisms involved in thermal and catalytic processes of polystyrene degradation, 30% wt. in decalin, over Pt/Al₂O₃ bifunctional catalyst, are presented. Oligomers and aromatic derivatives, mainly styrene, are mainly produced through the thermal process, whereas, with Pt/Al₂O₃, both depolymerisation and hydrogenation reactions have occurred. Oligomers, in a lower concentration than in the thermal process, and aromatics, mainly ethyl benzene, are obtained through depolymerisation with catalyst. Aromatic compounds produced by polymer degradation are partially hydrogenated. These facts suggest the possibility to obtain good quality products through hydrocracking, which could be directly used as fuels without an ulterior hydrotreatment. However, bifunctional catalysts, with both metallic and Lewis acidic sites, are not ideal for this process, because they promote radical hydrogenation reactions, that terminate the polystyrene degradation process, and, additionally, Pt/Al₂O₃ does promote neither aromatic ring opening nor cracking reactions.

Palabras clave: hidrocrqueo; poliestireno; decalina; catalizador platino/alúmina

Keywords: hydrocracking, polystyrene; decalin; platinum/alumina catalyst

INTRODUCCIÓN

La producción anual de plásticos alrededor del mundo se estimó en 260.000.000 t en el año 2008, y la cifra continúa creciendo. En la Figura 1 se observa la distribución de la producción de acuerdo al tipo de plástico, poliestireno (PS), polietileno de baja densidad (PEBD) y de alta densidad (PEAD), policloruro de vinilo (PVC), polipropileno (PP), y politereftalato de etileno (PET). Por otro lado, en la Figura 2 se presenta la distribución de acuerdo al sector donde se aplica.

De la Figura 1, vale la pena destacar el peso del PS en la producción de plásticos, mientras que en la Figura 2 se puede ver que la mayor aplicación de los plásticos es el embalaje, lo cual significa tiempo de vida corto y continua generación de residuos.

En la Figura 3, se plantea un esquema de las alternativas y su jerarquía y prioridad a la hora de gestionar los residuos. Haciendo un análisis de la gestión actual de los residuos de poliestireno, se encuentra que existen limitaciones para su reutilización; en caso de aplicaciones en alimentos, existen impedimentos de tipo sanitario. Aunque el poliestireno posee propiedades favorables para el reciclado mecánico, los aditivos, los colorantes, las tintas de impresión y las impurezas de los productos deterioran la calidad del polímero reciclado. Adicionalmente, desde el punto de vista económico, los costes que implican la logística de la recolección y el reprocesamiento generan serias dificultades para su reutilización (APME, 2008). Esto hace que la estrategia de gestión de residuos de poliestireno se centre principalmente en la recuperación. En los últimos años, se ha investigado el reciclado por degradación térmica como la alternativa más interesante para la disposición final de residuos plásticos, mediante los siguientes procesos:

- *Pirólisis*: Se determinó la cinética de la pirólisis de poliestireno y el análisis de los productos. En primer lugar, hay estudios de pirólisis en reactores discontinuos, agitados, en atmósfera de N₂ y en un rango de temperatura de 573-773 K. El rendimiento de la reacción alcanzó un 90% de líquido, cuya composición es principalmente estireno (monómero) (Kim & Kim, 2004; Walter & Lindhof, 1995). Por otro lado, hay avances importantes en pirólisis en reactores de lecho fluidizado a temperaturas de operación entre 723-973 K. La distribución de productos (gases, líquido y *char*), depende de la temperatura, siendo la fracción más valiosa el líquido, donde los rendimientos alcanzan un 90%, compuesta básicamente por el estireno y otros monoaromáticos (Kang *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2000; Onwudili *et al.*, 2009).

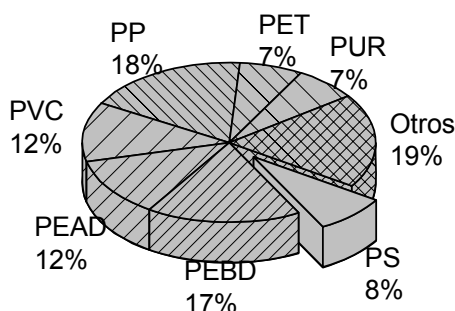


Fig. 1: Distribución de la producción por tipo de plástico (APME, 2008).

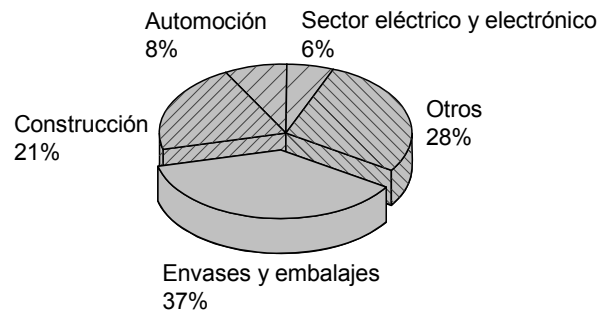


Fig. 2: Aplicación por sectores (APME, 2008)

Aunque los rendimientos de líquidos son muy buenos, la pirólisis tiene aún inconvenientes técnicos sin resolver. El uso de reactores de lecho fluidizado requiere de alimentación conjunta de arena junto con el plástico, lo que incrementa el volumen del reactor y, por otro lado, la diversidad de tamaños de partícula produce segregación y arrastre de material, lo que ha trasladado el estudio hacia el campo del diseño de reactores nuevos que puedan procesar de manera más eficiente este tipo de residuos.



Fig. 3: Alternativas para la gestión de residuos plásticos (APME, 2008).

- *Craqueo catalítico*: Mediante este proceso se busca mejorar la selectividad de la reacción y disminuir su energía de activación. A nivel de laboratorio se ha estudiado el proceso en reactores *batch*, *semibatch* agitados y FCC, dentro de un rango de temperaturas de 633-698 K y usando catalizadores ácidos como Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, y zeolitas tipo mordenita, clinoptilolita, faujasita y HZSM5. En general, con el uso de catalizadores más ácidos se incrementa el rendimiento hacia gases y coque. De la fracción líquida, la más valiosa, se alcanzó rendimiento superior al 90% con contenido de estireno del orden del 77%, muy por encima de las obtenidas mediante pirólisis y craqueo térmico (Aguado *et al.*, 2003; Chumbhale *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2001).

- *Degradación de poliestireno en fluidos supercríticos*: Mediante el uso de disolventes en condiciones supercríticas, se estudió el mecanismo de degradación del polímero. Los disolventes más usados son tolueno, acetona, benceno, xileno y etilbenceno; a temperaturas entre 583-643 K y presiones de 4-6 MPa. Mediante este proceso se obtiene estireno y otros aromáticos con tiempos de reacción muy cortos, debido a las buenas propiedades de transferencia de masa y calor que se consiguen. La gran desventaja radica fundamentalmente en el coste del proceso y en que los productos obtenidos son básicamente los mismos que en craqueo térmico y catalítico (de la Puente & Sedran, 1998; Huang *et al.*, 2006).

- *Poliestireno disuelto en corrientes petroquímicas*: Con el fin de mejorar la transferencia de calor con respecto a la pirólisis, se ha disuelto el polímero en una corriente de aceite de ciclo ligero; se realizó un craqueo térmico en un reactor de tiempo de contacto corto, a temperatura entre 723-823 K. Se observó una sinergia en el rendimiento del proceso al realizar la mezcla, pero el alto contenido de aromáticos que aporta la degradación del poliestireno restringe el uso del producto como combustible (de la Puente & Sedran, 1998).

- *Hidrocraqueo*: En este campo se ha estudiado el procesamiento de aceite proveniente de la pirólisis de plásticos, entre ellos el poliestireno, con el fin de obtener un producto que cumpla con las propiedades de una gasolina. El proceso se llevó a cabo en un reactor tubular continuo, usando como catalizador Ni-Mo/Zeolita- Al_2O_3 , temperaturas entre 623-723 K, presión de 6,9 MPa, flujo de hidrógeno de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y flujo de líquido de $0,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Los resultados fueron bastante alentadores, ya que una fracción con alto contenido de aromáticos se convirtió en líquido con alto contenido de iso-parafinas y baja concentración de aromáticos y olefinas y se eliminaron heteroátomos (nitrógeno y azufre) que están contenidos en los residuos plásticos (Huang *et al.*, 2006).

Comparando los procesos expuestos anteriormente, la pirólisis, el craqueo catalítico y la degradación mediante fluidos supercríticos permiten recuperar del poliestireno altos contenidos del monómero. Si se quiere convertir el polímero en combustibles, se hace necesario procesarlo mediante hidrocraqueo, para reducir el contenido

aromático del producto y transformarlo en compuestos dentro del rango de ebullición de gasolinas o diésel y que sea amigable con el medio ambiente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Catalizador: El catalizador fue preparado depositando un precursor metálico sobre la γ -alúmina (SA6173 de Saint-Gobain NorPro). Como precursor de Pt se usó ácido hexacloroplatinico(IV) hidratado de 99.995% de pureza (Aldrich). El Pt/Al₂O₃ fue impregnado por el método de humedad incipiente, que luego fue secado a 393 K durante 12 h. Posteriormente, se calcinó a 773 K por 8 h y se redujo en una corriente de 5% H₂ en N₂ durante 8 h a 773 K, con velocidad de calentamiento de 3 K·min⁻¹.

Caracterización: La superficie específica del catalizador se determinó por adsorción-desorción de N₂ a 77 K tras desgasificación de la muestra durante toda la noche a 623 K, en un equipo Micromeritics ASAP 2010, y se aplicó el método BET.

La carga metálica del catalizador se determinó por ICP-AES en un equipo ARL Fisons 3410+. Una cantidad adecuada de catalizador se disolvió en mezcla sulfonítrica con el fin de obtener concentración de metal en el intervalo lineal de medida (0-100 ppm para platino), y se midió a 265,945 nm.

La distribución de acidez del catalizador se determinó mediante TPD de amoníaco en un Micromeritics Autochem 2910, equipado con TCD. Unos 0,16 g de muestra se secaron y redujeron en flujo de 50 ml·min⁻¹ de 5 % H₂/Ar con una velocidad de calentamiento de 10 K·min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 723 K. Tras una hora a 723 K, el flujo se cambió a 50 ml·min⁻¹ de He y se mantuvo durante una hora adicional a la misma temperatura. Entonces, la muestra se enfrió a 373 K. La adsorción de NH₃ se llevó a cabo mediante pulsos de 0,25 cm³, hasta saturación del catalizador. El TPD se llevó a cabo con una velocidad de calentamiento de 10 K·min⁻¹ desde 373 hasta 723 K.

Mediante FTIR de piridina adsorbida en un equipo Nicolet Protegé FTIR 460 ESP, se determinó el tipo de centros ácidos presentes en el catalizador. Todos los espectros se han recogido en el intervalo 400-4000 cm⁻¹, promediando 100 medidas con una resolución de 2 cm⁻¹, y se han analizado mediante el programa OMNIC. Todas las medidas se realizaron a 423 K y en condiciones de alto vacío (< 1 Pa) tras eliminación de humedad a 623 K.

La dispersión metálica del catalizador se determinó mediante quimisorción de H₂ en un equipo Micromeritics ASAP 2010, a 298 K. Aproximadamente 1,0 g de muestra se desgasificó durante 16 h a 573 K, y después se redujo en flujo de H₂ a 723 K durante 4 h. A continuación, el hidrógeno se eliminó mediante un sistema de vacío dinámico (presión absoluta por debajo de 0,13 Pa) a la misma temperatura durante 2 h y finalmente la muestra se enfrió a temperatura ambiente.

Reacciones de hidrocraqueo: Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor semi-continuo agitado, con capacidad de 300 ml. El esquema del equipo se presenta en la Figura 4. El reactor cuenta con un sistema de alimentación continua de H₂ y con uno de salida de gases, los cuales pasan a través de un condensador que devuelve al tanque los productos condensables; adicionalmente cuenta con una resistencia de calentamiento y control de temperatura en el interior del tanque y en la pared.

El procedimiento de reacción consiste en disolver el poliestireno en decalina (30% en peso), colocar posteriormente 200 ml de la mezcla en el reactor, y adicionar el catalizador. Se purga el sistema con N₂ y posteriormente se inicia el calentamiento. Una vez el sistema llega a la temperatura deseada, se burbujea constantemente H₂ a la presión de operación, se inicia la agitación y se abre la válvula de salida de H₂ y gases no condensables. Se mantienen constantes las condiciones de operación durante un tiempo de reacción. Al final de la reacción se pesa el contenido del reactor y, por diferencia, se calcula la pérdida de gases. El líquido resultante se guarda para análisis. Las reacciones de hidrocraqueo de poliestireno se estudiaron en las

siguientes condiciones de operación: 30% en peso de polímero disuelto en decalina, temperatura entre 648-685 K y presión de H₂ entre 4-6 MPa. Se usó 0,33 % en peso de catalizador.

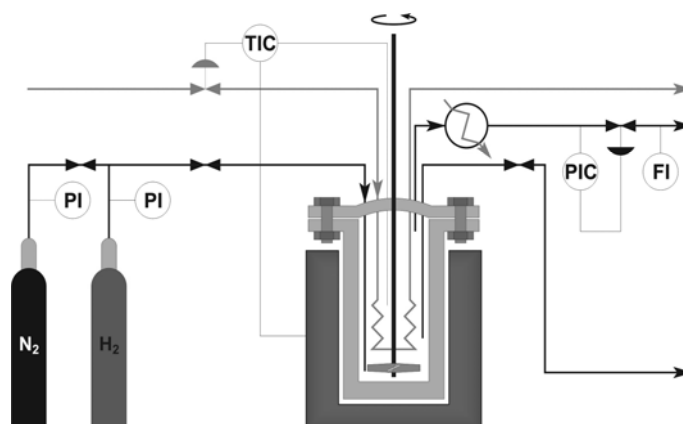


Fig. 4: Diagrama del sistema de reacción.

Análisis: El producto inicialmente se analiza mediante GPC, usando bomba de alta presión y un refractómetro diferencial de Waters como detector. Se usó un sistema de pre-columna y columnas HR1 y HR4 Styragel en serie.

Los hidrocarburos líquidos y gases se analizan por cromatografía de gases con detector FID (HP-6890), usando una columna corta Rtx-1 PONA unida a una columna Rtx-5 PONA. El balance de masa fue calculado como la fracción de la suma de pesos de gas, líquido y residuo, con respecto al peso alimentado. Los hidrocarburos C₁-C₄ fueron tomados como gases, mientras que los >C₄ detectados en la corriente gaseosa se adicionaron a la composición del líquido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización del catalizador usado se presenta en la Tabla 1. En ella, se observa que el Pt/Al₂O₃ es un catalizador con alta acidez, sobre todo fuerte, pero según el espectro de adsorción de piridina, la acidez presente en este catalizador es en su totalidad de tipo Lewis.

Tabla 1: Resultados de caracterización del catalizador.

Catalizador	Área BET [m ² ·g ⁻¹]	Contenido Pt [wt. %]	Dispersión H/Pt	Acidez [μmolNH ₃ ·g ⁻¹]		
				Débil	Fuerte	Total
Pt/Al ₂ O ₃	180	0,25	0,60	256	447	704

El balance de masa para cada reacción se realizó determinando mediante GPC-IR la concentración de PS en la disolución; asimismo, mediante GC-FID se determinaron los hidrocarburos producto de la degradación del poliestireno y el disolvente. Se monitoreó el flujo de salida de hidrógeno (200 ml·min⁻¹), mediante GC-FID, para determinar hidrocarburos no condensables que pudiesen ser arrastrados en esta corriente. De los análisis cromatográficos se puede comprobar que la decalina es estable térmicamente a las temperaturas y presiones de operación. Sin embargo, la adición del catalizador bifuncional promueve reacciones de deshidrogenación para dar lugar a tetralina y naftaleno. Cabe señalar que debido a que el objetivo es la degradación de PS y que son claramente diferenciables los productos de reacción de la decalina respecto a los del PS, se han obviado las reacciones de deshidrogenación del disolvente. Por otro lado, en la corriente de gases no se observan grandes

cantidades de hidrocarburos: la sumatoria de hidrocarburos en esta corriente no superó el 5% en ningún caso, por lo que para este trabajo se despreció el aporte de esta corriente.

En la Figura 5 se muestran las conversiones de poliestireno obtenidas a 6 MPa de H₂ y 30% en peso de poliestireno disuelto en decalina, a diferentes tiempos y temperaturas. Como se observa en la figura, en ambos procesos, térmico y catalítico, las conversiones iniciales de poliestireno, para tiempos de reacción por debajo de 60 minutos, son muy altas, lo cual coincide con diferentes estudios de degradación térmica de poliestireno, y que es atribuido a defectos o imperfecciones e impurezas en las macromoléculas de poliestireno (Madras *et al.*, 1997).

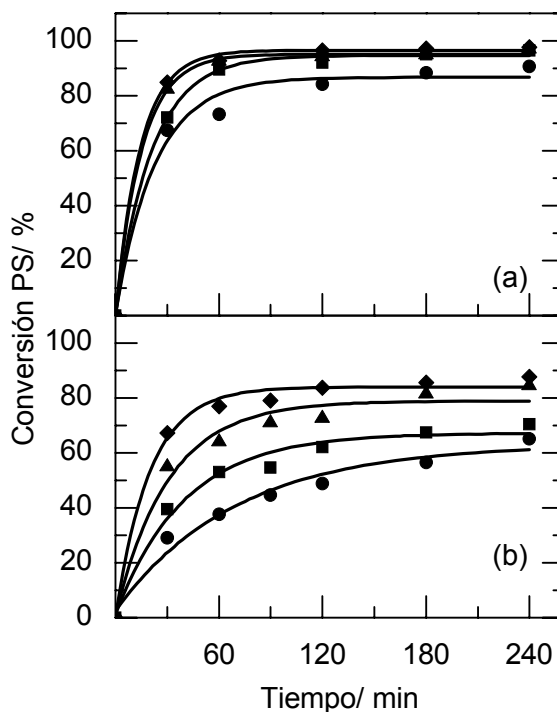


Fig. 5: Conversión de PS mediante proceso térmico (a) y catalítico (b) a 6 MPa de H₂. ●, 648 K; ■, 661 K; ▲, 673 K; ◆, 685 K.

Comparando las conversiones de los procesos térmico y catalítico bajo idénticas condiciones de operación, se observa que el incremento de la temperatura de operación desde 648 K hasta 685 K favorece la degradación del poliestireno. Sin embargo, se evidencia que mediante el proceso térmico las conversiones de poliestireno son mayores que en el proceso catalítico. La conversión máxima es 97,6 % en el proceso térmico frente 87,7 % en el catalítico a 685 K y 240 min.

Un efecto similar fue observado en estudios de degradación sobre MgO (Woo *et al.*, 2000). Sin embargo, sobre catalizadores ácidos tipo Lewis sucede lo contrario, es decir, mayor degradación del PS en el proceso catalítico (Balakrishnan & Guria, 2007; Karmore & Madras, 2002).

En la Tabla 2, se presenta la distribución de productos de degradación de poliestireno a diferentes temperaturas y para un tiempo de reacción de 240 min. La suma de compuestos monoaromáticos, como benceno, tolueno, etilbenceno, estireno, isopropilbenceno, *n*-propilbenceno y α -metilbenceno, con rendimientos de hasta 73,9 % en peso, representan el principal producto de reacción. Los dímeros, como 2,4-difenilbutano y 1,3-

difenilpropano, se obtienen como segundo producto de reacción, alcanzando un rendimiento máximo de hasta 20,2% en peso.

Finalmente, se obtuvieron trómeros y gases con rendimientos bajos. La conversión reportada se refiere al total de la suma de las fracciones arriba descritas, y en todos los casos corresponden a productos con masa molecular menor a 500 g·mol⁻¹.

Aunque no se encontraron datos en la literatura para degradación de poliestireno bajo las mismas condiciones, se puede comparar este proceso con el de pirólisis (Faravelli *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2003; Woo *et al.*, 2000). En lo relativo a la distribución de productos de reacción se observa que, mediante pirólisis, la fracción de monómero es el principal producto de reacción mientras que el proceso en atmósfera de hidrógeno es el etilbenceno el principal producto de reacción; esto se debe a que el estireno y el metilestireno actúan como productos intermedios, los cuales se hidrogenan para obtener el etilbenceno y el isopropilbenceno.

Tabla 2: Distribución de productos de hidrocraqueo de PS a 6 MPa, 1200 rpm y 240 min.

Compuestos	Rendimientos, % en peso				
	648 K	661 K	673 K	685 K	
Gases	-	1,9	4,5	7,4	11,4
< 120 g·mol⁻¹	Benceno	0,1	0,0	1,9	0,1
	Tolueno	12,2	14,0	14,0	15,4
	Etilbenceno	51,3	49,5	44,3	54,2
	Estireno	0,3	0,1	0,6	0,0
	¿-Propilbenceno	2,0	2,7	2,8	3,4
	n-Propilbenceno	0,4	0,6	0,8	0,9
	α-Metilestireno	0,1	0,1	0,1	0,0
	Total	66,3	66,9	64,4	73,9
Dímeros	1,3-Difenilpropano				
	1,3-Difenilbutano	17,7	20,2	19,2	11,1
	2,4-Difenilbutano				
Trómeros	1,3,5-Trifenilhexano	5,1	4,9	6,5	1,2
Conversión		91,0	96,6	97,6	97,6

La adición de Pt/Al₂O₃ al proceso tiene como efecto un cambio tanto en la distribución de productos como en la conversión obtenida, bajo las mismas condiciones de operación. Las conversiones y la distribución de productos se muestran en la Tabla 3. Mediante el proceso catalítico se obtiene como principal producto el grupo de compuestos con masa molecular inferior a 120 g·mol⁻¹, correspondiente a monoaromáticos y sus respectivos productos de hidrogenación. Este grupo alcanzó un rendimiento de 70,5 % en peso. En segundo lugar de rendimiento se obtuvieron dímeros con un 13,3 % de rendimiento y finalmente trómeros y gases. El análisis de la fracción líquida de bajo peso molecular pone de manifiesto que el proceso catalítico permite transformar parcialmente los compuestos aromáticos formados en compuestos nafténicos.

La Figura 6 muestra la distribución de los productos de reacción en función de la conversión para ambos procesos. A conversiones inferiores al 80 % se observa que el orden de producción es el siguiente en los dos procesos: monoaromáticos y nafténicos > dímeros > trómeros > gases. Sin embargo, para conversiones superiores al 80 %, sobre todo las conseguidas a las temperaturas más altas de operación, se observa una ligera reducción de la fracción de dímeros, y un incremento en las fracciones tanto de monoaromáticos como de gases.

Tabla 3: Distribución de productos de hidrocraqueo de PS sobre Pt/Al₂O₃ a 6 MPa, 1200 rpm y 240 min.

Compuestos	Rendimientos, % en peso				
	648 K	661 K	673 K	685 K	
Gases	0,4	2,6	5,5	6,2	
< 120 g·mol⁻¹	Benceno	0,8	1,2	1,0	1,5
	Ciclohexano	4,2	10,6	12,1	13,5
	Metilciclohexano	4,1	5,2	4,9	1,2
	Tolueno	3,7	8,8	9,4	9,2
	Etilciclohexano	25,8	10,3	8,2	7,8
	Etilbenceno	13,9	21,4	23,7	27,2
	<i>i</i> -Propilbenceno	1,0	1,1	2,5	4,8
	<i>i</i> -Propilciclohexano	0,2	0,1	0,1	0,5
	<i>n</i> -Propilciclohexano	0,1	0,1	0,4	0,5
	<i>n</i> -Propilbenceno	-	-	-	4,4
	Total	53,9	55,2	62,4	70,5
Dímeros	1,3-Difenilpropano				
	1,3-Difenilbutano	7,7	11,3	13,3	7,7
	2,4-Difenilbutano				
Trímeros	1,3,5-Trifenilhexano	3,1	3,9	3,4	3,2
Conversión		65,2	73,0	84,6	87,7

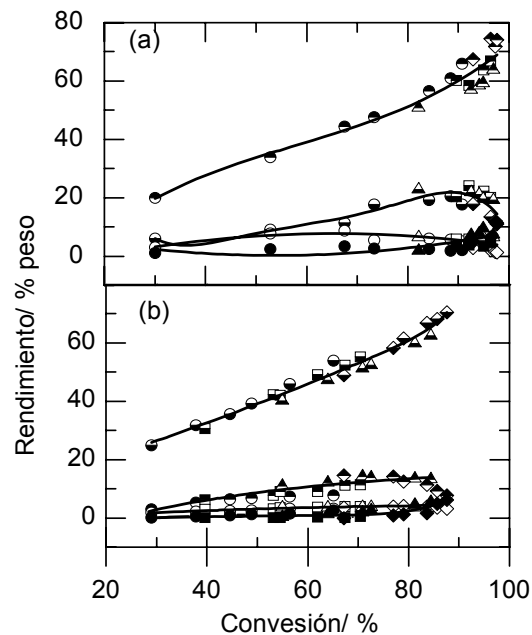


Fig. 6: Distribución de productos con la conversión. Proceso térmico (a) y catalítico (b), a 6 MPa. Gases: ●, 648 K; ■, 651 K; ▲, 673 K; ◆, 688 K. Monómeros: ○, 648 K; □, 651 K; △, 673 K; ◇, 688 K. Dímeros: ⊖, 648 K; ⊞, 651 K; ⊕, 673 K; ⊙, 688 K. Trímeros: ○, 648 K; □, 651 K; △, 673 K; ◇, 688 K.

Es importante destacar también que el proceso catalítico permite una mayor selectividad hacia productos líquidos, monoaromáticos y nafténicos, de menor peso molecular y menor selectividad a dímeros, lo cual es una ventaja, ya que este tipo de productos tienen mayor valor agregado.

La Figura 7 muestra la distribución de la fracción líquida de productos de bajo peso molecular, compuesta por monoaromáticos en el caso del proceso térmico y monoaromáticos y nafténicos en el caso del proceso catalítico, de acuerdo al número de carbonos y respecto a la conversión de poliestireno.

Como se observa en la Figura 7, en el proceso térmico, el orden de producción de compuestos según el número de carbonos es el siguiente: $C_8 > C_7 > C_9 > C_6$, donde el etilbenceno representa el principal producto. En el proceso catalítico, el orden de producción es el siguiente: $C_8 > C_7 > C_6 > C_9$. Respecto al proceso térmico, se observa que la selectividad hacia hidrocarburos C_8 , en este caso etilbenceno y etilciclohexano, es menor que en el proceso catalítico, debido probablemente a que sobre el catalizador se llevan a cabo reacciones de craqueo, dando lugar a hidrocarburos C_6 , apenas presentes en el proceso térmico.

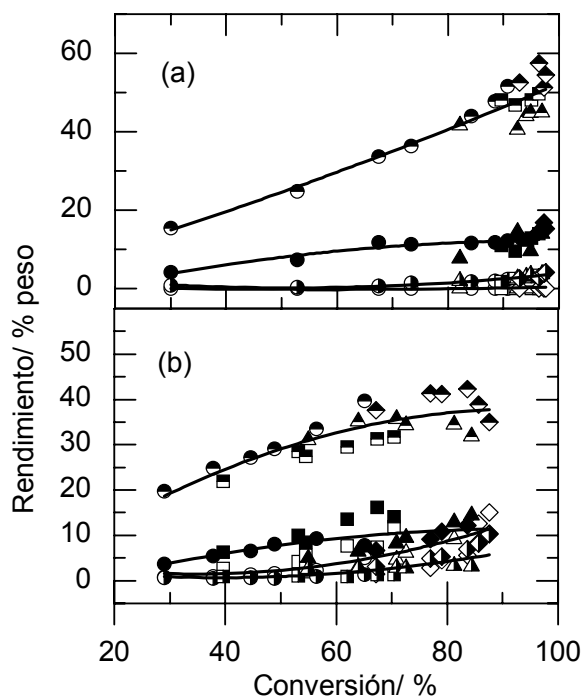


Fig. 7: Distribución de productos en la fracción monoaromática, por número de carbonos. Proceso térmico (a) y catalítico (b), a 6 MPa. C_6 : ○, 648 K; □, 651 K; △, 673 K; ◇, 688 K. C_7 : ●, 648 K; ■, 651 K; ▲, 673 K; ◆, 688 K. C_8 : ○, 648 K; □, 651 K; △, 673 K; ◇, 688 K. C_9 : ○, 648 K; □, 651 K; ▲, 373 K; ◆, 688 K.

Se ha observado que sobre el catalizador Pt/Al_2O_3 , ampliamente estudiado como promotor de reacciones de hidrogenación (Aboul-Fotouh & Aboul-Gheit, 2001; Ali *et al.*, 1999), los productos líquidos de menor peso molecular han sufrido una hidrogenación, dando lugar a hidrocarburos nafténicos.

En la Figura 8 se muestran los resultados de hidrogenación de la fracción aromática liviana para el proceso catalítico. La actividad de hidrogenación de los catalizadores muestra una dependencia de la temperatura de operación, en la cual incrementos de temperatura no favorecen la hidrogenación de los compuestos aromáticos.

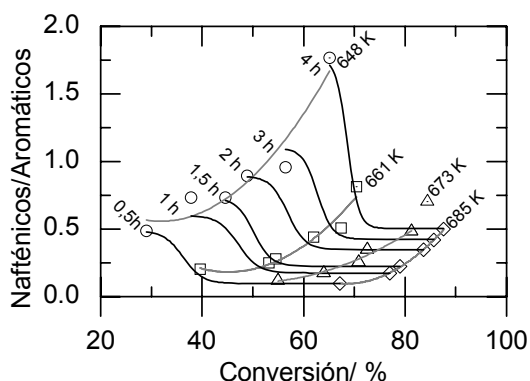
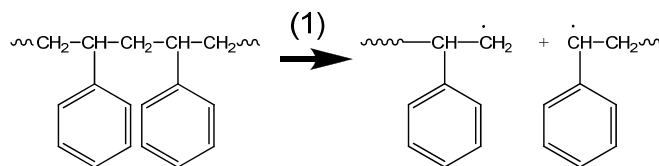


Fig. 8: Relación de productos Nafténicos/Aromáticos, en la fracción líquida. Proceso térmico (a) y catalítico (b), a 6 MPa. ○, 648 K; □, 651 K; △, 673 K; ◇, 688 K.

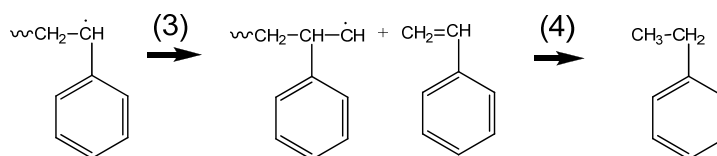
Los cambios en conversión y selectividad observados al comparar el proceso térmico y catalítico sobre Pt/Al₂O₃, pueden atribuirse a diferencias en el mecanismo de reacción. Si bien es cierto que, dependiendo del catalizador usado, se presentan diversas reacciones en el proceso, es aceptado que, en general, el proceso de degradación de polímeros implica un mecanismo similar al de la polimerización con tres tipos de reacciones: iniciación, propagación y terminación (Kruse *et al.*, 2001; Singh & Sharma, 2008).

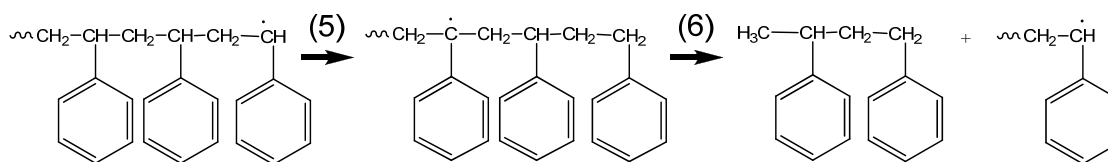
En el proceso térmico, bajo las condiciones de operación ya expuestas, se sugieren las siguientes reacciones, para cada una de las etapas:

Iniciación: Las macromoléculas reaccionan mediante ruptura de enlaces C-C (1) dando lugar a radicales primarios de diferente tamaño molecular.

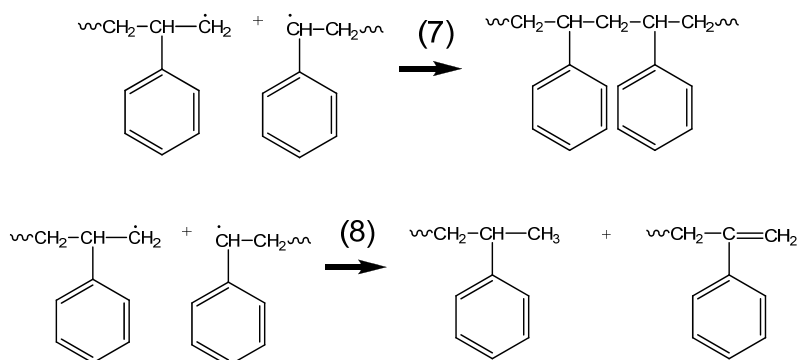


Propagación: Los radicales libres de polímero actúan como productos intermedios y, a través de reacciones de fin de cadena, se obtienen unos productos de bajo peso molecular. Las principales reacciones que se llevan a cabo son: ruptura de final de cadena en la posición β para producir monómero y un nuevo radical (3); y transferencia intramolecular de hidrógeno (5), que implica una abstracción de un hidrógeno de otro carbono cercano dentro de la misma cadena, con la posterior ruptura en la posición β de enlaces C-C de los radicales que han sufrido transferencia del hidrógeno (6), dando lugar a la formación dímeros y/o trímeros y otro radical. En la Figura 6 (a), discutida arriba, se confirma la formación de estas especies y su evolución. Como se observa en la Tabla 2, la concentración de monómero es baja, lo cual sugiere que el estireno y el metilestireno sufren una hidrogenación (4) de sus respectivos grupos alquilo, para dar lugar a etilbenceno y propilbenceno por acción de la atmósfera y las condiciones en las cuales se lleva a cabo la degradación.



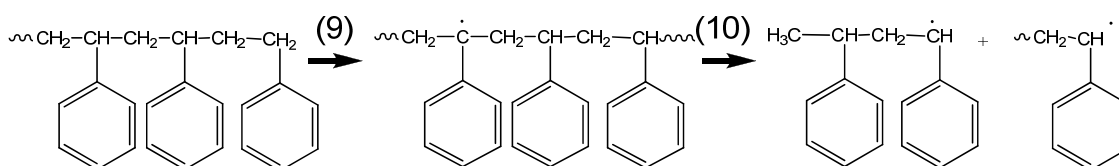


Terminación: En este tipo de reacciones, los radicales reaccionan para dar lugar a moléculas más estables limitando la continuidad de la degradación del poliestireno. Las reacciones más comunes son: recombinación (7), donde dos radicales se unen para dar una nueva molécula, y desproporciónación (8), donde dos radicales reaccionan para dar lugar a una molécula de polímero saturada y a una cadena con insaturación.

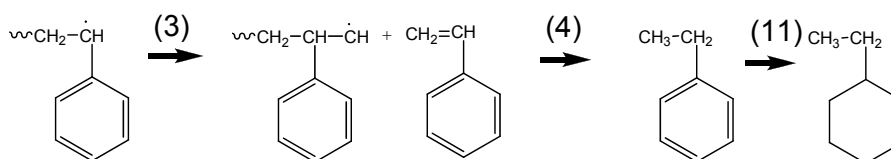


Por otro lado, sobre Pt/Al₂O₃ se presenta un mecanismo de reacción con las mismas tres etapas, pero donde se ven involucradas otro tipo de reacciones:

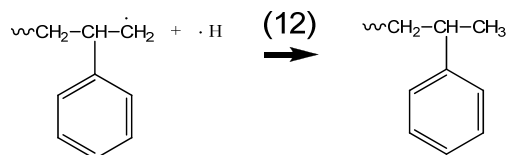
Iniciación: Se cree que las reacciones predominantes sobre este catalizador, el cual contiene sitios metálicos y sitios ácidos tipo Lewis, son: abstracción de un hidruro (9) sobre sitios ácidos y posterior ruptura en posición β (10) para formar dos radicales.



Propagación: Los productos obtenidos mediante el proceso catalítico, en principio, son los mismos que el proceso térmico, es decir, metilestireno, estireno y tolueno, lo cual sugiere que esta etapa de propagación se lleva a cabo mediante las mismas reacciones de ruptura de fin de cadena de los radicales. Asimismo, se observan oligómeros que indican reacciones de transferencia intramolecular de hidrógeno. La diferencia en esta etapa del proceso catalítico con respecto al térmico es que, en primer lugar, los compuestos alquil-bencenos obtenidos se hidrogenan completamente. En segundo lugar, sobre el catalizador se llevan a cabo reacciones de hidrogenación de los anillos aromáticos (11), dando lugar a una mayor variedad de productos, como se observa en la Tabla 3.



Terminación: Los resultados obtenidos indican que, adicionalmente a las reacciones de hidrogenación de los compuestos monoaromáticos, el catalizador Pt/Al₂O₃ promueve reacciones de hidrogenación de los radicales, inhibiendo la propagación de los mismos y, por tanto, obteniendo menor conversión del PS.



CONCLUSIONES

Mediante un proceso de hidrocrqueo se obtienen conversiones de poliestireno hasta del 98 % mediante un proceso térmico y del 88 % sobre Pt/Al₂O₃, durante un tiempo de reacción de 240 min a 685 K y 6 MPa de H₂. La disminución en la conversión del proceso catalítico frente al térmico está relacionada con que sobre Pt/Al₂O₃ se promueven reacciones de terminación, posiblemente por hidrogenación de radicales.

La ventaja del uso de catalizadores en el proceso radica en la selectividad, ya que mediante el uso de catalizadores se reduce la producción de oligómeros. Por otro lado, el Pt/Al₂O₃ promueve simultáneamente la degradación del poliestireno y la hidrogenación de los productos, con el fin de obtener menor contenido de aromáticos en el producto final. Sin embargo, se observa que este catalizador, desafortunadamente, inhibe parcialmente la degradación del polímero al compararla con el proceso térmico.

El hecho de que no ocurran reacciones de deshidrociclación e isomerización de nafténicos pone en evidencia que se requiere de un soporte con otro tipo de acidez, lo que podría contribuir positivamente en el objetivo de conseguir mayor degradación y un producto con menor contenido aromático pero con mayor contenido de compuestos tipo isoparafinas, que aumentarían la calidad del producto, con el fin de usarlo como combustible.

AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Ciencia e Innovación español (MICINN) por su subvención a través del proyecto CTQ2010-17277, y al Gobierno Vasco por su subvención a grupos de investigación consolidados (GIC07/67-IT-450-07).

REFERENCIAS

1. Aboul-Fotouh, S.M. & Aboul-Gheit, A.K. (2001). Hydroconversion of cyclohexene using platinum-containing catalysts promoted with other noble metals and chlorine or fluorine. *Applied Catalysis A: General*, 208, 55-61.
2. Aguado, R., Olazar, M., Gaisón, B., Prieto, R. & Bilbao, J. (2003). Kinetics of polystyrene pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 92, 91-99.
3. Ali, L.I., Ali, A.G., Aboul-Fotouh, S.M. & Aboul-Gheit, A.K. (1999). Dehydrogenation of cyclohexane on catalysts containing noble metals and their combinations with platinum on alumina support. *Applied Catalysis A: General*, 177, 99-110.
4. APME, Association of Plastic Manufacturers in Europe (2008). Un análisis de la producción, la demanda y la recuperación de los plásticos en Europa en 2007. Documento (en línea): <<http://www.plasticseurope.es/Document/los-plasticos-en-2007.aspx?Page=DOCUMENT&FoIID=2>>. Acceso: 01 de marzo de 2011.
5. Balakrishnan, R.K. & Guria, C. (2007). Thermal degradation of polystyrene in the presence of hydrogen by catalyst in solution. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1583-1591.

6. Chumbhale, V.R., Kim, J.S., Lee, S.B. & Choi, M.J. (2004). Catalytic degradation of expandable polystyrene waste (EPSW) over mordenite and modified mordenites. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 222, 133-141.
7. de la Puente, G. & Sedran, U. (1998). Recycling polystyrene into fuels by means of FCC: performance of various acidic catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19, 305-311.
8. Faravelli, T., Pinciroli, M., Pisano, F., Bozzano, G., Dente, M. & Ranzi, E. (2001). Thermal degradation of polystyrene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60, 103-121.
9. Huang, K., Tang, L.h., Zhu, Z.b. & Ying, W.y. (2006). Continuous distribution kinetics for degradation of polystyrene in sub- and supercritical toluene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 186-190.
10. Kang, S.H., Son, S.M., Song, P.S., Kang, Y. & Choi, M.J. (2006). Pyrolysis for the recycling of polystyrene plastic (PSP) wastes in a swirling fluidized-bed reactor. In *Studies in Surface Science and Catalysis: New Development and Application in Chemical Reaction Engineering* (Volume 159 ed., pp. 529-532).
11. Karmore, V. & Madras, G. (2002). Thermal Degradation of Polystyrene by Lewis Acids in Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 657-660.
12. Kim, J.R., Yoon, J.H. & Park, D.W. (2002). Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*, 76, 61-67.
13. Kim, J.S., Lee, W.Y., Lee, S.B., Kim, S.B. & Choi, M.J. (2003). Degradation of polystyrene waste over base promoted Fe catalysts. *Catalysis Today*, 87, 59-68.
14. Kim, S.S. & Kim, S. (2004). Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 98, 53-60.
15. Kruse, M., Sang Woo, O. & Broadbelt, J. (2001). Detailed mechanistic modeling of polymer degradation: application to polystyrene. *Chemical Engineering Science*, 56, 971-979.
16. Lee, S.Y., Yoon, J.H., Kim, J.R. & Park, D.W. (2001). Catalytic degradation of polystyrene over natural clinoptilolite zeolite. *Polymer Degradation and Stability*, 74, 297-305.
17. Liu, Y., Qian, J. & Wang, J. (2000). Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction. *Fuel Processing Technology*, 63, 45-55.
18. Madras, G., Smith, J.M. & McCoy, B.J. (1997). Thermal degradation kinetics of polystyrene in solution. *Polymer Degradation and Stability*, 58, 131-138.
19. Onwudili, J.A., Insura, N. & Williams, P.T. (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86, 293-303.
20. Singh, B. & Sharma, N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 561-584.
21. Walter, H.M. & Lindhof, W. (1995). *Recycling and Recovery of Plastics*. Munich, Carl Hanser Verlag.
22. Woo, O.S., Ayala, N. & Broadbelt, L.J. (2000). Mechanistic interpretation of base-catalyzed depolymerization of polystyrene. *Catalysis Today*, 55, 161-171.

