



Obtención de hidrocarburos aromáticos (BTX) por hidro-licuefacción directa de polipropileno reciclado empleando Zn/ZSM-5 en un reactor tipo batch

Játiva Carrillo, Edgar Joel

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Ingeniería en Petroquímica

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

Ing. Donoso Quimbita, Caterine Isabel, MSc

27 de julio del 2020



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, "**Obtención de hidrocarburos aromáticos (BTX) por hidro-licuefacción directa de polipropileno reciclado empleando Zn/ZSM-5 en un reactor tipo batch**" fue realizado por el señor **Játiva Carrillo, Edgar Joel** 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 del 2020

Ing. Donoso Quimbata, Caterine Isabel, MSc

C.C.: 050250753-6








REPORTE DE VERIFICACIÓN

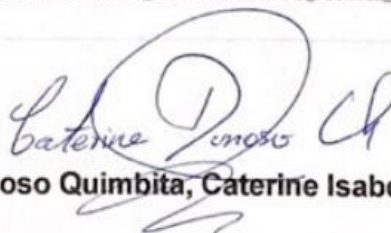
URKUND

Document information

Analyzed document	Tesis Joel Jáova - biblioteca.docx (D77067126)
Submitted	7/24/2020 6:16:00 PM
Submitted by	Lorena Ibarra
Submitter email	loreta-barra@yahoo.es
Similarity	8%
Analysis address	lorenadibarra.uta@analysis.urkund.com

Sources included in the report

SA	Tesis Srta Gabriela Taipe.pdf Document Tesis Srta Gabriela Taipe.pdf (D62831528)	 2
W	URL: https://repository.ucc.edu.co/bitstream/20.500.12494/7982/1/2018_manual_propuesta_... Fetched: 7/24/2020 6:20:00 PM	 1
SA	Henry Huilca, Kevin Vaca.docx Document Henry Huilca, Kevin Vaca.docx (D52125628)	 3
W	URL: https://scielo.conicyt.cl/pdf/infotec/v21n1/art07.pdf Fetched: 1/23/2020 12:01:02 AM	 4
SA	TESIS I.docx Document TESIS I.docx (D37921529)	 7
W	URL: https://zaguan.unizar.es/record/30659/files/TESIS-2015-020.pdf Fetched: 7/24/2020 6:20:00 PM	 1
W	URL: https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/16002/TESIS_EDWIN%20GUSTAVO_FUENTES_ORD... Fetched: 2/15/2020 4:08:31 PM	 1



Ing. Donoso Quimbita, Caterine Isabel, MSc

DIRECTOR



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA

Yo, **Játiva Carrillo, Edgar Joel**, con cédula de ciudadanía N°185057201-5 declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **Obtención de hidrocarburos aromáticos (BTX) por hidro-licuefacción directa de polipropileno reciclado empleando Zn/ZSM-5 en un reactor tipo batch** 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 del 2020


Játiva Carrillo, Edgar Joel

C.C.: 185057201-5



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo **Játiva Carrillo, Edgar Joel**, con cédula de ciudadanía N° 185057201-5, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **Obtención de hidrocarburos aromáticos (BTX) por hidro-licuefacción directa de polipropileno reciclado empleando Zn/ZSM-5 en un reactor tipo batch** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, julio del 2020


Játiva Carrillo, Edgar Joel

C.C.: 185057201-5

DEDICATORIA

Este trabajo, está dedicado con todo mi cariño a mis padres Edgar y Ruth que, con su infinito amor y paciencia, me han apoyado incondicionalmente durante todos estos años para cumplir mis objetivos e inculcarme a ser una persona de bien. Por enseñarme que el mayor tesoro que pueden dejar los padres a sus hijos, no es el dinero ni las riquezas materiales, sino el estudio y los valores que forman a un ser humano.

A mi hermanita Dayrita, que llegó como un regalo muy grande a mi vida y que con su amor me ha brindado momentos de inmensa felicidad.

Este triunfo también es de ustedes.

Son las personas a las que siempre dedico mis éxitos por siempre ser el pilar más importante de mi vida.

AGRADECIMIENTO

Agradezco principalmente a mis padres, por impulsarme a seguir adelante incluso en los momentos más difíciles y enseñarme a no conformarme con lo que he conseguido. Por su paciencia y demostrarme que mi hermanita y yo somos lo más importante en su vida. A mi madre, por inculcarme a ser una persona responsable desde muy pequeño y brindarme las muestras de su gran amor desde el inicio de mi vida académica. A mi padre, que con su esfuerzo nunca nos ha hecho faltar nada en nuestro hogar y enseñarme el significado de la perseverancia. A mi hermanita por pensar siempre en mí, incluso desde las cosas pequeñas y ser un símbolo de alegría en mi vida. Siempre estaré agradecido infinitamente con ustedes. Los amo con todo mi corazón.

A mi amor, Ana María, por ser mi compañera en este largo camino, por demostrarme su amor día a día en las aulas. Por su paciencia, apoyo y sabiduría cuando todo parecía complicado. Somos un gran equipo. De igual forma, a su familia, por apoyarme y cuidarme cuando me encontraba lejos de casa.

Agradezco a mi familia, amigos y compañeros que me apoyaron y ayudaron con su buena voluntad cuando lo requerí. Siempre contarán con mi gratitud.

Mi profundo agradecimiento a la Carrera de Ingeniería en Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas Sede Latacunga, a mis profesores por su paciencia, dedicación y amistad. De manera muy especial, a la Ing. Caterine Donoso, quien, con su amabilidad, paciencia, esfuerzo y la enseñanza de valiosos conocimientos permitió la realización del presente trabajo y la obtención de mi título. Sin su gran ayuda nada de esto hubiese sido posible.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA.....	1
CERTIFICACIÓN.....	2
REPORTE DE VERIFICACIÓN	3
RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA.....	4
AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN	5
DEDICATORIA	6
AGRADECIMIENTO.....	7
ÍNDICE DE CONTENIDOS	8
ÍNDICE DE TABLAS	13
ÍNDICE DE FIGURAS	15
ÍNDICE DE ECUACIONES	17
RESUMEN	18
ABSTRACT	19

CAPÍTULO I**INTRODUCCIÓN**

1.1. Antecedentes	20
1.2. Planteamiento del problema	29
1.3. Justificación e Importancia.....	31
1.4. Objetivos.....	33
1.4.1. Objetivo General.....	33

	9
1.4.2. Objetivos Específicos	33
1.5. Hipótesis.....	33
1.6. Variables de Investigación	34
1.6.1. Variables independientes	34
1.6.2. Variable dependiente	34

CAPÍTULO II

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. Plásticos	35
2.1.1. Clasificación	36
2.1.2. Propiedades	37
2.1.3. Polipropileno	38
2.2. Pirólisis de plásticos	40
2.2.1. Fundamentos	42
2.2.1.1. Alimentación en el reactor	42
2.2.1.2. Cinética y mecanismo de reacción	44
2.2.2. Factores que influyen en la distribución de los productos	48
2.2.3. Productos líquidos y gaseosos.....	49
2.2.3.1. Subproductos	52
2.2.3.2. Rendimiento y selectividad	53
2.3. Catálisis	56

	10
2.3.1. Catálisis heterogénea	56
2.3.2. Estructura de los catalizadores sólidos	58
2.3.3. Preparación de catalizadores sólidos.....	59
2.3.3.1. Método de impregnación.....	59
2.3.3.1.1. Impregnación multicomponente	60
2.3.3.1.2. Etapas.....	60
2.3.4. Tipos de catalizadores usados en las reacciones de craqueo de los polímeros	62
2.3.4.1. Catalizadores monofuncionales.....	62
2.3.4.2. Catalizadores bifuncionales	65
2.3.4.3. Álcalis sólidos.....	67
2.4. Procesos termocatalíticos con zeolitas.....	67
2.4.1. Transformaciones de gas natural.....	67
2.4.2. Isomerización de alcanos lineales.....	67
2.4.3. Alquilación y oligomerización de olefinas.....	68
2.4.4. Craqueo catalítico	68
2.5. Caracterización de los productos	70
2.5.1. Cromatografía acoplada con espectrometría de masas	70
2.6. Hidrocarburos aromáticos.....	71

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1. Síntesis del catalizador	75
3.1.1. Materiales y equipos	76
3.1.2. Reactivos utilizados	76
3.1.3. Preparación de la solución de zinc 2% (p/p)	77
3.1.4. Preparación de la solución de amonio (relación molar 1:1)	78
3.1.5. Preparación del soporte	79
3.1.6. Síntesis del catalizador por el método de coimpregnación húmeda	79
3.2. Implementación del proceso de hidro-licuefacción directa	81
3.2.1. Materiales y equipos	81
3.2.2. Reactivos utilizados	84
3.2.3. Pirólisis catalítica	84
3.2.3.1. Condiciones de operación	84
3.2.3.2. Diseño experimental	85
3.2.3.3. Desarrollo experimental	86
3.3. Caracterización de los productos de la hidro-licuefacción del polipropileno, mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas	91

CAPÍTULO IV**ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS**

4.1. Efecto del soporte del catalizador en el rendimiento de los productos.....	92
4.2. Efecto del soporte del catalizador en la distribución de los productos	99
4.3. Efecto de la carga de Zn en la distribución de los productos	105
4.4. Efecto de la desactivación del catalizador.....	112
4.5. Efecto de la relación catalizador/alimentación	115
4.6. Efecto de la temperatura de reacción.....	119
4.7. Efecto del tiempo de reacción.....	122
4.8. Efecto de la presencia de gases reactivos	125
5.1. Conclusiones.....	127
5.2. Recomendaciones	130
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132
ANEXOS	137
CERTIFICACIÓN	138

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Factores de operación y sus efectos en la pirólisis de plásticos.....	49
Tabla 2 Puntos de fusión, puntos de ebullición y densidades de los hidrocarburos aromáticos más significativos.....	72
Tabla 3 Características de los reactivos empleados para la síntesis del catalizador	77
Tabla 4 Características de la zeolita tipo ZSM-5	77
Tabla 5 Factores y niveles del diseño experimental	85
Tabla 6 Diseño experimental del proyecto de investigación.....	85
Tabla 7 Rendimientos (% en masa) de la pirólisis catalítica de neumáticos a 450°C	93
Tabla 8 Distribución de productos líquidos. Temperatura de reacción: 300°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/150. Tiempo de reacción:360 minutos.....	95
Tabla 9 Rendimientos (% en masa). Temperatura de reacción: 300°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/150. Tiempo de reacción:360 minutos.....	96
Tabla 10 Distribución de productos líquidos. Temperatura de reacción: 180°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/100. Tiempo de reacción:70 minutos.....	97
Tabla 11 Rendimientos (% en masa). Temperatura de reacción: 180°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/100. Tiempo de reacción:70 minutos.....	98
Tabla 12 Características físicas de los productos en la pirólisis catalítica de HDPE ...	100
Tabla 13 Variedad de los compuestos presentes en los productos de la pirólisis catalítica de HDPE.....	101
Tabla 14 Clasificación de alifáticos. Temperatura de reacción: 300°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/150. Tiempo de reacción:360 minutos.....	102

Tabla 15 Clasificación de alifáticos. Temperatura de reacción: 180°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/100. Tiempo de reacción:70 minutos.....	103
Tabla 16 Clasificación de alcoholes, ésteres y aromáticos. Temperatura de reacción: 300°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/150. Tiempo de reacción:360 minutos.....	104
Tabla 17 Clasificación de alcoholes y ésteres. Temperatura de reacción: 180°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/100. Tiempo de reacción:70 minutos.....	105
Tabla 18 Clasificación de alifáticos en alcanos y olefinas. Temperatura de reacción: 300°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/150. Tiempo de reacción:360 minutos.....	109
Tabla 19 Clasificación de alifáticos en alcanos y olefinas. Temperatura de reacción: 180°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/100. Tiempo de reacción:70 minutos.....	110
Tabla 20 Productos obtenidos (% área de pico) en la pirólisis catalítica de desechos de caucho.....	115
Tabla 21 Distribución de los productos en la conversión de LDPE sobre el catalizador de Zn-ZSM-11.....	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Molécula de polipropileno	39
Figura 2 Reactor simple intermitente	43
Figura 3 Etapa de iniciación del craqueo termocatalítico	46
Figura 4 Pasos en una reacción catalítica heterogénea.....	57
Figura 5 Pasos de la etapa de impregnación húmeda	61
Figura 6 Catalizador de zeolita típico	64
Figura 7 Unidad FCC.....	69
Figura 8 Consumo mundial de benceno, 2001	73
Figura 9 Consumo mundial de xilenos, 1999.....	74
Figura 10 Solución de nitrato de zinc hexahidratado.....	78
Figura 11 Solución de nitrato de amonio.....	78
Figura 12 Coimpregnación húmeda	79
Figura 13 Filtración al vacío	80
Figura 14 Catalizador calcinado.....	81
Figura 15 Columna de Craqueo Controlada desde Computador (PC) QCCC.....	82
Figura 16 Colocación del catalizador en la columna Vigreux de destilación encamisada.....	86
Figura 17 Armado de la Columna de Craqueo Controlada desde Computador (PC) QCCC.....	87
Figura 18 Obtención de la primera gota de destilado	88
Figura 19 Recolección del destilado en el embudo de decantación	89
Figura 20 Almacenamiento de muestra	89

Figura 21 Mecanismo de reacción para la formación de hidrocarburos aromáticos a partir de PP	111
Figura 22 Rendimiento líquido y sus componentes. Temperatura de reacción 400°C. Tiempo de reacción 2h. Carga de Ni 15% en peso. Hidro-licuefacción de HDPE	118
Figura 23 Rendimiento líquido y sus componentes. Tiempo de reacción 2h. Relación catalizador a reactivo 0,02. Carga de Ni 15% en peso. Hidro-licuefacción de HDPE	120
Figura 24 Rendimiento líquido y sus componentes. Temperatura de reacción 400°C. Relación catalizador a reactivo 0,06. Carga de Ni 15% en peso. Hidro-licuefacción de HDPE	124

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1 Reacción del reactivo A.....	53
Ecuación 2 Rendimiento total.....	53
Ecuación 3 Rendimiento de los productos líquidos	54
Ecuación 4 Rendimiento de los componentes líquidos	54
Ecuación 5 Selectividad.....	55
Ecuación 6 Selectividad total.....	55
Ecuación 7 Selectividad de los componentes líquidos	56

RESUMEN

Se estudió la hidro-licuefacción de polipropileno para la producción de hidrocarburos aromáticos (BTX), empleando un catalizador de Zn/ZSM-5 (2% p/p Zn) preparado por el método de coimpregnación húmeda. Se llevaron a cabo dos ensayos experimentales, con el objetivo de determinar las mejores condiciones de operación modificando la relación catalizador/alimentación, el tiempo y la temperatura de reacción. El máximo rendimiento de aromáticos (0,41%) fue obtenido en el primer ensayo experimental, empleando una relación de catalizador/alimentación de 1/150, a 300°C por 360 minutos (6 horas), debido a la presencia de estireno como hidrocarburo aromático principal, formado por medio de la alquilación de ciertos bencenos según el mecanismo de reacción propuesto. El rendimiento líquido fue de 35,10% para el primer ensayo y de 41,36% para el segundo ensayo. En cuanto a la distribución de productos se obtuvo mayoritariamente compuestos no aromáticos como alifáticos (alcanos y olefinas) en fracciones de gasolina, queroseno, diésel y fracciones de alto peso molecular. Las composiciones químicas de los productos líquidos fueron caracterizadas por GC/MS. Se realizó el análisis de los diversos parámetros de reacción que influyeron en la catálisis del proceso como el efecto del soporte, la fase activa y la desactivación del catalizador, además de la relación catalizador/alimentación, la temperatura y el tiempo de reacción.

PALABRAS CLAVE:

- **HIDRO-LICUEFACCIÓN**
- **POLIPROPILENO**
- **Zn/ZSM-5**
- **HIDROCARBUROS AROMÁTICOS (BTX)**
- **CATÁLISIS**

ABSTRACT

Polypropylene hydro-liquefaction with the objective to produce aromatic hydrocarbons (Benzene, toluene and xylene) was studied, using 2 wt% Zn/ZSM-5 catalyst prepared by the wet co-impregnation method. Two experimental tests were carried out, with the objective of determining the best operating conditions by modifying catalyst/feed ratio, reaction time and reaction temperature. The maximum aromatic yield (0.41%) was obtained in the first experimental test, using a catalyst/feed ratio of 1/150, at 300°C for 360 minutes (6 hours), due to the presence of styrene as the main aromatic hydrocarbon, formed through the alkylation of certain benzenes according to the proposed reaction mechanism. The liquid yield was 35.10% for the first test and 41.36% for the second test. With reference to the distribution of products, mainly non-aromatic compounds such as aliphatics (alkanes and olefins) were obtained in gasoline fractions, kerosene, diesel and fractions of high molecular weight. The chemical compositions of the liquid products were characterized by GC/MS. The analysis of the various reaction parameters that influenced the catalysis of the process was carried out, such as the effect of the support, the active phase and the deactivation of the catalyst, in addition to the catalyst/feed ratio, the reaction temperature and the reaction time.

KEYWORDS:

- **HYDRO-LIQUEFACTION**
- **POLYPROPYLENE**
- **Zn/ZSM-5**
- **AROMATIC HYDROCARBONS (BTX)**
- **CATALYSIS**

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

La pirólisis de los desechos poliméricos es la degradación térmica de los compuestos orgánicos en ausencia de oxígeno a una temperatura moderada con el fin de producir gas, carbón sólido y combustible de pirólisis. Este último puede ser usado directamente como combustible o como una fuente de químicos, como benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX), además de estireno y limoneno. (Vichaphund et al. 2016)

Vichaphund et al. (2016) manifiestan que la incorporación de metales de transición en la zeolita ha otorgado buenos resultados en su aplicación en los desechos poliméricos, como el promover la aromatización y las reacciones de craqueo, las mismas que generan productos petroquímicos. En este estudio la materia prima usada fue restos de caucho obtenidos de los frenos de bicicletas, y se utilizó de forma especial un catalizador de níquel soportado en zeolita (Ni-HZSM-5). Además, se investigó el efecto de la relación de peso caucho: catalizador (1:1, 1:5 y 1:10) sobre la selectividad aromática. Cabe mencionar que se caracterizó el material, observándose que la degradación del caucho comenzó alrededor de 200 a 450°C, con la correspondiente descomposición de los componentes volátiles. Mientras que la segunda fase de descomposición se observó desde 700 a 850°C. Se cargó 0,4 mg de residuo de caucho por experimento con la respectiva proporción de catalizador antes mencionada, después se pirolizó a 500°C, manteniéndose durante 30 segundos. Como resultado en el catalizador se obtuvo que el contenido de níquel fue de 0,5% en peso, un valor menor

a la inicial, el cual fue de 3% en peso. Los compuestos principales obtenidos después de la pirólisis catalítica de los residuos del caucho fueron hidrocarburos alifáticos y aromáticos, remarcando el incremento de las fracciones aromáticas y disminuyendo las fracciones no aromáticas en los productos. Es muy probable que las especies volátiles, se difundan en la zeolita y reaccionen con el sitio activo, lo cual conduce a la formación de compuestos aromáticos.

A su vez se ha determinado que metales nobles o de transición como Mo, W, Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W o Pt-Pd, soportados en catalizadores ácidos, cumplen con la aplicación de producir benceno, tolueno y xileno (BTX) a partir de compuestos de hidrocarburos poliaromáticos mediante el hidrocrqueo, con catalizadores bifuncionales. (Kim et al. 2013)

Kim et al. (2013) utilizaron un nuevo catalizador Ni_2P soportado en zeolita, puesto que ha demostrado una mejor actividad de hidrogenación, en el hidrocrqueo de naftaleno para producir BTX. El hidrocrqueo se llevó a cabo con una presión de 3MPa y 673K en un reactor de flujo continuo, suministrando 0,05 cm^3/min de mezcla naftaleno-tridecano con 100 cm^3/min de flujo de hidrógeno. Se cargó 1 cm^3 de catalizador con una velocidad espacial líquida por hora (LHSV) de 3h^{-1} . Como resultado se obtuvo que la conversión de naftaleno alcanzada fue del 99% y un rendimiento de BTX del 94,4%, concluyéndose que el uso de dicho catalizador adquiere un gran potencial en el hidrocrqueo de naftaleno para producir BTX.

No obstante, se ha encontrado que existe un problema grande en la pirólisis catalítica de los plásticos: la desactivación del catalizador. Esto se produce principalmente a altas temperaturas, condición que provoca que un gran número de moléculas ingrese en los poros del catalizador formando hidrocarburos

macromoleculares, los mismos que bloquean los poros a través de reacciones como la oligomerización o la aromatización. Como resultado, la actividad del catalizador se pierde en un lapso de tiempo corto. (Pan et al. 2018)

La hidro-licuefacción es un proceso el cual combina el craqueo y la hidrogenación en un sistema cerrado con la presencia de un catalizador. En este estudio, la producción de aromáticos fue llevada a cabo en un reactor cerrado por lotes y se buscó la optimización del rendimiento de la producción de aromáticos, así como el efecto de la carga de níquel (Ni), el tiempo de reacción y la proporción catalizador-reactivo. La materia prima fue polietileno de alta densidad (HDPE) en forma de polvo, procediéndose a cargar 50g y de 1-4g de catalizador, en el reactor de 500mL, el mismo que fue calentado a la temperatura de reacción (360-420°C) con una velocidad de calentamiento de 3°C/min y mantenida desde 0 hasta 4 horas a una velocidad de agitación de 300 rpm. Después que se completó la reacción, el reactor fue enfriado a temperatura ambiente. La introducción de Ni como metal de transición favorece para la alquilación de las olefinas, mejorando la estabilidad del producto y la capacidad de aromatización. (Pan et al. 2018)

Ding et al. (1997) utilizaron un catalizador que combina el hidrocraqueo, la hidrogenación, la hidrodeshidrogenación y la hidrodeshidrosulfuración, tomando en cuenta que en estudios previos se determinó que la mayoría de catalizadores resultaban ser envenenados por heteroátomos (N y S) y las impurezas contenidas en los plásticos. Entonces se desarrolló un nuevo soporte híbrido, el cual es una mezcla de una zeolita HZSM-5 y sílica-alúmina (HSiAl), que cumple con la función ácida del hidrocraqueo, y un sulfuro de Ni y NiMo para la hidrogenación. La materia prima fue polietileno de alta densidad (HDPE) que poseía pequeñas cantidades de polipropileno, poliestireno, así

como impurezas. La reacción de hidrocrackeo del HDPE fue llevada a cabo en un reactor tubular de 27mL a 375°C y con un tiempo de 0-60 minutos. La carga al reactor fue de 2g de HDPE y una cantidad calculada de catalizador. Posteriormente se procedió a purgar el reactor con nitrógeno, y presurizado con hidrógeno a la presión inicial deseada (1000psig). Se sumergió el reactor en un baño para alcanzar la temperatura de reacción entre 3-4 minutos y se agitó a una velocidad de 160rpm. Finalmente se obtuvo los productos gaseosos y líquidos, y fueron analizados en un cromatógrafo de gases con un espectrómetro de masas acoplado, en el cual los productos líquidos consistieron principalmente de compuestos C₅-C₁₂ con pequeñas cantidades de C₁₃₊ y compuestos de C₃-C₄. Cuando la cantidad de catalizador utilizada fue del 40%, se alcanzó más del 99% de conversión, y la composición de los aromáticos en peso fue mayor que la obtenida por un catalizador comercial (6,60%). Se concluyó que los catalizadores fueron resistentes al nitrógeno, azufre y las impurezas contenidos en los residuos plásticos, y pueden ser regenerados simplemente por recalcinación.

Renzini et al. (2009) convirtieron polietileno de baja densidad (LDPE) en hidrocarburos sobre catalizadores Zn-ZSM-11 y H-ZSM-11, en un reactor de lecho fijo durante un tiempo de reacción de 20 y 60 minutos, y una proporción polímero: catalizador de 0,5 y 2,0 a 500°C. El principal objetivo de este trabajo se centró en investigar el rendimiento catalítico de las zeolitas ZSM-11 de poro de tamaño mediano (MEL), tanto en su forma protónica como modificada con Zn²⁺ en la degradación de LDPE, así como también la influencia del tiempo de reacción, la proporción polímero: catalizador en la distribución de los productos y se realizó un análisis comparativo con el proceso de degradación térmica. Los estudios térmicos indicaron que la temperatura de descomposición del polímero puede disminuirse hasta aproximadamente 145°C cuando

los catalizadores fueron añadidos. Adicionalmente, se mencionó que la conversión catalítica produce menos residuos sólidos y una mayor cantidad de gas e hidrocarburos líquidos en comparación con la degradación térmica. En cuanto a los perfiles de rendimiento se debe mencionar que la zeolita H-ZSM-11 produce más gases, mientras que la zeolita Zn-ZSM-11 produce más productos líquidos, los cuales fueron principalmente aromáticos (C₆-C₉). Cabe resaltar que dependiendo de las condiciones experimentales (mayor temperatura, mayor tiempo de reacción, menor relación polímero: catalizador), la selectividad aromática alcanzada podría alcanzar el 100%. Por ejemplo, el porcentaje en peso de aromáticos C₆-C₉ a 20 minutos de tiempo de reacción fue de 35,83, mientras que a 60 minutos fue de 52,98, lo cual deja ver el incremento favorable con respecto a este parámetro. También el mayor rendimiento (52,98%) de aromáticos fue alcanzado con una relación polímero: catalizador de 0,5 en comparación con el valor de 21,95% obtenido con una proporción de 2.

Pierella et al. (2005) convirtieron el polietileno de alta densidad (HDPE) en una mezcla de hidrocarburos ligeros y pesados sobre materiales modificados microporosos (zeolita ZSM-11) y mesoporosos (MCM-41). Entre los principales hidrocarburos líquidos (LHC) se encontraron: benceno, tolueno, xilenos (BTX) usando Zn-, Mo- y H- con zeolitas de poro de tamaño mediano (MEL) como catalizadores. Se debe resaltar que el catalizador Zn produjo los niveles más altos de LHC (57,24% en peso) con una selectividad BTX de 47% en peso; mientras que el catalizador H exhibió una fracción mayor de hidrocarburos gaseosos (C₁-C₄) que las zeolitas Mn y Zn. En esta prueba se empleó un reactor de un paso en el rango de temperatura de 410-500°C, y con presión atmosférica. La conversión completa del HDPE fue observada en el rango de

temperatura antes mencionado. Los productos obtenidos de la reacción fueron analizados por cromatografía de gases.

Miskolczi et al. (2017) modificaron catalizadores de zeolita sintética a través de carga de metal con el objetivo de ser usados para la pirólisis de residuos plásticos de vehículos, una vez que hayan cumplido su vida útil. Los catalizadores de zeolita ZSM-5 se cargaron con Ce^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , H^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} y Zn^{2+} . Los parámetros cinéticos de la reacción se calcularon y evaluaron, según el modelo de primer orden. Cabe mencionar que los desechos plásticos comenzaron a descomponerse a 426°C , concluyéndose a una temperatura de 525°C . Un dato importante, es que los catalizadores pueden disminuir las energías de activación de la descomposición. El orden de disminución de los catalizadores fue el siguiente:

$\text{Cu} < \text{Ce} < \text{Mg} < \text{Ni} < \text{Fe(III)} < \text{Fe(II)} < \text{Zn} < \text{Sn}$. Como materia prima se usaron residuos plásticos de vehículos (contenedores de motor, parachoques, tanque de combustible, llantas) los cuales contenían 41% de HDPE, 42% de polipropileno (PP) y 17% de LDPE. Según el análisis inmediato, la materia prima tenía un contenido de cenizas de 5,2%, 0,4% de volátiles y 94,4% de combustibles. Los parámetros cinéticos aparentes de la descomposición y el efecto de los catalizadores durante la pirólisis fueron investigados mediante análisis termogravimétrico (TGA), para lo cual se procedió a pesar 110mg de muestra de residuos plásticos y 10% de catalizadores para colocarlos en el instrumento. Se usó una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y un flujo de nitrógeno de $40\text{mL}/\text{min}$, además la temperatura final fue de 800°C . Cabe mencionar que el contenido de metal de los catalizadores tratados se encontró entre 8,5% y 9,8%.

Xu et al. (2019) estudiaron la pirólisis del eucalipto sobre el catalizador HZSM-5 modificado con metales como Zn-Fe, con el fin de producir aromáticos. Este árbol es

considerado como el de mayor poder comercial en China, determinándose que el valor de producción total puede alcanzar más de 46 mil millones de dólares. Además, con el rápido desarrollo de esta industria, una mayor cantidad de eucalipto puede ser usada para generar energía y productos químicos de alto valor agregado. Los métodos PY-GC/MS y TGA fueron usados para la realización de la pirólisis y para explorar la distribución de los productos. El hierro y el zinc fueron cargados sobre la zeolita HZSM-5 con relaciones de 1:1, 1:4 y 4:1; es decir, la primera relación representa una zeolita HZSM-5 modificada con 1% en peso de Zn y 4% en peso de Fe. Cabe mencionar que los catalizadores fueron preparados a través del método convencional de impregnación húmeda. La pirólisis de eucalipto se llevó a cabo a 600°C. Durante cada experimento, se colocó 1mg de materia prima, ajustándose la relación de masa de eucalipto a catalizador de 1:10. La cámara de pirólisis fue calentada a la temperatura mencionada con una velocidad de 20°C/ms, manteniéndose posteriormente a 600°C durante 20 segundos. Con la modificación del catalizador de 1% en peso de Zn-4% en peso de Fe/HZSM-5, los rendimientos alcanzados de benceno, tolueno, xileno y naftaleno fueron de 98,3%, 80,9%, 26,4% y 49% respectivamente. Además, se determinó que dicha proporción resulta ser menos propensa al coque que la relación 5% en peso de Zn-5% en peso de Fe/ HZSM-5 y 5% en peso de Fe/HZSM-5. Por lo cual se llegó a la conclusión que la pirólisis catalítica de eucalipto para la producción de compuestos aromáticos es factible, siendo la relación 1:4 como el catalizador óptimo modificado para este estudio.

Corma et al. (2003) llevaron a cabo la pirólisis catalítica de desechos poliméricos fundidos poniéndolos en contacto con catalizadores de FFC para producir una fracción sólida, líquida y gaseosa más pequeña. Cabe resaltar que el proceso debe producirse

entre el catalizador y el plástico fundido a la temperatura de reacción, puesto que si sucede lo contrario la conversión obtenida es mucho menor. El rango de temperaturas de reacción se encuentra comprendido entre 300°C y 550°C, preferentemente entre 350°C y 450°C. Este proceso puede llevarse a cabo en régimen semicontinuo o en forma continua. Durante el primer régimen, los residuos plásticos se depositan en el interior del reactor y se comienza la fase calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción. Cabe mencionar que el calentamiento inicial con el plástico en estado sólido se produce sin agitación. La agitación comienza cuando el plástico se encuentra fundido y con una viscosidad suficientemente baja. Cuando la temperatura del plástico fundido coincide con la temperatura de reacción, se procede a inyectar el catalizador en el inyector del reactor, manteniendo el contacto con el plástico fundido y la agitación en todo momento. Los vapores generados son extraídos del reactor, controlando el tiempo de residencia de los mismos en el interior del mismo mediante el caudal de gas de inertización. Posteriormente los vapores son condensados obteniéndose hidrocarburos líquidos. Finalizando el proceso de craqueo catalítico, si se ha producido la conversión total, se obtiene el catalizador desactivado con coque en el interior del reactor; mientras que si sucede lo contrario se obtiene el catalizador desactivado con coque y mezclado con ceras. En el proceso en régimen continuo se introducen en el reactor el plástico fundido, el catalizador y un flujo de gas de forma continua. El plástico fundido se introduce a una temperatura entre el rango comprendido entre la temperatura de fusión del plástico y la temperatura de reacción, siendo preferible una temperatura comprendida entre la de reacción y 100°C inferior a la de reacción. El catalizador se añade en el reactor a la temperatura de reacción. La relación catalizador/ plástico alimentado al reactor se fija según el grado de conversión deseado y de la relación que se pretenda mantener en el interior del reactor. El flujo de gas, que

pueden los gases incondensables generados en el proceso o bien nitrógeno durante el arranque de la planta, se introduce de forma continua con el fin de controlar el tiempo de residencia de los vapores generados en el craqueo catalítico. Los residuos plásticos que pueden ser craqueados son poliolefinas, preferiblemente polietileno, poliestireno y polipropileno o sus mezclas. Como componente zeolítico del catalizador pueden ser zeolitas X, REX, Y, USY, REY, REUSY, L, ZSM-5, Beta y combinaciones de éstas. Entre una de las principales pruebas realizadas, se encontró que se puede controlar la conversión del proceso variando la relación catalizador/ plástico, manteniéndose una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de reacción de 72 minutos. Con la relación 2,5/35 se obtuvo un 95,5% de conversión, 1,75/35 de 69%, 1,5/35 de 54% y 1/35 de 32,3%, por lo que se puede observar que al incrementar dicha relación se incrementa la conversión. Otro ensayo fue desarrollado con el fin de observar como la temperatura de reacción afecta a la conversión, trabajando con una relación catalizador/ plástico de 1,35/35 y un tiempo de reacción de 72 minutos. Los resultados fueron: con una temperatura de 400°C la conversión fue de 25,7%, 420°C de 59,3% y 440°C de 97,9%, por lo que se concluyó que conforme se incrementa la temperatura se aumenta considerablemente la conversión.

En cuanto al catalizador utilizado, Yacchirema (2019) propuso la síntesis y caracterización de catalizadores bimetalicos Ni-K/γ- Al₂O₃, a través de los métodos de coimpregnación e impregnación sucesiva manteniendo constante el contenido níquel en un valor igual a 2% (p/p) y variando el contenido de potasio con cantidades de 2% y 4% (p/p). Posteriormente los catalizadores preparados fueron caracterizados por quimisorción de hidrógeno por pulsos, desorción de hidrógeno a temperatura programada (TPD-H₂), reducción a temperatura programada (TPR) y oxidación a

temperatura programada (TPO). A partir de la técnica TPR se detectó la presencia de dos especies de Ni^0 en los catalizadores sintetizados, especies de Ni^0 que presentaron débil interacción con el soporte y Ni^0 con fuerte interacción en el soporte, lo cual conllevó a concluir que la incorporación de potasio permite la reducción de dichas especies, mejora la reducibilidad de los catalizadores. Mientras que a través de la técnica TPO se observó la presencia de especies de NiO en dichos catalizadores, así como también especies de NiO en estado libre presentes a baja temperatura y especies de NiO ubicadas a alta temperatura, las mismas que interactúan con el soporte. Por lo cual se concluyó que la presencia de potasio conduce a un menor consumo total de oxígeno, consecuencia probable de la cobertura parcial de K_2O sobre la partícula de Ni . Sin embargo, se ha recomendado que la caracterización físico-química debe realizarse a través de técnicas como DRX, SEM, EDS, con el objetivo de conocer el comportamiento de los catalizadores para su aplicación.

1.2. Planteamiento del problema

El plástico es un tipo de material que ha sido ampliamente usado en actividades como la construcción, el embalaje, artículos electrónicos y la agricultura en las últimas cinco décadas, debido a su versatilidad, durabilidad y bajo costo. (Pan et al. 2018). Al ser uno de los materiales de mayor importancia derivados del petróleo, ha aportado de forma significativa al desarrollo de la sociedad. Cabe mencionar, que la producción de plástico se ha incrementado de 3 a 4% anual desde la década de 1990; y se ha proyectado que su consumo crecerá a pasos agigantados en los países desarrollados debido a la expansión económica. (Xue et al. 2017). Sin embargo, como mencionan Vichaphund et al. (2016), una larga y creciente cantidad de desperdicios poliméricos, entre los cuales se incluyen plásticos, cauchos y llantas usadas, son producidas

anualmente causando graves problemas ambientales. Pan et al. (2018) mencionan que los plásticos no pueden ser biodegradados, lo cual conlleva a su acumulación a nivel ambiental, y por lo tanto el medio ambiente, así como las especies se ven seriamente amenazadas. Cabe resaltar, como establecen Xue et al. (2017) la eliminación de los plásticos de vida útil tiene un impacto importante a escala ambiental y económica, puesto que no solo el transporte de grandes volúmenes de residuos plásticos a los vertederos involucra cuantiosas sumas de dinero, sino que también se desarrolla la invasión del recurso terrestre. Adicionalmente, la contaminación permanente del medio ambiente provocada por los desechos plásticos es un tema que debe adquirir una importancia relevante, puesto que se ha encontrado residuos en todas las cuencas oceánicas principales, estimándose solo en 2010, el ingreso de 4 a 12 millones de toneladas métricas de desechos plásticos hacia el medio marino, provenientes de la tierra. (Geyer et al. 2017)

Por otro lado, el desarrollo de la industria petroquímica es un problema de gran interés para el país, en el hecho de mejorar la economía a través de la diversificación y la agregación de valor a las exportaciones petroleras de industrialización. (Ministerio de Relaciones Exteriores y Movilidad Humana, s.f.). Lucero (2012) manifiesta que el proyecto Refinería del Pacífico fue diseñado para procesar 300 mil barriles diarios de petróleo, lo cual permitiría satisfacer la demanda interna de derivados y generar excedentes para la exportación hacia los mercados de la subregión y otros estratégicos, ahorrando al país aproximadamente 3000 millones de dólares por año, evitando la importación de combustibles y derivados, esto se constituye en la razón más importante para el desarrollo de la industria petroquímica en el Ecuador.

Así mismo, el desarrollo de la búsqueda de nuevas energías renovables surge del agotamiento de los combustibles fósiles, la protección ambiental y la dependencia energética de países que poseen escasos recursos energéticos convencionales. Como bien se sabe, en los países industrializados, el petróleo y otros combustibles fósiles no solo se constituyen en la principal fuente de energía, sino también en la materia prima exclusiva de la industria química. Es por ello que resulta importante el aprovechamiento de nuevas alternativas potenciales que los sustituyan. (Romero, 2010). Palomino (2010) manifiesta que la sustitución de combustibles fósiles en el sector cementero se constituye en una oportunidad para reducir el vertido de residuos, dado que la fabricación de cemento es una actividad que requiere un consumo intensivo de energía. La lista de posibles residuos valorizables energéticamente es muy amplia e incluye como, por ejemplo: residuos de plásticos agrícolas, neumáticos fuera de uso, residuos industriales, combustibles derivados de residuos, entre otros; los mismos que podrán cubrir casi la totalidad de residuos combustibles.

1.3. Justificación e Importancia

Ding et al. (1997) manifestaron que países como Estados Unidos dependen en gran medida de combustibles líquidos como gasolina, diésel y combustible para aviones. No obstante, la demanda de estos productos supera la producción nacional de petróleo, siendo más de la mitad de ellos importados. Mientras tanto, el uso cada vez mayor de los productos plásticos desemboca en un grave problema de eliminación de los residuos. Por lo cual, la conversión de desechos plásticos en combustibles líquidos complementarían los suministros de energía en los Estados Unidos.

En Ecuador el problema es similar, puesto que, durante el año 2016, se procesaron un total de 55 millones de barriles de crudo en las refinerías del país

obteniéndose una producción nacional de 74,6 millones de barriles de derivados. Sin embargo, la demanda interna de derivados fue de 87,8 millones de barriles, la misma que tuvo que ser abastecida a través de importaciones de derivados, las cuales alcanzaron los 47,3 millones de barriles. De este valor, 19,2 millones de barriles se utilizaron en la producción nacional como materia prima. (EP PETROECUADOR, 2016)

Para solucionar este problema se propone el presente proyecto de investigación, el mismo que se orienta a la obtención selectiva de combustibles como hidrocarburos aromáticos (BTX) a partir del polipropileno (PP) proveniente de residuos plásticos, con el fin de proponer una solución a la problemática ambiental generada por los desechos sólidos plásticos.

Pan et al. (2018) mencionan que convertir los desechos plásticos en productos petroquímicos por métodos químicos (reciclaje químico) es una solución prometedora a la acumulación de los residuos plásticos.

Los métodos de reciclaje de polímeros pueden ser clasificados en tres grupos: el primero, que se refiere al reprocesamiento mecánico, el segundo a la incineración y el tercero a la degradación térmica/catalítico, siendo este último el de mayor interés. El denominado aceite de pirólisis, es el principal producto de este proceso, y puede ser usado directamente como combustible o como fuente de químicos, entre los cuales se incluyen los hidrocarburos aromáticos BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno), estireno y limoneno, mientras que las fracciones sólidas son utilizadas en combustibles sólidos. (Vichaphund et al. 2016)

Además, los hidrocarburos aromáticos son usados en la manufactura de productos de uso diario como plástico, fibras, solventes y farmacéuticos, los cuales

adquieren gran importancia en la industria petroquímica. Debido a su versatilidad, la demanda en el mercado por los aromáticos se encuentra creciendo por todo el mundo. No obstante, las reservas de petróleo se están agotando rápidamente. Es por ello, que es urgente la búsqueda de nuevas materias primas para la producción de los hidrocarburos aromáticos. (Pan et al. 2018)

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Obtener hidrocarburos aromáticos (BTX) por hidro-licuefacción directa de polipropileno reciclado empleando Zn/ZSM-5 en un reactor tipo batch.

1.4.2. Objetivos Específicos

Sintetizar el catalizador Zn/ZSM-5 por el método de coimpregnación húmeda 2% (p/p) Zn.

Implementar el proceso de hidro-licuefacción directa en un reactor tipo batch a escala de laboratorio.

Caracterizar los productos de la hidro-licuefacción del polipropileno, mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Determinar las mejores condiciones de operación para la obtención de hidrocarburos aromáticos (BTX), mediante hidro-licuefacción en el reactor batch de la Columna de Craqueo, Controlada desde Computador QCCC.

1.5. Hipótesis

¿Se puede obtener hidrocarburos aromáticos (BTX) por hidro-licuefacción directa de polipropileno reciclado empleando Zn/ZSM-5 en un reactor tipo batch?

1.6. Variables de Investigación

Para las variables independientes que se detallan a continuación se ha considerado como parámetros del diseño experimental: temperatura de reacción, carga de alimentación y la presión de operación con base en investigaciones previas y en las condiciones de operación del equipo.

1.6.1. Variables independientes

Tiempo de reacción

Relación catalizador/alimentación

1.6.2. Variable dependiente

Rendimiento de hidrocarburos aromáticos (BTX)

CAPÍTULO II

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. Plásticos

Se constituyen en un grupo genérico de materiales naturales y sintéticos, compuestos de cadenas de alto peso molecular, las cuales poseen un único o principal elemento que es el carbono. Cabe mencionar, que los polímeros y las resinas son términos similares, en la ciencia de los plásticos. Un material plástico es cualquier grupo de materiales que contienen en su totalidad o en forma parcial, varias combinaciones de carbono con oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y otros elementos orgánicos e inorgánicos, los cuales, a pesar de encontrarse en estado sólido en su fase final, en algún momento de su manufactura estuvieron en fase líquida, con el objetivo de que puedan ser diseñados en varias formas, con la aplicación de presión y de calor. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Para John Wiley & Sons Ltd (2006) los plásticos son producidos a partir de los monómeros, los mismos que se constituyen en 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.

Cabe recalcar, que los plásticos producidos por el primer proceso químico mencionado forman una alimentación atractiva para los procesos de pirólisis, tales como el etileno, propileno y el butadieno. Un aspecto importante, es la adición de heteroátomos a los polímeros, lo cual genera dificultades adicionales en los procesos de pirólisis y en los métodos de separación de los residuos plásticos. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

2.1.1. Clasificación

Para John Wiley & Sons Ltd (2006), los plásticos se clasifican en base a numerosos criterios, como:

- Composición química

Relacionada a la naturaleza de los monómeros y el método de polimerización. En esta clasificación se puede encontrar a las poliolefinas, los polímeros de vinilo, estirénicos, poliamidas, policarbonatos, entre otros.

- Estructura química

Se clasifican en polímeros lineales, ramificados, reticulados y en red tridimensional.

- Rigidez

Se clasifican en elásticos, flexibles y rígidos.

- Tipo de aplicación

Se encuentran los productos básicos, ingenieriles, de objetivo general o plásticos especiales.

- Método de procesamiento usado

Por moldeo de inyección, extrusión, soplado de película, moldeo por soplado, termoformado, moldeo, calandrado y otras técnicas. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Los termoplásticos se caracterizan por una mayor capacidad de moldeo con el uso de la temperatura, puesto que poseen una baja unión entre las cadenas moleculares individuales, mientras que los plásticos termoestables, al mostrar estructuras tridimensionales, se suelen descomponer térmicamente durante el calentamiento. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Los cauchos poseen una estructura intermedia entre los termoplásticos y los termoestables, con cadenas moleculares unidas por puentes de azufre durante la vulcanización. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

2.1.2. Propiedades

Para John Wiley & Sons Ltd (2006), entre algunas propiedades características de los plásticos se encuentran:

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

2.1.3. Polipropileno

En 1957 se produjo la utilización comercial de la polimerización por coordinación, lo cual hizo posible la producción de polipropileno. (Billmeyer, 1978)

- **Polimerización**

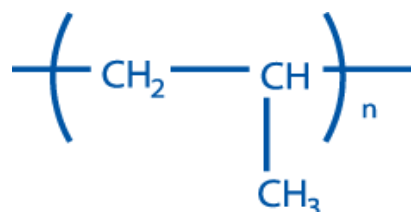
Al ser el propileno un subproducto gaseoso de la refinación de gasolina alquilada, su polimerización se lleva a cabo con un catalizador de coordinación en forma de dispersión coloidal, el cual se prepara haciendo reaccionar un alquilo de aluminio y $TiCl_4$ en un disolvente como el heptano. El propileno se introduce en un reactor con presión ligera y a una temperatura de 50-70°C. Cabe resaltar que el calor de polimerización es eliminado por refrigeración. El polímero se forma como un polvo o gránulos insolubles en la mezcla de reacción. Una vez finalizada la reacción se destruye el catalizador por admisión de agua o alcohol y se procede a filtrar o centrifugar, lavar y secar el polímero. Una consideración muy importante es que el catalizador y las condiciones de operación deben ser seleccionados cuidadosamente para asegurar la producción de un polipropileno isotáctico. (Billmeyer, 1978)

- **Estructura**

Dado a su composición química, se considera como un polímero vinílico (su cadena principal se compone exclusivamente de átomos de carbono) y en particular una poliolefina. De la cadena principal, cuelgan grupos metilo (CH_3-) a uno u otro lado como se observa en la Figura 1. (Billmeyer, 1978)

Figura 1

Molécula de polipropileno



Nota. Recuperado de *QUÉ ES EL POLIPROPILENO*, por PETROQUIM, s.f., (<http://www.petroquim.cl/que-es-el-polipropileno/>)

Billmeyer (1978) menciona que cuando todos los grupos metilo se encuentran en un mismo lado se trata de polipropileno isotáctico, cuando se encuentran alternados a uno u otro lado de polipropileno sindiotáctico y cuando no poseen un orden aparente se trata del polipropileno atáctico. Sin embargo, la cristalizabilidad del polipropileno isotáctico le confiere ser la única forma con propiedades de interés comercial. Cabe mencionar que su estructura es esencialmente lineal, altamente cristalino, con un punto de fusión situado en 170°C. Además, presenta una temperatura de degradación de 287°C y una densidad de 0,95g/cm³ para el polipropileno semicristalino.

- **Propiedades**

Es considerado como el más ligero de los plásticos importantes. Tiene una alta resistencia a la tracción, rigidez y dureza, cualidades otorgadas por su alta cristalinidad. La elevada relación de resistencia a peso resultante es ventajosa para muchas aplicaciones. Además, los artículos acabados poseen un brillo nuevo y una alta resistencia al deterioro. Su alto punto de fusión permite que las piezas bien moldeadas

puedan ser esterilizables, conservando una alta resistencia a la tracción a temperaturas elevadas. (Billmeyer, 1978)

Cabe mencionar que la resistencia al impacto a baja temperatura del polipropileno es sensible a las condiciones de fabricación y ensayo. No obstante, para solucionar este problema, se usa ampliamente copolímeros de carácter aleatorio como de bloque, de propileno con etileno. Los copolímeros de bloques cumplen con la característica de ser más resistentes al impacto, y son utilizados en aplicaciones de moldeo por inyección. Mientras que, para conservar la transparencia en las aplicaciones para películas, se usan copolímeros al azar, y para filamentos se usa casi exclusivamente el homopolímero. (Billmeyer, 1978)

El polipropileno se caracteriza por tener excelentes propiedades eléctricas, carácter químico inerte y resistencia a la humedad típica de los polímeros de hidrocarburos. Es libre de cuarteamiento por tensiones ambientales. Sin embargo, es menos estable al calor, la luz y los ataques oxidantes (debido a la presencia de hidrógenos terciarios) que el polietileno y debe estabilizarse con antioxidantes y absorbentes de luz ultravioleta con el fin que su procesado y comportamiento a la intemperie sean satisfactorios. (Billmeyer, 1978)

2.2. Pirólisis de plásticos

Para poder hablar de hidro-licuefacción de los desechos poliméricos, se debe conceptualizar esencialmente a la pirólisis, la cual también es denominada como termólisis y se constituye primordialmente como una descomposición química y térmica, que conduce generalmente hacia moléculas pequeñas. En este proceso se excluye el uso del aire, con fines de seguridad, calidad del producto y el rendimiento. Puede ser realizado con el uso de diferentes condiciones de reacción. La pirólisis de plásticos se

puede llevar a cabo a baja (<400°C), media (400-600°C) o altas temperaturas (> 600°C). (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Vichaphund et al. (2016) manifiestan que la pirólisis de los desechos poliméricos es la degradación térmica de los compuestos orgánicos en ausencia de oxígeno a una temperatura moderada con el fin de producir gas, carbón sólido y combustible de pirólisis. Este último puede ser usado directamente como combustible o como una fuente de químicos, como benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX), además de estireno y limoneno.

La termólisis de los polímeros produce gases, destilados y coque, en cantidades variables. Como una consideración especial, los productos líquidos y gaseosos componen mezclas de diferentes números de compuestos, donde el problema principal es la presencia de impurezas, aditivos y heteroátomos, los cuales se distribuyen en las tres fases: líquido, sólido y gaseoso. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Pan et al. (2018) mencionan que la desactivación del catalizador se constituye en un gran problema en la pirólisis catalítica, razón por la cual tras haber estudiado el efecto de una atmósfera de hidrógeno en la pirólisis de los desechos plásticos encontró que la presencia de este gas reduce efectivamente la formación de coque, extendiéndose la vida útil del catalizador.

Por lo cual la hidro-licuefacción de plásticos se define como un proceso el cual combina el craqueo de la pirólisis y la hidrogenación en un sistema cerrado con la presencia de un catalizador. (Pan et al. 2018)

Al ser la pirólisis catalítica el proceso principal en la hidro-licuefacción de los plásticos, se va a hacer mención de forma principal en este proyecto de investigación.

2.2.1. Fundamentos

2.2.1.1. Alimentación en el reactor

Para John Wiley & Sons Ltd (2006), la viscosidad de un plástico fundido disminuye a medida que la temperatura se eleva a niveles en los que la pirólisis se hace rápida para todas las resinas, es decir, 450 °C. Dos formas de tratar la alimentación son:

- Fundir, plastificar y posiblemente pirolizar la alimentación en un extrusor-alimentador.
- Disolver la alimentación en frío en líquido caliente, que tiene un uso térmico y disolvente. Sin embargo, parte del baño debe descargarse periódicamente, para evitar la acumulación de residuos y coque.

La pirólisis en fase líquida produce fracciones líquidas con un punto de ebullición intermedio. Cuando la pirólisis es aplicada a poliolefinas, esta se encarga de conducir a fracciones de aceite sintético, cuyo intervalo de ebullición disminuye al aumentar la temperatura de pirólisis. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

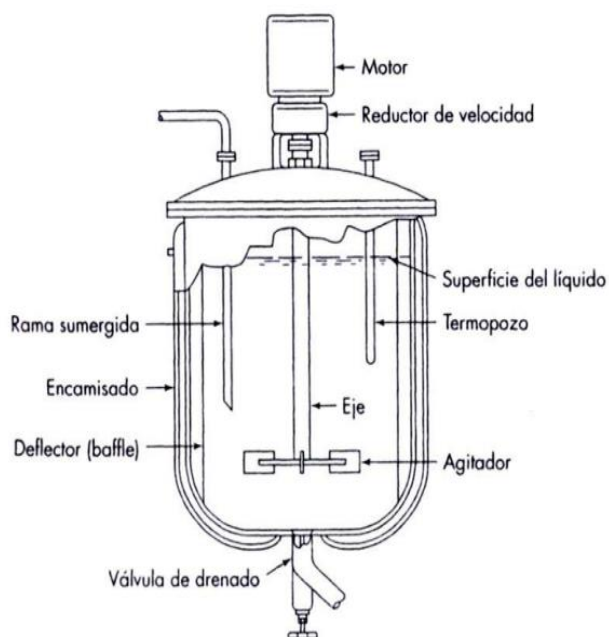
Claramente, no es viable el procesamiento de polímeros directamente en la fase de vapor. Puesto que la mayoría de las operaciones en fase gaseosa presentan un lecho fluidizado, el cual puede encontrarse constituido por partículas inertes, o por un catalizador de craqueo o reformado. Cabe resaltar que, los plásticos introducidos en el lecho se funden inmediatamente, cubriendo las partículas individuales del lecho. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Se puede llevar a cabo en una amplia variedad de reactores como extrusoras, reactor tubular, reactor de tanque agitado, reactor con eje, reactor de lecho fijo, reactor fluidizado, horno rotatorio y reactor intermitente. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

El reactor de tipo intermitente (batch) presentado en la Figura 2, se usa en operaciones a pequeña escala para probar nuevos procesos no desarrollados en su totalidad, para fabricar productos costosos y para procesos considerados difíciles de convertir en operaciones continuas. Permite una alta conversión, conseguida dejando el reactivo dentro del reactor por periodos prolongados. (Fogler, 2008)

Figura 2

Reactor simple intermitente



Nota. Recuperado de *Análisis térmico, modelamiento matemático y simulación de un reactor de agitación discontinuo para volumen específico* (p.42), por Rolón et al., 2019, Revista UIS Ingenierías.

2.2.1.2. Cinética y mecanismo de reacción

Bockhorn y colaboradores (como se citó en John Wiley & Sons Ltd, 2006), dicen que el estudio de la cinética y el mecanismo de la pirólisis se encuentran en relación con el comportamiento de las moléculas orgánicas, la constitución de las moléculas o copolímeros, incluyendo irregularidades, como los defectos estructurales y la incorporación de moléculas iniciadoras y eliminadores de radicales, usados en el control del peso molecular. Cabe mencionar que el mecanismo de la pirólisis es muy complejo.

El estudio cinético que describe la descomposición, se basa en modelos de primer orden y un parámetro de reacción ligado a la temperatura por la ley de Arrhenius. La energía de activación se desarrolla en un rango desde aproximadamente 140 kJ/kmol a 290kJ/kmol. Además, el orden de reacción involucrado es de 0,3. Sin embargo, estos parámetros cinéticos varían según las condiciones experimentales, la complejidad del sistema de reacción, las innumerables reacciones químicas elementales y la tasa de transferencia de calor.

La pirólisis de los plásticos sigue varias rutas con diferentes reacciones químicas. La complejidad varía de acuerdo con la estructura de las moléculas, las irregularidades de la cadena del polímero, la incorporación de iniciadores o catalizadores, entre otros. Al tener como alimentación el uso de residuos plásticos formados principalmente de propileno, resulta importante el uso de un método de descomposición denominado como “fragmentación aleatoria” de la cadena principal del polímero (polietileno, polipropileno) en fragmentos de longitud variable. La distribución del tamaño de los fragmentos resultantes sigue el modelo gaussiano, con la disminución del peso molecular a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de pirólisis. Por lo tanto, los productos de polipropileno producen una mezcla de productos más

ramificada, obteniéndose productos de baja temperatura como vaselina y olefinas, y productos de alta temperatura como gases y aceites ligeros. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Las reacciones tanto térmicas como catalíticas funcionan de forma conjunta; es decir, se debe tomar en cuenta la reacción de degradación catalítica como la térmica. El craqueo catalítico se lleva a cabo a través de iones carbenio, que son producidos por la extracción de ion hidruro (ácido de Lewis) del polímero o la adición de protón (ácido de Brönsted) a la macromolécula de polímero como paso inicial de reacción. Como consecuencia, los fragmentos se degradan en los sitios activos del catalizador, para formar hidrocarburos livianos. Mientras que los fragmentos primarios inestables se degradan en otras reacciones de descomposición. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Cabe mencionar que con la presencia de catalizadores, el craqueo catalítico heterogéneo se desarrolla entre la superficie del polímero y el catalizador sólido, para lo cual se produce la difusión en la superficie del catalizador, la adsorción en el catalizador, la reacción química, la desorción del catalizador y la difusión hacia la fase líquida. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

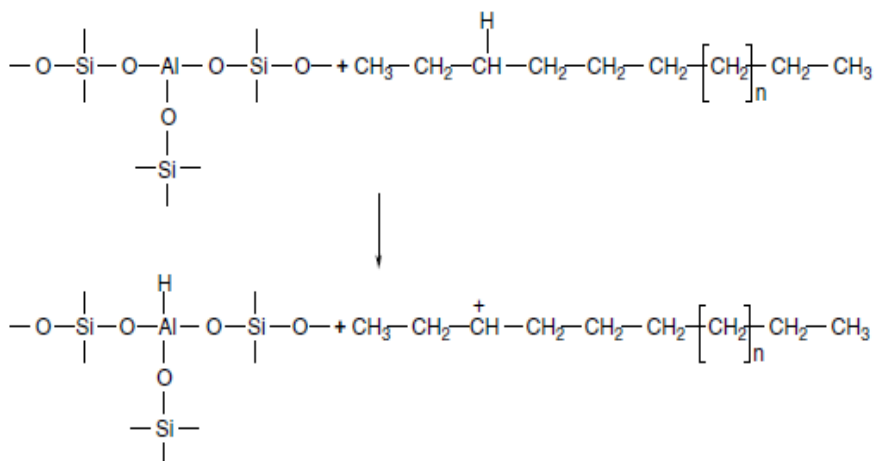
John Wiley & Sons Ltd (2006), dicen que las siguientes reacciones elementales se llevan a cabo en casos térmicos y termocatalíticos:

- Iniciación

Como se mencionó anteriormente, el craqueo catalítico se produce con la formación de un ion carbenio por la extracción del ion hidruro o la adición del protón en la macromolécula del polímero, presentado en la Figura 3. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Figura 3

Etapas 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 John Wiley & Sons Ltd, 2006, John Wiley & Sons Ltd.

Los residuos poliméricos deben ser degradados en enlaces C-C en bajas temperaturas, así como también en C-H en altas temperaturas. Se debe mencionar, que la probabilidad de rompimiento de las cadenas de carbono es afectada directamente de sus sustituyentes. Para el polipropileno, la baja estabilidad térmica se debe a la presencia de los grupos metilo enlazados a la cadena de carbono principal. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

El uso de los catalizadores permite que el comienzo de la degradación de los enlaces C-C de las macromoléculas de polímero se produzca a una menor temperatura que en ausencia de catalizadores. Los productos volátiles son formados a partir de los polímeros con rendimientos adecuados con una temperatura superior a los 450°C sin el

uso de los catalizadores, mientras que en un rango de 300 a 400°C a través del uso de catalizadores. Tomando en cuenta que a mayores temperaturas incrementa el rendimiento de los productos volátiles, pero a su vez la producción de coque también lo hace. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Un parámetro clave a considerar es que si los residuos de poliolefinas como polietileno de baja y alta densidad, así como el polipropileno, deben ser convertidos en olefinas alifáticas y parafinas, se debe utilizar bajas temperaturas. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

- Formación de compuestos inestables secundarios

De forma general, se lleva a cabo en subetapas como: la despolimerización para la formación de monómeros, el desarrollo de reacciones propicias y no propicias de transferencia de hidrógeno, la transferencia intermolecular de hidrógeno para la formación de parafinas y dienos, y finalmente la isomerización por medio de grupos vinilo. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Los fragmentos de moléculas inestables producto de la etapa de iniciación, participan en una descomposición adicional produciendo compuestos secundarios inestables de menor peso molecular. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

La despolimerización presente en esta etapa produce oligómeros y monómeros. Además, la reacción de transferencia de hidrógeno intermolecular forma radicales estables y iones a bajas temperaturas. Cabe mencionar que, a una mayor temperatura, los fragmentos inestables reaccionan con los alcanos, aumentando la probabilidad de formación de compuestos aromáticos. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

- Terminación por desproporción o recombinación de radicales

La recombinación o desproporción de fragmentos inestables, es una forma simple de estabilización de dichos fragmentos formados en las reacciones de degradación. En el caso de la recombinación, el peso molecular y la ramificación de los productos podrían incrementarse significativamente. Se debe señalar que tanto la recombinación como la desproporción son reacciones de segundo orden a nivel cinético. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

2.2.2. Factores que influyen en la distribución de los productos

A continuación, en la Tabla 1, se resume el efecto de los factores de operación en la distribución de los productos obtenidos a partir de la pirólisis de los plásticos, mencionadas por (John Wiley & Sons Ltd, 2006):

Tabla 1

Factores de operación y sus efectos en la pirólisis de plásticos

Factor	Efecto
Composición química de los polímeros	Las cantidades relativas de los polímeros se conservan en los productos de la pirólisis, distribuidos en las tres fases: gaseoso, líquido y sólido. Los productos primarios de la pirólisis se relacionan directamente con la estructura del polímero, y su mecanismo de descomposición (craqueo térmico o catalítico).
Temperatura	Influye sobre la descomposición térmica, la estabilidad de la alimentación y los productos de la reacción. En la mayoría de procesos, se selecciona una temperatura media entre 400 y 500°C, encontrándose los plásticos en estado fundido. Sin embargo, las temperaturas altas (>600°C) favorecen la producción de moléculas simples de gas.

Factor	Efecto
Tiempo de residencia	Bajos valores favorecen la formación de productos primarios como los monómeros, mientras que altos valores permiten la formación de productos más termodinámicamente estables.
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.
Presión de operación	Las bajas presiones favorecen la producción de productos primarios, incluyendo monómeros y fracciones líquidas.
Presencia de gases reactivos como aire (oxígeno e hidrógeno)	Produce calor, diluye los productos e influye sobre el equilibrio, la cinética y los mecanismos. Condiciones de hidrogenación, promueven la eliminación de heteroátomos, produciendo productos más saturados.
Catalizadores	Su principal efecto se observa sobre el mecanismo de reacción.
Aditivos	Pueden influir en la cinética y el mecanismo, estos se descomponen o se evaporan.
Fase líquida o gas	La pirólisis en fase líquida retarda el escape de los productos en desarrollo, mejorando de esta forma las interacciones.

Nota. Recuperado de *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels* (p.9), por John Wiley & Sons Ltd, 2006, John Wiley & Sons Ltd.

2.2.3. Productos líquidos y gaseosos

La pirólisis de los residuos plásticos puede llevarse a cabo por pirólisis atmosférica o con el uso de una atmósfera inerte con el objetivo de degradar térmicamente los plásticos, formando fragmentos más pequeños como monómeros y oligómeros de menor peso molecular. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Se debe mencionar que los vapores obtenidos en el proceso de la pirólisis, se pueden condensar formando hidrocarburos líquidos, además de ceras, que después

puede atravesar un proceso de refinado, con el fin de obtener productos finales de carácter petroquímico. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Vichaphund et al. (2016) dicen que la pirólisis de desechos poliméricos se representa como una degradación térmica de compuestos orgánicos en ausencia de oxígeno a una temperatura moderada (por ejemplo, 500°C) para producir aceite de pirólisis, gas y carbón sólido. El aceite de pirólisis, el cual es el principal producto de este proceso, se usa directamente como combustible o como fuente de químicos como BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno), estireno y limoneno.

Los productos generados de la pirólisis de desechos de caucho proveniente de la industria de frenos de bicicleta, usados como materia prima, se clasifican generalmente en seis grupos: alifáticos, aromáticos, aldehídos, alcoholes, ésteres y compuestos que contienen nitrógeno. Cabe mencionar que la selectividad de los hidrocarburos aromáticos incrementó inicialmente en el rango de 400 a 500°C, pero decreció a 600°C. Por lo cual, la temperatura moderada de pirólisis (500°C) resultó ser la más atractiva debido a la disminución en el consumo de energía por cada corrida. Los catalizadores usados fueron: HZSM-5 convencional (CV-HZSM5), Ni/HZSM-5 y HZSM-5 derivado de ceniza volante (FA-HZSM5). En este estudio se manejaron relaciones caucho: catalizador de 1:1, 1:5 y 1:10. Los principales compuestos obtenidos después de la pirólisis catalítica fueron alifáticos e hidrocarburos aromáticos con los tres tipos de catalizadores de HZSM-5 y todas las relaciones caucho: catalizador. (Vichaphund et al. 2016)

De igual forma, Pan et al. (2018) manifiestan que la pirólisis catalítica de residuos plásticos es una tecnología termoquímica importante para la producción de aromáticos, en donde el catalizador toma un rol significativo en la pirólisis catalítica, y se

pueden obtener aromáticos con alta selectividad o rendimiento seleccionando catalizadores adecuados. Debido a su fuerte acidez, estructura porosa única y excelente habilidad de aromatización, el catalizador HZSM-5 es ampliamente usado en este proceso. El catalizador Ni/HZSM-5 usado en este proyecto fue preparado por el método de impregnación. Sin embargo, dado a su fuerte capacidad de craqueo se encontró un alto contenido de olefinas en el producto, por lo cual se concluye que el mismo tiene poca estabilidad. La introducción de Ni promueve la alquilación de olefinas, mejorando su estabilidad. En este trabajo se trabajó en un rango temperatura de reacción de 360 a 420°C, una relación de catalizador a reactivo de 0,02 a 0,08, un tiempo de reacción de 0 a 4 horas y carga de Ni de 0 a 20% en peso, usando polietileno de alta densidad como materia prima.

El mayor rendimiento de aromáticos (22,9%) fue alcanzado con una carga de 15% con una selectividad aromática del 41,7%. La temperatura de la reacción fue un factor esencial que influyó en la distribución de los productos y la selectividad de los aromáticos, alcanzándose el rendimiento máximo (23,2%) a 420°C, con una selectividad aromática de 51,2%. Con respecto al tiempo de reacción, se encontró que cuando se lo ajustó en 1 hora, la selectividad de los aromáticos incrementó en 17,1%; cuando fue de 2 horas, la selectividad de cada componente fue casi constante; es decir, la reacción alcanzó el equilibrio; a las 3 horas la selectividad de los aromáticos se incrementó y finalmente cuando el tiempo de reacción fue de 4 horas, la selectividad aromática fue del 64,8%. Como conclusión, prolongar el tiempo de reacción favorece la formación de aromáticos, sin embargo, el máximo rendimiento (28,9%) fue alcanzado en 1 hora. Finalmente se concluyó que el máximo rendimiento de aromáticos fue de 28,9%, obtenido a 400°C, con 1 hora de tiempo de reacción, una carga de 15% de Ni en peso

en el catalizador y una relación de 0,06 catalizador: reactivo; mientras que la máxima selectividad aromática fue de 64,8%, alcanzada en 4 horas de reacción. (Pan et al. 2018)

2.2.3.1. Subproductos

Para John Wiley & Sons Ltd (2006), el producto principal de la pirólisis es un monómero o una serie de fracciones de combustible. Sin embargo, la presencia de subproductos en la pirólisis de los plásticos se deben a la presencia de:

Heteroátomos

- Oxígeno en la resina o en la pirólisis llevan a la formación de agua y productos oxigenados.
- El cloro produce residuos de cloruro de hidrógeno gaseoso en las unidades de pirólisis. El cloro gaseoso no se forma, mientras que el bromo también es más fácil de producirse.
- Del nitrógeno produce sustancias de interés como amoníaco, cianuro de hidrógeno y compuestos orgánicos, como nitrilos o aminas.

Después de la pirólisis de los plásticos, estos elementos pueden aparecer en los compuestos inorgánicos intermedios, o como compuestos inorgánicos estables, es decir, agua, amoníaco, cloruro de hidrógeno, entre otros; los cuales son peligrosos y corrosivos, por lo que se requiere un gran cuidado en la selección de los materiales de construcción de los equipos, así como de métodos que neutralicen o inhiban su efecto. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

2.2.3.2. Rendimiento y selectividad

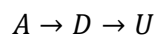
- **Rendimiento**

El concepto de rendimiento se basa entre el cociente de flujos molares, en el cual el rendimiento total \tilde{Y}_D se define como el cociente de los moles del producto que se forman al final de la reacción entre el número de moles del reactivo clave A, que se consumieron. (Fogler, 2008)

Para una reacción:

Ecuación 1

Reacción del reactivo A



Nota. Recuperado de *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (p.309), por H.S. Fogler, 2008, Pearson Educación.

Donde D es el producto deseado y U es el producto no deseado.

Ecuación 2

Rendimiento total

$$\tilde{Y}_D = \frac{N_D}{N_{A0} - N_A}$$

Nota. Recuperado de *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (p.309), por H.S. Fogler, 2008, Pearson Educación.

Por lo cual, según mencionan Pan et al. (2018), para la determinación del rendimiento (η) de los productos líquidos se procede a pesar la masa del producto líquido y se calcula de la siguiente forma:

Ecuación 3

Rendimiento de los productos líquidos

$$\eta_{\text{productos líquidos}} = \frac{\text{masa de líquido (g)}}{\text{masa inicial de PP (g)}} * 100$$

Nota. Recuperado de *Production of aromatic hydrocarbons by hydro-liquefaction of high-density polyethylene (HDPE) over Ni/HZSM-5* (p.8), por Pan et al., 2018, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

Pan et al. (2018) dicen que el rendimiento de los componentes líquidos se establece a través de la Ecuación 4:

Ecuación 4

Rendimiento de los componentes líquidos

$$\eta_{\text{componente líquido}} = S_{\text{componente líquido}} * \eta_{\text{productos líquidos}}$$

Nota. Recuperado de *Production of aromatic hydrocarbons by hydro-liquefaction of high-density polyethylene (HDPE) over Ni/HZSM-5* (p.8), por Pan et al., 2018, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

Donde

$S_{\text{componente líquido}}$: Selectividad de los componentes líquidos.

- **Selectividad**

La selectividad indica cómo se favorece la formación de un producto respecto de otro cuando se producen reacciones múltiples. Se puede cuantificar la formación de D con respecto a la de U, definiendo la selectividad y el rendimiento del sistema. (Fogler, 2008)

Ecuación 5

Selectividad

$$\tilde{S}_{D/U} = \frac{F_D}{F_U} = \frac{\text{Flujo molar del producto deseado en la salida}}{\text{Flujo molar del producto no deseado en la salida}}$$

Nota. Recuperado de *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (p.308), por H.S. Fogler, 2008, Pearson Educación.

Para un reactor intermitente, la selectividad total se produce en términos del número de moles de D y U al finalizar el tiempo de reacción:

Ecuación 6

Selectividad total

$$\tilde{S}_{D/U} = \frac{N_D}{N_U}$$

Nota. Recuperado de *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (p.308), por H.S. Fogler, 2008, Pearson Educación.

Pan et al. (2018) mencionan que la selectividad de los componentes líquidos se establece a través de la siguiente ecuación:

Ecuación 7

Selectividad de los componentes líquidos

$$S_{\text{componente líquido}} = \frac{\text{masa del producto deseado en la salida}}{\text{masa del producto no deseado en la salida}}$$

Nota. Recuperado de *Production of aromatic hydrocarbons by hydro-liquefaction of high-density polyethylene (HDPE) over Ni/HZSM-5* (p.8), por Pan et al., 2018, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

2.3. Catálisis

Para Fogler (2008) la catálisis es la existencia, el estudio y el uso de catalizadores y procesos catalíticos. Además, menciona que un catalizador es una sustancia que cambia la velocidad de una reacción, sin consumirse al final del proceso. De forma general, el catalizador cambia una velocidad de reacción promoviendo una ruta molecular distinta o también llamada como mecanismo para una reacción. Cabe resaltar que como el catalizador permite la obtención de un producto final por una ruta diferente, con una barrera energética más baja, afecta tanto al rendimiento como la selectividad. Pero, no afecta el equilibrio termodinámico de la reacción.

2.3.1. Catálisis heterogénea

Izquierdo et al. (2004) dicen que, en la catálisis heterogénea, los reactantes y el catalizador se encuentran en fases diferentes. La situación más común se produce con la catálisis por sólidos con los reactantes en fase líquida o gaseosa.

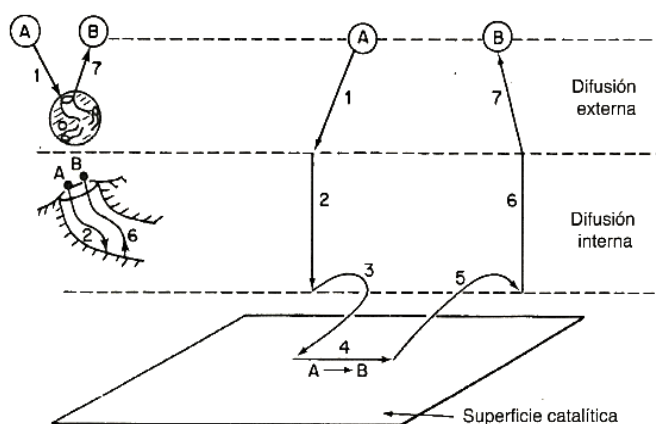
Fogler (2008), manifiesta que el proceso por el cual se produce una reacción de catálisis heterogénea se encuentra compuesto de varios pasos individuales presentados a continuación:

1. Transferencia de masa (difusión) del o los reactivos (como, por ejemplo, especie A) del seno del fluido a la superficie externa de la partícula de catalizador.
2. Difusión del reactivo de la boca del poro, a través de los poros del catalizador, hacia la vecindad inmediata de la superficie catalítica interna.
3. Adsorción del reactivo A sobre la superficie del catalizador.
4. Reacción sobre la superficie de catalizador (por ejemplo, $A \rightarrow B$).
5. Desorción de los productos (por ejemplo, B) de la superficie.
6. Difusión de los productos del interior de la partícula a la boca del poro en la superficie externa.
7. Transferencia de masa de los productos de la superficie externa de la partícula al seno del fluido.

Como se ilustra en la Figura 4:

Figura 4

Pasos en una reacción catalítica heterogénea



Nota. Recuperado de *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (p.656), por H.S. Fogler, 2008, Pearson Educación.

2.3.2. Estructura de los catalizadores sólidos

Izquierdo et al. (2004) mencionan que para que un sólido pueda actuar como un catalizador, por lo menos uno de los reactantes debe adsorberse en su superficie. Es sumamente importante para un catalizador sólido disponer de una superficie extensa en la cual los reactantes puedan adsorberse. Dicho esto, es normal usar sólidos porosos, los mismo que disponen de una gran superficie (tanto externa como interna) por unidad de masa de sólido (en un volumen reducido). El número, tamaño y volumen de poros que constituyen la estructura de las partículas de catalizador sólido son fundamentales para el correcto funcionamiento del catalizador.

De forma general, un catalizador sólido se encuentra formado por un componente o fase activa, el soporte y un promotor o promotores. (Izquierdo et al. 2004)

El componente activo es el encargado de acelerar la reacción principal. Numerosas sustancias se emplean como componentes activos, tales como: metales de transición, óxidos y sulfuros de metales de transición, sólidos ácidos y polímeros funcionalizados. (Izquierdo et al. 2004)

El soporte o portador es un material que se caracteriza por su área superficial elevada, el mismo que facilita la dispersión del componente activo y lo estabiliza. Es utilizado cuando el componente activo tiene un área superficial muy reducida. Entre los soportes más comunes se encuentran: alúmina, sílice, zeolitas y carbón activo. (Izquierdo et al. 2004)

Los promotores se incorporan a la composición del catalizador en concentraciones pequeñas y se clasifican en texturales y químicos. Los promotores químicos se caracterizan por ser aditivos que mejoran la actividad y/o selectividad del

componente activo. Mientras que los promotores texturales estabilizan el conjunto componente activo-soporte, con el fin de facilitar la fabricación de los componentes del catalizador en un estado muy disperso y lo mantienen en condiciones de reacción. (Izquierdo et al. 2004)

2.3.3. Preparación de catalizadores sólidos

Carballo (2002) menciona que existen tres métodos convencionales de preparación de catalizadores sólidos: mezclado, impregnación y precipitación. Haciendo énfasis en el proceso de impregnación.

2.3.3.1. Método de impregnación

Se considera como el procedimiento más fácil y económico para la obtención de catalizadores soportados. De forma general, un soporte de tipo poroso entra en contacto con una solución acuosa, de uno o más compuestos metálicos apropiados. Posteriormente, el soporte con las sales impregnadas en su interior, es secado con el fin de remover el líquido que permanece en el interior de los poros y finalmente el catalizador es activado por calcinación, reducción u otro tratamiento, dependiendo del tipo de catalizador a producirse. (Carballo, 2002)

La técnica puede ser clasificada como impregnación seca o húmeda. En la primera, la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar. Mientras que, en la impregnación húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con solvente, generalmente agua, antes de la impregnación y por lo tanto el soluto se transporta hacia el interior de los poros únicamente por difusión. (Carballo, 2002)

2.3.3.1.1. Impregnación multicomponente

Adicionalmente al precursor catalítico, agentes bloqueadores de sitio y competidores como solutos, son usualmente agregados a la solución impregnante para controlar la distribución del catalizador por competencia por sitios de adsorción sobre la superficie del soporte. Cabe resaltar que el tipo de distribución será determinado por la fuerza de adsorción del aditivo utilizado para competir con el precursor catalítico.

(Carballo, 2002)

- **Impregnación simultánea o coimpregnación**

Se produce cuando además del precursor catalítico, otro u otros competidores (coimpregnantes) se usan en la solución de impregnación. (Carballo, 2002)

- **Impregnación secuencial o sucesiva**

Carballo (2002) dice que se produce cuando la impregnación multicomponente es llevada a cabo por pasos, entonces el soporte es impregnado inicialmente con el precursor catalítico y después con el competidor, o inversamente.

2.3.3.1.2. Etapas

- **Etapas de impregnación propiamente dicha**

Para Carballo (2002) esta etapa involucra la inmersión del soporte dentro de una solución que contiene uno varios precursores catalíticos. Se debe manifestar que, durante la impregnación, el precursor penetra dentro de los poros del soporte, bajo el efecto de fuerzas difusionales; es decir, el soporte está saturado con el solvente. Entonces, en el interior de los poros el precursor catalítico es adsorbido en la interfase líquido-sólido. La adsorción conduce a una cierta distribución del precursor dentro del soporte.

A continuación, se presentan los pasos de la etapa de la impregnación húmeda mencionados por Carballo, 2002:

- Difusión del 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.
- Una vez que el soluto se encuentra sobre la superficie del soporte, se difunde a través de los poros del soporte previamente humedecidos.
- Adsorción del precursor catalítico sobre los sitios activos del soporte. Figura 5.

Figura 5

Pasos de la etapa de impregnación húmeda



Nota. Recuperado de *Introducción a la catálisis heterogénea* (p.186), por L.M. Carballo, 2002, Universidad Nacional de Colombia.

- **Etapas de secado**

El secado del catalizador impregnado se realiza usualmente en un intervalo de temperatura comprendido entre 50 y 200°C. Cabe mencionar que un secado con una temperatura mayor a 97°C produce un catalizador progresivamente menos uniforme en color, indicando que los agentes catalíticos, promotores o estabilizadores no reaccionaron apropiadamente para generar un catalizador activo. Sin embargo, se requieren temperaturas mayores a dicho valor para secar el catalizador hasta un

contenido de humedad menor a 1%, el cual es el deseado para garantizar la estabilidad en su almacenamiento y transporte. (Carballo, 2002).

- **Calcinación**

En esta etapa se afectan las propiedades físicas y químicas del catalizador, modificando el tamaño del poro y la distribución del tamaño de poro. Se lleva a cabo con aire u oxígeno, con lo cual se busca descomponer las sales produciendo los correspondientes óxidos que pueden ser reducidos a continuación con hidrógeno. Se produce en un rango de temperatura situado entre 200 y 1200°C. (Carballo, 2002)

2.3.4. Tipos de catalizadores usados en las reacciones de craqueo de los polímeros

Los principales tipos de catalizadores usados en las reacciones de craqueo de los polímeros son:

2.3.4.1. Catalizadores monofuncionales

Son aquellos que solo cumplen con la función de craqueo o degradación. Su estructura puede ser cristalina como las zeolitas, o amorfa como algunos silicatos, alúminas y óxidos con características ácidas. Tomando en cuenta que las zeolitas poseen la mayor acidez, lo cual resulta en una mayor actividad de degradación. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

- **Zeolitas**

Corma (2011) menciona que las zeolitas son tamices moleculares cristalinos y microporosos formados por tetraedros TO_4 , en el cual T es Si^{+4} , Ge^{+4} , Al^{+3} , B^{+3} , Ga^{+3} , Zn^{+2} , entre otros; y que se organizan formando microporos (diámetros menores de 2nm) con dimensiones uniformes. La posibilidad de controlar la composición química de las

paredes, así como el diámetro de poro y su topología, se convierte en la característica más importante de las zeolitas.

Una estructura zeolítica formada únicamente por tetraedros de SiO_4^{4-} es de tipo neutro. Por otro lado, cuando se produce la sustitución isomórfica de un tetraedro de silicio por uno de aluminio (AlO_4^{5-}) se forma una carga negativa en la red que, durante la síntesis, es compensada con un catión de un metal alcalino o por un catión orgánico que actúa como ADE (agente director de estructura). Por lo tanto, la sustitución de los cationes de compensación alcalinos por NH_4^+ a través del intercambio iónico seguido por un tratamiento de descomposición térmica que produce un H^+ como catión de composición de la red, permite la preparación de zeolitas con centros ácidos de Brönsted a partir de su forma alcalina. De otra forma, en las zeolitas sintetizadas usando amonios cuaternarios como ADE orgánicos, es posible generar la forma protónica de la zeolita mediante un proceso directo de calcinación. De acuerdo a dicha preparación, es evidente que el número total de centros ácidos Brönsted en una zeolita es igual al número de aluminios presentes en la red; por lo cual, controlando la relación Si/Al de red se podrá controlar el número de centros ácidos de la zeolita y la posibilidad de usarla como un catalizador ácido. (Corma, 2011)

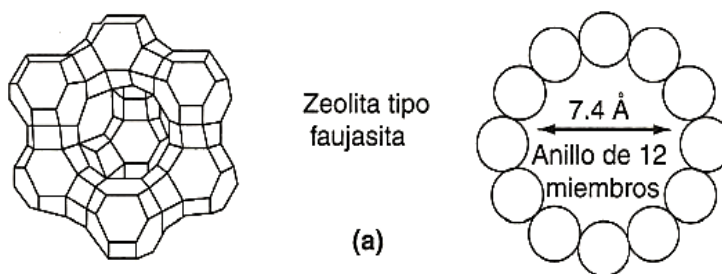
Cabe mencionar que, en el caso de las zeolitas, el grado de cristalinidad y la estructura del poro se ven ampliamente afectada por el tiempo de reacción. Además, comparada con los catalizadores amorfos, presenta varias ventajas como: una mejor estabilidad térmica, mayor selectividad con respecto a los productos volátiles y mayor resistencia al envenenamiento. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Fogler (2008) manifiesta que las zeolitas presentan un cierto tipo de especificidad, la cual es la orientación controlada de una molécula reaccionante; es

decir, una vez que las moléculas ingresan en la zeolita, la configuración de las moléculas que reaccionan es controlada por la orientación de los átomos de catalizador en sitios específicos de la zeolita, facilitando las reacciones de ciclización, como se indica en la Figura 6.

Figura 6

Catalizador de zeolita típico



Nota. Recuperado de *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (p.648), por H.S. Fogler, 2008, Pearson Educación.

El craqueo de las grandes macromoléculas de los polímeros es iniciado en los sitios ácidos amorfos de los catalizadores, continuando en la parte cristalina si las moléculas presentan un tamaño menor que los poros del catalizador. La acidez fuerte favorece el craqueo de las fracciones más pesadas. Un factor importante a considerar, es que la acidez de los catalizadores se expresa por la relación de Si/Al. Por lo que la acidez aumenta con un mayor valor de esta relación. Un método para aumentar la acidez del catalizador es disminuir el contenido de alúmina. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

El tamaño de poro en estos catalizadores, determinan la extensión de los productos obtenidos. Un parámetro importante, es que la velocidad de reacción de la

degradación termocatalítica disminuye con el tiempo de reacción. Esto es consecuencia del bloqueo de los sitios activos de los catalizadores por la coquización. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

2.3.4.2. Catalizadores bifuncionales

De forma general, los catalizadores bifuncionales compuestos por un metal de transición soportados en una base de zeolita o sílice-alúmina son muy usados en la degradación termocatalítica de los polímeros. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

La parte ácida del catalizador actúa directamente sobre el proceso de craqueo mientras que el metal participa en el proceso de isomerización. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Para Fogler (2008), a este tipo de catalizadores también se les añaden pequeñas cantidades de ingredientes activos denominados como promotores, los cuales incrementan su actividad.

John Wiley & Sons Ltd (2006), mencionan que una consideración muy importante es la distribución de metal en el diámetro de los granos del catalizador, encontrándose tres tipos de casos de distribución:

1. Cáscara de huevo, en el cual el metal se encuentra en el interior del soporte.
2. Clara de huevo, cuya concentración máxima se encuentra entre la mitad y un cuarto del diámetro del grano.
3. Yema de huevo, en la cual la concentración máxima está en una mitad del diámetro del grano.

- **Catalizador Zn/ZSM-5**

López et al. (2009) realizaron la preparación, caracterización y evaluación de catalizadores Zn-MFI sintetizados en medio inorgánico. La zeolita pentasil de poro medio tipo MFI, presenta una estructura de canales que ofrecen estabilidad térmica, acidez y selectividad de forma. Mientras que la incorporación de Zn en dicho material le provee de propiedades hidro-deshidrogenantes, convirtiéndolo en un catalizador potencial para reacciones de aromatización, debido a su carácter bifuncional, en el cual el Zn aporta la función metálica y el soporte la función ácida. Dicho trabajo de investigación se centró en la caracterización de los catalizadores Zn/MFI como de sus propiedades ácidas y texturales, con el fin de evaluar el método de incorporación de la fase metálica con la actividad catalítica para la reacción de aromatización de n-hexano.

Kanai y colaboradores (como se citó en López et al. 2009) investigaron la formación de aromáticos, la misma que se desarrolla primero por la deshidrogenación del hexano sobre el Zn para formar 1-hexeno, posteriormente la isomerización y ciclación se lleva a cabo sobre el soporte ácido y posteriormente la deshidrogenación sucesiva nuevamente sobre el Zn.

De igual forma, Guisnet y colaboradores (como se citó en López et al. 2009) sugieren que la aromatización sobre estos catalizadores ocurre principalmente vía un mecanismo bifuncional; es decir, las especies de Zn catalizan la deshidrogenación de alcanos a alquenos, así como la deshidrogenación de varios intermediarios de reacción a aromáticos y dienos, mientras tanto las reacciones de oligomerización y ciclación son catalizadas por los sitios protónicos.

2.3.4.3. Álcalis sólidos

Este tipo de catalizadores pueden participar de forma similar que los catalizadores sólidos en las reacciones de craqueo de los polímeros. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

2.4. Procesos termocatalíticos con zeolitas

Corma (2011) presenta algunos procesos catalíticos con el uso de zeolitas como catalizadores, considerado relevantes en los campos de generación de energía y en sostenibilidad-medio ambiente.

2.4.1. Transformaciones de gas natural

Los catalizadores catalíticos se involucran en transformaciones que implican desde el hidrocarburo más ligero (CH_4) hasta los hidrocarburos más pesados (residuos del petróleo y derivados de pizarras bituminosas). (Corma, 2011)

Corma (2011) manifiesta que la conversión directa de metano a hidrocarburos aromáticos se lleva a cabo a través de un catalizador bifuncional de óxido de molibdeno soportado sobre una zeolita tipo ZSM-5. Cabe mencionar, que dicha zeolita ZSM-5 o MFI según el código de la IZA, se considera como una zeolita de poro medio, o sea, con poros formados por anillos de 10 tetraedros, bidimensional y con diámetro de poro de $\sim 0.56\text{nm}$. El proceso trabaja a 700°C . El óxido de molibdeno se encarga de las reacciones de deshidrogenación, mientras que la zeolita, por medio de sus centros ácidos de Brönsted, cataliza reacciones de oligomerización y ciclación.

2.4.2. Isomerización de alcanos lineales

La fracción proveniente de la destilación directa del petróleo (LSR) se encuentra formada principalmente por n-pentano y n-hexano, y es incorporada directamente a la

gasolina. Dicha fracción posee un bajo octanaje (65 a 70 números de octano). Sin embargo, la mezcla de isómeros mono y di-ramificados tiene un índice de octano hasta 20 puntos mayor. Con el objetivo, de isomerizar la cadena de manera selectiva, se ha desarrollado un catalizador bifuncional (hidrogenante-deshidrogenante) + ácido, compuesto de Pt sobre una zeolita de poro grande (Mordenita modificada), la cual proporciona conversiones y selectividades altas, además de ser resistente a la desactivación por coque y compuestos de azufre (H_2S , tiofeno). Dicho catalizador ha dado lugar al proceso comercial HYSOPAR de isomerización de nafta ligera implementado en más de 20 plantas en todo el mundo. (Corma, 2011)

2.4.3. Alquilación y oligomerización de olefinas

Corma (2011) menciona que la alquilación de butenos con isobutano genera gasolina de alto octanaje. Los trimetilpentanos poseen índices de octano de alrededor de 100. El proceso de alquilación actual usa ácidos fluorhídrico o sulfúrico como catalizadores, los cuales, a pesar de tener una actividad y selectividad excelentes, no son adecuados desde el punto de vista ambiental. Es por ello que se pretende sustituirlos por catalizadores sólidos, de entre los cuales las zeolitas han mostrado ser particularmente adecuadas. No obstante, su rápida desactivación por oclusión en los poros de oligómeros de elevado peso molecular, ha requerido el diseño de un proceso en el que el catalizador se regenera continuamente por hidrocraqueo de los oligómeros ocluidos en los poros de la zeolita.

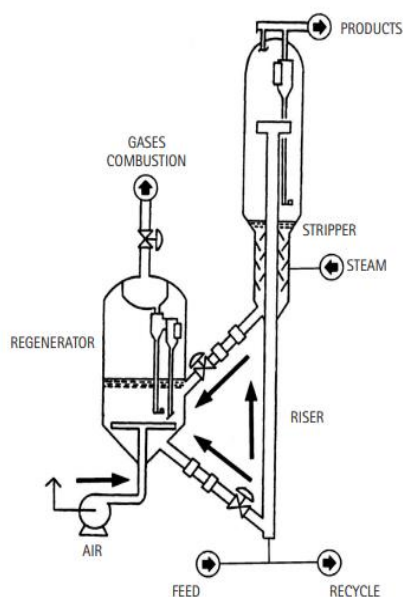
2.4.4. Craqueo catalítico

Corma (2011) menciona que, en el craqueo catalítico, la rotura de los enlaces carbono-carbono se produce por medio de carbocationes que son generados sobre un catalizador sólido ácido. Los productos de esta reacción son gases C_1-C_4 , destilados

líquidos en el rango de la gasolina y diésel formado por alquenos, alcanos y aromáticos, una fracción rica en poliaromáticos con punto de ebullición mayor de 300°C y coque sobre el catalizador que lleva a su desactivación. Dicho proceso se denomina como FCC (“Fluid catalytic cracking”). Los catalizadores usados se basan en una zeolita del tipo Y estabilizada, la cual es estable térmica e hidrotérmicamente, y resistente a la tracción. Para este proceso, se ha diseñado un reactor de lecho transportado (riser), unido a una unidad de separación del catalizador y los hidrocarburos formados por craqueo. El catalizador limpio de hidrocarburos adsorbidos, pero con un residuo carbonoso, pasa a la unidad de regeneración, como se indica en la Figura 7.

Figura 7

Unidad FCC



Nota. Recuperado de *Catálisis con zeolitas: desde el laboratorio a su aplicación industrial* (p.91), por A. Corma, 2011, ARBOR, Ciencia, Pensamiento y Cultura.

2.5. Caracterización de los productos

2.5.1. Cromatografía acoplada con espectrometría de masas

La espectrometría de masas es usada como detector en cromatografía puesto que suministra información de tanto de tipo cualitativa como cuantitativa. Se debe mencionar que el espectrómetro puede ser muy selectivo del analito de interés. Dicha selectividad facilita los requisitos de la preparación de muestra o completa la separación de los componentes que hay en una mezcla, aumentando la relación señal/ruido. (Harris, 2006)

Harris (2006) menciona que la espectrometría de masas requiere un alto vacío, con el fin de evitar colisiones moleculares durante la separación de iones. La cromatografía es una técnica de alta presión. El problema existente en unir las dos técnicas es eliminar el gran exceso de materia entre el cromatógrafo y el espectrómetro. La evolución de la cromatografía de gases ha logrado el empleo de columnas capilares estrechas, cuyos eluatos no saturan las capacidades de bombeo del sistema de vacío de un espectrómetro de masas. La columna capilar es conectada de forma directa a la entrada del espectrómetro de masas, a través de un detector caliente.

Sin embargo, la cromatografía líquida presenta un mayor problema, puesto que el líquido procedente de la columna crea un volumen de gas cuando se vaporiza en la interfase entre la columna y el espectrómetro de masas, por lo que se debe eliminar la mayoría de este gas antes que se separen los iones. Los métodos dominantes para introducir el eluato desde un cromatógrafo de líquidos a un espectrómetro de masas son el electronebulizador potenciado neumáticamente y la ionización química a presión atmosférica. (Harris, 2006)

2.6. Hidrocarburos aromáticos

Los compuestos aromáticos son aquellos que contienen uno o más anillos de benceno o estructuras de anillo similares. La mayoría son tomados a partir de corrientes de refinería, para posteriormente ser separados en fracciones, de las cuales las más significativas son: benceno (C_6H_6), metilbenceno o tolueno ($C_6H_5CH_3$) y dimetilbencenos o xilenos ($CH_3C_6H_4CH_3$), además se encuentra el compuesto aromático condensado de dos anillos denominado como naftaleno ($C_{10}H_8$), el mismo que también es una fuente de petroquímicos. (Speight, 2007). Mientras que Wade (2011) menciona que un compuesto aromático es definido como aquel compuesto cíclico que contiene cierta cantidad de enlaces dobles conjugados y con una energía de resonancia demasiado grande.

En cuanto a las propiedades físicas se debe mencionar que los derivados del benceno tienden a ser más simétricos que los compuestos alifáticos similares, por lo cual se empaquetan de mejor manera y forman cristales que tienen mayores puntos de fusión. Además, el benceno y otros hidrocarburos aromáticos son un poco más densos que sus análogos no aromáticos, sin embargo, siguen siendo menos densos que el agua. De forma general son insolubles en agua. En la Tabla 2, se presentan los puntos de fusión, puntos de ebullición y densidades de los hidrocarburos aromáticos más significativos. (Wade, 2011).

Tabla 2

Puntos de fusión, puntos de ebullición y densidades de los hidrocarburos aromáticos más significativos

Compuesto	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/mL)
Benceno	6	80	0,88

Compuesto	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/mL)
Tolueno	-95	111	0,87
o-xileno	-26	144	0,88
m-xileno	-48	139	0,86
p-xileno	13	138	0,86

Nota. Recuperado de *Química Orgánica Volumen 2* (p.737), por L.G. Wade, Jr., 2011, Pearson Educación.

En la industria química tradicional, los compuestos aromáticos como el benceno, tolueno y el xileno fueron producidos a partir de carbón durante la carbonización en la manufactura de coque y gas urbano. Mientras que un volumen mayor de estos, son fabricados actualmente como subproductos de refinería. Cabe resaltar que una fuente adicional de materia prima es la fracción líquida rica en aromáticos producida en el craqueo de la nafta o gasóleos ligeros en la fabricación de etileno y otras olefinas. (Speight, 2007)

Chemier (como se citó en Speight 2007), menciona que los compuestos aromáticos son valiosos materiales de partida para una gran variedad de productos químicos. Los procesos de reformado han provocado que el benceno, tolueno, xileno y etilbenceno sean económicamente viables a partir de fuentes de petróleo. De forma general, son recuperados a través de la destilación extractiva o azeotrópica, por extracción con solvente (mezclas de agua-glicol o dióxido de azufre líquido), o por adsorción.

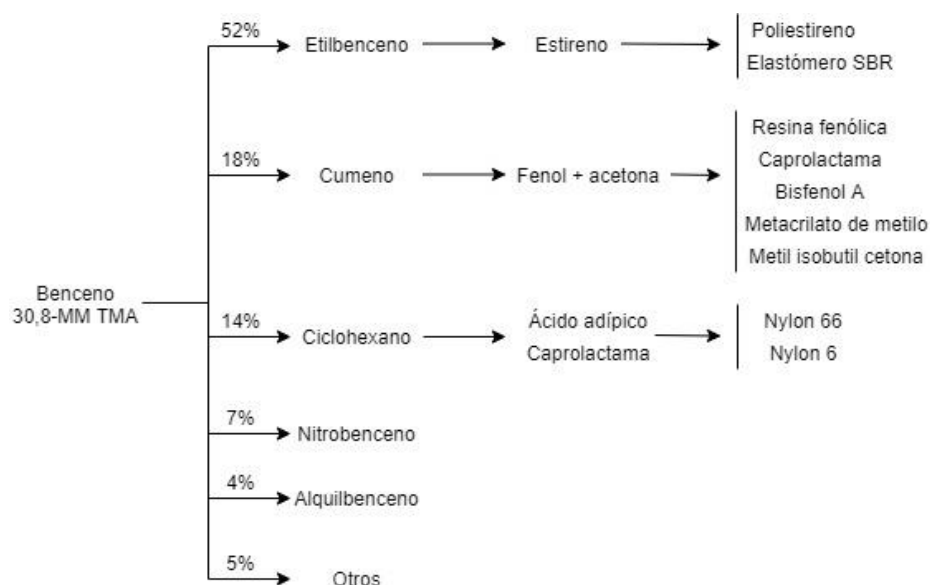
Los compuestos aromáticos como el benceno, tolueno y los xilenos son la mayor fuente de químicos. A manera de ejemplo, el benceno es usado para la fabricación de

estireno, el cual es el precursor de los plásticos de poliestireno, así como pinturas, resinas epóxicas, pegamentos y otros adhesivos. (Figura 8). A su vez, el tolueno es generalmente añadido a las piscinas de gasolina o es usado como solvente o para hacerlos, también para la fabricación de aditivos de gasolina y explosivos (TNT).

Mientras que el o-xileno es usado para producir anhídrido ftálico y otros compuestos. El p-xileno se usa en la producción de poliésteres en forma de ácido tereftálico o su éster metílico. (Speight, 2007)

Figura 8

Consumo mundial de benceno, 2001

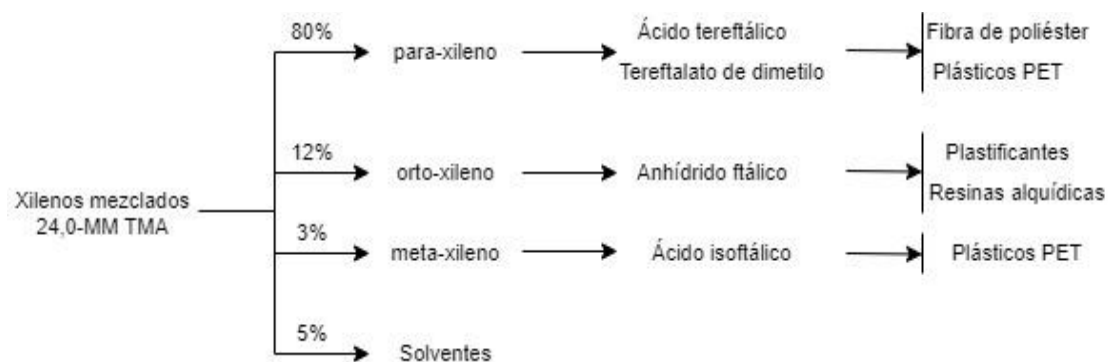


Nota. Recuperado de *Manual de Procesos de Refinación del Petróleo* (p.2.3), por R. Meyers, 2008, McGraw-Hill.

El o-xileno es oxidado por ácido nítrico a anhídrido ftálico, el m-xileno a ácido isoftálico y el p-xileno con ácido nítrico a ácido tereftálico, usados para fabricar fibras, plásticos y plastificantes, como se observa en la Figura 9. (Speight, 2007)

Figura 9

Consumo mundial de xilenos, 1999



Nota. Recuperado de *Manual de Procesos de Refinación del Petróleo* (p.2.4), por R. Meyers, 2008, McGraw-Hill.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

La metodología del presente proyecto se dividió en cuatro etapas:

- a) Síntesis del catalizador Zn/ZSM-5 por el método de coimpregnación húmeda 2% (p/p) Zn.
- b) Implementación del proceso de hidro-licuefacción directa en un reactor tipo batch a escala de laboratorio.
- c) Caracterización de los productos de la hidro-licuefacción del polipropileno, mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
- d) Determinación de las mejores condiciones de operación para la obtención de hidrocarburos aromáticos (BTX), mediante hidro-licuefacción en el reactor batch de la Columna de Craqueo, Controlada desde Computador QCCC.

La síntesis del catalizador, la implementación del proceso de hidro-licuefacción y la determinación de las mejores condiciones de operación se desarrollaron en los Laboratorios de Ingeniería en Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE del campus académico Gral. Guillermo Rodríguez Lara. Mientras que la caracterización de los productos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, se realizó en los Laboratorios de la Escuela Politécnica Nacional.

3.1. Síntesis del catalizador

El catalizador se preparó mediante el método de coimpregnación húmeda, usando como soporte zeolita tipo ZSM-5 en forma de polvo, sal de zinc 2% (p/p) como fase activa y sal de amonio (relación molar 1:1) como agente competidor. El soporte fue suministrado por Zeolyst International, la sal de Zn por Chemsavers y la sal de amonio

por Fisher Chemical. Cabe mencionar que fueron utilizados en su forma comercial sin tratamientos previos de ningún tipo.

La síntesis del catalizador se desarrolló a través de coimpregnación, secado y calcinación.

3.1.1. Materiales y equipos

- Rotavapor
- Bomba de vacío
- Balanza analítica
- Desecador
- Estufa de secado
- Mufla
- Embudo Büchner
- Espátula
- Crisol
- Pistilo
- Material de vidrio
- Papel filtro

3.1.2. Reactivos utilizados

La Tabla 3 detalla las principales características de los reactivos adquiridos para la síntesis del catalizador del presente trabajo de investigación.

Tabla 3

Características de los reactivos empleados para la síntesis del catalizador

Reactivo	Fórmula	Pureza	Marca
Zeolita	ZSM-5	-	Zeolyst International
Nitrato de zinc hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	99+%	Chemsavers
Nitrato de amonio	(NH ₄)NO ₃	99,8%	Fisher Chemical

A continuación, en la Tabla 4 se presenta las características de la zeolita tipo ZSM-5 usada como soporte en el presente trabajo de investigación.

Tabla 4

Características de la zeolita tipo ZSM-5

Producto	Relación molar SiO₂/Al₂O₃	Forma nominal cación	Peso Na₂O %	Área superficial m²/g
CBV 3024E	30	Amonio	0,05	405

3.1.3. Preparación de la solución de zinc 2% (p/p)

La preparación de la solución de zinc 2% (p/p) utilizada como fase activa se realizó en función de la cantidad de catalizador a sintetizarse. En un inicio se estableció la preparación de 47,36g de catalizador. Para obtener la carga metálica deseada (0,95g Zn) se requirió 4,31g de la sal de Zn, cantidad que fue disuelta con agua destilada hasta alcanzar la saturación de la solución, como se indica en la Figura 10.

Figura 10

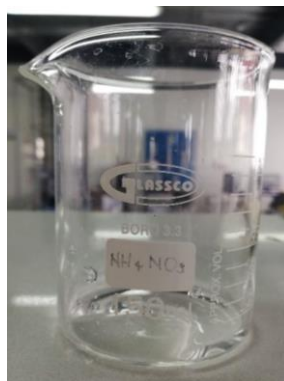
Solución de nitrato de zinc hexahidratado

**3.1.4. Preparación de la solución de amonio (relación molar 1:1)**

La preparación de la solución de amonio se llevó a cabo de acuerdo a la carga metálica establecida de zinc (0,95g Zn) equivalente a 0,01 moles de zinc. Se determinó una relación molar 1:1 de zinc y amonio, por lo cual se calculó una cantidad de 1,16g de sal de amonio para disolverla con agua destilada y formar una solución saturada, presentado en la Figura 11.

Figura 11

Solución de nitrato de amonio



3.1.5. Preparación del soporte

El soporte se colocó en un crisol y se procedió a calcinar en una mufla a una temperatura de 600°C durante 6 horas utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min con el objetivo de activar la zeolita ZSM-5 y transformarla a su forma protónica.

3.1.6. Síntesis del catalizador por el método de coimpregnación húmeda

Se procedió a incorporar en primer lugar la sal de amonio al soporte catalítico y la mezcla en suspensión resultante se agitó durante una hora a temperatura de 80°C en el rotavapor. Seguidamente, se incorporó la sal de zinc a la mezcla resultante y se agitó durante una hora a 80°C con el uso del rotavapor, como se observa en la Figura 12.

Figura 12

Coimpregnación húmeda



Una vez terminada la coimpregnación, la mezcla obtenida se llevó a sequedad a través del proceso de filtración al vacío, presentado en la Figura 13.

Figura 13

Filtración al vacío



Una vez realizada la coimpregnación, el sólido resultante se colocó en un crisol y se secó en la estufa a una temperatura de 150°C durante seis horas con el fin de eliminar el contenido excedente de solvente, de forma que los poros del soporte se sobresaturen con la sal de zinc y de amonio.

Después, se procedió a calcinar nuevamente el catalizador resultante en la mufla a una temperatura de 500°C por siete horas con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, con el objetivo de eliminar el resto de elementos que conforman las sales precursoras usadas en la coimpregnación húmeda, como se indica en la Figura 14.

Figura 14

Catalizador calcinado



3.2. Implementación del proceso de hidro-licuefacción directa

3.2.1. Materiales y equipos

- Balanza analítica
- Espátula
- Teflón
- Papel aluminio
- Frascos de vidrio para muestras
- Fundas con hielo
- Refrigerador
- Sistema de extracción de vapores
- Columna de Craqueo Controlada desde Computador (PC) QCCC

El equipo EDIBON de cracking y destilación petrolífera es una herramienta de laboratorio que permite la realización de una reacción de cracking y el estudio y control de las distintas variables que la condicionan. Completa el ciclo de producción con una

separación, purificación y análisis de los productos obtenidos en la reacción de cracking, presentado en la Figura 15. (Edibon, 2011)

Figura 15

Columna de Craqueo Controlada desde Computador (PC) QCCC



Nota. Recuperado de *Columna de Craqueo, Controlada desde Computador (PC)*, por Edibon, s.f., (<https://www.edibon.com/es/equipment/computer-controlled-cracking-column>)

De forma general, se debe manifestar que el equipo opera a una presión de vacío de 0,6bar y una temperatura máxima de 300°C; sin embargo, el mismo se acopla a un arreglo con el fin de trabajar hasta una temperatura de 450°C. (Edibon, 2011)

Edibon (2011) menciona que el control del equipo se realiza a través de un ordenador (PC), el mismo que permite registrar los valores de temperatura, así como los de presión y el control de los procesos de cracking y destilación. Además, presenta un entorno gráfico y una tarjeta controladora multifunción, para adquisición de datos y control PID.

Se compone de sistemas de vidrio para agitación, refrigeración, vacío y calefacción, los mismos que se encuentran fijos a través de una estructura de aluminio anodizado y paneles de acero para garantizar una buena estabilidad y resistencia al medio. Adicionalmente los elementos plásticos son de politetrafluoroetileno (PTFE) de alta resistencia térmica. (Edibon, 2011)

Edibon (2011) manifiesta que el equipo cuenta con un matraz reactor esférico de 1L, elaborado a partir de vidrio "Pyrex" de alta resistencia térmica y mecánica. En su estructura presenta cuatro bocas diseñadas para la colocación de la columna de destilación Vigreux, el embudo de adición graduado, el agitador de varilla y la termocupla. Además, posee una llave de desagüe.

Presenta un sistema de separación compuesto principalmente de la columna de destilación Vigreux, la misma que presenta una combinación de identidades horizontales y en disposición angular. Las primeras se encargan de garantizar el contacto íntimo entre las fases de líquido y vapor, mientras que las segundas aseguran el retorno del líquido al centro de la columna. Como siguiente componente se dispone del refrigerante Liebig-west con ajustes intercambiables, el cual se encuentra conectado a la columna de destilación a través de un cabezal dispuesto a 45°. (Edibon, 2011)

Edibon (2011) manifiesta que el equipo tiene 4 termopares tipo J y 2 sensores de presión absoluta considerados como los puntos clave para la medición de la presión y la temperatura. Además, cuenta con una bomba de vacío regulable que posee una trampa utilizada para protegerla de la deposición de vapor químico. Finalmente presenta uniones vidrio-vidrio que permiten que se mantenga el vacío en el equipo.

Entre las diferentes posibilidades prácticas que el equipo permite realizar se encuentran:

- Realización de reacciones de cracking.
- Trabajo con distintos gradientes de calefacción, regulados mediante el ordenador.
- Trabajo a diferentes presiones, reguladas a través del ordenador.
- Trabajo con o sin ayudantes de las reacciones de cracking y estudio de su influencia.
- Caracterización de los productos obtenidos en el cracking mediante cromatografía en capa fina, cromatografía de gases o destilación.
- Control y adquisición de datos de forma automática a través del ordenador.
- Visualización de la variación de todas las variables con el tiempo en forma de gráficas mediante el ordenador.

3.2.2. Reactivos utilizados

- Polipropileno reciclado homogéneo

3.2.3. Pirólisis catalítica

3.2.3.1. Condiciones de operación

Para determinar la influencia de las condiciones de operación en el proceso de hidro-licuefacción directa de polipropileno reciclado, se realizó un diseño experimental factorial 3^k con dos factores: tiempo de reacción (X_1) y relación catalizador/alimentación (X_2), cada variable con tres niveles: alto, medio y bajo. La variable de respuesta fue el rendimiento de hidrocarburos aromáticos (BTX). A continuación, se presenta el diseño experimental implementado en la Tabla 5.

Tabla 5*Factores y niveles del diseño experimental*

Factor	Símbolo	Nivel		
		Bajo (-)	Medio	Alto (+)
Tiempo de reacción (min)	X ₁	60	90	120
Relación catalizador/alimentación	X ₂	1/150	1/100	1/50

Cabe mencionar que, para los factores y niveles del diseño experimental aplicado, se consideró como parámetros del diseño experimental: temperatura de reacción (450°C), carga de alimentación (320g) y la presión de operación (0,6bar) con base en investigaciones previas y en las condiciones de operación del Columna de Craqueo Controlada desde Computador (PC) QCCC.

3.2.3.2. Diseño experimental

Todas las combinaciones del diseño experimental aplicado fueron simplificadas a dos ensayos experimentales. La Tabla 6 muestra cada uno de los ensayos realizados bajo los parámetros establecidos en el apartado 3.2.3.1.

Tabla 6*Diseño experimental del proyecto de investigación*

Ensayo	Tiempo de reacción (min)	Relación catalizador/alimentación	Rendimiento de hidrocarburos aromáticos (BTX) %
1	360	1/150	
2	70	1/100	

La última columna corresponde al rendimiento de hidrocarburos aromáticos (BTX) y la misma se concluirá en el análisis de los resultados.

3.2.3.3. Desarrollo experimental

- **Ensayo 1**

Para iniciar con el proceso de pirólisis catalítica del primer ensayo, se pesó 320g de polipropileno reciclado homogéneo y 2,13g de catalizador acorde a la relación catalizador/alimentación de 1/150 establecida en el diseño experimental.

Posteriormente, se cargó el polipropileno en el matraz reactor del equipo, se ubicó el catalizador en la boca inferior de la columna Vigreux de destilación encamisada (Figura 16), y se armó la Columna de Craqueo Controlada desde Computador (PC) QCCC, con los elementos que la conforman. Para lo cual se verificó que cada uno se encuentre bien sujeto y de esta forma evitar la fuga de vapores y gases. Además, se envolvió la columna de craqueo, así como el reactor con papel aluminio, con el objetivo de evitar la transferencia de calor hacia el ambiente, como se muestra en la Figura 17.

Figura 16

Colocación del catalizador en la columna Vigreux de destilación encamisada



Figura 17

Armado de la Columna de Craqueo Controlada desde Computador (PC) QCCC



Una vez que se armó el equipo, se encendió el software que lo controla. A continuación, se accionó el sistema de refrigeración y se puso en funcionamiento la bomba de vacío, verificando que la presión fue de 0,56 bar en el inicio de la operación. Además, se encendió el sistema de extracción de vapores del laboratorio.

Luego, se prendió la manta de calentamiento, y se controló la temperatura del proceso de forma manual. A una temperatura de 170°C el plástico se encontró completamente fundido, mientras que a una temperatura de 205°C se puso en contacto el catalizador con el polipropileno fundido contenido en el reactor. Una vez que la temperatura se estabilizó, los productos de la pirólisis fueron condensados a una temperatura de reacción de 300°C, controlando de manera permanente el tiempo de reacción desde la primera gota de destilado hasta cuando el flujo de condensado cesó o fue insignificante como se indica en la Figura 18.

Figura 18

Obtención de la primera gota de destilado

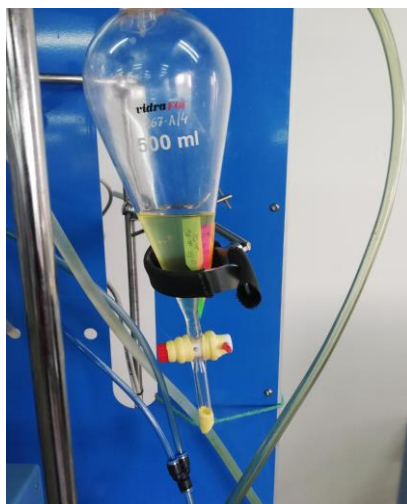


Una vez finalizado el proceso, se estableció que el tiempo de reacción fue de 360 minutos (6 horas) y se apagó la bomba de vacío seguida de la manta de calefacción con el fin de que el residuo de los vapores se condense y pueda recuperarse como producto líquido.

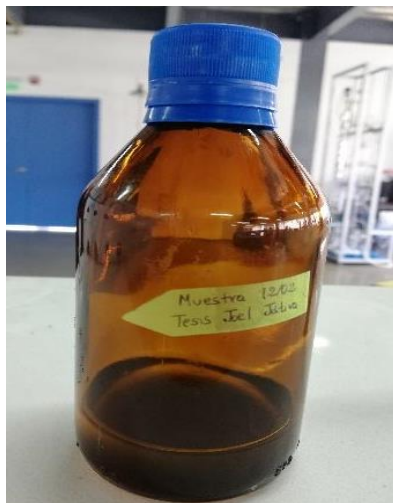
El destilado obtenido se recolectó en el embudo de decantación (Figura 19), se determinó su peso en 112,32g y fue almacenado en los frascos de vidrio para muestras, como se presenta en la Figura 20, guardándolo en el refrigerador con el objetivo de mantenerlo a la temperatura adecuada. De igual forma, se esperó el enfriamiento del residuo restante y su peso fue determinado en 172,50g.

Figura 19

Recolección del destilado en el embudo de decantación

**Figura 20**

Almacenamiento de muestra



- **Ensayo 2**

Para llevar a cabo el proceso de pirólisis catalítica del segundo ensayo, en primer lugar, se pesó 256g de una muestra de la fracción líquida tipo 4 proveniente del proceso de pirólisis térmica de polipropileno y 2,56g de catalizador acorde a la relación catalizador/alimentación de 1/100 establecida en el diseño experimental.

Posteriormente, se cargó la muestra tipo 4 y el catalizador de forma directa en el matraz reactor del equipo, tomando en cuenta que, en un primer intento de este ensayo, se presume que el catalizador resultó ser desactivado con la muestra cargada, al ser colocado en la boca inferior de la columna Vigreux de destilación encamisada. A continuación, se armó la Columna de Craqueo Controlada desde Computador (PC) QCCC, con los elementos que la conforman, verificando que cada uno se encuentre bien sujeto y de esta forma evitar la fuga de vapores y gases. Además, se utilizó papel aluminio para envolver el reactor y la columna de craqueo, con el fin de evitar la transferencia de calor hacia el ambiente.

Una vez armada la estructura, se encendió el software que controla al equipo. A continuación, se accionó el sistema de refrigeración y se puso en funcionamiento la bomba de vacío, observando que la presión fue de 0,52bar en el inicio de la operación. Además, se encendió el sistema de extracción de vapores del laboratorio.

Posteriormente, se encendió la manta de calentamiento, y se controló la temperatura del proceso de forma manual. A una temperatura de 94,3°C, se obtuvo la primera gota de destilado, entonces se estableció la temperatura de reacción en 180°C, controlando permanentemente el tiempo de reacción desde la primera gota de destilado

hasta cuando el flujo de condensado cesó o fue insignificante, tomando en cuenta que la alimentación del proceso fue una muestra líquida.

Una vez que el proceso concluyó, se determinó el tiempo de reacción en 70 minutos y se apagó en primer lugar la bomba de vacío seguida de la manta de calefacción con el fin de que el residuo de los vapores se condense y pueda recuperarse como producto líquido.

El destilado obtenido se recolectó en el embudo de decantación, se determinó su peso en 105,87g y fue almacenado en los frascos de vidrio para muestras, guardándolo en el refrigerador para mantenerlo a la temperatura adecuada.

3.3. Caracterización de los productos de la hidro-licuefacción del polipropileno, mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

Las composiciones químicas de los productos líquidos fueron caracterizadas por GC/MS. La relación split fue de 1:100, la temperatura del inyector y del detector se mantuvieron constantes en 250°C y el volumen de muestra inyectada fue de 0,5µL. Cabe mencionar que las muestras fueron inyectadas realizando una dilución de 5µL de muestra en 955µL de acetona. Durante el análisis, la temperatura del horno comenzó en 50°C establecida por 2 minutos, después se subió a 80°C con una velocidad de 3°C/min, posteriormente se aumentó a 150°C con una velocidad de 5°C/min y finalmente se mantuvo una temperatura de 250°C por 2 minutos con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El caudal del gas portador (helio) fue de 1 mL/min.

Con el fin de comparar cada pico del cromatograma de los compuestos obtenidos en los productos, se realizó una comparación con la base de datos de la biblioteca de espectro de masas NIST.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con respecto al efecto de los diferentes parámetros de reacción enfocados a la distribución de productos y los rendimientos obtenidos en la hidro-licuefacción directa del polipropileno reciclado.

4.1. Efecto del soporte del catalizador en el rendimiento de los productos

Arabiourrutia et al. (2010) realizaron la pirólisis de neumáticos con el uso de catalizadores ácidos (zeolitas HZSM-5, HY y HBeta), mezclados directamente con la alimentación en el reactor. Tras haber realizado la medición de la acidez por combinación de termogravimetría-calorimetría, se concluyó que las zeolitas HZSM-5 y HBeta tienen una fuerza ácida parcial en comparación con la zeolita HY, la cual presenta una homogeneidad en su acidez. Al haber hecho la porosimetría de mercurio se concluyó que los catalizadores están formados por microporos (exclusivo de las zeolitas), mesoporos (HBeta) y de macroporos. Cabe mencionar que los productos volátiles sintetizados fueron clasificados en 4 fracciones: gas, no aromáticos C₅-C₁₀, aromáticos C₁₀- y alquitrán (C₁₁₊), que de igual forma se encuentra formado por compuestos aromáticos y no aromáticos, como se indica en la Tabla 7.

Tabla 7

Rendimientos (% en masa) de la pirólisis catalítica de neumáticos a (450°C)

Compuesto	HZSM-5	HY	H-Beta
Gases	16,7	12,08	19,16
CO	0,13	0,1	0,13
C ₁	0	0,07	0

Compuesto	HZSM-5	HY	H-Beta
C ₂	2,77	0,66	0,39
C ₃	5,27	2,98	4,02
C ₄	8,53	8,27	14,62
No aromáticos C₅- C₁₀	15,75	8,24	17,33
C ₅	4,86	3,42	7,36
C ₆	4,8	1,82	5,05
C ₇	4,26	1,21	3,49
C ₈	1,7	0,76	1,37
C ₉	0,01	0,05	0,05
C ₁₀	0,12	0,98	0,01
Aromáticos C₁₀-	19,55	28,46	12,43
C ₆	1,61	4,15	2,12
C ₇	2,94	6,15	2,49
C ₈	5,87	8,51	3,56
C ₉	4,62	4,16	1,89
C ₁₀	4,51	5,5	2,37
Alquitrán (C₁₁₊)	8,78	14,42	12,39
Desconocidos	6,13	3,80	5,63
Total	66,9	67,0	66,9

Nota. Recuperado de *Efecto del uso de Catalizadores Ácidos Sobre la Distribución de Productos en la Pirólisis de Neumáticos* (p.38), por Arabiourrutia et al., 2010, Información Tecnológica.

Como se observa, existe cierta similitud en los rendimientos de las fracciones de los productos volátiles entre los procesos realizados con la zeolita HZSM-5 y HBeta, a pesar que la distribución de compuestos es diferente. Sin embargo, el rendimiento de gas es inferior y el de aromáticos C₁₀- es mayor con el catalizador de zeolita HY. Por lo

cual se establece que estas diferencias provienen de las estructuras ácidas y porosas de los catalizadores, mencionadas anteriormente. (Arabiourrutia et al. 2010)

Adicionalmente, la zeolita HY (7,8Å) tiene menores limitaciones para la difusión de las moléculas de alquitrán en comparación con la zeolita HZSM-5 (5,6Å) y HBeta (6,5Å), y tomando en cuenta la alta relación catalizador/neumático (0,2 en masa) y las menores limitaciones estéricas que en las otras zeolitas usadas se justificaría la condensación y alquilación de aromáticos, con el respectivo aumento de aromáticos C₁₀ y alquitrán, conformado principalmente por estructuras mono y poliaromáticas. El catalizador de zeolita HZSM-5 tiene la capacidad característica de craqueo monomolecular que se hace presente en craqueo de olefinas C₄. (Arabiourrutia et al. 2010)

En el primer ensayo del proceso de pirólisis catalítica llevado a cabo en el presente proyecto de investigación, en el cual se empleó una relación de catalizador/alimentación de 1/150, una carga de 320g de polipropileno reciclado, una temperatura de 300°C y un tiempo de reacción de 360 minutos (6 horas), se obtuvo la siguiente distribución de productos, presentada en la Tabla 8.

Tabla 8

Distribución de productos líquidos. Temperatura de reacción: 300°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/150. Tiempo de reacción: 360 minutos

RT	Compuesto	Fórmula molecular
1,181	Pentano	C ₅ H ₁₂
1,366	2-metil-1-penteno	C ₆ H ₁₂
1,411	3-metil-2-penteno	C ₆ H ₁₂
2,301	1,2,4-trimetilciclopentano	C ₈ H ₁₆

RT	Compuesto	Fórmula molecular
2,433	2,4-dimetil-1-hexeno	C ₈ H ₁₆
2,618	4-metilheptano	C ₈ H ₁₈
2,892	2-metil-1-hepteno	C ₈ H ₁₆
3,059	1,2,3-trimetilciclopenteno	C ₈ H ₁₄
3,271	cis-1,1,3,4-tetrametil-ciclopentano	C ₉ H ₁₈
7,916	1,3,5-trimetilciclohexano	C ₉ H ₁₈
3,985	2,4-dimetil-1-hepteno	C ₉ H ₁₈
9,340	3,3,5-trimetilciclohexeno	C ₉ H ₁₆
5,095	Estireno	C ₈ H ₁₈
5,184	1,2,3,4,5-pentametilciclopentano	C ₁₀ H ₂₀
18,451	4-metildecano	C ₁₁ H ₂₄
12,086	1-butil-2-propil-ciclopentano	C ₁₂ H ₂₄
12,28	2,4-dimetil-1-deceno	C ₁₂ H ₂₄
14,864	Acetato de tetrahidroionilo	C ₁₅ H ₂₈ O ₂
31,664	1-isopropil-1,4,5-trimetilciclohexano	C ₁₂ H ₂₄
18,045	4,6-dimetildodecano	C ₁₄ H ₃₀
20,002	2-isopropil-5-metil-1-heptanol	C ₁₁ H ₂₄ O
177,401	2-hexil-1-decanol	C ₁₆ H ₃₄ O
21,924	Ciclododecano metanol	C ₁₃ H ₂₆ O
31,471	1-tetracoseno	C ₂₄ H ₄₈
31,982	2-hexil-1-dodecanol	C ₁₈ H ₃₈ O

Los productos fueron agrupados en 2 fracciones: no aromáticos y aromáticos para dicho análisis, tomando en cuenta que el rendimiento de los productos líquidos ($\eta_{\text{productos líquidos}}$) tuvo un valor de 35,10% aplicando la ecuación 3. Por lo cual se presentan en la Tabla 9, los valores para el rendimiento del componente líquido ($\eta_{\text{componente líquido}}$), basado en la selectividad del componente líquido ($S_{\text{componente líquido}}$) usando las ecuaciones 4 y 7 respectivamente.

Tabla 9

Rendimientos (% en masa). Temperatura de reacción: 300°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/150. Tiempo de reacción:360 minutos

Compuesto		ZSM-5
No aromáticos		34,70
1	Alifáticos	13,57
2	Alcoholes	19,95
3	Ésteres	1,18
Aromáticos		0,41
	Estireno	0,41
Total		35,10

En el segundo ensayo del proceso de pirólisis catalítica llevado a cabo en este proyecto, en el cual se empleó una relación de catalizador/alimentación de 1/100, una carga de 256g de una muestra de la fracción líquida tipo 4 proveniente del producto de pirólisis térmica, una temperatura de 180°C y un tiempo de reacción de 70 minutos, se obtuvo la siguiente distribución de productos, presentada en la Tabla 10.

Tabla 10

Distribución de productos líquidos. Temperatura de reacción: 180°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/100. Tiempo de reacción:70 minutos

RT	Compuesto	Fórmula molecular
1,04	Nitrógeno	N ₂
1,173	Butano	C ₄ H ₁₀
1,366	2-metil-1-penteno	C ₆ H ₁₂
1,596	2,4-dimetil-1-penteno	C ₇ H ₁₄
1,64	2,4-dimetil-1,4-pentadieno	C ₇ H ₁₂

RT	Compuesto	Fórmula molecular
1,834	cis-1,3-dimetil-ciclopentano	C ₇ H ₁₄
1,957	2,4-dimetil-1,3-pentadieno	C ₇ H ₁₂
2,301	4-metil-ciclohex-2-en-1-ol	C ₇ H ₁₂ O
2,609	4-metilheptano	C ₈ H ₁₈
3,05	1,2,3-trimetilciclopenteno	C ₈ H ₁₄
3,262	cis-1,1,3,4-tetrametil-ciclopentano	C ₉ H ₁₈
3,694	1,3,5-trimetilciclohexano	C ₉ H ₁₈
3,993	2,4-dimetil-1-hepteno	C ₉ H ₁₈
4,249	(1a, 3a,5B)-1,3,5-trimetilciclohexano	C ₉ H ₁₈
9,371	3,3,5-trimetilciclohexeno	C ₉ H ₁₆
5,184	1,2,3,4,5-pentametilciclopentano	C ₁₀ H ₂₀
5,765	cis-1-metil-2-(1-metiletilidieno)-ciclopropano	C ₁₀ H ₁₈
5,836	1,4-dimetil-5-(1-metiletil)-ciclopenteno	C ₁₀ H ₁₈
6,797	2,6-dimetil-1-octeno	C ₁₀ H ₂₀
8,577	2-metil-3-metileno-nonano	C ₁₁ H ₂₂
8,754	(Z)- 4-metil-2-deceno	C ₁₁ H ₂₂
18,468	4-metildecano	C ₁₁ H ₂₄
11,301	2,2-dimetil-3-deceno	C ₁₂ H ₂₄
11,416	2,4-dimetil-2-deceno	C ₁₂ H ₂₄
12,139	1-butil-2-propilciclopentano	C ₁₂ H ₂₄
12,333	2,4-dimetil-1-deceno	C ₁₂ H ₂₄
14,88	Acetato de tetrahidroionilo	C ₁₅ H ₂₈ O ₂
14,977	(2,4,6-trimetilciclohexil)-metanol	C ₁₀ H ₂₀ O
47,418	1-isopropil-1,4,5-trimetilciclohexano	C ₁₂ H ₂₄
60,597	2-hexil-1-decanol	C ₁₆ H ₃₄ O

El rendimiento de los productos líquidos ($\eta_{\text{productos líquidos}}$) para este ensayo tuvo un valor de 41,36% aplicando la ecuación 3. Por lo cual se presentan en la Tabla 11, los valores para el rendimiento del componente líquido ($\eta_{\text{componente líquido}}$), basado

en la selectividad del componente líquido ($S_{componente\ líquido}$) usando las ecuaciones 4 y 7 respectivamente.

Tabla 11

Rendimientos (% en masa). Temperatura de reacción: 180°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/100. Tiempo de reacción: 70 minutos

Compuesto		ZSM-5
No aromáticos		41,36
1	Alifáticos	27,87
2	Alcoholes	11,20
3	Ésteres	2,14
4	Nitrógeno	0,15
Aromáticos		0
Total		41,36

Por lo tanto, al comparar los resultados obtenidos de las Tablas 9 y 11 con los resultados presentados en la Tabla 7, se afirma que el catalizador con zeolita ZSM-5 favorece de mejor forma a la formación de compuestos no aromáticos en comparación al catalizador con zeolita HY, esto debido a las diferencias en la estructuras porosa y ácida de los catalizadores, tomando en cuenta que el catalizador de zeolita HZSM-5 tiene una fracción de centros fuertemente ácidos, pero la zeolita HY presenta una mayor homogeneidad en la fuerza ácida. Además, esta última al tener microporos de 7,8Å, presenta menores limitaciones estéricas que otras zeolitas, justificándose la condensación y alquilación de aromáticos, con el respectivo aumento de aromáticos C₁₀.

La elección de la zeolita ZSM-5 como soporte del catalizador para el presente trabajo, se fundamentó en la idea que un catalizador de equilibrio residual de FCC, aun

cuando ha perdido la mayor parte de sus centros ácidos, es capaz de craquear las cadenas de polímeros y convertirlas en diferentes productos, por lo cual su capacidad lo convierte en un catalizador atractivo para su aplicación en pirólisis catalítica.

Adicionalmente, cabe resaltar que se han llevado a cabo proyectos de investigación con el uso de dicho catalizador, por lo cual se determinó que, a través del uso en el presente proceso, puede establecer un tema de comparación con el fin de observar su eficiencia entre los diferentes proyectos entre los cuales fue aplicado.

4.2. Efecto del soporte del catalizador en la distribución de los productos

Sonawane et al. (2014) llevaron a cabo la pirólisis de 200-300 gramos de polietileno de alta densidad (HDPE) en un reactor de 1L de capacidad. Para lo cual, purgaron nitrógeno en el reactor con el fin de crear una atmósfera inerte. La reacción fue llevada a cabo sin el uso de catalizadores y con el uso de 5% de zeolita natural y 5% de alúmina como catalizadores, con el fin de determinar las diferencias en los procesos. Cabe resaltar que el estudio fue llevado a cabo a una máxima temperatura de 550°C. El tiempo requerido para completar el proceso de pirólisis fue de 3,5 horas sin catalizador y 2,5 horas usando zeolita natural y alúmina.

Además, determinaron la densidad, gravedad específica y el poder calorífico de las muestras de producto obtenidas, para el proceso en el cual no se empleó catalizador y para los que se usó zeolita natural y alúmina, como se presenta en la Tabla 12. (Sonawane et al. 2014)

Tabla 12

Características físicas de los productos en la pirólisis catalítica de HDPE

HDPE	Gravedad específica	Valor calorífico (KJ/Kg)
HDPE sin catalizador	0,776-0,779	30145-30563
HDPE con 5% ZN	0,778-0,782	33494-34750
HDPE con 5% Alúmina	0,780-0,785	35169-36425

Nota. Recuperado de *Onsite Conversion of Thermoplastic Waste into Fuel by Catalytic Pyrolysis* (p.15905), por Sonawane et al., 2014, International Journal of Innovative Research in Science Engineering and Technology.

Como se puede observar, existe un aumento gradual en la gravedad específica de las muestras de producto con catalizadores que, sin catalizador, lo que indica un aumento en el valor calorífico respectivamente. El alto poder calorífico de los productos obtenidos de los procesos con catalizadores muestra su uso como combustible. (Sonawane et al. 2014)

Por otro lado, la Tabla 13 presenta la variedad de los compuestos presentes en los productos provenientes de la pirólisis sin catalizador y con el uso de zeolita natural y alúmina. (Sonawane et al. 2014)

Tabla 13

Variedad de los compuestos presentes en los productos de la pirólisis catalítica de HDPE

Sin catalizador	Con 5% Zeolita natural	Con 5% Alúmina
1-deceno (C ₁₀ H ₂₀)	Octano (C ₈ H ₁₈)	Octeno-2 (C ₈ H ₁₆)
Tetradecano (C ₁₄ H ₃₀)	1-Tridecanol (C ₁₃ H ₂₈ O)	1-deceno (C ₁₀ H ₂₀)
Heneicosano (C ₂₁ H ₄₄)	1-hexadeceno (C ₁₆ H ₃₂)	1-Tridecanol (C ₁₃ H ₂₈ O)

Sin catalizador	Con 5% Zeolita natural	Con 5% Alúmina
Pentacosano (C ₂₅ H ₅₂)	Heneicosano (C ₂₁ H ₄₄)	1-hexadeceno (C ₁₆ H ₃₂)
	Tetracosano (C ₂₄ H ₅₀)	Heneicosano (C ₂₁ H ₄₄)

Nota. Recuperado de *Onsite Conversion of Thermoplastic Waste into Fuel by Catalytic Pyrolysis* (p.15906), por Sonawane et al., 2014, International Journal of Innovative Research in Science Engineering and Technology.

Para Sonawane et al. (2014) las muestras presentan series de hidrocarburos alifáticos de C₄ a C₃₇, entre los cuales se observan fracciones de gasolina (C₅-C₁₀), fracciones de queroseno (C₁₁-C₁₃) y fracciones de diésel (C₁₃-C₁₈).

La muestra de producto obtenida del proceso de pirólisis sin catalizador proporciona algunos alcanos y alquenos de bajo peso molecular, además de fracciones de alto peso molecular como tetracosano, entre otros. (Sonawane et al. 2014)

Sonawane et al. (2014) manifiestan que el producto obtenido de la pirólisis con el uso de zeolita natural como catalizador, presenta mayores fracciones de gasolina; sin embargo, se observa un rango mayor de fracciones de alto peso molecular, lo cual se constituye en un resultado indeseable.

Tomando como base lo propuesto por Sonawane et al. (2014), se procedió a clasificar los compuestos alifáticos de los dos ensayos realizados en este proyecto de investigación. A continuación, se presentan los resultados en las Tablas 14 y 15.

Tabla 14

Clasificación de alifáticos. Temperatura de reacción: 300°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/150. Tiempo de reacción:360 minutos

Clasificación	Compuesto	Fórmula molecular
Fracciones de gasolina (C ₅ -C ₁₀)	Pentano	C ₅ H ₁₂
	2-metil-1-penteno	C ₆ H ₁₂
	3-metil-2-penteno	C ₆ H ₁₂
	1,2,4-trimetilciclopentano	C ₈ H ₁₆
	2,4-dimetil-1-hexeno	C ₈ H ₁₆
	4-metilheptano	C ₈ H ₁₈
	2-metil-1-hepteno	C ₈ H ₁₆
	1,2,3-trimetilciclopenteno	C ₈ H ₁₄
	cis-1,1,3,4-tetrametil-ciclopentano	C ₉ H ₁₈
	2,4-dimetil-1-hepteno	C ₉ H ₁₈
	1,3,5-trimetilciclohexano	C ₉ H ₁₈
	3,3,5-trimetilciclohexeno	C ₉ H ₁₆
	1,2,3,4,5-pentametilciclopentano	C ₁₀ H ₂₀
Fracciones de queroseno (C ₁₁ -C ₁₃)	4-metildecano	C ₁₁ H ₂₄
	1-butil-2-propil-ciclopentano	C ₁₂ H ₂₄
	2,4-dimetil-1-deceno	C ₁₂ H ₂₄
Fracciones de diésel (C ₁₃ -C ₁₈)	1-isopropil-1,4,5-trimetilciclohexano	C ₁₂ H ₂₄
	4,6-dimetildodecano	C ₁₄ H ₃₀
Fracciones de alto peso molecular	1-tetracoseno	C ₂₄ H ₄₈

Tabla 15

Clasificación de alifáticos. Temperatura de reacción: 180°C. Relación de catalizador/alimentación: 1/100. Tiempo de reacción: 70 minutos

Clasificación	Compuesto	Fórmula molecular
Fracciones de gasolina (C ₅ -C ₁₀)	2-metil-1-penteno	C ₆ H ₁₂
	2,4-dimetil-1-penteno	C ₇ H ₁₄
	2,4-dimetil-1,4-pentadieno	C ₇ H ₁₂
	cis-1,3-dimetil-ciclopentano	C ₇ H ₁₄
	2,4-dimetil-1,3-pentadieno	C ₇ H ₁₂
	4-metilheptano	C ₈ H ₁₈
	1,2,3-trimetilciclopenteno	C ₈ H ₁₄
	cis-1,1,3,4-tetrametil-ciclopentano	C ₉ H ₁₈
	1,3,5-trimetilciclohexano	C ₉ H ₁₈
	2,4-dimetil-1-hepteno	C ₉ H ₁₈
	(1a, 3a,5B)-1,3,5-trimetilciclohexano	C ₉ H ₁₈
	3,3,5-trimetilciclohexeno	C ₉ H ₁₆
	1,2,3,4,5-pentametilciclopentano	C ₁₀ H ₂₀
	cis-1-metil-2-(1-metiletilidieno)-ciclopropano	C ₁₀ H ₁₈
	1,4-dimetil-5-(1-metiletil)-ciclopenteno	C ₁₀ H ₁₈
	2,6-dimetil-1-octeno	C ₁₀ H ₂₀
Fracciones de queroseno (C ₁₁ -C ₁₃)	2-metil-3-metileno-nonano	C ₁₁ H ₂₂
	(Z)- 4-metil-2-deceno	C ₁₁ H ₂₂
	4-metildecano	C ₁₁ H ₂₄
	2,2-dimetil-3-deceno	C ₁₂ H ₂₄
	2,4-dimetil-2-deceno	C ₁₂ H ₂₄
	1-butil-2-propilciclopentano	C ₁₂ H ₂₄
	2,4-dimetil-1-deceno	C ₁₂ H ₂₄
1-isopropil-1,4,5-trimetilciclohexano	C ₁₂ H ₂₄	

Por lo que al comparar los resultados presentados en las Tablas 14 y 15 con lo presentado en la pirólisis catalítica utilizando zeolita como catalizador desarrollada por Sonawane et al. (2014), se puede observar la influencia de la zeolita en el presente proyecto de investigación, al observar la presencia de alifáticos (alcanos y olefinas) como fracciones de gasolina (C₅-C₁₀), fracciones de queroseno (C₁₁-C₁₃), fracciones de diésel (C₁₃-C₁₈) y fracciones de alto peso molecular en los productos obtenidos.

Posteriormente, en las Tablas 16 y 17 se presenta la clasificación de alcoholes, ésteres y aromáticos encontrados como compuestos de las dos muestras obtenidas en los ensayos realizadas.

Tabla 16

Clasificación de alcoholes, ésteres y aromáticos. Temperatura de reacción: 300°C.

Relación de catalizador/alimentación: 1/150. Tiempo de reacción:360 minutos

Clasificación	Compuesto	Fórmula molecular
Alcoholes	2-isopropil-5-metil-1-heptanol	C ₁₁ H ₂₄ O
	2-hexil-1-decanol	C ₁₆ H ₃₄ O
	Ciclododecano metanol	C ₁₃ H ₂₆ O
Ésteres	Acetato de tetrahidroionilo	C ₁₅ H ₂₈ O ₂
Aromáticos	Estireno	C ₈ H ₁₈

Tabla 17

Clasificación de alcoholes y ésteres. Temperatura de reacción: 180°C. Relación de

catalizador/alimentación: 1/100. Tiempo de reacción:70 minutos

Clasificación	Compuesto	Fórmula molecular
	Nitrógeno	N ₂

Clasificación	Compuesto	Fórmula molecular
	Butano	C ₄ H ₁₀
Alcoholes	4-metil-ciclohex-2-en-1-ol	C ₇ H ₁₂ O
	(2,4,6-trimetilciclohexil)-metanol	C ₁₀ H ₂₀ O
	2-hexil-1-decanol	C ₁₆ H ₃₄ O
Ésteres	Acetato de tetrahidroionilo	C ₁₅ H ₂₈ O ₂

De igual forma al comparar los resultados presentados en las Tablas 16 y 17 con los resultados presentados en la pirólisis catalítica utilizando zeolita como catalizador llevada a cabo por Sonawane et al. (2014), se puede observar la presencia de alcoholes en los productos obtenidos en este proyecto de investigación. Tomando en cuenta que los resultados presentados para el proceso de pirólisis sin el uso de catalizador de Sonawane et al. (2014), no demuestra la presencia de alcoholes en su composición, evidenciando así el efecto de la zeolita en el proceso de pirólisis catalítica.

4.3. Efecto de la carga de Zn en la distribución de los productos

Para Pan et al. (2018), la zeolita HZSM-5 ha sido favorecida debido a su excelente capacidad de aromatización. No obstante, su fuerte capacidad de craqueo conduce a la formación de un alto contenido de olefinas en el producto, generando así poca estabilidad en el mismo. La introducción del metal de transición Ni en el catalizador utilizado en su estudio acerca de la hidro-licuefacción de polietileno de alta densidad (HDPE) promovió la alquilación de olefinas y mejoró la estabilidad del producto. Menciona que el Ni es beneficioso para mejorar la capacidad de aromatización de la zeolita. Por lo cual, concluyó que la selectividad de las olefinas disminuyó gradualmente con el aumento de la carga de Ni, aumentándose así la de los aromáticos. Además, manifiestan que dicho aumento promueve el craqueo del producto líquido, conllevando a la formación de alcanos C₁-C₄ y bencenos C₁₀-C₁₂. Los alcanos y

los aromáticos se constituyen en los principales hidrocarburos de los componentes líquidos, sin embargo, el rendimiento líquido decreció gradualmente a medida que se aumentó la cantidad de Ni en el catalizador.

Zhang et al. (2019) llevaron a cabo la transformación de hidrocarburos ligeros C₂-C₄ a aromáticos BTEX sobre ZSM-5 modificado con Zn, con el fin de mejorar la actividad catalítica y estabilidad. Establecieron que los metales ácidos de Lewis, como Ga y Zn, son efectivos para modificar la acidez de la superficie y de tal manera, acelerar la formación de aromáticos sobre los sitios de ácido de Lewis en la superficie al mejorar la reacción de deshidroaromatización. Por lo tanto, el Zn se considera como el metal más adecuado para ser utilizado como promotor debido a su capacidad de deshidrogenación adecuada. En el trabajo desarrollado por Zhang et al. (2019), se prepararon catalizadores de Zn/ZSM-5 con diferentes cargas de Zn (0, 0,5, 1 y 2 % en peso) y relaciones Si/Al, tomando en cuenta que la modificación de Zn mejora notablemente el rendimiento inicial de BTEX. El equilibrio entre los sitios ácidos de Lewis (L) y Brönsted (B) (relación L/B) es la clave para la obtención de altos rendimientos de BTEX, así como la estabilidad del catalizador.

Zhang et al. (2019) desarrollaron la aromatización de hidrocarburos ligeros en un reactor de lecho fijo de tipo continuo, usando etileno como materia prima. Trabajaron a una temperatura de 500°C y presión de 1 bar. Para cada experimento utilizaron 0,5g de catalizador, y la reacción de aromatización se llevó al cabo de 24 horas. Una vez realizadas las pruebas, concluyeron que la cantidad de carga de Zn es un factor que adquiere gran importancia para la obtención de excelentes rendimientos catalíticos, considerando que la carga excedente de Zn no es beneficiosa desde el punto de vista de la estabilidad catalítica. Se determinó que la cantidad de carga de Zn óptima se sitúa

en 0,5% en peso con una relación L/B de 1. La aromatización de hidrocarburos ligeros es un proceso muy complejo, el cual experimenta muchas reacciones como oligomerización, isomerización, ciclación y craqueo sobre los sitios ácidos de Brønsted a través del mecanismo carbenio, así como la hidrogenación y/o deshidrogenación sobre los sitios ácidos de Lewis. Por lo cual, el aumento de la carga de Zn genera una mayor formación de residuos. Este resultado es apoyado, al establecer que el rendimiento de BTEX disminuye rápidamente al aumentar la cantidad de carga de Zn.

De igual forma, López et al. (2009) mencionan que la incorporación de Zn en la zeolita pensatil de poro medio tipo MFI, le otorga propiedades hidro-deshidrogenantes, convirtiéndolo de tal forma en un catalizador potencial para reacciones de aromatización, por su carácter bifuncional, en el cual el Zn aporta la función metálica y el soporte la función ácida, en el proceso de aromatización de n-hexano.

Cabe resaltar que Renzini et al. (2009) manifiestan que el uso de la zeolita H-ZSM-11 en su estudio produce más gases, mientras que el catalizador Zn-ZSM-11 produce más productos líquidos, los cuales fueron principalmente aromáticos (C₆-C₉).

Pan et al. (2018), propusieron el siguiente mecanismo de reacción para la formación de hidrocarburos aromáticos a partir de HDPE. Primero, el Polietileno de alta densidad (HDPE) se funde y se craquea a una temperatura situada entre 100-200°C, formando ceras cuando la temperatura fue superior a 200°C. A medida que la temperatura aumentó, las ceras se fraccionaron produciendo una gran cantidad de olefinas de cadena larga (>C₁₀) y olefinas C₂-C₅. Estas últimas se ciclaron a través de la reacción de Diels-Alder, seguida de la deshidrogenación a compuestos aromáticos ligeros. Algunas de estas olefinas, reaccionaron con la zeolita HZSM-5 para formar aromáticos, especialmente xilenos, basado en el mecanismo de agrupación de

hidrocarburos. De igual forma, las olefinas de cadena larga se fraccionaron en la zeolita y formaron olefinas C₆-C₁₀ y olefinas C₂-C₅, en las que las macromoléculas se transfirieron de forma gradual a moléculas pequeñas. Las olefinas C₂-C₅ se oligomerizaron a olefinas C₆-C₁₀ debido al tiempo de reacción extendido. Mientras tanto los dienos C₆-C₁₀ se formaron a través de la transferencia de hidrógeno a partir de las olefinas C₆-C₁₀. Después, estos dienos formaron benceno C₆-C₁₂ a través de ciclación intermolecular o intramolecular y la posterior deshidrogenación. El benceno C₆-C₁₂ se desalquiló fácilmente produciendo aromáticos ligeros a alta temperatura, sin embargo, ciertos bencenos se alquilaron nuevamente formando indeno, naftaleno y sus derivados.

Entonces se clasificó los compuestos alifáticos obtenidos en este trabajo de investigación en alcanos y olefinas para los ensayos realizados en las Tablas 18 y 19.

Tabla 18

Clasificación de alifáticos en alcanos y olefinas. Temperatura de reacción: 300°C.

Relación de catalizador/alimentación: 1/150. Tiempo de reacción: 360 minutos

Clasificación	Compuesto	Fórmula molecular	
Alcanos	Pentano	C ₅ H ₁₂	
	1,2,4-trimetilciclopentano	C ₈ H ₁₆	
	4-metilheptano	C ₈ H ₁₈	
	cis-1,1,3,4-tetrametil-ciclopentano	C ₉ H ₁₈	
	1,3,5-trimetilciclohexano	C ₉ H ₁₈	
	1,2,3,4,5-pentametilciclopentano	C ₁₀ H ₂₀	
	4-metildecano	C ₁₁ H ₂₄	
	1-butil-2-propil-ciclopentano	C ₁₂ H ₂₄	
	1-isopropil-1,4,5-trimetilciclohexano	C ₁₂ H ₂₄	
	4,6-dimetildodecano	C ₁₄ H ₃₀	
	Olefinas	2-metil-1-penteno	C ₆ H ₁₂

Clasificación	Compuesto	Fórmula molecular
	3-metil-2-penteno	C ₆ H ₁₂
	2,4-dimetil-1-hexeno	C ₈ H ₁₆
	2-metil-1-hepteno	C ₈ H ₁₆
	2,4-dimetil-1-hepteno	C ₉ H ₁₈
	3,3,5-trimetilciclohexeno	C ₉ H ₁₆
	2,4-dimetil-1-deceno	C ₁₂ H ₂₄
	1-tetracoseno	C ₂₄ H ₄₈

Tabla 19

Clasificación de alifáticos en alcanos y olefinas. Temperatura de reacción: 180°C.

Relación de catalizador/alimentación: 1/100. Tiempo de reacción: 70 minutos

Clasificación	Compuesto	Fórmula molecular	
Alcanos	cis-1,3-dimetil-ciclopentano	C ₇ H ₁₄	
	4-metilheptano	C ₈ H ₁₈	
	cis-1,1,3,4-tetrametil-ciclopentano	C ₉ H ₁₈	
	1,3,5-trimetilciclohexano	C ₉ H ₁₈	
	(1a, 3a,5B)-1,3,5-trimetilciclohexano	C ₉ H ₁₈	
	1,2,3,4,5-pentametilciclopentano	C ₁₀ H ₂₀	
	cis-1-metil-2-(1-metiletildieno)-ciclopropano	C ₁₀ H ₁₈	
	2-metil-3-metileno-nonano	C ₁₁ H ₂₂	
	4-metildecano	C ₁₁ H ₂₄	
	1-butil-2-propilciclopentano	C ₁₂ H ₂₄	
	1-isopropil-1,4,5-trimetilciclohexano	C ₁₂ H ₂₄	
	Olefinas	2-metil-1-penteno	C ₆ H ₁₂
		2,4-dimetil-1-penteno	C ₇ H ₁₄
2,4-dimetil-1,4-pentadieno		C ₇ H ₁₂	
2,4-dimetil-1,3-pentadieno		C ₇ H ₁₂	
1,2,3-trimetilciclopenteno		C ₈ H ₁₄	
2,4-dimetil-1-hepteno		C ₉ H ₁₈	

Clasificación	Compuesto	Fórmula molecular
	3,3,5-trimetilciclohexeno	C ₉ H ₁₆
	1,4-dimetil-5-(1-metiletil)-ciclopenteno	C ₁₀ H ₁₈
	2,6-dimetil-1-octeno	C ₁₀ H ₂₀
	(Z)- 4-metil-2-deceno	C ₁₁ H ₂₂
	2,2-dimetil-3-deceno	C ₁₂ H ₂₄
	2,4-dimetil-2-deceno	C ₁₂ H ₂₄
	2,4-dimetil-1-deceno	C ₁₂ H ₂₄

Por lo cual según lo que mencionó Pan et al. (2018), la zeolita ZSM-5 al tener una gran capacidad de craqueo condujo a la formación de un alto contenido de olefinas en los productos. Adicionalmente, se conllevó a la formación de alcanos, que se constituyen en uno de los principales hidrocarburos de los componentes líquidos.

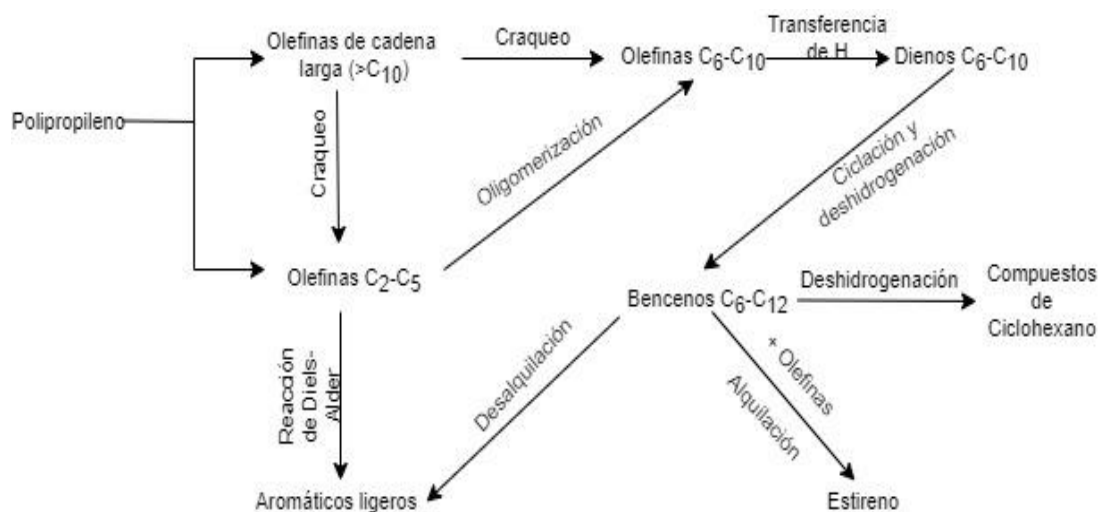
Zhang et al. (2019) mencionaron que la cantidad de carga de Zn es un factor muy importante en la obtención de excelentes rendimientos catalíticos, tomando en cuenta que la carga excedente de Zn no es beneficiosa desde el punto de vista de la estabilidad catalítica, puesto que provoca una mayor generación de residuos y disminuye el rendimiento de BTEX. Por lo tanto, al trabajar en el presente proyecto con un catalizador de Zn/ZSM-5 con 2% (p/p) Zn, se evidencia dicho argumento puesto que se observó una gran generación de parafinas (ceras) y residuos en los ensayos realizados, lo que provocó de igual manera el bajo rendimiento de BTX. Sin embargo, con base en lo expuesto por Renzini et al. (2009) se puede manifestar que efectivamente el uso de un catalizador con Zn favorece a la producción de productos líquidos.

Basándose en lo establecido por Pan et al. (2018) para la formación de hidrocarburos aromáticos. Se puede establecer el siguiente mecanismo de reacción,

presentado en la Figura 21, para los ensayos realizados en el presente proyecto de investigación. Primero, el polipropileno se fundió y se craqueó a una temperatura de 170°C, formando ceras cuando la temperatura fue superior a 200°C. Por consiguiente, a medida que la temperatura aumentó, las ceras se fraccionaron produciendo una gran cantidad de olefinas de cadena larga ($>C_{10}$) y olefinas C_2-C_5 . Mientras tanto, las olefinas de cadena larga se fraccionaron en la zeolita y formaron olefinas C_6-C_{10} y olefinas C_2-C_5 . Estas últimas, se oligomerizaron a olefinas C_6-C_{10} debido al tiempo de reacción extendido (6 horas para el primer ensayo), y a su vez los dienos C_6-C_{10} se formaron a través de la transferencia de hidrógeno a partir de las olefinas C_6-C_{10} . Después, estos dienos formaron benceno C_6-C_{12} mediante la ciclación intermolecular o intramolecular y la posterior deshidrogenación. Ciertos bencenos C_6-C_{12} se alquilaron nuevamente con las olefinas de cadena corta formando estireno, presente en el primer ensayo (Tabla 8).

Figura 21

Mecanismo de reacción para la formación de hidrocarburos aromáticos a partir de PP



Determinándose de tal forma que, al observar la presencia de estireno en el primer ensayo desarrollado, se evidenció el efecto parcial de Zn en la distribución de productos tomando en cuenta que el Zn aporta propiedades hidro-deshidrogenantes al catalizador como lo mencionan López et al. (2009), a pesar de no presenciar hidrocarburos aromáticos ligeros. Mientras que, en el segundo ensayo, al analizar el mecanismo de reacción posible propuesto por Pan et al. (2018) se evidenció de mejor forma únicamente el efecto del soporte; es decir, de la zeolita ZSM-5 basado en los productos obtenidos y la ausencia de aromáticos.

Por otro lado, el estireno se constituye en la materia prima para la fabricación de plásticos de poliestireno, el cual se usa para la fabricación de artículos para el hogar y para empaques y materiales de construcción. El estireno, al copolimerizarse con otros reactivos como el butadieno y el acrilonitrilo, se convierte en los hules sintéticos como el SBR (hule estireno-butadieno), o las resinas ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno). (Chow, 2013)

Mientras que los compuestos de ciclohexano presentes en los productos del presente proyecto de investigación, se obtienen a partir de la hidrogenación del benceno, y son ocupados principalmente para la fabricación de la caprolactama y ácido adípico, los cuales se usan para la fabricación del nylon-6 y el nylon 6.6. Mencionándose de tal forma, la importancia de su obtención para su uso en la industria petroquímica. (Chow, 2013)

4.4. Efecto de la desactivación del catalizador

Elordi et al. (2010) manifiestan que la principal dificultad de la pirólisis de plásticos es la aglomeración de partículas plásticas que se fusionan cuando son

alimentadas al reactor. Por lo que este problema provoca la aglomeración de las partículas de catalizador recubiertas con plástico fundido.

El conocimiento de la desactivación con residuos de los catalizadores preparados con zeolitas de diferente selectividad (HZSM-5, HBeta y HY) usadas en la pirólisis de residuos plásticos como el polietileno de alta densidad (HDPE) es esencial, puesto que la selectividad es un factor clave para la formación de coque y residuos, la misma que deteriora las propiedades físicas y la acidez de los catalizadores. (Elordi et al. 2011)

Elordi et al. (2011) mencionan que la zeolita HZSM-5 tiene una estructura microporosa con dos tipos de canales elípticos (rectos y sinusoidales) los cuales se cruzan perpendicularmente. Mientras que la zeolita HBeta se forma de canales cuyas intersecciones se constituyen en aberturas. Por su parte, la zeolita HY presenta una estructura cúbica con canales tridimensionales cuyas intersecciones se asemejan a jaulas.

Una vez realizadas las pruebas, se determinó que la zeolita HZSM-5 posee un buen desempeño con el objetivo de mitigar la desactivación por deposición de coque en la transformación catalítica de poliolefinas. Un análisis de los catalizadores desactivados revela que existe un bloqueo menor de los microporos de zeolita HZSM-5, por lo consiguiente una reducción menor de la acidez.

Corma et al. (2003) mencionan en su estudio que, una vez finalizado el proceso de craqueo catalítico, el catalizador se desactiva con coque en el interior del reactor si se ha conseguido la conversión total; mientras que si sucede lo contrario el catalizador se encuentra desactivado con coque y mezclado con ceras.

Zhang et al. (2019) manifiestan que a pesar que la zeolita ZSM-5 cuenta con microporos con una excelente selectividad hacia los aromáticos BTEX, estos se encargan a su vez de impedir la difusión de los reactivos y de los productos, ralentizando la velocidad de reacción global. Además, mencionan que la aromatización de hidrocarburos ligeros es un proceso muy complejo y las moléculas grandes formadas siempre cubren los sitios ácidos bloqueando los canales de microporos, formando coque y la desactivación del catalizador.

Por lo cual, al haber presentado dicha información, se puede manifestar que en el presente proyecto de investigación ocurrió una aglomeración de las partículas de catalizador recubiertas con plástico fundido. Además, se presencié la formación de residuo y ceras, la cual como mencionan Elordi et al. (2011) deteriora las propiedades físicas y la acidez del catalizador.

Tomando en cuenta lo mencionado por Zhang et al. (2019), la aromatización de hidrocarburos ligeros es un proceso muy complejo y se produce la formación de hidrocarburos macromoleculares que ingresan en los poros del catalizador y los bloquean por medio de las reacciones de oligomerización y aromatización, provocando la desactivación del catalizador. Este hecho se pudo presenciar principalmente en el segundo ensayo realizado, en la que el catalizador desactivado orientó a la formación de una mayor cantidad de hidrocarburos no aromáticos como se observa en la distribución de productos de la Tabla 10.

Finalmente, al observar la presencia de una mezcla del catalizador desactivado con presencia de parafinas, se pudo verificar que no se consiguió la conversión total en el proceso, de acuerdo a lo que manifiestan Corma et al. (2003).

4.5. Efecto de la relación catalizador/alimentación

Vichaphund et al. (2016) utilizaron tres tipos de catalizadores en su estudio sobre la pirólisis de desechos de caucho de la industria de frenos de bicicleta: HZSM-5 convencional (CV-HZSM5), Ni/HZSM-5 y HZSM-5 derivado de ceniza volante (FA-HZSM5), manejando relaciones caucho: catalizador de 1:1, 1:5 y 1:10. En la Tabla 20 los principales compuestos obtenidos en este trabajo:

Tabla 20

Productos obtenidos (% área de pico) en la pirólisis catalítica de desechos de caucho

C:Cat	Cat	HC		Comp. Oxi.			N-comp	Azufre
		Alif	Arom	Ald	Alc	Ést		
1:0	Ninguno	71,76	20,67	1,50	2,64	-	3,40	-
1:1	CV-HZSM-5	24,24	73,81	-	0,24	0,61	0,82	0,30
	Ni/HZSM-5	30,67	66,27	-	0,64	0,29	1,19	0,94
	FA-HZSM-5	42,07	48,82	0,66	4,31	1,58	2,06	0,51
1:5	CV-HZSM-5	2,75	95,90	-	-	-	1,36	-
	Ni/HZSM-5	6,15	93,34	-	-	0,17	0,16	0,19
	FA-HZSM-5	18,69	80,80	-	-	0,36	-	0,15
1:10	CV-HZSM-5	2,69	97,31	-	-	-	-	-
	Ni/HZSM-5	1,02	98,50	-	-	0,22	-	-
	FA-HZSM-5	9,64	89,92	-	-	0,44	-	-

Nota. Se muestra la relación caucho:catalizador (C:Cat), el catalizador usado (Cat), los hidrocarburos (HC) y su subdivisión en alifáticos (Alif) y aromáticos (Arom), así como los compuestos oxigenados (Comp. Oxi) en aldehídos (Ald), alcoholes (Alc) y ésteres (Est). Recuperado de *Effect of ZSM-5, Ni-ZSM-5 and fly ash-derived ZSM-5 catalysts for selective aromatic formation from pyrolytic vapors of polymeric wastes* (p.32), por Vichaphund et al., 2016, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

Vichaphund et al. (2016) mencionan que la relación de peso caucho: catalizador (1:10), produjo una alta proporción de compuestos aromáticos, favoreciéndose la producción de tolueno, xileno, benceno, compuestos de naftaleno y con pequeñas cantidades de etilbenceno. Sin embargo, se debe observar que a medida que disminuye la relación caucho: catalizador, se reduce la formación de alifáticos, por lo cual se determinó que la proporción 1:5 fue óptima para la selectividad aromática.

Renzini et al. (2009) en su trabajo acerca de la transformación de polietileno de baja densidad (LDPE) en hidrocarburos, usaron catalizadores Zn-ZSM-11 y H-ZSM-11, y una proporción polímero: catalizador de 0,5 y 2,0 a 500°C. El mayor rendimiento de aromáticos se obtuvo con el catalizador Zn-ZSM-11 con una relación polímero: catalizador de 0,5 en comparación con la proporción de 2. El rendimiento de alifáticos fue menor con el uso de la relación 0,5 y mayor manejando la relación 2,0, como se observa en la Tabla 21.

Tabla 21

Distribución de los productos en la conversión de LDPE sobre el catalizador de Zn-ZSM-11

Relación polímero/catalizador	Rendimiento (% en peso)	
	0,5/1	2/1
Productos gaseosos	40,06	31,09
C ₁ -C ₂	4,85	3,53
C ₃	9,73	9,13
C ₄	20,78	12,52
C ₅	3,02	5,03
C ₆	1,68	0,88

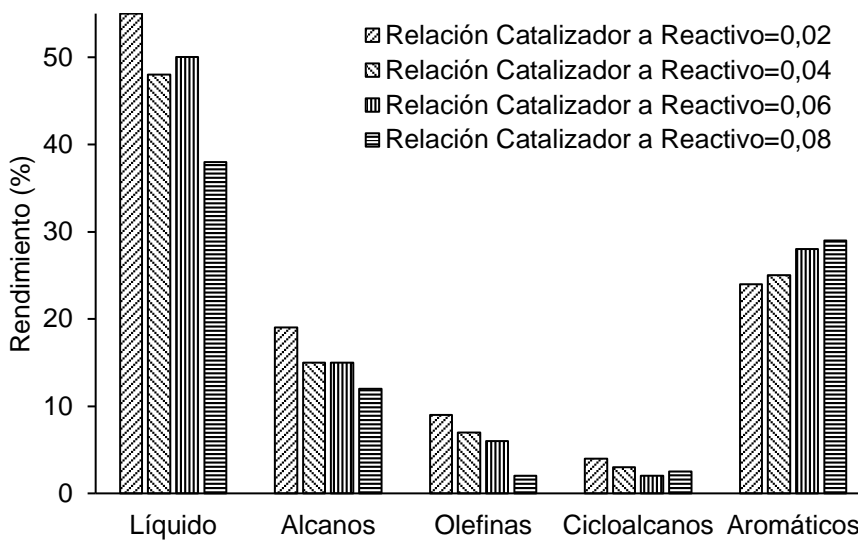
Relación polímero/catalizador	Rendimiento (% en peso)	
	0,5/1	2/1
C ₃ -C ₄ Parafinas/olefinas	2,93	2,25
Productos líquidos	55,12	67,82
C ₅	0,00	8,31
C ₆	0,00	16,25
C ₆ -C ₉ Aromáticos	52,98	21,95
C ₇ -C ₈	1,20	17,62
C ₉ -C ₁₀	0,94	3,69
Coque	4,82	1,09

Nota. Recuperado de *H-ZSM-11 and Zn-ZSM-11 zeolites and their applications in the catalytic transformation of LDPE* (p.219), por Renzini et al., 2009, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

Pan et al. (2018) presentan en la Figura 22, el rendimiento líquido y de sus componentes para su estudio realizado, en el cual se observa que a medida que la relación de catalizador a reactivo aumenta de igual forma el rendimiento de aromáticos, mientras que cuando trabajó con una relación menor se obtuvo un mayor rendimiento de alifáticos (alcanos y olefinas).

Figura 22

Rendimiento líquido y sus componentes. Temperatura de reacción 400°C. Tiempo de reacción 2h. Carga de Ni 15% en peso. Hidro-licuefacción de HDPE



Nota. Recuperado de *Production of aromatic hydrocarbons by hydro-liquefaction of high-density polyethylene (HDPE) over Ni/HZSM-5* (p.28), por Pan et al., 2018, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

Por consiguiente, al comparar los resultados presentados por los estudios realizados por diferentes autores con los obtenidos en el presente proyecto de investigación, se puede mencionar que a medida que la relación catalizador/alimentación disminuye; es decir se usa una menor cantidad de catalizador en el proceso, el rendimiento de alifáticos (alcanos y olefinas) crece, como sucedió con los ensayos realizados en el presente proyecto de investigación, en los cuales se obtuvo un rendimiento de 13,57% en el primer ensayo y de 27,87% en el segundo ensayo, que son superiores a los rendimientos reportados de aromáticos; lo mismo que

permite determinar que conforme la relación catalizador/ alimentación aumenta, el rendimiento de aromáticos es mayor, lo que resulta beneficioso de acuerdo a los objetivos del proyecto. Adicionalmente, se debe mencionar que en los trabajos revisados por los distintos autores manejan relaciones altas de catalizador/polímero, como sucede en el trabajo realizado por Pan et al. (2018), tomando como ejemplo la relación catalizador a reactivo de 0,02; lo que quiere decir, que utilizan una parte de catalizador por cada cincuenta partes de reactivo. Cabe resaltar que, en este último estudio, Pan et al. (2018) llevaron a cabo la hidro-licuefacción de HDPE en un reactor batch autoclave, el cual fue purgado tres veces a 1MPa de N₂ y eventualmente presurizado con 1MPa de H₂ a temperatura ambiente; es decir, manejaron presiones de vacío para su operación.

Entonces comparando con las relaciones trabajadas en el presente proyecto, se puede observar que el uso de relaciones catalizador/alimentación más altas generan mejores resultados en cuanto a la distribución y el rendimiento de los productos, principalmente de los hidrocarburos aromáticos, tomando como base principalmente el uso de un reactor batch y la presión de vacío como parámetros operacionales.

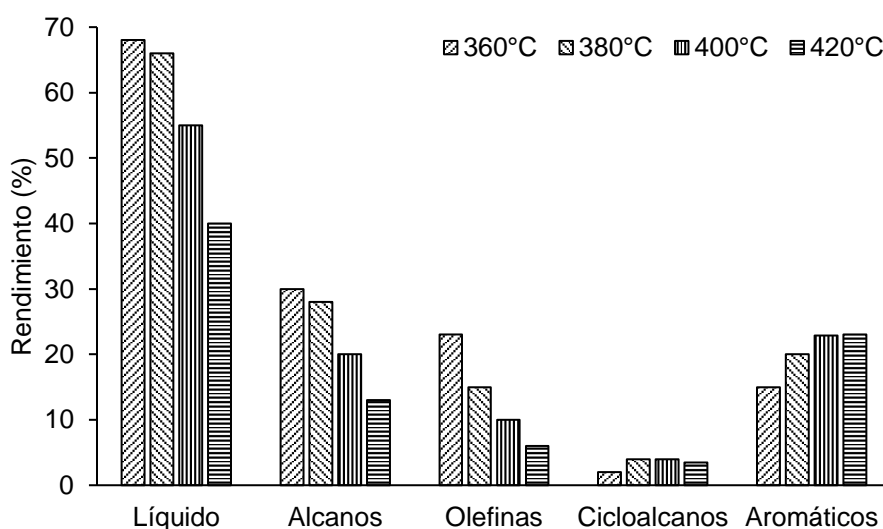
4.6. Efecto de la temperatura de reacción

Pan et al. (2018) mencionan que la temperatura de reacción es un factor esencial que influye en la distribución de los productos y en la selectividad aromática. El incremento en este parámetro contribuye a la producción de aromáticos, dado que la aromatización de olefinas es una reacción endotérmica. Como se puede observar en la Figura 23, el rendimiento líquido disminuyó a medida que la temperatura de reacción aumentó. Por lo cual se establece que parámetros como el uso del catalizador y la temperatura se constituyen en factores importantes en la hidro-licuefacción de HDPE.

De igual forma, se puede observar que los principales productos líquidos a baja temperatura son los alcanos y olefinas, mientras que los hidrocarburos aromáticos predominaron a medida que se aumentó la temperatura, alcanzando su valor máximo de 23,2% a 420°C. El aumento de la temperatura de reacción promueve la desalquilación de alquilbencenos y aromatización de olefinas de cadena corta.

Figura 23

Rendimiento líquido y sus componentes. Tiempo de reacción 2h. Relación catalizador a reactivo 0,02. Carga de Ni 15% en peso. Hidro-licuefacción de HDPE



Nota. Recuperado de *Production of aromatic hydrocarbons by hydro-liquefaction of high-density polyethylene (HDPE) over Ni/HZSM-5* (p.26), por Pan et al., 2018, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

Para John Wiley & Sons Ltd (2006), la temperatura influye sobre diferentes aspectos en el proceso, es por dicha razón que en la mayoría de procesos trabajan con una temperatura media entre 400 y 500°C, encontrándose los plásticos en estado

fundido, como se puede ver en los trabajos de investigación mencionados a lo largo del presente trabajo de investigación. A manera de ejemplo, se establecen los siguientes:

Pierella et al. (2005), en su estudio de conversión de polietileno de alta densidad (HDPE) en una mezcla de hidrocarburos ligeros y pesados sobre materiales modificados microporosos (zeolita ZSM-11) y mesoporosos (MCM-41), usaron un rango de temperatura de 410-500°C, en el cual se observó la conversión completa del HDPE. Cabe resaltar que entre los principales hidrocarburos líquidos (LHC) se encontraron: benceno, tolueno, xilenos (BTX).

Corma et al. (2003) en su trabajo para el craqueo catalítico de residuos plásticos, mediante el uso de un catalizador de craqueo catalítico (catalizadores de FFC frescos o residuales), mencionan que el proceso debe producirse entre el catalizador y el plástico fundido a la temperatura de reacción, puesto que si sucede lo contrario la conversión obtenida es mucho menor. Manifiestan que el rango de temperaturas de reacción se encuentra comprendido entre 300°C y 550°C, pero de forma preferencial entre 350°C y 450°C. Por lo cual, con el fin de observar el efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión, trabajaron con una relación catalizador/ plástico de 1,35/35 y un tiempo de reacción de 72 minutos. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: con a una temperatura de 400°C la conversión fue de 25,7%, 420°C de 59,3% y 440°C de 97,9%, por lo que concluyeron que conforme se incrementa la temperatura se aumenta considerablemente la conversión aromática.

Arabiourrutia et al. (2010) realizaron pruebas de pirólisis térmica y catalítica in situ a 450°C, sin embargo, tras haber determinado el efecto de la temperatura menciona que el uso de un catalizador ácido in situ permite la realización del proceso a 50°C

menos que la pirólisis térmica, produciendo un aumento importante en el rendimiento de gases y de aromáticos ligeros C₁₀-.

Adicionalmente, Sonawane et al. (2014) llevaron a cabo el proceso de pirólisis de polietileno de alta densidad (HDPE) sin el uso de catalizadores y con 5% de zeolita natural y 5% de alúmina como catalizadores, empleando una máxima temperatura de 550°C. Tomando en cuenta que a una temperatura de 500°C se observó una tasa muy rápida de obtención de producto.

Por lo tanto, al haber analizado el efecto de este parámetro en los trabajos de diferentes autores, se puede determinar que las temperaturas de reacción utilizadas en el presente proyecto de investigación (300°C para el primer ensayo y 180°C para el segundo ensayo), favorecieron mayoritariamente a la formación de alifáticos (alcanos y olefinas), mas no a la producción de aromáticos como se puede observar en las Tablas 9 y 11 respectivamente. Además, como mencionan Pan et al. (2018), trabajar con temperaturas de reacción más altas promueve la desalquilación de alquilbencenos y aromatización de olefinas de cadena corta. Razón por la cual la mayoría de autores hacen uso de un rango de temperatura de entre 300-550°C para desarrollar la pirólisis catalítica de desechos poliméricos.

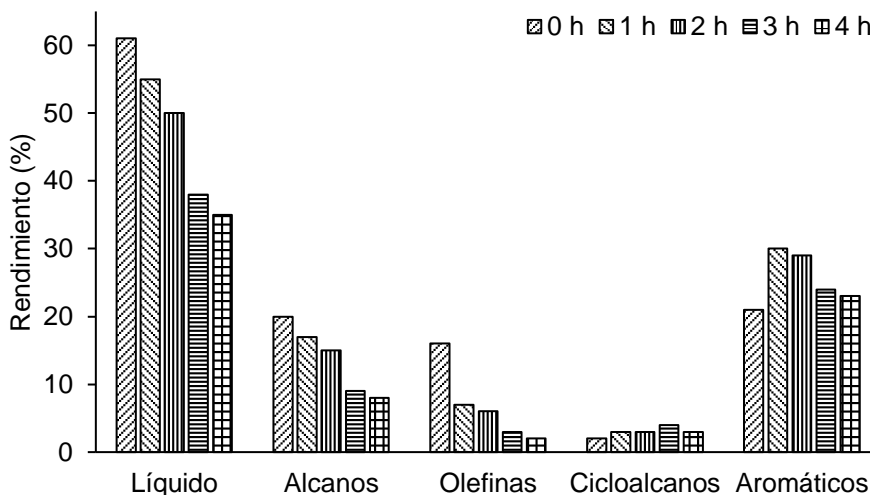
4.7. Efecto del tiempo de reacción

Pan et al. (2018) establecen que el tiempo de una reacción es uno de los factores esenciales que influyen en la distribución de los productos. En este trabajo investigaron el efecto de este parámetro dentro del intervalo de 0-4h usando la relación catalizador a reactivo de 0,06 y una temperatura de 400°C. Cabe resaltar que el tiempo de reacción 0h significa que se aplicó enfriamiento al reactor inmediatamente después que la temperatura alcanzó los 400°C. La Figura 24 indica el rendimiento de las

composiciones líquidas a diferentes tiempos de reacción, en la cual se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de reacción el rendimiento líquido disminuye, con lo cual concluyen que el tiempo de reacción prolongando promueve el fraccionamiento de los hidrocarburos de cadena larga. Mientras que, en el caso de los aromáticos, el rendimiento primero aumentó y posteriormente disminuyó a un tiempo de reacción más largo, esto debido a la disminución del rendimiento líquido. Por lo cual, el rendimiento de los aromáticos alcanzó un valor máximo de 28,9% en un tiempo de reacción de 1 hora. Como se puede observar, en un tiempo de reacción igual a 3 horas, el rendimiento líquido disminuyó bruscamente, lo cual indica que una gran cantidad de hidrocarburos líquidos se convirtieron en hidrocarburos gaseosos, generándose ciertos precursores de ciclo olefinas que promovieron la aromatización de olefinas. Mencionan que el producto principal de la aromatización de olefinas son bencenos C_{10} - C_{12} , mientras que un tiempo de reacción de 2 horas se produce la etapa de la desalquilación de los aromáticos. El craqueo secundario de la reacción se produjo a las 3 horas de reacción. En conclusión, determinan que la prolongación del tiempo de reacción favorece a la formación de aromáticos, puesto que la mayor selectividad aromática (64,8%) se alcanzó en 4 horas, a pesar de no alcanzar el máximo rendimiento en este tiempo. Adicionalmente, establecen que a medida que el tiempo de reacción se extiende, los compuestos aromáticos se forman principalmente de olefinas de cadena corta.

Figura 24

Rendimiento líquido y sus componentes. Temperatura de reacción 400°C. Relación catalizador a reactivo 0,06. Carga de Ni 15% en peso. Hidro-licuefacción de HDPE.



Nota. Recuperado de *Production of aromatic hydrocarbons by hydro-liquefaction of high-density polyethylene (HDPE) over Ni/HZSM-5* (p.31), por Pan et al., 2018, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

Sonawane et al. (2014) mencionan en su trabajo de investigación que, sin el uso de catalizador, se tardó 30 minutos para comenzar a recibir destilado, mientras que con el uso de los catalizadores 20 minutos fueron suficientes, concluyendo que el tiempo requerido para completar el proceso de pirólisis fue de 3,5 horas sin catalizador y 2,5 horas usando zeolita natural y alúmina.

Bajos valores en el tiempo de reacción favorecen a la formación de productos primarios como los monómeros, mientras que altos valores permiten la formación de

productos más termodinámicamente estables como los aromáticos. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Entonces al comparar los resultados en el presente proyecto de investigación con los establecidos por diferentes autores, se puede mencionar que mayores tiempos de reacción disminuyen el rendimiento de aromáticos como se puede presenciar en el primer ensayo en el cual se alcanzó un valor de 0,41% de aromáticos tomando en cuenta que se trabajó con un tiempo de 360 minutos (6 horas). Entonces trabajar con tiempos de reacción no prolongados favorece a incrementar el rendimiento de aromáticos, a pesar que mayores tiempos aumenta la selectividad de los mismos.

Además, como se puede observar en la distribución de productos del segundo ensayo (Tabla 10), al trabajar con bajos valores en el tiempo de reacción (70 minutos), estos favorecieron a la formación de productos primarios como monómeros.

4.8. Efecto de la presencia de gases reactivos

John Wiley & Sons Ltd (2006) mencionan que la presencia de gases reactivos como aire (oxígeno e hidrógeno) dentro del proceso de la pirólisis, se encarga de generar calor, diluir los productos e influir sobre el equilibrio, la cinética y los mecanismos, los mismos que se relacionan directamente con la distribución de los productos. Las condiciones de hidrogenación, promueven la eliminación de heteroátomos, produciendo productos más saturados. Adicionalmente, los aditivos en los desechos poliméricos de igual forma influyen en la cinética y el mecanismo, los cuales se descomponen o se evaporan.

De forma general, los plásticos cuentan con heteroátomos, los cuales después del proceso, pueden aparecer como compuestos inorgánicos intermedios, o como

compuestos inorgánicos estables, los mismos que son peligrosos y corrosivos. Por lo cual, la formación de compuestos oxigenados en los productos, se debe a la presencia de heteroátomos como el oxígeno en la pirólisis de los plásticos. (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

Al observar la distribución de productos de las Tablas 8 y 10, se evidencia la presencia de nitrógeno, compuestos oxigenados como alcoholes y acetato de tetrahidroionilo. Tomando en cuenta que se debe considerar que en el proceso realizado se alcanzó la presión de vacío de forma parcial, por lo cual se establece que existió la presencia de gases reactivos como aire (oxígeno y nitrógeno) y agua, los mismos que influyeron sobre la cinética y el mecanismo de reacción. Por otro lado, la presencia de hidrógeno promovió la formación de compuestos más saturados.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

Se llevó a cabo el proceso de hidro-licuefacción directa de polipropileno reciclado empleando un catalizador de Zn/ZSM-5 (2% p/p Zn) en un reactor tipo batch, usando diferentes relaciones catalizador/alimentación, temperaturas y tiempos de reacción, en el cual se obtuvo estireno como hidrocarburo aromático principal además de compuestos alifáticos, los cuales adquieren su importancia al ser precursores para la manufactura de productos de uso diario como plástico, hules y fibras, de gran relevancia para la industria petroquímica.

La carga excedente de Zn en el catalizador provocó una gran formación de parafinas (ceras), residuos y un bajo rendimiento de aromáticos (0,41%). Sin embargo, se observó el efecto hidro-deshidrogenante parcial del Zn al obtenerse estireno como uno de los productos, el cual se formó a través de la alquilación de ciertos bencenos, según el mecanismo de reacción. Tomando en cuenta que se sintetizó un catalizador Zn/ZSM-5 por el método de coimpregnación húmeda, en donde el contenido de Zn fue igual a 2% (p/p) y usando sal de amonio (relación molar 1:1) como agente competidor. El uso de un catalizador con Zn favoreció al rendimiento de productos líquidos, reportándose un valor de 35,10% para el primer ensayo y 41,36% para el segundo ensayo.

El uso de zeolita ZSM-5 como soporte del catalizador, favoreció a la formación de compuestos no aromáticos, obteniéndose un rendimiento de 34,70% para el primer ensayo y 41,36% para el segundo ensayo; esto debido a que la zeolita ZSM-5 posee

una fracción de centros fuertemente ácidos y mayores limitaciones estéricas al tener microporos de 5,6Å, justificándose el menor rendimiento de compuestos aromáticos C₁₀. Entre los compuestos no aromáticos se encontraron alifáticos (alcanos y olefinas) como fracciones de gasolina (C₅-C₁₀), fracciones de queroseno (C₁₁-C₁₃), fracciones de diésel (C₁₃-C₁₈) y fracciones de alto peso molecular, además de alcoholes, evidenciando el efecto catalítico del soporte en la pirólisis.

Se determinó que existió una aglomeración de las partículas de catalizador recubiertas con plástico fundido, debido a la presencia de residuo y ceras, las cuales desactivaron el catalizador de forma parcial evitando así la conversión total en el proceso. Los poros del catalizador fueron bloqueados por medio de las reacciones de oligomerización producidas por el ingreso de los hidrocarburos macromoleculares, con lo cual la fase activa del catalizador quedó desactivada orientando a la formación de hidrocarburos no aromáticos, debido principalmente a la acidez del soporte, siendo este efecto evidenciado en el segundo ensayo.

Se concluyó que a medida que la relación catalizador/alimentación disminuyó, el rendimiento de alifáticos (alcanos y olefinas) aumentó, al haber obtenido un rendimiento de 13,57% en el primer ensayo y un valor de 27,87% para el segundo ensayo, superiores al rendimiento de aromáticos. A mayor relación catalizador/ alimentación, el rendimiento de aromáticos es mayor.

Se estableció que la temperatura de reacción se constituye en un factor importante en la hidro-licuefacción de polipropileno, puesto que las bajas temperaturas de reacción usadas favorecieron a la formación de alcanos y olefinas (300°C para el primer ensayo y 180°C para el segundo ensayo), mas no a la producción de hidrocarburos aromáticos, tomando en cuenta que trabajar con temperaturas de

reacción más altas promueve la desalquilación de alquilbencenos y aromatización de olefinas de cadena corta.

Se determinó que el tiempo de reacción es uno de los factores esenciales que influyeron en la distribución de los productos. Un tiempo de reacción mayor (360 minutos para el primer ensayo), originó una disminución en el rendimiento de aromáticos (0,41%), sin embargo, orientó a la producción de un producto termodinámicamente estable como el estireno. Mientras que trabajar con un bajo valor de tiempo de reacción (70 minutos para el segundo ensayo), favoreció a la formación de productos primarios como monómeros.

Se estableció que la presión de vacío es un parámetro de operación de gran importancia, puesto que al haber sido alcanzado de forma parcial en el proceso (0,56bar en el primer ensayo y 0,52bar en el segundo ensayo), la presencia de gases reactivos como los que contiene el aire (oxígeno y nitrógeno), influyeron en la formación de compuestos oxigenados y esteres. Además, que el hidrógeno presente promovió la formación de compuestos más saturados.

5.2. Recomendaciones

Desarrollar el proceso de hidro-licuefacción directa de polipropileno reciclado empleando un catalizador de Zn con zeolita HY en un reactor tipo batch, utilizando diferentes condiciones de operación, con el fin de mejorar la obtención de hidrocarburos aromáticos (BTX) y disminuir el rendimiento de alifáticos, considerando que son precursores de mucha importancia para la industria petroquímica.

Sintetizar el catalizador por el método de coimpregnación húmeda con un contenido de Zn igual a 0,5% (p/p) considerado como óptimo, al establecer un equilibrio entre los sitios ácidos de Lewis y Brönsted (relación L/B de 1), con la consecuente obtención de altos rendimientos líquidos y de hidrocarburos aromáticos, mejorando la estabilidad del catalizador y disminuyendo la generación de residuos y ceras.

Utilizar la zeolita HY como soporte del catalizador, tomando en cuenta que su fuerza ácida es más homogénea, además de tener microporos de 7,8Å, presentando así menores limitaciones estéricas que otras zeolitas, con lo cual se mejoraría la condensación y alquilación de aromáticos, con el respectivo aumento de aromáticos C₁₀- y la disminución en el rendimiento de gases.

Realizar ensayos con el uso de la zeolita HY, tomando en cuenta su estructura cúbica con canales tridimensionales, con el fin de comparar el efecto de la desactivación del catalizador con la zeolita ZSM-5. Proveer hidrogenación en el sistema cerrado con el fin de atenuar este efecto.

Realizar el diseño experimental del proyecto usando altas relaciones de catalizador/alimentación (1/50, 1/10, 1/5, 1/1) en comparación a las utilizadas en el presente proyecto de investigación, teniendo en cuenta que mejoran la distribución y el

rendimiento de los productos, principalmente de los hidrocarburos aromáticos, y disminuyen el rendimiento de alifáticos (alcanos y olefinas).

Trabajar con temperaturas de reacción en el rango de 400-550°C, puesto que el aumento de este parámetro promueve la desalquilación de alquilbencenos y la aromatización de olefinas de cadena corta, aumentando el rendimiento de hidrocarburos aromáticos y disminuyendo el de alcanos y olefinas. Teniendo en cuenta que la aromatización de olefinas es una reacción endotérmica.

Investigar la hidro-licuefacción del polipropileno con tiempos de reacción en el rango de 1-2h puesto que en este período se produce la desalquilación de los aromáticos, considerando que la prolongación del tiempo de reacción favorece a la selectividad de los mismos, sin embargo, no se alcanza el máximo rendimiento de aromáticos.

Trabajar con una atmósfera inerte de H_2 y N_2 , con el fin de mantener la presión de vacío de mejor forma en el sistema y así evitar la presencia de gases reactivos como aire (oxígeno y nitrógeno) e hidrógeno, los mismos que promueven la presencia de compuestos intermedios y la formación de compuestos más saturados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arabiourrutia, M., López, G., Aguado, R., & Olazar, M. (2010). Efecto del uso de Catalizadores Ácidos Sobre la Distribución de Productos en la Pirólisis de Neumáticos. *Información Tecnológica*, 21(1).
- Billmeyer, F. (1978). *Ciencia de los polímeros*. Barcelona: Editorial Reverté S.A.
- Carballo, L. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Chow, S. (2013). *Petroquímica y Sociedad*. México: Fondo de Cultura Económica. Obtenido de Instituto Latinoamericano de Comunicación Educativa ILCE: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_15.html
- Corma, A. (2011). Catálisis con zeolitas: Desde el laboratorio a su aplicación industrial. *ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura*, 83-102.
- Corma, A., Cardona, C., & Gaona, J. (2003). *España Patente nº 2 168 033*.
- Ding, W., Liang, J., & Anderson, L. (1997). Hydrocracking and Hydroisomerization of High-Density Polyethylene and Waste Plastic over Zeolite and Silica-Alumina-Supported Ni and Ni-Mo Sulfides. *Energy & Fuels*.
- Edibon. (2011). *MANUAL DE PRÁCTICAS*. Madrid, España: EDIBON International.
- Edibon. (s.f.). *Columna de Craqueo, Controlada desde Computador (PC)*. Obtenido de Edibon Engineering and Technical Teaching Equipment: <https://www.edibon.com/es/equipment/computer-controlled-cracking-column>. Recuperado el 20 de febrero de 2020.

- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Castaño, P., & Bilbao, J. (2011). Role of pore structure in the deactivation of zeolites (HZSM-5, HB and HY) by coke in the pyrolysis of polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224-231.
- EP PETROECUADOR. (2016). *Informe Estadístico 2016*.
- Fogler, S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. México: PEARSON EDUCACIÓN.
- Geyer, R., Jambeck, J., & Law, K. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*.
- Harris, D. (2006). *Análisis químico cuantitativo* (Tercera ed.). Reverté, SA.
- Izquierdo, J., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., & Fité, C. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas Metodología 16*. Barcelona: EDICIONS UNIVERSITAT DE BARCELONA.
- John Wiley & Sons Ltd. (2006). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. United Kingdom: J. Scheirs and W. Kaminsky.
- Kim, Y.-S., Yun, G.-N., & Le, Y.-K. (2013). Novel Ni₂P/Zeolite Catalysts for Naphthalene Hydrocracking to BTX. *Catalysis Communication*.
- López, C., Sánchez, O., Mora, K., Chaive, R., Brikgi, M., & Djaouadi, D. (2009). PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES Zn-MFI SINTETIZADOS EN MEDIO INORGÁNICO. *Sociedad Venezolana de Catálisis*.

- Lucero, M. (2012). "REFINERÍA DEL PACÍFICO ELOY ALFARO" PRIMER COMPLEJO REFINADOR Y PETROQUÍMICO DEL ECUADOR. *ACTA OCEANOGRÁFICA DEL PACÍFICO*.
- Meyers, R. (2008). *Manual de procesos de refinación de petróleo. Tomo 1*. México: McGraw-Hill Interamericana Editores.
- Ministerio de Relaciones Exteriores y Movilidad Humana. (s.f.). *Boletín No. 1067 La Refinería del Pacífico apunta a desarrollar la industria petroquímica en el Ecuador*.
- Miskolczi, N., Juzsakova, T., & Sója, J. (2019). Preparation and application of metal loaded ZSM-5 and γ -zeolite catalysts for thermo-catalytic pyrolysis of real end of life vehicle plastics waste. *Journal of the Energy Institute*, 118-127.
- Palomino, S. (2010). La sustitución de combustibles fósiles en el sector cementero. Oportunidad para reducir el vertido de residuos. . *Revista Técnica CEMENTO HORMIGÓN*.
- Pan, Z., Xue, X., Zhang, C., Wang, D., Xie, Y., & Zhang, R. (2018). Production of aromatic hydrocarbons by hydro-liquefaction of high-density polyethylene (HDPE) over Ni/HZSM-5. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- PETROQUIM. (s.f.). *Que es el polipropileno*. Obtenido de PETROQUIM Tecnología y Servicio en Polipropileno: <http://www.petroquim.cl/que-es-el-polipropileno/>. Recuperado el 18 de abril de 2020.
- Pierella, L., Renzini, S., & Anunziata, O. (2005). Catalytic degradation of high density polyethylene over microporous and mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 155-159.

- Renzini, M., Sedran, U., & Pierella, L. (2009). H-ZSM-11 and Zn-ZSM-11 zeolites and their applications in the catalytic transformation of LDPE. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 215-220.
- Rolón, H., Acevedo, C., & Villamizar, Y. (2019). Análisis térmico, modelamiento matemático y simulación de un reactor de agitación discontinuo para volumen específico. *Revista UIS Ingenierías*, 39-48.
- Romero, A. (2010). APROVECHAMIENTO DE LA BIOMASA COMO FUENTE DE ENERGÍA ALTERNATIVA A LOS COMBUSTIBLES FÓSILES. *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 331-345.
- Sonawane, Y., Shindikar, M., & Khaladkar, M. (Septiembre de 2014). Onsite Conversion of Thermoplastic Waste into Fuel by Catalytic Pyrolysis. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 3.
- Speight, J. (2007). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Estados Unidos de América: Taylor & Francis Group.
- Vichaphund, S., Aht-ong, D., Sricharoenchaikul, V., & Atong, D. (2016). Effect of ZSM-5, Ni-ZSM-5 and fly ash-derived ZSM-5 catalysts for selective aromatic formation from pyrolytic vapors of polymeric wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- Wade, L. (2011). *Química orgánica. Volumen 2* (Séptima ed.). México: PEARSON EDUCACIÓN.

- Xu, J., Liao, Y., Lin, Y., Ma, X., & Yu, Z. (2019). Study on catalytic pyrolysis of eucalyptus to produce aromatic hydrocarbons by Zn-Fe Co-Modified HZSM-5 catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- Xue, Y., Johnston, P., & Bai, X. (2017). Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics. *Energy Conversion and Management*, 441-451.
- Yacchirema, C. (2019). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Ni-K/ γ -Al₂O₃. Latacunga, Ecuador: Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.
- Zhang, C., Kwak, G., Lee, Y.-J., Jun, K.-W., Gao, R., Park, H.-G., . . . Guan, G. (2019). Light hydrocarbons to BTEX aromatics over Zn-modified hierarchical ZSM-5 combined with enhanced catalytic activity and stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, 316-326.

ANEXOS



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por el señor: **JÁTIVA CARRILLO EDGAR JOEL.**

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:

Pdp Roman Rodríguez
DIRECTOR DE CARRERA



Abg. Darwin Albán

SECRETARIO ACADÉMICO