



**Hidrocraqueo de polipropileno reciclado en un reactor batch empleando un catalizador  $Ni - K/\gamma - Al_2O_3$  para la obtención de precursores aromáticos para la industria petroquímica.**

Bucheli Campaña, Ana María

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Ingeniería en Petroquímica

Trabajo de titulación, previo a la obtención del título de Ingeniería en Petroquímica.

Ing. Donoso Quimbita, Catherine Isabel, Msc.

17 de julio de 2020



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, "Hidro craqueo de polipropileno reciclado en un reactor batch empleando un catalizador Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la obtención de precursores aromáticos para la industria petroquímica" fue realizado por la señorita Bucheli Campaña, Ana María el cual ha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, julio de 2020

Ing, Donoso Quimbita, Caterine Isabel, MSc.

C. C.: 050250753-6

## REPORTE DE VERIFICACIÓN

**URKUND**

### Document Information

<b>Analyzed document</b>	Tesis Srta Ana Bucheli - biblioteca.docx (D76829973)
<b>Submitted</b>	7/22/2020 6:22:00 PM
<b>Submitted by</b>	Lorena Ibarra
<b>Submitter email</b>	loretaibarra@yahoo.es
<b>Similarity</b>	3%
<b>Analysis address</b>	lorenadibarra.uta@analysis.urkund.com

### Sources included in the report

<b>SA</b>	<b>Tesis Srta Gabriela Taípe.pdf</b> Document Tesis Srta Gabriela Taípe.pdf (D62831528)	 16
<b>SA</b>	<b>DESARROLLO DE UNA INGENIERIA CONCEPTUAL PARA EL PROCESO DE PIRÓLISIS TÉRMICA DE RE ...</b> Document DESARROLLO DE UNA INGENIERIA CONCEPTUAL PARA EL PROCESO DE PIRÓLISIS TÉRMICA DE RE ... (D40460442)	 3
<b>SA</b>	<b>1033-CARDENAS SANZ, JOHAN MOISES.pdf</b> Document 1033-CARDENAS SANZ, JOHAN MOISES.pdf (D33814410)	 1
<b>SA</b>	<b>INFORME FINAL KARIM spe 2.docx</b> Document INFORME FINAL KARIM spe 2.docx (D34783265)	 2
<b>SA</b>	<b>TESIS I.docx</b> Document TESIS I.docx (D37921529)	 2
<b>W</b>	URL: <a href="https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/16002/TESIS_EDWIN%20GUSTAVO_FUENTES_ORD...">https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/16002/TESIS_EDWIN%20GUSTAVO_FUENTES_ORD...</a> Fetched: 2/15/2020 4:08:31 PM	 2



Ing, Donoso Quimbíta, Caterine Isabel, MSc.

DIRECTOR



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA

Yo, **Bucheli Campaña, Ana María**, con cédula de ciudadanía n° 050338166-7, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **“Hidro craqueo de polipropileno reciclado en un reactor batch empleando un catalizador Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la obtención de precursores aromáticos para la industria petroquímica”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, julio de 2020

**Bucheli Campaña, Ana María**

C.C.: 050338166-7



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo **Bucheli Campaña Ana María**, con cédula de ciudadanía n° 050338166-7, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **“Hidrocraqueo de polipropileno reciclado en un reactor batch empleando un catalizador Ni-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la obtención de precursores aromáticos para la industria petroquímica”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi/nuestra responsabilidad.

Latacunga, julio de 2020

**Bucheli Campaña, Ana María**

C.C.: 050338166-7

## DEDICATORIA

A mis padres, quienes deseo que sean las personas más enorgullecidas de este mundo con cada paso que dé.

A mi hermano, a quien siempre espero no decepcionar y ser su ayuda en todo momento.

A mis abuelos ausentes físicamente, pero quienes, con su ejemplo de esfuerzo, lealtad y perseverancia en la vida, me enseñaron lo lejos que se puede llegar siendo felices al mismo tiempo.

A mi tía Lida, quien me ha visto crecer durante mi etapa universitaria.

A mis pequeños ángeles de cuatro patas, colas peludas y narices húmedas por liberarme de toda la angustia, recargándome de paz y tranquilidad, además de acompañarme siempre en mis noches de estudio.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mi padre José, por ser el mejor ejemplo de dedicación, esfuerzo y responsabilidad para salir adelante. A mi madre Ana, quien me motivó, aconsejó, cuidó y abrazó en todo momento, y aún más cuando sentía que no podía más.

A mi hermano José Aníbal, por alentarme y estar a mi lado en todo momento.

A mi enamorado Joel, con quien compartí salón de clases, risas y alegrías que hacían de mis días universitarios, inolvidables, además de brindarme su ayuda y apoyo cada día.

El presente trabajo no habría sido posible sin el gran apoyo de la Ingeniería Catherine Donoso, debido a las circunstancias y lejanías. Gracias por su amabilidad, amistad, apoyo y conocimiento brindado durante todo este tiempo como docente, tutora y amiga.

Por último, estoy muy agradecida con mis profesores Dr. Roman Rodríguez, Dr. Pablo Tuza e Ing. Isabel Pazmiño, quienes me han brindado su sabiduría en distintas áreas a lo largo de mi carrera universitaria, sé que lo aprendido gracias a ustedes perdurará siempre.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA.....	1
CERTIFICACIÓN .....	2
REPORTE DE VERIFICACIÓN.....	3
RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA .....	4
AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN.....	5
DEDICATORIA .....	6
AGRADECIMIENTOS.....	7
RESUMEN .....	15
ABSTRACT .....	16

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes .....	17
1.2. Planteamiento del problema .....	25
1.3. Justificación e importancia.....	26
1.4. Objetivos .....	28
1.4.1. Objetivo general.....	28
1.4.2. Objetivos específicos .....	28
1.5. Hipótesis .....	29
1.6. Variables independientes .....	29
1.7. Variable dependiente.....	29



## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. Plásticos.....	30
2.1.1. Clasificación de los plásticos .....	31
2.1.2. Propiedades de los plásticos .....	32
2.1.3. Tipos de reciclaje de residuos plásticos .....	32
2.2. Polipropileno .....	33
2.3. Pirólisis de plásticos y caucho.....	35
2.4. Factores que influyen en la distribución de productos de la pirólisis de plásticos	36
2.4.1. Condiciones de operación.....	36
2.4.2. Aspecto de la mecánica de fluidos.....	37
2.4.3. Balances de energía .....	38
2.5. Mecanismo de reacción.....	40
2.5.1. Iniciación.....	41
2.5.2. Formación de radicales secundarios .....	43
2.5.3. Terminación por desproporción o recombinación de radicales.....	43
2.6. Mecanismos de obtención de compuestos aromáticos .....	44
2.6.1. Hidrocraqueo.....	45
2.6.2. Oligomerización .....	46
2.6.3. Ciclización - aromatización.....	48
2.7. Catálisis.....	48

	10
2.7.1. Catálisis heterogénea .....	49
2.7.2. Catálisis monofuncional.....	50
2.7.3. Catálisis bifuncional.....	50
2.7.4. Soporte de alúmina .....	52
2.7.5. Nitrato de níquel como fase activa.....	53
2.7.6. Nitrato de potasio como promotor .....	54
2.7.7. Álcalis sólidos.....	55
2.8. Columna de Craqueo Controlada desde Computador (PC) con Scada y Control PID, QCCC.....	57
2.9. Rendimiento de Productos y subproductos .....	59
2.10. Caracterización de productos.....	62
2.10.1. Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas .....	62

### **CAPÍTULO III**

#### **METODOLOGÍA**

3.1. Introducción.....	63
3.2. Sintetización del catalizador Ni-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
3.3. Diseño experimental .....	66
3.3.1. Proceso de hidro craqueo empleando agua mediante el equipo QCCC .....	67
3.3.2. Proceso de hidro craqueo empleando gas de hidrógeno mediante el equipo QCCC.....	71
3.4. Caracterización de productos.....	74

## **CAPÍTULO IV**

### **ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

4.1. Distribución de productos .....	76
4.2. Efectos del agua y gas de hidrógeno .....	84
4.3. Efecto del tiempo de reacción .....	92
4.4. Efecto de la temperatura de reacción .....	95
4.5. Efecto de la presión de vacío .....	100
4.6. Efecto del catalizador Ni-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	101
4.7. Efecto de la relación catalizador/polipropileno.....	107
4.8. Efecto del metal níquel .....	109
4.9. Efecto del potasio .....	112

## **CAPÍTULO V**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

5.1. Conclusiones.....	115
5.2. Recomendaciones .....	117
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
ANEXOS .....	127

**ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 1.</b> Factores que afectan a la distribución de producto.....	36
<b>Tabla 2.</b> Reacciones secundarias de olefinas .....	60
<b>Tabla 3.</b> Reactivos empleados.....	65
<b>Tabla 4.</b> Condiciones de operación de GC-MS .....	75
<b>Tabla 5.</b> Composición de fracción de hidrocarburos con P.E. menor a 180°C.....	77
<b>Tabla 6.</b> Composición de hidrocarburos ligeros (<180 °C) .....	78
<b>Tabla 7.</b> Compuestos resultantes del hidrocraqueo con flujo de gas de hidrógeno.....	79
<b>Tabla 8.</b> Compuestos resultantes del hidrocraqueo con agua .....	81
<b>Tabla 9.</b> Condiciones del gas hidrógeno.....	91
<b>Tabla 10.</b> Efectos de ensayos con hidrógeno y agua en pirólisis catalítica de PP.....	91
<b>Tabla 11.</b> Composición de fracción de hidrocarburos con P.E. 180-350 °C.....	104
<b>Tabla 12.</b> Composición de fracciones con mayor punto de ebullición (>180 °C) .....	105

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Monómero de propileno.....	33
<b>Figura 2.</b> Moléculas de polipropileno.....	34
<b>Figura 3.</b> Etapa de iniciación del craqueo termocatalítico .....	42
<b>Figura 4.</b> Mecanismo de obtención de compuestos aromáticos.....	45
<b>Figura 5.</b> Esquema de las etapas en la oligomerización de alquenos .....	47
<b>Figura 6.</b> Estructura del óxido de aluminio .....	53
<b>Figura 7.</b> Pasos de la etapa de impregnación húmeda .....	56
<b>Figura 8.</b> Diagrama del proceso y disposición de los elementos.....	58
<b>Figura 9.</b> Mecanismo de craqueo de poliolefinas sobre catalizadores sólidos ácidos...	59
<b>Figura 10.</b> Esquema del proceso para obtención de precursores aromáticos .....	63
<b>Figura 11.</b> Diagrama de sintetización de catalizador .....	64
<b>Figura 12.</b> Catalizador co-impregnado y secado .....	65
<b>Figura 13.</b> Catalizador calcinado .....	66
<b>Figura 14.</b> Equipo QCCC armado.....	68
<b>Figura 15.</b> Lecho empacado .....	69
<b>Figura 16.</b> Tubo de combustión con catalizador a recuperar.....	70
<b>Figura 17.</b> Equipo para el proceso Haber Bosch .....	70
<b>Figura 18.</b> Implementación de flujo de gas de hidrógeno y nitrógeno .....	72
<b>Figura 19.</b> Sistema para obtención de hidrógeno por electrólisis de agua.....	73
<b>Figura 20.</b> Temperatura tomada en el lecho .....	74
<b>Figura 21.</b> Reacción de obtención de ciclohexano .....	83
<b>Figura 22.</b> Distribución micro de productos líquidos .....	86
<b>Figura 23.</b> Distribución global de productos de la degradación de PP.....	87
<b>Figura 24.</b> Reacción de reducción de ésteres a alcoholes .....	88

<b>Figura 25.</b> Tasa de calentamiento en fases de pirólisis .....	96
<b>Figura 26.</b> Secuencia de reacciones en cadena de radicales .....	99
<b>Figura 27.</b> Fracciones del producto líquido del proceso de hidrocrqueo.....	103

## RESUMEN

El hidrocraqueo catalítico de polipropileno se desarrolló en un reactor batch en una atmósfera de hidrógeno en presencia del catalizador Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a temperaturas de hasta 310 °C y presiones de vacío en el rango de 0,02 a -0,6 bar. Los gases obtenidos a partir de la pirólisis de polipropileno pasaron a través de un lecho empacado con una relación másica catalizador/polipropileno de 1/150. La fracción líquida condensada del ensayo con flujo de gas de hidrógeno consistió principalmente en compuestos alicíclicos con un porcentaje de área de 46,58%, representados por cicloalcanos y cicloalquenos, este último fue producto de la hidrogenación de compuestos aromáticos como benceno y tolueno por efecto del níquel disperso sobre la alúmina; mientras que la fracción líquida del ensayo con inyección de agua presentó un mayor aporte de alcoholes del 48,66% en área, generados por la hidrogenación de posibles ésteres; además, de un porcentaje de área de olefinas del 15,03%, menor que el ensayo con adición de flujo de gas hidrógeno (20,40%), lo cual demostró la capacidad de hidrocraqueo del agua. Sin embargo, los resultados de rendimientos de producto líquido muestran una mayor eficiencia en el ensayo con flujo de gas de hidrógeno por alcanzar el 36,21% en un tiempo de reacción de 75 minutos a diferencia del ensayo con adición de agua y un tiempo de reacción de 72 minutos el cual logró el 15,03%.

Palabras clave:

- **POLIPROPILENO**
- **HIDROCRAQUEO**
- **NÍQUEL**
- **CATALIZADOR**
- **PRECURSORES AROMÁTICOS**

## ABSTRACT

Polypropylene catalytic hydrocracking was developed in a batch reactor in a hydrogen atmosphere from in the presence of the Ni-K /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at temperatures up to 310 ° C and pressures of vacuum in the range of 0.02 to -0.6 bar. The gases obtained from the polypropylene pyrolysis passed through a fixed bed with a catalyst/polypropylene mass ratio of 1/150. The condensed liquid fraction of the hydrogen gas flow test consisted mainly of alicyclic compounds with an area percentage of 46.58%, represented by cycloalkanes and cycloalkenes, these latter, was the product of the hydrogenation of aromatic compounds such as benzene and toluene by effect nickel dispersed on the alumina; while the liquid fraction of the test with water injection presented a higher contribution of alcohols of 48.66% in area, generated by the hydrogenation of possible esters; in addition, with an olefin area percentage of 15.03% lower than the test with the addition of hydrogen gas flow (20.40%), which demonstrated the hydrocracking capacity of the water. However, the results of liquid fraction yields show greater efficiency in the test with hydrogen gas flow, reaching 36.21% in a reaction time of 75 minutes, unlike the test with the addition of water and a time of 72 minutes reaction which achieved 15.03%.

Keywords:

- **POLYPROPYLENE**
- **HYDROCRACKING**
- **NICKEL**
- **CATALYST**
- **AROMATIC PRECURSORS**



## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

#### 1.1. Antecedentes

La pirólisis de polipropileno (PP), genera productos líquidos y gaseoso, en su mayoría. Los productos líquidos contienen principalmente olefinas que se asemejan al esqueleto molecular de PP es decir, hidrocarburos ramificados. Una de las olefinas predominantes es la C<sub>9</sub>, sin embargo, también están presentes olefinas C<sub>5</sub>, olefinas C<sub>6</sub>, varias olefinas C<sub>15</sub> y algunas olefinas C<sub>21</sub>. El gas no condensable de la pirólisis de PP contiene niveles elevados de propileno, isobutileno y n-pentano. En comparación con el PE, el PP produce menos residuos de coque y más productos líquidos, pero con un mayor contenido de compuestos ligeros. (Wiley y Sons Ltd, 2006)

En el estudio “Catalytic hydrocracking reactions of nascent coal volatiles in a two-stage reactor”; Xu et al. (1990) investigaron los efectos de la temperatura de hidrocrqueo, la relación de catalizador a volátiles de carbón y el tipo de catalizador en los resultados de la pirólisis. En donde se obtuvo un rendimiento máximo de BTX de 2,6% en peso a 500°C con un catalizador Ni/W en una proporción de 20, a diferencia de los catalizadores Co/Mo y Ni/Mo. A presión atmosférica se utilizó hidrógeno como gas reactivo. Una particularidad es que el proceso se puede considerar como un sistema de reacción de pulso, a diferencia de un sistema de flujo, donde los reactivos pasan continuamente sobre el catalizador, y los volátiles se suministran en pulsos. Las muestras de carbón se pirolizaron a 600°C en la primera zona para producir materia volátil. Los tamaños de muestra de carbón fueron de 10 mg. Los volátiles evolucionados se introdujeron en una segunda zona de catalizador donde la temperatura se controló entre 300 – 700°C. La longitud y el diámetro interno de la zona del catalizador fueron 10

y 2 mm, respectivamente, y se usaron 25 mg de catalizador. Los productos finales se recolectaron en una trampa fría, los gases inorgánicos ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ), así como los gases orgánicos ( $\text{C}_1 - \text{C}_3$ ) quedaron atrapados a  $-196^\circ\text{C}$ , y los productos recolectados luego se desorbieron calentando la trampa a  $150^\circ\text{C}$ . Se recogieron hidrocarburos alifáticos más grandes ( $\text{C}_4 - \text{C}_7$ ) y compuestos aromáticos como BTX y PCX (fenol, cresoles y xilenoles).

Marcilla et al. (2002) describen a la pirólisis como una alternativa interesante para el reciclaje o eliminación de residuos plásticos, para producir una mezcla de hidrocarburos mediante calentamiento en una atmósfera inerte en un rango de temperatura de  $500-850^\circ\text{C}$ . Sin embargo, el uso de catalizadores, permite alcanzar una mayor selectividad en ciertos productos, reduciendo significativamente la temperatura de proceso, como por ejemplo  $350 - 550^\circ\text{C}$ . Entre los catalizadores comúnmente utilizados en la pirólisis de materiales plásticos están los sólidos ácidos como zeolitas, sílice-alúmina, entre otros. Los investigadores desarrollaron un modelo cinético para la descomposición térmica y catalítica de polipropileno usando diferentes contenidos de un catalizador ácido, usando termogravimetría dinámica a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ K/min}$ , bajo presión atmosférica y atmósfera inerte. Los resultados obtenidos mostraron un efecto notable del catalizador en la aceleración de los procesos de degradación, especialmente a bajas concentraciones, y las cargas de catalizador superiores al 16% en peso no muestran ningún efecto adicional. Mientras que los parámetros cinéticos obtenidos revelaron una reducción de energía de activación de la descomposición catalítica en comparación con el proceso térmico.

La utilización de reactores de lecho fijo se puede observar en el trabajo de Bagri y Williams (2001). El polietileno fue pirolizado en un reactor de lecho fijo, mientras que los gases de pirólisis fueron pasados a un reactor secundario que contiene catalizador

de zeolita, zeolita-Y o zeolita ZSM-5. En presencia tanto de la zeolita-Y como del catalizador ZSM-5, el rendimiento del aceite disminuyó con el consiguiente aumento del rendimiento del gas y la formación de carbono en el catalizador. A medida que la temperatura del catalizador aumentó de 400 a 600 °C, hubo una disminución adicional en el rendimiento de aceite y un aumento en el rendimiento de gas. La influencia de ambos catalizadores fue aumentar notablemente el rendimiento de compuestos aromáticos en el aceite de pirólisis derivado con un incremento adicional en el contenido aromático al aumentar la temperatura del catalizador. Los principales hidrocarburos aromáticos en los aceites fueron tolueno, etilbenceno y xilenos, y los hidrocarburos aromáticos de mayor peso molecular fueron principalmente naftaleno y fenantreno y sus derivados de metilo. Los principales gases formados fueron en gran medida los alcanos, metano, etano, propano y los alquenos, eteno, propeno y buteno. La comparación de los dos catalizadores mostró que el catalizador ZSM-5 dio mayores concentraciones de gases que el catalizador de zeolita-Y, pero la zeolita-Y produjo concentraciones mucho más altas de compuestos aromáticos, particularmente tolueno y etilbenceno, en los aceites derivados. El alto rendimiento de los compuestos aromáticos con la zeolita-Y en comparación con el catalizador ZSM-5 se atribuyó a la diferencia en el tamaño de poro, la acidez superficial y el área superficial de los dos catalizadores. El reactor estaba compuesto por dos partes, un reactor de pirólisis y un reactor de catalizador. El reactor se purgó continuamente con gas portador de nitrógeno a 200 ml/min que dio un tiempo de residencia máximo de 30s en el reactor de pirólisis y 10s en el reactor de catalizador. La pirólisis se realizó en lotes y se usó una velocidad de calentamiento lenta de 10°C min<sup>-1</sup> a una temperatura final de 500 °C y se mantuvo a esa temperatura por 20 minutos para garantizar una pirólisis completa. El reactor de catalizador se unió directamente al reactor de pirólisis de modo que los gases de pirólisis generados se pasaron directamente sobre el lecho de catalizador fijo. Los tiempos de residencia relativamente

largos de los gases en cada reactor y los regímenes de calentamiento separados aseguraron que se mantuvieran temperaturas claramente separadas en cada reactor. Se colocaron exactamente 10 g de catalizador en el reactor de catalizador y el catalizador se mantuvo a las temperaturas de lecho fijo de 400, 450, 500, 550 o 600°C. Después de cada experimento, se eliminó el catalizador y se determinó la formación de coque por la diferencia de masa antes y después de la regeneración catalítica.

Lin y Yen (2005), realizaron una pirólisis de PP sobre diversos catalizadores usando un reactor de lecho fluidizado que opera de manera isotérmica a presión atmosférica, mencionando un rango de temperatura de trabajo de 290-430°C. El rendimiento de hidrocarburos volátiles para los catalizadores de zeolita (HZSM-5, HUSY Y HMORA) fue mayor que el de los catalizadores sin zeolita (SAHA Y MCM-41). Estos últimos catalizadores mostraron una conversión más baja y generaron un producto rico en olefinas con un aumento al rango de carbono de C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>. Los experimentos realizados con diversos catalizadores dieron buenos rendimientos de hidrocarburos volátiles con diferente selectividad en los productos finales dependiendo de las condiciones de reacción. Sin embargo, la selectividad pudo verse afectada por los cambios en las condiciones del reactor produciendo olefinas e iso-olefinas a bajas temperaturas y en tiempos de residencia cortos.

Wu y Williams (2009). Investigaron catalizadores coprecipitados a base de níquel con diferentes relaciones molares metálicas y temperatura de calcinación para la producción de hidrógeno a partir de la pirólisis-gasificación de polipropileno. Los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura de pirólisis de 500°C y una temperatura de gasificación de 800 °C en presencia de vapor usando un sistema de reacción de dos etapas. Los resultados sugirieron que al aumentar el contenido de níquel en el catalizador de Ni-Al o Ni-Mg-Al, la actividad catalítica del catalizador

aumentó, en relación con la producción de hidrógeno. Para el sistema experimental, se usó 1g de polipropileno y 0,5g de catalizador. La temperatura de pirólisis en el primer reactor, fue de 500°C, mientras que la temperatura de gasificación en el segundo reactor, fue de 800°C. Nitrógeno fue usado para llevar el gas y agua fue inyectado con un flujo de 4,74 g/h en el segundo reactor, a continuación, el vapor pasó por el lecho empacado junto con los gases pirolizados derivados de la degradación térmica del polipropileno. Cabe mencionar que, el aumento de la relación molar del catalizador de Ni-Al de 1:4 a 1:1 dio como resultado un aumento en el rendimiento de gas relacionado con la masa de polipropileno, de 194,7 a 219,2% en peso, y la concentración de hidrógeno en los gases producidos aumentó de 62,7 a 66,6% vol.

El uso de catalizadores modificados con níquel, específicamente, para producción de compuestos aromáticos por pirólisis, han mostrado varias ventajas frente a un catalizador sin la adición de metales, como lo es en el estudio de los autores Valle et al. (2010), quienes en su investigación "*Selective Production of Aromatics by Crude Bio-oil Valorization with a Nickel-Modified HZSM-5 Zeolite Catalyst*", analizaron dos etapas en su proceso catalítico térmico: el reactor de tratamiento térmico y el reactor catalítico. El bio-crudo obtenido a partir del aserrín de pino, fue la materia prima para la alimentación en el reactor, en donde, el bio-crudo se enfría con agua en la entrada y se produce la pirólisis de lignina, a continuación, en la segunda etapa, los volátiles se procesan en un reactor de lecho fluidizado con un catalizador de zeolita modificada por la incorporación de 1% en peso de níquel, cabe mencionar que en el presente estudio se agregó adicionalmente, metanol en la alimentación para favorecer la transformación catalítica y reducir la deposición de coque en el catalizador. Los productos obtenidos fueron: metano, mezcla de dióxido de carbono y monóxido de carbono, compuestos aromáticos, olefinas ligeras, parafinas y componentes no aromáticos C<sub>5+</sub>. Como

resultado se consiguió una conversión mayor al 90% en peso del bio-crudo usando dicho catalizador, a una temperatura de 450°C con un tiempo de retención de 0,371 (g de catalizador) h (g de compuestos oxigenados)<sup>-1</sup>, además de una selectividad de 0,4 de compuestos aromáticos con una selectividad BTX de 0,25 en la primera hora de reacción. Finalmente, los rendimientos de CO y CO<sub>2</sub> fueron bajos gracias a la alimentación conjunta de metanol.

Los combustibles derivados de desechos de Malasia (RDF), los cuales consisten en 59,8% plástico (64,6% PE, 17,5%PP, 10,1% PS y 7,8% otros plásticos), 33,7% papel y otros desechos (arroz, tallos, madera, papel de aluminio, entre otros), fueron estudiados por Miskolczi et al. (2011) mediante pirólisis en un reactor discontinuo agitado a 450°C en presencia y ausencia de un catalizador durante 45 minutos. Sin embargo, en presencia de catalizadores, obtuvieron los mayores rendimientos de gas y aceite, usando catalizadores ZSM-5 (27,8%) y zeolita-Y (1,8%), respectivamente. El catalizador de Ni-Mo y el catalizador de Co-Mo habían aumentado los rendimientos de CO y CO<sub>2</sub> y promovieron las reacciones de isomerización. Las concentraciones de compuestos aromáticos, ramificados y no ramificados, se vieron afectados por la presencia de catalizadores en el aceite obtenido. Las concentraciones de contaminantes se redujeron al utilizar catalizadores Ni-Mo y Co-Mo, además de demostrar que dichos catalizadores son capaces de cambiar los hidrocarburos que contienen oxígeno a hidrocarburos libres de oxígeno.

Sirous et al. (2014), realizaron una revisión bibliográfica acerca de la producción de aromáticos verdes y olefinas por craqueo catalítico de compuestos oxigenados derivados de la pirólisis de biomasa. Poniendo énfasis en la dependencia de formación de coque en las condiciones de reacción, en donde, se afirma que, el rendimiento del coque puede reducirse al optimizar parámetros como el tiempo de residencia,

temperatura de reacción, velocidad de calentamiento y la relación alimentación/catalizador. Por ejemplo, en la mejora catalítica de los aceites de pirólisis de madera utilizando zeolitas, se infirió que se forma menos coque en tiempos de residencia más bajos. Cabe mencionar que el grado de desoxigenación también disminuye por la reducción del tiempo de residencia que conduce al aceite con alto contenido de oxígeno. Los investigadores, encontraron referencias acerca de la mejora catalítica del bio-aceite sobre HZSM-5 modificado con níquel, en donde, se demostró que la temperatura y el tiempo espacial son influyentes en la formación de coque. Una solución para la reducción de la formación de coque en el craqueo catalítico de los vapores/bio-aceites de pirólisis de biomasa es la alimentación conjunta de compuestos que contienen hidrógeno o hidrógeno para aumentar la proporción H/C de la alimentación. En la mejora catalítica del bio-aceite sobre HZSM-5 modificado con níquel, se demostró que el aumento del contenido de metanol en el alimento redujo los contenidos de coque tanto térmico como catalítico de Ni/HZSM-5, y no se formó coque térmico en el caso de alimentar metanol puro. Como recomendación, dichos autores manifiestan: aumentar el contenido de hidrógeno en la piscina de hidrocarburos dentro del catalizador mediante: hidrógeno suministrado a través de la alimentación conjunta de donantes de hidrógeno con biomasa/bio-aceite, e incrementando la selectividad hacia la hidrogenación a través de la incorporación de metales con alto efecto de hidrogenación en el catalizador.

Lee et al. (2015) estudiaron el Hidrocraqueo (HYC) de la tetralina (hidrocarburo derivado parcialmente hidrogenado de naftaleno), en un reactor de flujo descendente de lecho fijo bajo una presión de 4MPa, para la conversión de hidrocarburos poliaromáticos (HAP) a hidrocarburos aromáticos BTX y C<sub>9</sub>. Mediante el uso de catalizadores con metales: Ni, Ni-Sn y CoMo-S, sobre zeolitas H-Beta, poseen diferentes actividades de

hidrogenación (HYD). Mostrando mayor interés sobre los catalizadores con Ni, el HYC de la tetralina sobre los catalizadores de níquel con diversos contenidos de este metal (1, 2, 5 y 10% en peso) dio como resultado una conversión no selectiva a BTX, mientras que, los catalizadores Ni-Sn mostraron rendimientos BTX más C<sub>9</sub> y BTX tan altos como 53,1% y 48,1% en peso, respectivamente, en la conversión de tetralina por encima del 99% a temperaturas entre 425 y 450°C. Cabe mencionar que se mantuvo una relación molar de H<sub>2</sub>/tetralina de 4 en la alimentación al reactor.

Ghorbannezhad et al. (2018) desarrollaron una pirólisis catalítica ex situ del bagazo de caña de azúcar con diversos catalizadores HZSM-5 (23, 50 y 80), usando un primer reactor en donde se produce la pirólisis a temperaturas entre 450 – 600°C. Los pirolizados de fase gaseosa fluyen directamente a través de un lecho fijo de catalizador, ubicado en el segundo reactor y se ajusta a una temperatura fija de 450°C. La relación catalizador-biomasa (C/B) osciló entre 2 y 23. Los rendimientos de benceno, tolueno y xilenos (BTX) se vieron significativamente afectados por la temperatura de pirólisis y la relación C/B. Se obtuvo el mayor rendimiento de BTX del 22% para el catalizador HZSM-5 (23) a una relación C/B de 12,5 y una temperatura de 475°C. Se usó helio como gas portador con un caudal constante de 1 ml/min y una relación de división 1:50.

Finalmente, un estudio realizado por Yacchirema (2019), en donde, sintetiza catalizadores bimetálicos de Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por los métodos de coimpregnación e impregnación sucesiva, obtiene un catalizador con contenido de Ni de 2% (p/p) y 2% (p/p) de K. A partir de la técnica de oxidación a temperatura programada se detectó la presencia de NiO en el catalizador, además de especies de NiO que interactúan con el soporte de alúmina a altas temperaturas y especies de NiO en estado libre ubicadas a baja temperatura. Cabe mencionar que la presencia de potasio demostró un menor consumo total de oxígeno debido a que posiblemente, el K<sub>2</sub>O cubra parcialmente la



partícula de níquel. Una gran ventaja encontrada fue que, gracias a los datos obtenidos por quimisorción de hidrógeno por pulsos, se demostró que la incorporación de potasio al catalizador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> condujo a la reducción de su superficie metálica y al incremento del tamaño de partícula. Debido a ello, el presente proyecto, busca realizar hidrocraqueo usando dicho catalizador, con el objetivo de obtener precursores aromáticos para la industria petroquímica.

## **1.2. Planteamiento del problema**

El polipropileno, es un polímero usado ampliamente en todo el mundo, en varias formas y tamaños, se lo usa en vasos plásticos, materiales para la construcción, recipientes, juguetes y muchos más productos de uso cotidiano, así también como en las industrias de alta tecnología y desarrollo. Debido a la alta demanda, la cantidad de residuos plásticos crece drásticamente; y los rellenos sanitarios, junto a la incineración se convierten en los métodos inmediatos para su procesamiento y eliminación parcial. Pero las normativas ambientales, ya sea por eliminación de plásticos en vertederos o incineración la cual produce gases nocivos como gases ácidos y metales pesados, los hace imposible de eliminarlos mediante dichos procesos. (Cho et al., 2009). Es por ello, que surge la necesidad de reciclar todo residuo plástico, mediante nuevas tecnologías y metodologías capaces de recuperar energía y utilizarla como combustible o precursor de productos químicos.

La pirólisis, es uno de ellos, ya que puede proporcionar productos líquidos y gaseosos con altas capacidades caloríficas los cuales, consiguen suplantar los combustibles convencionales, y además obtener productos petroquímicos a un menor costo en cuanto a materia prima, destacando que dichos residuos plásticos fueron originados por derivados del petróleo. El proceso de degradación de plásticos ha sido estudiado profundamente en cuanto a las variantes del proceso, como: el craqueo de

plásticos a bajas temperaturas para producir aceites y ceras para la industria petrolera, pirólisis en una corriente de gas inerte con temperaturas de operación entre 650 – 800°C, con el fin de obtener olefinas ligeras, y la pirólisis a 600 – 800°C utilizando gases para la fluidización para obtener aceites ricos en compuestos aromáticos BTX., y por último, la recuperación de plásticos puro por calentamiento a 450-550°C (Cho et al.,2009).

La pirólisis catalítica es una técnica ampliamente estudiada, que busca ser una tecnología de reciclaje prometedora, debido a la selectividad y rendimiento de los productos deseados. El presente proyecto pretende, obtener precursores petroquímicos aromáticos mediante la pirólisis catalítica del polipropileno a través del hidrocraqueo, utilizando un catalizador de Ni-K, soportado en alúmina. De este modo se desea aprovechar las propiedades del PP mediante tecnologías convencionales comúnmente usadas en derivados fósiles y a su vez solventar el problema ambiental de la disposición adecuada de residuos plásticos, empleando un nuevo catalizador, el cual, hasta el momento, no ha sido estudiado.

### **1.3. Justificación e importancia**

Un estudio realizado por la Cámara de Industrias de Guayaquil, manifiesta que, en Ecuador, en el año 2016, el 26,5% del total de la oferta de productos plásticos fueron importadas y el 73,5% representa a productos de fabricación local, en donde, el 67% de la producción total fue dirigido al consumo intermedio, el 28% al consumo final de hogares, mientras que el 5% restante, destinado a exportaciones. (Cámara de Industrias de Guayaquil, 2018)

En cuanto al consumo intermedio, está estructurado de manera que el 21% corresponde al sector de construcción, en el cual se encuentran productos como

ventanas, marcos, puertas, tubos, cañerías, duchas; el sector de servicios representa el 15% el cual demanda entre sus productos materiales de oficina y escolares, señalética; el sector petrolero y minero con el 1% del total. El 27% de los productos de consumo intermedio representa la agricultura, silvicultura, ganadería y pesca, y floricultura. Estas actividades requieren plásticos para envasar y embalar sus productos. El 36% capta a la industria manufacturera, en donde el sector de bebidas no alcohólicas representa el 12%, la fabricación de muebles el 7%, la elaboración de productos plásticos el 4%, mientras que 48% corresponde al sector de elaboración de alimentos del total de la industria manufacturera. (Cámara de Industrias de Guayaquil, 2018)

En cuanto a desechos sólidos, mensualmente, en Ecuador, se generan 375 000 toneladas de Residuos Sólidos Urbanos (RSU), de las cuales, el 57% es orgánico y el porcentaje restante inorgánico. De la fracción inorgánica, el 25% corresponde a residuos plásticos. Del total de los residuos generados se entierran el 92% y únicamente se recupera entre un 6 y 8%. (Solíz, 2019)

El PP en el Ecuador, es especialmente utilizado en las industrias que fabrican productos como alimentos procesados, fármacos e higiene personal, como materia prima, para la elaboración de empaques y envolturas. (Superintendencia de Control de Poder de Mercado, 2016)

El por qué se utilizará polipropileno en la investigación, radica en la amplia gama de productos obtenidos a partir del polímero, presentes en la vida cotidiana. Lo que representa un porcentaje significativo de residuo provocado al terminar su vida útil.

Cabe mencionar la preocupación generada por parte del Ministerio de Ambiente Ecuatoriano (MAE), de ayudar a la eliminación y reciclaje de desechos sólidos como lo es el plástico. Es por ello que, en el 2010, se crea el Programa Nacional para la Gestión

Integral de Desechos Sólidos (MAE-PNGIDS), con la finalidad de impulsar la gestión de los residuos sólidos en los municipios del Ecuador, con un enfoque integral y sostenible, con el objetivo de disminuir la contaminación ambiental y mejorar la calidad de vida de los ciudadanos, a través de estrategias, planes y actividades de capacitación, sensibilización y estímulo a los diferentes actores relacionados. (Ministerio Del Ambiente y Agua, 2015)

Debido a ello, la MAE-PNGIDS, podrá contemplar la posibilidad de someter los residuos sólidos, específicamente plásticos PP, a un hidro craqueo catalítico con el polímero pirolizado con el propósito de disminuir la contaminación y a la vez, generar compuestos petroquímicos primarios que actualmente son importados para diferentes áreas del sector industrial, al no disponer de una planta petroquímica que pueda solventar dicho problema ambiental. Por lo cual, a través de esta investigación se busca, además, brindar una oportunidad a la industria petroquímica en el Ecuador, para explorar fuentes alternativas a los combustibles fósiles, como lo es el residuo plástico, orientándose a la producción de precursores petroquímicos aromáticos.

#### **1.4. Objetivos**

##### **1.4.1. Objetivo general**

Obtener precursores aromáticos para la industria petroquímica por hidro craqueo de polipropileno reciclado empleando un catalizador  $Ni - K/\gamma - Al_2O_3$  en un reactor batch.

##### **1.4.2. Objetivos específicos**

Sintetizar el catalizador  $Ni - K/\gamma - Al_2O_3$  por el método de coimpregnación húmeda 2% (p/p) Ni y 2% (p/p) K.

Determinar las mejores condiciones de operación para la obtención de compuestos petroquímicos aromáticos por hidro craqueo en un reactor batch de la QCCC.

Implementar el proceso de Hidro craqueo en un reactor Batch a escala de laboratorio.

Caracterizar productos del Hidro craqueo del PP, mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

### **1.5. Hipótesis**

¿Es posible obtener precursores aromáticos para la industria petroquímica por hidro craqueo de polipropileno reciclado empleando un catalizador  $Ni - K/Al_2O_3$  en un reactor batch?

### **1.6. Variables independientes**

Relación gas hidrógeno/polipropileno (p/p)

Relación agua/polipropileno (p/p)

### **1.7. Variable dependiente**

Rendimiento de precursores aromáticos.

## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

#### 2.1. Plásticos

Se compone de un grupo de materiales naturales y sintéticos, de alto peso molecular, formados principalmente por carbono. Tomando en cuenta que los polímeros y las resinas presentan ciertas similitudes en cuanto a la ciencia de los plásticos. Un material plástico se define como cualquier grupo de materiales que contienen de forma total o parcial, varias combinaciones de carbono con nitrógeno, hidrógeno, oxígeno, además de componentes orgánicos e inorgánicos, los cuales, a pesar de ser un producto final en estado sólido, en algún momento de su producción estuvieron en fase líquida, con la finalidad de moldearlo a un diseño especificado, mediante la aplicación de presión y de calor. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

Según Wiley & Sons Ltd (2006), los plásticos son producidos a partir de los monómeros, los cuales están formados por unidades moleculares repetitivas. Para la manufactura de los plásticos a partir de los monómeros, se utilizan varios procesos químicos como:

1. Polimerización catalítica o iniciada por peróxido de los monómeros, por ejemplo, etileno, propileno o butadieno + estireno (copolímeros).
2. Policondensación de monómeros diferentes (por ejemplo, ácidos orgánicos bifuncionales y alcoholes o aminas).
3. Poliadicción de moléculas de monómero reactivas.

Principalmente, los plásticos producidos por el primer proceso químico forman una alimentación atractiva para los procesos de pirolisis, tales como el etileno, propileno y el butadieno. Cabe mencionar, que la adición de heteroátomos a los polímeros, genera dificultades adicionales en los procesos de pirolisis y en los métodos de separación de los residuos plásticos. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

### **2.1.1. Clasificación de los plásticos**

Según Wiley & Sons Ltd (2006), los plásticos se clasifican de la siguiente manera:

- **Composición química:** Relacionada con la naturaleza de los monómeros y el método de polimerización. Existe una subclasificación, en la cual se encuentran: las poliolefinas, los polímeros de vinilo, estirénicos, poliamidas, policarbonatos, entre otros.
- **Estructura química:** Clasificados en polímeros lineales, ramificados, reticulados y en red tridimensional.
- **Rigidez:** Clasificados en rígidos, flexibles y elásticos.
- **Tipo de aplicación:** Constituidos por los productos básicos, de objetivo general, plásticos especiales o ingenieriles.
- **Método de procesamiento usado:** moldeo de inyección, extrusión, soplado de película, moldeo por soplado, termoformado, moldeo, calandrado y otras técnicas.

### **2.1.2. Propiedades de los plásticos**

Wiley & Sons Ltd (2006), menciona algunas propiedades características de los plásticos, los cuales se enlistan a continuación:

- Bajas temperaturas de reblandecimiento.
- Comportamiento viscoso-elástico.
- Estructura no cristalina (amorfa), relacionada con el desorden entre las cadenas de los polímeros.
- Baja conductividad térmica.
- Alta resistencia eléctrica.

### **2.1.3. Tipos de reciclaje de residuos plásticos**

Los residuos de plástico son obtenidos en los niveles de producción, conversión y consumo, siendo el último, el más dificultoso a la hora de separar, identificar y reciclar, debido a la amplia distribución geográficamente, la mezcla de plásticos, adición de aditivos y el alto costo al tratar de recolectarlos. A continuación, se describen los tipos de reciclajes existentes (Wiley & Sons Ltd, 2006)

- Reciclaje de materias primas: Transforma los plásticos en monómeros, mezclas de químicos, o en gas de síntesis.
- Reciclaje térmico (combustión): Su función es la de recuperar el calor de combustión.
- Reciclaje mecánico: Es la reutilización de los plásticos en aplicaciones similares, el cual provee el valor más alto a los residuos.



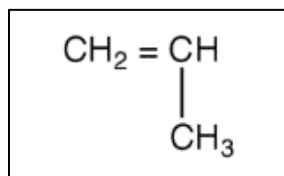
## 2.2. Polipropileno

El polipropileno (PP) es un termoplástico semicristalino obtenido por primera vez en 1954 por G. Natta, a partir de la polimerización del monómero propileno (Figura 1), el cual es un subproducto gaseoso de la refinación del petróleo. Su estructura está constituida por monómeros que van desde 10 000 a 20 000 unidades. (Tripathi, 2002)

La disposición estérica de los grupos metilo al unirse a cada segundo átomo de carbono en la cadena puede variar, es así que, si los grupos de metileno están ubicados de manera alterna en la cadena principal, se conocen como PP sindiotáctico; si están posicionados de manera aleatoria, se denominan atácticos, mientras que, si los grupos metilos se encuentran en el mismo lado de la cadena, el resultado es un polipropileno isotáctico, Figura 2. (Tripathi, 2002)

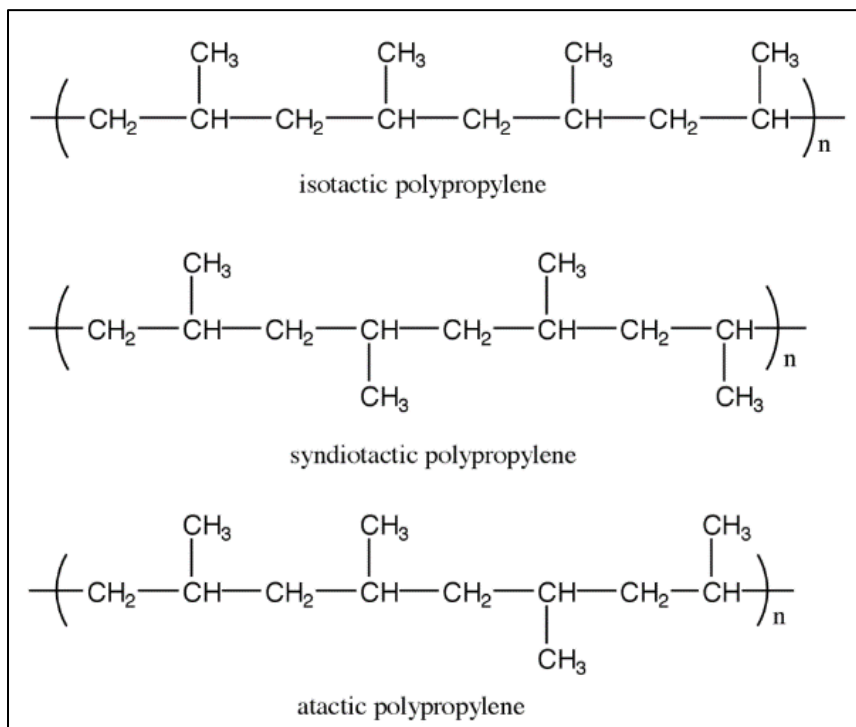
### Figura 1

*Monómero de propileno*



Nota. Recuperado de *Practical guide to polypropylene* (p. 1), por D. Tripathi, 2002, Rapra Technology Limited.

Solo el propileno isotáctico cumple con las propiedades necesarias para usarlo como un material plástico. La polimerización de PP en esta forma es obtenida gracias al empleo de catalizadores estereoespecíficos de Ziegler-Natta. (Tripathi, 2002)

**Figura 2***Moléculas de polipropileno*

Nota. Recuperado de *Practical guide to polypropylene* (p. 1), por D. Tripathi, 2002, Rapra Technology Limited.

El PP se lo conoce como plástico de ingeniería de bajo costo, además de ser conocido como plástico de gran volumen. Dentro de sus características se destaca; resistencia a altas temperaturas cuando no se somete a esfuerzos mecánicos y una mayor rigidez a menor densidad; buena resistencia a la fatiga, al agrietamiento por estrés ambiental, al detergente, y resistencia química; además de poseer una alta dureza y buena procesabilidad por moldeo por inyección y extrusión. (Tripathi, 2002)

Dentro de las aplicaciones del polipropileno, se destacan tres sectores principales: en la industria automotriz como accesorios de depósitos de líquido de frenos, cubiertas del volante, parachoques, cubiertas de parachoques, cajas de

baterías, guardafangos, cajas de herramientas. En artículos para hogar, el polipropileno está presente en recipientes, juguetes, tapas de botellas, botellas, recipientes de licuadoras, y equipajes. Por último, en el sector de fibras, productos como superficies deportivas artificiales, cintas, respaldo de alfombras, lonas y sacos de embalaje, hilos de filamentos y fibras finas, son elaboradas a partir de polipropileno. (Tripathi, 2002)

### **2.3. Pirólisis de plásticos y caucho**

La pirólisis, también conocida como termólisis, es un proceso de descomposición térmica y química, la cual lleva a la formación de moléculas pequeñas. Este proceso trabaja con oxígeno, sin embargo, en la mayoría de los procesos no existe presencia de aire, por motivos de rendimiento, calidad del producto y seguridad. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

Se puede realizar a distintos niveles de temperaturas, presiones, tiempos de reacción y en presencia o ausencia de gases o líquidos reactivos, además de la disposición de catalizadores. La pirólisis de plásticos se puede llevar a cabo a baja (<400°C), media (400-600°C) o altas temperaturas (> 600°C). Se trabaja generalmente a presión atmosférica. Sin embargo, el uso de vacío o diluyentes, puede ser aplicada si los productos deseables son térmicamente inestables. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

La degradación térmica de los polímeros produce gases, destilados y coque, en cantidades relativamente variables. Cabe resaltar, que los productos líquidos y gaseosos están compuestos por mezclas de diferentes compuestos. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

Los procesos de pirólisis generalmente son endotérmicos, por lo tanto, la oxidación parcial es una alternativa para suministrar calor, pero existe la desventaja de productos diluidos con los productos de oxidación. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

## 2.4. Factores que influyen en la distribución de productos de la pirólisis de plásticos

### 2.4.1. Condiciones de operación

En la Tabla 1, se muestra de manera resumida los factores que afectan a la distribución de producto según Wiley & Sons Ltd (2006).

**Tabla 1**

*Factores que afectan a la distribución de producto*

<b>Factor</b>	<b>Efecto</b>
Composición química de los polímeros	Los productos primarios de la pirólisis se relacionan directamente con la estructura del polímero, además, del mecanismo de descomposición (térmico o catalítico).
Temperatura y tasa de calentamiento	Determina la velocidad de descomposición térmica, la estabilidad de la materia prima y los productos de la reacción. En la mayoría de procesos, se trabaja a una temperatura media entre 400 y 500°C, encontrándose los plásticos en estado fundido. Altas temperatura (>600°C) favorecen la producción de moléculas simples de gas, mientras que las bajas temperaturas (<400 °C) conducen a líquidos viscosos, mayor coquificación y productos secundarios indeseables.
Tiempo	Bajos valores favorecen la formación de productos primarios como los monómeros, mientras que altos valores permiten la formación de productos más termodinámicamente estables, con una mayor producción de coque.
Tipo de reactor	Determina principalmente la transferencia de calor, mezcla, el tiempo de residencia de las fases líquidas y gaseosas, y la salida de los productos primarios.

<b>Factor</b>	<b>Efecto</b>
Presión de operación	Las bajas presiones favorecen la producción de productos primarios, incluyendo monómeros y fracciones líquidas, disminuyendo la probabilidad de formación de coque.
Presencia de gases reactivos como aire (oxígeno e hidrógeno)	Genera calor, diluye los productos e influye sobre el equilibrio, la cinética y los mecanismos.
Uso de Catalizadores	Influye directamente en la cinética, los mecanismos y consecuentemente en la distribución de productos.
Adición de Aditivos	Algunos pueden influir en la cinética y el mecanismo, estos aditivos se descomponen o se evaporan.
Fase líquida o gas	Mejoramiento de las interacciones cuando la pirólisis en fase líquida retarda el escape de los productos en desarrollo.

#### **2.4.2. Aspecto de la mecánica de fluidos**

Los plásticos tienen la capacidad de calentarse externa e internamente, además de disipar el calor o la fracción. Cuando la temperatura de pirólisis es alcanzada (alrededor de 450°C), la viscosidad del plástico fundido disminuye rápidamente y las burbujas de vapor de pirólisis aumentan conforme se agita la mezcla.

Según una investigación realizada por Bockhorn y colaboradores, como se citó en Wiley & Sons Ltd (2006) menciona la baja conductividad térmica de los plásticos como un factor importante, siendo un valor de  $0.17 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para el polipropileno, y una viscosidad a 250°C de 2-3 Pa\*s ( $20\text{s}^{-1}$ ).

La transferencia de calor en una pared, por ejemplo, está relacionada con el número de Reynolds, generalmente a 0.7 aproximadamente. Por lo tanto, un factor de gran interés es garantizar una baja viscosidad cuando se suministra calor para efectuar la pirólisis. Un posible procedimiento es el disolver la alimentación en aceite. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

Como se menciona anteriormente, los plásticos presentan baja conductividad térmica, lo que dificulta su eliminación a partir de técnicas de reciclado térmico debido a las necesidades energéticas demasiado altas para efectuar el proceso, es decir, se necesita emplear temperaturas elevadas para que la degradación térmica tenga lugar. Por ello, la mejor alternativa encontrada es utilizar sistemas donde la transferencia de calor entre la fuente calorífica y la materia prima sea lo más efectiva con el fin de reducir esta energía. (Hernández, 2007)

Una posible mejora en la etapa de calentamiento en la pirólisis, es introducir un lecho en el reactor en donde se llevará a cabo el proceso. Así, se aprovechará la energía suministrada al reactor de manera más homogénea y eficaz, gracias a la presencia de este lecho. (Hernández, 2007)

### **2.4.3. Balances de energía**

Wiley & Sons Ltd (2006), menciona los principales términos en el balance de energía de un reactor de pirólisis:

- El suministro de calor de reacción a los plásticos
- Evaporar cualquier humedad contenida
- El suministro de calor sensible y el calor de fusión latente a los plásticos

Si la alimentación se calienta por etapas, los requerimientos de calor del proceso tienden a ser más bajos, por ejemplo, se puede usar el calor de condensación de los vapores del producto para precalentar la alimentación. Pero esto produciría un aumento en el costo de operación. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

Por otro lado, López et al. (2011) propuso un balance de energía considerando los siguientes flujos de energía para una pirólisis a 500 °C con un tiempo de reacción de 30 minutos: la energía de entrada (energía requerida) incluyendo el calor sensible de la muestra desde la temperatura ambiente hasta 500 °C ( $Q_s$ ) y la energía necesaria para romper los enlaces poliméricas ( $Q_b$ ). Como energía de salida, se considera solamente la energía que puede proporcionar la fracción gaseosa, calculada en función de su HHV (Higher Heat Value, definido como la cantidad de calor liberada cuando un aceite es combustionado y los productos han retornado a una temperatura de 25 °C) ( $Q_g$ ). De esta manera, la ecuación del balance general es:

$$Q_s + Q_b = Q_g$$

El calor sensible en el proceso de calentamiento está definido por:

$$Q_s = C_p * \Delta T$$

En donde  $C_p$ , es el calor específico de cada plástico a ser degradado, mientras que la variación de temperatura está determinada de 20 a 500 °C.

Por otro lado, la energía requerida para romper las cadenas de los polímeros es:

$$Q_b = n * M_w * Eb$$

Donde  $M_w$ , es el promedio del peso molecular de la muestra,  $E_b$  la energía de disociación de cadenas C-C y  $n$ , el número de enlaces que deberán ser rotos en el

proceso de pirólisis, obtenidos a partir de la división entre el promedio del peso molecular de la muestra y de los productos líquidos y gaseosos.

López et al., (2011), obtuvieron en su proceso de pirólisis, productos líquidos como compuestos aromáticos, olefinas lineales y ramificadas, además de compuestos que fueron agrupados por número de carbón:  $C_5-C_9$ ,  $C_{10}-C_{13}$  y  $>C_{13}$ . Considerando a los líquidos como combustibles alternativos con alto contenido de HHV o como fuente de productos químicos como el estireno y tolueno.

## **2.5. Mecanismo de reacción**

Las reacciones tanto térmicas como catalíticas, no se separan unas de las otras, por lo tanto, se debe tomar en cuenta la reacción de degradación catalítica como la térmica. Como se conoce, el craqueo térmico de los plásticos se produce mediante un mecanismo radical, en el que los radicales iniciadores se forman por el efecto del calor. Mientras el craqueo catalítico a su vez, se produce a través de iones carbenio, que se considera que se producen por la extracción de ion hidruro (ácido de Lewis) del polímero o la adición de protón (ácido de Brønsted) a la macromolécula de polímero en el paso de reacción inicial. Los fragmentos formados en las primeras reacciones de craqueo se rompieron aún más en hidrocarburos de menor peso molecular en los sitios activos del catalizador. Los fragmentos primarios inestables se rompen en otras reacciones de descomposición. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

Las siguientes reacciones elementales mencionadas por Wiley & Sons Ltd (2006), tienen lugar tanto en casos térmicos como termocatalíticos:

1. iniciación
2. formación de radicales secundarios
  - a. Despolimerización, formación de monómeros;



- b. reacciones de transferencia de hidrógeno favorables y desfavorables;
  - c. transferencia de hidrógeno intermolecular (formación de parafinas y dienos);
  - d. isomerización a través de grupos vinilo;
3. terminación por desproporción o recombinación de radicales.

En un craqueo catalítico heterogéneo, el mecanismo de reacción se produce en la interfaz de la superficie del polímero fundido y el catalizador sólido. Wiley & Sons Ltd (2006), describe al mecanismo de la siguiente forma:

1. Difusión en la superficie del catalizador,
2. Adsorción en el catalizador,
3. Reacción química,
4. Desorción del catalizador,
5. Difusión a la fase líquida.

Cabe mencionar que la velocidad de reacción de las reacciones catalíticas siempre está controlada por la reacción elemental más lenta. Las reacciones elementales controladoras de velocidad dominantes son la unión del polímero al sitio activo del catalizador.

Por último, es importante señalar que la selectividad al ser un factor importante en la obtención del producto, se ve afectada por el tamaño molecular y la forma de las materias primas, productos intermedios y productos. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

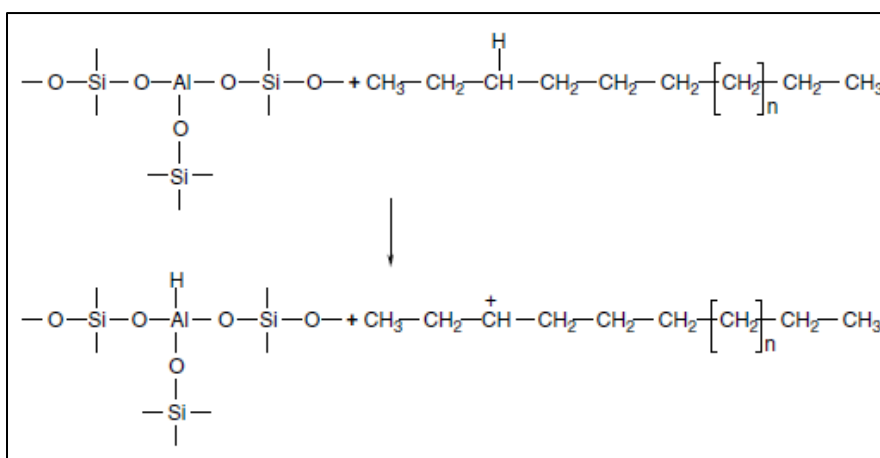
### **2.5.1. Iniciación**

Según manifiesta Wiley & Sons Ltd (2006), en la etapa inicial, el craqueo de los enlaces C – C se produce por craqueo homolítico, en regiones con distorsiones de la nube de electrones o en fallas estructurales.

El craqueo catalítico se realiza por medio de un ion carbenio, producido por la adición de protones o la extracción del ion hidruro del polímero, Figura 3.

**Figura 3**

*Etapa de iniciación del craqueo termocatalítico*



Nota. Recuperado de *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels* (p. 230) por J. Wiley & Sons Ltd, 2006, John Scheirs & Walter Kaminsky.

Los polímeros desechados, podría romperse en enlaces C – C así también como en C – H. Dependiendo de la temperatura a la cual se trabaja, es decir, para un rompimiento del enlace C – C, se lo puede realizar a bajas o altas temperaturas, mientras que para el enlace C – H, se lo realiza a altas temperaturas, por lo tanto, el consumo de energía para el craqueo de los enlaces C – C es menor por 40 – 60 kJ/mol que el enlace C – H. Sin embargo, la probabilidad de rompimiento de los enlaces, depende de sus sustituyentes, como para el polipropileno, en donde, la baja estabilidad térmica es debido a los grupos metilo unidos a la cadena de carbono principal. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

La energía de activación en la etapa inicial para la degradación del polímero es de 284 – 226 kJ/mol, cabe destacar que esta energía puede disminuir al utilizar un correcto catalizador, en donde puede descender la energía en 50 – 100 kJ/mol. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

La ventaja de utilizar un catalizador, es el manejo de bajas temperaturas en la etapa de iniciación, el cual ocurre por los sitios ácidos del catalizador, debido a la formación de un gran número de fragmentos moleculares inestables que se han formados a pequeñas temperaturas. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

### **2.5.2. Formación de radicales secundarios**

Los fragmentos de moléculas inestables producto de la etapa de iniciación, participan en la descomposición adicional con macromoléculas de un polímero o radicales e iones no agrietados, resultando compuestos secundarios inestables de menor peso molecular. (Wiley y Sons Ltd, 2006)

En esta etapa ocurre la despolimerización, produciendo, además, oligómeros y monómeros. La reacción de transferencia de hidrógeno intermoleculares también tiene lugar en esta etapa, siempre y cuando, se trabaje a bajas temperaturas, formando radicales estables e iones. A mayor temperatura, los fragmentos inestables reaccionan con los alcanos, aumentando la probabilidad de formación de compuestos aromáticos. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

### **2.5.3. Terminación por desproporción o recombinación de radicales.**

A partir de las propiedades de los polímeros y la temperatura, los fragmentos moleculares inestables primarios y secundarios se pueden estabilizar por reacciones de segundo orden de recombinación o desproporción, obteniendo productos con altos pesos moleculares y ramificaciones significativas. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

## 2.6. Mecanismos de obtención de compuestos aromáticos

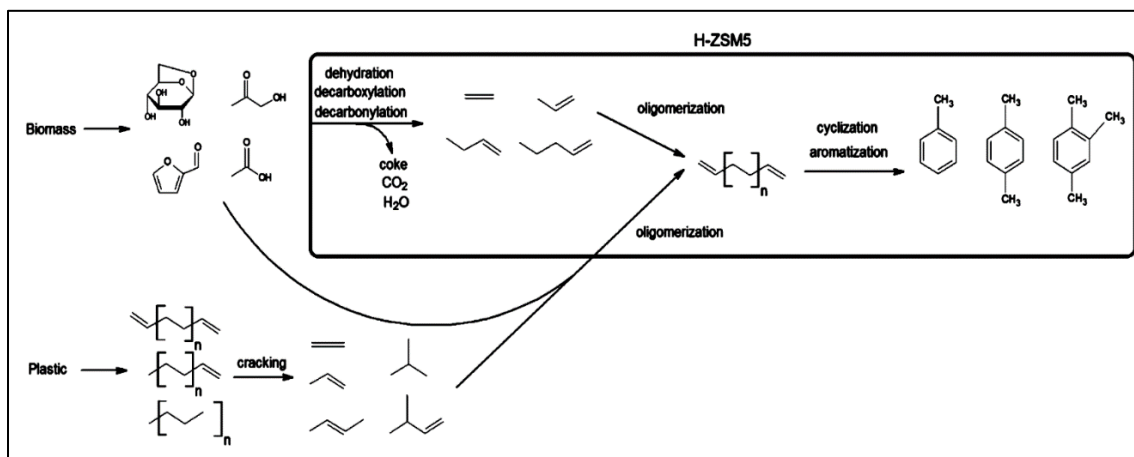
Una vez efectuada la pirólisis de plásticos, la siguiente etapa se conoce como gasificación de plásticos, en donde se oxida parcialmente el material orgánico y carbón, con el objetivo de producir gases de alto poder calorífico, estos gases pueden ser, oxígeno, dióxido de carbono o vapor de agua. Cabe mencionar que la necesidad de reducir las emisiones de dióxido de carbono ha impulsado al uso específico de desechos plásticos sólidos para dicho proceso. Como productos de la gasificación, se puede encontrar, combustibles líquidos y gaseosos, y residuo de carbono. En cuanto a los gases obtenidos, el hidrógeno y monóxido de carbono son los componentes principales. (Zurita, 2013)

En los procesos de gasificación, el material se calienta directamente a temperaturas más altas (800–1000 °C) por combustión parcial del carbono contenido en monóxido de carbono. Se admite una cantidad limitada de aire (u oxígeno) en el horno de acuerdo con la estequiometría (formación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) de modo que la atmósfera reductora en el horno se rige por la relación CO / CO<sub>2</sub>. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

Mediante la utilización de un catalizador se puede obtener los compuestos aromáticos como se muestra en la Figura 4. Cabe resaltar, la utilización del catalizador H-ZSM5 en dicha figura, para la conversión de biomasa o plástico a productos aromáticos, estudiada por Dorado et al. (2014).

**Figura 4**

*Mecanismo de obtención de compuestos aromáticos*



Nota. Recuperado de “H-ZSM5 Catalyzed Co-Pyrolysis of Biomass and Plastics” (p. 301), por C. Dorado et al., 2014, ACS Sustainable Chemistry & Engineering.

### 2.6.1. Hidrocraqueo

El hidrocraqueo o hidrocracking en inglés, ha tomado fuerza los últimos años como una alternativa al cracking catalítico para la producción de parafinas de bajo peso molecular a partir de fracciones pesadas del crudo de petróleo. El proceso puede operar bajo presión y a temperaturas superiores a 400 °C con un exceso de hidrógeno en presencia de un catalizador de función dual. (Edibon, 2011)

El hidrocraqueo señala una estequiometría en la que uno o más enlaces carbono-carbono en el reactivo, comúnmente un hidrocarburo, se rompen, y las valencias libres creadas de este modo están saturadas por hidrógeno. (Weitkamp, 2012)

El hidrocraqueo puede proceder por medio de cuatro mecanismos que difieren dependiendo de la naturaleza del catalizador según Weitkamp (2012):

- Los catalizadores bifuncionales engloban un componente de hidrogenación/deshidrogenación, típicamente un metal noble, y un componente de ácido Brønsted. La principal función del metal es deshidrogenar moléculas reactivas saturadas en alquenos e hidrogenar intermedios olefínicos desorbidos de sitios ácidos, en donde se produce un reordenamiento molecular y rotura de enlaces carbono-carbono, probablemente a través de carbocationes como especies reactivas. Se considera que la transferencia de masa entre ambos tipos de sitios ocurre por difusión de alquenos, tal vía se lo conoce como hidrocraqueo bifuncional.
- Los catalizadores monofuncionales, establece que la división de enlaces carbono-carbono seguida de hidrogenación de los fragmentos también puede ocurrir en metales.
- Los catalizadores ácidos monofuncionales, en donde el hidrógeno molecular puede activarse en los sitios de ácido de Brønsted, por ejemplo, para hidrogenar el eteno.
- La ausencia de un catalizador puede también lograr un hidrocraqueo térmico a temperaturas de 500 a 600°C y presiones elevadas.

### **2.6.2. Oligomerización**

La oligomerización tiene como fin, formar un dímero a partir de la reacción entre dos monómeros de olefinas, a continuación, el dímero reacciona con otra olefina para formar un trímero, y así sucesivamente. (Orbezua, 2017)

El proceso de oligomerización, específicamente de olefinas livianas, es una alternativa para la obtención de combustibles. Por las características de la reacción, la composición de cada producto está determinada por el catalizador a utilizar, sin embargo, la selectividad de forma y tamaño del catalizador escogido ayudará a la

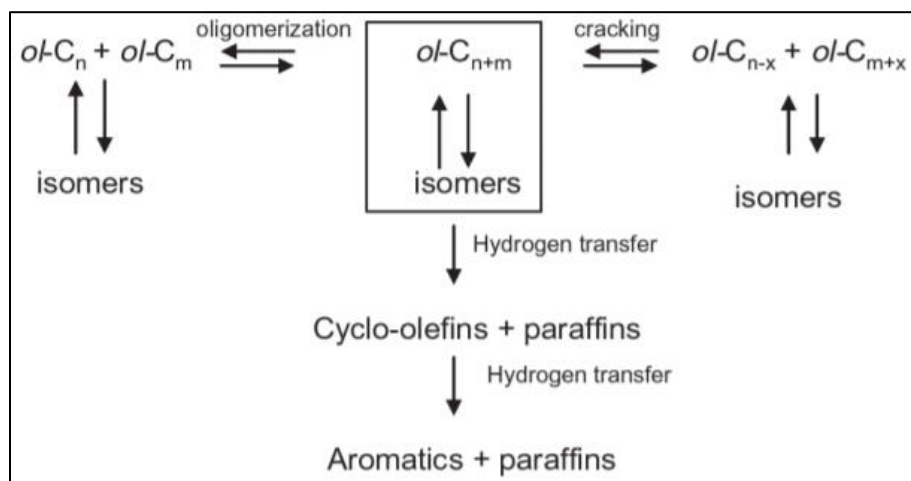
disminución del grado de ramificación de los productos, caso contrario, la distribución de productos sería muy variada. (Santa, 2009)

Al usar catalizadores como zeolitas en procesos heterogéneos, existe influencia en factores como: la cinética, limitaciones difusionales, selectividad y termodinámica. Se ha demostrado que, dependiendo de la naturaleza del catalizador, se puede favorecer la isomerización de esqueleto o la isomerización de doble enlace. (Santa, 2009)

En la Figura 5, se indica las etapas con sus respectivas etapas secundarias de craqueo a otras olefinas, además de reacciones secundarias como la transferencia de hidrógeno las cuales producen la ciclación y aromatización. Cabe mencionar que a elevadas presiones (>30bar) y bajas temperaturas (<300 °C) favorecen la formación de oligómeros más pesados.

**Figura 5**

*Esquema de las etapas en la oligomerización de alquenos*



Nota. Recuperado de "Producción de combustibles por oligomerización catalítica a presión atmosférica de olefinas de bajo interés" (p. 2), por G. Orbezu, 2017, Universidad del País Vasco.

### 2.6.3. Ciclización - aromatización

Comúnmente, se conoce a la ciclización como una deshidrociclación, especialmente de las parafinas. Esta reacción consiste en un arreglo molecular de la parafina para formar un compuesto aromático. La ciclización de la parafina se produce de una manera más fácil, al aumentar su peso molecular debido a que se incrementa la probabilidad de formación del anillo. La deshidrociclación se ve favorecida al trabajar con altas temperaturas y bajas presiones, además de requerir de las funciones metálicas y ácidas, brindadas por un catalizador. Las reacciones de ciclización son catalizadas por un ácido. La selectividad de las zeolitas en un catalizador, impulsa a la formación y limitación del tamaño de anillos. (Meyers, 2008)

En la reacción entre dos olefinas, ambas olefinas deben absorberse en sitios activos, los cuales se encuentran muy juntos. Una de estas olefinas es convertida en ciclo-olefina, mientras la otra, se convierte en una parafina a medida que el hidrógeno se mueve de una a la otra. Dicha ciclo-olefina se transfiere con hidrógeno con otra olefina con el fin de producir una parafina y una cicloolefina. Esta última se reorganiza para formar un aromático. En este punto, la reacción termina porque los aromáticos son extremadamente estables. Debido a lo antes mencionado, la transferencia de hidrógeno de olefinas las convierte en aromáticos y parafinas. (Sadeghbeigi, 2000)

### 2.7. Catálisis

El proceso de craqueo empleando la catálisis, presenta varias ventajas comparado con un proceso térmico, como lo manifiesta Wiley & Sons Ltd (2006):

- Disminución de la temperatura de reacción, lo que conduce a la disminución de la energía consumida en el proceso.



- La selectividad puede adaptarse a diferentes productos de interés a partir del catalizador empleado y de las condiciones de operación.
- Para un craqueo de poliolefinas, los productos derivados contienen principalmente hidrocarburos, ramificados, cíclicos y aromáticos.
- Disminución de la formación de productos no deseados.
- Las reacciones producidas son rápidas, debido a tiempos de residencia mucho más cortos en volúmenes de reactor más bajos.

### **2.7.1. Catálisis heterogénea**

Tanto los sistemas heterogéneos como homogéneos se han utilizado en el desarrollo del craqueo catalítico de polímeros. Sin embargo, la catálisis heterogénea es la opción más sugerida debido a su fácil recuperación y separación del medio de reacción. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

Los catalizadores heterogéneos los cuales actúan en una fase distinta a los reactivos, son empleados particularmente en el craqueo catalítico de poliestireno y poliolefinas, como se resume a continuación, según Wiley & Sons Ltd (2006):

- Catalizadores mesoestructurados: MCM-41, Al-SBA-15, FSM-16;
- Sólidos superácidos ( $ZrO_2 / SO_4^{2-}$ );
- Zeolitas nanocristalinas (n-HZSM-5);
- Metales soportados en carbón;
- Óxidos básicos;
- Zeolitas;
- Sílice-alúmina;
- Alúmina

### **2.7.2. Catálisis monofuncional**

Los catalizadores monofuncionales pueden ser cristalinos como las zeolitas, o amorfos como algunos silicatos, alúmina, alúmina – titatio, sílice – alúmina, borato de alúmina y óxidos ácidos. En donde la acidez de los catalizadores y la función única de craqueo que poseen dichos catalizadores, es mayor para las zeolitas. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

Wiley & Sons Ltd (2006), describen a la zeolita como silicio cristalino poroso compuesto de tetraóxidos de aluminio y tetraóxidos de silicio producido natural o artificialmente, el cual depende del pH, temperatura y presión para formarlos mediante la reacción de tetrahidro-silicato y sodio-alúmina o por haluros de sílice, algunas de sus ventajas es el mejoramiento en la estabilidad térmica, selectividad y resistencia al envenenamiento en comparación con catalizadores amorfos.

### **2.7.3. Catálisis bifuncional**

Generalmente, para la degradación termocatalítica de polímeros se usa un catalizador bifuncional compuesto por un metal de transición, soportado en una zeolita o en sílice – alúmina. La parte ácida del catalizador actúa sobre el proceso de craqueo mientras que el proceso de isomerización es proporcionado por el metal. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

El tipo de metal, la ubicación en el soporte, la cantidad y la interacción metal – soporte determina la aromatización y actividad de hidrógeno. Por otro lado, la distribución de metal en el diámetro de los granos de catalizador es importante destacar; entre ellos se destacan 3 tipos de casos de distribución: cascara de huevo (metal en el interior del soporte), clara de huevo (concentración máxima entre la mitad y

un cuarto del diámetro del grano) y yema de huevo (concentración máxima en una mitad del diámetro del grano). (Wiley & Sons Ltd, 2006)

Algunas de las reacciones comunes de catalizadores bifuncionales son: Isomerización, deshidrogenación, deshidrociclación y desalquilación. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

#### **a. Componentes de un catalizador bifuncional.**

- **Soporte**

Es una sustancia poco activa en la reacción, pero con gran porosidad y superficie específica, cuyo objetivo es extender el área del agente activo, además, aumentar la superficie activa del catalizador. Algunas ventajas de un soporte son: facilitar la transferencia de calor en reacciones exotérmicas como oxidaciones, mejorar la estabilidad del catalizador evitando la sintetización o unión de los sitios activos debido a la alta temperatura y mejorar las características mecánicas. (Carballo, 2002)

- **Agente activo**

Es aquella sustancia catalítica capaz de producir la aceleración en una reacción química y es el lugar en donde ocurre la reacción catalítica. Estos agentes pueden ser: aislantes, semiconductores y conductores metálicos. (Carballo, 2002)

Los agentes activos que son depositados sobre la superficie de un soporte son por lo general metales y semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores son no soportados. (Carballo, 2002)

Los conductores metálicos, son metales que pueden formar óxidos, los cuales son fácilmente reducibles. Estos catalizadores funcionan en reacciones de oxidación e hidrogenación con gran efectividad. (Carballo, 2002)

Los aislantes, los cuales son óxidos metálicos no conductores, se caracterizan por su acidez y son efectivos para catalizar reacciones de polimerización, craqueo, alquilación, deshidratación-hidratación e isomerización. En general, son irreductibles y catalizan efectivamente reacciones similares a las catalizadas por metales de transición o nobles. (Carballo, 2002)

- **Promotor**

Es una sustancia química la cual es agregada al catalizador con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas. Son poco activas o en algunos casos, no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, resistencia a la desactivación o selectividad. La función del promotor puede ser estabilizar las características estructurales del sólido, o también, favorecer la transferencia de electrones entre el catalizador y los reactantes. Estos promotores pueden ser químicos o físicos. Cuando el aditivo aumenta la actividad intrínseca del agente catalítico se denomina promotor químico, y físico cuando mantiene la integridad física del soporte y/o del agente catalítico. (Carballo, 2002)

#### **2.7.4. Soporte de alúmina**

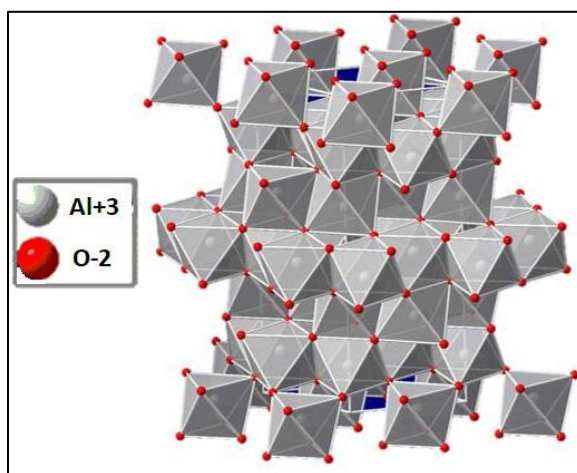
La alúmina (óxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tiene la particularidad de existir en varias estructuras metaestables, llamadas alúminas de transición ( $\chi, \kappa, \gamma, \delta, \eta, \theta$ ) y una fase  $\alpha$  dependiendo de la temperatura de calcinación. La fase  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  es de gran interés como soporte y catalizador, debido a la alta área superficial (del orden de 200-250  $\text{g/m}^2$ ), actividad catalítica en su superficie y tamaño de partícula pequeño. Su estabilidad se ve afectada por el vapor de agua, la cual acelera su transformación a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , generando así, una pérdida en el área superficial. (Sabaj, 2010)

Para evitar esta pérdida de área, se han estudiado varios aditivos que tienen como función la estabilización y el mejoramiento de las propiedades del soporte como: cerio, níquel o lantano. (Carballo, 2002)

La  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  posee una estructura de espinela, los átomos de oxígeno forman una red cristalina cúbica centrada en la cara, iones  $\text{Al}^{+2}$  desordenados en sitios tetraédricos e iones  $\text{Al}^{+3}$  ordenados en sitios octaédricos, generando una distorsión del tetraedro formando así, un material anisotrópico como se muestra en la Figura 6. (Sabaj, 2010)

### Figura 6

*Estructura del óxido de aluminio*



Nota. Recuperado de “Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos Ni-K/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ” (p. 15), por D. Yacchirema, 2019, Universidad de las Fuerzas Armadas.

#### 2.7.5. Nitrato de níquel como fase activa

Las sales de níquel son generalmente solubles en agua y se descomponen cuando se calientan. Se lo puede encontrar en forma anhidra o hidratada, y su principal uso es en la preparación de catalizadores. (Yacchirema, 2019)

El elemento níquel, de este compuesto químico, es el catalizador tipo metal que presenta conductividad. La adición de níquel ha demostrado ser benéfica para: prevenir formaciones de  $H_2S$  y capacidad para almacenar oxígeno a temperaturas bajas.

(Carballo, 2002)

#### **2.7.6. Nitrato de potasio como promotor**

El nitrato de potasio como promotor, es una de las sustancias químicas que se agregan a la fase activa o al soporte en pequeñas cantidades, con el fin de mejorar las características de un catalizador, como evitar la pérdida de superficie durante el empleo del catalizador, acelerar una etapa o inhibir una reacción no deseada. (Yacchirema, 2019)

El elemento potasio (K) presente en dicha sal, aumenta el número de sitios activos en los óxidos que lo soportan, es decir, ayuda a la adsorción y desorción del oxígeno para oxidar el carbón bastante rápido, además, disminuye la energía de activación del material carbonoso, disminuye el tamaño del catalizador con el fin de conseguir un mayor contacto con material a oxidar y reduce la formación de coque, causante del envenenamiento del catalizador. (Gil, 2009)

Juan et al. (2006), señalan 4 ideas confirmadas en su estudio sobre el efecto de la cantidad de potasio en el catalizador:

- El potasio es capaz de migrar desde el soporte a la superficie de níquel neutralizando un fragmento de los sitios activos.
- La adición de potasio reduce notablemente las especies de níquel en hidrógeno a causa de la modificación en la interacción entre óxido de níquel con el soporte de alúmina.
- El potasio no modifica la disposición ni el tamaño de partícula de níquel.

- El potasio tiene la capacidad de catalizar la gasificación del coque formando, sin modificar su estructura.

### **2.7.7. Álcalis sólidos**

Los álcalis sólidos podrían catalizar las reacciones de craqueo de los polímeros, como es el caso de los catalizadores ácidos. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

### **2.7.8. Métodos de preparación de catalizadores sólidos**

Los catalizadores soportados se preparan por algunos de los métodos siguientes:

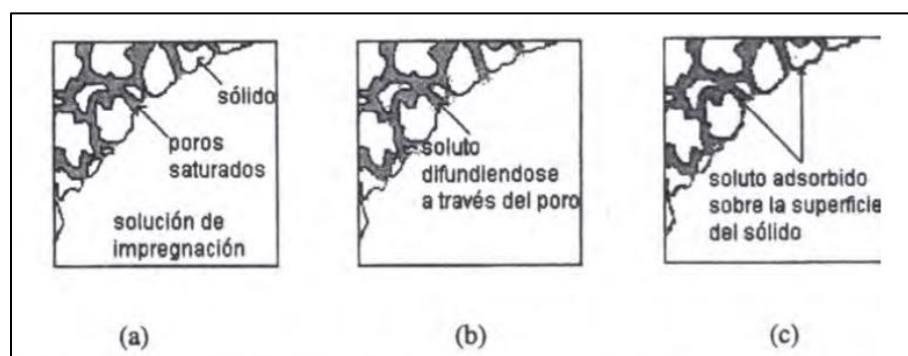
- Impregnación: Consiste en la impregnación del soporte con una solución de algún compuesto de la especie catalítica. En primer lugar, se prepara la solución del compuesto de una concentración apropiada con el fin de lograr cristales del tamaño apropiado en la superficie. A su vez, se puede disolver una proporción de promotor en la solución. A continuación, se agrega el soporte formando una suspensión, en donde es necesario la agitación y evaporación entre 60-80°C, hasta conseguir la deposición de los solutos en el soporte. El líquido restante es separado por filtración y el sólido es secado y calcinado para la activación del catalizador. (Jeréz, 2006)

La impregnación puede ser clasificada como húmeda o seca, según el estado inicial del soporte, se considera húmeda, cuando el soporte es saturado con solvente (agua) antes de la impregnación y el soluto es transferido dentro del soporte por difusión. Mientras que, en la impregnación seca, el soporte se encuentra seco con poros llenos de aire, en donde la solución de impregnación penetra dentro de los poros por acción capilar. (Carballo, 2002)

El proceso de impregnación puede ser descrito como la secuencia de los siguientes pasos, Figura 7.

### Figura 7

*Pasos de la etapa de impregnación húmeda*



Nota. Recuperado de *Introducción a la Catálisis Heterogénea*, por L. Carballo, 2002.

En donde:

- Difusión de soluto de la solución de impregnación a la boca de los poros de la superficie externa del soporte a través de la interfase solución-soporte.
  - Difusión a través de los poros del soporte que están humedecidos.
  - Adsorción del precursor catalítico sobre los sitios activos del soporte.
- **Coimpregnación o impregnación simultánea**: Considerada una impregnación multicomponente, en donde, además del precursor catalítico, otro u otros competidores son usados en la solución de impregnación para controlar la distribución del catalizador por competencia de adsorción sobre la superficie del soporte. (Carballo, 2002)
  - **Precipitación**: Este método consiste en depositar el agente activo sobre el soporte desde una solución. En donde, se prepara la solución del promotor y agente activo, y a esta solución se le agrega el soporte para formar una



suspensión. Finalmente, se adiciona una tercera sustancia con el fin de provocar la precipitación del componente activo sobre el soporte, por ejemplo, agregar hidrógeno para reducir un metal y posteriormente, precipitar. (Jeréz, 2006)

- Co-precipitación: Radica en producir la precipitación simultanea del agente activo, el soporte y el promotor. Para ello, se prepara una solución de todas las especies involucradas y se modifica alguna propiedad, por ejemplo, el pH, con el fin de provocar la precipitación conjunta de los componentes en proporciones definidas. (Jeréz, 2006)

## **2.8. Columna de Craqueo Controlada desde Computador (PC) con Scada y Control PID, QCCC.**

El equipo de cracking y destilación petrolífera es una completa herramienta de laboratorio que permite el desarrollo de una reacción de cracking; control y estudio de las diferentes variables que la condicionan, completando el ciclo de producción mediante la separación, purificación y análisis de los productos obtenidos. Esta unidad es controlada desde un ordenador, el cual permite el registro de datos de presión y temperatura y el control de los procesos de cracking y destilación. Está compuesto de un cuerpo de vidrio "Pyrex" junto con diversos sistemas que permiten el control del proceso: agitación, refrigeración, vacío y calefacción. (Edibon, 2011)

Cracking térmico, cracking catalítico, e hidrocracking, son algunos de los procesos que pueden ser desarrollados en el QCCC y que posteriormente son destilados en este equipo, de manera discontinua, con enriquecimiento de vapor y sin realimentación. Conforme se produce la evaporación del componente más volátil, éste arrastra parte de los componentes menos volátiles. (Edibon, 2011)

En la columna de destilación se produce un intercambio entre vapores que ascienden, más ricos en componentes más volátiles, y el líquido que desciende por la columna. (Edibon, 2011)

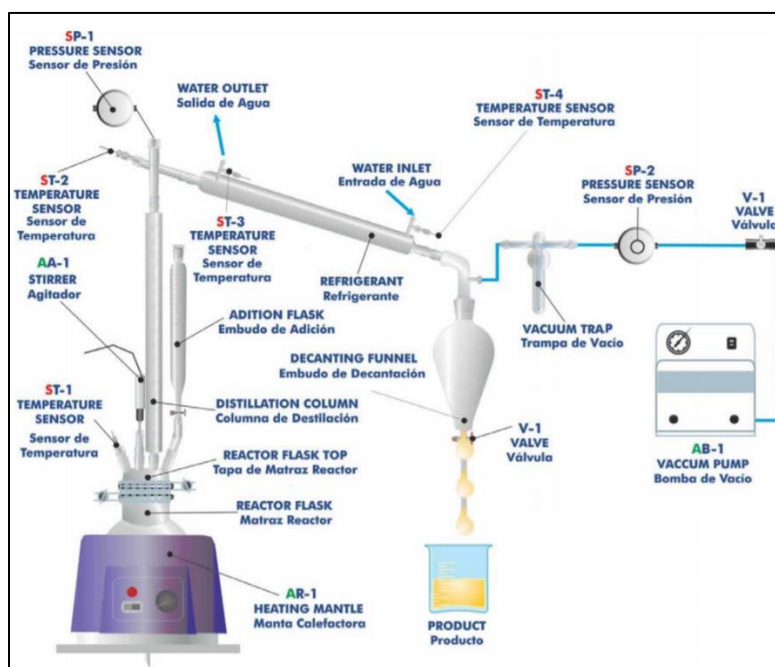
Las condiciones de operación que maneja el equipo QCCC, comprende:

- Presión al vacío de hasta -0,6 bar.
- Volumen de reactor de 1L.
- Temperatura máxima del equipo 310°C, sin embargo, la manta de calentamiento, permite llegar a una temperatura de 450°C.

En la Figura 8, se puede observar los elementos que conforman el equipo QCCC.

**Figura 8**

*Diagrama del proceso y disposición de los elementos*



Nota. Recuperado de *Columna de Craqueo Controlada desde Computador*, por Edibon Internacional, 2013, <https://www.edibon.com/es/files/equipment/QCCC/catalog>.

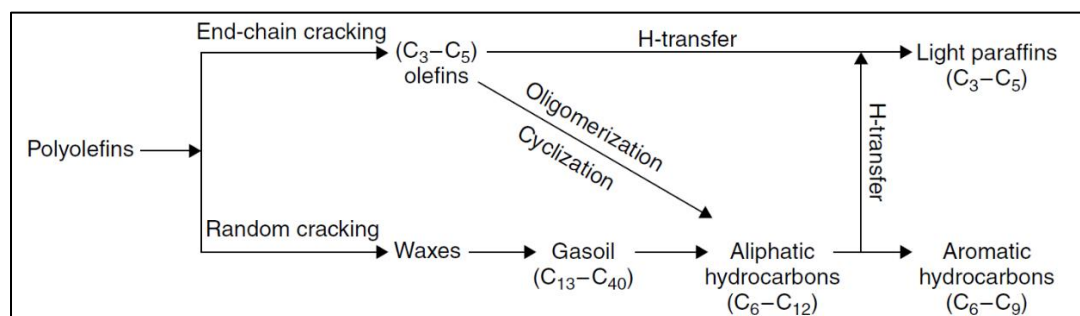
## 2.9. Rendimiento de Productos y subproductos

Según Wiley & Sons Ltd (2006), el rendimiento de los productos obtenidos en el craqueo catalítico de plásticos depende de numerosas variables experimentales, tales como: tipo de polímero, tipo de reactor, las condiciones de proceso y principalmente la temperatura.

Los posibles productos a partir del craqueo de una mezcla de residuos de plástico de poliolefina sobre catalizadores sólidos se resumen en la Figura 9. Dependiendo de la resistencia ácida del catalizador, el craqueo se produce principalmente por partición de la cadena final (acidez fuerte) o aleatoriedad (acidez media o débil), lo que da lugar a destilados medios (gasoil, gasolina) y ceras o hidrocarburos ligeros (olefinas  $C_3 - C_5$ ). Estos productos pueden a su vez, eliminarse del medio de reacción o sufrir reacciones secundarias como la oligomerización, ciclación y aromatización. La extensión relativa de estas reacciones secundarias está ligada a las propiedades ácidas y textura de los catalizadores, además de las variables experimentales. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

**Figura 9**

*Mecanismo de craqueo de poliolefinas sobre catalizadores sólidos ácidos.*



Nota. Recuperado de "Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels" (p. 78), por J. Wiley & Sons Ltd, 2006, *John Scheirs & Walter Kaminsky*.

Las olefinas ligeras son usadas como productos químicos y las parafinas como combustibles, estas pueden separarse fácilmente debido al bajo contenido de isómeros con átomos de carbono reducidos. Los destilados medios (Gasoil) tienen aplicaciones limitadas, como, por ejemplo, en combustibles, debido a la gran cantidad de isómeros presentes. (Wiley & Sons Ltd, 2006)

Existen muchas reacciones que ocurren durante el proceso de craqueo, de las cuales se dividen en reacciones primarias y secundarias, tomando a consideración a la mayoría de reacciones secundarias como no deseables, y las cuales se controlan a través del diseño del reactor y catalizador como se ha mencionado anteriormente. (Jones y Pujadó, 2006)

Partiendo de las olefinas, se enumeran ciertas reacciones secundarias, presentadas en la Tabla 2:

**Tabla 2**

*Reacciones secundarias de olefinas*

Nafteno + Olefina	→	Aromático + Parafina
Hidrógeno + Olefina	→	Parafina
Olefina normal	→	Iso-Olefina
Olefina + Olefina	→	Olefina larga
Aromático + Olefina	→	Alquil aromático → Ciclización
Coque	←	Deshidrogenación ←

Nota. Recuperado de *Handbook of petroleum processing* (p 249), por Jones & Pujadó, 2006, Springer.

Los productos de la pirólisis catalítica se agrupan como gases de hidrocarburos (<math>C\_5</math>), gasolina (<math>C\_5 - C\_{10}</math>), líquidos (condensados) y residuos (coque y productos no

volátiles a la temperatura de reacción, depositados en el catalizador), estos últimos son considerados también, como subproductos. (Lin y Yen, 2005)

Los principales productos líquidos son compuestos aromáticos, tales como: Tolueno, dimetil-hepteno, etil-benceno, xileno, estireno, benceno, metil-naftaleno, entre otros. (López et al., 2011)

En cuanto a la composición presente en los gases producto de la pirólisis catalítica, se encuentran: hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano, eteno, compuestos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, compuestos C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> e hidrocarburos aromáticos BTX, dependiendo de los parámetros de proceso utilizados. (López et al., 2011)

El coque, es un subproducto del proceso de pirólisis, básicamente, es el plástico no quemado que queda en el reactor. En donde, la producción de coque es muy baja en comparación con otros productos del proceso como los gases y el aceite líquido. (Miandad et al., 2016)

Mientras que el residuo no volátil es aquel polipropileno no reaccionado o parcialmente reaccionado o también, se considera a los sólidos restantes del proceso, depositados en el catalizador después de la degradación catalítica del polímero en conjunto con el coque. El rendimiento de los subproductos, varía principalmente en función de la cantidad de catalizador empleado o de la temperatura. (Lin y Yen, 2005) En la mayoría de investigaciones, los resultados de productos petroquímicos se presentan en términos de rendimiento, el cual está definido por la relación:

$$\text{Rendimiento} = \frac{(P(g) * 100)}{\text{Alimentación de polímero (g)}}$$

En donde, P, son los productos de la pirólisis catalítica, conformado por gases de hidrocarburos (<C<sub>5</sub>), gasolinas (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>), líquidos condensados y residuos (coque y

productos no volátiles depositados en el catalizador). (Lin y Yen, 2005) Sin embargo, en la presente investigación el cálculo de rendimiento será únicamente para la fracción líquida obtenida.

## **2.10. Caracterización de productos**

### **2.10.1. Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas**

La cromatografía es un proceso de separación la cual depende de la distribución diferencial de los componentes de una mezcla entre un volumen de fase móvil y una fase estacionaria. La fase estacionaria puede tener forma de columna empaquetada, a través de la que pasa la fase móvil o forma de placa a la que se adhiere una cantidad de material. (Edibon, 2011)

La cromatografía de gases puede ser considerada multidimensional, en donde dos o más columnas capilares con diferentes selectividades se encuentran conectadas en serie. Por lo tanto, una puede contener una fase estacionaria polar, mientras que la otra, una fase estacionaria no polar. El objetivo de someter una muestra a una separación multidimensional es dar origen a una selectividad y resolución alta. Al combinar la CG con la espectrometría de masas, el resultado de las separaciones no es solo de alta resolución, sino que también son capaces de detectar varios componentes menores, distinguirlos entre compuestos muy semejantes y descifrar especies que eluyen al mismo tiempo. (Skoog et al., 2015)

La espectrometría de masas es un detector sensible que brinda información tanto cuantitativa como cualitativa. Con el monitoreo de iones seleccionado, es posible medir un componente en un cromatograma complejo de compuestos difícilmente separados. (Harris, 2010)

## **CAPÍTULO III**

## METODOLOGÍA

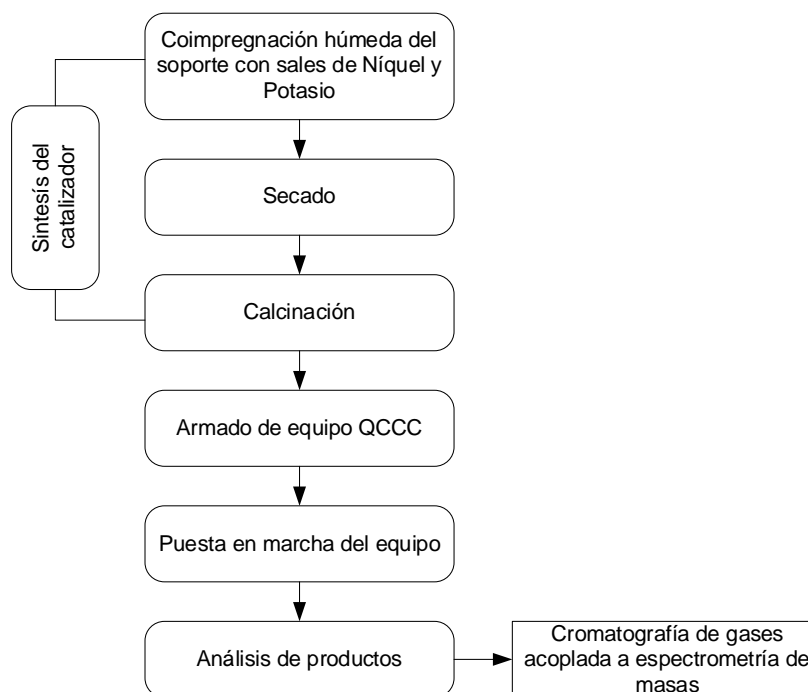
### 3.1. Introducción

La metodología de desarrollo se divide en tres etapas, descritas a continuación:

1. Síntesis del catalizador  $Ni - K/\gamma - Al_2O_3$  por el método de coimpregnación húmeda.
2. Diseño experimental
  - a. Proceso de hidrocraqueo empleando agua mediante el equipo QCCC.
  - b. Proceso de hidrocraqueo empleando hidrógeno mediante el equipo QCCC
3. Caracterización de los productos líquidos.

### Figura 10

*Esquema del proceso para obtención de precursores aromáticos.*



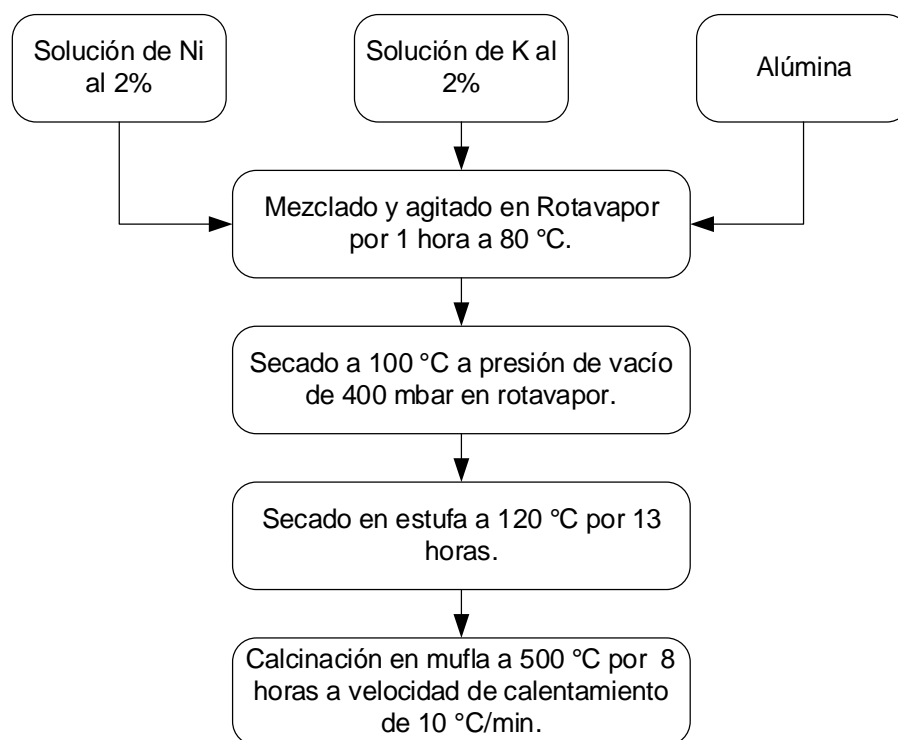
El proceso para obtención de precursores petroquímicos, se realizó en el laboratorio de Ingeniería de Separaciones en el laboratorio de investigación del complejo de Laboratorios de Ingeniería en Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas, ubicado en el Campus Guillermo Rodríguez Lara. Los productos líquidos fueron enviados a la Escuela Politécnica Nacional para su respectivo análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

### 3.2. Sintetización del catalizador $Ni - K/\gamma - Al_2O_3$

Para la sintetización del catalizador  $Ni - K/\gamma - Al_2O_3$ , se emplea sal de níquel, sal de potasio (nitrato de níquel y nitrato de potasio) y un soporte alúmina tipo gama como lo indica el proceso de la Figura 11. En la Tabla 3 se detallan las cantidades necesarias para preparar 50g de catalizador.

**Figura 11**

*Diagrama de sintetización de catalizador*

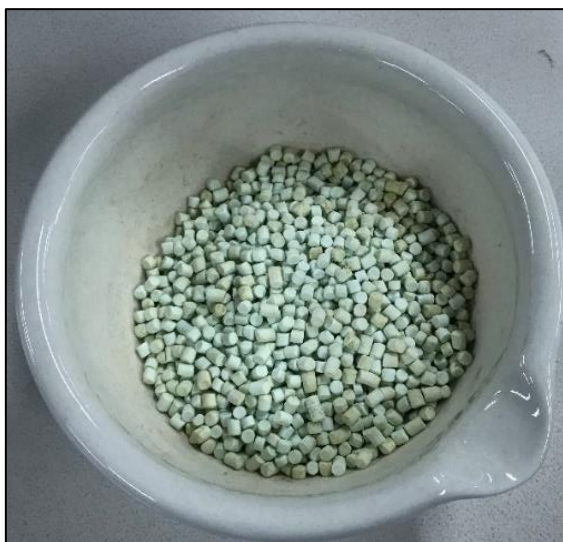




**Tabla 3***Reactivos empleados*

<b>Reactivo</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Cantidad</b>
Nitrato de potasio	$\text{KNO}_3$	2,637 g
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,052 g
Óxido de aluminio	$\text{Al}_2\text{O}_3$	50 g

Transcurrido el tiempo de impregnación, el sólido obtenido se coloca en un crisol, y se seca en una estufa con el fin de eliminar el contenido excedente de solvente, de manera que los poros se sobresaturen con las sales de níquel y potasio, Figura 12.

**Figura 12***Catalizador co-impregnado y seco*

Una vez secado, el crisol con el catalizador se coloca en una mufla y se calcina con la intención de que la superficie del catalizador solamente contenga los metales anclados en forma de óxidos, eliminando de manera exhaustiva el resto de los elementos que conforman la sal precursora, Figura 13.

### **Figura 13**

*Catalizador calcinado*



### **3.3. Diseño experimental**

El diseño experimental se fundamenta en la revisión bibliográfica de procesos convencionales de hidrocraqueo, dando pauta para experimentar el proceso de hidrogenación con agua y con gas hidrógeno.

La columna de craqueo controlada por computador QCCC, es el equipo empleado para el proceso requerido. Cuenta con un sistema SCADA con control avanzado en tiempo real. Desde el ordenador, es posible controlar las variables tratadas además de almacenar los datos necesarios.

Está compuesto de un reactor, el cual consiste en un balón de 1000mL de alta resistencia térmica y mecánica. La columna de destilación tipo Vigreux está conectada al reactor, al igual que el sensor de temperatura.

La separación a través de la columna de destilación es gracias a la combinación existente de identidades horizontales y en ángulo en toda la columna. Las identidades en ángulo garantizar el retorno del líquido al centro de la columna, mientras que las horizontales, permiten un contacto directo entre el líquido y el vapor. Se utiliza además un refrigerante Liebig-west ubicado de forma inclinada para enviar el condensado hacia un embudo de decantación de 500mL. El sistema trabaja al vacío, con ayuda de una bomba de vacío y una trampa de vacío para evitar el ingreso de vapores químicos en la bomba.

En el armado del equipo, es necesario confirmar el vacío, para lo cual, cada unión entre piezas fue reforzado con teflón y agarraderas. Para garantizar un calentamiento uniforme, se envolvió el reactor, columna y lecho, con papel aluminio. Por último, para asegurar la condensación de los productos gaseosos, se empleó bolsas de hielo capaces de cubrir en su totalidad al refrigerante, obteniendo una temperatura promedio de 20-22 °C.

Los dos ensayos están constituidos por dos etapas para el hidrocraqueo, la primera etapa es la pirólisis térmica, y la segunda, la pirólisis catalítica en donde, los vapores obtenidos de la pirólisis térmica, interactúan con el catalizador y la presencia de hidrógeno para su conversión.

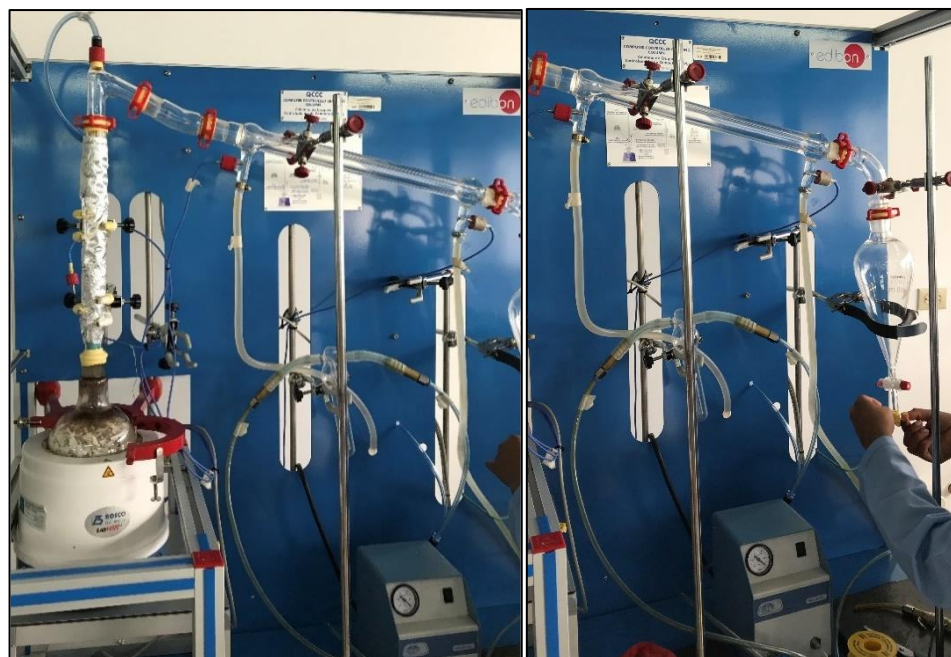
### **3.3.1. Proceso de hidrocraqueo empleando agua mediante el equipo QCCC**

La primera etapa consta de un reactor cargado con 320g de PP equivalentes a 427ml en volumen. El polipropileno obtenido del residuo de sillas de color blanco fue

previamente limpiado, secado y triturado. Una vez depositado en el balón de 3 bocas de 1 L, se procede a ubicarlo en la manta de calentamiento y a unirlo con la columna de destilación, las piezas de unión, sensores de presión en la parte superior y de temperatura en el balón y lecho, además de conectarlo con el refrigerante por donde circula el agua y embudo de decantación como se muestra en la Figura 14.

**Figura 14**

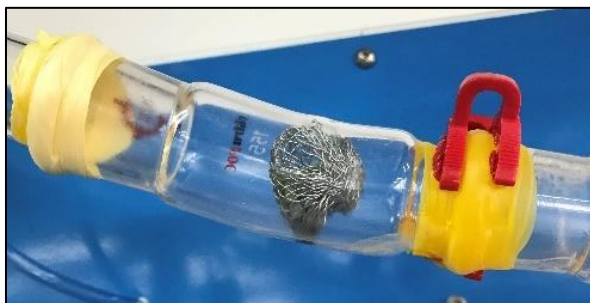
*Equipo QCCC armado*



Para la segunda etapa, se simuló un lecho empacado situado en la pieza que conecta con el refrigerante; mediante una malla metálica, Figura 15. Con el propósito de que los gases, productos de la pirólisis térmica, fluyan a través del lecho para efectuar el proceso de craqueo. La cantidad de catalizador empleada estuvo basada en la relación 1/150.

## Figura 15

### *Lecho empacado*



En la segunda boca del reactor, se incorporó un embudo de adición para agregar 0,2 mL de agua en un intervalo de tiempo después de la primera gota de producto obtenido. Mientras en la tercera boca, se acopló el sensor de temperatura.

Durante 109 minutos, la tasa de calentamiento de la fase de pirólisis térmica fue de 4,40 °C/min, mientras que, en 72 minutos, se consiguió una tasa de calentamiento para la fase de pirólisis catalítica de 0,63 °C/min.

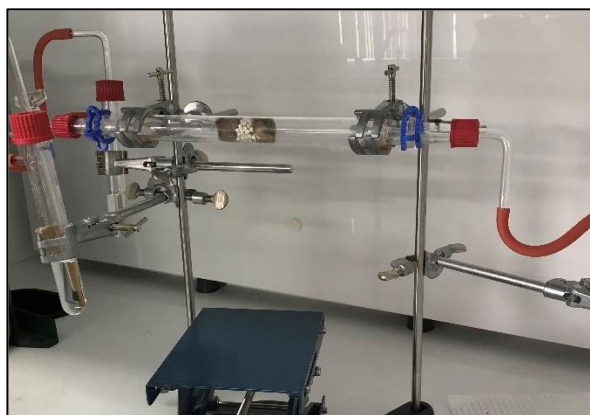
Se trabajó además con temperaturas de hasta 307,7 °C, presión inicial de -0,58 bar, alcanzando una presión final de 0,02 bar. El Polipropileno fue fundido a una temperatura de 178 °C.

Cabe mencionar que el catalizador empleado, fue recuperado mediante una corriente de hidrógeno a través de un tubo de combustión, Figura 16, empleando el equipo de síntesis de amoníaco, Figura 17, en donde se coloca el catalizador en un tubo de combustión, por donde se realiza un barrido de nitrógeno y posteriormente, el flujo de gas de hidrógeno producido a través del proceso de electrólisis a partir de una fuente de energía.

La recuperación se lo realizó durante 35 minutos agregando un mechero cerca del tubo de combustión para activar al catalizador. El proceso fue llevado a cabo dentro de una Sorbona para evitar complicaciones.

**Figura 16**

*Tubo de combustión con catalizador a recuperar*



**Figura 17**

*Equipo para el proceso Haber Bosch*



### **3.3.2. Proceso de hidrocraqueo empleando gas de hidrógeno mediante el equipo QCCC**

El reactor fue cargado con 270g de polipropileno equivalentes a 360ml en volumen manteniendo la misma relación catalizador/PP de 1/150. El residuo de sillas de polipropileno fue previamente limpiado, secado y triturado como en la primera prueba, pero depositado en un balón con una sola boca de 1 L. El proceso de adecuación de todas las piezas fue similar al proceso de hidrocraqueo con agua. La particularidad de este ensayo fue el suministro de un flujo de gas de hidrógeno necesario para ayudar en la formación de productos aromáticos como se han planteado en varias bibliografías. Por lo tanto, se realizó un acoplamiento de una fuente de hidrógeno por medio del proceso de electrólisis, en el tope de la columna, Figura 18, dirigiendo el gas hacia el lecho empacado, Figura 15. La fuente de potencia entregó un voltaje de 8,6V y 3,46A el cual representa un flujo de gas de hidrógeno de 54,34 cc/min. Sin embargo, antes de iniciar con el flujo de gas de hidrógeno, se envió al sistema nitrógeno con el fin de eliminar la presencia de oxígeno. El flujo de nitrógeno trabajado en el equipo fue de 88,23 cc/min, lo cual representa 2 bar de presión. Es preciso destacar, que el equipo en todo momento trabaja con presión al vacío, y la presencia de hidrógeno no aumenta significativamente la presión en el equipo. El barrido de nitrógeno fue efectuado, antes de enviar gas de hidrógeno al sistema, y después de finalizar el hidrocraqueo.

**Figura 18**

*Implementación de flujo de gas de hidrógeno y nitrógeno*



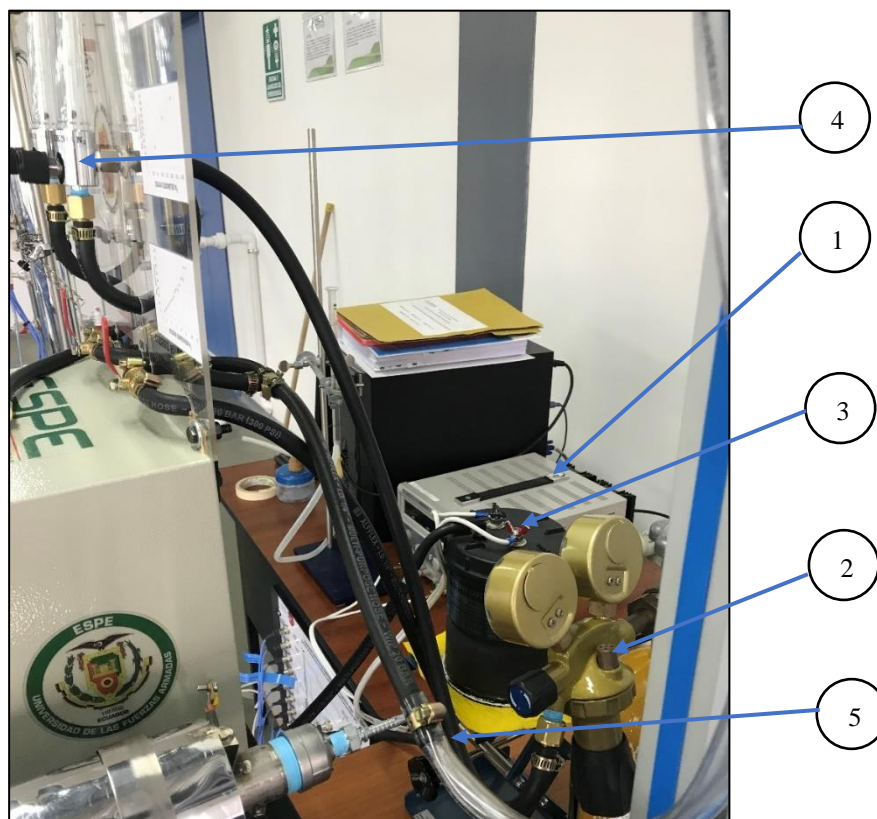
En la Figura 19, se presentan las partes que conforman el sistema de producción de hidrógeno, los cuales son:

1. Fuente de potencia.
2. Gas nitrógeno.
3. Solución de hidróxido de sodio para electrólisis de agua.
4. Caudalímetros
5. Manguera por donde fluye hidrógeno hacia el acoplamiento en el tope de la columna como se muestra en la Figura 18.



**Figura 19**

Sistema para obtención de hidrógeno por electrólisis de agua



Durante 116 minutos, la tasa de calentamiento de la fase de pirólisis térmica fue de 1,87 °C/min, mientras que, en 75 minutos, se consiguió una tasa de calentamiento para la fase de pirólisis catalítica de 1,62 °C/min.

El hidrocrackeo alcanzó la temperatura máxima de la manta de calentamiento, es decir 310°C en el último periodo de tiempo. La temperatura del lecho empacado, fue tomada desde el inicio de la producción del aceite, alcanzando una temperatura de 80,4 °C como se muestra en la Figura 20.

**Figura 20**

*Temperatura tomada en el lecho*



Finalmente, el Polipropileno fue fundido a una temperatura de 137 °C y se manejaron presiones entre -0,59 hasta -0,49 bar.

### **3.4. Caracterización de productos**

La caracterización de los aceites producto del hidrocraqueo se analizó mediante el cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de gases (GC-MS) para ayudar en la identificación de compuestos en los laboratorios de la Universidad Politécnica Nacional. Bajo las siguientes condiciones fueron realizadas las dos muestras líquidas obtenidas en el hidrocraqueo catalítico de polipropileno, Tabla 4.

**Tabla 4***Condiciones de operación de GC-MS*

<b>Parámetros</b>	<b>Condiciones</b>
Gas portador	Helio
Caudal del gas portador	1 ml/min
Temperatura del inyector	250 °C
Temperatura del detector	250 °C
Volumen de muestra	1 µL
Dilución (aceite/acetona)	5 µL/995 µL
Split	1/75
Velocidad de la carta	-
Atenuación	-

El procedimiento empleado empieza con la toma de 1 ml de la muestra para su dilución en cada vial seguido de la inyección de 1 µL de solución aceite/acetona. El programa de temperatura fue de 45 °C durante 3 minutos seguido de una velocidad de calentamiento de 2 °C/min a 100 °C durante 2 minutos, después se programó a 140 °C por 3 minutos a la velocidad de calentamiento de 3 °C/min, finalmente se aumentó a 250 °C a una velocidad de calentamiento de 25 °C/min y se mantuvo durante 35 minutos, en donde se realizó el escaneo en el espectrómetro de masas. Helio se utilizó como gas portador. Al finalizar el escaneo, se obtuvo el cromatograma en donde se desarrolló la integración de los 30 picos más significativos para generar el reporte en una hoja de cálculo de Excel, en donde se muestra los tiempos de retención y área de cada pico. Finalmente, para la determinación de los compuestos obtenidos, se realizó una comparación de cada pico con la base de datos de la librería NIST.

## CAPÍTULO IV

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 4.1. Distribución de productos

En la co-pirólisis de madera de pino y polímeros como PP y PE en una atmósfera de hidrógeno, existió el aumento de los rendimientos de las fracciones totales líquidas: 71-74% en peso bajo atmósfera de hidrógeno con catalizadores, 67-71% en peso en una presión de hidrógeno y 65% en peso en atmósfera inerte. (Sharypov et al., 2006)

Cabe mencionar que el rendimiento de la fracción líquida obtenida del hidrocraqueo catalítico con Ni-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue baja a comparación de la investigación de Sharypov et al. (2006), tanto para el ensayo de hidrogenación con agua, así como el ensayo con inyección de gas de hidrógeno, alcanzando rendimientos de 15,03% y 36,20%, respectivamente. Otro criterio que se consideró a más del rendimiento es la selectividad, en este caso el ensayo con gas de hidrógeno evidenció una mayor formación de compuestos alicíclicos causados por la hidrogenación; lo que demuestra un mejor efecto del gas aun cuando existió presencia de ésteres y mayor porcentaje en área de olefinas.

Sharypov et al. (2006), observaron altos contenidos de olefinas para la co-pirólisis en atmósfera inerte. Sin embargo, la atmósfera de hidrógeno reduce ligeramente dichos valores para los polímeros polipropileno y polietileno, además de la adición de los catalizadores, los cuales llevan a la reducción drástica de las olefinas y ciclo parafinas.

En este punto, los investigadores aseguran que existió un aumento notable de compuestos aromáticos utilizando hidrógeno tanto como para la mezcla madera de pino/PE y madera de pino/PP. Demostrando de esta manera, la importancia de utilizar una atmósfera de hidrógeno para la degradación del PP u otro polímero de interés con el objetivo de producir compuestos aromáticos.

Analizando únicamente la composición de los productos formados a partir de la alimentación madera de pino/PP en una relación 1/1 en peso en una atmósfera de hidrógeno y otra en atmósfera inerte; Sharypov et al. (2006), presentaron las composiciones de hidrocarburos con punto de ebullición por debajo de 180 °C, en porcentajes de área del análisis GC-MS, presentada en la Tabla 5; demostrando así la efectividad del hidrógeno para disminuir olefinas y aumentar la cantidad de productos aromáticos.

**Tabla 5**

*Composición de fracción de hidrocarburos con P.E. menor a 180 °C*

<b>Compuestos</b>	<b>Atm. inerte, sin catalizador (%)</b>	<b>Atm. de H<sub>2</sub>, sin catalizador (%)</b>	<b>Atm. de H<sub>2</sub>, con catalizador (%)</b>
Parafinas	51,2	50,8	71,9
Olefinas	40,9	35,3	14,2
Aromáticos	6,3	11,9	12,1
Sustancias con O <sub>2</sub>	1,6	2,0	1,8

Nota. Recuperado de "Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures Part IV: Catalytic pyrolysis of pine wood and polyolefinic polymers mixtures in hydrogen atmosphere" (p. 269), por V. Sharypov et al., 2006, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

Al comparar estos valores con los resultados de los procesos con agua añadida y flujo de gas de hidrógeno, Tabla 6, se muestra únicamente la presencia de parafinas y olefinas con punto de ebullición menor a 180 °C; en donde, es preciso resaltar la disminución de olefinas y aumento de parafinas en el proceso con agua, similar al comportamiento generado en la investigación de Sharypov et al. (2006). Al trabajar en una atmósfera de hidrógeno con catalizador; es notable la diferencia respecto a los resultados de la composición en un proceso con atmósfera inerte, sin catalizador.

Tabla 6

*Composición de hidrocarburos ligeros (<180 °C)*

<b>Compuestos</b>	<b>Proceso con agua (%)</b>	<b>Proceso con flujo de H<sub>2</sub> (%)</b>
Parafinas	51,04	47,01
Olefinas	48,96	52,99

A una velocidad de calentamiento de 10 °C/min la pirólisis térmica a 500°C de los residuos plásticos realizada por Kumar et al. (2019) presenta una mayor cantidad de productos semejantes a los obtenidos en el ensayo con flujo de gas de hidrógeno (Tabla 7) como: Pentano, 2-metilpenteno, 4-metilheptano, 1,3,5-trimetilciclohexano y 2,4-dimetilhepteno, los cuales representan un porcentaje total en área de 18,62% y dichos componentes en el presente ensayo, suman un 8,13%, debido a las bajas temperaturas de reacción empleadas. Además, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, los investigadores adquieren un 3,43% en área total de los productos 2,2-dimetil-3-deceno y 1-butil-2-propilciclopentano, a comparación de 22,18%, presuntamente como resultado de la hidrogenación, predominando la pirólisis catalítica en el ensayo con flujo de gas de hidrógeno.

Por otro lado, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, Kumar et al. (2019) obtienen compuestos semejantes en el ensayo con adición de agua (Tabla 8): 1-butil-2-propilciclopentano y 2-hexildecanol en un porcentaje de área total de 2% mientras que en el ensayo con agua se obtuvo 41,24% de dichos productos. Se observa el efecto de la hidrogenación respecto a la pirólisis térmica y a la presencia de grupos hidroxilo provenientes de la hidrólisis del agua.

**Tabla 7**

*Compuestos resultantes del hidrocrqueo con flujo de gas de hidrógeno*

<b>Compuestos</b>	<b>Fórmula</b>	<b>% Área</b>
<b>Gases</b>		
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	0,65
<b>Parafinas</b>		
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,73
4-metilheptano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1,62
4-metildecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	11,46
<b>Cicloalcanos</b>		
1,4-dimetilbiciclo[2,1,0]pentano	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	1,01
Cis-1,1,3,4-tetrametilciclopentano	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	2,03
1,3,5-trimetilciclohexano	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	4,92
1,2,3,4,5-pentametilciclopentano	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	3,21
cis-1-metil-2-(1-metiletilideno) ciclopropano	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	3,58
1,1-dimetil-2-propilciclohexano	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	5,33
1-butil-2-propilciclopentano	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	15,15

Compuestos	Fórmula	% Área
<b>Olefinas</b>		
2-metilpenteno	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,85
(Z)-4metil-2-penteno	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,88
4-metil-1,3-pentadieno	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	0,95
2,4-dimetil-1,3-pentadieno	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	1,21
4-metil-3-hepteno	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1,56
2,4-dimetilhepteno	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	2,48
(Z)-4-metil-2-deceno	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	5,44
2,2-dimetil-3-deceno	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	7,03
<b>Cicloalquenos</b>		
1,2,3-trimetilciclopenteno	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	1,90
3,3,5-trimetilciclohexeno	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	5,82
1,4-dimetil-5-(1-metiletil) ciclopenteno	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	3,63
<b>Ésteres</b>		
Acetato de tetrahidroionilo	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	18,56
<b>Total</b>		100,00



**Tabla 8***Compuestos resultantes del hidrocraqueo con agua*

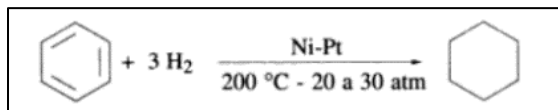
<b>Compuesto</b>	<b>Fórmula</b>	<b>% Área</b>
<b>Parafinas</b>		
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,49
4-metilheptano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1,10
4-metildecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	7,71
<b>Ciclo alcanos</b>		
(2,2-dimetilpropyldieno)ciclopropano	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	1,14
cis -1,1,3,4-tetrametilciclopentano	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	1,37
1,3,5-trimetilciclohexano	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	3,33
1,2,3,4,5-pentametilciclopentano	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	2,17
Cis-1-metil-2-(1-metiletil)-3-(1-metiletilideno)ciclopropano	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	2,41
1-butil-2-propilciclopentano	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	5,06
1-isopropil-1,4,5-trimetilciclohexano	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	6,33
<b>Olefinas</b>		
propeno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,44
2-metil-1-propeno	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,45
2-metil-1-penteno	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,57
2,3-dimetil-2-buteno	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,60
2,4-dimetil-1-penteno	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0,67
2,4-dimetil 1,4-pentadieno	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	0,69
2-metil-1-hepteno	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1,21
2,4-dimetil-1-hepteno	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	1,67

Compuestos	Fórmula	% Área
<b>Olefinas</b>		
2-metil-3-metilenonano	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	3,59
2,4-dimetil-1-deceno	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	5,14
<b>Cicloalquenos</b>		
1,2,3-trimetilciclopenteno	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	1,28
3,3,5-trimetilciclohexeno	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	3,93
<b>Alcoholes</b>		
(2,4,6-trimetilciclohexil)metanol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	6,22
(2,4,6-trimetilciclohexil)metanol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	6,26
2-hexildecanol	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	36,18
<b>Total</b>		100,00

Dentro de todos los compuestos obtenidos presentados en las tablas 7 y 8, se observa varios derivados del ciclohexano, el cual se obtiene por métodos convencionales como el reformado catalítico a partir de la nafta del petróleo y por hidrogenación de benceno (Primo, 1996), por tanto se presume que la reacción de hidrogenación de benceno formado en el presente trabajo de investigación, dio lugar a un alto porcentaje de cicloalcanos. Como se muestra en la Figura 19, la reacción de benceno a ciclohexano es llevada a cabo a una temperatura de 200 °C en presencia de hidrógeno y catalizadores en donde se encuentra contenido el metal níquel, condiciones similares a las que se realizó los dos ensayos, por lo tanto, está justificada la obtención de benceno a través de los productos de su hidrogenación.

**Figura 19**

*Reacción de obtención de ciclohexano*



Nota. Recuperado de *Química orgánica básica y aplicada* (p. 188), por E. Primo, 1996, Editorial Reverté, S.A.

La presencia de cicloalquenos en los dos ensayos (Tablas 7 y 8), como el ciclohexeno, se debe a la hidrogenación parcial selectiva de los hidrocarburos aromáticos. De acuerdo a la patente n° US3912787A (1974), los metilciclohexenos se producen con un alto rendimiento a partir de la hidrogenación parcial de tolueno en agua, empleando un catalizador de rutenio promovido con manganeso y níquel soportado en alúmina. En cuanto a la presión de reacción, se prefiere en el rango de 7 a 138 bar de presión de hidrógeno.

Por otro lado, un alto rendimiento de compuestos ciclohexenos se obtiene también a partir de la hidrogenación parcial de benceno en agua, debido al contenido de una fase metálica dispersa sobre un soporte sólido, asociado con rutenio y al menos un componente promotor que puede ser un metal de los grupos VIB (Cr, Mo, W), VIIB (Mn, Re) y los grupos VIII (Fe, Co, Ni). El rutenio se asocia con material de soporte sólido como sílice, alúmina, carbón, titania, y mezclas de los mismos. Cabe mencionar que el catalizador recomendado es rutenio-níquel-alúmina. (Estados Unidos Patente n° US3912787A, 1974)

El trabajar con catalizadores similares a los mencionados en la patente nº US3912787A (1974) “Hidrogenación selectiva parcial de aromáticos”, y la atmósfera de hidrógeno, independientemente de su origen, justifica la obtención de cicloalquenos en los dos ensayos realizados en el presente estudio.

La mayor presencia de cicloalquenos en el ensayo con flujo de gas de hidrógeno (Tabla 7), demuestra otra ventaja de trabajar con flujo de gas, generando una mayor eficiencia a diferencia del ensayo con inyección de agua (Tabla 8). Las comparaciones de dichos ensayos se presentan más adelante, en la figura 20.

Las diferentes condiciones de operación que influyen en la distribución de los productos líquidos, su rendimiento y selectividad, son discutidos a continuación, con el fin de argumentar los resultados obtenidos y encontrar las mejores condiciones para obtener un hidrocrqueo catalítico selectivo, cabe mencionar que no se efectuó el análisis de los productos gaseosos y sólidos.

#### **4.2. Efectos del agua y gas de hidrógeno**

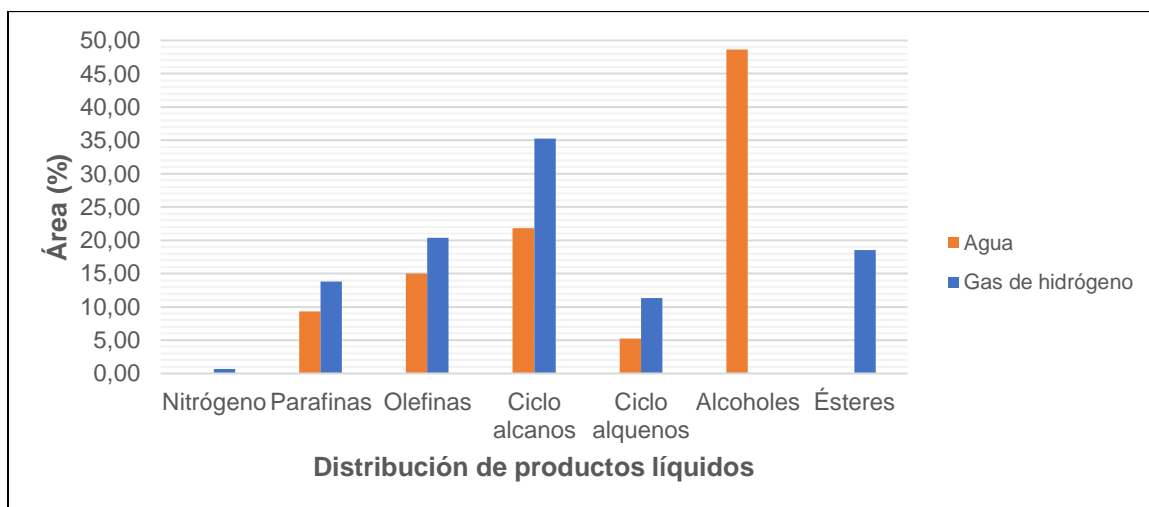
Son limitadas las investigaciones con presencia de agua para generar hidrógeno; sin embargo, otros autores Wu y Williams (2009), analizaron la producción de hidrógeno por gasificación de vapor de polipropileno en presencia de varios catalizadores de níquel. El proceso estuvo conformado por dos etapas; en el primer reactor a 500°C, se efectuó la pirólisis de 1 g de polipropileno y los gases obtenidos pasaron por un segundo reactor a 800 °C, en donde se encuentra el lecho con 0,5 g de catalizador. 4,74ml por hora de agua fluyeron en el sistema después de la pirólisis de polipropileno y antes del catalizador. Finalmente, se condensaron los productos para su posterior análisis, obtenido altos rendimientos en la producción de hidrógeno.

Este sistema es muy similar a los dos ensayos presentados, especialmente en el proceso con adición de agua; no obstante, la cantidad de 0,2 ml añadida es muy pequeña a comparación de la empleada en el estudio de Wu y Williams (2009). Permitiendo justificar la falta de hidrogenación para un hidrocraqueo más selectivo.

La utilización de agua para generación de hidrógeno en el hidrocraqueo catalítico, reflejó en términos generales, un hidrocraqueo sobresaliente debido al menor porcentaje de olefinas obtenidas a diferencia del ensayo con flujo de gas de hidrógeno, Figura 20, lo que asegura la transformación de olefinas al hidrogenarse. Sin embargo, en una distribución global de los productos líquidos, existió un mayor porcentaje en área de pico en los productos alicíclicos, Figura 21, en el proceso efectuado con un flujo de gas de hidrógeno. Esto permite asegurar la ruptura de los dobles enlaces de las olefinas para, posteriormente, formar parafinas (necesarias para la formación de precursores aromáticos) y ciclo parafinas. Estas últimas, indican la posibilidad de la existencia de compuestos aromáticos, como benceno y alquilbenceno, pues a partir de estos aromáticos, se derivan compuestos como ciclo hexanos, entre otros. La existencia de compuestos ciclo alquenos en mayor porcentaje de área en el ensayo con flujo de gas de hidrógeno, afirma una vez más la posible hidrogenación de productos aromáticos, evidenciando de esta manera, la mejor efectividad que obtuvo el ensayo con adición de hidrógeno a comparación del ensayo con agua.

**Figura 20**

Distribución micro de productos líquidos

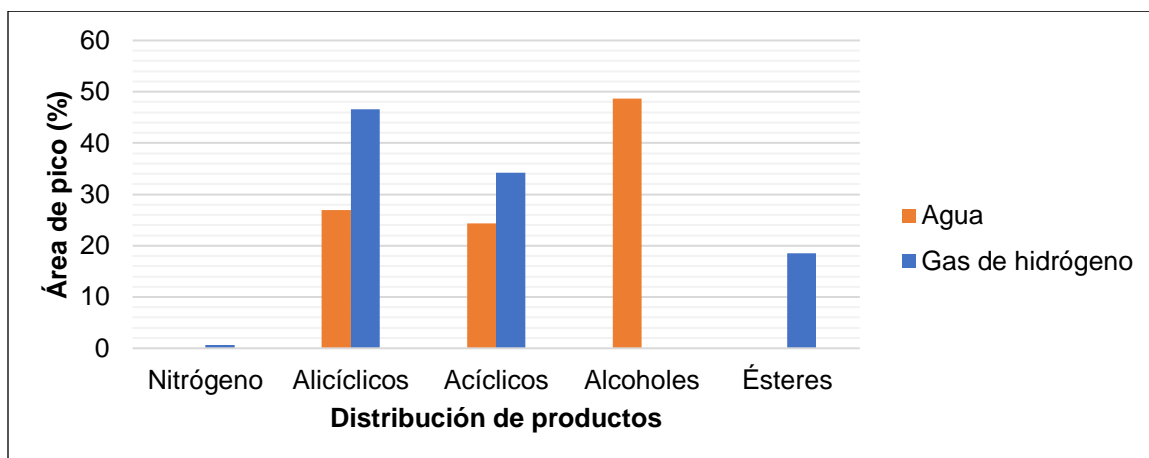


La formación de mayor cantidad de compuestos alicíclicos en el proceso con hidrógeno como gas de reacción debido al flujo de 54,34 cc/min utilizado, es evidente en los resultados como se muestra en la Figura 21, en donde, el porcentaje de estos compuestos, representan el 46,58%, considerando al grupo con mayor presencia en el producto líquido.

Cabe mencionar que el ensayo con adición de agua muestra la ventaja de presentar alcoholes en su distribución de productos a diferencia de la muestra con hidrógeno la cual produjo ésteres, Figura 20. Estos últimos compuestos, al hidrogenarse, se transforman en alcoholes. Por lo tanto, 0,2 ml de agua empleado, fue capaz de producir el hidrógeno necesario para hidrogenar posibles ésteres formados, obteniendo en mayor proporción de productos líquidos, a los alcoholes.

**Figura 21**

*Distribución global de productos de la degradación de PP*



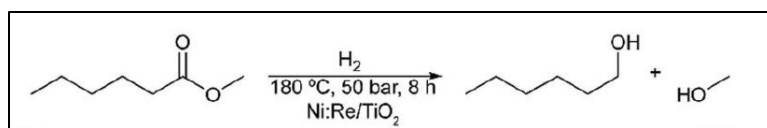
Como se muestra en la Figura 21, en la pirólisis de PP en atmósfera de hidrógeno, existe la presencia de nitrógeno y compuestos como ésteres los cuales no existen en el ensayo en el cual se empleó agua para la obtención de hidrógeno. Esto se debe en primer lugar, a la posible difusión del gas  $N_2$  en el líquido debido a la utilización de este para eliminar la presencia de oxígeno, antes de enviar un flujo de gas de hidrógeno, cabe mencionar que, en el proceso, se trabajó con un flujo de 88,23 cc/min de  $N_2$ , lo cual representa un 61,89% de la mezcla  $H_2 - N_2$ . Por lo tanto, es posible creer que la cantidad de nitrógeno y el periodo de tiempo dentro del sistema, fueron las razones para estar presente en el producto, ya que, en la muestra con agua, no existió dicho elemento en el producto final.

Los ésteres presentes, específicamente el acetato de tetrahidroionilo, son compuestos con grupos cicloalcanos y oxígeno contenidos en su estructura, esto indica la transferencia de hidrógeno suscitada por parte del gas de reacción y del oxígeno contenido en el aire del sistema.

Mientras que el agua añadida en el proceso de degradación de PP para obtención de hidrógeno el cual es necesario en la hidrogenación de olefinas, demuestra la actuación que tiene en el sistema ya que existe presencia de compuestos alicíclicos en menor cantidad y alcoholes provenientes del oxígeno del agua. No obstante, al comparar la presencia de ésteres en la muestra con gas de hidrógeno y alcoholes a partir del agua, es posible asumir que en el primer ensayo no existió el flujo suficiente de hidrógeno para reducir el éster a un alcohol, como lo menciona Liu et al. (2017), quienes presentan en su investigación la hidrogenación de un metil éster en alcohol, Figura 22. En donde, a una temperatura de 180 °C con una atmósfera de 50 bar de hidrógeno catalizada con presencia de los metales níquel-renio soportados en TiO<sub>2</sub>, es posible reducir el éster, sin embargo, el tiempo de reacción es mucho mayor al ejecutado en el presente trabajo.

## Figura 22

### *Reacción de reducción de ésteres a alcoholes*



Nota. Recuperado de “Supported nickel-rhenium catalysts for selective hydrogenation of methyl esters to alcohols” (p.9762), por K. Liu et al., 2017, *Royal Society of Chemistry*.

La generación de alcoholes también se sustenta en la investigación realizada por Rojas et al. (2018) indicando la alta selectividad a alcohol cetílico por influencia del níquel soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la conversión del éster palmitato de metilo con una presión de 800 psi de hidrógeno a 260 °C en un tiempo de reacción entre 3 y 15 horas. Además, existieron otros productos de reacción como posiblemente hexadecano, y otras reacciones como la ruptura de enlaces C-C. La selectividad a hexadecano



también presenta fue posible encontrarla con una alta selectividad, debido a que el alcohol formado sufre una rápida hidrogenólisis (separación C-C o carbón-heteroátomo), posiblemente porque primero ocurre la formación de alcohol y a continuación, la reducción a una parafina, en este caso, hexadecano, cuando el tiempo de reacción aumenta.

Esta publicación emitida en el 2018, indica la posible formación de alcoholes, es decir, en algún momento existió compuestos ésteres que pudieron ser convertidos por la utilización de un catalizador como el Ni-K/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en donde el níquel es selectivo para formar un alcohol, tomando a consideración que las condiciones de operación presentadas en las investigaciones descritas anteriormente, presentan similitud con el presente trabajo a excepción del tiempo de reacción. Además, tanto en la investigación de Liu et al. (2017) como Rojas et al. (2018), trabajan a temperaturas bajas para hidrogenar ésteres, similar al presente proyecto de investigación.

En una investigación realizada por Sekine y Fujimoto (2003), se empleó hidrógeno a una presión de 4 MPa, como gas de reacción en el proceso de degradación de polipropileno catalizado con Fe/carbón activado a 400 °C. Se asumió que la hidrogenación de olefinas fue promovida por el catalizador debido al consumo notable de hidrógeno. Este consumo se cree que generó la descomposición del polímero, aumentando de manera uniforme a medida que aumentaba la carga de Fe. Esto debido a que el metal cataliza la hidrogenación de radicales hidrocarbonados u olefinas. Este estudio confirma la efectividad que tiene el uso de hidrógeno al lograr una degradación del polímero y a su vez, obteniendo una alta selectividad de productos nafta.

Mientras tanto, los investigadores Lee et al (2016), realizaron un hidrocraqueo catalítico de tetralina para obtención de hidrocarburos aromáticos, en donde la alimentación de hidrógeno dependió de la relación molar H<sub>2</sub>/tetralina de 4 a 8.

Obteniendo el mayor rendimiento de aromáticos (BTX) 64,2% y menor porcentaje de naftas (3,7%) a 450 °C, con una relación molar de 8, a diferencia del 43,6% de compuestos aromáticos (BTX) y 4,4% de naftas con la relación molar de 4, empleando en ambos casos, un catalizador Ni-Sn/H-Beta, después de analizar la composición adecuada del catalizador. Por otro lado, la formación de naftalenos y compuestos aromáticos pesados ( $C_{10}$  y  $C_{11}^+$ ) fue mayor con una relación  $H_2$ /tetralina más baja, es decir, 4. Por lo tanto Lee et al. (2016), sugieren trabajar con una relación molar mayor a 4, lo cual significa una mayor cantidad de hidrógeno para conseguir un craqueo del anillo nafténico con el fin de obtener hidrocarburos BTX.

Para comparar la cantidad de hidrógeno entre el hidrocraqueo de tetralina y la de PP, se asumió una carga de 270 g de tetralina, al igual que el PP cargado en la muestra con adición de flujo de gas de hidrógeno. Equivalentes a 2,042 moles de tetralina, que al multiplicarlo con la relación molar  $H_2$ /tetralina de 8 y de 4, se obtiene 16,33 y 8,17 moles de hidrógeno, respectivamente. Mientras tanto, a partir de la ecuación general de los gases ideales se calcula 0,19 moles en los 75 minutos que fluyo el gas, las condiciones del gas se presentan en la Tabla 9. En cuanto a las moles de hidrógeno generadas al incorporar agua al sistema, se calcula a partir de 0,2 ml de agua empleados, lo que equivale a 0,01 moles. Lo que demuestra una posible eficiencia en la cantidad de moles que fluyeron en el sistema con el fin de mejorar el craqueo y a su vez, predominar la hidrogenación de compuestos para su posterior transformación a hidrocarburos aromáticos.

**Tabla 9***Condiciones del gas hidrógeno*

Temperatura a la que ingresa el gas	249,5 °C
Presión	2 bar
Volumen	54,34 cc/min
Tiempo en el que fluye el gas	75 min

A 450 °C con una relación molar H<sub>2</sub>/tetralina de 4, el rendimiento de los productos líquidos con el catalizador Ni-Sn/H-beta fue de 81,5%, a diferencia de 71,8% para una relación molar de 8. Al compararlo con los dos ensayos efectuados; Tabla 10, el comportamiento es inverso, debido a que, en los procesos de flujo de gas y adición de agua, a mayor cantidad de moles, el rendimiento de productos líquidos aumentó; sin embargo, la dosis inyectada de hidrógeno, es mucho más pequeña que la trabajada en la pirólisis catalítica del trabajo de investigación con tetralina, por lo cual se mantiene el argumento de los investigadores, el cual indica que a una mayor relación de H<sub>2</sub>/tetralina se obtiene mayores rendimientos de productos petroquímicos aun si el rendimiento de los productos líquidos es menor.

**Tabla 10***Efectos de ensayos con hidrógeno y agua en pirólisis catalítica de PP*

Tipo de proceso	Moles de H <sub>2</sub>	Rendimiento %
Flujo de gas de hidrógeno	0,19	36,21
Adición de agua	0,01	15,03

Una vez realizada la investigación del efecto del hidrógeno y agua para el hidrocraqueo, se puede confirmar la eficacia del ensayo aplicando un flujo de gas de hidrógeno a comparación de la adición de agua empleado en el proceso de pirólisis catalítica de polipropileno; debido a la mayor presencia de compuestos alicíclicos y superior rendimiento de producto líquido. No obstante, se presume que la cantidad de hidrógeno enviado al sistema en forma de agua y flujo de gas, fue relativamente bajo durante los tiempos de reacción de 72 y 75 minutos, respectivamente. Para lo cual no pudo ser posible la conversión total de naftas (las cuales tienen una mayor presencia en el producto líquido), a compuestos BTX, tomando a consideración la presencia de compuestos cicloalcanos los cuales son derivados de la hidrogenación del benceno como el 1,1-dimetil-2-propil-ciclohexano, y 1,3,5-trimetil-ciclohexano, hidrocarburos encontrados en el resultado del análisis GC/MS realizado. Debido a lo antes mencionado, es posible asumir también, que el tiempo tomado para la pirólisis catalítica no fue el correcto al trabajar con temperaturas de reacción relativamente bajas, logrando un reordenamiento de las moléculas BTX transformándolas así a productos alicíclicos, alcoholes o ésteres. Esta última suposición se analizará más adelante en la discusión del efecto del tiempo y temperatura de reacción.

#### **4.3. Efecto del tiempo de reacción**

La presencia de compuestos ésteres en la muestra con hidrógeno como gas de reacción, conduce a la sospecha de un tiempo de reacción insuficiente para completar con la hidrogenación a las condiciones de operación, por otro lado, el alto porcentaje de área de pico de alcoholes (48,66%) como productos en el ensayo con agua, indica la posibilidad de haber logrado la hidrogenación de compuestos como ésteres en el tiempo de reacción de 72 minutos. Sin embargo, en la investigación de la reducción del éster palmitato de metilo a alcohol cetílico realizado por Rojas et al. (2018), a una

temperatura de 260 °C y 800 psi de hidrógeno, requiere un mínimo de tiempo de reacción de 3 horas para dicha conversión. La posible causa de obtener alcoholes como el compuesto 2-hexil-decanol, producto de la hidrogenación de ésteres, es atribuido, como lo mencionan dichos autores, a la alta selectividad al alcohol con sólo agregar 1% de níquel al catalizador  $\text{Ru}_4\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , debido a que no se generan parafinas por la influencia del níquel sobre el rutenio, lo cual provoca aparentemente el bloqueo de la actividad a una parafina como el hexadecano, promoviendo la formación de sitios ácidos, más selectivos a la hidrogenación en posición carbónica. Es así que, en el presente estudio empleando un catalizador  $\text{Ni-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con una composición de 2% en peso para el níquel y potasio, podría ser una razón para obtener alcoholes en la muestra con agua, producto de la interacción entre el potasio metálico y las especies de níquel.

La hidrogenación de compuestos aromáticos a cicloalquenos ocurre en un rango de 45 minutos a 4 horas, se cree que, al trabajar con tiempos de reacción de 72 y 75 minutos en el presente estudio, es posible la generación de cicloalquenos a causa de la hidrogenación parcial de aromáticos. (Estados Unidos Patente nº US3912787A, 1974)

En cuanto al estudio del tiempo de reacción en la investigación realizada por Sekine y Fujimoto (2003), el producto sólido disminuyó, incluido los polímeros bajos en un tiempo de reacción de 1 hora, ya que, al realizarlo durante un tiempo de reacción de 0,5 h, se observó que dicho tiempo era demasiado corto para promover el craqueo térmico. Por lo antes mencionado, en 0,5 h, la fase dominante fue la degradación térmica, mas no la catalítica aun cuando algunos polímeros bajos lograron descomponerse lo suficiente para tener contacto con el catalizador.

Mientras en una atmósfera de hidrógeno, con tiempo de reacción de 1 h, se demostró la capacidad de promover la degradación catalítica. Se observó, además, la

influencia de gas como el hidrógeno después de un tiempo de reacción de 5 h en la distribución de producto es relativamente pequeña, este comportamiento lo asumen por la desactivación del catalizador empleado, es decir, la degradación catalítica de una fracción de residuo o un aceite pesado como el gasóleo de vacío, se desactivó entre 2 y 5 h, continuando con la degradación térmica del polipropileno. Por lo tanto, los investigadores afirman que, a altas temperaturas o largos tiempos de reacción, la distribución de productos es más influenciada por la pirólisis térmica que por la pirólisis catalítica. (Sekine y Fujimoto, 2003)

Trabajar con un tiempo de reacción de 1 hora, también es afirmado en la investigación de despolimerización de HDPE con carbón sobre catalizadores de sílice-alúmina cargados de metales como platino, níquel, hierro y paladio a 430 °C en atmósfera de hidrógeno, realizada por los autores Ding et al. (1996). La conversión total y el rendimiento de aceite aumentaron al incrementar el tiempo de reacción a 1 h. A los 60 min de reacción la conversión fue del 71,1% y al aumentar el tiempo a 90 min, 73,9%, mientras el rendimiento del producto líquido, el cual está presente en mayor cantidad en los productos, disminuyó del 47% (a los 60 min) al 40,2% a los 90 min. Gracias a esta investigación se puede afirmar que, bastaría una hora de reacción para obtener un mayor rendimiento en los productos líquidos. Al comparar el rendimiento entre las muestras con agua y flujo de gas de hidrógeno en una mínima diferencia de 3 minutos, los rendimientos fueron de 15,03 y 36,21%, respectivamente. Pero dado una diferencia insignificante en el tiempo de reacción empleado, se presume que la diferencia de rendimientos entre las pruebas no dependió del tiempo de reacción.

Sin embargo, Insura et al. (2010), presentan un estudio sobre la degradación catalítica de polietileno de baja densidad en un tiempo de reacción de 1 h a 425 °C, tiempo necesario para obtener mayores rendimientos en productos n-alcenos, seguidos

de compuestos aromáticos y a su vez, menores rendimiento de cicloalcanos y n-alquenos. Aunque bajo la presencia de catalizadores de platino y rodio soportados en alúmina, era notable el mejoramiento de las propiedades de los combustibles obtenidos, la formación de carbón/coque produjeron una disminución en el rendimiento. Los autores califican a este efecto por el posible tiempo de residencia de 1 h. Pues, al parecer, algunos componentes líquidos se convirtieron en carbón/coque ocasionado por los posibles largos tiempos en donde existió un mayor contacto con los catalizadores. Por ello, la formación y condensación de aromáticos en la superficie de los catalizadores condujo a mayores rendimientos de carbón/coque.

Varias investigaciones presentadas, argumentan un tiempo de reacción de 1 hora, esto permite confirmar que el tiempo empleado en los dos ensayos fueron los correctos aun si la presencia de cicloalquenos es debido al tiempo trabajado en ambos ensayos, sin embargo, es necesario considerar que no solamente influyó el tiempo, sino también las bajas temperaturas para generar la posible hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, por lo cual, esta condición de operación no es necesario modificarla.

#### **4.4. Efecto de la temperatura de reacción**

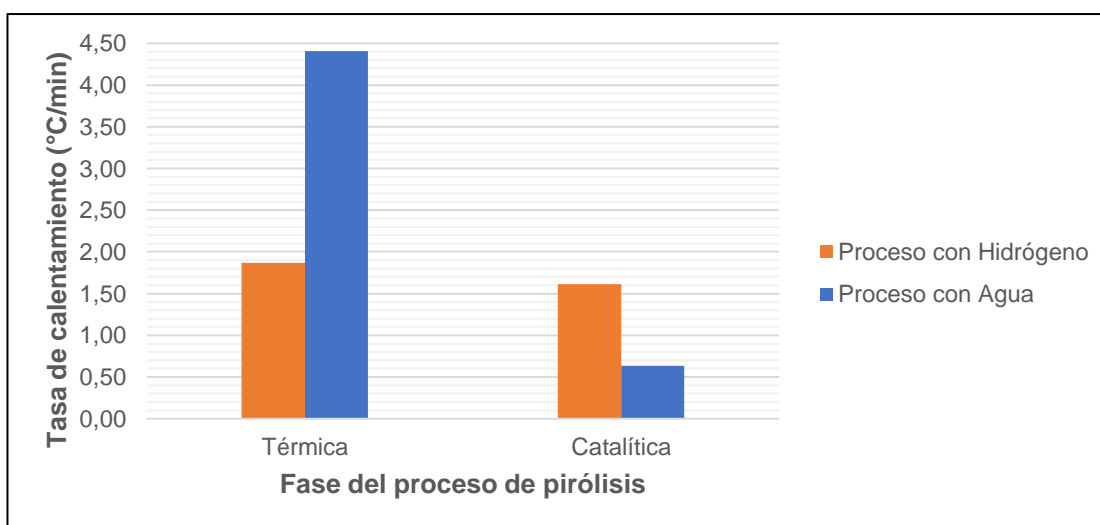
En la pirólisis térmica a 500 °C de la investigación por parte de los autores Kumar et al. (2019), concluyen su investigación de degradación de mezcla de polímeros, argumentando que, la velocidad de calentamiento lenta es propicia para la formación de compuestos aromáticos y alifáticos de mayor peso molecular, si la tasa de calentamiento fuese rápida, se formarían compuestos gaseosos en mayor cantidad. Cabe señalar que los investigadores lo discutieron en función de las tasas de calentamiento de 10 y 20 °C/min.

Respecto a la degradación de PP, en la Figura 23 se indica las tasas de calentamiento para los dos ensayos, en donde se aprecia un lento calentamiento promedio de las dos etapas de la pirólisis; sin embargo, en ambos procesos se trabajó hasta temperaturas menores a 310 °C.

Lo que influye totalmente en los productos al compararlo con varios estudios relacionados. No obstante, continuar con una tasa de calentamiento lenta, es adecuada para obtener los productos de interés.

**Figura 23**

*Tasa de calentamiento en fases de pirólisis*



Las temperaturas de reacción para la hidrogenación de compuestos aromáticos están en el intervalo de 38 a 200 °C, aunque puede variar hasta los 260 °C, sin embargo, las temperaturas sugeridas son aproximadamente entre 150 a 200 °C. Como es de conocimiento, en el presente trabajo se operó a temperaturas en el rango de 229 a 310 °C. Por lo tanto, es posible que, los aromáticos hayan sido hidrogenados al estar presente en las condiciones mencionadas. (Estados Unidos Patente nº US3912787A, 1974)



Por otro lado, Lin y Yen (2005), estudiaron el craqueo catalítico de polipropileno en un rango de temperatura de 290 a 430 °C, demostrando la máxima tasa de hidrocarburos producidos de 56% en peso por minuto, a 430 °C, después de 0,5 min de la degradación del polímero, la fundición del PP fue aproximadamente de 3 minutos. A medida que la temperatura de reacción disminuyó, la velocidad de producción también decreció mientras el tiempo para la degradación de polipropileno aumentó. Cabe mencionar que, al realizar el craqueo catalítico a 290 °C, la tasa de producción de hidrocarburos fue mínimo con la degradación del polímero, el cual fue durante 15 minutos.

Dentro los rendimientos obtenidos a una temperatura de 430 °C realizado por Lin y Yen (2005), se observa un mayor rendimiento en productos gaseosos (93,71%), distribuidos en gases (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), gasolinas (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) e hidrocarburos BTX, este último, presenta el menor rendimiento, debido al alto porcentaje de gasolinas, presentes en la distribución de productos gaseosos. Si embargo, a dicha temperatura, el rendimiento de residuos es menor (5,27%), a comparación de la mínima temperatura de operación, 290 °C, (9,56%), cabe señalar que el catalizador utilizado fue zeolita HUSY.

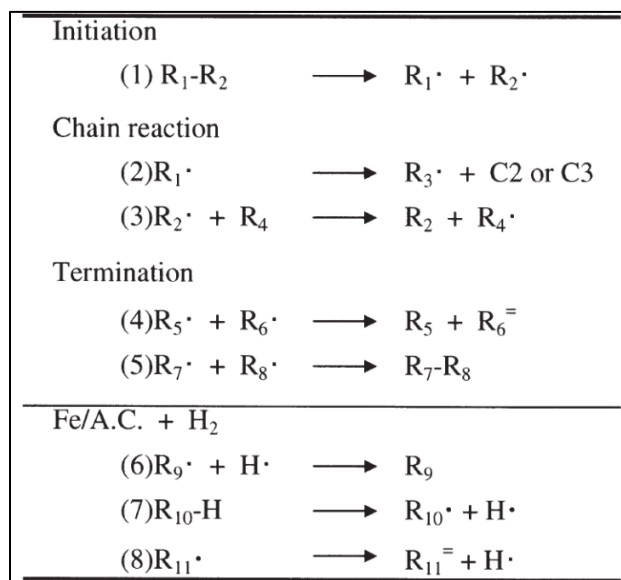
Para los investigadores Sekine y Fujimoto (2003), la degradación del polímero polipropileno se promueve considerablemente al aumentar la temperatura de reacción en solo 10-20 °C. Al comparar el resultado a 410 °C con 400 °C, el porcentaje de distribución del sólido (PP) disminuyó 20 puntos y aumentó el rendimiento del líquido producido. Mientras a 420 °C, la degradación de PP ascendió para obtener un destilado aún más ligero.

Se destaca, además, el rendimiento de la nafta, la cual incrementó gracias a la temperatura de reacción de 420 °C, pero los rendimientos de productos como gasóleo se mantuvieron relativamente constantes en las 3 temperaturas mencionadas, esto se debe porque el polipropileno se rompió primero a un aceite pesado, después, a un destilado medio y finalmente a una fracción ligera. (Sekine y Fujimoto, 2003)

Al trabajar con una temperatura de reacción, inferior a 400 °C o un tiempo de reacción menor a 1h, Sekine y Fujimoto (2003), suponen que existen muchos radicales hidrocarbonados macromoleculares, por lo cual, el producto líquido se encuentra en una posición (como en la reacción 5 de la Figura 24) en la que la recombinación ocurre fácilmente debido a que estos radicales se mueven muy rápido. Por lo tanto, al trabajar con un catalizador, en este caso Fe/CA con un flujo de gas de hidrógeno, los radicales hidrocarbonados se hidrogenan (reacción 6, Figura 24) suprimiendo la recombinación, promoviendo la descomposición del polipropileno, incluido los polímeros pequeños cuyo diámetro molecular es mucho más grande que el tamaño de poro de los catalizadores. Por otro lado, a una temperatura de reacción superior a 420 °C, podría ocurrir una reacción en cadena como las reacciones 2 y 3 de la Figura 24. Debido a esto, la distribución del producto en presencia de un catalizador es semejante a la degradación térmica, es decir, que la descomposición se suprime gracias a la utilización de un catalizador si dicho catalizador promueve la hidrogenación.

**Figura 24**

*Secuencia de reacciones en cadena de radicales*



Nota. Recuperado de “Catalytic degradation of PP with an Fe/activated carbon catalyst” (p. 111), por Y. Sekine y K. Fujimoto, 2003, *J Master Cycles Waste Manag.*

Como es evidente, la temperatura es uno de los parámetros fundamentales para la obtención de precursores aromáticos. Una explicación de este efecto se encuentra en el proyecto de pirólisis catalítica rápida de madera blanda bajo el catalizador HZSM-5 realizado por Wang (2017). Quien señala que, a una temperatura mayor a 350 °C es posible la transformación de alquenos en alcanos para posteriormente, obtener compuestos aromáticos. El oxígeno existente en formas como ácido y ésteres carboxílicos podrían ser eliminados a partir de la reacción de deshidratación y descarboxilación. Es preciso destacar la temperatura de trabajo, la cual fue de 450 °C, porque a dicha temperatura, podría proteger al catalizador de la desactivación a causa del vapor.

Por todo lo expuesto anteriormente, la formación de precursores aromáticos tiene lugar a temperaturas altas en el rango de 400 – 450 °C, temperaturas que no fueron trabajadas en los 2 ensayos realizados. Además, la ubicación del catalizador en la parte superior, no contó con la temperatura adecuada para activar al catalizador y obtener una mejor transformación de los gases que atravesaron el lecho empacado. Sin embargo, queda sustentado que en dichas temperaturas la formación de compuestos aromáticos es verídico, con la ayuda de catalizadores e hidrógeno como gas de reacción. De esta manera, es posible deducir que sí se llegase a una temperatura, por lo menos de 400 °C, existiría la presencia de hidrocarburos aromáticos, en un mayor porcentaje de rendimiento, independientemente del tipo de catalizador y relación catalizador/PP utilizada.

#### **4.5. Efecto de la presión de vacío**

Comúnmente, el proceso de hidrogenación se realiza en atmósferas de hidrógeno a presiones altas como se menciona en la investigación de Lee et al. (2016) del hidrocraqueo de tetralina a una presión total 4MPa; sin embargo, en la investigación de Roy et al. (1999) coloca a la pirólisis al vacío de neumáticos como un proceso eficiente al no emitir sustancias tóxicas y trabajar a temperaturas bajas, es decir, aproximadamente 500 °C, temperatura que no sería posible desarrollarla en una pirólisis atmosférica para la degradación de neumáticos reciclados. A condiciones de vacío (6-10 kPa), los autores afirman un menor tiempo de residencia de los hidrocarburos formados, de esta manera, evitan reacciones secundarias indeseables como la formación de depósitos de carbón y reacciones de descomposición de compuestos valiosos.

Los productos de la pirólisis de neumático estuvo distribuido, en fracciones ligeras las cuales están compuestas por 45% aromáticos, 15% isoalcanos, 22% alquenos, 7% naftenos, 1% alcanos y 10% de hidrocarburos de mayor peso molecular y compuestos heterocíclicos gracias al análisis cromatográfico. Mientras las fracciones pesadas fueron probadas como aditivos de carretera y materia prima para la obtención de coque. (Roy et al., 1999)

La presión de vacío en unidades bar corresponde a 0,06 hasta 0,1 en la investigación de Roy et al. (1999), al comparar con los ensayos de inyección de agua e hidrógeno del presente estudio, 0,02 y -0,49 bar, respectivamente, se puede establecer que bajo estas condiciones de operación, mucho más bajas, la presencia de compuestos aromáticos será favorecida.

#### **4.6. Efecto del catalizador Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

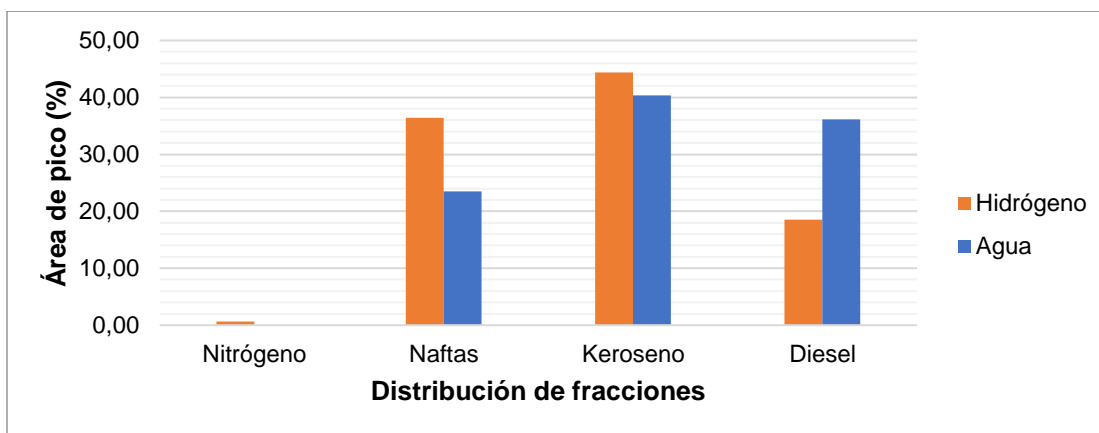
En primer lugar, hablar de la presencia o ausencia de catalizador, es fundamental para la pirólisis de polímeros. Según Sonawane et al. (2014), en la ausencia de catalizador para la degradación de polietileno de alta densidad (HDPE), el proceso genera un rendimiento de producto líquido del 60-62%, mientras tanto, con la presencia de 5% de zeolita natural se obtiene 65-67% y con 5% de alúmina, 70-71%. Con tiempos de reacción de 3,5 horas sin catalizador y 2,5 horas para ambos catalizadores. Considerando a la alúmina como mejor catalizador en términos de apariencia física y rendimientos. Al trabajar con alúmina, los autores encontraron el menor porcentaje de ceras y al comparar el poder calorífico del aceite, los resultados con alúmina, representan un mayor poder calorífico lo cual es beneficioso a la hora de utilizar el aceite como combustible.

Los resultados del análisis GC/MS de aceite sin catalizador, proporciona parafinas, olefinas y fracciones de alto peso molecular. Usando zeolita natural, las fracciones de gasolina son mucho mayores a comparación que el de sin catalizador, pero las fracciones de hidrocarburos con altos pesos moleculares también son altas, lo cual se considera indeseable. Mientras tanto, el producto obtenido con alúmina contiene una amplia gama de hidrocarburos  $C_4$ - $C_{21}$  que incluyen gasolinas ( $C_5$ - $C_{10}$ ), keroseno ( $C_{11}$ - $C_{13}$ ) y diésel ( $C_{13}$ - $C_{18}$ ), y una menor cantidad de hidrocarburos pesados ( $C_{20}$ - $C_{37}$ ). (Sonawane et al., 2014)

Al comparar dichos resultados con la presente investigación, los ensayos desarrollados con hidrógeno y agua en presencia del catalizador Ni-K/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , presentan compuestos que van desde hidrocarburos  $C_3$ - $C_{16}$  y  $C_5$ - $C_{15}$ , respectivamente. La presencia de dichos componentes en los aceites obtenidos, se encuentran representados en valores porcentuales de área en la Figura 25. Destacando la ausencia de compuestos pesados, lo cual es deseable y permite confirmar lo citado por Sonawane et al. (2014), en base a la efectividad de la alúmina como catalizador y el beneficio conseguido a diferencia de una pirólisis no catalítica. Además de recalcar la mayor producción de naftas en el ensayo con hidrógeno en relación al ensayo con agua, convirtiéndolo en un ensayo más favorable.

**Figura 25**

*Fracciones del producto líquido del proceso de hidrocraqueo*



Los autores Sharypov et al. (2006), también realizan una comparación en presencia y ausencia de catalizadores para la degradación de madera de pino/polímeros a 400 °C, en donde observaron la disminución de los contenidos de cicloalcanos y olefinas bajo co-hidropirólisis catalítica. La influencia del catalizador fue evidente para la hidrogenación de olefinas, argumentando, además, la acción del catalizador al desfavorecer los mecanismos que proceden a la obtención de cicloalcanos. Visiblemente, de los dos ensayos experimentados con el catalizador Ni-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la muestra con adición de agua, presenta este comportamiento.

La composición del producto líquido con punto de ebullición entre 180 – 350°C del estudio de degradación de madera de pino/PP en atmósfera de hidrógeno en ausencia y presencia de catalizador, se muestra en la Tabla 11, expresado en porcentaje de área. (Sharypov et al., 2006)

Encontrando un mayor porcentaje en alcanos y compuestos aromáticos, gracias al empleo de un catalizador, lo que demuestra la eficiencia que posee la pirólisis catalítica respecto a la no catalítica. Sin embargo, la presencia de compuestos con oxígeno, se encuentran con una mínima diferencia; posiblemente por la composición del catalizador. (Sharypov et al., 2006)

**Tabla 11**

*Composición de fracción de hidrocarburos con P.E. 180-350 °C*

<b>Composición</b>	<b>Atmósfera de H<sub>2</sub>, sin catalizador (%)</b>	<b>Atmósfera de H<sub>2</sub>, con catalizador (%)</b>
Alcanos normales + isoalcanos	19,4	45,1
Cicloalcanos	36,8	17,1
Alquenos	22,6	9,3
Aromáticos	2,4	7,1
Sustancias con Oxígeno	1,6	1,8

Nota. Recuperado de “Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures Part IV: Catalytic pyrolysis of pine wood and polyolefinic polymers mixtures in hydrogen atmosphere” (p. 269), por V. Sharypov et al., 2006, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

Esta investigación apoya al uso de catalizadores para la degradación de PP con el interés de obtener compuestos aromáticos; cabe mencionar que el catalizador empleado en la investigación de Sharypov et al. (2006), fue hematites, el cual está compuesto por metales como Fe, Cu, Ni, Co y no metales como S. La Tabla 12, permiten entablar una comparación en cuanto a los compuestos hidrocarbonados con punto de ebullición mayor a 180 °C; sin embargo, no existe presencia de compuestos aromáticos, debido a distintas condiciones de operación, detalladas en este capítulo.



De igual manera, existe una disminución en cuanto a alquenos entre los dos procesos, y un alto porcentaje de compuestos que contienen oxígeno en el proceso con agua.

Estos comportamientos demuestran la efectividad del catalizador en una atmósfera de hidrógeno independientemente del proceso para generar hidrógeno, pues en la Tabla 12 se observa un menor porcentaje de alquenos a causa de una mejor hidrogenación, pero el ensayo con adición de flujo de gas de hidrógeno, demuestra un menor porcentaje de sustancias con contenido de oxígeno y mayor cantidad de alcanos, estas últimas posteriormente, pueden transformarse a compuestos aromáticos por reacciones como ciclación y aromatización al reaccionar con cicloalquenos por transferencia de hidrógeno.

**Tabla 12**

*Composición de fracciones con mayor punto de ebullición (>180 °C)*

<b>Composición</b>	<b>Proceso con agua (%)</b>	<b>Proceso con flujo de H<sub>2</sub> (%)</b>
Alcanos	10,09	18,20
Cicloalcanos	14,89	32,53
Alquenos	11,41	19,80
Sustancias con O <sub>2</sub>	63,61	29,47

Los efectos de los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura de 425°C y un tiempo de residencia de 1 hora en un reactor autoclave batch; utilizando 0,5% de platino y rodio; empleando 1, 2 y 4 g de catalizador fresco y 4g de catalizador calcinado, son realizados por los autores Insura et al. (2010). Se llevará a cabo la discusión, tomando a consideración únicamente el efecto del catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A pesar de no utilizar un flujo de gas de hidrógeno, en condiciones inertes y de alta temperatura, el platino soportado sobre alúmina tiende a la deshidrogenación, es por ello que alrededor de 425-500°C el catalizador presentó una alta actividad en la deshidrogenación del ciclohexano. (Insura et al.,2010)

En el análisis de la pirólisis catalizador calcinado, demostraron un mejor rendimiento aromático a diferencia del sistema no catalítico y de los experimentos con catalizador fresco. La mayoría de compuestos aromáticos aumentaron su rendimiento, lo que indica que el Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado, catalizó la aromatización, debido a un cambio en el estado de oxidación del componente metálico de los sitios activos metálicos de platino (Pt<sup>0</sup>) a formas de óxido, las cuales son más grandes, y consecuentemente, ocupan más de la superficie del catalizador. Es por ello que la proporción de alcanos se redujo significativamente cuando se aplicó la misma carga (4 g) de catalizador calcinado, indicando una mayor insaturación en comparación con el catalizador no calcinado. (Insura et al.,2010)

La investigación de Insura et al. (2010) justifica la necesidad de calcinar al catalizador para su activación, es por ello que en la síntesis del catalizador Ni-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, paso por un proceso de calcinación durante 8 horas a 500 °C.

Finalmente, Insura et al. (2010), mencionan a los catalizadores basados en platino soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como útiles para la hidrogenación. Sugiriendo que la alúmina, en conjunto con el metal, posiblemente promovió la formación de coque. Como es conocido; la alúmina posee sitios activos ácidos, capaz de fomentar reacciones como isomerización, ciclación para generar aromáticos, además de la polimerización, dependiendo del tamaño de los metales en el soporte.

Esto permite establecer que la alúmina como soporte ratifica la producción de compuestos aromáticos tomando a consideración que los metales del grupo VIII B ayudan en gran parte en el proceso de hidrocraqueo.

Una última consideración es la influencia del área superficial del soporte. En la investigación realizada por Miyake et al. (2009); catalizadores Rh-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron empleados en la conversión de éster a alcoholes, obteniendo un leve incremento en la conversión con un área superficial alto. Sin embargo, con un soporte de área superficial más baja, la selectividad del alcohol fue favorable.

Por lo tanto, es necesario sopesar al catalizador Ni-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, posibilitando la idea de poseer un área superficial baja lo cual contribuyó a la formación de alcoholes en la muestra con agua, asumiendo que se generaron en algún momento, ésteres; compuestos presentes en la muestra del proceso con flujo de gas de hidrógeno, además, de pensar en la probabilidad de que los metales, así como las especies de estos; fueron capaces de disminuir el área superficial.

#### **4.7. Efecto de la relación catalizador/polipropileno**

La cantidad de catalizador utilizado fue de 1, 2 y 4 g (fresco) y 4g de catalizador calcinado, para 10 g de LDPE; empleando el catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la investigación realizada por Insura et al. (2010), detallada anteriormente, en donde se logró un mayor rendimiento (88,5%) en el producto líquido de la pirólisis cargada con 1g de catalizador, generando menor cantidad de coque (2,1%) pero también, menor rendimiento en el producto gaseoso (9,8%), a diferencia de la muestra cargada con 4 g (10,5%). Por el contrario, la muestra con más catalizador presentó un menor rendimiento en el producto líquido (85%). El catalizador calcinado presento resultados similares a 4 g de catalizador fresco.

Los resultados discutidos en dicha investigación, afirman la presencia de cicloalcanos identificados como ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano y ciclooctano, en donde su rendimiento fue ligeramente mayor en la muestra cargada con 2 g de catalizador a diferencia de la muestra con 4 g. Esta reducción de rendimiento a medida que se duplica la cantidad de catalizador puede deberse a reacciones de deshidrogenación en la superficie del catalizador, las cuales pueden convertirse en compuestos aromáticos. (Insura et al.,2010)

El rendimiento de alcanos y alquenos en el producto líquido aumento significativamente a medida que se incrementa la cantidad de platino, a diferencia de una pirólisis no catalítica. A una mayor carga de catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la concentración total de alquenos como hexeno, hepteno y octeno, se redujo a la mitad. (Insura et al.,2010)

Los compuestos aromáticos (benceno, tolueno y etilbenceno), así también como el ciclohexano y metilciclohexano, permanecieron estables en las distintas cantidades de catalizador cargado, sin embargo, hubo ligeros aumentos en el rendimiento de compuestos como benceno, tolueno, propilbenceno e indeno, este efecto se debe a la influencia de los sitios ácidos en la alúmina que convirtió los cicloalcanos en aromáticos por medio de la deshidrogenación. (Insura et al.,2010)

Al discutir esta investigación y compararla con el presente trabajo; la principal diferencia es la cantidad de catalizador empleado. En el estudio de Insura et al. (2010), utilizan cargas de catalizador de 1, 2 y 4 g con 0,5% de Ru y 0,5% de Pt en cada uno, equivalente a relaciones catalizador/HDPE de 1/10, 1/5 y 2/5, respectivamente.

Demostrando una clara diferencia con la relación empleada de 1/150 en los dos ensayos; por lo tanto, es posible considerar que la relación cargada al sistema fue demasiado pequeña como para esperar un producto líquido rico en compuestos aromáticos; considerando que el níquel impregnado en el catalizador con un porcentaje de 2% en peso, cumple la misma función que el metal platino.

Al hablar de relaciones catalizador/polipropileno, la Patente n° US3912787A (1974) señala que la obtención de cicloalquenos a través de la hidrogenación parcial de compuestos aromáticos varía en la proporción catalizador/polipropileno de 1/200.

La relación empleada en los dos ensayos 1/150 favoreció la presencia de cicloalquenos; sin embargo, al ser el objetivo de la presente investigación la obtención de productos aromáticos, se sustenta la utilización de relaciones mayores a 1/10, evitando a su vez, reacciones indeseables como las que generan compuestos cicloalquenos.

#### **4.8. Efecto del metal níquel**

El níquel se encuentra presente en catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de la pirólisis-gasificación de polipropileno, en donde el contenido de níquel se encuentra en la estructura de catalizadores brindando una alta actividad catalítica. La investigación de Wu y Williams (2009), descrita anteriormente, permite analizar el efecto del níquel en los catalizadores para la producción de hidrógeno por gasificación de polipropileno. Los catalizadores utilizados fueron: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/MgO, Ni/CeO<sub>2</sub> y Ni/ZSM-5, con 10% en peso de níquel en el catalizador; Ni-Al y Ni-Mg-Al con una relación molar (1:2) y (1:1:2), respectivamente, y Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formado por 10% en peso de Ni y 30% en peso de CeO<sub>2</sub>.

Observando un mayor rendimiento del producto gaseoso con los catalizadores Ni-Al y Ni-Mg-Al y el menor rendimiento en cuanto a sólidos, demostrando una actividad catalítica significativa, a diferencia de catalizadores como el Ni/MgO, el cual presentó el menor rendimiento de productos gaseosos. El catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> generó un aumento en el rendimiento del hidrógeno comparándolo con una pirólisis no catalítica, aunque la formación de coque estuvo presente, provocando la desactivación del Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, los catalizadores Ni-Al y Ni-Mg-Al lograron una mejor gasificación para obtener así, la mayor producción de hidrógeno acompañado de una baja formación de coque. (Wu y Williams, 2009)

El catalizador Ni/CeO<sub>2</sub> preparado por co-impregnación, no consiguió los resultados esperados, pues su capacidad catalítica fue pobre, además de un gran incremento en la formación de coque, los autores acusan al contenido de CeO<sub>2</sub>, como el causante de dicho comportamiento. En cuanto al catalizador Ni/ZSM-5, se descubrió la efectividad para la producción de hidrógeno con un menor rendimiento respecto a Ni-Al y Ni-Mg-Al. (Wu y Williams, 2009)

Esta investigación permite corroborar la utilización de níquel en catalizadores para la producción de hidrógeno con el objetivo de realizar el hidrocraqueo de compuestos producidos a partir de la pirólisis de polipropileno. La cantidad de níquel distribuida en el catalizador, es un parámetro a considerar, pues en la investigación realizada por Wu y Williams (2009); 10% en peso de níquel, son empleados en la sintetización de estos catalizadores, y al compararla con el presente estudio, se emplea únicamente 2%, posiblemente, esta cantidad fue insuficiente para alcanzar mayores rendimientos en productos líquidos además de conseguir compuestos aromáticos. Sin embargo, se justifica la necesidad de incluir el metal níquel dentro de la composición de los catalizadores en los procesos de hidrocraqueo.

Dentro de la investigación sobre el hidrocrqueo selectivo de tetralina, se analizó varias composiciones de níquel soportado en H-Beta, en donde se demuestra altos rendimientos de productos líquidos con un contenido de 2% de níquel (40% en peso) y el menor rendimiento con 10% de níquel (menor a 10%) a una temperatura de 450 °C. (Lee et al., 2016)

Este comportamiento sugiere que el equilibrio metal/ácido es prácticamente óptimo en términos de rendimiento de compuestos aromáticos, principalmente BTX e hidrocarburos C<sub>9+</sub>, y de conversión de tetralina. Sin embargo, los mayores rendimientos de hidrocarburos aromáticos ligeros, los obtuvieron con la adición de estaño, en un catalizador Ni(5%)-Sn(5%)/H-Beta (48,1%). (Lee et al., 2016)

Al trabajar con una composición de 2% de níquel en los dos ensayos, y no presentar rendimientos de productos aromáticos, nuevamente se confirma que la mejor opción es probablemente, incrementar la cantidad de níquel sobre la alúmina, así como el catalizador Ni(5%)-Sn(5%)/H-Beta.

Por otro lado, los catalizadores de níquel, también son conocidos por su eficacia en la reducción de grupos carboxílicos como se ha mencionado anteriormente. En la publicación realizada por Liu et al. (2017), los catalizadores Ni-Re soportados en TiO<sub>2</sub> fueron un éxito en cuanto a la hidrogenación de ésteres en condiciones suaves. Al añadir pequeñas cantidades del catalizador, la selectividad a los alcoholes, incrementó a más del 90%, demostrando una vía favorable para optimizar de mejor manera al catalizador. Las conclusiones a las que pudieron llegar los autores es que, la coexistencia de níquel y renio en el soporte da lugar a una distribución más estrecha de nanopartículas; proporción relativamente alta de especies renio en la superficie del catalizador y tamaños de partícula promedio pequeños.

Por lo antes mencionado, trabajar con catalizadores de níquel, asegura la formación de compuestos petroquímicos como hidrocarburos aromáticos; promoviendo la hidrogenación-deshidrogenación. Sin embargo, definir las proporciones de níquel en el catalizador, ayudará notablemente a tener una hidrogenación más selectiva al afectar el tamaño de partícula según Rojas et al. (2018). Evitando así reacciones indeseables que dan como resultado, ésteres y alcoholes.

#### **4.9. Efecto del potasio**

El estudio sobre el efecto del potasio como promotor realizado por Juan et al. (2006) manifiesta los beneficios de introducirlo en un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, debido a que impide la acumulación de coque en la superficie, con una consecuente disminución en la actividad catalítica al realizar un reformado de metano. Con el fin de obtener una actividad catalítica alta y disminución de deposición de coque; los autores señalan una cantidad óptima de 0,2% en peso de K<sub>2</sub>O, (0,00165 g de potasio,K), necesaria para reducir la deposición hasta más del 90%, mientras la actividad catalítica es aminorada en solo un 10% o menos.

La actividad catalítica puede permanecer constante durante 24 horas, debido a que las partículas de níquel se encuentran en la parte superior de los filamentos de carbono formados durante la reacción, esto es independiente de la cantidad de potasio empleada. (Juan et al., 2006)

En la síntesis de catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> realizada por Yacchirema (2019) argumenta la posible existencia de una disminución en la superficie metálica al aumentar la carga de potasio, debido al óxido de potasio, el cual puede cubrir los sitios activos de adsorción del níquel, este efecto conduce a un posible bloqueo del catalizador. Demostrando que la agregación de potasio favorece la simplificación de



especies  $\text{Ni}^0$  las cuales se dividen en dos tipos,  $\text{Ni}^0$  con débil interacción y  $\text{Ni}^0$  con fuerte interacción con el soporte. Las especies de  $\text{NiO}$  fueron detectadas en los catalizadores, en donde se encontraron estas especies en estado libre en temperaturas baja, y otras, que interactúan con el soporte a altas temperaturas. Por lo tanto, la adición de potasio llevó a un menor consumo de oxígeno. Yacchirema (2019) responsabiliza este efecto al óxido de potasio por la posible capacidad de cubrir parcialmente la partícula de níquel.

La utilización del potasio como promotor es mucho más común en procesos de reformado de metano, por ello, en la investigación de reformado de metano empleando catalizadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se obtiene una alta conversión de metano y alta actividad con los dos catalizadores, este resultado confirma que la adición de potasio no modifica los resultados. El potasio influye en la deposición de coque, es por ello la comparación realizada entre el catalizador con potasio y sin el metal alcalino. Demostrando que en el catalizador que contiene potasio, el coque depositado fue muy bajo a diferencia del catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  el cual presentó una notable cobertura de coque. Este comportamiento prevé la desactivación temprana del catalizador sin potasio. Finalmente, en esta publicación, también se hace referencia a que el metal alcalino interactúa con el níquel disminuyendo su actividad catalítica por la cobertura parcial de los sitios activos de níquel. (Nandini et al., 2005)

Los estudios referentes a la adición de potasio en los catalizadores, demuestran que dicho metal interfiere de forma más específica en la deposición de coque sobre el catalizador. Como es de conocimiento, la formación de coque se produce por las reacciones secundarias finales entre alquenos y aromáticos.

Sin embargo, al no presentar un rendimiento en cuanto a hidrocarburos aromáticos, la discusión de deposición de coque respecto al catalizador, no puede ser

considerado en esta investigación. Además, al trabajar con temperaturas menores a 400 °C, es decir, relativamente bajas, la formación de coque es pobre.

Por otro lado, la probable disminución de la actividad catalítica debido al cubrimiento de los sitios activos del níquel por parte de las especies del potasio, argumentado por los autores Juan et al. (2006) y Yacchirema (2019), posibilita la razón de no alcanzar la producción de compuestos de interés.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1. Conclusiones

El catalizador Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado por el método de coimpregnación húmeda 2% (p/p) Ni y 2% (p/p) K y utilizado como un lecho empacado en los dos ensayos, ubicado en la parte superior del equipo; demostró una mayor interacción en el ensayo con adición de flujo de gas hidrógeno, al presentar un menor número de componentes similares a productos obtenidos únicamente en una pirólisis térmica según referencias bibliográficas.

La inyección de flujo de gas hidrógeno en el ensayo, reflejó un mayor rendimiento de productos líquidos a diferencia del ensayo con adición de agua, con resultados de 36,21% y 15,03%, respectivamente, además de obtener un mayor porcentaje de área de compuestos alicíclicos 46,58%, lo cual demostró una hidrogenación de compuestos aromáticos y eficiencia en el ensayo.

Las bajas temperaturas no son favorables para la producción de compuestos aromáticos ya que los procesos de alquilación son endotérmicos y requieren temperaturas entre 400 y 500 °C, sin embargo, cortos tiempos de residencia alcanzados por la operación al vacío en los ensayos, evitó reacciones secundarias indeseables como la formación de coque.

La mayor presencia de naftas en porcentaje de área de 36,40% en el ensayo con adición de gas de hidrógeno, permitió justificar el hidrocraqueo favorable a una relación catalizador/polipropileno de 1/150 a diferencia del ensayo con agua añadida, sin embargo, la relación empleada no es la mejor condición para la obtención de compuestos aromáticos según revisiones bibliográficas.

Trabajar con catalizador con contenido de níquel, garantiza la hidrogenación en el proceso de pirólisis, así como se observó en el ensayo con agua, en donde los alcoholes formados fueron obtenidos por hidrogenación de ésteres. Sin embargo, la carga metálica no fue suficiente para favorecer la selectividad de compuestos aromáticos.

La degradación de polipropileno reciclado en los ensayos realizados bajo una atmósfera de hidrógeno provenientes de la inyección de agua y gas de hidrógeno fue obtenida gracias a la implementación del proceso de hidrocraqueo en un reactor batch a escala de laboratorio, en donde se evidenció un mejor hidrocraqueo en el ensayo con adición de gas de hidrógeno al producir compuestos como cicloalquenos provenientes de la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos empleando 0,19 moles de hidrógeno.

Los resultados de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas presentaron en su composición en porcentaje de área; 9,31% alcanos, 15,03% alquenos, 21,79% cicloalcanos, 5,20% cicloalquenos y 48,66% alcoholes en el ensayo con inyección de agua, mientras en el ensayo con adición de flujo de gas hidrógeno se presenta una composición; 13,81% alcanos, 20,40% alquenos, 35,23% cicloalcanos, 11,35% cicloalquenos y 18,55% de ésteres. Permitiendo justificar la eficiencia del segundo ensayo por su mayor presencia en cuanto a compuestos cicloalcanos, y cicloalquenos derivados del proceso de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, además, de un alto contenido de alcanos que al reaccionar con cicloalquenos producen

compuestos aromáticos, o simplemente al existir una transferencia de hidrógeno, los alcanos sufren una ciclización con el objetivo de formar anillos gracias a las funciones ácidas y metálicas del catalizador.

## 5.2. Recomendaciones

Incrementar el flujo de gas de hidrógeno en una cantidad mayor al 54,34 cc/min el cual representa el 38,11% de la mezcla hidrógeno-nitrógeno con el fin de obtener compuestos más selectivos ayudando a la vez a una óptima hidrogenación de olefinas.

Tiempos de reacción aproximadamente de una hora, son suficientes para realizar el hidrocraqueo de vapores producidos por la degradación de polipropileno.

Trabajar a temperaturas en el rango de 400-450 °C permitirá asegurar la formación de compuestos petroquímicos aromáticos en un mayor porcentaje de rendimiento, previniendo a su vez la aparición de productos indeseables como ésteres y alcoholes; protegiendo al catalizador de la desactivación a causa del vapor y coque.

Las tasas de calentamiento lentas de hasta 10 °C/min, son propicias para la generación de compuestos aromáticos evitando la formación de gases en mayor cantidad. Además, la incorporación de una fuente de calor en el lecho empacado, como un mechero, asegurará la activación del catalizador.

Conservar la presión de vacío en el rango de 0,02 a -0,60 bar, favorecerá la presencia de compuesto aromáticos al incrementar el rendimiento de productos líquidos pues el vacío ayuda significativamente a arrastrar los vapores producidos hacia la condensación. Sin embargo, es necesario mejorar la sección de condensado con ayuda de sustancias como hielo seco en la superficie exterior del condensador.

El empleo del catalizador Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contribuye a la disminución de cicloalcanos y alquenos, por lo tanto, es recomendable utilizar una relación

catalizador/polipropileno mayor a 1/10 con el objetivo de conseguir altos porcentajes de parafinas y compuestos aromáticos, eliminando la probabilidad de producir cicloalcanos gracias a la deshidrogenación en la superficie del catalizador, para la posible conversión a hidrocarburos con anillo en su estructura. Sin embargo, la cantidad de níquel presente en el catalizador puede ser modificada en un mayor porcentaje de hasta el 5%, encontrando de esta manera una hidrogenación más selectiva.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bagri, R. y Williams, P. (2002). Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (63), 29-41.
- Cámara de Industrias de Guayaquil. (2018). *Estudio sectorial plásticos*. Guayaquil.
- Carballo, L. (2002). *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia. Obtenido de [http://bdigital.unal.edu.co/43138/6/9587012070\\_Parte%201.pdf](http://bdigital.unal.edu.co/43138/6/9587012070_Parte%201.pdf)
- Cho, M., Jung, S., y Kim, J. (2009). Pyrolysis of Mixed plastic wastes for the recovery of benzene, toluene, and xylene (BTX) aromatics in a fluidized bed and chlorine removal by applying various additives. *Energy & Fuels*, (24), 1389-1395.
- Ding, W., Tuntawiroon, W., Liang, J., y Anderson, L. (1996). Depolymerization of waste plastics with coal over metal-loaded silica-alumina catalysts. *Fuel Processing Technology*, (49), 49-63.
- Dorado, C., Mullen, C., y Boateng, A. (2014). H-ZSM5 Catalyzed Co-Pyrolysis of Biomass and Plastics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, (2), 301-311.
- Edibon. (2011). *Columna de Craqueo Controlada desde Computador*.
- Edibon (2013). *Columna de Craqueo Controlada desde Computador*. Edibon Internacional, <https://www.edibon.com/es/files/equipment/QCCC/catalog>
- Fogler, S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. PEARSON EDUCACIÓN.
- Ghorbannezhad, P., Firouzabadi, M., Ghasemian, A., De Wild, P., y Heeres, H. (2018). Sugarcane bagasse ex-situ catalytic fast pyrolysis for the production of

Benzene, Toluene and Xylenes (BTX). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

Gil, J. (2009). *Estudio sobre la influencia de tres fases activas (CuO, CeO<sub>2</sub> y MoO<sub>3</sub> en catalizadores soportados en alúmina, dopada con potasio, en la oxidación de material particulado producido durante la combustión de diésel* [Tesis postgrado], Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

<https://core.ac.uk/download/pdf/11052113.pdf>

Harris, D. (2010). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman and Company.

Hernández, M. (2007). *Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados* [Tesis doctoral], Universidad de Alicante, Departamento de Ingeniería Química, Alicante. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=2152>

Insura, N., Onwudili, J., y Williams, P. (2010). Catalytic pyrolysis of low-Density Polyethylene over Alumina-supported noble metal catalysts. *Energy&Fuels*, (24), 4231-4240.

Jeréz, T. (2006). *Estudio de la distribución de Níquel sobre  $\gamma$ -Alúmina: efecto del estado previo del soporte, concentración inicial, tiempo y protocolo en la impregnación*.

[Tesis pregrado], Universidad de los Andes, Bogotá.

<https://repositorio.uniandes.edu.co/flexpaper/handle/1992/25786/u277195.pdf?sequence=1&isAllowed=y#page=12>

Jones, D., y Pujadó, P. (2006). *Handbook of petroleum processing*. Springer.



- Juan, J., Román, M., y Illán, M. (2006). Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, (301), 9-15.
- Kumar, R., Ruj, B., Sadhukhan, A., y Gupta, P. (2019). Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization. *Journal of the Energy Institute*.
- Lee, J., Choi, Y., Shin, J., y Lee, J. (2016). Selective hydrocracking of tetralin for light aromatic hydrocarbons. *Catalysis Today*, (265), 144-153.
- Lin, Y., y Yen, H. (2005). Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalyst for producing hydrocarbons. *Polymer Degradation and Stability*, (89), 101-108.  
doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.006
- Liu, K., Pritchard, J., Lu, L., Van Putten, R., Verhoeven, M., Schmitkamp, M., Huang, X., Lefort, L., Kiely, C., Hensen, E., y Pidko, E (2017). Supported nickel-rhenium catalysts for selective hydrogenation of methyl esters to alcohols. *Royal Society of Chemistry*, (53), 9761-9764.
- López, A., de Marco, I., Caballero, B., Laresgoiti, M., y Adrados, A. (2011). Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, (173), 62-71,  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.037>
- López, A., De Marco, I., Caballero, B., Laresgoiti, M., Adrados, A., y Aranzabal, A. (2011). Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Applied Catalysis B: Environmental*, (104), 211-219.

- Marcilla, A., Gómez, A., Reyes, J., y Giner, A. (2002). Catalytic pyrolysis of polypropylene using MCM-41: kinetic model. *Polymer Degradation and Stability*, (80), 233-240.
- Meyers, R. (2008). *Manual de procesos de refinación de petróleo* (Tercera ed.). McGraw-Hill Interamericana.
- Miandad, R., Barakat, M., Aburizaiza, A., Rehan, M., y Nizami, A. (2016). Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: A Review. *Process Safety and Environment Protection*. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.psep.2016.06.022>
- Ministerio Del Ambiente y Agua. (5 de Marzo de 2015). *Hitos en la gestión integral de los residuos sólidos en Ecuador*. <http://www.ambiente.gob.ec/category/comunicamos/noticias/>
- Miskolczi, N., Borsodi, N., Buyong, F., Angyal, A., y Williams, P. (2011). Production of pyrolytic oils by catalytic pyrolysis of Malaysian refuse-derived fuels in continuously stirred batch reactor. *Fuel Processing Technology*, (92), 925-932.
- Miyake, T., Makino, T., Taniguchi, S., Watanuki, H., Niki, T., Shimizu, S., Kojima, Y., y Sano, M. (2009). Alcohol synthesis by hydrogenation of fatty acid methyl esters on supported Ru-Sn and Rh-Sn catalysts. *Applied Catalysis A: General*, (364), 108-112.
- Nandini, A., Pant, K., y Dhingra, S. (2005). K-, CeO<sub>2</sub>-, and Mn-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for stable CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, (290), 166-174.
- Nowack, G., y Johnson, M. (1974). *Estados Unidos Patente nº US3912787A*.

- Orbezu, G. (2017). *Producción de combustibles por oligomerización catalítica a presión atmosférica de olefinas de bajo interés* [Tesis pregrado], Universidad del País Vasco, Leioa,  
[https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/26451/TFG\\_ORBEZUA\\_FERNANDEZ\\_GAIZKA.pdf?sequence=1](https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/26451/TFG_ORBEZUA_FERNANDEZ_GAIZKA.pdf?sequence=1)
- Primo, E. (1996). *Química orgánica básica y aplicada*. Editorial Reverté, S.A.  
<https://books.google.com.ec/books?id=4eX-mdTjyHcC&pg=PA188&dq=ciclohexano&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjc1reekenpAhUkUt8KHX57AEYQ6AEIJzAA#v=onepage&q=ciclohexano&f=false>
- Rojas, M., Castañeda, H., Cconislla, J., Neira, E., Sun Kou, R., y Picasso, G. (2018). Síntesis de catalizadores Ru-Ni soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la hidrogenación de Palmitato de metilo derivado del aceite de palma y conversión a alcohol cetílico. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, (84), 522-535.
- Roy, C., Chaala, A., y Darmstadt, H. (1999). The vacuum pyrolysis of used tires end-uses for oil and carbon black products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (51), 201-221.
- Sabaj, I. (2010). *Efecto del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados de cobalto en la reacción de reformado de etanol con vapor* [Tesis postgrado] Universidad de Chile, Santiago de Chile,  
<http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/102339>
- Sadeghbeigi, R. (2000). *Fluid catalytic cracking handbook*. Elsevier Inc.
- Santa, A. (2009). *Oligomerización de olefinas livianas para la producción de diesel usando catalizadores tipo zeolita* [Tesis postgrado], Universidad de Antioquia, Medellín. <http://bibliotecadigital.udea.edu.co/dspace/handle/10495/1308>

- Superintendencia de Control de Poder de Mercado. (Julio de 2016). *Estudio de Mercado sobre “La Producción y Comercialización de Plásticos de Polipropileno en El Ecuador”*. <https://www.scpm.gob.ec/sitio/wp-content/uploads/2019/03/Plasticos-Versin-Pblica.pdf>
- Sekine, Y., y Fujimoto, K. (2003). Catalytic degradation of PP with an Fe/activated carbon catalyst. *J Master Cycles Waste Manag*, (5), 107-112.
- Sharypov, V., Beregovtsova, N., Kuznetsov, B., Baryshnikov, S., Cebolla, V., Weber, J., Collura, S., Fingueneisel, G, y Zimny, T. (2006). Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures Part IV: Catalytic pyrolysis of pine wood and polyolefinic polymers mixtures in hydrogen atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (76), 265-270.
- Sirous, P., Shafaghat, H., y Wan Daud, W. (2014). Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, (469), 490-511.
- Skoog, D., West, D., Holler, J., y Crouch, S. (2015). *Fundamentos de química analítica* (Novena ed.). CENGAGE Learning.
- Solíz, F. (2019). *La red Basura Cero Ecuador se pronuncia frente a la Importación de plásticos en Ecuador*. Gaia. <https://www.no-burn.org/la-red-basura-cero-ecuador-se-pronuncia-frente-a-la-importacion-de-plasticos-en-ecuador/>
- Sonawane, Y., Shindikar, M., y Khaladkar, M. (2014). Onsite conversion of thermoplastic waste into fuel by catalytic pyrolysis. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, (3), 15903-15908.
- Tripathi, D. (2002). *Practical guide to polypropylene*. Rapra Technology Limited

- Valle, B., Gayubo, A., Aguayo, A., Olazar, M., y Bilbao, J. (2010). Selective Production of Aromatics by Crude Bio-oil Valorization with a Nickel-Modified HZSM-5 Zeolite Catalyst. *Energy & Fuels - ENERG FUEL*, (24), 2060-2070.
- Wang, S. (2017). *Catalytic fast pyrolysis of softwood under N2 and H2 atmosphere*. KTH Royal Institute of Technology .
- Weitkamp, J. (2012). Catalytic hydrocracking - mechanisms and versatility of the process. *ChemCatChem*, (4), 292-306.
- Wiley & Sons Ltd. (2006). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. John Scheirs & Walter Kaminsky.
- Wu, C., y Williams, P. (2009). Hydrogen production by steam gasification of polypropylene with various nickel catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, (87), 152-161.
- Wu, C., y Williams, P. (2009). Investigation of Ni-Al, Ni-Mg-Al and Ni-Cu-Al catalyst for hydrogen production from pyrolysis–gasification of polypropylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, (90), 147-156.
- Xu, W., Yamashita, H., y Tomita, A. (1990). Catalytic hydrocracking reactions of nascent coal volatiles in a two-stage reactor. *Fuel*, (69), 1007-1011.
- Yacchirema, D. (2019). *Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos Ni-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Tesis pregrado]*. Universidad De Las Fuerzas Armadas, Latacunga, <http://repositorio.espe.edu.ec/jspui/bitstream/21000/20659/1/T-ESPEL-IPE-0029.pdf>

Zurita, D. (2013). *Gasificación térmica y catalítica de residuos sólidos de PET* [Tesis pregrado], Universidad Central Del Ecuador, Quito,  
<http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/1879>

# ANEXOS



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por la señorita: **BUCHELI CAMPAÑA ANA MARÍA.**

En la ciudad de Latacunga, a los 22 días del mes de julio del 2020.

Aprobado por:

Ing. Catherine Donoso, MSc.

**DIRECTORA DEL PROYECTO**

Certificado por:

---

PhD. Roman Rodríguez

**DIRECTOR DE CARRERA**

---

Abg. Darwin Albán

**SECRETARIO ACADÉMICO**