

Producción catalítica de H₂ a partir de PEAD residual por Fe₂O₃/b-Al₂O₃

Camacho Mandujano Viridiana^a, Dr Quintana Melgoza Juan Manuel^a, Dr Armenta Miguel Angel^b, Dr Obeso Estrella René^a, Dr Jaime Acuña Oscar Eugenio^c, Dr Avalos-Borja Miguel^d, Dr Flores-Sánchez Luis Antonio^{a,e}.

^a Universidad Autónoma de Baja California, 14418, Parque Industrial Internacional Tijuana, Tijuana B.C. C.P. 22390, México.

^b Departamento de Ingeniería en Geociencias, Universidad Estatal de Sonora, Av. Niños Héroes, San Javier, 84160 Magdalena de Kino, Sonora, México.

^c Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM. Apartado postal 14, Ensenada B. C., C.P. 22800, México.

^d Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Materiales Avanzados. Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4ta sec., C.P.78216, San Luis Potosí, S.L.P., México.

^e lflores94@uabc.edu.mx, floresla94@gmail.com.

Resumen

La preparación de materiales catalizadores soportados en alúmina para la producción de combustibles alternativos, tal como hidrógeno a partir de la descomposición del polietileno de alta densidad (PEAD) residual es uno de los principales objetivos para disminuir la contaminación por residuos sólidos urbanos (RSU) a nivel mundial en las últimas décadas del siglo XXI. En este trabajo de investigación se lleva a cabo una metodología nueva para la descomposición de PEAD por pirólisis catalítica en un sistema de reacción semidiscontinuo desde 400 °C hasta 600 °C utilizando los sistemas catalíticos: Fe₂O₃/b-Al₂O₃, b-Al₂O₃ (b-: básica) y la reacción de descomposición de polietileno de alta densidad sin catalizador. La producción porcentual de los gases aumenta con la variación de la temperatura desde 400 °C hasta 600 °C para Fe₂O₃/b-Al₂O₃ (8.6 a 45) %, b-Al₂O₃ (11 a 93) % y sin catalizador (43 a 80) %. El sistema catalítico Fe₂O₃/b-Al₂O₃ produce el 17 % de H₂, el sistema catalítico b-Al₂O₃ produce 14 % y sin catalizador se produce 12 %. Los materiales catalizadores soportados y no soportados se analizan por difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía por dispersión de energía (EDS), microscopía electrónica de barrido (SEM), medición de área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), medición del tamaño promedio de cristal por el método de Scherrer, y para evaluar la producción de H₂ y CH₄ se utiliza cromatografía de gases.

Palabras clave— Alúmina básica, hidrógeno, óxido férrico, PEAD, pirólisis.

Abstract

The preparation of catalyst materials supported on alumina for the production of alternative fuels, such as hydrogen from the decomposition of residual high-density polyethylene (HDPE) is one of the main objectives to reduce pollution by urban solid waste (MSW) through world level in the last decades of the 21st century. In this research work a new methodology is carried out for the decomposition by

catalytic pyrolysis of high-density polyethylene in a semi-discontinuous reaction system from 400 °C to 600 °C using the catalytic systems: Fe₂O₃ /b-Al₂O₃, b-Al₂O₃ (b-:basic) and the decomposition reaction of high-density polyethylene without catalyst. The percentage gas production increases with the variation of the temperature from 400 °C to 600 °C for Fe₂O₃/b-Al₂O₃ (8.6 to 45) %, b-Al₂O₃ (11 to 93) % and without catalyst (43 to 80) % . The Fe₂O₃/b-Al₂O₃ catalytic system produces 17% of H₂, the b-Al₂O₃ catalytic system produces 14% and without catalyst 12% is produced. Supported and unsupported catalyst materials are analyzed by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), surface area measurement by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, measurement of the average crystal size by the Scherrer method, and gas chromatography is used to evaluate the production of H₂ and CH₄.

Keywords— Basic alumina, hydrogen, ferric oxide, HDPE, pyrolysis.

1. INTRODUCCIÓN

El polietileno de alta densidad (PEAD), el polietileno de baja densidad (PEBD), el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno (PS), el polietileno de tereftalato (PET) y el poliuretano (PUR) pertenecen a la clasificación de los materiales termoplásticos [1], ya que necesitan altas temperaturas para su degradación por lo que los hace acumulables en el ambiente y por ello es necesario tiempo prolongado en magnitud de siglos para su transformación completa [2]. La contaminación por plásticos en los ecosistemas marinos y terrestres representa una amenaza para la flora y fauna [3]. Se ha estimado mundialmente que más de 8 millones de toneladas de plástico se desechan cada año en los océanos provocando efectos devastadores en la vida marina [4]. Sin embargo, a pesar de que los plásticos representan un problema de contaminación ambiental importante, su producción se ha mantenido en crecimiento desde 1950 a 2020 con 1.5 millones a 367 millones de toneladas por año [5], y si se continua con esta tendencia se duplicara para 2035 con 800 millones de toneladas [6]. El 76% de la producción total de los plásticos termina como desperdicio; de los cuales el 14 % se recicla, 14 % se incinera y 72 % llegan a vertederos o son liberados al ambiente [7]. En México el sector del plástico incremento su volumen en un 3 % a raíz de la pandemia de COVID-19, es decir, se utilizaron 7.7 millones de toneladas de plástico durante el 2019 y para el cierre de 2020 se estimó un consumo de 8 millones de toneladas [8]. El PEAD se encuentra dentro de los mayores contribuyentes en el impacto ambiental por residuos con un 12.2 % de la producción mundial de plásticos residuales [9]. Por lo anterior, se han reportado metodologías para la conversión de los residuos plásticos, tal como la pirólisis de plásticos a combustibles [10-12]. La pirólisis catalítica es una técnica utilizada para el reciclado terciario, en la que los residuos sólidos son degradados en ausencia de oxígeno, este

procedimiento de reciclado de los plásticos genera fracciones sólidas, gaseosas y líquidas como productos comerciales para la generación de energía [13,14]. En la fase gaseosa generada por pirólisis se ha encontrado hidrógeno (H_2), el cual toma interés ya que se prevé que se convierta en una fuente importante de energía debido a que ofrece un potencial de un combustible no contaminante e inagotable [15]. En la que los resultados esperados a según el programa Nacional de Hidrógeno de los Estados Unidos de América es la eliminación total de los combustibles fósiles, con el objetivo de duplicar la producción actual de H_2 y en la última instancia, para el año 2025 el H_2 contribuya con un 8 ± 10 % al mercado energético total [15]. El desarrollo de catalizadores de óxidos de metales de transición como Fe_2O_3 , Co_2O_3 , NiO y CuO son de interés en la catálisis, debido a las diversas aplicaciones que presentan en la producción de H_2 e hidrocarburos por pirólisis catalítica de residuos sólidos (polímeros) contaminantes [16]. Cabe mencionar que estos materiales una vez que son soportados sobre alúmina, circonio, titanía, y sílice, presentan alta actividad catalítica para la oxidación selectiva o parcial de los hidrocarburos [17].

Se ha probado que el uso del catalizador de Fe/Al_2O_3 en pirólisis utilizando residuo polimérico de polipropileno presenta una estrategia factible para tratar con los plásticos en la obtención de productos de alto valor agregado, en las que se muestra que la producción de hidrogeno aumenta drásticamente con el aumento de la proporción de hierro [11]. Estas aplicaciones tienen la finalidad de la protección del ambiente, así como la generación de un producto con mayor valor agregado. Por ello es pertinente proponer nuevos materiales con propiedades catalíticas en la producción de H_2 y combustibles limpios. Por lo anterior, en este trabajo se propone la síntesis y caracterización de un material a base de óxido de hierro soportado en alúmina básica, así mismo se propone la utilización de un sistema para favorecer la producción, captación y medición de los gases generados en la reacción por pirólisis catalizada y no catalizada de PEAD.

2. MÉTODOS

2.1 Síntesis del material

La síntesis del óxido férrico (Fe_2O_3) y la utilización de la alúmina básica comercial como soporte ($b-Al_2O_3$), ambos materiales han sido utilizados para la preparación del sistema catalítico $Fe_2O_3/b-Al_2O_3$ por el método de impregnación húmeda incipiente. Se pesaron exactamente en una balanza analítica; el soporte $b-Al_2O_3$ (CAS 1344-28-1 Sigma-Aldrich 1999443) pH: 9.5 ± 0.5 y la sal de hierro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (CAS 7782-61-8 Sigma-Aldrich 216828) en una relación de hierro al 5 % m/m, para esto se mezcló con 5 mL de agua para generar una mezcla homogénea en una canoa de porcelana (VWR Combustion Boat 12 mL, VWR North American Cat.No.89037-984). Posteriormente se introdujo la mezcla en una estufa a $110^\circ C$ durante 24 hs, para remover la humedad. Seguido se dio un tratamiento

térmico a la mezcla dentro de un tubo de cuarzo en un horno eléctrico (Thermo Scientific modelo Lindberg Blue M) a $600^\circ C$ durante 1 hr de reacción química con un flujo de aire a $60\text{ cm}^3/\text{min}$. Finalmente se envaso la muestra para su posterior análisis.

2.2 Caracterización del material

Para identificar las fases cristalinas presentes en el material catalizador se utilizó la técnica de difracción de rayos-X (XRD). Para este análisis se utilizó un difractómetro (Rigaku SmartLab) con una fuente de radiación proveniente de la línea $Cu_{K\alpha}$ (40 kV, 20 mA) de $\lambda = 0.154\text{ nm}$. La medición se llevó a cabo en el intervalo de 2θ de 20° a 100° con un paso de 0.3 grados integrando cada 0.5 s la señal. Adicionalmente se calculó el tamaño promedio de cristal por medio de la ecuación de Scherrer (1), a partir del ancho medio de pico máximo para la fase de $b-Al_2O_3$ se tomo al pico [440] y para Fe_2O_3 [104] (por sus siglas en inglés FWHM: Full width at half maximum) de cada uno de los difractogramas obtenidos de los materiales.

$$TPC = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

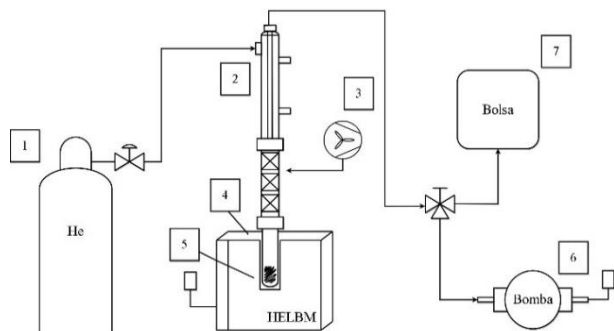
Donde TPC es el tamaño promedio de cristal, k constante de forma 0.9, λ es la longitud de onda de radiación de rayos-X, β es el ancho medio del pico de máxima intensidad experimental y θ es el ángulo de difracción de la reflexión evaluada.

Para determinar la morfología y tamaño promedio de partícula del material $Fe_2O_3/b-Al_2O_3$, se utilizó la técnica de SEM, la determinación se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido (ESEM FEI QUANTA 200) con un voltaje de 20 kV a 25 kV. Para determinar los tamaños promedio de partícula (TPP) y desviación estándar se realizaron 100 mediciones directas de la micrografía con apoyo del software ImageJ. La composición elemental de la muestra se analizó con la técnica de espectroscopia por dispersión de energía (EDS) y se tomaron 5 espectros de diferentes zonas. El análisis se llevó a cabo con un detector de rayos-X característicos acoplado al microscopio. La determinación del área superficial (AS) del catalizador soportado en alúmina básica se obtuvo por el método BET: se pesó 200 mg de muestra y se pre-trató a $200^\circ C$ con flujo de N_2 hasta peso constante. La medición se realiza en un analizador "Gemini VII 2390 Series Surface Area Analyzers". El área superficial se obtuvo a partir de los datos de la isoterma de adsorción de N_2 , teniendo como temperatura el punto de ebullición normal de $N_2 = -195.8^\circ C$, el equipo cuenta con el software "Geminis Windows Features", y se obtienen los valores de área superficial con el método BET.

2.3 Actividad catalítica

La producción catalítica de hidrógeno a partir de PEAD se llevó a cabo en un sistema de reacción semidiscontinuo, como se presenta en la Figura 1. El sistema catalizador $Fe_2O_3/b-Al_2O_3$ y PEAD se introducen en

un tubo de borosilicato 19/22 (tudor scientific Belvedere S.C), el cual se ubica dentro de un horno eléctrico en posición vertical marca Thermo Scientific modelo Lindberg Blue M (HELBM). Previamente al proceso se aplica vacío con una bomba (Welch ChemStar 1400N VACUUM PUMP Por Corrosive Gases) para eliminar O_2 y N_2 dentro del sistema, y se conectó para la recolección de gases una bolsa (Tedlar Bag SKU:24655). Para determinar la producción de H_2 , se pesó 1g de PEAD comercial con una relación de catalizador de Fe_2O_3 de 20 % p/p, se lavó y seco por 30 min



a una temperatura de $100^{\circ}C$ y posteriormente se montó al sistema de reacción. La reacción se evaluó en el intervalo de temperaturas de $400^{\circ}C$ a $600^{\circ}C$, se tomó una muestra cada 15 min de reacción hasta llegar a 1 hora de reacción. El sistema de reflujo de doble columna (Fig. 1 núm. 2) se enfría con aire para estabilizar los gases producidos (Fig. 1 núm. 3). Figura 1. Sistema de reacción semidiscontinuo con gas acarreador helio (1), columnas de doble reflujo (2) con ventilador para enfriar las columnas (3), horno eléctrico (4), catalizador con PEAD (5), bomba de vacío (6) conectado a una bolsa (7) para la recolección de los gases del sistema de reacción.

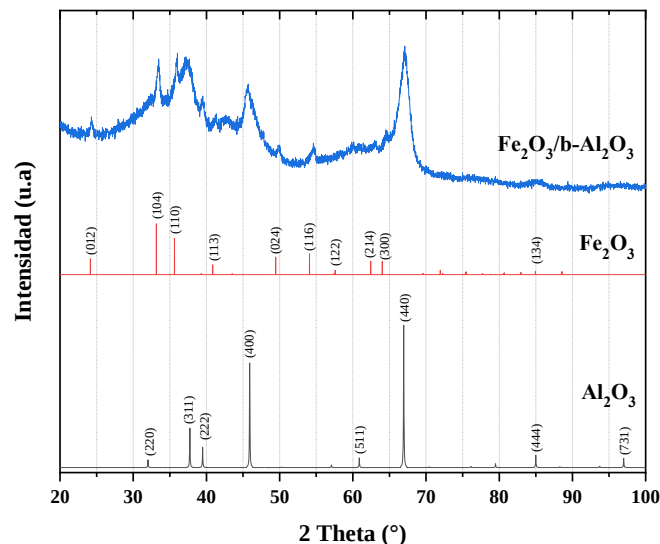
Los gases producidos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases (GC) marca SRI-8610C con ayuda de una columna de Alltech Washed Molesieve 5A 80/100 6'x1/8"x0.085". Las condiciones del cromatógrafo son las siguientes; la temperatura de columna $50^{\circ}C$ y detector $120^{\circ}C$. La toma de la muestra se inyecta de forma manual en una jeringa de 1 mL. Las áreas bajo la curva y tiempos de retención se estandarizaron usando un estándar Scott Mini-Mix 1 % mol de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno molecular, metano, oxígeno mezclados en nitrógeno (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 y O_2 en N_2) en ese orden. Los cálculos estequiométricos arrojaron que las áreas de referencia de H_2 (0.3365) y CH_4 (14.4965) corresponden a 6.95×10^{-6} moles. Los rendimientos están calculados en función con el máximo de hidrógeno (ecuación 2) y metano (ecuación 3) que pueden ser obtenidos de acuerdo a 1 g de PEAD, el cual se reporta en 14.21 % H y 85.79 % C [18].

$$\%H_2 = \left(\frac{\text{Moles de reacción experimental de } H_2}{0.0704 \text{ mol de } H_2} \right) * 100 \quad (2)$$

$$\%CH_4 = \left(\frac{\text{Moles de reacción experimental de } CH_4}{0.0534 \text{ mol de } CH_4} \right) * 100 \quad (3)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Figura 2 se presenta los patrones de difracción por XRD del material sintetizado en este trabajo ($Fe_2O_3/b-Al_2O_3$) y los patrones de difracción de referencia identificados a partir de la base de datos cristalográficos ICSD [19], JCPDS-ICDD [20] de las fases Fe_2O_3 y Al_2O_3 tarjetas (87-1166) y (00-010-0425), respectivamente. La fase Fe_2O_3 presenta baja intensidad de señales debido a la proporción 5% m/m con respecto a Al_2O_3 . Por otra parte,



Al_2O_3 muestra señales anchas y poco intensas debido a su baja cristalinidad. Adicionalmente se tomó como referencia solamente los picos [440] de Al_2O_3 y [104] de Fe_2O_3 de acuerdo con el ancho medio de la señal mas intensa sugerido por la teoría de Scherrer para realizar el cálculo del tamaño promedio de cristal (TPC) (ver Ec. 1): Fe_2O_3 15 nm y Al_2O_3 6 nm, ver la Tabla 1.

Figura 2. Espectros de rayos-X del material sintetizado $Fe_2O_3/b-Al_2O_3$ y difractogramas de las fases de referencia Fe_2O_3 y Al_2O_3 .

En la Figura 3b se presenta la micrografía por SEM de $Fe_2O_3/b-Al_2O_3$ donde se observa que el material exhibe aglomerados ovalados con tamaño promedio de partícula de $47.9 \pm 0.013 \times 28.9 \pm 0.011$ nm (Tabla1). El análisis elemental por EDS detecta O, Al y Fe. De acuerdo con lo anterior, en la figura 3a en las zonas c y d se identificaron las señales de O a 0.515 keV, Al a 1.48 keV y Fe a (0.68, 6.43 y 7.06) keV. Los porcentajes elementales de las diferentes zonas arrojan buena correspondencia con los elementos químicos esperados (Tabla 2). Adicionalmente no se encontraron remanentes de reacción o contaminantes en los materiales.

Tabla 1. Tamaño promedio de cristal y tamaño promedio de partícula del catalizador soportado y el soporte, donde L es largo de partícula y A es ancho de partícula.

Material	TPC nm	TPP (L x A) nm
Fe_2O_3	15	$47.9 \pm 0.013 \times 28.9 \pm 0.011$
b- Al_2O_3	6	-

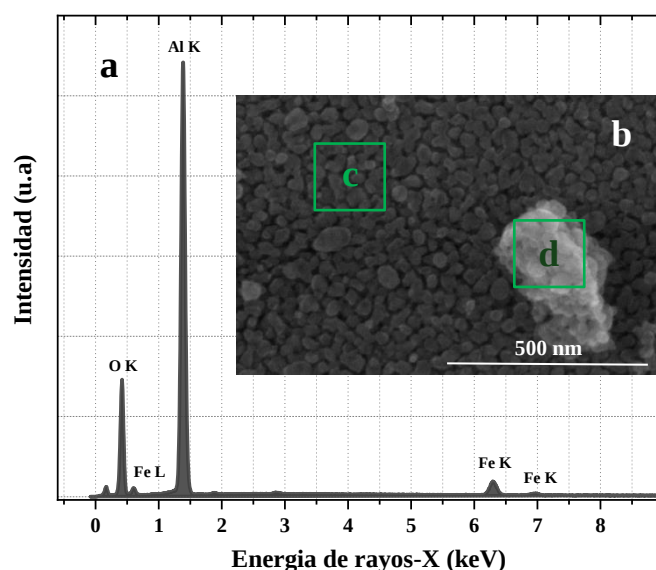


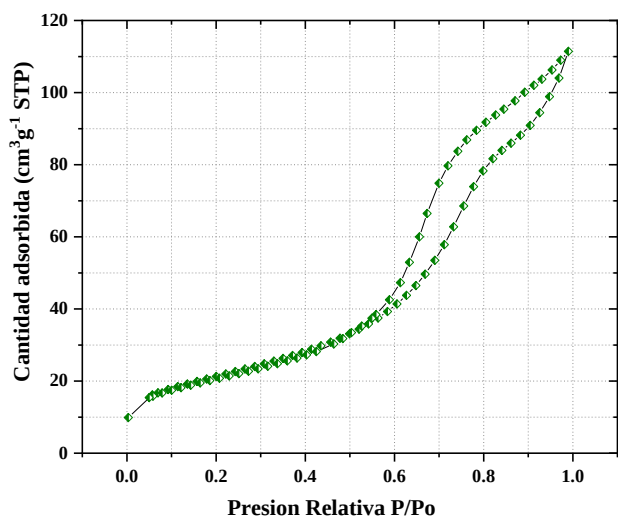
Tabla 2. Composición elemental en por ciento en peso (PEP) y por ciento atómico (PEA) del catalizador soportado $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$.

Elementos	PEP %	PEA %
O	50.9±0.9	64.4 ± 0.6
Al	45.6± 0.2	34.3 ± 0.3
Fe	3.4 ± 0.5	1.2 ± 0.4

Figura 3. Espectro por EDS del análisis elemental del material catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ (a) y su correspondiente micrografía por SEM a escala de 500 nm (b).

En la Figura 4 se presenta el lazo de histéresis de la adsorción-desorción de N_2 del material sintetizado $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$, en esta figura se observa que el material corresponde con una isoterma tipo (II) de acuerdo con la clasificación de IUPAC como un material macroporoso (>50nm), lo cual es consistente con el diámetro de poro obtenido de 65 nm. En la Tabla 3 se presenta los datos de la medición de área superficial por el método BET; donde S_{BET} es área superficial, S_{Lang} es monocapa, V_p es volumen de poro y D_p es diámetro de poro del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$, así como del soporte $\text{b-Al}_2\text{O}_3$. De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 3 el $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ se modifica con disminuciones en área superficial 60 %, área de monocapa 35 % y volumen de poro del soporte 28 %, esto puede significar que tras soportar el Fe_2O_3 en $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ el Fe_2O_3 puede introducirse en los poros del soporte modificando la superficie de $\text{b-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 4. Lazo de histéresis de la isoterma de adsorción-desorción



de N_2 (tipo II) del material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 3. Características superficiales del catalizador soportado ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$), y del soporte ($\text{b-Al}_2\text{O}_3$).

Material	S_{BET} m^2/g	S_{Lang} m^2/g	V_p cm^3/g	D_p nm
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$	76	131	0.1735	6.527
$\text{b-Al}_2\text{O}_3$	127	174	0.2395	5.22

3.1 Actividad catalítica

La medición de actividad en la reacción de la pirólisis catalítica del PEAD residual se realizó probando el sistema catalítico soportado ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$), el soporte ($\text{b-Al}_2\text{O}_3$), y finalmente el sistema de reacción sin catalizador (SC) para establecer la contribución térmica en la reacción. La reacción catalítica se realizó en el intervalo de temperatura (T) de 400 °C a 600 °C produciéndose líquidos (L), ceras (C), gases (G) y residuo sólido carbonoso (S). El balance de materia en función de las fracciones obtenidas en por ciento masa (% m/m) se presenta en la Tabla 4. El soporte y la reacción sin catalizador a 400 °C favorecen la producción de ceras, lo cual es indicativo que las fracciones de hidrocarburos obtenidas del PEAD son de alto peso molecular. El catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ produjo mayor fragmentación del PEAD, que el soporte y la reacción sin catalizador a 400 °C, lo anterior se deduce porque $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ produjo más líquidos y gases. La reacción a 500 °C para $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$, $\text{b-Al}_2\text{O}_3$, y sin catalizador; en el primer caso, el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ presentó producción mayoritaria de gases y residuo sólido carbonoso, esto puede significar que hay fragmentos de PEAD en los que se logró disociar el hidrógeno enlazado al PEAD. En el segundo caso, el soporte $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ produjo solamente líquidos y gases, y no se observaron ceras. No obstante, en la reacción sin catalizador si se observa la producción de ceras y gases, sin la presencia de líquidos. La actividad de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$, $\text{b-Al}_2\text{O}_3$, y sin catalizador a 600 °C resultó en la producción de gases, excepto $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ que además produjo ceras en 7.22 %; 600°C es la temperatura óptima para la producción de gases.

En la Tabla 5 se muestra el promedio de la concentración de los gases de H_2 y CH_4 obtenidos a 400 °C, 500 °C, y 600 °C correspondiente a cada sistema de reacción.

Tabla 4. Por ciento en peso de productos líquidos, ceras, gases y sólidos en la reacción con catalizador ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$), soporte ($\text{b-Al}_2\text{O}_3$) y sin catalizador (SC).

Experimento	T °C	L %	C %	G %	S %
SC	400	0.0	56.89	43.11	0.0
	500	0.0	61.94	38.06	0.0
	600	19.74	0.0	80.26	0.0
$\text{b-Al}_2\text{O}_3$	400	0.0	88.56	11.44	0.0
	500	56.11	0.0	43.89	0.0
	600	0.0	7.22	92.78	0.0
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$	400	91.39	0.0	8.61	0.0

500	24.84	0.0	35.77	39.39
600	42.92	0.0	44.74	12.34

En este trabajo, se observa que a medida que aumenta la temperatura de 400 a 600 °C se produce H₂ y CH₄ principalmente por las reacciones del soporte (b-Al₂O₃) y sin sistema catalítico (SC), no obstante, el catalizador soportado (Fe₂O₃/b-Al₂O₃) solamente produce H₂ debido a la alta selectividad del catalizador soportado que favorece la ruptura homolítica del enlace carbono-hidrogeno [21].

Tabla 5. Rendimientos de reacción de H₂ y CH₄ (R %) en la reacción con catalizador (Fe₂O₃/b-Al₂O₃), soporte (b-Al₂O₃), y sin catalizador (SC), a la temperatura de reacción (TR).

Experimento	TR °C	CH ₄ R %	H ₂ R %
Fe ₂ O ₃ /b-Al ₂ O ₃	400	0	3
	500	0	8
	600	0	14
b-Al ₂ O ₃	400	0	4
	500	1	7
	600	11	11
SC	400	2	4
	500	3	6
	600	10	9

En las figuras 5 y 6 se muestra los resultados de la producción catalítica de H₂ y CH₄ a partir de la reacción de PEAD a los tiempos de 15 min (■), 30 min (●), 45 min (▲), y 60 min (▼). El sistema catalítico Fe₂O₃/b-Al₂O₃ produjo H₂ en 17 % a 45 min y 600 °C, el soporte b-Al₂O₃ produjo CH₄ 18% y H₂ 14%, a 45 min y 600 °C, la reacción de PEAD sin catalizador produjo CH₄18% y H₂ 12% a 45 min y 600°C.El aumento de temperatura de 500 a 600 °C favorece la reacción sobre el soporte b-Al₂O₃ para la formación de CH₄ a diferencia de la fase activa soportada Fe₂O₃/b-Al₂O₃ que conduce a la producción de H₂.

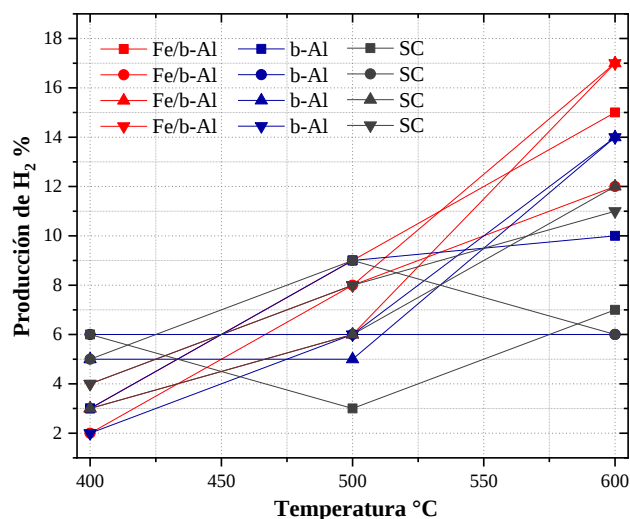


Figura 5. Producción de H₂ por cada toma de muestra de reacción de la pirólisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado Fe₂O₃/b-Al₂O₃

(Fe/b-Al), con soporte b-Al₂O₃ (b-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.

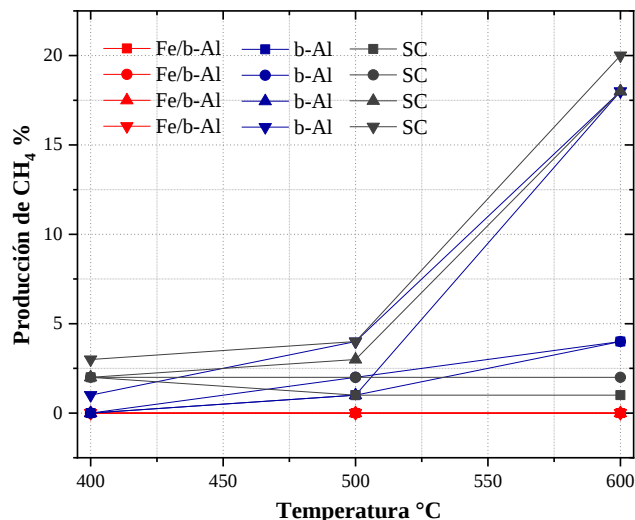


Figura 6. Producción de CH₄ por cada toma de muestra de reacción de la pirólisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado Fe₂O₃/b-Al₂O₃ (Fe/b-Al), con soporte b-Al₂O₃ (b-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.

La producción de hidrógeno atómico (H) reportado en la literatura especializada se presenta en la Tabla 6. En el trabajo de Sachin *et al.* (2011) se obtuvo 13.98 % de hidrógeno en un sistema semidiscontinuo sin catalizador a 550 °C durante 360 min utilizando 20 g de PEAD [14]. En otro trabajo por Dharmendra *et al.* (2009) se produjo 14.3 % de hidrógeno utilizando 25 mg de PEAD a 900 °C durante 10 min sin catalizador [22].

Tabla 6. Producción de hidrógeno reportada en la literatura [14], [22] sin catalizador a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. Así mismo, la producción de hidrógeno con catalizador y sin catalizador reportada en este trabajo (ET).

Material	PEAD g	t min	T °C	H %	Ref.
SC	20	360	550	13.98	[14]
SC	0.025	10	900	14.3	[22]
Fe ₂ O ₃ /b-Al ₂ O ₃	1	15	600	30	ET
Fe ₂ O ₃ /b-Al ₂ O ₃	1	30	600	24	ET
Fe ₂ O ₃ /b-Al ₂ O ₃	1	45	600	34	ET
Fe ₂ O ₃ /b-Al ₂ O ₃	1	60	600	34	ET
b-Al ₂ O ₃	1	15	600	20	ET
b-Al ₂ O ₃	1	30	600	12	ET
b-Al ₂ O ₃	1	45	600	28	ET
b-Al ₂ O ₃	1	60	600	28	ET
SC	1	15	600	14	ET
SC	1	30	600	12	ET
SC	1	45	600	24	ET
SC	1	60	600	22	ET

La producción de hidrógeno en este trabajo experimental ha sido obtenida por los sistemas de reacción: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$, $\text{b-Al}_2\text{O}_3$, y SC. Las condiciones óptimas de reacción por los tres sistemas, han sido 45 min, 600°C, 1 g PEAD obteniéndose rendimientos de reacción de 34 %, 28 % y 24 %, en ese orden. La contribución térmica en los trabajos reportados, así como en este trabajo ha sido superada por la presencia del catalizador soportado y el soporte. Por lo anterior, es deseable el uso de nuevos catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de plásticos residuales.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo experimental se ha identificado por XRD, y caracterizado la fase $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ en la descomposición por pirólisis de PEAD residual en forma selectiva a hidrógeno con rendimiento del 34 % a 45 min y 600 °C. En función de la actividad catalítica de nuestro sistema de reacción recomendamos el material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ para realizar la pirólisis de plásticos por su selectividad a hidrógeno, no obstante, sugerimos la búsqueda de nuevos catalizadores a base de metales de transición soportados en alumina agregando promotores (Co, Ni, Cu) de la reacción de descomposición de PEAD para la producción de hidrógeno.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento de la beca apoyo para ayudante de investigador nivel III a través del Dr. Miguel Avalos Borja, así como a PRODEP UABC-PTC-720 y UES-PII-20-UAM-IG-01 por el apoyo otorgado. Agradecemos enormemente a Beatriz A. Rivera E., Ana I. Peña M., Miguel Estrada, Lilian B. Romero S., por su asistencia técnica. Además, agradecemos a las instituciones FCQI-UABC, LINAN-IPICYT, y CNYN-UNAM por el uso de laboratorios.

4. REFERENCIAS

[1] Alauddin, M., Choudhury, I.A., El Baradie, M.A., Hashmi, M.S.J., *Plastics and their machining: a review*. J. Mater. Process. Technol. 54 (1), pp. 40–46 (1995).
 [2] Ali C., Hyunjin M., Jiajia Z., Yang Q., Tarnuma T., Jun H. J., Mahdi Abu-Omar, Susannah L., Scott, Sangwon S., *Degradation Rates of Plastics in the Environment*, ACS sustainable Chem.Eng.8, pp. 3494-3511 (2020).
 [3] Jenna R.Jambeck.Roland Geyer, Chris Wilcox, Theodore R. Siegler, Miriam Perryman, Anthony, Ramani Narayan, Kara Lavender Law, Plastic waste inputs from land into the ocean,Science 347, pp. 768-771 (2015).
 [4] Lekhank P., Anil K.V., Gajendra S., Prasenjit M., *Thermocatalytic degradation of high density polyethylene into liquid product*. J. of Polymers and the Enviroment, (2017).
 [5] Ian Tiseo (12/01/22), “Annual production of plastic worldwide from 1950 to 2020 (in million metric tons)”, Statista <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>

[6] Schulze, Gunther, *Growth within: a circular economy vision for a competitive europe*, Fundación Ellen MacArthur y McKinsey, pp.1-22 (2016).
 [7] Barra, R., Leonard, S.A., *Plastics and the circular economy*. 54th Global Environment Facility Council Meeting, Da Nang, Viet Nam. Jun, pp. 24–26 (2018).
 [8] Juan C.Chavez. (23/12/2020), “Industria del plástico en México crece 3% gracias a COVID-19”, Energía hoy:<https://energiyahoy.com/2020/12/23/industria-del-plastico-en-mexico-crecio-3-gracias-a-covid-19/>
 [9] Tjaša Matjašič, Tatjana Simčič, Neja Medvešček, Oliver Bajt, Tanja Dreo, Nataša Mori, Critical evaluation of diodegradation studies on synthetic plastics through a systematic literatura review, Science of the Total Enviromment 752 141959 (2021).
 [10] Ranbir Bagri, Paul T.Williams, *Catalytic pyrolysis of polyethylene*, JAAP 63, pp. 29-41 (2002)
 [11] Ning Cai, Sunwen Xia, Xiaoqiang Li, Lin Sun, Pietro Bartocci, Francesco Fantozzi, Haozhe Zhang, Hanping Chen, Paul T. W., Haiping Y., *Influence of the ratio of Fe/Al₂O₃ on waste polypropylene pyrolysis for high value-added products*, Journal of Cleaner Production 315 128240 (2021)
 [12] Young-Hwa Seo, Kyong-Hwan Lee, Dae-Hyun Shin, *Investigation of catalytic degradation of highdensity polyethylene by hydrocarbon group type analysis*, J.Anal.Appl. Pyrolysis 70, pp. 383-398 (2003).
 [13] Sean F. Sodero; Franco Berruti; Leo A. Behie, *Agrietamiento ultrapirolítico de polietileno: un método de reciclaje de alto rendimiento*, 51 (11), pp. 2805-2810 (1996).
 [14] Sachin K., Singh R.K., *Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis*, Brazilian J. of Chemical Engineering 4, pp. 656-667 (2011).
 [15] John N. Armour, *Los múltiples roles de la catálisis en la producción de H₂*, 176 (2), pp. 159-176 (1999).
 [16] Fernando A.Aguirre, Alvaro Calafat, Nora Sanchez, Manuel Perez, Marlin Villarroel, Tomas Garcia, Eliasyerson Belandria, Freddy Imbert, *Degradación catalítica de polietileno de baja densidad mediante óxidos de metales de transición*, Catálisis 1, pp. 42-47 (2012).
 [17] P.E.J. Schlosser, *Procesos catalíticos y catalizadores probados*. Von CL Thomas. Academic Press, Nueva York Londres 83 (20), pp. 812–812 (1971).
 [18] Ning Cai, Xiaoqiang Li, Sunwen Xia, Lin Sun, Junhao Hu, Pietro Bartocci, Francesco Fantozzi, Paul T. W., Haiping Yang, Hanping Chen, *Pyrolysis-catalysis of different waste plastics over Fe/Al₂O₃ catalyst: High-value hydrogen, liquid fuels, carbon nanotubes and possible reaction mechanisms*, Energy Conversion and Management 229 113794 (2021)
 [19] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Fiz Karlsruhe-Leibniz institute for information infrastructure <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>.
 [20] Joint Committe on Powder Diffraction Standars (JCPDS) International Centre for Diffraction Data (ICDD) <https://www.icdd.com/>.
 [21] Vineet Kumar S., Gurmeet Singh, Bineesh K. V., Anju Chopra, Gurpreet S. Kapur, S. S. V. Ramakumar,

Thermochemical Recycling of Waste Plastics by Pyrolysis: A Review, Energy & Fuels 35 (16), 12763-12808 (2021)

[22] Dharmendra B. P., Yogesh C. R., Parimal A. P., *Synergetic pyrolysis of high density polyethylene and Jatropha and Karanj cakes: A thermogravimetric study*, Journal of renewable and sustainable energy 1, 033107 (2009).