



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

ESTUDIO DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIETILENO EN UN REACTOR SEMI-BATCH

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MENCION QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

FRANCISCO EDUARDO CONTRERAS CANTEROS

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FRANCISCO GRACIA CAROCA
CRISTIAN COVARRUBIAS GALLARDO
MARIO TOLEDO TORRES

SANTIAGO DE CHILE
ENERO 2014

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL
GRADO DE: Magíster en Ciencias de la
Ingeniería Mención Química y título de Ingeniero
Civil Químico.
POR: Francisco Eduardo Contreras Canteros.
FECHA EX. GRADO: 14/1/2014
PROF. GUÍA: Humberto Palza Cordero

ESTUDIO DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIETILENO EN UN REACTOR SEMI-BATCH

La creciente producción mundial de plásticos ha generado globalmente un serio problema de acumulación de desechos de origen polimérico, los cuales son mayoritariamente poliolefinas, como el polietileno. Para enfrentar este problema se han estudiado distintas vías de reciclaje, siendo el reciclaje químico uno de los caminos a seguir más estudiado pues permite transformar el desecho plástico en un nuevo compuesto o materia prima (como combustibles o monómeros). De las diversas formas de reciclaje químico la pirólisis catalítica exhibe las mayores economías de escala al ser un proceso térmico simple y aplicable a una gran variedad de polímeros, en la que los sólidos ácidos, como las zeolitas, han sido identificados como excelentes catalizadores.

El siguiente trabajo de título tiene como propósito estudiar el desempeño de una zeolita modificada en la pirólisis catalítica de polietileno bajo distintas condiciones de operación y analizar el efecto de estas variables sobre los distintos productos obtenidos de la reacción.

Se modificó una zeolita para generar dos productos sólidos de mayor acidez. Estas modificaciones fueron utilizadas para estudiar el efecto de la temperatura de operación, carga de catalizador y acidez de la modificación, bajo dos parámetros globales que fueron la velocidad de calentamiento del sistema y la escala de la reacción. Los productos fueron separados y categorizados como gases, líquidos, ceras y sólidos para la comparación.

Los resultados muestran que el uso del catalizador efectivamente redujo la temperatura de operación respecto a una pirólisis no catalítica. Además se obtuvo que todas las variables estudiadas tienen un efecto positivo sobre la distribución de productos y que algunos de estos efectos pueden verse atenuados al cambiar la velocidad de calentamiento. Además se obtuvo un descenso en la producción de gases al aumentar la escala de reacción para todas las condiciones estudiadas.

Se concluye que el catalizador estudiado se puede utilizar de forma efectiva para una reacción de pirólisis de polietileno y que las condiciones de operación pueden sintonizarse de forma de obtener un aumento de selectividad de un producto deseado, líquido o gaseoso.

Dedicado a mis padres

AGRADECIMIENTOS

A todas las personas que formaron parte del Laboratorio de Polímeros mientras realicé esta tesis, por su enorme ayuda y orientación en momentos de desesperación. En especial a Juan Benavides por su atenta dedicación a los memoristas del Laboratorio, su abnegado trabajo hace que nuestra vida en el Laboratorio sea mucho más grata y nuestro trabajo más simple. Y a Gina Madariaga por todos los llamados que tuvo que hacer y correos que tuvo que mandar para que esta tesis por fin saliera.

A los profesores Humberto Palza y Francisco Gracia por su orientación y paciencia. Al CIMAT y al MRL de la UCSB por la hermosa experiencia de la pasantía en California, en especial al profesor Ram Seshadri por su tutela y al Laboratorio TEMPO por facilitarme desinteresadamente los análisis de TGA para esta tesis.

A mi familia: mis papás Héctor y Lucía por su luz constante y su dedicado y sacrificado labor de padres, gracias por ser un ejemplo para sus hijos y nietos, y gracias por permitirme el privilegio de convertirme en profesional. A mis hermanas, Clara, Lucía y Rosario, por su comprensión y apoyo incondicional, gracias por celebrar conmigo mis alegrías y estar siempre ahí en mis derrotas. A Juan Pablo, mi hermano del alma, también parte de mi familia, gracias por las eternas conversaciones y compartir conmigo tu visión del mundo, por las charlas motivacionales y las palabras de aliento, y por compartir conmigo mis pequeñas victorias. Y a Daniela, que sin su insistencia y refuerzos positivos esta tesis quizás no hubiese sido posible, gracias por tu inmenso apoyo y cariño.

A mis queridos amigos: Rodrigo Varela, Javier Carrillo, Diego Bracho, Felipe Marín, Martín Morales, Camilo Patiño y Francisca Espinosa, gracias por ser las personas que son y por compartir conmigo tantos momentos lindos.

Esta tesis coincide con la culminación de otra etapa importante de mi vida, por lo que quiero extender mis agradecimientos a todos mis alumnos de la Escuela Carolina Vergara Ayares de Estación Central, les agradezco de corazón la oportunidad que me dieron y lo mucho que me enseñaron durante los dos años en que fui su profesor. Y finalmente a Ana Jaramillo, Karina Cerda, Nayshi Fuenzalida y Erzio Miranda, gracias por hacerme sentir como un profesor por dos años, por su apoyo y linda amistad, y más aún, gracias por trabajar por los niños de Chile y su educación.

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	x
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	1
1.1. MOTIVACIÓN	1
1.1.1. Tipos de reciclaje.....	2
1.1.1.1. Reutilización o Re-extrusión (Reciclaje Primario)	2
1.1.1.2. Reciclaje Mecánico (Secundario).....	4
1.1.1.3. Reciclaje Químico (Terciario)	5
1.1.1.3.1. Depolimerización.....	5
1.1.1.3.2. Oxidación Parcial	6
1.1.1.3.3. Craqueo o Pirólisis	6
1.1.1.4. Recuperación Energética (Cuaternario).....	7
1.1.2. Realidad chilena y mundial del reciclaje	8
1.2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	10
1.2.1. Pirólisis térmica.....	11
1.2.2. Pirólisis catalítica	13
1.2.2.1. Mecanismo de reacción	16
1.2.2.1.1. Mecanismo de formación de coque.....	17
1.2.2.2. Efecto de la acidez del catalizador	20
1.2.2.3. Efecto de la carga de catalizador	21
1.2.2.4. Efecto de la temperatura	22
1.2.3. Zeolitas	23
1.2.3.1. Mordenita (MOR)	24
1.3. OBJETIVOS.....	27
1.3.1. Objetivo General.....	27
1.3.2. Objetivos Específicos	27

2.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	28
2.1.	MODIFICACIÓN DE ZEOLITA.....	28
2.1.1.	Procedimiento de obtención de modificación H-MOR.	28
2.1.2.	Procedimiento de obtención de modificación LaH-MOR.	28
2.2.	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	29
2.2.1.	Área específica BET	29
2.2.2.	Difracción de Rayos X (DRX)	29
2.2.3.	Titulación de las modificaciones	29
2.2.4.	Espectrometría de fluorescencia de Rayos X (FRX)	30
2.3.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	30
2.4.	ENSAYOS DE PIRÓLISIS	30
2.4.1.	Pirólisis Rápida.....	32
2.4.1.1.	Efecto de la acidez del catalizador.....	33
2.4.1.2.	Efecto de la carga de catalizador	33
2.4.1.3.	Efecto de la temperatura.....	33
2.4.2.	Pirólisis Lenta	34
2.4.3.	Efecto del Aumento de Escala.....	35
2.5.	CROMATOGRAFÍA DE GASES	36
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	37
3.1.1.	Área superficial BET	37
3.1.2.	Difracción de Rayos X (DRX)	37
3.1.3.	Titulación de las modificaciones	39
3.1.4.	Espectrometría de fluorescencia de Rayos X (FRX)	40
3.2.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	42
3.3.	ENSAYOS DE PIRÓLISIS	43
3.3.1.	Pirólisis Rápida.....	44
3.3.1.1.	Efecto de la acidez del catalizador.....	44
3.3.1.1.1.	Análisis de cromatografía de gases para efecto de la acidez.....	46
3.3.1.2.	Efecto de la carga de catalizador	47

3.3.1.2.1. Análisis de cromatografía de gases para efecto de la carga del catalizador.....	49
3.3.1.3. Efecto de la temperatura.....	51
3.3.1.3.1. Análisis de cromatografía de gases para efecto de la temperatura objetivo de operación.	52
3.3.2. Pirólisis Lenta.....	54
3.3.2.1. Efecto de la acidez del catalizador.....	54
3.3.2.2. Efecto de la carga de catalizador.....	57
3.3.2.3. Efecto de la temperatura.....	58
3.3.3. Efecto de la escala de la reacción.....	60
3.3.3.1. Efecto de la carga de catalizador.....	61
3.3.3.2. Efecto de la temperatura.....	63
4. CONCLUSIONES.....	68
5. BIBLIOGRAFÍA.....	70
ANEXO A.....	78
ANEXO B.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Distribución de la producción europea de plásticos para el año 2009 [2].	1
Figura 1-2: Esquema de los cuatro tipos de recuperación de desechos plásticos [6].	3
Figura 1-3: Producción y Recuperación de Desechos Plásticos en Chile entre los años 2000 y 2009 [13].	9
Figura 1-4: Recuperación de Desechos Plásticos en Europa el año 2009 [1].	10
Figura 1-5: Selectividad por número de carbonos obtenida de la degradación térmica (■) y catalítica (▲) de LDPE en un reactor de tornillo doble [11].	14
Figura 1-6: Estructura cristalina de la mordenita. En amarillo los tetraedros de Si, en celeste los tetraedros de Al y en azul los contra-cationes Na ⁺ [67].	25
Figura 1-7: Estructura unitaria de la mordenita vista según la dirección [001][68].	26
Figura 1-8: Poros de la zeolita MOR a) Poro de 12MR según [001] b) Poro de 8MR según [001] c) Poro de 8MR según [010].	26
Figura 2-1: Diagrama del montaje utilizado para los ensayos de degradación. 1) Reactor de pyrex. 2) Horno calefactor programable montado sobre un mecanismo de elevación. 3) Expansión de captura de ceras. 4) Colector de líquidos sumergido en un de hielo con sal (-5°C aprox). 5) Fluviómetro de burbuja. 6) Bolsa Tedlar para muestreo de gases.	31
Figura 2-2: Gráfico temperatura versus tiempo para ensayos de Rampa Rápida y Rampa Lenta.	34
Figura 3-1: DRX de los catalizadores utilizados. Dickita (▲), Mordenita (■) [80–81].	38
Figura 3-2: Pérdida diferencial de peso respecto a la temperatura para distintas cargas de las modificaciones utilizadas. Para cada caso se muestra temperatura de <i>onset</i> (azul), temperatura de <i>peak</i> (negro) y temperatura de <i>offset</i> (rojo).	43
Figura 3-3: Gráfico de la distribución de pirólisis con Rampa Rápida y baja escala para ensayos sin catalizador (pirólisis térmica), y con una carga de 30% de las modificaciones MOR, LaH-MOR y H-MOR a 450°C.	45
Figura 3-4: Distribución de productos gaseosos obtenidos para las distintas modificaciones de zeolita para rampa rápida.	47
Figura 3-5: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Rápida y baja escala para ensayos sin catalizador (pirólisis térmica), con 30 y 50% de carga de H-MOR a 450°C.	48

Figura 3-6: Efecto de la carga de catalizador en la distribución de productos gaseosos para rampa rápida.	50
Figura 3-7: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Rápida y baja escala para ensayos a 400, 450 y 500°C, utilizando 30% de carga de HMOR.	51
Figura 3-8: Efecto de la temperatura de operación en la distribución de productos gaseosos para rampa rápida.	53
Figura 3-9: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Lenta y baja escala para ensayos sin catalizador (pirólisis térmica), y con una carga de 30% de las modificaciones MOR, LaH-MOR y H-MOR a 450°C.	55
Figura 3-10: Comparación de los productos de degradación entre Rampa Rápida y Lenta para a) pirólisis térmica; y las pirólisis catalíticas con las distintas modificaciones: b) MOR, c) LaH-MOR y d) H-MOR, para un 30% de carga a 450°C.	56
Figura 3-11: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Lenta y baja escala para ensayos sin catalizador (pirólisis térmica), con 30 y 50% de carga de H-MOR a 450°C.	58
Figura 3-12: Comparación de los productos de degradación entre Rampa Rápida y Lenta para cargas de 30 y 50% de H-MOR a 450°C.	58
Figura 3-13: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Lenta y baja escala para ensayos 400, 450 y 500°C, utilizando 30% de carga de HMOR.	59
Figura 3-14: Comparación de los productos de degradación entre Rampa Rápida y Lenta para temperaturas de a) 400, b) 450 y c) 500°C con un 30% de carga de H-MOR.	60
Figura 3-15: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Rápida y Aumento de Escala para ensayos sin catalizador (pirólisis térmica) y cargas de 5, 15, 30 y 50% de H-MOR a 450°C.	61
Figura 3-16: Comparación de los productos de degradación entre Escala Baja y Alta, con Rampa Rápida, para la pirólisis térmica y cargas de 30 y 50% H-MOR.	63
Figura 3-17: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Rápida y Aumento de Escala para: a) ensayos sin catalizador (pirólisis térmica); y cargas de b) 5%, c) 15%, d) 30% y e) 50% de H-MOR a 380, 400 y 450°C.	64
Figura 3-18: Comparación de los productos de degradación entre Escala Baja y Alta, con Rampa Rápida, para la pirólisis catalítica con un 30% de carga de H-MOR a las temperaturas: a) 380°C, b) 400°C y c) 450°C.	66
Figura A-1: Mecanismo de aromatización de alcanos en presencia de agentes de transferencia de hidrógeno (HTA) [88].	78

Figura B-1: Sectorización de un cromatograma para estimación de producciones gaseosas por número de carbonos81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Poder Calorífico de algunos plásticos comparados con combustibles comunes.[7].....	7
Tabla 1-2: Comparación de propiedades entre gasolina regular y combustible obtenido de desechos plásticos [46].	15
Tabla 1-3: Propiedades de los poros de la zeolita MOR	26
Tabla 2-1: Resumen de ensayos de Pirólisis Rápida realizados sin Aumento de Escala.	33
Tabla 2-2: Resumen de ensayos de Pirólisis Lenta realizados.	35
Tabla 2-3: Resumen de ensayos de Pirólisis Rápida realizados con Aumento de Escala.	35
Tabla 3-1: Área específica superficial de la zeolita natural utilizada.	37
Tabla 3-2: Fases sólidas identificadas a través de DRX	38
Tabla 3-3: Acidez superficial y concentración de sitios ácidos de las modificaciones utilizadas	39
Tabla 3-4: Composición química de las modificaciones utilizadas medida mediante FRX (%p/p).....	41
Tabla 3-5: Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Si/Al para cada una de las modificaciones utilizadas.	41
Tabla 3-6: Efecto de la acidez del catalizador en la distribución de productos gaseosos por rango y el porcentaje promedio de gases generados en los ensayos de degradación.....	47
Tabla 3-7: Efecto de la carga de catalizador en la distribución de productos gaseosos por rango y el porcentaje promedio de gases generado en los ensayos de degradación.	50
Tabla 3-8: Efecto de la temperatura de operación en la distribución de productos gaseosos por rango y el porcentaje promedio de gases generado por los ensayos de degradación.....	53
Tabla B-1: Tiempos de elusión inicial y final para la estimación de los rangos de compuestos.	79

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

1.1. MOTIVACIÓN

La producción de plásticos ha tenido un sostenido crecimiento a nivel mundial debido a sus buenas propiedades (mecánicas y químicas), versatilidad, facilidad de producción y bajo costo [1]. La producción mundial de polímeros creció un 15% entre los años 2002 y 2009, pasando de una producción de 200 millones de toneladas a 230 millones de toneladas este último año [2]. En Latinoamérica se consume un promedio de 21 kg de plástico anual per cápita, y se proyecta que ese consumo crezca a 32 kg per cápita hacia el año 2015, consumo que ha experimentado un aumento promedio del 4,3% anual entre los años 2005 y 2012 [3]. Chile es el segundo mayor consumidor de plástico de la región (detrás de México) con 49 kg de productos plásticos per cápita al año [4].

Cerca del 50% de la producción mundial de plásticos corresponde a poliolefinas. Las poliolefinas son polímeros originados a partir de compuestos orgánicos que presentan al menos un doble enlace y no tienen grupos aromáticos ni átomos distintos del carbono e hidrógeno en su estructura. Las poliolefinas corresponden al polipropileno (PP), polímero producido a partir de la polimerización del propileno; y el polietileno (PE) con sus distintas densidades (PE-LD: polietileno de baja densidad, PE-HD: polietileno de alta densidad y PE-LLD: polietileno lineal de baja densidad). Otros plásticos no olefínicos de gran demanda son el policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS), polietilentereftalato (PET) y poliuretano (PUR).

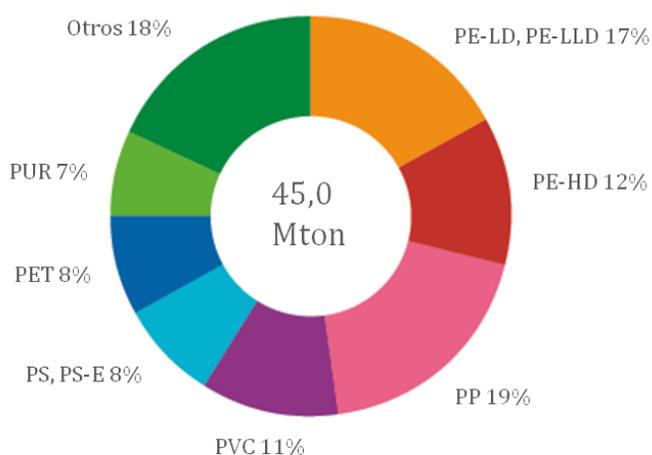


Figura 1-1: Distribución de la producción europea de plásticos para el año 2009 [2].

En la Figura 1-1 puede verse la distribución de la producción de plásticos en Europa para el año 2009 que ascendió a 45 millones de toneladas, donde se ve una fuerte presencia de poliolefinas las que representan un 49% del total. Esta distribución se mantiene en general a nivel global dado que las poliolefinas son amplia y transversalmente utilizadas en el mercado mundial. Algunos de sus usos incluyen envases de alimentos y envoltorios de distintos productos, aislantes eléctricos y térmicos para diversos artefactos, productos textiles, bolsas, piezas de automóviles, tuberías, láminas plásticas, fibras, etc.

En Chile el mercado también ha experimentado un sostenido crecimiento, aumentando las ventas del sector plástico un 55% entre el año 2000 y 2006, además el consumo per cápita ha crecido desde 32 kg al año en el año 2000 hasta 49 kg al año en 2012, crecimiento que se proyecta se ha mantenido durante los años posteriores y que seguirá su sostenido crecimiento [5]. En Chile, el sector de mayor consumo plástico es el de envases con un 53% de presencia en el mercado [5], sector que además es de amplio consumo de poliolefinas pues el polietileno y polipropileno son utilizados para envases de alimentos y como envoltorios de diversos productos.

Los mecanismos de degradación natural (radiación, oxidación y por acción biológica) son de cinéticas muy lentas, haciendo que el plástico tenga un tiempo de degradación total extramadamente largo (sobre 500 años en degradarse por vías naturales) [1]. Lo anterior sumado a que el destino final de todo este gran consumo de plásticos a nivel mundial es, en muchos casos, vertederos o rellenos sanitarios, significa que los plásticos que llegan a estos puntos de destino final de desechos sólidos se acumulan allí año tras año generando un grave problema ambiental.

Ante este problema de acumulación se han planteado diversas soluciones, las que son esquematizadas globalmente en la Figura 1-2.

1.1.1. Tipos de reciclaje

1.1.1.1. Reutilización o Re-extrusión (Reciclaje Primario)

La reutilización siempre ha sido vista como una opción preferente ante el reciclaje pues utiliza menos energía y recursos, conserva combustibles fósiles dado que la producción de plásticos usa entre un 4 y un 8% de la producción mundial de petróleo, y reduce las emisiones de dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxido de azufre (SO₂) [6]. La separación y diferenciación de botellas plásticas para ser lavadas y reutilizadas con el mismo propósito original es un ejemplo de reutilización. Sin embargo, para su correcta aplicación industrial los plásticos deben estar limpios y separados, por lo que se debe evitar que ingresen al ciclo de recolección de desechos tradicional de las grandes ciudades donde se intermezclan y ensucian rápidamente, y

han de ser capturados y diferenciados antes de lleguen a los sitios disposición final de desechos como vertederos o rellenos sanitarios.

La re-extrusión también es considerado una forma de reciclaje primario y consiste en la reintroducción de descartes industriales o de partes hechas de un solo polímero en el ciclo de extrusión para producir productos de un material similar. Este proceso utiliza desechos de plásticos que tengan características similares a los productos originales. Este tipo de reciclaje sólo es factible cuando se tienen descartes limpios, por lo que desechos que ya han llegado al vertedero o relleno sanitario son inservibles para esta técnica. Un ejemplo de esta forma de reciclaje sería la reextrusión de envases o empaques de PE que no cumplen con las especificaciones para poder ser comercializados en una planta de producción del mismo polímero, en ese caso los descartes están completamente limpios al acabar de ser producidos pero no pueden ser comercializados, por lo que se pueden recircular hacia la etapa de extrusión pues el polímero es idéntico al que se está produciendo en dicha etapa [7]. Este proceso se diferencia del reciclaje secundario, en el que se tiene una variedad de plásticos de similares características pero estos no idénticos.

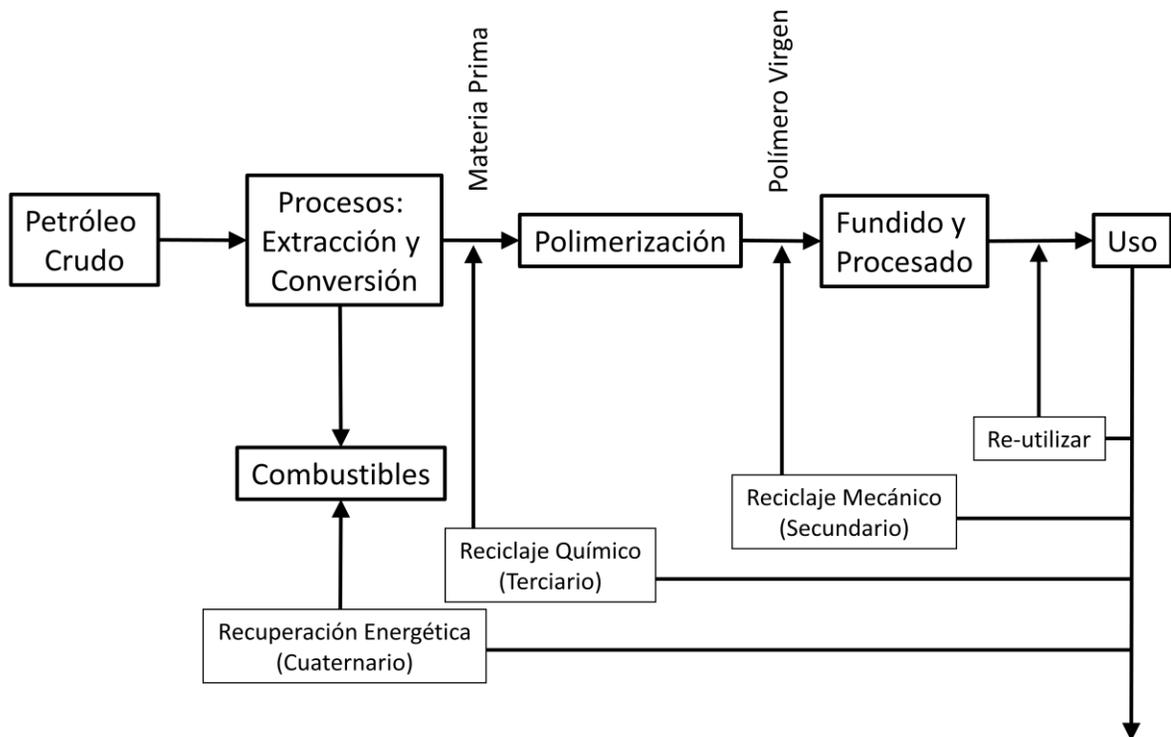


Figura 1-2: Esquema de los cuatro tipos de recuperación de desechos plásticos [6].

1.1.1.2. Reciclaje Mecánico (Secundario)

Corresponde al proceso en el cual los desechos plásticos son usado para la manufactura de productos plásticos a través de medios mecánicos, usando reciclados, rellenos y/o polímeros vírgenes. El reciclaje mecánico de desechos plásticos sólo puede ser realizado en materiales compuestos por un solo polímero. Mientras más complejo y contaminado esté el desecho, más difícil será reciclarlo mecánicamente. En este tipo de reciclaje la separación, lavado y preparación de los desechos son todos esenciales para la obtención de un producto final de alta calidad, claro, limpio y homogéneo [6]. Los principales problemas que enfrenta el reciclaje mecánico es la degradación y la heterogeneidad del desecho plástico. Dado que las reacciones químicas que constituyen la formación de los polímeros (i.e.: adición, polimerización y policondensación) son todas teóricamente reversibles, el entregarle energía o calor al polímero puede causar foto-oxidación y/o tensión mecánica. También pueden ocurrir extensiones o ramificaciones de las cadenas de polímeros como producto de la formación de compuestos oxidados, dado que el proceso se realiza bajo condiciones ambientales oxidativas como lo es la presencia de aire, y/o de severas condiciones climáticas [8]. Se han hecho esfuerzos desde 1970 de recuperar materiales de plásticos de desecho aptos para segundo uso pero la práctica ha demostrado que el reprocesamiento de mezclas de plásticos contaminados produce polímeros policombinados inferiores mecánicamente y de peor durabilidad (lo que es explicado por peroxidación) comparado con los materiales producidos a partir de polímero vírgen [9].

Aunque a primera vista el reciclaje mecánico puede ser visto como una operación “verde”, la operación de re-procesamiento no es costo-eficiente dado que requiere de grandes cantidades de energía para limpieza, separación, transporte y procesamiento además de los aditivos utilizados para que se obtenga un producto útil [10]. Se ha introducido tecnología para separar los plásticos automáticamente, usando diversas técnicas como fluorescencia de rayos X, espectroscopía en infrarojo y cerca del infrarojo, separación electrostática y flotación. Sin embargo, la viabilidad económica y practicabilidad de dichas técnicas en una aplicación industrial no es evidente [9]. Los esfuerzos empresariales se han dirigido al desarrollo de equipos de procesamiento especial para convertir mezclas de desechos plásticos en substitutos para madera o concreto en la manufactura de vallas, postes, bancos, muelles, etc. pero hay serias dudas respecto a los beneficios ecológicos de esta práctica. Un éxito limitado se ha obtenido con la utilización de mezclas de desechos plásticos en la fabricación de cámaras subterráneas basadas en estructuras plásticas, al incrementar las dimensiones de los muros para igualar la fuerza de soporte del concreto. En esta aplicación el material no se deteriora por exposición a largo plazo al ambiente, pero este modo de utilización de los desechos plásticos nunca podría utilizar más que una pequeña

fracción del total de desechos disponibles [9]. Un interés académico considerable se ha centrado entorno al uso de “compatibilizantes” (mejor dicho, disperzantes en fase sólida) para mejorar el desempeño mecánico de la mezcla policombinada pero en general es un procedimiento costoso e intensivo energéticamente el que no se justifica para mezclas de plásticos de desecho doméstico [9–10].

De esta forma, es claro que el reciclaje mecánico, aunque utilizado ampliamente, no es un método adecuado para la solución del problema cuando se considera la calidad del producto secundario y los aspectos ambientales.

1.1.1.3. Reciclaje Químico (Terciario)

Es el término utilizado para referirse a los procesos de tecnología avanzada que transforman materiales plásticos en moléculas más pequeñas, habitualmente líquidos o gases, que son adecuadas para su uso como materias primas de otros procesos petroquímicos, ya sea para producir un compuesto diferente o plásticos nuevamente [7]. Se le llama reciclaje químico pues se produce un cambio en la estructura química del polímero y los productos se ha demostrado que son útiles como combustibles. Dada esta amplia definición hay una enorme gama de procesos que han sido catalogados como reciclaje químico: depolimerización, oxidación parcial, pirólisis, gasificación, hidrogenación líquido-gas, ruptura de viscosidad, craqueo catalítico, craqueo de vapor, el uso de residuos plásticos como agentes reductores en altos hornos metalúrgicos, entre otras [11].

Recientemente, el reciclaje químico ha concentrado mucha atención (principalmente craqueo térmico no catalítico (termólisis), craqueo catalítico y craqueo de vapor) como un método para obtener diversas fracciones de combustible a partir de desechos plásticos. Por su naturaleza, varios polímeros son ventajosos para este tipo de tratamiento. Polietilentereftalato (PET) y ciertas poliamidas (nylon 6 (PA 6) y nylon 66) pueden ser eficientemente despolimerizados y recuperar su monómero. En particular, el polietileno (PE) ha sido identificado como materia prima para tecnologías productoras de combustible (gasolina) [7].

Hoy en día el reciclaje químico tiene tres principales acercamientos: depolimerización, oxidación parcial y craqueo (térmico, catalítico y de vapor).

1.1.1.3.1. Depolimerización

Los polímeros de condensación, los que incluyen materiales tales como poliamidas, poliésteres, nylon y polietileno tereftalato (PET), pueden ser depolimerizados a través de reacciones de síntesis reversible hasta diácidos, dioles o diaminas iniciales. Las reacciones típicas de depolimerización tales como alcoholólisis, glicólisis e hidrólisis

entregan altas conversiones hacia los monómeros. Sin embargo, los polímeros de adición tales como las poliolefinas que habitualmente componen 60 a 70% de los residuos domiciliarios plásticos, no pueden ser fácilmente depolimerizados en sus monómeros originales a través de reacciones de síntesis inversa [9].

1.1.1.3.2. Oxidación Parcial

La combustión directa de desechos poliméricos, que tiene buen poder calorífico, puede ser perjudicial para el ambiente (ver sección 1.1.1.4). Sin embargo, la oxidación parcial (usando oxígeno y/o vapor) puede generar una mezcla de hidrocarburos y gas de síntesis (CO y H₂), cuya cantidad y calidad depende del tipo de polímero utilizado. Un nuevo tipo de gasificación de desechos y sistema de fundición utilizando tecnologías para hacer hierro y acero ha sido descrita por Yamamoto et al. [12], la que reporta generar gas purificado libre de dioxinas y con alto contenido calórico. Se ha reportado una eficiencia de generación de hidrógeno de entre 60 y 70% a partir de desecho polimérico en un proceso de pirólisis de dos etapas y oxidación parcial. La co-gasificación de biomasa con desechos plásticos también ha mostrado aumentar la cantidad de hidrógeno producido mientras se reduce la cantidad de CO producido [9]. A través de este proceso también es posible la producción de otros compuestos químicos, como ácido acético, a partir de poliolefinas a través de oxidación utilizando NO y/o O₂ [9].

1.1.1.3.3. Craqueo o Pirólisis

El craqueo, como proceso general, es definido como la ruptura de cadenas de polímero para formar compuestos útiles de menor peso molecular. Los productos de la pirólisis de plásticos pueden ser utilizados como combustibles o materias primas químicas para otras industrias. Existen tres tipos principales de craqueo: hidrocraqueo, craqueo térmico (o pirólisis térmica) y craqueo catalítica (o pirólisis catalítica).

El hidrocraqueo de polímeros típicamente involucra una reacción con hidrógeno sobre un catalizador en una autoclave batch agitada a temperaturas y presiones moderadas (habitualmente 423–673 K y 3–10 MPa). Los trabajos reportados principalmente se concentran en obtener gasolina de alta calidad a partir de un amplio rango de polímeros. Algunas de las materias primas típicas incluyen PE, PET, PS, PVC y mezclas de polímeros, desechos de polímeros de residuos sólidos municipales y otras fuentes, co-mezcla de polímeros con carbón o con combustibles, etc. Diversos catalizadores han sido evaluados los que incluyen catalizadores basados en metales de transición (e.g.: Pt, Ni, Co, Fe) soportados sobre sólidos ácidos (como alúmina, sílica-alúmina amorfa, zeolitas y zirconia sulfatada). Estos catalizadores incorporan tanto actividad de hidrogenación (con los metales) como de craqueo (sólidos ácidos) y aunque se han obtenido productos en el rango de la gasolina, se ha reportado poca

información respecto al efecto del metal, catalizador, área específica, razón Si/Al o sensibilidad a la desactivación [9].

El craqueo térmico, o pirólisis térmica, involucra la degradación de materiales poliméricos al calentarlos en ausencia de oxígeno. El craqueo catalítico, o pirólisis catalítica, corresponde al mismo proceso pero un catalizador adecuado es utilizado para realizar la reacción de craqueo. En la sección 1.2 se ahondará en las definiciones, mecanismos y resultados de diversos estudios de craqueo térmico y catalítico.

1.1.1.4. Recuperación Energética (Cuaternario)

Por definición, recuperación energética es la combustión de desechos para obtener energía en forma de calor, vapor y electricidad. Los materiales plásticos tienen un alto poder calorífico cuando son sometidos a combustión, especialmente cuando se considera que son derivados del petróleo.

Tabla 1-1: Poder Calorífico de algunos plásticos comparados con combustibles comunes.[7]

Ítem	Poder Calorífico $\left[\frac{MJ}{kg}\right]$
Polietileno	43,3 – 46,5
Polipropileno	46,5
Poliestireno	41,9
Kerosene	46,5
Diesel	45,2
Petróleo	42,3
Mezcla de Desechos Plásticos Domésticos	31,8

La Tabla 1-1 ilustra el poder calorífico de algunos polímeros comparados con combustibles y desechos plásticos domésticos. Dado que poseen un alto poder calorífico, los plásticos son una fuente de energía conveniente. Al producir agua y dióxido de carbono al ser combustiónados los hace similares a combustibles basados en petróleo.

Sin embargo este tipo de reciclaje tiene asociadas muchos inconvenientes ambientales, principalmente por la producción de contaminantes atmosféricos como CO₂, NO_x y SO_x. Además, la combustión de desechos plásticos genera compuestos orgánicos volátiles (COVs), material particulado, metales pesados aglomerados en partículas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), dibenzofuranos policlorados (DFPCs) y dioxinas. Sustancias cancerígenas (HAPs, nitro-HAPs, dioxinas, etc.) han

sido identificadas en partículas aéreas de la incineración o combustión de polímeros como el PVC, PET, PS y PE [7]. Si bien se han desarrollado tecnologías para mitigar estas emisiones, estas operaciones son altamente costosas y no eliminan totalmente las emisiones atmosféricas dañinas. A esto se le agrega que la propia operación de este tipo de reciclaje suele ser complicada en los aspectos técnicos por la presencia de retardantes de llama en la mezcla.

1.1.2. Realidad chilena y mundial del reciclaje

Según el Ministerio de Medio Ambiente en Chile la generación de desechos plásticos entre el año 2000 y 2009 creció un 28%, produciéndose este último año cerca de 668.000 toneladas de basura plástica. Sin embargo, la recuperación de desechos, concentrada principalmente incineración sin recuperación energética y, en menor medida, reciclaje mecánico, sólo alcanzó las 27.000 toneladas a nivel nacional las que representan un exiguo 4% del total de desecho plástico producido en el país. Es más, la capacidad de recuperación en Chile ha experimentado un muy leve aumento, desde un 2,3% el año 2000 a un 4% el 2009, lo que está muy por debajo del 28% de crecimiento de la producción de desechos experimentada en el mismo intervalo de tiempo [13]. En la Figura 1-3 se observa el sostenido crecimiento que ha tenido la producción de desechos plásticos en Chile, y la baja capacidad de recuperación que hay en el país con un casi insignificante crecimiento en los últimos 10 años.

Se estima que para el año 2012 Chile generó más de 710.000 toneladas de desechos plásticos con una recuperación estimada de 4,5% para el año 2012. Cabe destacar Chile no tiene un mecanismo oficial y periódico del dimensionamiento de la generación de residuos, y los datos acá reportados corresponden al Primer Reporte sobre Manejo de Residuos Sólidos realizado del año 2010, cuya segunda versión aún no ha sido anunciada.

Por otro lado, el panorama europeo es muy distinto al mostrado para Chile. En toda Europa el año 2009 se produjeron 24,3 millones de toneladas de desechos plásticos, de las cuales 13,1 millones fueron recuperadas, ya sea por reciclaje o recuperación energética, y de esta cantidad 5,5 millones de toneladas fueron recicladas ya sea mecánica o químicamente, y las 7,6 millones de toneladas restantes fueron recuperadas energéticamente. Esta situación se resume en la Figura 1-4, donde se aprecia que sólo el 46% de los desechos plásticos tiene como destino final un relleno sanitario, siendo la mayor parte de estos recuperada por alguna vía previamente vista [1]. Además, el año 2008 la Unión Europea (UE) lanzó el Reglamento Marco sobre Desechos (*Waste Framework Directive*) el que apunta a proteger la salud humana y el medio ambiente a través de cuatro puntos fundamentales, uno de ellos es alcanzar tasas de reciclaje superiores al 50% para el año 2020 en cuanto a desechos urbanos y similares para los miembros de la UE, esto es excluyendo la recuperación energética.

Este tipo de políticas ha generado incentivos para que empresas se introduzcan al mercado de reciclaje e inserten nuevas tecnologías para alcanzar las directrices propuestas a nivel continental, y por cierto, se han aumentado el número de investigaciones científicas al respecto a nivel mundial.

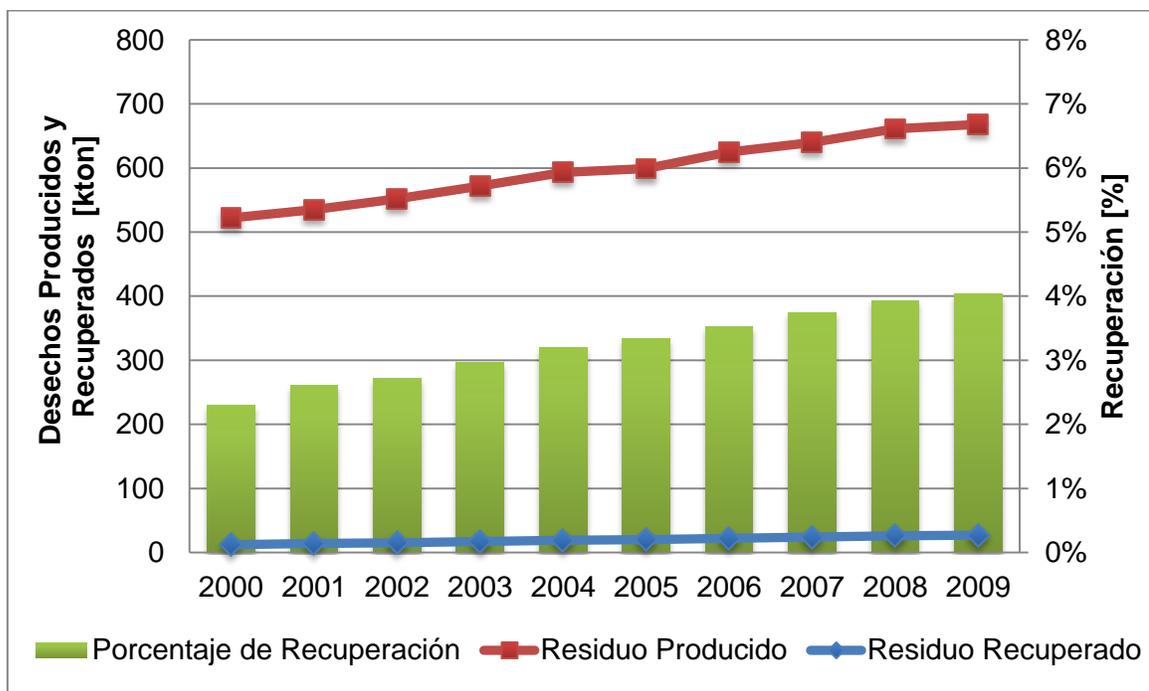


Figura 1-3: Producción y Recuperación de Desechos Plásticos en Chile entre los años 2000 y 2009 [13].

En Chile se busca implementar la Política de Gestión Integral de Residuos Sólidos (PGIRS) redactada por la Comisión Nacional de Medio Ambiente, la que en uno de sus puntos busca propiciar la integración de nuevas tecnologías para el tratamiento de desechos sólidos, siendo el reciclaje de plásticos uno de estos. La idea de la PGIRS es ir a la par de las mejoras ya realizadas por otros países de la OCDE en este ítem [14].

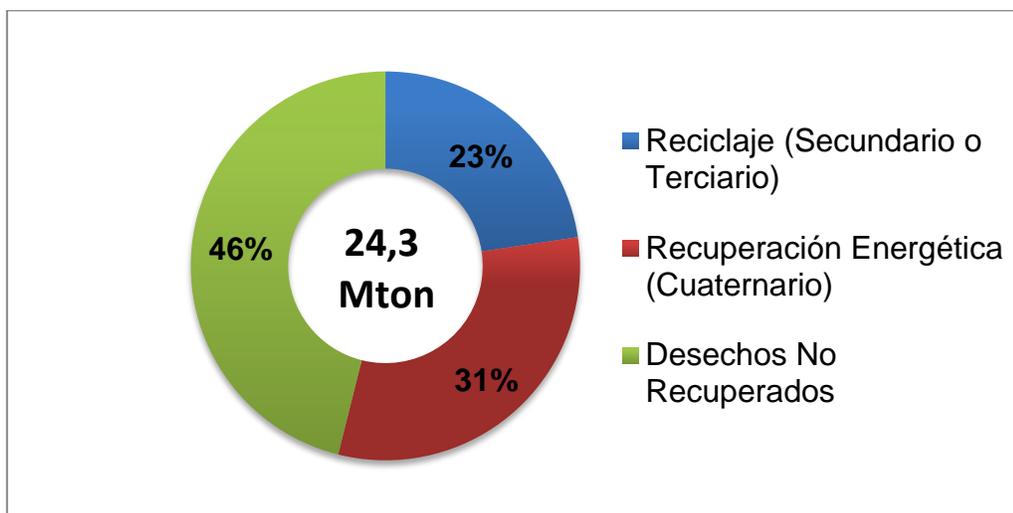


Figura 1-4: Recuperación de Desechos Plásticos en Europa el año 2009 [1].

1.2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Sólo alrededor del 15 a 20% de todos los desechos plásticos pueden ser reciclados efectivamente por tecnologías convencionales de reciclaje mecánico (i.e.: separación, molienda, lavado y extrusión). Más allá de este nivel los plásticos se vuelven cada vez más intermezclados y contaminados con materiales externos como tierra, polvo, papel de aluminio, etiquetas y restos de comida [11].

La pirólisis es una técnica de reciclaje terciario o reciclaje químico capaz de convertir desechos plásticos en combustibles, monómeros y otros materiales de valor a través de procesos de craqueo térmico y catalítico. Este método puede ser aplicado para transformar tanto termoplásticos (polietileno, polipropileno, polietileno tereftalato, poliamidas, poliestireno, etc.) como plásticos termoestables (resinas epóxicas, poliuretano, etc.) en combustibles y productos químicos de gran calidad. Más aún, permite el tratamiento de desechos plásticos mezclados y sin lavar.

En una definición simple la pirólisis es la degradación de polímeros a alta temperatura bajo condiciones no oxidativas para generar productos de valor (e.g. combustibles). La pirólisis también es referida como craqueo de polímeros y su principal ventaja es que puede trabajar con plásticos los que de otra forma son difíciles de reciclar y crea productos reutilizables con aceptación prácticamente ilimitada en el mercado, como lo son los combustibles.

Dado que el reciclaje químico y la pirólisis no son procesos de incineración no hay emisiones tóxicas o ambientalmente dañinas que se produzcan a partir de la operación.

El reciclaje a través de pirólisis de una mezcla de plásticos, por lo tanto, tiene un gran potencial para desechos plásticos heterogéneos que no pueden ser separados de forma económica [11].

La pirólisis catalítica o degradación catalítica de polímeros puede ser separada en dos procesos que ocurren, muchas veces, simultáneamente: la pirólisis puramente térmica (también llamada termólisis) y la pirólisis catalítica. Estos dos procesos tendrán distintos niveles de injerencia en la distribución de productos finales y serán relevantes dependiendo de las condiciones de operación del proceso.

1.2.1. Pirólisis térmica

La pirólisis térmica es un proceso endotérmico de alta energía que requiere temperaturas de por lo menos 350 a 500°C [15–16], dependiendo del polímero a degradar. En algunos estudios temperaturas de hasta 700 a 900°C son necesarias para alcanzar rendimientos de productos aceptables [17–19]. La pirólisis térmica tanto de polímero vírgen como de desecho y otras fuentes hidrocarbonáceas ha sido estudiada extensivamente en el pasado. Un gran número de estos estudios de craqueo térmico son en polietileno [15], poliestireno y polipropileno. Por otro lado, sólo algunos pocos han trabajado en la descomposición térmica de otros plásticos comunes como policloruro de vinilo, polimetacrilato de metilo, poliuretano y polietilentereftalato.

La degradación térmica de polímeros consiste en dos reacciones distintas, las que ocurren simultáneamente en un reactor. Una es el corte aleatorio de enlaces, la que provoca una reducción del peso molecular del plástico, y la otra es el corte de fin de cadena de los enlaces C – C, la que genera productos volátiles [20].

Murata et al. [21] mostró que el corte de fin de cadena se lleva a cabo en la interface gas-líquido al interior del reactor, dada la naturaleza heterógena de esta reacción (reactantes líquidos y productos gaseosos), y que esta reacción es causada por una transferencia de radicales intramoleculares. Además concluyó que de disminuirse la interfase gas-líquido en un reactor se reducen los productos volátiles obtenidos por degradación térmica para PP, PE y PS. Los mecanismos de degradación están esquematizados en las siguientes ecuaciones, la vía de corte de fin de cadena (también conocido como *unzipping*) en las Ecuaciones (1) y (2), y la vía de corte aleatorio en la Ecuación (3).



La vía del corte de fin de cadena parte en el extremo de una cadena de polímero y sucesivamente libera unidades de monómero. Este tipo de ruta de degradación también es conocida como reacción de despolimerización, la que involucra la sucesiva liberación de monómeros desde el fin de la cadena. En este tipo de rompimiento, el peso molecular del polímero decrece lentamente y gran cantidad de monómero es liberado simultáneamente. Habitualmente, la degradación de fin de cadena ocurre cuando los enlaces estructurales son más débiles que los de los grupos funcionales y sólo con moléculas de polímero portadoras de finales de cadena activados con un radical libre, catión, anión, etc [20]. En general, los polímeros vinílicos α -sustituídos se degradan principalmente a través de un proceso de despolimerización. Polimetilmetacrilato (PMMA), poli α -metilestireno, politetrafluoroetileno y poli α -metilacrilonitrilo, al ser sometidos a pirólisis, se han convertido en sus respectivos monómeros casi completamente. El proceso de *unzipping* involucra una vía de radical libre [22].

Por otro lado, la reacción de corte aleatorio ocurre en un sitio al azar a lo largo de la cadena de polímero (de ahí su nombre). Esta vía es inversa al proceso de policondensación, y en este caso el polímero se degrada para generar fragmentos de menor peso molecular y prácticamente no se liberan monómeros. Para que el corte aleatorio ocurra no se requiere que la cadena de polímero contenga un sitio activo [20–21]. Los poliésteres como el PET experimentan degradación hidrolítica (rompimiento de cadena en presencia de agua) la que resulta en en corte de cadena. El PE también sufre degradación aleatoria a través de la migración de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono a otro, generando de esta forma dos fragmentos. Rodríguez-Vázquez et al. [23] observó que durante la degradación térmica de LDPE a 400°C la principal ruta de degradación correspondía a una abstracción intramolecular de hidrógeno seguida por una escisión- β (o corte- β). Esto fue confirmado por Mastral et al. [24], quien además indicó que la reacción era iniciada por un corte homolítico de la cadena de polímero lo que formaba dos fragmentos radicalarios que posteriormente pueden sufrir abstracción de hidrógeno o una reacción de corte de fin de cadena.

En diversos estudios se ha mostrado que el corte aleatorio es la vía principal de degradación de la pirólisis térmica de variados polímeros, en particular de poliolefinas tales como PE y PP [9,21,24–27]. El corte aleatorio es caracterizado por un rápido decaimiento del peso molecular de los reactantes, obteniéndose bajas cantidades de compuestos volátiles y diversos tipos de dímeros y oligómeros del polímero original con distintos niveles de insaturación y ciclación de su estructura [20]. Los productos obtenidos de la degradación térmica dependen íntimamente de dos variables de operación fundamentales: temperatura y tiempo de residencia. A medida que la temperatura y el tiempo de residencia se incrementa la composición de los productos se desplaza hacia compuestos más termodinámicamente estables [28–30]. También, mayores temperaturas de operación incrementan la producción de hidrógeno, metano,

acetileno, aromáticos y coque, mientras que bajas temperaturas aumentan la producción de compuestos líquidos [30].

Manos, Garforth y Dwyer mostraron a través de análisis termogravimétrico que la degradación puramente térmica del HDPE comienza aproximadamente a los 430°C y alcanza su velocidad máxima de degradación en torno a los 500°C [31]. Además mostraron que la velocidad inicial de degradación del polímero es muy lenta en comparación con la velocidad alcanzada hacia los 500°C, por lo que casi no se generan compuestos volátiles hasta alcanzada esa temperatura. Este hecho refuerza la idea de que el principal mecanismo de reacción en la pirólisis térmica de polietileno es el corte aleatorio.

Desde el punto de vista técnico el craqueo térmico resulta generalmente en líquidos con bajo valor de octanaje, lo que se traduce en un peor desempeño en motores de combustión interna dado que menores octanajes pueden producir ignición prematura del combustible y dañar el motor; y mayores contenidos de residuos a temperaturas moderadas, por lo tanto es un proceso ineficiente para la producción de combustibles en el rango de la gasolina [32–33]. Algunos investigadores han buscado mejorar la pirólisis térmica de poliolefinas de desecho sin utilizar catalizadores a través de diversas estrategias: degradación en diversas etapas a distintas temperaturas, degradación inducida por ozono, degradación bajo *stress* mecánico, etc; sin embargo estos cambios o reportaban mejoras insignificantes o añadían otro nivel de complejidad y costos al sistema [33–34].

1.2.2. Pirólisis catalítica

La adición de un catalizador mejora la conversión y la calidad del combustible que se puede obtener de la degradación. En comparación con la pirólisis puramente térmica, la adición de catalizadores a la pirólisis de poliolefinas:

- 1) Significativamente disminuye las temperaturas y tiempos de pirólisis. Una significativa reducción en la temperatura y tiempo de degradación bajo condiciones catalíticas resulta en un aumento de las tasas de conversión para un amplio rango de polímeros a una temperatura mucho menor que con pirólisis térmica [9,35–36].
- 2) Reduce y provee de un mejor control sobre la distribución de productos de hidrocarburos en la pirólisis de LDPE [37–38], HDPE, PP [39–40] y PS [41–42]. Mientras la pirólisis térmica resulta en un amplio rango de hidrocarburos que van desde C_5 hasta C_{28} [9,11,43], la selectividad de productos en el rango de las gasolinas ($C_5 - C_{12}$) mejora considerablemente en la presencia de catalizadores [9,11,20,44], lo que se muestra en la Figura 1-5. Los líquidos obtenidos por

pirólisis catalítica contienen menos olefinas y más hidrocarburos ramificados y contenido aromático [45].

- 3) Incrementa el rendimiento de productos gaseosos. Bajo temperaturas y tiempos de reacción similares se observa un rendimiento mucho mayor de productos gaseosos en la presencia de un catalizador para el polietileno [9,11].

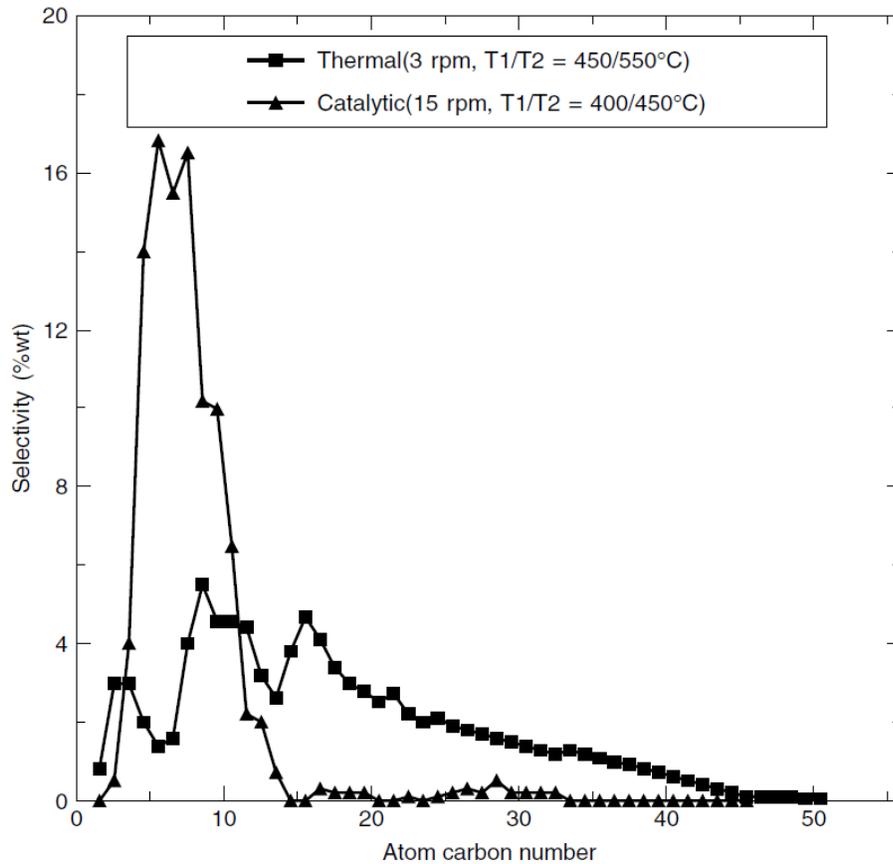


Figura 1-5: Selectividad por número de carbonos obtenida de la degradación térmica (■) y catalítica (▲) de LDPE en un reactor de tornillo doble [11].

El dramático efecto de la descomposición catalizada ha incentivado una ola de investigación en el área de catálisis y degradación de polímeros. Y por lo tanto, la degradación catalítica de plásticos tiene un gran potencial de transformarse en un proceso comercializado. Uno de los ejemplos más exitosos es la planta de *Unique Waste Plastic Management & Research Company* de Alka Zadgaonkar en India, la que podría producir combustible desde desechos plásticos a la par con la gasolina regular [46]. El proceso empleado por Zadgaonkar funciona en modo batch al que se carga una mezcla de desechos poliméricos (PE, PP, PET y PVC), carbón y un aditivo catalítico (no se especifica el tipo de catalizador en el reporte por ser parte de la invención patentada), y se opera a una temperatura máxima de 350°C, obteniéndose como productos entre un 60 y un 80% de líquidos, logrando conversiones superiores al 90%

de gases y líquidos. Además el sistema fue existosamente transformado en un proceso de escala semi-industrial continuo sin mermar sus conversión global y selectividad.

La Tabla 1-2 muestra una comparación entre distintas propiedades del combustible producido con el proceso de Zadgaonkar y la gasolina convencional. De la tabla es claro que el combustible producido en este proceso se asemeja al tradicional en todos los aspectos y se ha reportado que entrega mejor kilometraje y menores emisiones de monóxido de carbono si se le compara con la gasolina tradicional. Adicionalmente, los costos de producción también han reportado ser menores [46].

Tabla 1-2: Comparación de propiedades entre gasolina regular y combustible obtenido de desechos plásticos [46].

Propiedades	Gasolina regular	Combustible de Desecho Plástico
Color, visual	Naranja	Amarillo pálido
Gravedad Específica a 28°C	0,7423	0,7254
Gravedad Específica a 15°C	0,7528	0,7365
Poder Calorífico Bruto (cal/g)	11.210	11.262
Poder Calorífico Neto (cal/g)	10.460	10.498
Gravedad API ¹	56,46	60,65
Contenido de Sulfuro (por masa)	0,1	<0,002
Punto de Ignición (Abel) (°C)	23	22
Punto de Fluidez (°C)	< -20	< -20
Punto Nube (°C)	< -20	< -20
Reactividad con Acero Inoxidable	No	No
Reactividad con Acero al Carbono	No	No
Reactividad con Cl	No	No
Reactividad con Al	No	No
Reactividad con Cu	No	No

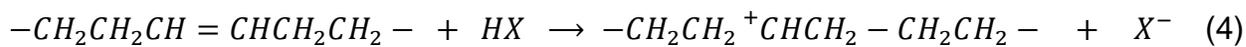
Garforth et al. [19] han investigado la degradación catalítica de poliolefinas utilizando análisis termogravimétrico como un método potencial para evaluar catalizadores y han encontrado que la presencia de catalizadores conlleva a una reducción en la energía de activación aparente de la reacción de degradación. En la siguiente sección se mencionan distintos mecanismos (iónicos y de radical libre) propuestos por distintos científicos para la pirólisis catalítica de plásticos.

¹La Gravedad API es una medida estandarizada por el *American Petroleum Institute* (de ahí su sigla) que compara la densidad del combustible respecto al agua bajo determinadas condiciones. Valores mayores a 10 indican que es más liviano que el agua, por lo tanto flota en ella.

1.2.2.1. Mecanismo de reacción

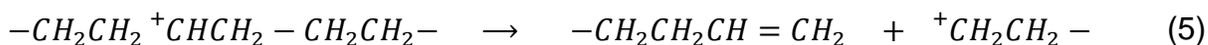
La reacción ocurre por química del ión carbonilo e incluye diversas etapas como transferencia de hidrógeno, corte de cadena, corte- β , isomerización, oligomerización, alquilación y aromatización lo que está influenciado por la fuerza, densidad y distribución de sitios ácidos en el catalizador [19]. La fuerza de acidez de un sólido ácido está caracterizada tanto por sitios de Brønsted como de Lewis; sin embargo, se ha observado que la presencia de sitios ácidos de Brønsted soporta el craqueo de compuestos olefínicos [9,11,15,47]. Un estudio de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis ha sido realizado por diversos autores [48–50]. Es más, en el caso de los sólidos ácidos cristalinos se cree que la mayoría de los sitios ácidos se encuentran al interior de los poros del material, como en el caso de las zeolitas [9]. Por lo tanto la microporosidad de sólidos ácidos porosos es una característica importante a la hora de evaluar el grado de degradación de poliolefinas sobre dichos catalizadores. El mecanismo de ión carbonilo de la pirólisis catalítica de polietileno se describe a continuación:

- 1) Iniciación: La iniciación puede ocurrir en algún defecto de la cadena polimérica. Por ejemplo, un enlace olefínico puede ser convertido en un ion carbonilo al interior de la cadena através de una adición de un protón, como se muestra en la Ecuación (4):



Dónde HX representa un sitio ácido del tipo Brønsted del catalizador.

La cadena de polímero puede romperse através de corte- β , como indica la Ecuación (5):

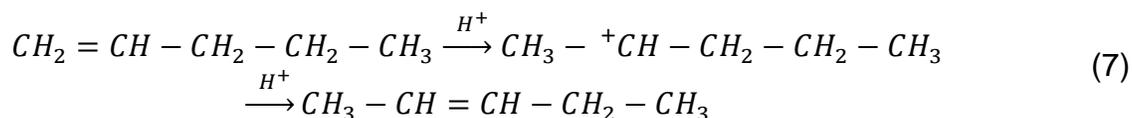


La iniciación también puede producirse a través de abstracción aleatoria de ión hidruro por iones carbonilo de bajo peso molecular, representados en la Ecuación (6) como R^+



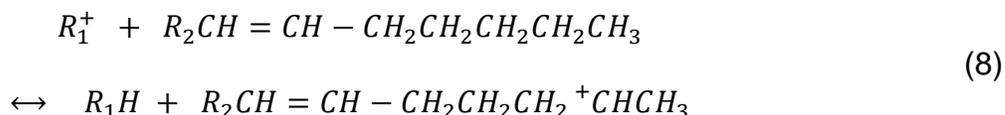
El ión carbonilo recientemente formado sufre posteriormente corte- β tal como se mostró en la Ecuación (5).

- 2) Depropagación: El peso molecular de las cadenas poliméricas principales puede reducirse a través de sucesivos ataques de los sitios ácidos u otros iones carbonilos y rompimiento de cadena, produciéndose una fracción oligomérica (aproximadamente C₃₀ – C₈₀). Posteriores rompimientos de la fracción oligomérica probablemente por corte-β directo de iones carbonilo de fin de cadena lleva tanto a la formación de gases por un lado, como a una fracción líquida (aproximadamente C₁₀ – C₂₅) por el otro.
- 3) Isomerización: Los intermediarios de ión carbonilo pueden experimentar reordenamientos por cambios de átomos de hidrógeno o carbono lo que conlleva a una isomerización del doble enlace de una olefina:



Otras reacciones de isomerización importantes son el desplazamiento de grupo metilo y la isomerización de hidrocarburos saturados.

- 4) Aromatización: Algunos iones carbonilo intermediarios pueden llevar a cabo reacciones de ciclación. Un ejemplo de esto es cuando la abstracción de ión hidruro ocurre varias posiciones alejado del doble enlace de una olefina (como se puede ver en la Ecuación (8)), con lo que se obtiene un ión carbonilo olefínico, el que posteriormente puede sufrir un ataque intramolecular en su doble enlace. Este tipo de reacciones son una ruta para ciclaciones y la formación de aromáticos.



El mecanismo de reacción que explica cómo estos carbocationes con un enlace olefínico en su estructura se convierten posteriormente en compuesto ciclados o aromáticos se puede apreciar en el Anexo A.

1.2.2.1.1. Mecanismo de formación de coque

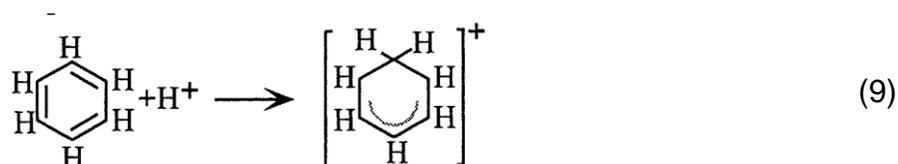
La degradación catalítica de poliolefinas genera un subproducto sólido generalmente llamado coque o carbón, el que contamina el catalizador y lo desactiva debido a que bloquea físicamente los poros del catalizador obstruyendo el paso de las moléculas de reactante hacia los sitios activos interiores. La definición de carbón y

coque son algo arbitrarias y por convención se relacionan con su origen. El carbón es típicamente un producto de la desproporción (o dismutación) del CO, reacción que corresponde a una reducción y oxidación simultánea del carbono generándose carbono sólido –llamado carbón- y CO₂. Por otro lado, el coque es producido por la descomposición o condensación de hidrocarburos sobre la superficie de catalizadores y típicamente consiste en hidrocarburos pesados polimerizados [51]. Siguiendo esta definición, llamaremos coque al producto sólido carbónico obtenido de los ensayos de degradación realizados en este estudio.

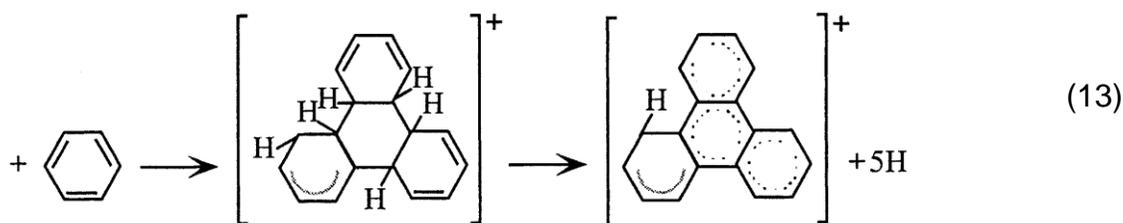
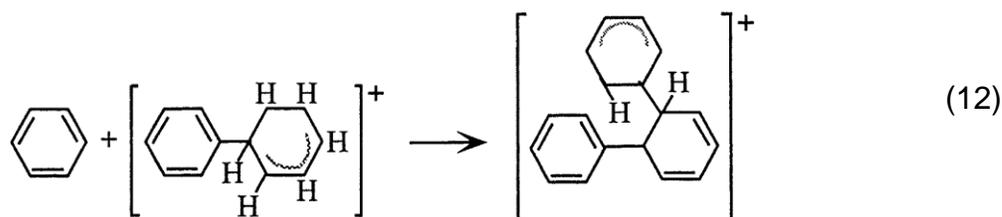
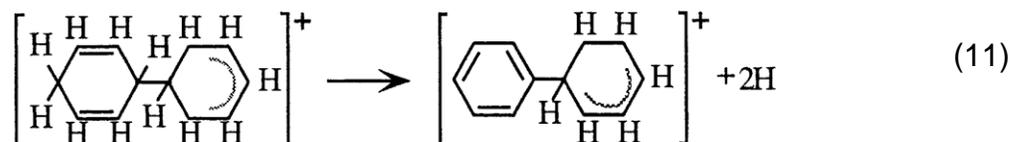
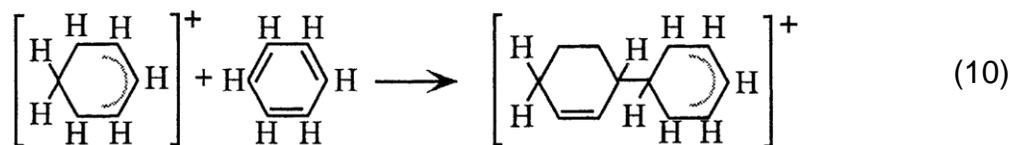
Existe un amplio rango de diferentes tipos de compuestos agrupados bajo el nombre de “coque”, pero generalmente se caracteriza como una mezcla de anillos aromáticos mono y policíclicos conectados por fragmentos alifáticos y alicíclicos. La composición del coque producido cambia dependiendo de los reactantes, catalizadores, condiciones de la reacción y tiempo de reacción, y la proporción hidrógeno a carbono en el coque producido cambia en un rango de 0,3 a 1,5 dependiendo de dichas condiciones. Se ha reportado que existen dos principales tipos de estructura del coque: la mayoría consiste de carbón pseudo-grafítico y el resto en sistemas aromáticos polinucleares arreglados de forma desorganizada [52].

El mecanismo de la formación de coque es complejo, con secuencias de reacciones de múltiples pasos y difiere ampliamente dependiendo del sistema catalizador-reactante usado [52]. Las reacciones de deshidrogenación y ciclación de carbocationes intermediarios formados sobre sitios ácidos lleva a la formación de aromáticos los que continúan reaccionando hasta aromáticos polinucleares de más alto peso molecular los que condensan como coque. De los mecanismos de degradación de polímero expuestos en la sección 1.2.2 se puede apreciar que la aromatización es una vía posible de reacción, por lo que la deposición de coque se ve favorecida bajo las condiciones de operación planteadas en este estudio. El detalle de cómo un aromático continúa reaccionando hasta formar aromáticos polinucleares puede apreciarse en las reacciones 9–14.

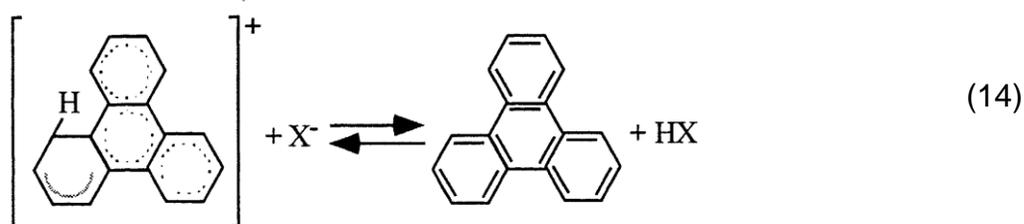
Paso 1: Iniciación (protonación de benceno):



Paso 2: Propagación (reacción de condensación del carbocatión con benceno seguido por abstracción de hidrógeno).



Paso 3: Término (reacción del carbocatión con base de Brønsted):



Las reacciones 9–14 ilustran la reacción en cadena de la formación de aromáticos polinucleares los que condensan como coque en la superficie del catalizador. Dada la alta estabilidad de los carbocationes polinucleares (formados en las reacciones 10–13), pueden continuar creciendo en la superficie por un tiempo relativamente largo antes de que una reacción de término ocurra mediante la donación de un protón al sitio catalítico [51].

Además de la estructura del hidrocarburo y las condiciones en las que se desarrolla la reacción, la cantidad y velocidad de formación de coque son también una función de

la acidez y estructura de los poros del catalizador. Generalmente, la velocidad y cantidad de formación de coque se incrementan con mayor fuerza ácida y concentración de sitios ácidos. Asimismo, la formación de coque disminuye a medida que decrece el tamaño de poro (para una acidez y concentración de sitios ácidos fijas); esto último es especialmente verdadero en las zeolitas donde la selectividad de forma juega un rol importante en la formación de coque. Por ejemplo, la producción de coque en una reacción de craqueo es de sólo un 0,4% para una zeolita ZSM-5 (diámetro de poro de 0,54 nm × 0,56 nm), comparado con un 2,2% de la Y-faujasita (diámetro de apertura de 0,72 nm) [51]. Sin embargo, en poros de diámetro de orden molecular, una cantidad de coque relativamente pequeña puede causar una pérdida de actividad sustancial. Se debe enfatizar que la producción de coque puede variar considerablemente al interior de los poros de una partícula de catalizador o a lo largo de un lecho catalítico dependiendo de la medida en que la reacción principal y las reacciones de desactivación del catalizador (como deposición de coque) son afectadas por la transferencia de masa a través del film y la resistencia difusional del poro [51–52].

Diversos estudios han concluido que en tiempos de contacto breves, la producción de coque es relativamente lenta y la desactivación del catalizador es principalmente gracias al envenenamiento de sitios ácidos; pero para tiempos de contacto largos, la producción de coque es mucho más rápida dada la gran concentración de precursores de coque; bajo estas condiciones el coque se deposita preferentemente en las aperturas exteriores de los poros de los cristalitos de zeolita y la desactivación queda dominada por el bloqueo de la entrada de los poros.

1.2.2.2. Efecto de la acidez del catalizador

Coelho et al. estudiaron este efecto a través de intercambio iónico de sodio con una zeolita sintética del tipo ZSM-5 para variar su acidez y mostraron que a medida que la acidez superficial del catalizador aumenta la temperatura de degradación inicial, máxima y final se reducen obteniéndose una diferencia de la temperatura de degradación máxima de hasta 80°C respecto a la degradación térmica de HDPE [53]. Este efecto fue explicado por una reducción significativa de la energía de activación del proceso a medida que la acidez del catalizador aumenta, debido al progresivo incremento del número y fuerza de sitios ácidos.

Este hecho concuerda con lo esperado dado que las reacciones involucradas proceden a través de un mecanismo de ión carbonilo (como fue explicado en la sección 1.2.2) iniciado por donación de protones o abstracción de hidruros, y consecuentemente la velocidad de reacción se ve acelerada por el aumento del número y fuerza de sitios ácidos. Incluso se pudo observar en dicho estudio que si bien dos modificaciones (HZSM-5 sin intercambio con sodio y HZSM-5 con un 50% de intercambio con sodio) presentaron temperaturas máximas de degradación similares, sus energías de

activación fueron significativamente distintas, de lo que se extrajo que la energía de activación está más directamente correlacionada con la acidez del catalizador que la temperatura máxima de degradación la que puede verse afectada por más variables [53].

Se ha reportado también que la distribución de productos se hace más estrecha y concentrada en torno a los compuestos C_3 a C_5 a medida que la acidez aumenta. Para modificaciones de menor acidez se detectó una mayor cantidad de compuestos de bajo peso molecular (C_1 y C_2), por lo que puede deducirse también que la acidez tiene un efecto positivo sobre una mejor selectividad de productos gaseosos y líquidos obtenidos [53–55].

1.2.2.3. Efecto de la carga de catalizador

Marcilla et al. mostraron que al aumentar la carga de catalizador se reduce sustancialmente la temperatura de degradación catalítica para el polietileno, reduciéndose en casi 70°C con cargas inferiores al 10% de catalizador zeolítico sintético del tipo MCM-41. Además mostraron que si bien para distintos tipos de polietileno comercial la pirólisis térmica ocurre a temperaturas similares, el efecto catalítico varía de un polímero a otro por lo tanto el descenso en la temperatura de degradación por la acción catalítica no sólo depende del tipo y carga de catalizador, sino que además del polímero degradado [56].

Sarathy, Wallis y Bathia, a través de una modelación matemática mediante ajuste de parámetros para la degradación con distintas cargas de catalizador, mostraron que el aumento de carga no cambia la energía de activación del proceso sino que aumenta el factor pre-exponencial de Arrhenius, lo que conlleva a un aumento del aporte catalítico a la reacción comparado con la contribución térmica [57]. Además concluyeron que a medida que la carga de catalizador aumenta, si bien las distribuciones de productos se mantienen similares, la reacción continua para tiempos de residencia iguales por lo que los peaks de productos de menor peso molecular se incrementan en comparación a los de mayor peso molecular. Esto genera que se obtenga una gama de productos más estrecha a medida que se aumenta la carga de catalizador y más orientada hacia los gases y líquidos.

Mastral et al. estudiaron el efecto del aumento de carga de zeolita tipo HZSM-5 en la reacción de degradación de HDPE y mostraron que a medida que la carga de catalizador aumenta también lo hace el porcentaje de gases generados en la reacción hasta alcanzar un máximo en torno al 80% de producción de gases que se alcanza con un 41% de carga de catalizador y se mantiene la misma producción para la misma reacción con un 52% de carga de zeolita. El mismo efecto se ve reforzado en la producción de ceras el que se ve negativamente afectado al aumentar la cantidad de

catalizador en el sistema, las que alcanzan una producción mínima de un 20% [58]. En términos del análisis de la composición química de los gases generados concluyeron que una menor carga de catalizador (pirólisis térmica y con una carga de 9,8% de catalizador) incrementan la producción de fracciones de gases pesados ($C_5 - C_7$) y que compuestos de bajo peso molecular como metano o etano son detectados con estas bajas cargas a diferencia del estudio con mayores cargas de catalizador donde aparecen en trazas. También la generación de gases se vio orientada hacia los compuestos C_4 a medida que la carga de catalizador aumenta [58].

1.2.2.4. Efecto de la temperatura

Diversos autores han mostrado que un aumento en la temperatura de operación produce mayores conversiones y una mayor cantidad de productos gaseosos (incluidos metano, etano, aromáticos, etc.), así como más productos sólidos como coque u hollín [11,24,26], tanto para la reacción térmica como la catalítica. Esto debido a que un aumento en la temperatura introduce el efecto de la degradación térmica la que aumenta el rango de productos obtenidos y acelera las reacciones de craqueo sobre la superficie de los catalizadores lo que da origen a una mayor cantidad de gases y también reacciones de crecimiento de cadena y deposición.

Mastral et al. [58] también estudiaron el efecto de la temperatura de operación en la degradación catalítica de HDPE, y analizaron los productos de la pirólisis en un rango de temperaturas desde 350°C hasta 550°C. Los resultados que obtuvieron exhibieron una correlación positiva entre la temperatura de operación y la cantidad de gases producida, es decir, mientras más alta la temperatura mayor la producción de gases. Sin embargo esta tendencia se vio revertida hacia temperaturas muy altas (500 y 550°C) donde se vio un descenso de la producción de gases y un aumento de la generación de ceras. Este efecto también fue observado por Hernández, García y Marcilla [59]. Este hecho puede ser explicado considerando la desactivación del catalizador. Se ha observado que la diferencia entre la pirólisis térmica y catalítica se vuelve menos significativa a medida que se incrementa la temperatura. Se ha indicado que esto puede ser consecuencia de la generación de coque en la superficie del catalizador a altas temperaturas, lo que bloquearía los sitios activos del catalizador. Esto afecta la distribución de productos obtenidos por pirólisis catalítica a alta temperatura haciéndolos similares a los obtenidos por pirólisis puramente térmica, la que presenta una menor generación de gases y una gama de productos más ampliamente distribuida [58].

Dado esto, algunas investigaciones recientes han modificado las condiciones de operación para poder reducir las temperaturas de degradación. Lopez-Uriónabarrenechea et al. han mostrado que al realizarse la reacción de craqueo en diversas etapas en lugar de una sola se permite reducir las temperaturas de operación

y se mejoran las propiedades de los productos obtenidos cuando la mezcla de polímeros contiene compuestos clorados, como el PVC [60].

1.2.3. Zeolitas

Si bien en la literatura se ha reportado el uso de catalizadores a base de metales de transición, aleaciones metálicas o adiciones de hidruros metálicos soportados sobre alúmina o sílica, tanto homogéneos como heterogéneos, para los ensayos de degradación catalítica de polímeros [1,9], han sido las zeolitas las que han mostrado ser particularmente eficientes para este tipo de reacciones de degradación [61–63].

Las zeolitas son sólidos porosos de origen natural o sintético compuestos principalmente por óxidos de aluminio y silicio en proporciones definidas, los que presentan redes de alta cristalinidad con estructuras espaciales fijas. Tienen alta área y acidez superficial (tanto de sitios ácidos de Brønsted como de Lewis), hecho por el cual son muy utilizados en procesos químicos donde se requiera donación protónica o abstracción de hidruros, como es el caso de la degradación química de polímeros [64].

Todas las zeolitas exhiben arreglos tetraédricos formados por cuatro átomos de oxígeno unidos a un metal como átomo central. El átomo central en el caso de las zeolitas es habitualmente Si, Al, Fe, Ga, B, Co, o P. Si se tratase de arreglos en los que todos los átomos centrales tuvieran valencia 4+ (como el Si) la red se mantendría neutra (como el caso de la sílica, SiO_2), sin embargo, la adición de aluminio que presenta carga 3+ y de otros cationes con distintas cargas del silicio en la zeolita hace que la red se cargue negativamente por exceso de electrones, produciéndose un sitio aniónico en la posición del aluminio. Esto hace que sean necesarios cationes de compensación, o contra-cationes, para recuperar la neutralidad de la estructura. Estos cationes son típicamente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} o H^+ , y dependiendo de cuál de estos cationes se presenta en mayor abundancia se dice que la zeolita es “sódica”, “potásica”, “cálcica”, etc [65].

Además, estas estructuras deben cumplir con la Regla de Lowenstein que dice que no se pueden enlazar dos tetraedros con aluminio como átomo central. Dicho de otra forma, están prohibidos los enlaces Al-O-Al en la estructura. Esta regla está dada por la repulsión electrostática que sufren los tetraedros de aluminio al ser vecinos y ambos cargados negativamente. Esta regla tiene como consecuencia la intercalación de un tetraedro de silicio entre dos tetraedros de aluminio, o el necesario aumento de la cantidad de átomos de compensación en la red, los que no forman parte de la estructura. En el caso de la mordenita, ocurre esto último por lo que se ve favorecida para el intercambio catiónico de estos contra-iones para regular su acidez sin modificar la estructura cristalina [65].

Las cargas negativas de la red se ubican en uno de los átomos de oxígeno enlazado a un átomo de aluminio, cuando esta carga negativa es contrarestanda por un protón enlazado a este oxígeno se forma un sitio ácido de Brønsted. En cambio cuando esta carga negativa es cancelada por un catión metálico se origina un sitio ácido de Lewis en la posición del catión.

Las zeolitas son muy utilizadas por su bajo costo (sobre todo las de origen natural) y por su capacidad de intercambio iónico por la presencia de sus cationes de compensación que no forman parte de la estructura cristalina. Esta capacidad está relacionada directamente con la cantidad de tetraedros de aluminio presentes en la estructura, ya que estos son los que generan las cargas negativas que deben ser compensadas por los cationes. Por esta razón, la cantidad de sitios ácidos que una estructura zeolítica presenta esta íntimamente relacionada con la cantidad de aluminio presente en la estructura. Se ha observado un punto en el que la fuerza ácida de estos sitios alcanza un máximo y comienza a descender al seguir aumentando la cantidad de aluminio presente en la estructura, lo que se ha explicado por la proximidad de los protones y cationes de compensación hacen que disminuya su fuerza ácida [66].

1.2.3.1. Mordenita (MOR)

Para la realización de los experimentos de este estudio se utilizó diversas modificaciones de una zeolita de tipo mordenita, por lo que se centrará el análisis de aluminosilicatos en este tipo particular de zeolita. Los arreglos tetraédricos de esta zeolita se muestran en la Figura 1-6, en amarillo se ven los tetraedros con silicio como átomo central, en celeste los tetraedros con aluminio como átomo central, en los vértices de cada tetraedro se encuentra una molécula de oxígeno que conectan la red entre si. En azul se muestran los cationes de compensación, que en este caso son Na^+ .

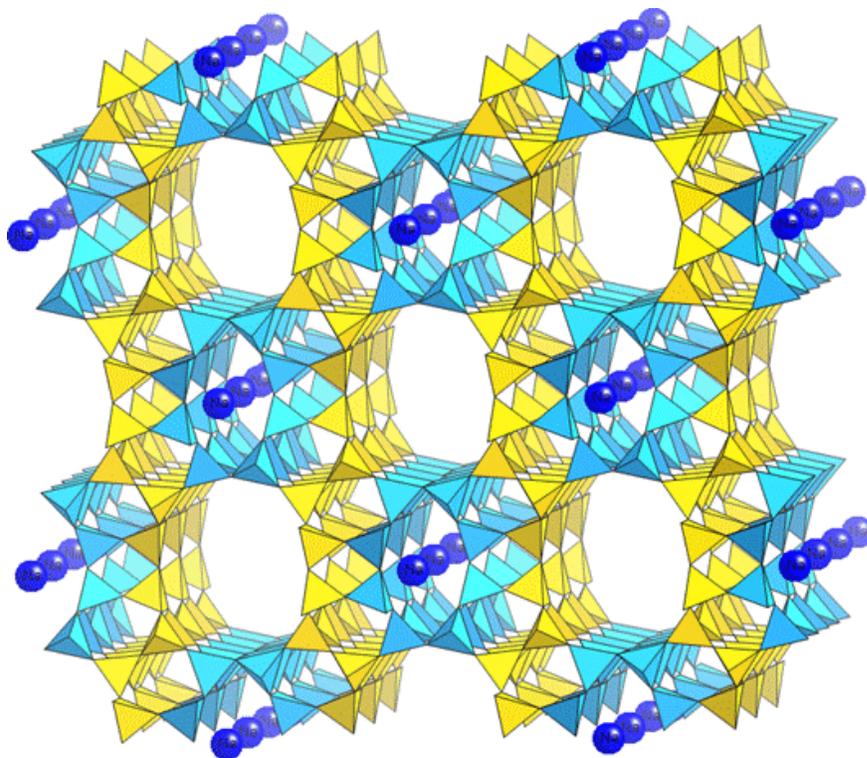


Figura 1-6: Estructura cristalina de la mordenita. En amarillo los tetraedros de Si, en celeste los tetraedros de Al y en azul los contra-cationes Na^+ [67].

La mordenita se caracteriza por tener una alta relación Si/Al (entre 2 y 5), esta alta razón le da una gran estabilidad química ante intercambios iónicos en distintos medios (ácidos y básicos) y estabilidad térmica. La estructura de la mordenita está compuesta por dos tipos de anillos, uno de mayor tamaño compuesto por 12 tetraedros (o anillos de 12 miembros, en inglés *12-member-ring* o 12MR) y dos anillos de 8 miembros que forman elipses que al unirse con otras celdas unitarias forman poros de distinto tamaño. En la Figura 1-7 se muestra la celda unitaria de la mordenita en la que se pueden ver los cuatro anillos de 12 miembros en los vértices y uno de los anillos de 8 miembros en el centro de la celda, el otro anillo de 8 miembros se mueve perpendicular a la estructura y conecta dos de los anillos de 12 miembros [68].

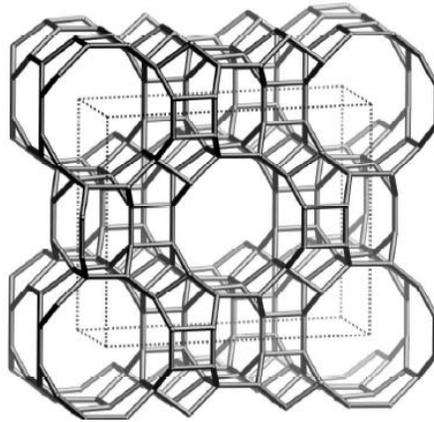


Figura 1-7: Estructura unitaria de la mordenita vista según la dirección [001][68].

En la Tabla 1-3 se resumen los datos de los poros con sus dimensiones perpendiculares y las direcciones cristalográficas en las que se mueven. En la Figura 1-8 se muestran los poros que se observan desde la dirección [001] con sus respectivas dimensiones y los poros observados desde la dirección [010].

Tabla 1-3: Propiedades de los poros de la zeolita MOR

Tipo de poro	Tamaño (Å)	Dirección cristalográfica
12 MR	6,5 x 7,0	[001]
8 MR	3,4 x 4,8	[010]
	2,6 x 5,7	[001]

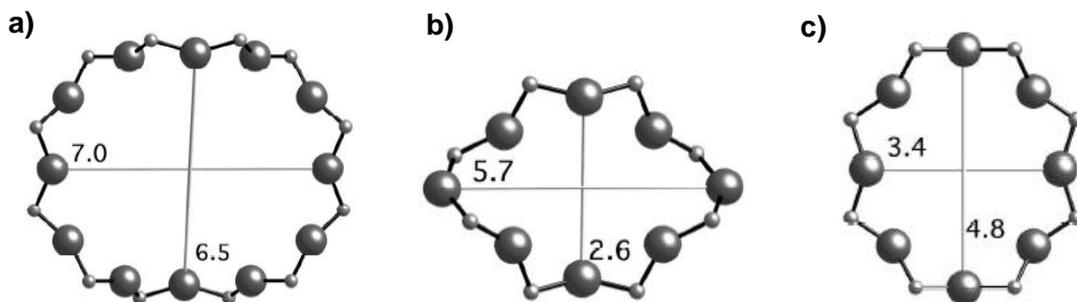


Figura 1-8: Poros de la zeolita MOR a) Poro de 12MR según [001] b) Poro de 8MR según [001] c) Poro de 8MR según [010].

Dado que los poros de la estructura son estrechos, sólo permiten el movimiento libre de moléculas de pequeño tamaño como hidrógeno, oxígeno o nitrógeno. Las moléculas de mayor tamaño sólo tienen movimiento unidireccional a través del poro, lo que hace

que las moléculas orgánicas, que son de gran tamaño, se encuentren con varios sitios activos durante su difusión a través del poro favoreciéndose así las reacciones de crecimiento de cadena y deposición de coque, lo que más tarde generará desactivación en la zeolita [69].

Si bien las zeolitas han sido demostradas como altamente recomendables para este tipo de reacciones, desde un punto de vista de la implementación industrial, el uso de catalizadores costosos, como los sintéticos, podrían condicionar la economía del proceso, dado que podrían ser requeridas altas cantidades de catalizador en una planta de operación continua. Ali et al. concluyeron que el costo del catalizador (en cuanto a su tipo y cantidad) es un factor crucial al comparar el craqueo catalítico y térmico [70]. Adicionalmente, Cardona y Corma concluyeron que el proceso de pirólisis de desechos plásticos sólo podría ser solventado si el costo del catalizador es prácticamente cero, por lo que la búsqueda de catalizadores de bajo costo se hace relevante [71].

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo General

El presente trabajo plantea como objetivo general evaluar el desempeño de las modificaciones ácidas de una zeolita en la reacción de pirólisis catalítica de polietileno.

1.3.2. Objetivos Específicos

1. Modificar la zeolita (MOR) para aumentar su acidez generando dos productos sólidos de mayor acidez: H-MOR y LaH-MOR, y caracterizarlas a través de Difracción de Rayos X, área superficial específica, medición de acidez superficial, concentración de sitios ácidos superficiales y análisis elemental a través de Espectrometría de Fluorecencia de Rayos X.
2. Estudiar la actividad de los diferentes catalizadores, tanto original como las modificaciones ácidas, en la reacción de pirólisis catalítica de polietileno en cuanto a la distribución de sus productos sólidos, ceras, líquidos y gases.
3. Estudiar el efecto de las variables de operación (temperatura de operación, carga de catalizador, velocidad de calentamiento y escala de la reacción) en la distribución de productos obtenidos de la degradación catalítica de polietileno.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen las etapas involucradas en la preparación y caracterización de los catalizadores utilizados, así como los materiales y metodología empleados para los ensayos de degradación, la obtención de los resultados y análisis de los productos obtenidos.

2.1. MODIFICACIÓN DE ZEOLITA

Todos los catalizadores utilizados fueron obtenidos a partir de modificaciones de una zeolita tipo mordenita. En este estudio se utilizaron tres catalizadores, uno de ellos correspondiente a la mordenita sin modificar, y dos catalizadores obtenidos modificando la acidez de la zeolita original.

Las modificaciones utilizadas fueron obtenidas a través de intercambio catiónico con la mordenita con el objetivo de aumentar su acidez. Se preparó una modificación de alta acidez (H-MOR), a través de intercambio catiónico con protones en una solución ácida, y una de acidez intermedia (LaH-MOR) obtenida de un intercambio catiónico con Lantano en la modificación de alta acidez.

2.1.1. Procedimiento de obtención de modificación H-MOR.

La zeolita natural MOR es sometida a un intercambio iónico en una solución 0,2 N de HCl durante 24 horas a temperatura ambiente bajo agitación moderada, a una razón de 100 ml de solución por gramo de zeolita a modificar. Posteriormente la zeolita es filtrada y lavada en repetidas ocasiones para finalmente ser secada y de esta forma obtener la forma protonada de la zeolita a la que se referirá como H-MOR en adelante.

2.1.2. Procedimiento de obtención de modificación LaH-MOR.

Con la zeolita H-MOR previamente obtenida se realiza un intercambio iónico con una solución 0,2 N de nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$) durante 24 horas a temperatura ambiente bajo agitación moderada, también a razón de 100 ml de solución por gramo de zeolita a modificar. El producto de este intercambio es filtrado y lavado reiteradas veces, para posteriormente ser calcinado a 400°C durante 4 horas y así obtener la forma lantanada de la zeolita a la que se referirá como LaH-MOR en adelante.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

2.1.1. Área específica BET

Se utiliza esta técnica para determinar el área superficial específica de materiales sólidos porosos, tales como las zeolitas utilizadas en este estudio. Las mediciones se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las muestras son inicialmente desgasificadas a 200°C en vacío por una hora aproximadamente de modo de eliminar contaminantes absorbidos (principalmente H₂O del ambiente), luego se enfría hasta temperatura ambiente y se procede a la medición a la temperatura de licuefacción del nitrógeno (-196°C).

2.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Se utiliza esta técnica para identificar la estructura cristalina de los sólidos. En el caso de las zeolitas, cada uno de los tipos de zeolita existente tiene una disposición espacial cristalina específica y característica de su tipo, por lo que permite identificar el tipo de zeolita que se está utilizando. Se utiliza un difractor Siemens D-5000 empleando una radiación de Cu K α a una velocidad de barrido de 0,02° por segundo en el rango de 2 a 80° en 2θ .

2.2.3. Titulación de las modificaciones

La acidez total de las modificaciones y concentración de sitios ácidos en la superficie fue medido a través de un método potenciométrico de titulación con n-butilamina [72]. Para lo cual se agregó en un vaso precipitado 200 mL de acetonitrilo, luego se añadió 0,15 g de la zeolita a titular y se mantuvo bajo agitación constantemente. Posteriormente se agregó 0,05 mL de butilamina 0,1 N (agente titulante), se tapa el vaso y se deja en agitación durante tres horas, pasado este tiempo se mide la acidez en mV con un pH-ímetro para establecer la acidez de la zeolita.

Para determinar la concentración de sitios ácidos en la superficie del sólido, se agrega 0,05 mL de butilamina cada vez, dejando un intervalo de 10 minutos entre las dos primeras mediciones, y posteriormente cada 2 minutos, hasta que el voltaje permanezca invariante durante 5 mediciones (aproximadamente 90 minutos). De esta forma se puede relacionar los moles de titulante añadidos hasta alcanzar el equilibrio con los moles equivalentes de sitios ácidos en la superficie por gramo de catalizador y calcular la concentración de sitios ácidos por gramo de catalizador.

2.2.4. Espectrometría de fluorescencia de Rayos X (FRX)

Mediante esta técnica se caracterizó los compuestos que integran cada uno de los catalizadores utilizados para determinar el porcentaje de presencia de cada uno al interior de la red cristalina. El análisis elemental permite calcular la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Si/Al comúnmente reportada para este tipo de catalizadores, y también permite determinar el porcentaje de dealuminación sufrido por la modificación ácida al ser intercambiada con lantano. Para este análisis se utilizó el equipo Shimadzu EDX-720.

2.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de muestras con mezclas de las distintas modificaciones en distintas proporciones de polímero y catalizador. El TGA mide la variación de peso de la muestra respecto a la temperatura a medida que la muestra es calentada, lo que permite establecer la temperatura en la que la degradación del polímero comienza, alcanza la máxima degradación y termina, para los distintos casos en estudio. En todos los casos se utilizaron muestras de entre 4 y 5 mg de carga.

Se utilizó el equipo Mettler STARe ThermoGravimetric Analyzer, TGA/sDTA851e, y se cargó una muestra de polietileno puro y cargas de 30% y 50% de las modificaciones MOR, LaH-MOR y H-MOR sobre polietileno bajo una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.

2.4. ENSAYOS DE PIRÓLISIS

A continuación se describe el procedimiento experimental para los ensayos de degradación catalítica y la recolección de los datos obtenidos. Estos ensayos fueron separados en tres grupos: Ensayos de Pirólisis Rápida y Pirólisis Lenta, dependiendo de la velocidad de calentamiento aplicada al sistema en cada caso; y un Ensayos con Aumento de Escala, donde se incrementó la cantidad total de reactivos (PE y catalizador) cargados al interior del reactor. En todos los ensayos se utilizó polietileno metalocénico sintetizado en el Laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

Estos ensayos fueron realizados cargando los reactivos (PE y el catalizador) en un reactor tubular de pyrex en forma de "U" de 1 cm de diámetro (para los ensayos de Pirólisis Rápida y Pirólisis Lenta), y de 2 cm de diámetro (para los Ensayos con Aumento de Escala), y 20 cm de largo, el que se introdujo en un horno tubular el que se ajusta hasta la temperatura de operación mediante un controlador de temperatura

conectado al sistema de calentamiento del horno. El reactor y el resto de las piezas fueron previamente conectadas a un circuito cerrado de circulación de nitrógeno. Los productos fueron capturados en tres etapas aguas abajo del reactor: una expansión de pyrex en la que se depositan las ceras, un colector sumergido en un baño de hielo con sal (-5°C aprox) donde se capturan los líquidos condensables y posteriormente los gases son almacenados en una bolsa Tedlar de 1,6 L de capacidad para ser analizados posteriormente con cromatografía de gases. Cada ensayo se condujo durante 40 minutos contabilizados desde el instante en que se introduce el reactor en el horno.

Para el montaje del sistema los reactivos fueron pesados y mezclados y posteriormente cargados directamente en el reactor tubular de pyrex, utilizando lana de cuarzo como soporte inerte. Luego el reactor fue montado y unido herméticamente al resto de las piezas para a continuación hacer circular nitrógeno a través del montaje durante 30 minutos para desplazar todo el oxígeno presente.

En la Figura 2-1 se muestra un esquema con el montaje utilizado para los ensayos de degradación.

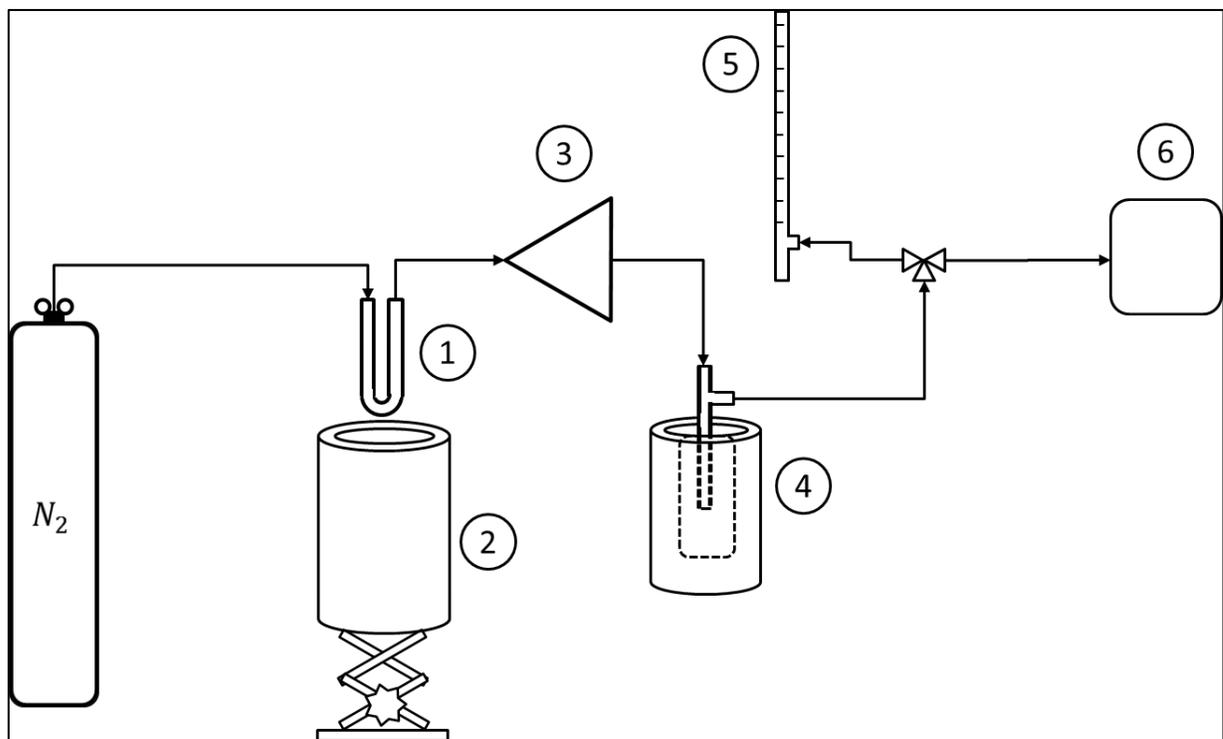


Figura 2-1: Diagrama del montaje utilizado para los ensayos de degradación. 1) Reactor de pyrex. 2) Horno calefactor programable montado sobre un mecanismo de elevación. 3) Expansión de captura de ceras. 4) Colector de líquidos sumergido en un de hielo con sal (-5°C aprox). 5) Flujómetro de burbuja. 6) Bolsa Tedlar para muestreo de gases.

Para todos los ensayos de degradación mencionados en esta sección se utilizó la misma metodología para obtener los resultados para posteriormente analizarlos y compararlos. Previo al montaje, las piezas fueron pesadas en una balanza analítica de una precisión de una diezmilésima de gramo. Los pesos de cada una de las piezas fueron corregidos en cada medición utilizando un “*dummy*”, que corresponde a un objeto de masa fija y conocida, similar a cada una de las piezas empleadas en el montaje, que se usa como referencia de peso. Esto permite calibrar la balanza en torno a los pesos de las piezas utilizadas cada vez que se realiza una medición y mejorar sustancialmente la precisión de las mediciones. La calibración fue realizada tanto antes de la reacción con las piezas vacías, como después de la reacción.

Las piezas utilizadas para la obtención de datos fueron: el reactor, la expansión para la captura de ceras y el colector donde se reciben los líquidos. La generación final de productos fue categorizada en cuatro ítemes:

- **Sólidos:** los que fueron obtenidos de acuerdo a la diferencia en peso del reactor antes y después de la reacción.
- **Líquidos:** obtenidos a partir de la diferencia en peso del colector antes y después de la reacción.
- **Ceras:** obtenidos a partir de la diferencia en peso de la expansión antes y después de la reacción.
- **Gases:** estimados por balance de masa respecto al polímero total cargado y la masa total de sólidos, líquidos y ceras obtenidas en las piezas antes mencionadas, utilizando el supuesto de que el catalizador no pierde masa durante el transcurso de la reacción.

El error experimental en para cada ensayo fue calculado como la desviación estándar del conjunto de reacciones realizadas, este error se indica en una barra de error para cada ensayo realizado y se utilizó el mismo error positivo que negativo.

2.4.1. Pirólisis Rápida

Para esta serie de experimentos se montó el sistema con el reactor fuera del horno tubular el que fue previamente calentado hasta la temperatura de operación. Posteriormente se hace ingresar el reactor conectado al sistema cerrado con flujo de nitrógeno al horno ya caliente, utilizando el sistema de elevación añadido al horno. La rampa alcanzada con esta configuración es de aproximadamente 150°C/min.

En esta serie de ensayos se estudió el efecto de acidez del catalizador, carga de catalizador y temperatura de operación en la degradación de polietileno. Las modificaciones utilizadas se señalan como MOR como la zeolita sin modificar y de más baja acidez, LaH-MOR para la modificación de acidez intermedia y H-MOR para la modificación de alta acidez. La carga de catalizador para todos los ensayos fue

calculado como el porcentaje de catalizador cargado respecto al total de reactivos introducidos en el reactor. En la Tabla 2-1 se resumen los ensayos a Rampa Rápida realizados.

Tabla 2-1: Resumen de ensayos de Pirólisis Rápida realizados sin Aumento de Escala.

Efecto Acidez	Efecto Carga	Efecto Temperatura
s/cat 450°C	s/cat 450°C	30% H-MOR 400°C
30% MOR 450°C	30% H-MOR 450°C	30% H-MOR 450°C
30% LaH-MOR 450°C	50% H-MOR 450°C	30% H-MOR 500°C
30% H-MOR 450°C	-	-

2.4.1.1. Efecto de la acidez del catalizador

En este estudio se mantuvo invariante la carga de catalizador y la temperatura, de manera que se eligió usar un 30% de carga y 450°C de temperatura para cada uno de los ensayos dado que en ensayos preeliminares esta configuración rindió las mejores selectividades hacia líquidos y gases. Se utilizó las tres modificaciones en este estudio además del caso en el que no hay catalizador a modo de comparación con la pirólisis puramente térmica, es decir, se consideraron cuatro casos: sin catalizador, MOR, LaH-MOR y H-MOR, de menor a mayor acidez respectivamente. En todos los casos se cargó 50 mg de catalizador y 117,5 mg de PE.

2.4.1.2. Efecto de la carga de catalizador

En esta serie de experimentos se conservó la acidez del catalizador y la temperatura, para lo cual se eligió la modificación de acidez alta H-MOR a 450°C. Se eligió tres cargas para el estudio: 0% (sin catalizador), 30% y 50%. Para el caso sin catalizador se cargó 117,5 mg de PE; en el caso de 30% se cargó 50 mg de H-MOR y 117,5 mg de PE; y en el caso de 50% de carga se añadieron 50 mg de H-MOR y 50 mg de PE al reactor.

2.4.1.3. Efecto de la temperatura

En esta serie de experimentos se mantuvo fija la acidez y carga de catalizador, eligiéndose la modificación de acidez alta H-MOR con un 30% de carga. Se eligió tres temperaturas de operación para estudiar: 400, 450 y 500°C. En todos estos ensayos se cargó 50 mg de catalizador H-MOR y 117,5 mg de PE. Se debe destacar que las temperaturas reportadas corresponden al *setpoint* en el cual fue programado el sistema de control, y no necesariamente la temperatura al interior del lecho de reacción.

2.4.2. Pirólisis Lenta

En la literatura se ha reportado un efecto al cambiar la velocidad de calentamiento de los reactivos en la distribución de los productos obtenidos [27,73–74]. Dadas las condiciones del sistema del que se dispone para los ensayos de pirólisis no se puede aumentar la velocidad de calentamiento significativamente por sobre los 150°C/min alcanzados en el montaje original, por lo que se optó por reducirla en un orden de magnitud para estudiar el efecto de esta variable.

Estos ensayos fueron realizados en un montaje similar al caso de Pirólisis Rápida con la salvedad de que el reactor fue introducido al horno inicialmente a temperatura ambiente para posteriormente iniciar el calentamiento del horno con el montaje dentro. Este cambio hace que los reactivos se calienten bajo una rampa de temperatura más lenta, de aproximadamente de 20°C/min, comparado con los 150°C/min de la Pirólisis Rápida. En la Figura 2-2 se muestra el gráfico de temperatura versus tiempo para cada uno de los casos de velocidad de calentamiento en estudio y se puede apreciar la diferencia de rampa para ambos casos.

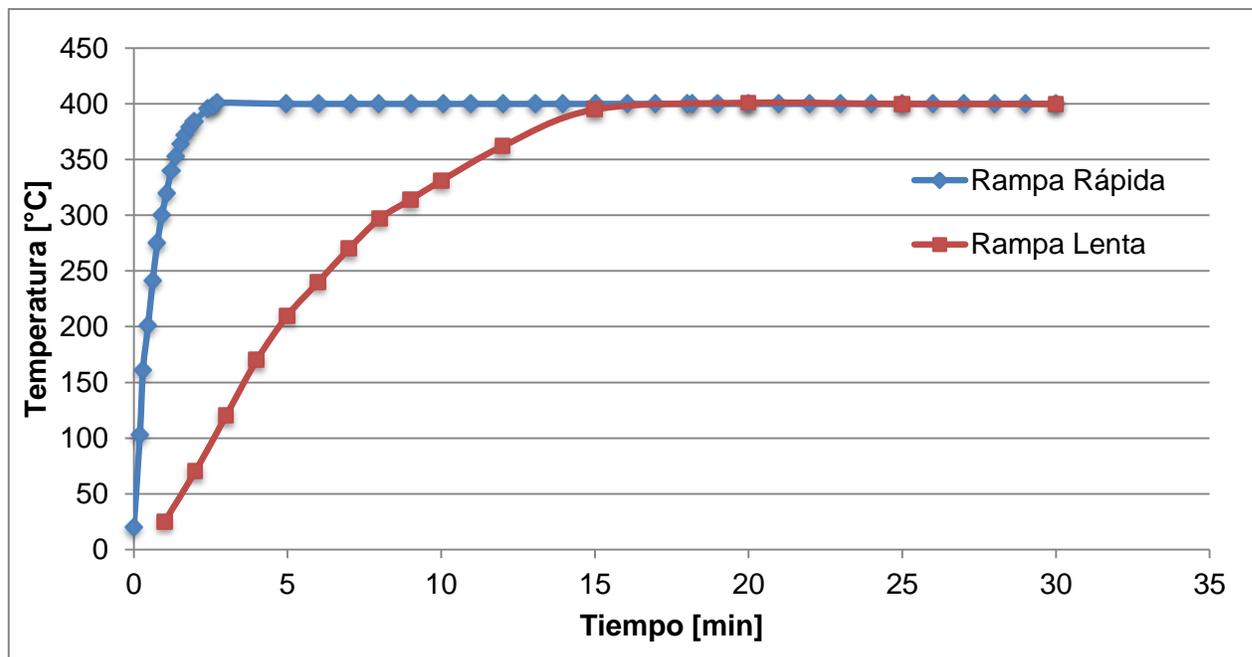


Figura 2-2: Gráfico temperatura versus tiempo para ensayos de Rampa Rápida y Rampa Lenta.

En la Tabla 2-2 se resumen los ensayos realizados para el análisis de cada efecto considerado en este estudio. Se señala en primer término la carga y la modificación utilizada y posteriormente la temperatura de operación utilizada.

Tabla 2-2: Resumen de ensayos de Pirólisis Lenta realizados.

Efecto Acidez	Efecto Carga	Efecto Temperatura
s/cat 450°C	s/cat 450°C	30% H-MOR 400°C
30% MOR 450°C	30% H-MOR 450°C	30% H-MOR 450°C
30% LaH-MOR 450°C	50% H-MOR 450°C	30% H-MOR 500°C
30% H-MOR 450°C	-	-

2.4.3. Efecto del Aumento de Escala

Adicionalmente se realizó un estudio del efecto de la escala en condiciones de Rampa Rápida en el que la carga de polietileno se aumentó de 117,5 a 500 mg. Dichos experimentos se resumen en la Tabla 2-3. En estos experimentos, se utilizó siempre la modificación de acidez alta, H-MOR, y se refinó el estudio en cuanto a cargas utilizadas en los diversos experimentos, por lo que cargas se probaron cargas de 5% y 15% de catalizador las que no habían sido previamente estudiadas. Considerando los perfiles de temperatura que se pudieran generar hacia el extremo del horno tubular se utilizó un reactor de mayor diámetro de forma de que la altura del lecho se mantuviera invariante con respecto al caso de Pirólisis Rápida, de esta forma, se utilizó un reactor de 2 cm de diámetro, versus el reactor de 1 cm de diámetro utilizado en los ensayos anteriores.

Este estudio está basado en analizar los efectos del tratamiento de una mayor cantidad de polímero bajo las mismas condiciones de operación, además de intentar asemejar las condiciones de operación de otras investigaciones que utilizan cargas mayores. Es por esto que en esta serie de experimentos se incluyó las cargas de 5 y 15% de catalizador, para refinar la exploración en relación a esta variable dado que en diversos estudios se han hecho análisis con cargas bajas de 5, 10 ó 15% de carga tratando de emular una posible aplicación industrial en la que cargas superiores al 30% serían impracticables [25,29–30,35,75].

Tabla 2-3: Resumen de ensayos de Pirólisis Rápida realizados con Aumento de Escala.

Efecto Carga	Efecto Temperatura
Sin Catalizador	H-MOR 380°C
5% H-MOR	H-MOR 400°C
15% H-MOR	H-MOR 450°C
30% H-MOR	-
50% H-MOR	-

2.5. CROMATOGRAFÍA DE GASES

Los gases recuperados en las bolsas Tedlar en los ensayos de degradación fueron sometidos a cromatografía de gases para identificar los componentes presentes en esa fase de productos. Para este análisis se utilizó un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con un detector tipo FID (siglas en inglés para “detector de ionización de llama”) y se midió la cantidad de componentes orgánicos en un método que tomó 13 minutos y que variaba desde temperatura ambiente hasta los 110°C.

Para el análisis de los resultados se correlacionaron los *peaks* del cromatograma con un análisis realizado por un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masa (GC-MS), lo que permitió estimar en qué rangos de tiempos de elución se encuentran los compuestos de determinado número de carbonos. De esta estimación se generaron cinco sectores en los cromatogramas obtenidos para las reacciones en estudio tal como se indica en el Anexo B.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

3.1.1. Área superficial BET

Se midió el área superficial BET de la zeolita utilizada para comparar el catalizador empleado con otros catalizadores naturales y sintéticos usados en procesos similares. Esto debido a que la reacción de degradación es una reacción esencialmente superficial, por lo que su área específica se hace un antecedente relevante. En la Tabla 3-1 se muestra el área BET de la mordenita sin modificar.

Tabla 3-1: Área específica superficial de la zeolita natural utilizada.

Catalizador	Área BET $\left[\frac{m^2}{g_{cat}}\right]$
MOR	76,3

El área medida es considerablemente menor a otros catalizadores sintéticos utilizados en procesos de craqueo, los que tienen áreas de entre 200 y hasta 800 m^2/g en los casos de los catalizadores de procesos FCC (*fluid catalytic cracking*) utilizados en el craqueo de petróleo en la petroquímica [73,77–78]. En el caso de la mordenita se han reportado áreas superiores a los 400 m^2/g [79]. Este bajo resultado se debe al origen natural de la zeolita, las grandes áreas logradas en otros catalizadores se deben a su formación sintética en condiciones controladas las que permiten mantener una estructura cristalina estable a lo largo de la reacción que genera el catalizador. Una baja área específica está asociada a un mayor tamaño de partícula o una menor porosidad del sólido, lo que se traduce en un menor superficie con sitios activos internos o externos del sólido una esperable menor actividad del catalizador. Sin embargo, la baja área superficial del catalizador natural es compensado por su bajísimo costo comparado con los catalizadores sintéticos.

3.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)

A continuación se presentan los resultados de DRX para los catalizadores utilizados. Se utiliza una escala de intensidad arbitraria para los tres catalizadores de modo de poder comparar los resultados.

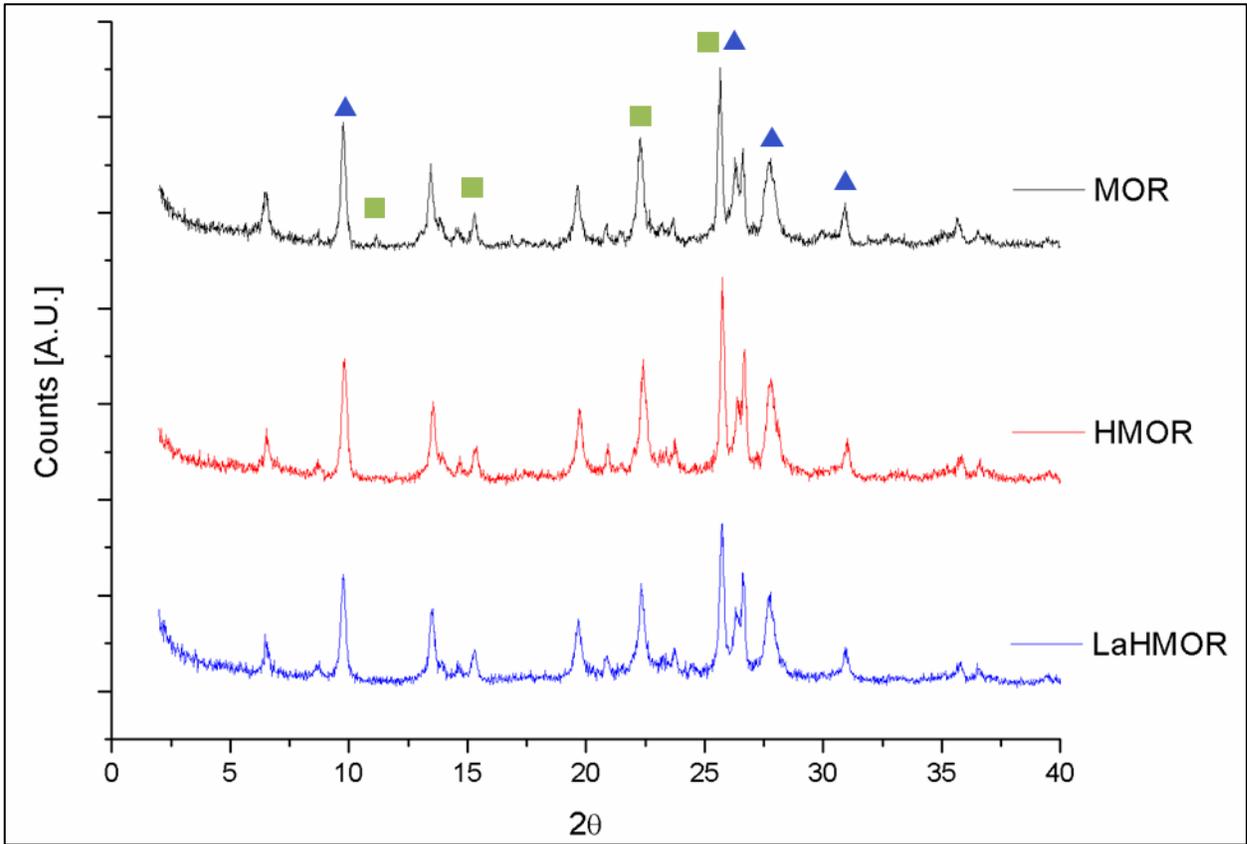


Figura 3-1: DRX de los catalizadores utilizados. Dickita (▲), Mordenita (■) [80–81].

En la Figura 3-1 se muestran los resultados de DRX de las distintas modificaciones utilizadas. Las fases identificadas fueron Mordenita y Dickita, los que corresponden a aluminosilicatos con distintas proporciones de aluminio y silicio. En este caso, las fases identificadas tienen las fórmulas moleculares que se muestran en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2: Fases sólidas identificadas a través de DRX

Fase	Fórmula Molecular
Mordenita	$(Ca, Na_2, K_2)Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$
Dickita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$

Tomando en cuenta que se trata de un material sólido natural, su caracterización cristalográfica muestra *peaks* que no corresponden a ninguna de las fases principales mencionadas en la Tabla 3-2, esto debido a que generalmente estos materiales corresponden a una mezcla homogénea de más de dos fases cristalinas. Sin embargo, del difractograma de la Figura 3-1 muestra que las fases cristalográficas no cambian al

realizar las modificaciones, dado que las posiciones de los peaks no cambian al realizar los intercambios catiónicos en la estructura, esto quiere decir que las modificaciones no alteraron la estructura cristalográfica del material original, conservando sus dimensiones y características de red iniciales [82].

Las diferencias en intensidad relativa de los *peaks* que se pueden apreciar de los difractogramas, si bien son leves (*peaks* entre 25 y 30°), se pueden deber a la presencia de defectos en la red, diferencias de esfuerzos en distintos granos de la muestra o a la diferencia en el tamaño de los cristales analizados [82]. Dado que las diferencias en intensidades no son significativas, y el orden de intensidad relativa de los *peaks* se mantiene inalterado en las tres muestras, se puede deducir que estos cambios son despreciables y no representan un cambio mayor en la estructura original del material analizado. Por lo que todas las dimensiones, tanto de celdas unitarias, tamaños de poro y ángulos de la red permanecen inalterados tras las modificaciones e intercambios iónicos.

3.1.3. Titulación de las modificaciones

A continuación se muestran los resultados de la titulación de acidez superficial de cada una de las modificaciones realizadas por el método potenciométrico. En la Tabla 3-3 se muestra la acidez superficial de cada una de las modificaciones en milivoltios (mV) y la concentración de sitios ácidos de Brønsted en miliequivalentes por gramo de catalizador.

Tabla 3-3: Acidez superficial y concentración de sitios ácidos de las modificaciones utilizadas

Modificación	Acidez [mV]	Concentración de sitios ácidos $\left[\frac{m_{eq}}{g_{cat}}\right]$
MOR	61	1,1
LaH-MOR	380	1,7
H-MOR	434	2,2

De la tabla anterior se puede ver que las distintas modificaciones realizadas sobre la zeolita natural efectivamente aumentaron la acidez del catalizador, llegándose a una acidez superficial máxima de 434 mV en la modificación HMOR que resultó ser la más ácida como era esperado. Se debe resaltar que la acidez de la modificación de LaH-MOR disminuye pues cationes de lantano sustituyen sitios previamente utilizados por protones en el transcurso de la modificación, los que reducen el poder ácido del sólido final.

De la misma forma, al realizar los intercambios la concentración de sitios ácidos aumenta debido a que los cationes superficiales de la mordenita (sodio, potasio y calcio principalmente), son sustituidos por protones, los que aportan sitios de Brønsted a la superficie del catalizador. Estos sitios son parcialmente sustituidos posteriormente por iones La^{3+} los que se han conocido por producir nuevos sitios ácidos de Brønsted [83–84], sin embargo los nuevos sitios no son capaces de compensar la fuerza ácida de los protones perdidos por lo que la fuerza ácida y la concentración de sitios ácidos de la modificación con lantano se reducen.

3.1.4. Espectrometría de fluorescencia de Rayos X (FRX)

En la Tabla 3-4 se muestran los resultados de la espectrometría de fluorescencia de rayos X practicada sobre las tres modificaciones utilizadas y en ella se puede ver que la zeolita utilizada es de tipo cálcica pues su tercer compuesto más relevante (tras óxido de silicio y de aluminio) es CaO, a diferencia de las zeolitas sódicas o férricas, y que los principales cationes de compensación presentes en la red son Na^+ , Fe^{3+} o K^+ .

Además se observa que al hacerse el intercambio con ácido para obtener la modificación H-MOR se reduce la cantidad de calcio y hierro presentes en el sólido, lo que hace que aumente la cantidad relativa de silicio en la unidad. Además se sufre un leve proceso de dealuminación al realizar este intercambio (de 18,8% a 16,4%), lo que significa que se pierden iones Al^{3+} de sus posiciones tetrahédricas originales, cambio común al ser tratadas las zeolitas con ácidos fuertes como el HCl con el que se realizó el intercambio hacia la modificación H-MOR [65].

Se puede ver también que al realizar el intercambio con lantano se produce dealuminación de la modificación H-MOR, de lo que se extrae que una parte de los cationes La^{3+} agregados se ubican en estas posiciones tetrahédricas vacantes, manteniéndose la presencia relativa de silicio en la red. Además, se observa que las cantidades de calcio y hierro permanecen relativamente invariantes respecto a la modificación de origen. Se ha reportado en literatura que la dealuminación de zeolitas genera sinergia entre los sitios ácidos de Brønsted y Lewis debido a su proximidad al quedar vacantes sitios tetrahédricos previamente ocupados por aluminio aumentando su poder ácido [85].

Tabla 3-4: Composición química de las modificaciones utilizadas medida mediante FRX (%p/p).

Compuesto	MOR	LaH-MOR	H-MOR
SiO_2	76,9%	80,7%	80,7%
Al_2O_3	18,8%	15,4%	16,4%
CaO	2,5%	1,4%	1,4%
Fe_2O_3	1,2%	1,1%	0,9%
La_2O_3	-	0,6%	-
Otros	0,8%	0,6%	0,6%

A partir de estos resultados se calculó para cada caso las relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 y Si/Al habitualmente reportadas para las zeolitas. Los resultados se resumen en la Tabla 3-5.

Tabla 3-5: Relación SiO_2/Al_2O_3 y Si/Al para cada una de las modificaciones utilizadas.

Relación	MOR	LaH-MOR	H-MOR
SiO_2/Al_2O_3	7,0	8,9	8,4
Si/Al	3,9	5,0	4,7

De estos resultados se obtiene que todas las modificaciones tienen su relación Si/Al dentro del rango esperado para una zeolita del tipo mordenita (2-5) [65]. Aumentó tanto la razón SiO_2/Al_2O_3 como Si/Al al realizarse las modificaciones producto de la dealuminación sufrida por la zeolita al realizar los intercambios y al aumento de la presencia relativa del silicio al perderse cationes de compensación Ca^{2+} , Fe^{3+} y K^+ al realizar los intercambios. Si bien al realizar el intercambio con lantano se produjo una leve dealuminación el menor descenso se observa al hacerse el tratamiento ácido, por lo que se deduce que la mayor fuente de dealuminación es producto de la acción del ácido en el intercambio.

Se extrae de estos resultados que la zeolita utilizada presenta buena estabilidad química, y si bien se desalumina al ser intercambiada en condiciones ácidas, mantiene su composición química y razones Si/Al a lo largo de los intercambios, hecho que refuerza lo extraído de DRX previamente. Se ha reportado en literatura que existen zeolitas que pierden su estabilidad química y composición cristalográfica al ser sometidas a cambios bruscos de pH [84], por lo que este resultado cobra vital importancia para los estudios posteriores.

3.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

A continuación se presentan los resultados del análisis termogravimétrico de polietileno con distintas cantidades de cada una de las modificaciones y del polímero sin catalizador. Los ensayos fueron conducidos bajo una rampa de 10°C/min desde la temperatura ambiente hasta alcanzar los 600°C. En la Figura 3-2 se presenta la pérdida diferencial del peso de las muestras respecto a la temperatura. Se indica para cada caso la temperatura de inicio de la degradación o temperatura de *onset* (azul), la temperatura de máxima degradación o temperatura *peak* (negro) y la temperatura en el que la degradación termina o temperatura de *offset* (rojo).

Se puede apreciar que el caso del polímero sin catalizador es el que presenta un *onset*, *peak* y *offset* más alto que cualquier otro caso. Esto concuerda con lo predicho que la actividad catalítica de un sólido ácido reduce la temperatura de degradación sustancialmente. Este descenso llegó a ser de 60°C en el caso de la temperatura de máxima degradación y de 77°C en el caso de la temperatura en la que la degradación comienza, ambas para el caso de la carga de 50% de la modificación HMOR, que corresponde a la carga más alta del catalizador de mayor acidez.

Para los casos de 50% de carga de catalizador se puede ver que tanto la temperatura de *onset*, *peak* y *offset* fueron disminuyendo consistentemente al aumentar la acidez superficial del catalizador utilizado. Este hecho no se ve en el caso de las cargas de 30% en el que las tres temperaturas tienden a aumentar a medida que la acidez aumenta, este hecho se puede deber al grado de mezcla alcanzado entre el catalizador y el polímero para mezclas tan pequeñas (4 a 5 mg cada una), dado que para cantidades tan pequeñas este efecto se hace significativo. Esto se ve reforzado por la aparición de segundos *peaks* en los casos de 30% MOR y 30% LaH-MOR, a 475 y 482°C respectivamente, los que corresponden a un *peak* de degradación térmica de polímero que no estuvo en contacto con el catalizador. Sin embargo, estos tres casos mostraron una reducción de las temperaturas respecto al polímero sin catalizador, aunque leve.

Se verificó una reducción en las tres temperaturas en todos los casos al aumentar la carga de una misma modificación, lo que es consistente con la teoría, al haber un mayor oferta de sitios ácidos para la reacción catalítica.

De los resultados obtenidos, y aislando el efecto de la mezcla al interior de las muestras, se puede extraer que la modificación que obtuvo un mayor descenso de las tres temperaturas es la H-MOR, lo que concuerda con la literatura dado que se trata de la modificación de mayor acidez. Por lo tanto será esta la modificación que se utilizará como base para la comparación de las distintas variables en estudio para este trabajo.

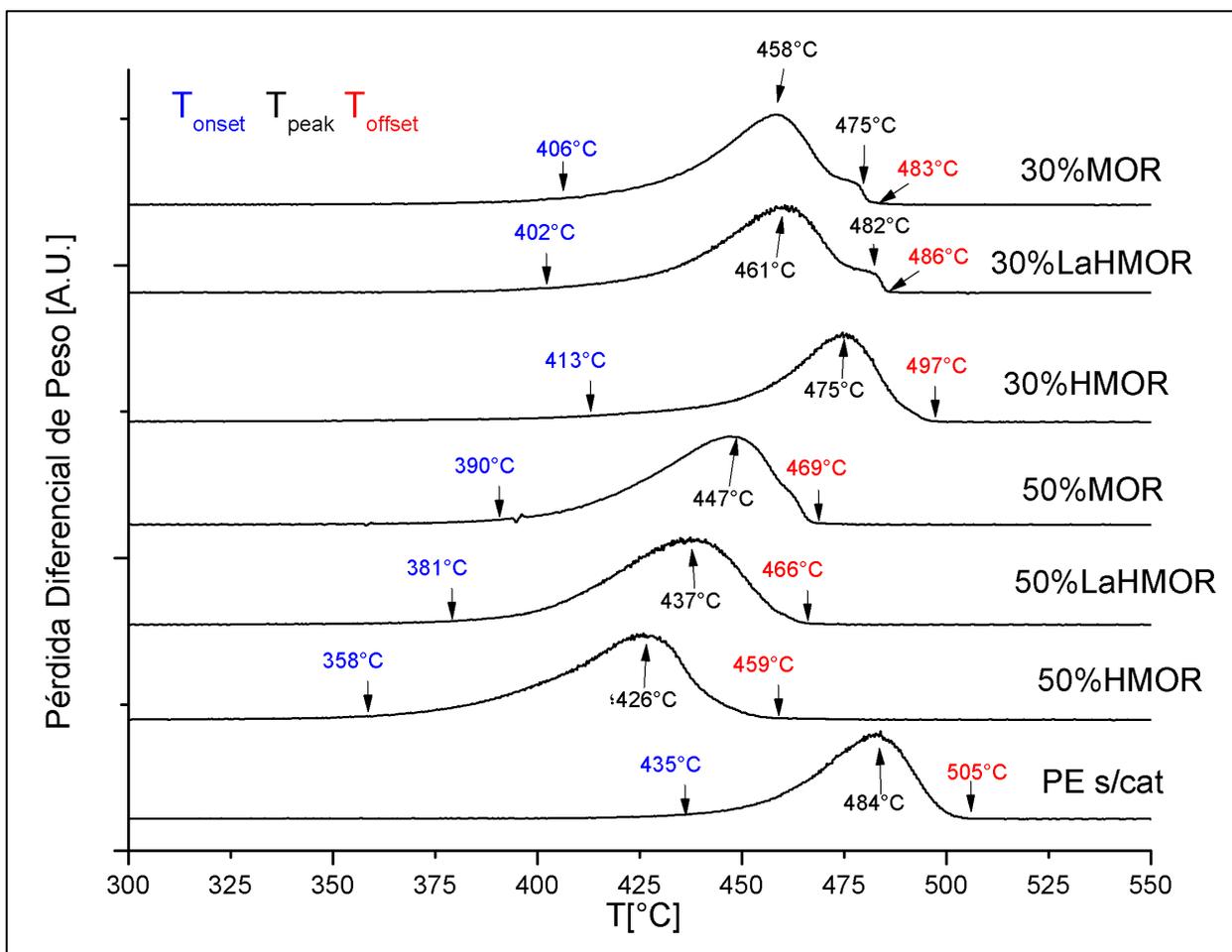


Figura 3-2: Pérdida diferencial de peso respecto a la temperatura para distintas cargas de las modificaciones utilizadas. Para cada caso se muestra temperatura de *onset* (azul), temperatura de *peak* (negro) y temperatura de *offset* (rojo).

3.3. ENSAYOS DE PIRÓLISIS

Como se mencionó en la sección 2.4, se realizaron estudios con las distintas modificaciones preparadas utilizando diferentes cargas de catalizador y temperaturas de operación de modo de verificar el efecto de estas variables respecto a la distribución final de productos de la degradación. Se realizó dos estudios con rampas de temperatura distintas (150°C/min para los ensayos de Rampa Rápida y 20°C/min para los ensayos de Rampa Lenta) para verificar el efecto de ésta en los productos de la degradación, y determinar si la velocidad de calentamiento de los reactivos altera el efecto de la acidez, carga o temperatura. Adicionalmente se estudió el efecto de un aumento de escala en la reacción al pasar de cargas de 117,5 mg de polímero a cargas

de 500 mg. A continuación se presentan los resultados obtenidos y la discusión de estos.

3.3.1. Pirólisis Rápida

En estos ensayos se estudia la actividad de las distintas modificaciones en la reacción de pirólisis catalítica de polietileno comparada con la pirólisis térmica (sin catalizador), para lo cual se analiza el efecto de la acidez del catalizador, la carga de catalizador al interior del lecho, y la temperatura de operación. Adicionalmente se hizo un análisis de la fracción gaseosa de los productos obtenidos a través de cromatografía de gases. Para todos estos experimentos se utilizó una rampa de calentamiento de 150°C/min.

Los ensayos fueron realizados durante 40 minutos para garantizar una conversión completa de los reactivos. El tiempo fue medido desde el momento que el reactor ingresa al horno tubular previamente calentado a la temperatura de operación. Una vez dentro los reactivos tardan entre 5 a 6 minutos en alcanzar la temperatura de operación, dependiendo de la temperatura de objetivo seteada en el sistema de calentamiento.

3.3.1.1. Efecto de la acidez del catalizador

En la Figura 3-3 se muestran los resultados de los ensayos de degradación realizados para el estudio del efecto de la acidez del catalizador con rampa rápida (150°C/min). Para todos los experimentos se utilizó una carga de 30% de la modificación a estudiar y se usó una temperatura objetivo de la rampa de 450°C. Además se incluyen los resultados de la pirólisis puramente térmica (sin catalizador) bajo las mismas condiciones de rampa y temperatura a modo de comparación.

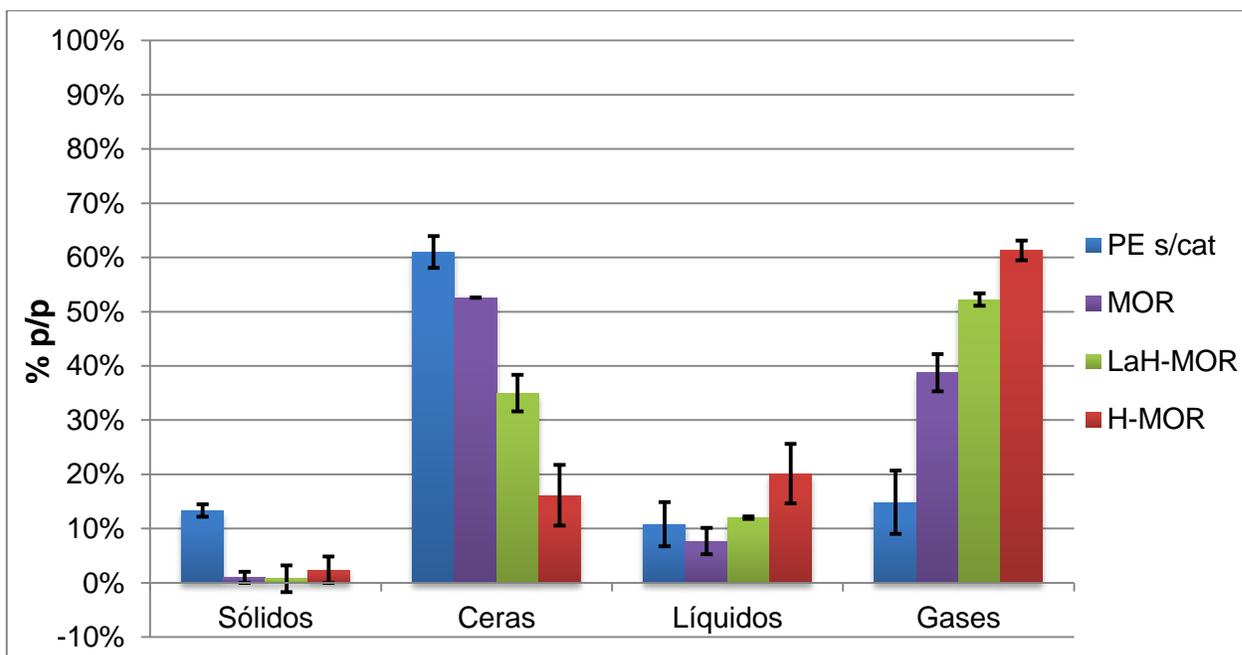


Figura 3-3: Gráfico de la distribución de pirólisis con Rampa Rápida y baja escala para ensayos sin catalizador (pirólisis térmica), y con una carga de 30% de las modificaciones MOR, LaH-MOR y H-MOR a 450°C.

En bibliografía se ha reportado que un aumento en la acidez del catalizador tiene un efecto positivo sobre la selectividad del proceso hacia compuestos con bajo peso molecular ($C_3 - C_5$), en desmedro de compuesto de mayor peso molecular, esto se traduce en una mayor producción de gases (C_3 y C_4) así como un aumento de compuestos líquidos ($C_5 - C_7$) [51–53]. Esto se debe a que el poder ácido de los catalizadores influye directamente sobre la distribución de productos obtenidos al haber un aumento en la fuerza ácida y concentración de sitios activos para la reacción catalítica (ver Tabla 3-3), de esto se desprende también que la reacción ocurre no sólo en la superficie externa de la zeolita sino que también al interior de los poros donde se encuentran la mayor cantidad de sitios ácidos [51].

De los resultados se puede ver que esta tendencia predicha por la literatura se respeta, obteniéndose una mayor producción gaseosa al aumentar la acidez del catalizador. Por el contrario, la pirólisis térmica de polietileno, al ser un proceso con muy baja selectividad produjo una mayor cantidad de productos de alto peso molecular, es decir, ceras.

También puede apreciarse que para las tres modificaciones la producción de residuos sólidos fue prácticamente nula (menor al 2,5% en promedio para los tres casos), lo que indica una conversión muy alta del catalizador bajo estas condiciones y una muy baja producción de coque por reacciones secundarias de crecimiento de cadena.

3.3.1.1.1. Análisis de cromatografía de gases para efecto de la acidez

Los gases capturados en las bolsas Tedlar fueron analizados por cromatografía de gases para estudiar la distribución de productos gaseosos y como cada variable afecta a ésta. Como se indicó en la sección 2.5 se agruparon los resultados en cinco rangos para comparar la selectividad de la reacción hacia los distintos grupos de moléculas con determinado número de carbonos. Los resultados se resumen en las Tablas 3-6, 3-7 y 3-8 y la distribución de compuestos puede ser apreciada en las Figuras 3-4, 3-6 y 3-8. Los porcentajes presentados en estos gráficos y tablas son volumétricos y están directamente correlacionados con la cantidad de moles de cada rango producido y no con la masa generada.

En la Figura 3-4 y la Tabla 3-6 se observan los resultados de las cromatografías para el análisis del efecto de la acidez del catalizador sobre la degradación de polietileno con 30% de carga de las distintas modificaciones a 450°C con rampa rápida, de los cuales se puede observar que para los rangos C₁, C₂, C₃, C₆ y C₇ una mayor acidez del catalizador implica una menor producción de estos compuestos, por el contrario una mayor acidez implica una mayor producción de compuestos C₄ y C₅ de lo que se extrae que el aumento de acidez hace más selectiva la reacción hacia los compuestos C₄ y C₅ en desmedro de que la mayor producción obtenida sigue siendo de C₆ y C₇. Otra forma de verlo es que una menor acidez hace que la degradación se parezca cada vez más a una degradación puramente térmica, lo que ha sido reportado en literatura [51].

Además se puede apreciar de la Tabla 3-6 que no sólo aumenta la selectividad hacia los compuestos C₄ y C₅ a medida que aumenta la acidez del catalizador, sino que además en el proceso global se generan más gases, lo que se complementa con la mayor selectividad evidenciada de las cromatografías. Este hecho concuerda con lo establecido en la bibliografía que predice un aumento de selectividad en el proceso global con el aumento de acidez. De este resultado se desprende que la modificación con mejor desempeño fue H-MOR en cuanto a selectividad de productos, lo que además se ve reforzado por los previos resultados de TGA (ver Figura 3-2) que mostraron que además fue la modificación que más redujo la temperatura de degradación.

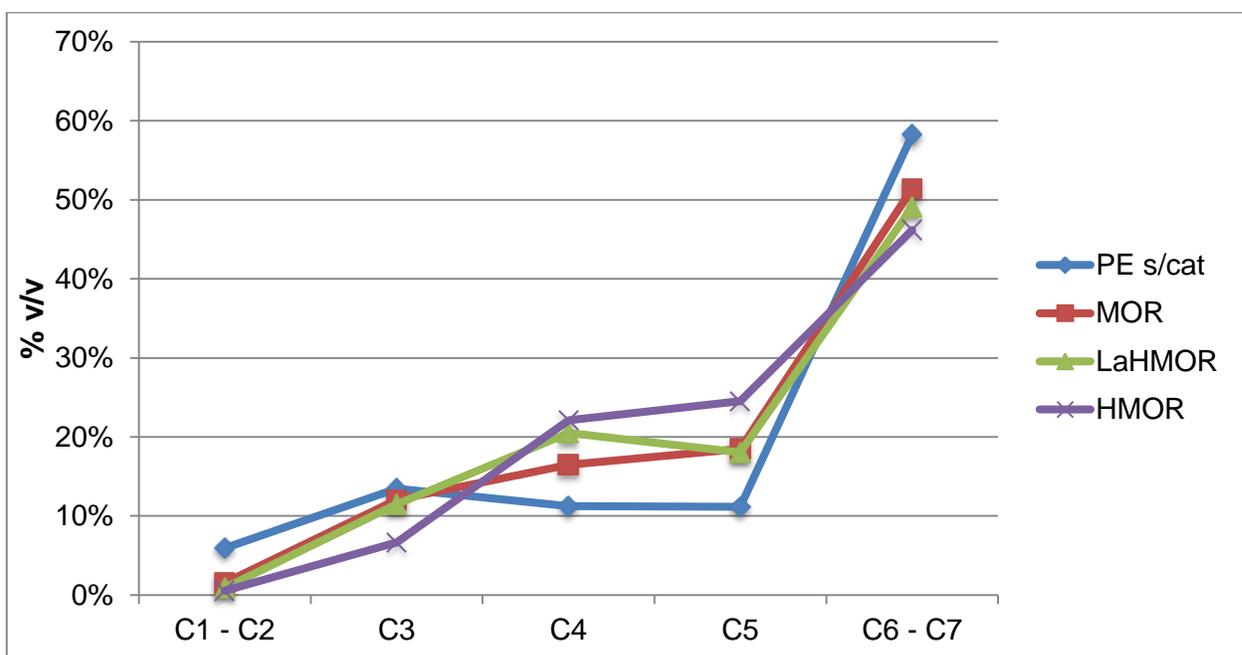


Figura 3-4: Distribución de productos gaseosos obtenidos para las distintas modificaciones de zeolita para rampa rápida.

Tabla 3-6: Distribución de productos gaseosos obtenidos para las distintas modificaciones de zeolita por rango y el porcentaje promedio de gases generados en los ensayos de degradación.

Rango	PE s/cat	MOR	LaH-MOR	H-MOR
C ₁ -C ₂	5,9%	1,5%	0,9%	0,5%
C ₃	13,5%	12,1%	11,5%	6,6%
C ₄	11,2%	16,5%	20,5%	22,1%
C ₅	11,2%	18,5%	18,1%	24,5%
C ₆ -C ₇	58,2%	51,4%	49,1%	46,2%
Gases generados	14,9%	38,7%	52,2%	61,3%

3.3.1.2. Efecto de la carga de catalizador

En la Figura 3-5 se muestran los resultados del estudio del efecto de la carga de catalizador sobre la reacción de craqueo con rampa rápida. Para estos resultados se utilizó la modificación H-MOR y una temperatura objetivo de operación de 450°C para todos los ensayos.

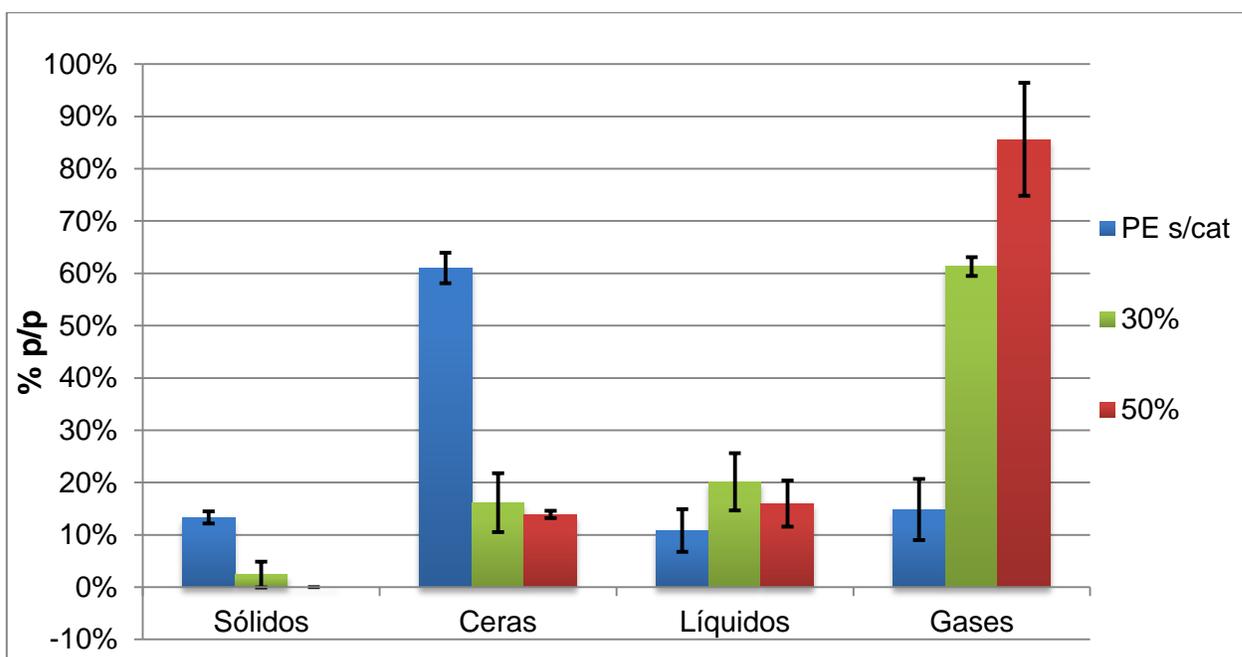


Figura 3-5: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Rápida y baja escala para ensayos sin catalizador (pirólisis térmica), con 30 y 50% de carga de H-MOR a 450°C.

Como se puede apreciar en la Figura 3-5 la producción de gases se vio positivamente afectada al aumentar la cantidad de catalizador presente en el sistema. Sin embargo las producciones de ceras y líquidos permanecieron invariantes al ser comparados los resultados con 30% y 50% de carga de catalizador. Para ambos casos catalíticos en estudios se obtuvo un significativo descenso en la producción de ceras y sólidos, lo que concuerda con lo previamente obtenido al comparar la reacción puramente térmica y la reacción catalítica en la sección 3.3.1.1. Además la generación de ceras permaneció inalterada al comparar las producciones con 30 y 50% de carga.

La literatura indica que el aumento de carga de catalizador aumenta el factor pre-exponencial de Arrhenius, lo que se traduce en un aumento del aporte catalítico a la reacción comparado con la contribución puramente térmica. Además, se ha concluido que a medida que la carga de catalizador aumenta, si bien la distribución de productos permanecen similares centrándose en torno a los mismos productos gaseosos, los *peaks* de productos de menor peso molecular se incrementan en comparación a los de mayor peso molecular, esto genera que se obtenga una distribución de productos más estrecha, más selectiva y orientada hacia los gases [54–55]. Mastral et al. mostró que al aumentar la carga de catalizador en la degradación de polietileno utilizando una zeolita sintética tipo HZSM-5 la producción gaseosa aumenta considerablemente y disminuye la generación de ceras hasta llegar a un mínimo entorno al 20% para lo cual la producción de ceras no continua descendiendo a pesar de continuar aumentando la

carga de catalizador. Este mínimo se obtiene en torno a un 52% de carga de catalizador [58].

3.3.1.2.1. Análisis de cromatografía de gases para efecto de la carga del catalizador.

En la Figura 3-6 y Tabla 3-7 se pueden ver los resultados de las cromatografías para el estudio del efecto de la carga de catalizador sobre la reacción de degradación de PE con H-MOR a 450°C con rampa rápida (150°C/min). En estos ensayos puede verse que la degradación puramente térmica genera una mayor cantidad de compuestos C₁, C₂ y C₃ que ambas reacciones catalíticas (con 30 y 50% de carga) lo que se explica por su amplio rango de productos poco selectivos. Además se obtiene una mayor cantidad de C₆–C₇ por la vía térmica por tener una mayor orientación hacia los compuestos de alto peso molecular como pudo verse previamente. Por el contrario las reacciones catalíticas mostraron una mayor producción de C₄ y C₅ lo que significa que se redujo el rango de productos entorno a los compuestos C₄ a C₇ como era de esperarse según la literatura.

Al comparar ambas reacciones catalíticas se puede desprender que la mayor producción de C₃ y C₄ de la carga de 50%, así como la menor producción de C₆ y C₇ de la misma, se debe a una mayor disponibilidad de sitios ácidos lo que conduce a mayor cantidad de reacciones de craqueo simultáneas lo que produce mayor cantidad de compuestos de bajo peso molecular. Tal como fue predicho por la bibliografía se obtuvo una distribución de productos más selectiva hacia los compuestos de bajo peso molecular C₃ y C₄. En el estudio de Mastral et al. [58], además, también se obtuvo un considerable aumento de selectividad hacia C₄ a medida que la carga de catalizador aumentaba, obteniéndose la máxima producción de este rango de compuestos con un 50% de carga, al igual que en los resultados obtenidos en el presente estudio.

De la Tabla 3-7 puede verse que en ambos casos las reacciones catalíticas tuvieron una mejor selectividad hacia los compuestos C₄ y C₅, con aumentos entre un 12 y un 17% para el grupo de compuestos en estudio, y una baja producción de compuestos C₁ y C₂ de lo que se extrae una efectiva acción catalítica en ambos casos. Este hecho sumado a la pobre producción gaseosa de la reacción térmica comparado con los procesos en presencia de catalizador reafirma el hecho del aumento de selectividad del proceso de pirólisis catalítica.

Por otro lado, al cotejar los resultados de ambos procesos catalíticos se puede apreciar una similar producción de compuestos C₁, C₂ y C₅ en ambos casos pero una mayor producción global de gases del caso con 50% de carga, por lo que se extrae que el aumento de carga se tradujo en una mayor selectividad de los compuestos C₃ y C₄ en desmedro de los compuestos de mayor peso molecular en análisis, a saber C₆ y C₇,

tal como fue predicho por la literatura. Si a este hecho se le agrega el hecho de que el proceso con un 50% de carga produjo un 24,3% más de gases que el proceso con un 30% de carga, se obtiene una mayor y más selectiva producción de gases al aumentar la carga de catalizador en el sistema.

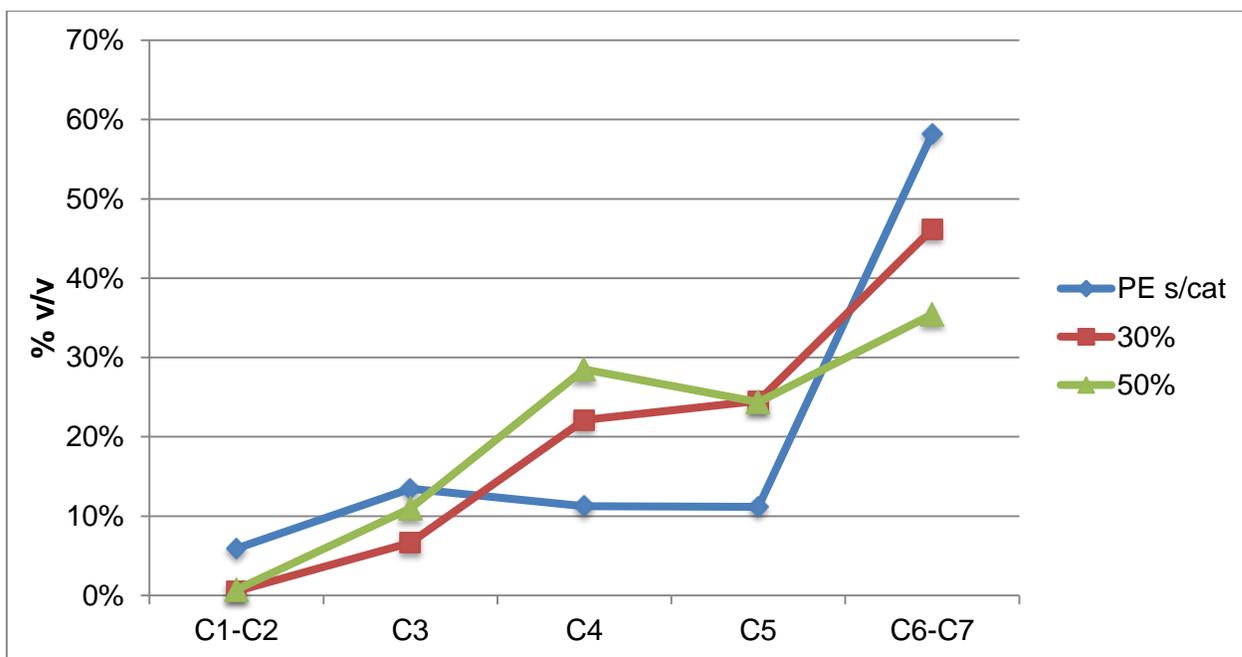


Figura 3-6: Efecto de la carga de catalizador en la distribución de productos gaseosos para rampa rápida.

Tabla 3-7: Efecto de la carga de catalizador en la distribución de productos gaseosos por rango y el porcentaje promedio de gases generado en los ensayos de degradación.

Rango	PE s/cat	30%	50%
C₁-C₂	5,9%	0,5%	0,7%
C₃	13,5%	6,6%	11,0%
C₄	11,2%	22,1%	28,5%
C₅	11,2%	24,5%	24,4%
C₆-C₇	58,2%	46,2%	35,4%
Gases Generados	14,9%	61,3%	85,6%

3.3.1.3. Efecto de la temperatura

En la Figura 3-7 se muestran los resultados del estudio del efecto de la temperatura sobre la degradación de polietileno con rampa rápida (150°C/min). Todos los ensayos fueron realizados con un 30% de carga de la modificación HMOR y las temperaturas indicadas fueron utilizadas como temperatura objetivo para cada caso. En todos los casos se utilizó el mismo tiempo de reacción de 40 minutos.

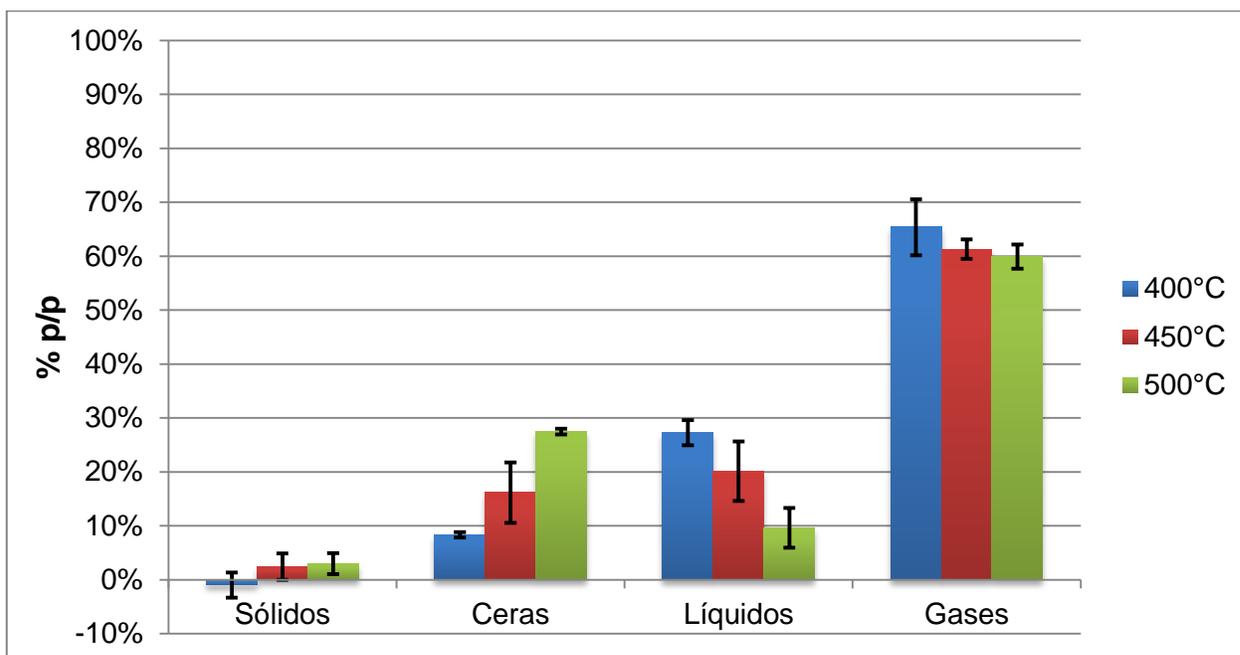


Figura 3-7: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Rápida y baja escala para ensayos a 400, 450 y 500°C, utilizando 30% de carga de HMOR.

De los resultados se obtiene que la generación de gases se mantuvo inalterada para las tres temperaturas estudiadas (entorno al 62%), lo que no concuerda con lo esperado de literatura donde se debió ver un aumento de la generación de gases conforme aumenta la temperatura. Sin embargo, el efecto de la temperatura ha sido reportado ser más evidente a temperaturas más bajas (350 a 400°C) que a temperaturas superiores por lo que puede ser adjudicada esta discordancia a la sensibilidad del ensayo. Es más, Mastral et al. [58] obtuvieron prácticamente igual producción gaseosa en el ensayo con HDPE y catalizador HZSM-5 para 450°C (77,9%) y para 500°C (78,5%) y solo significativamente menor para el ensayo a 400°C (60,5%). Sin embargo, para dicho ensayo a 400°C, obtuvieron una alta producción de sólidos (26,5%) con lo que concluyeron una baja conversión de la reacción a esta temperatura por lo que no hubo reacción completa y, en consecuencia, el porcentaje real de generación de gases debió ser mayor si las condiciones para conversión completa se daban (mayor tiempo de reacción, mayor carga de catalizador, etc.).

La bibliografía predice que un aumento en la temperatura de operación para la reacción de pirólisis catalítica produce mayores cantidades de productos gaseosos en desmedro de las producciones de ceras y líquidos [24,26]. Sin embargo, se ha mostrado que esta tendencia se revierte hacia temperaturas más elevadas, como 500 y 550°C, produciéndose una menor cantidad de gases a estas temperaturas y una consecuente mayor producción de ceras. Este efecto se ha explicado por una desactivación del catalizador debido a la generación de coque en la superficie del mismo a altas temperaturas lo que obstruye los sitios ácidos perdiéndose poder catalítico en la reacción y una consecuente generación de productos asociados a la pirólisis térmica y no a la pirólisis catalítica, como lo son los compuestos de alto peso molecular, como las ceras [58].

Además, tal como está establecido en la bibliografía, se obtuvo que a medida que aumenta la temperatura de operación se produce una mayor cantidad de ceras a expensas de una menor producción de líquidos y una invariante generación de residuos sólidos. Esto es esperado dado la mayor participación de la pirólisis térmica en la reacción a medida que la temperatura aumenta, por lo que se espera obtener una mayor cantidad de productos de mayor peso molecular tal como se puede ver en la Figura 3-3 donde se compara la pirólisis térmica con la pirólisis catalítica para las tres modificaciones en estudio.

3.3.1.3.1. Análisis de cromatografía de gases para efecto de la temperatura objetivo de operación.

En la Figura 3-8 y la Tabla 3-8 se puede ver los resultados de la cromatografía de los gases obtenidos para los ensayos de efecto de la temperatura de operación en todos los cuales se utilizó una carga de 30% de H-MOR en régimen de rampa rápida (150°C/min). De estos se puede observar que para los tres casos estudiados la producción de compuestos C_1-C_2 es prácticamente nula (bajo 1% para todos los ensayos) dado que la acción catalítica orienta la reacción hacia productos más cercanos al rango de las gasolinas (C_5-C_{12}) [11]. La teoría predice una tendencia a orientar la reacción hacia los productos en el rango de C_3 y C_4 para la fracción gaseosa lo que se puede apreciar claramente al ver los resultados para 400 y 450°C. Sin embargo al aumentar la temperatura a 500°C se ve una reducción en la selectividad y un notorio incremento en la generación de productos en el rango $C_6 - C_7$, lo que se explica por la desactivación del catalizador previamente explicada y la consecuente orientación hacia productos del tipo térmico con baja selectividad lo que se ve evidenciado en estos resultados [58].

De la Tabla 3-8 puede verse que la generación total de gases para las tres reacciones es similar, por lo que la selectividad de la reacción global se ve afectada nada más que por la distribución en la fase gaseosa. Se ha mostrado previamente que

la reacción catalítica tiende a generar productos gaseosos en el rango C₃ y C₄ (ver sección 3.3.1.1) por lo que de estos resultados se desprende que la reacción a 450°C es la más selectiva al analizar el efecto de la temperatura, con un 15,7% de los gases producidos en el rango C₃ y un 38% en el rango C₄.

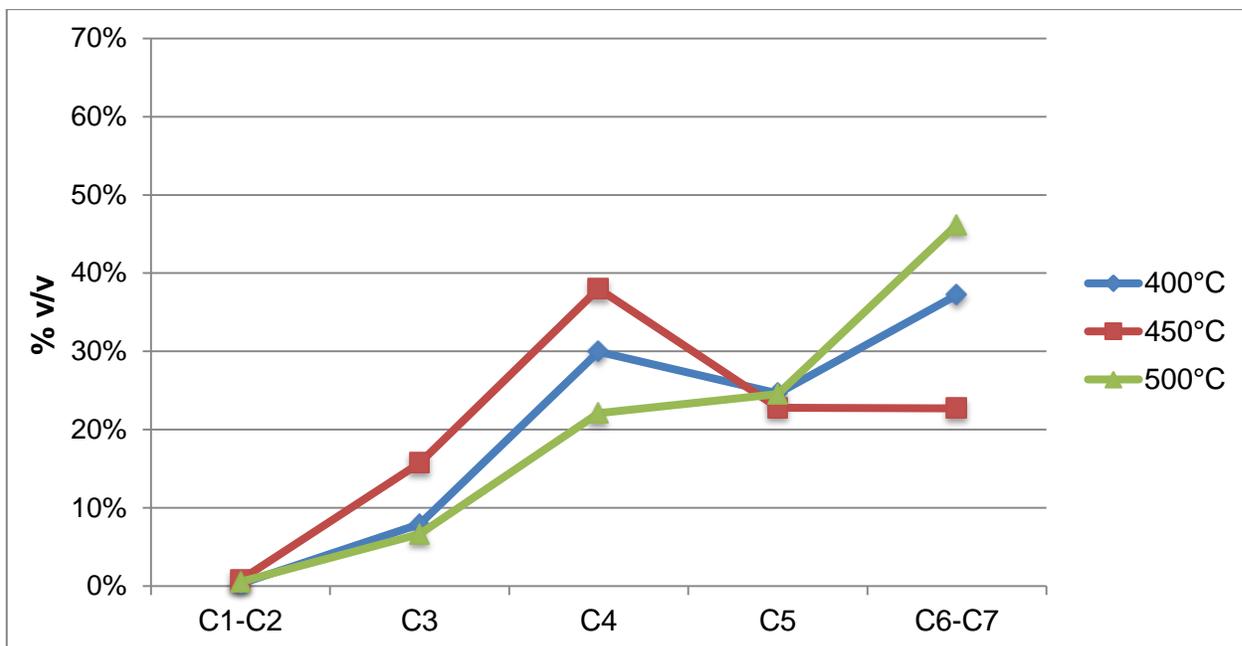


Figura 3-8: Efecto de la temperatura de operación en la distribución de productos gaseosos para rampa rápida.

Tabla 3-8: Efecto de la temperatura de operación en la distribución de productos gaseosos por rango y el porcentaje promedio de gases generado por los ensayos de degradación.

Rango	400°C	450°C	500°C
C ₁ -C ₂	0,3%	0,8%	0,5%
C ₃	7,9%	15,7%	6,6%
C ₄	29,9%	38,0%	22,1%
C ₅	24,6%	22,8%	24,5%
C ₆ -C ₇	37,2%	22,7%	46,2%
Gases Generados	65,4%	61,3%	59,9%

3.3.2. Pirólisis Lenta

A continuación se presentan los resultados de los ensayos realizados con la rampa de 20°C/min llamados de Rampa Lenta. En esta serie de experimentos se estudió el efecto de la acidez del catalizador, la carga de catalizador y la temperatura objetivo. Para todos estos ensayos se cargaron los reactivos en el reactor de pyrex y fueron introducidos en el horno tubular a temperatura ambiente y posteriormente sometidos a una rampa programada de 20°C/min para analizar el efecto de la disminución de la velocidad de calentamiento sobre la distribución de productos.

Esta variable se hace relevante para una futura aplicación de mayor escala pues distintos modos de operación de un reactor de pirólisis tienen distintas influencias sobre la velocidad de transferencia de calor de sus reactivos. Modos de operación con velocidades más lentas de transferencia de calor, tales como batch, semi-batch o lecho fijo, presentan cinéticas y distribuciones de productos distintas a otros modos con velocidades de calentamiento superiores, como lecho fluidizado o reactores de tornillo [11]. Dada la imposibilidad técnica de aumentar la rampa de calentamiento por sobre los 150°C/min establecidos en la sección anterior, para este análisis se decidió reducirla en un orden de magnitud hasta aproximadamente 20°C/min. A continuación se detallan los resultados.

3.3.2.1. Efecto de la acidez del catalizador

En la Figura 3-9 se muestran los resultados de los ensayos de degradación realizados para el estudio del efecto de la acidez del catalizador para rampa lenta. Para todos los ensayos se utilizó una carga de 30% de la modificación a estudiar, contrastándose los resultados con la pirólisis térmica (o craqueo en ausencia de catalizador) y se usó una temperatura objetivo de la rampa de 450°C.

En el caso de Rampa Rápida se obtuvo una fracción sólida casi invariante para los cuatro casos y una fuerte tendencia a la disminución de la producción de ceras conforme aumenta la acidez del catalizador utilizado. A su vez los líquidos generados se mantuvieron casi sin cambios en torno al 15% de producción y había una fuerte correlación positiva entre la acidez del catalizador y los gases obtenidos como producto de la pirólisis catalítica. En este caso, con Rampa Lenta, la producción de sólidos también se mantuvo invariante, pero se notan diferencias en las tendencias del resto de los productos en análisis.

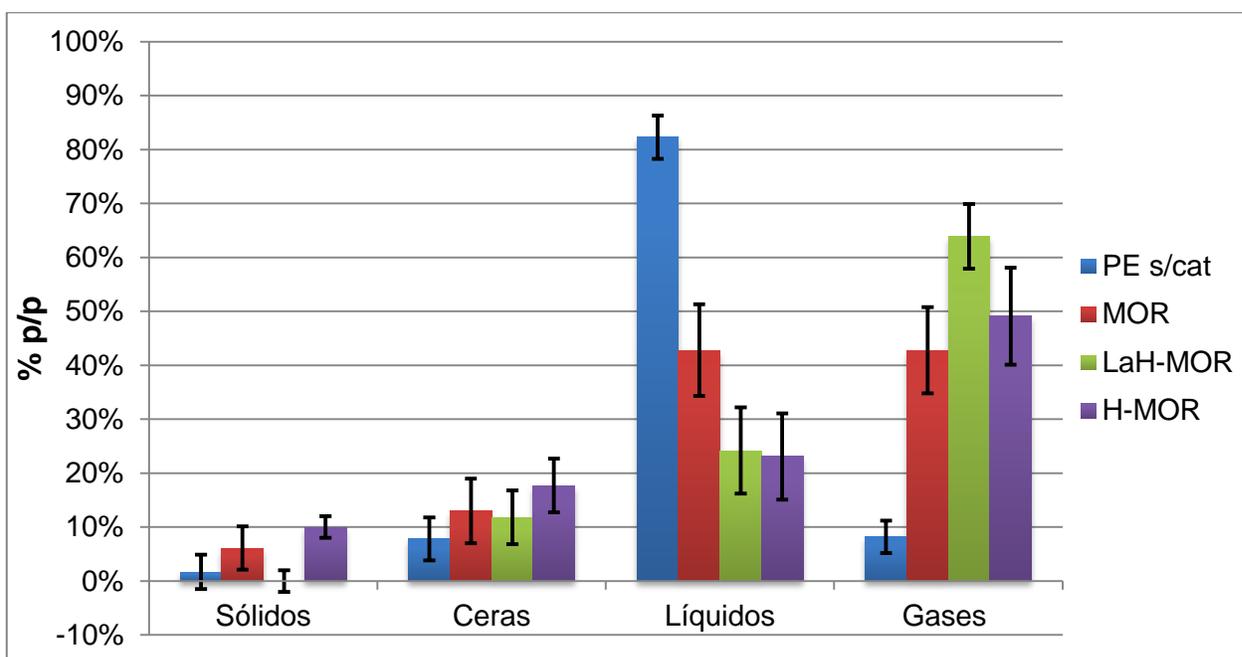


Figura 3-9: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Lenta y baja escala para ensayos sin catalizador (pirólisis térmica), y con una carga de 30% de las modificaciones MOR, LaH-MOR y H-MOR a 450°C.

La literatura indica que al disminuir la velocidad de calentamiento se generan una mayor cantidad de gases, así como una mayor fracción de líquidos por sobre la generación de ceras. Este hecho se debe a que al haber una rampa más lenta el calentamiento del polímero es más lento y la etapa entre que el polímero se funde y comienza la pirólisis es más prolongada lo que permite una mejor mezcla del catalizador con el polímero permitiendo un mejor y más íntimo contacto con los sitios activos [73].

En la Figura 3-10 se puede apreciar una comparación entre los dos modos de operación, Rampa Rápida y Rampa Lenta, para cada una de las modificaciones en estudio. Se puede apreciar el gran efecto de la velocidad de calentamiento en el caso de pirólisis puramente térmica (a), donde las producciones de líquidos y ceras prácticamente se invierten al disminuir la rampa, este efecto se ve atenuado al agregar la componente catalítica y el efecto de la rampa se ve compensado a medida que la acidez del catalizador aumenta hasta ser prácticamente indistinguible para el caso de la H-MOR. Más aún, la producción de gases y sólidos permanece invariante para los cuatro casos, por lo que el efecto de la rampa de calentamiento pareciera sólo tener efecto en la fracción relativa entre ceras y líquidos.

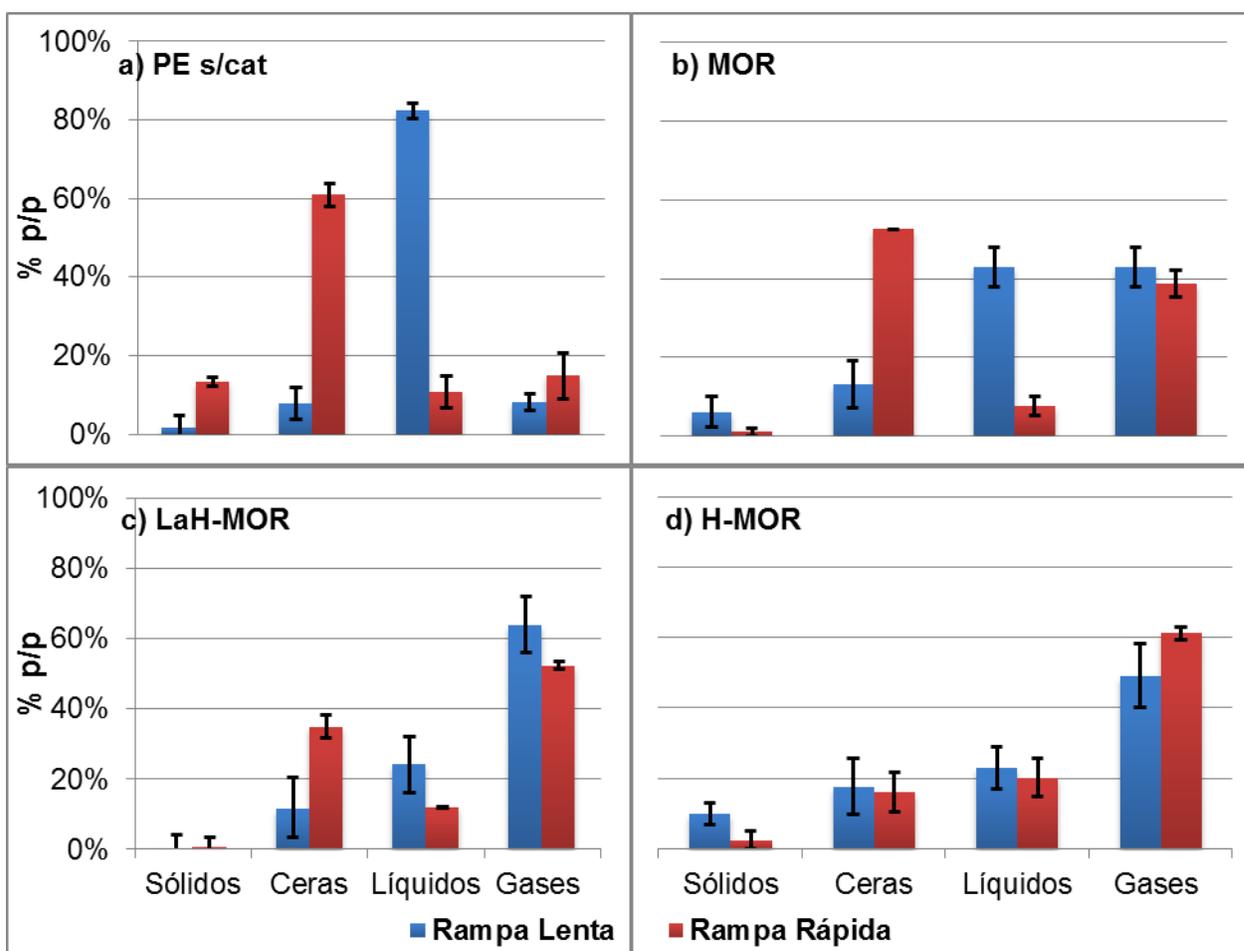


Figura 3-10: Comparación de los productos de degradación entre Rampa Rápida y Lenta para a) pirólisis térmica; y las pirólisis catalíticas con las distintas modificaciones: b) MOR, c) LaH-MOR y d) H-MOR, para un 30% de carga a 450°C.

En literatura se ha mostrado que una rampa más leve de calentamiento genera una menor tasa de transferencia de calor hacia los reactantes al interior del sistema, esto produce que cuanto menor sea la rampa mayor sea la diferencia de temperaturas entre la pared del reactor (o del sistema de calentamiento) y el lecho con los reactantes, esta diferencia hace que se opere a una menor temperatura que la efectivamente programada por lo que se obtienen distribuciones de productos comparables con temperaturas menores que la temperatura en estudio [74]. De esta forma, y como se mostró en la sección 3.3.1.3 donde se estudió el efecto de la temperatura, es de esperar que haya una mayor producción de líquidos con una menor velocidad de calentamiento como ha sido exhibido en los resultados obtenidos.

Este efecto se ve atenuado por la fuerte acción catalítica verificada por las modificaciones de mayor acidez, las que reducen la temperatura de inicio de la degradación (como pudo verse en los resultados de TGA, Figura 3-2) por lo que hacen

que el efecto de este aparente descenso en la temperatura de operación se vea atenuado por una mayor actividad catalítica, la que se hace notoria en temperaturas en torno a los 400°C, muy por debajo de los 450°C de operación. Esto significa que a pesar de que la disminución de rampa hace operar a la reacción a una temperatura menor, la actividad catalítica también reduce la temperatura a la que la reacción se inicia y por consiguiente es posible observar similares fracciones de productos. Y como la reducción en la temperatura de inicio de degradación está correlacionada con la acidez del catalizador, es esperable que la modificación H-MOR entregue similares rendimientos para ambas rampas estudiadas, dado que esta muestra el mayor descenso en temperaturas de inicio de la degradación por consiguiente compensa el descenso en la temperatura de operación verificada para el cambio de rampa.

3.3.2.2. Efecto de la carga de catalizador

En la Figura 3-11 se muestran los resultados del estudio del efecto de la carga de catalizador sobre la reacción de pirólisis para Rampa Lenta. Para estos resultados se utilizó la modificación H-MOR y una temperatura objetivo de operación de 450°C para todos los ensayos.

Para este caso, salvo el caso ya analizado en la sección previa de la pirólisis catalítica, las tendencias de las producciones de las distintas fracciones bajo el efecto de la carga de catalizador añadida al lecho permanece muy similar al caso con Rampa Rápida. Se aprecia un aumento en la generación de gases con el aumento de carga lo que es predicho por la teoría mencionada anteriormente y una relativa invariabilidad en la generación de líquidos. Este caso sólo produjo una leve diferencia en la producción de ceras la que tendió a disminuir incluso más con el aumento de carga y la rampa de 20°C/min. Este hecho se da por el hecho de que la pirólisis catalítica comienza a una temperatura suficientemente baja para ambas cargas como para que el efecto de la pérdida de transferencia de calor mencionado previamente sea imperceptible.

En la Figura 3-12 se observa la comparación entre los resultados para el efecto de carga entre la Rampa Lenta y la Rampa Rápida y se puede apreciar que no hay variación en las tendencias ni en los valores absolutos para las distintas fracciones en estudio. Esto refuerza la idea que cuanto menor sea la temperatura de inicio de la degradación para un catalizador determinado, lo que está íntimamente relacionado con su acidez y la carga de catalizador como se ha demostrado previamente, menos perceptible será el efecto de la velocidad de calentamiento de los reactantes.

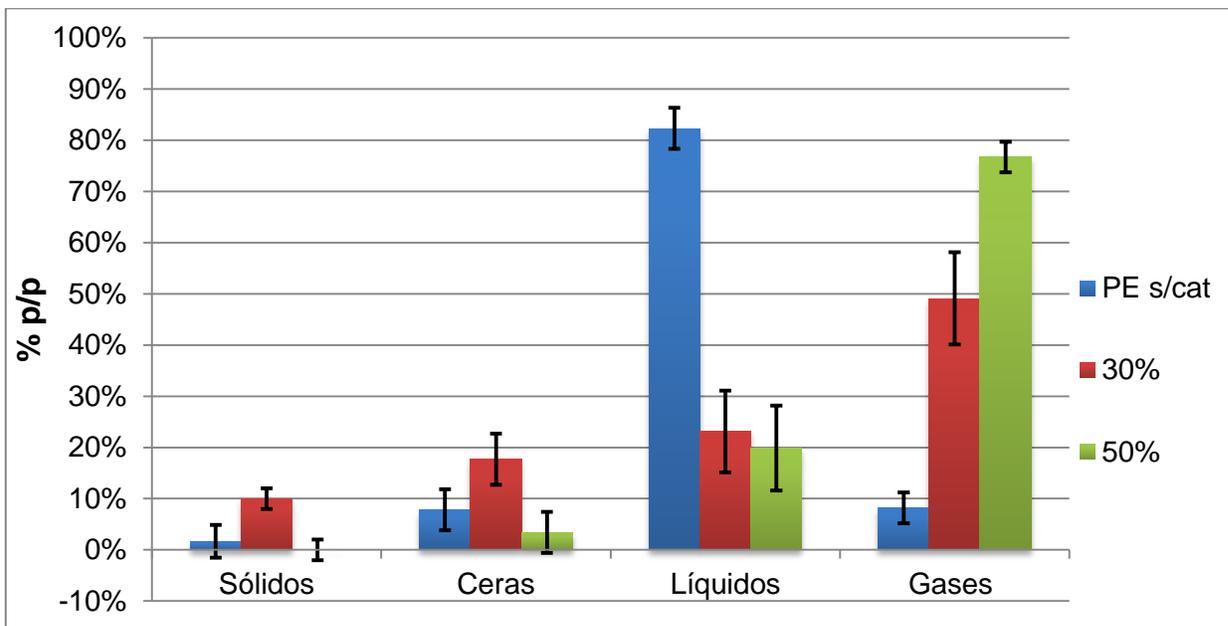


Figura 3-11: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Lenta y baja escala para ensayos sin catalizador (pirólisis térmica), con 30 y 50% de carga de H-MOR a 450°C.

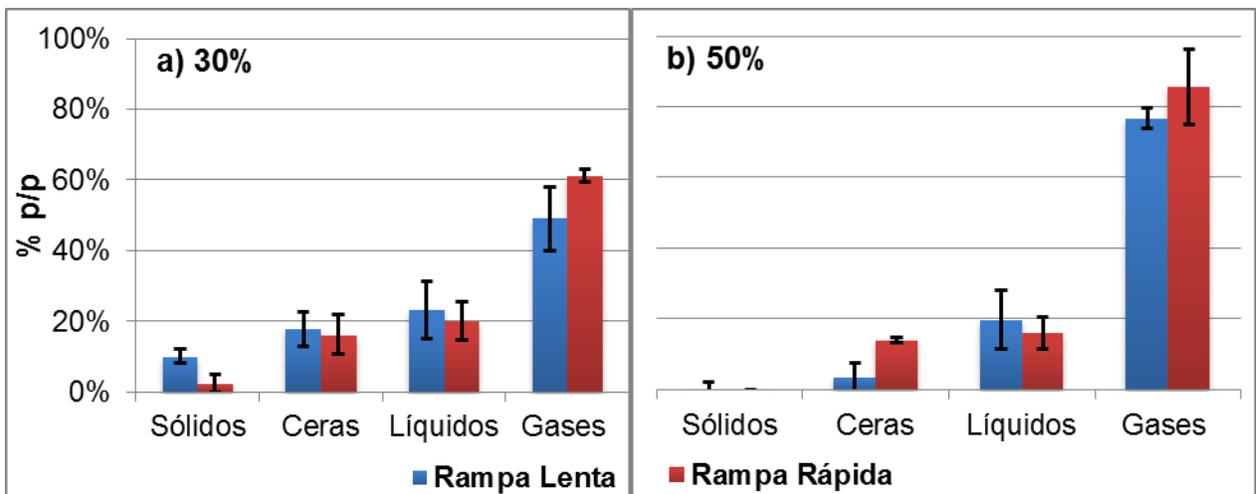


Figura 3-12: Comparación de los productos de degradación entre Rampa Rápida y Lenta para cargas de 30 y 50% de H-MOR a 450°C.

3.3.2.3. Efecto de la temperatura

En la Figura 3-13 se muestran los resultados del estudio del efecto de la temperatura sobre la reacción de pirólisis catalítica para Rampa Lenta. Todos los ensayos fueron realizados con un 30% de carga de la modificación HMOR.

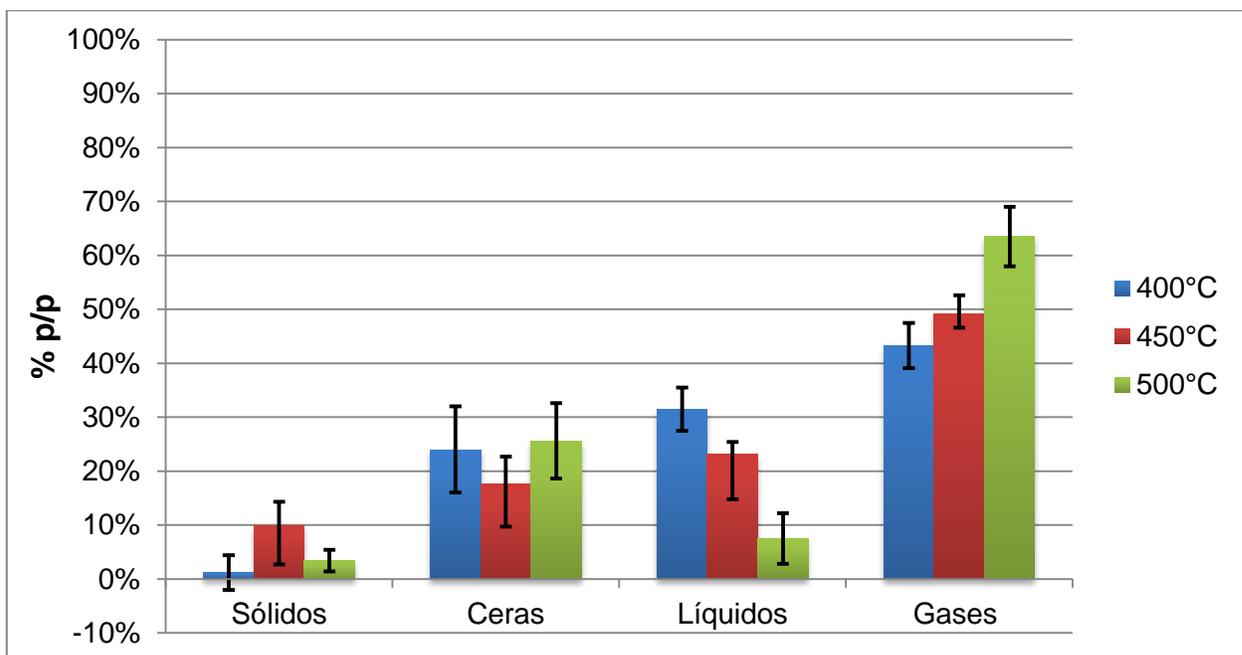


Figura 3-13: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Lenta y baja escala para ensayos 400, 450 y 500°C, utilizando 30% de carga de HMOR.

Se puede apreciar del gráfico que al igual que en el caso de la Rampa Rápida hay una tendencia hacia producir una menor cantidad de líquidos conforme aumenta la temperatura de operación. Sin embargo, en este caso se puede ver que la generación de ceras permanece invariante respecto a la temperatura y que hay una leve tendencia a aumentar la cantidad de gases generados conforme aumenta la temperatura; a diferencia de lo visto en el caso de la Rampa Rápida donde aumentaba la producción de ceras con la temperatura y la generación de gases permaneció inalterada. Para discutir estos cambios en las tendencias debemos recordar que la reducción en la velocidad de calentamiento se traduce en un menor flujo de calor hacia el reactor y la consecuente diferencia de temperaturas entre el *set point* de operación y la temperatura real de operación, que es significativamente menor según se ha reportado en bibliografía. Además, como se señaló en la sección 3.3.1.3 los efectos de la temperatura son apreciados con mayor intensidad cuando las temperaturas son menores, y dado que la rampa lenta atenúa las temperaturas reales de operación, es entonces coherente el resultado obtenido con la teoría pues se puede apreciar el aumento en la generación de gases previamente predicha y la consecuente disminución en la generación de líquidos [56,71].

Tal como se muestra en la Figura 3-14, a menor temperatura se observa una mayor diferencia con la distribución previamente obtenida, por lo que tal como predice la literatura se obtiene una mayor cantidad de ceras y líquidos en desmedro de los gases producidos en la reacción. Este efecto se ve completamente solventado al aumentar la

temperatura donde el efecto de esta se hace menos evidente y la temperatura de operación es suficientemente alta como para que la pirólisis térmica actúe a condiciones normales sin tener significativo efecto la velocidad de calentamiento. Es por esto que para las temperaturas de 450 y 500°C no se aprecian diferencias entre los resultados con Rampa Lenta y los resultados con Rampa Rápida.

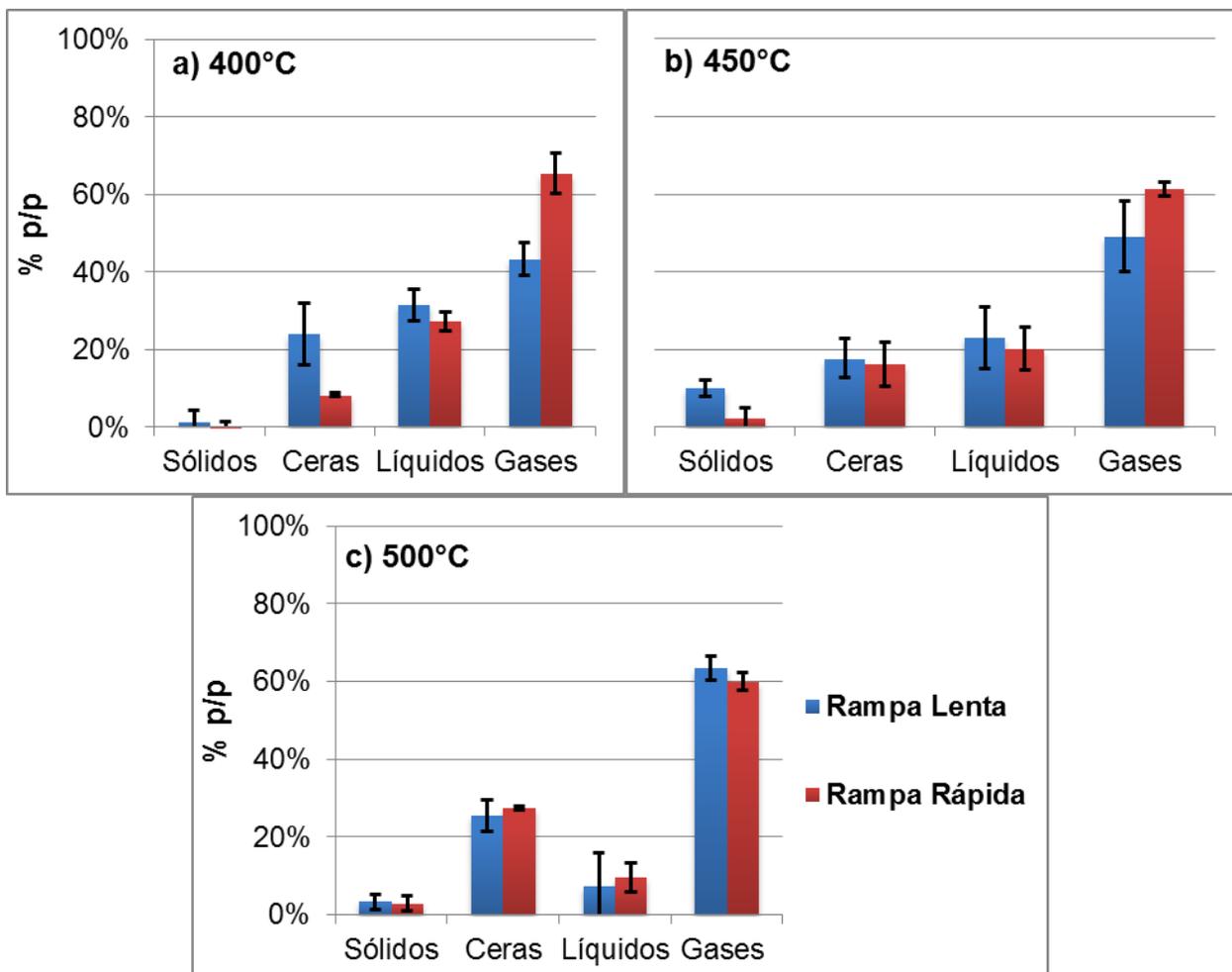


Figura 3-14: Comparación de los productos de degradación entre Rampa Rápida y Lenta para temperaturas de a) 400, b) 450 y c) 500°C con un 30% de carga de H-MOR.

3.3.3. Efecto de la escala de la reacción

A continuación se presentan los resultados del estudio de escala para la degradación térmica y catalítica de polietileno. Este estudio fue realizado utilizando cargas de 500 mg de polímero, versus los 117,5 mg de polímero que se utilizaron en los experimentos de Pirólisis Rápida y Lenta. Esto con el fin de verificar si el aumento de escala tiene influencia sobre los resultados, debido a que se incluyen efectos no despreciables de transferencia de calor al interior del lecho. Todos los ensayos fueron realizados utilizando la metodología usada en los ensayos a Rampa Rápida y se utilizó

la modificación H-MOR dado que fue demostrado previamente que es la modificación con mayor actividad, por esta razón para este análisis no habrá estudio del efecto de la modificación.

Además, para estos ensayos se utilizó una modificación del reactor utilizado en los experimentos anteriores. En lugar de utilizarse el reactor de 1 cm de diámetro, se utilizó uno de 2 cm de diámetro, para evitar que el lecho tuviera muchas diferencias de temperatura en el sentido axial al estar montado muy cerca de la entrada del horno tubular, por lo que una mayor carga de reactantes haría que el lecho fuera muy largo y cercano a las zonas de menor temperatura del horno.

3.3.3.1. Efecto de la carga de catalizador

En la Figura 3-15 se muestran los resultados de la degradación de 500 mg de polietileno con cargas de 5, 15, 30 y 50% de H-MOR a 450°C, además de la pirólisis térmica a 450°C (polietileno sin catalizador).

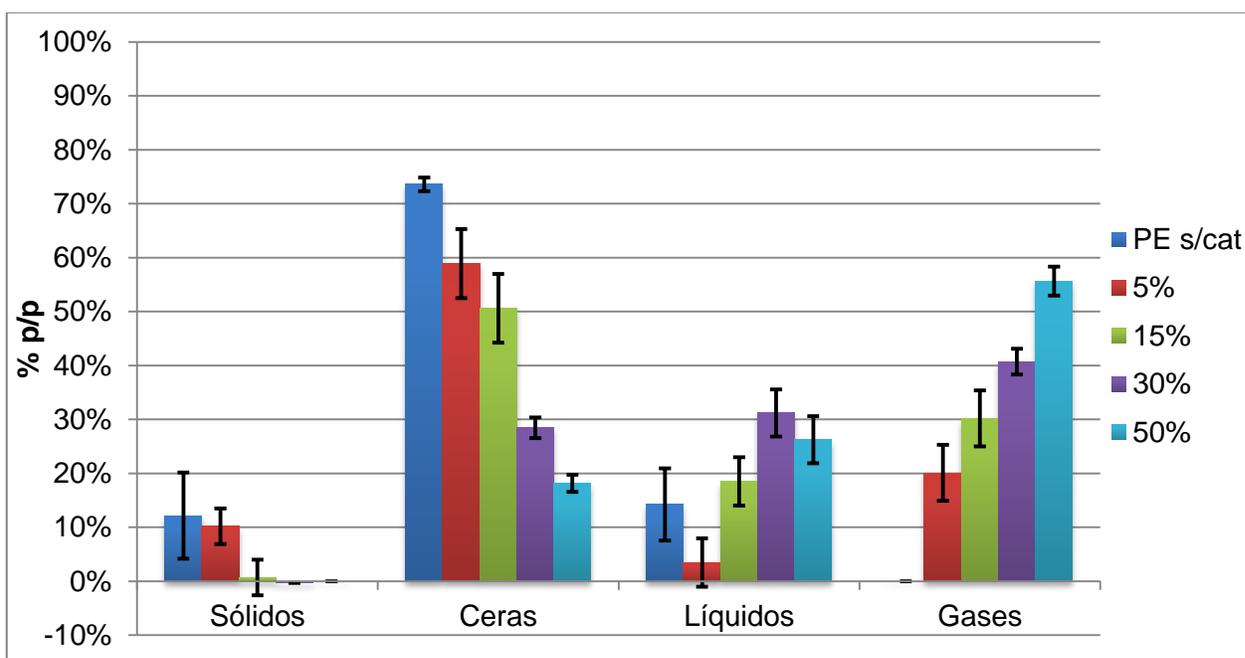


Figura 3-15: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Rápida y Aumento de Escala para ensayos sin catalizador (pirólisis térmica) y cargas de 5, 15, 30 y 50% de H-MOR a 450°C.

Como se mencionó en la sección 3.3.1.2, la literatura indica que el aumento de carga de catalizador aumenta el factor pre-exponencial de Arrhenius, lo que se traduce en un aumento del aporte catalítico a la reacción comparado con la contribución puramente térmica. Además, se ha concluido que a medida que la carga de catalizador aumenta, si bien la distribución de productos permanecen similares centrándose en

torno a los mismos productos gaseosos, los *peaks* de productos de menor peso molecular se incrementan en comparación a los de mayor peso molecular, esto genera que se obtenga una distribución de productos más estrecha y más selectiva y orientada hacia los gases [54–55]. Mastral et al. mostró que al aumentar la carga de catalizador en la degradación de polietileno utilizando una zeolita sintética tipo HZSM-5 la producción gaseosa aumenta considerablemente y disminuye la generación de ceras hasta llegar a un mínimo entorno al 20% para lo cual la producción de ceras no continua descendiendo a pesar de continuar aumentando la carga de catalizador. Este mínimo se obtiene en torno a un 52% de carga de catalizador [58].

La tendencia predicha por la teoría puede ser claramente comprobada, de igual forma que con baja escala, en los resultados obtenidos con el aumento de escala. A medida que la carga de catalizador aumenta se obtiene una menor producción de ceras y una creciente generación de gases, incluso más la fracción de ceras obtenidas coincide relativamente con el 20% de ceras obtenido por Mastral et al. dado que en el presente estudio se obtuvo un 18% de ceras promedio [58]. Se destaca también que la cantidad de sólidos remanentes al interior del lecho prácticamente desaparece con un 15% de carga de catalizador. La cantidad de líquidos permanece relativamente invariante y no se aprecia una tendencia clara en su producción, hecho que también fue posible ver en el análisis con baja escala (ver Figura 3-5).

En la Figura 3-16 se muestra una comparación entre los ensayos con Escala Baja (117,5 mg de polímero o menos) y los ensayos con Escala Alta (500 mg de polímero) para el efecto de la carga del catalizador. La literatura ha indicado que, dadas las propiedades de aislante térmico de los polímeros, operaciones de mayor escala enfrentan problemas de transferencia de calor hacia el *bulk* del polímero los que habitualmente son subsanados utilizando modos de operación continuos que evitan este problema de transferencia de calor, como reactores tipo tornillo o de lecho fluidizado [74]. Es más, Encinar y González [86] han estudiado la reacción de pirólisis con reactores semi-batch, como el utilizado en el presente estudio, y han optado por cargas pequeñas de reactivos precisamente para descartar el efecto de los perfiles de temperatura que se forman al interior del reactor en la dirección radial. Esto significa que al aumentar la carga, y más aún, al duplicar el radio del reactor semi-batch, como se hizo en este estudio para evitar la presencia de perfiles en el sentido axial, se va a presentar una diferencia de temperaturas entre el polímero en contacto con la pared del reactor y el polímero en el centro del lecho lo que afectará las fracciones de productos obtenidas. De esta forma, se espera que se presente una menor generación de gases y una mayor producción de ceras con el aumento de escala debido a la reacción a menor temperatura que ocurre en el centro del lecho. Esto es precisamente lo obtenido para todas la cargas y se puede ver claramente en la Figura 3-16, en la que se observa un descenso en la generación de gases para ambas cargas de la reacción catalítica y

también para la reacción térmica. Para los casos catalíticos, además, hay también un aumento en la producción de líquidos que se justifica por la misma razón, dado que también corresponden a compuestos de mayor peso molecular.

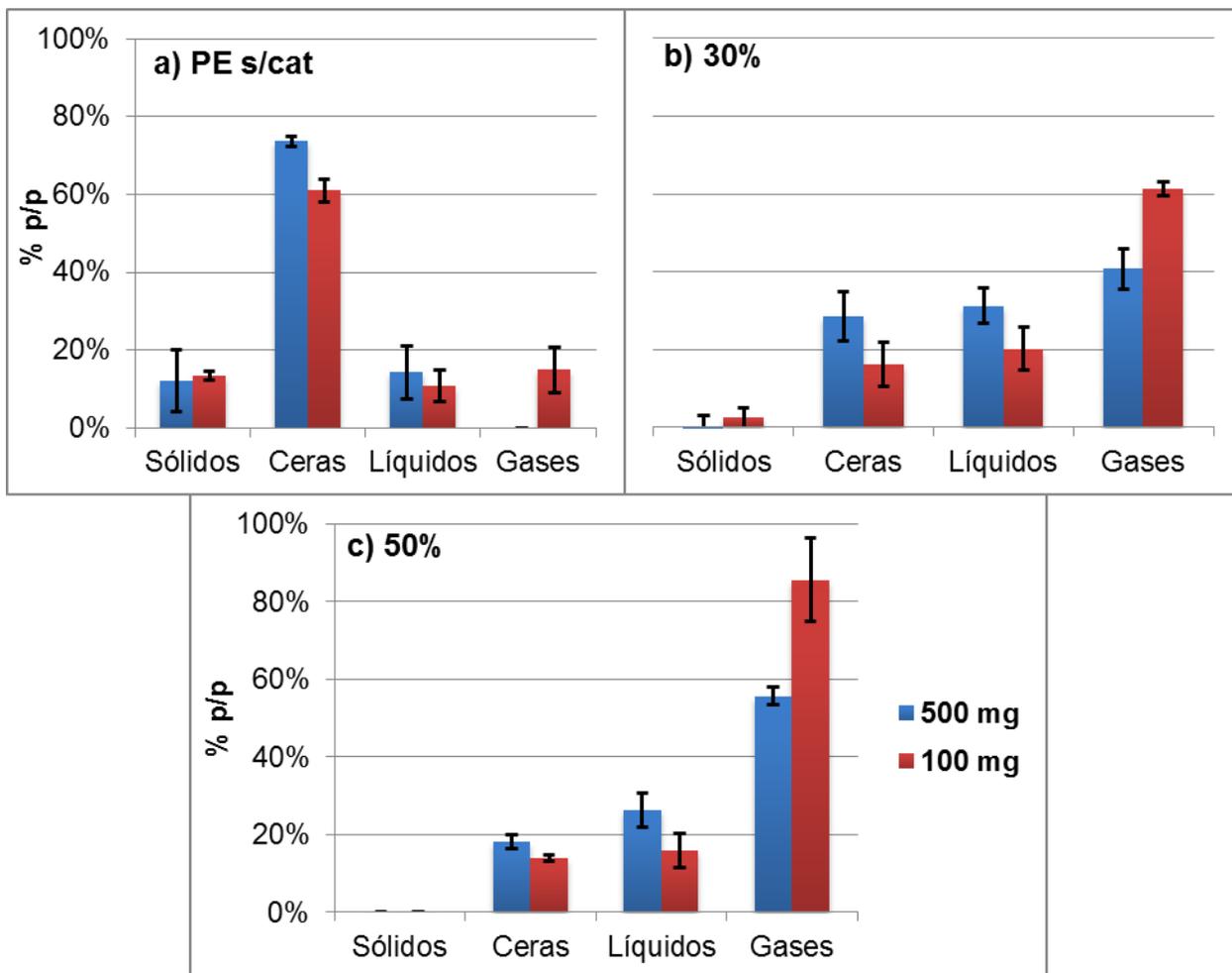


Figura 3-16: Comparación de los productos de degradación entre Escala Baja y Alta, con Rampa Rápida, para la pirólisis térmica y cargas de 30 y 50% H-MOR.

3.3.3.2. Efecto de la temperatura

En la Figura 3-17 se aprecian los resultados de la pirólisis de polietileno con aumento de escala y Rampa Rápida a distintas temperaturas (380, 400 y 450°C) para distintas cargas de catalizador (pirólisis térmica, 5, 15, 30 y 50% de H-MOR).

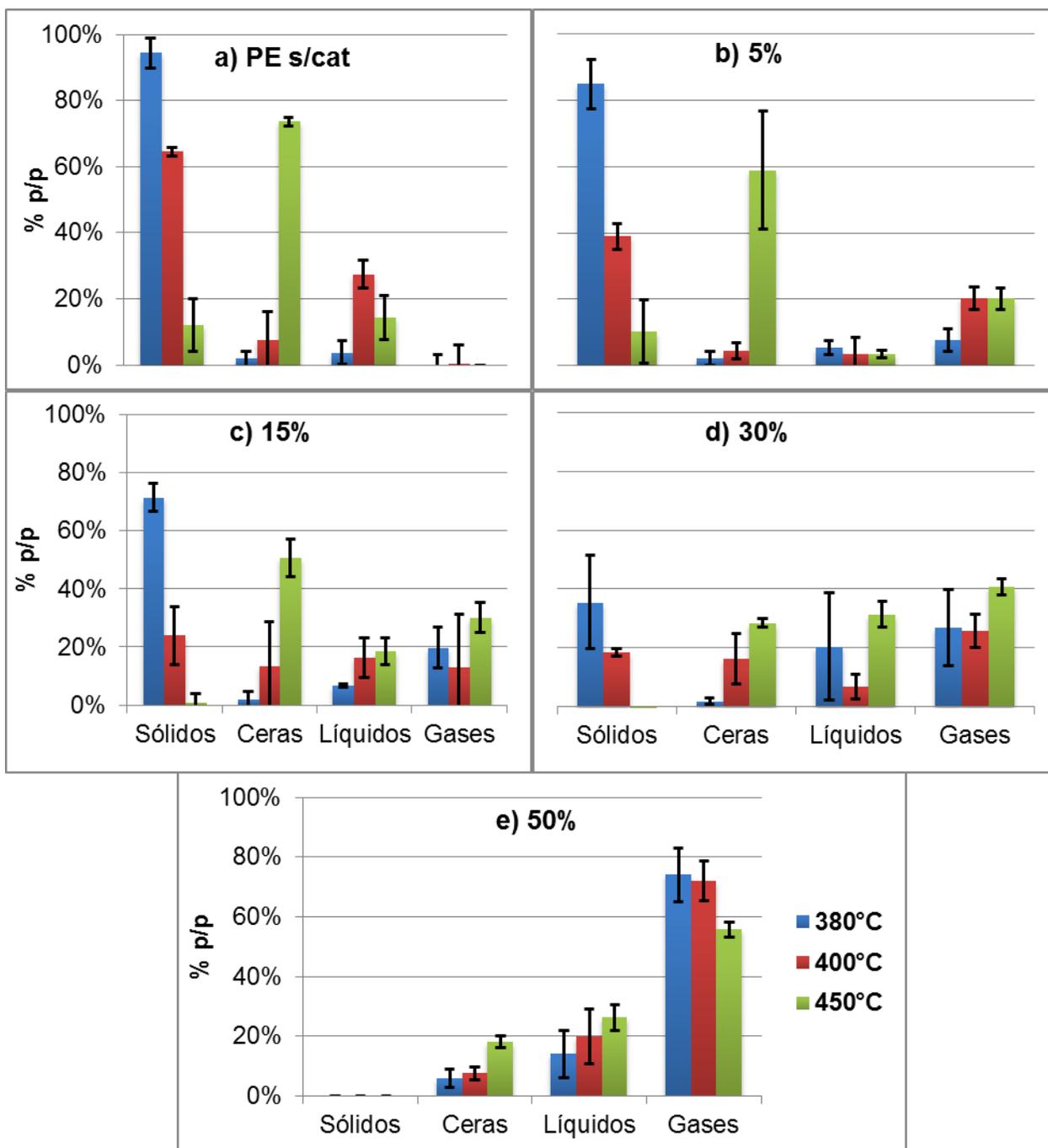


Figura 3-17: Gráfico de la distribución de productos de pirólisis con Rampa Rápida y Aumento de Escala para: a) ensayos sin catalizador (pirólisis térmica); y cargas de b) 5%, c) 15%, d) 30% y e) 50% de H-MOR a 380, 400 y 450°C.

De la Figura 3-17 se puede ver que para la pirólisis puramente térmica (PE s/cat) el aumento de temperatura genera una sustancial diferencia de productos, generándose un 94% promedio de sólidos a 380°C, porcentaje que se reduce drásticamente a un 12% promedio a 450°C. A su vez, la cantidad de ceras generadas sube desde un 2%

promedio a 380°C a un 74% promedio a 450°C. Estas diferencias se justifican por lo mostrado en el análisis termogravimétrico (ver Figura 3-2) de dónde se puede apreciar que a 380°C el efecto de la pirólisis térmica es despreciable, por lo que los sólidos obtenidos a esta temperatura son simplemente polímero sin reaccionar, el que sólo fue fundido pero no alcanza la temperatura mínima para comenzar a pirolizarse. Según lo medido en el TGA, la pirólisis térmica comienza a ser evidente a temperaturas superiores a 435°C, lo que explica el fuerte descenso de sólidos generados a 450°C. Sin embargo, dado que la distribución de productos para esta reacción es muy amplia, los productos obtenidos son principalmente ceras y prácticamente no se produjeron gases. A mayores temperaturas se espera que aumente la producción de gases pero asociado a una baja en la selectividad, como se pudo ver en la sección 3.3.1

Para todos los casos catalíticos se puede apreciar que la generación de sólidos disminuye considerablemente conforme aumenta la temperatura asimismo como si aumenta la carga de catalizador presente en el reactor. Cabe señalar que la generación de sólidos sólo se hizo despreciable para temperaturas de 450°C, y en los casos de cargas de 15% de catalizador o más. Además, y siguiendo la misma tendencia que la vista en el caso de baja escala (ver Figura 3-7), la producción de ceras tiende a aumentar conforme aumenta la temperatura para todas las cargas de catalizador. Cabe destacar que en el caso de baja escala se alcanzó una producción máxima de cera de 28% a 500°C con un 30% de carga de H-MOR, en cambio en el presente resultado de alta escala, para la misma carga de catalizador, se alcanzó también un 28% de producción de ceras pero a una temperatura de 450°C.

Para un mejor análisis del efecto de la temperatura a mayor escala se condujo una serie de experimentos bajo las condiciones de Rampa Rápida y baja escala a 380°C, con una carga de 30% de H-MOR para ser contrastado con los resultados de baja temperatura a alta escala. El resumen de estos resultados puede verse en la Figura 3-18.

En primer término puede observarse que para la temperatura de operación de 380°C hay un alto margen de error en los resultados, el que llega a valores de 18% para el caso de los líquidos, esto se debe a que a esta temperatura la pirólisis térmica es prácticamente inexistente como fue mostrado previamente, y sólo ocurre pirólisis catalítica cuyo desempeño bajo estas condiciones está sujeta al contacto entre el catalizador y el polímero, esto da lugar a un efecto no estudiado que tiene que ver con el grado de mezcla y contacto que hay entre catalizador y polímero, y dado que en este estudio la mezcla entre catalizador y polímero fue realizada manualmente y evaluada simplemente de forma visual, se puede suponer que el grado de mezcla de la carga inicial del reactor sufrió cambios de un experimento a otro dejando en algunos casos zonas con menor cantidad de catalizador que otras, alterando por supuesto los resultados.

Sin embargo puede verse que para todas las temperaturas estudiadas, al aumentar la escala se obtiene una menor producción de gases al ser comparada con los experimentos de menor escala. Esta reducción en la producción de gases es compensada por un incremento en la generación de sólidos, como en los casos a 380 y 400°C, o un aumento de ceras y líquidos, como el caso a 450°C. Este hecho se debe a la baja transferencia calórica sufrida por el lecho del reactor al aumentar la escala, tal como se ha recalcado anteriormente, esto conlleva a que el bulk del reactor se vea enfrentado a temperaturas menores a las programadas generándose distorsiones en las fracciones obtenidas.

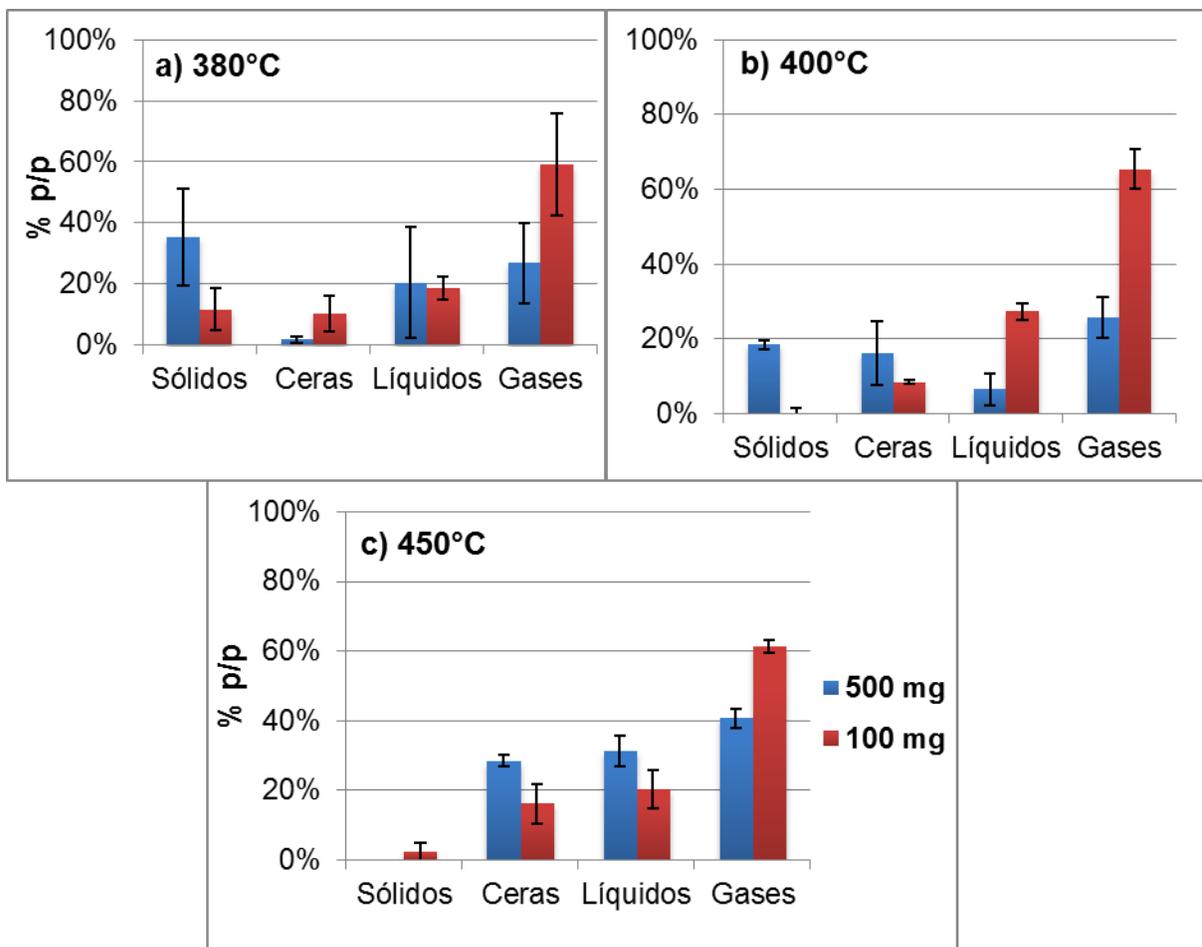


Figura 3-18: Comparación de los productos de degradación entre Escala Baja y Alta, con Rampa Rápida, para la pirólisis catalítica con un 30% de carga de H-MOR a las temperaturas: a) 380°C, b) 400°C y c) 450°C.

Como ejemplo, se sabe por los resultados de TGA que a 380°C la pirólisis térmica es inefectiva y que la pirólisis catalítica sólo opera a una velocidad reducida, por lo que al aumentar la escala gran parte de los reactivos se vieron sometidos a una temperatura incluso menor por lo que los sólidos obtenidos como producto de estos

ensayos fueron principalmente sólidos sin reaccionar. Esto puede llevar a pensar a un aumento en los tiempos de operación para reacciones a mayor escala, o incluso en un cambio del modo de operación de la reacción.

Esto explica la menor producción gaseosa para todas las temperaturas, así como la mayor producción de fracciones de alto peso molecular, como sólidos, líquidos y gases, con la observación que para los casos de baja temperatura, parte de los sólidos producidos no corresponden a residuo sólido de la reacción (o coque) sino que a polímero sin reaccionar que no alcanzó la temperatura de inicio de la reacción para las condiciones en las que se encuentra localmente dentro del lecho del reactor. Este hecho se ha reportado en la literatura, donde se establece que a condiciones de menor transferencia calórica dentro del reactor se registran menores conversiones de compuestos de bajo peso molecular y, consecuentemente, una mayor producción de ceras [87], por lo que a la hora de diseñar un proceso de mayor escala para este tipo de reacciones la transferencia calórica debiese ser uno de los puntos más importantes a considerar cuando se escoge el modo de operación.

4. CONCLUSIONES

Se logró modificar la acidez de una zeolita tipo Mordenita produciendo dos modificaciones (LaH-MOR y H-MOR), sin afectar sus características cristalográficas o propiedades originales.

El análisis termogravimétrico arrojó un descenso en las temperaturas de *onset*, *peak*, y *offset* para la degradación de un polietileno de alta densidad para todas las cargas de catalizador, el mayor descenso en la temperatura máxima de degradación se obtuvo con una carga de 50% de H-MOR y fue de 58°C. Además, los ensayos de degradación mostraron que la presencia de todas las modificaciones de la zeolita efectivamente redujeron la temperatura de degradación y cambiaron la distribución de productos obtenidos para todas las cargas estudiadas representando una mejoría en la distribución de productos respecto a la degradación puramente térmica.

Respecto a las variables de operación estudiadas se pudo concluir que al aumentar la acidez del catalizador se obtiene una mayor producción de compuestos de bajo peso molecular y una distribución de productos más estrecha. También, al aumentar la cantidad de catalizador cargado se obtiene una mayor producción de compuestos de bajo peso molecular y una distribución menos dispersa de productos. Y finalmente, al estudiar el efecto de la temperatura, se obtuvo que un aumento en este parámetro conduce a una mayor producción de compuestos de alto peso molecular, sin embargo bajas temperaturas producen bajas conversiones y selectividades. Se concluyó que para el caso en estudio la temperatura de 450°C representaba una temperatura óptima de operación.

Respecto del análisis de la rampa de temperatura utilizada se encontró que al disminuir la velocidad de calentamiento se produce una mayor cantidad de productos de alto peso molecular, pero este efecto sólo se hace considerable en catalizadores de baja acidez, baja carga de catalizador o temperaturas moderadas, por lo que puede ser exitosamente superado sin cambiar el modo de operación.

En lo relativo a la escala se encontró que al aumentar la escala de la reacción se pudo observar un descenso en la producción gaseosa transversalmente para todas las condiciones estudiadas, por lo que se concluye que este parámetro si es una consideración de diseño relevante dado que el modo de operación y la transferencia calórica asociada a este afectan de manera considerable los productos obtenidos, independiente de la carga de catalizador o temperatura de operación.

Este trabajo permitió mostrar que una modificación ácida de una zeolita natural se puede utilizar de forma efectiva para reducir la temperatura de operación de la

degradación catalítica y que distintas proporciones de productos se obtienen al cambiar sus principales variables de operación (carga de catalizador, temperatura de operación, rampa de calentamiento y escala de la reacción), por lo que se pueden sintonizar estos parámetros para privilegiar la obtención de algún producto de interés. Además de que permite visualizar posibles mejoras y optimizaciones al montaje utilizado así como una posible refinación de los resultados obtenidos, como lo es un análisis químico de los líquidos y ceras obtenidos junto con una precisa valoración energética de los mismos y una mejor caracterización de los sólidos producidos como subproducto indeseado de esta reacción. Es necesario además producir un balance energético global del proceso para poder compararlo efectivamente con procesos de reciclaje cuaternario y verificar su competitividad técnica y económica. Esto permitirá tener una mejor comprensión de los mecanismos de reacción y selectividades reales de la reacción bajo distintas condiciones.

Para futuras investigaciones se sugiere analizar otros modos de operación que permitan mejorar la transferencia calórica y con ello lograr mejores conversiones y selectividades a mayor escala, así como la comparación del desempeño de los catalizadores utilizados en el presente estudio versus otros catalizadores sintéticos utilizados en otros estudios.

Además en el futuro se debe acercarse al problema que motiva este estudio que es la degradación de desechos, por lo que se sugiere la utilización de varios tipos de polímero y, eventualmente, utilizar polímeros de desecho para realizar los ensayos y probar el desempeño del catalizador bajo condiciones más cercanas a las reales.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] SINGH, B., SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym Degrad Stabil* 93 (2008) 561–584.
- [2] PLASTIC EUROPE (ASSOCIATION OF PLASTIC MANUFACTURERS). *Plastics – The Facts 2010. An analysis of European plastic production, demand and recovery for 2009.* Publicado en 2010.
- [3] CONDE, M.P. Presente y futuro de la industria del plástico en México. Pemex Petroquímica. [En línea] <<http://www.ptq.pemex.com/productosyservicios/eventosdescargas/Documents/Foro%20PEMEX%20Petroqu%C3%ADmica/2012/03%20Mercado%20pl%C3%A1sticos%202012.pdf>> [Consulta: 25 de Mayo de 2013].
- [4] Situación del Mercado. Chileplast. [En línea] <http://www.chileplast.cl/site/index.php?option=com_content&view=article&id=53&Itemid=71> [Consulta: 25 de Mayo de 2013]
- [5] ASIPLA. *Plastiguía 2007 – 2008.*[En línea] <http://www.asipla.cl/plastiguia/fr_estadistica.html>[Consulta: 1 de Febrero de 2012]
- [6] AL-SALEM, S.M., LETTIERI, P., BAEYENS, J. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Prog Energ Combust* 36 (2010) 103–129.
- [7] AL-SALEM, S.M., LETTIERI, P., BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Manage* 29 (2009) 2625–2643.
- [8] BASFAR, A.A., IDRIS ALI, K.M. Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). *Polym Degrad Stabil* 91 (2006) 437–443.
- [9] PANDA, A.K., SINGH, R.K., MISHRA, D.K., Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products – A world perspective. *Renew Sust Energ Rev* 14 (2010) 233–248.
- [10] SCOTT, G. Green polymers. *Polym Degrad Stabil* 68 (2000) 1–7.
- [11] SCHEIRS, J., KAMINSKY, W. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels.* Londres, John Wiley & Sons, 2006. 816p.

- [12] YAMAMOTO, T., et al. Gasification and smelting system using oxygen blowing for municipal waste. *ISIJ International* 40 (2000) 260–265.
- [13] MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE, GOBIERNO DE CHILE. Reporte Asociado a la Generación de Residuos Sólidos en Chile. 2009. [en línea] <<http://152.74.152.95/ocde/esp/stsw5-esp.asp>> [Consulta: 5 diciembre 2011].
- [14] COMISIÓN NACIONAL DE MEDIO AMBIENTE. Política de Gestión Integral de Residuos Sólidos. 2005. [en línea] <http://www.sinia.cl/1292/articles-26270_pol_rsd> [Consulta: 12 diciembre 2011].
- [15] MURATA, K., SATO, K., SAKATA, Y. Effect of pressure in thermal degradation of polyethylene. *J Anal Appl Pyrol* 71 (2004) 569–589.
- [16] FARAVELLI, T., et al. Thermal degradation of polystyrene. *J Anal Appl Pyrol* 60 (2001) 103–121.
- [17] WALLIS, M., BHATIA, S. Thermal degradation of high density polyethylene in a reactive extruder. *Polym Degrad Stabil* 92 (2007) 1721-1729.
- [18] MASTRAL, F.J., et al. Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *J Anal Appl Pyrol* 63 (2002) 1–15.
- [19] GARFORTH, A., et al. Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidised bed reactor. *Appl Catal A-Gen* 169 (1998) 331–342.
- [20] SING, B., SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym Degrad Stabil* 93 (2008) 561–584.
- [21] MURATA, K., et al. Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers. *J Anal Appl Pyrolysis* 65 (2002) 71-90.
- [22] ARANDES, J.M., et al. Thermal recycling of polystyrene and polystyrene-butadiene dissolved in a light cycle oil. *J Anal Appl Pyrolysis* 70 (2003) 747-760.
- [23] RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, M., et al. Degradation and stabilization of poly(ethylene-*stat*-vinyl acetate): 1 – Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polym Degrad Stabil* 91 (2006) 154-164.

- [24] MASTRAL, J., BERRUECO, C., CEAMANOS, J. Pyrolysis of high-density polyethylene in free-fall reactors in series. *Energ Fuel* 20 (2006) 1365-1371.
- [25] AGUADO, J., et al. Influence of the operating variables on the catalytic conversion of a polyolefin mixture over HMCM-41 and nanosized HZSM-5. *Ind Eng Chem Res* 40 (2001) 5696-5704.
- [26] ZUEV, V., BERTINI, F., AUDISIO, G. Investigation on the thermal degradation of acrylic polymers with fluorinated side-chains. *Polym Degrad Stabil* 91 (2006) 512-516.
- [27] ACHILIAS, D., et al. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *J Hazard Mater* 149 (2007) 536-542.
- [28] DEMIRBAS, A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *J Anal Appl Pyrol* 72 (2004) 97-102.
- [29] KAMINSKY, W., PREDEL, M., SADIKI, A. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polym Degrad Stabil* 8 (2004) 1045-1050.
- [30] DONAJ, P.J. et al. Pyrolysis of polyolefins for increasing de yield of monomers' recovery. *Waste Manage* 32 (2012) 840-846.
- [31] MANOS, G., GARFORTH, A., DWYER, J. Catalytic degradation of high-density polyethylene on an ultrastable-Y zeolite. Nature of initial polymer reactions, pattern of formation of gas and liquid products, and temperature effects. *Ind Eng Chem Res* 39 (2000) 1203-1208.
- [32] KIM, S.S., KIM, S. Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. *Chem Eng J* 98 (2004) 53–60.
- [33] SETH, D., SARKAR, A. Thermal pyrolysis of polypropylene: effect of reflux-condenser on the molecular weight distribution of products. *Chem Eng Sci* 59 (2004) 2433–2445.
- [34] SERRANO, D.P., et al. Performance of a continuous screw kiln reactor for the thermal and catalytic conversion of polyethylene-lubricating oil base mixtures. *Appl Catal B-Environ* 44 (2003) 95–105.
- [35] PARK, D.W., et al. Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts. *Polym Degrad Stabil* 65 (1999) 193–198.

- [36] LEE, S.Y. Catalytic degradation of polystyrene over natural clinoptilolite zeolite. *Polym Degrad Stabil* 74 (2001) 297–305.
- [37] LEE, S.Y., et al. Catalytic conversion of low-density polyethylene using a continuous screw kiln reactor. *Catal Today* 75 (2002) 257–262.
- [38] PARK, J.J., et al. Characteristics of LDPE pyrolysis. *Korean J Chem Eng* 19 (2002) 658–662.
- [39] HWANG, E.Y., et al. Catalytic degradation of polypropylene I. Screening of catalysts. *Korean J Chem Eng* 15 (1998) 434–438.
- [40] HWANG, E.Y., et al. Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene. *J Anal Appl Pyrol* 62 (2002) 351–364.
- [41] BAGRI, R., WILLIAMS, P.T. Fluidised-bed catalytic pyrolysis of polystyrene. *J I Energy* 75 (2002) 117–123.
- [42] KIM, J.R., YOON, J.H., PARK, D.W. Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene. *Polym Degrad Stabil* 76 (2002) 61–67.
- [43] McCAFFREY W.C., KAMAL, M.R., COOPER, D.G. Thermolysis of polyethylene. *Polym Degrad Stabil* 47 (1995) 133–139.
- [44] AGUADO, J. et al. Catalytic conversion of polyolefins into fuels over Zeolite beta. *Polym Degrad Stabil* 69 (2000) 11–16.
- [45] SEO, Y.H., LEE, K.H., SHIN, D.H. Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis. *J Anal Appl Pyrol* 70 (2003) 383–398.
- [46] ZADGAONKAR, A. Conversion of Waste Plastic into Liquid Hydrocarbons / Energy. A major breakthrough in the arena of non-conventional sources of energy. Information Brochure and Technical Write-Up. [en línea] <www.frantechasia.com/Downloads/Eco%20Friendly%20Plastic%20Fuel.pdf> [Consulta: 10 diciembre 2012]
- [47] OHKITA, H., et al. Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene. *Ind Eng Chem Res* 32 (1993) 3112–3116.

- [48] LONYI, F., VALYON, J. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. *Micropor Mesopor Mat* 47 (2001) 293–301.
- [49] ARMAROLI, T. FTIR study of the interaction of some branched aliphatic molecules with the external and internal sites of H-ZSM5 zeolite. *Chem Phys Let* 2 (2000) 3341–3348.
- [50] CERQUEIRA, H.S., et al. Influence of coke on the acid properties of a USHY zeolite. *Micropor Mesopor Mat* 38 (2000) 197–205.
- [51] BARTHOLOMEW, C. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl Catal A-Gen* 212 (2001) 17–60.
- [52] TANABE, K., et al. *New solid acids and bases: Their catalytic properties*. Elsevier, 1990. 365p.
- [53] COELHO, A., et al. The effect of ZSM-5 zeolite acidity in the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis. *Appl Catal A-Gen* 413–414 (2012) 183–191.
- [54] NEVES, I.C., et al. The effect of acidity behaviour of Y zeolites on the catalytic degradation of polyethylene. *Eur Polym J* 42 (2006) 1541–1547.
- [55] JUNG, J.S., PARK, J.W., SEO, G. Catalytic cracking of n-octane over alkali-treated MFI zeolites. *Appl Catal A-Gen* 288 (2005) 149–157.
- [56] MARCILLA, A., et al. Kinetic study of the catalytic decomposition of different commercial polyethylenes over an MCM-41 catalyst. *J Anal Appl Pyrol* 64 (2002) 85–101.
- [57] SARATHY, S., WALLIS, M.D., BATHIA, S.K. Effect of catalyst loading on kinetics of catalytic degradation of high density polyethylene: Experiment and modelling. *Chem Eng Sci* 65 (2010) 796–806.
- [58] MASTRAL, J.F., et al. Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite. *Poly Degrad Stabil* 91 (2006) 3330–3338.
- [59] HERNÁNDEZ, M.R., GARCÍA, A.N., MARCILLA, A. Study of the gases obtained in thermal and catalytic pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor. *J Anal Appl Pyrol* 73 (2005) 314–322.

- [60] LOPEZ-URIONABARRENECHEA, A., et al. Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste. *J Anal Appl Pyrol* 96 (2012) 54–62.
- [61] AGUADO, J., et al. Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties. *J Anal Appl Pyrol* 85 (2009) 352–358.
- [62] SERRANO, D.P., et al. Catalytic cracking of polyethylene over nanocrystalline HZSM-5: Catalyst deactivation and regeneration study. *J Anal Appl Pyrol* 79 (2007) 456–464.
- [63] ANGYAL, A., et al. Catalytic cracking of polyethylene waste in horizontal tube reactor. *Polym Degrad Stabil* 94 (2009) 1678–1683.
- [64] AUERBACH, S.M., CARRADO, K.A., DUTTA, P.K. Handbook of zeolite science and technology. Marcel Dekker, Inc. Nueva York, 2003. 1204p.
- [65] CEJKA, J., CORMA, A., ZONES, S. Zeolites and catalysis. Synthesis, reactions and applications. Wiley-VCH. Weinheim, 2010. 918p.
- [66] RAHIMI, N., KARIMZADEH, R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Appl Catal A-Gen* 398 (2011) 1–17.
- [67] ATOMIC SCALE DESIGN NETWORK. Zeolites. [en línea] <<http://www.asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.shtml>> [Consulta: 10 abril 2013]
- [68] BAERLOCHER, C., MEIER, W.M., OLSON, D.H. Atlas of zeolite framework types. 5ta Edición. Elsevier, 2001.
- [69] PARK, J.W., KIM, J.H., SEO, G. The effect of pore shape on the catalytic performance of zeolites in the liquid-phase degradation of HDPE. *Polym Degrad Stabil* 76 (2002) 495–501.
- [70] ALI, S. et al. Polymer waste recycling over “used” catalysts. *Catal Today* 75 (2002) 247–255.
- [71] CARDONA, S.C., CORMA, A. Tertiary recycling of polypropylene by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor: Use of spent equilibrium FCC commercial catalyst. *Appl Catal B-Environ* 25 (2000) 151–162.
- [72] CID, R., PECCHI, G. Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts. *Appl Catal* 14 (1985) 15–21.

- [73] MARCILLA, A., HERNÁNDEZ, M.R., GARCÍA A.N. Study of the polymer-catalyst contact effectivity and the heating rate influence on the HDPE pyrolysis. *J Anal Appl Pyrol* 79 (2007) 424–432.
- [74] GAO, F. Pyrolysis of waste plastics into fuels. Tesis (PhD. Chemical and Process Engineering). University of Canterbury, 2010. 196 h.
- [75] GONZÁLEZ, Y.S., et al. Thermal and catalytic degradation of polyethylene wastes in the presence of silica gel, 5A molecular sieve and activated carbon. *J Hazard Mater* 187 (2011) 101–112.
- [76] KUMAR, S., PANDA, A.K., SINGH, R.K. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resour Conserv Recy* 55 (2011) 893–910.
- [77] LEE, Y.J., et al. Nanocrystalline beta zeolite: An efficient solid acid catalyst for the liquid-phase degradation of high-density polyethylene. *Appl Catal B-Environ* 83 (2008) 160–167.
- [78] HUANG, W.C., et al. Thermochemical conversion of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts. *Fuel* 89 (2010) 2305–2316.
- [79] DURMUŞ, A., et al. Thermal-catalytic degradation kinetics of polypropylene over BEA, ZSM-5 and MOR zeolites. *Appl Catal B-Environ* 61 (2005) 316–322.
- [80] JOINT COMMITTEE OF POWDER DIFFRACTION STANDARDS – International Centre of Diffraction Data. 06-0239, Mordenite. 2002.
- [81] JOINT COMMITTEE OF POWDER DIFFRACTION STANDARDS – International Centre of Diffraction Data. 74-1758, Dickite. 2002.
- [82] SURYANARAYANA, C., GRANT NORTON, M. X-Ray Diffraction: A practical approach. Nueva York, Plenum Press, 1998. 273p.
- [83] COVARRUBIAS, C., GRACIA, F., PALZA, H. Catalytic degradation of polyethylene using nanosized ZSM-2 zeolite. *Appl Catal A-Gen* 384 (2010) 186–191.
- [84] CÉSPEDES-ORTIZ, M., et al. Zeolitas naturales de diferentes yacimientos composición y estabilidad química y térmica. *Revista Cubana de Química* 23 (2011) 80–88.

- [85] LI, S., et al. Brønsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study. *J Am Chem Soc* 129 (2007) 11161 – 11171.
- [86] ENCINAR, J.M., GONZÁLEZ, J.F. Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic Study. *Fuel Process Technol* 89 (2008) 678–686.
- [87] AKHTAR, J., SAIDINA AMIN, N.A. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renew Sust Energ Rev* 16 (2012) 5101–5109.
- [88] RANGARAJAN, S., BHAN, A., DAOUTIDIS, P. Language-oriented rule-based network generation and analysis: Applications of RING. *Comput Chem Eng* 46 (2012) 141–152.

ANEXO B

En la Figura B-1 se puede ver la distribución de sectores de los cromatogramas, en el que se toma como ejemplo la cromatografía de los gases producidos por la reacción de 30% H-MOR a 400°C en condiciones isotérmicas y a una escala de 500 mg de polímero cargado.

En la Tabla B-1 se resumen los tiempos de elusión en minutos considerados para los límites de cada rango de compuestos.

Tabla B-1: Tiempos de elusión inicial y final para la estimación de los rangos de compuestos.

Rango	Tiempos de Elusión [min]
$C_1 - C_2$	0 – 1,6
C_3	1,7 – 3,7
C_4	3,8 – 6,1
C_5	6,2 – 7,3
$C_6 - C_7$	7,4 –

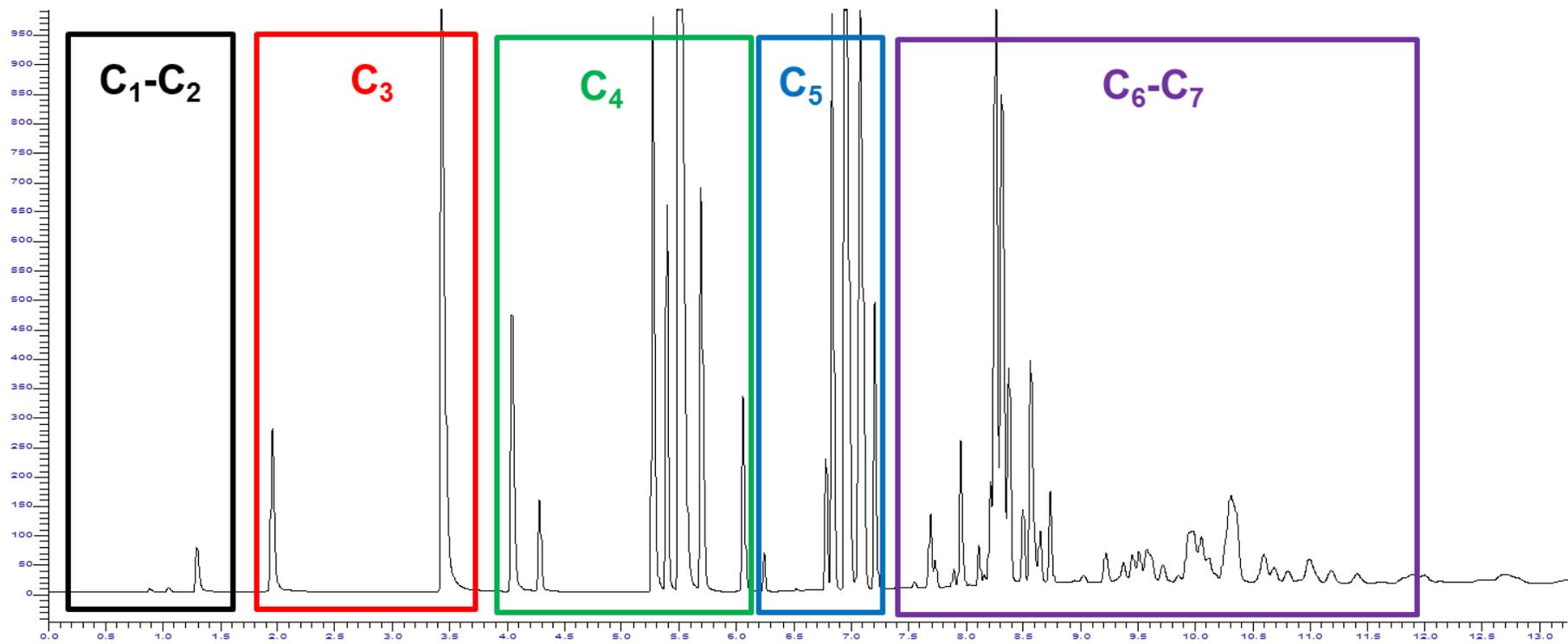


Figura B-1: Sectorización de un cromatograma para estimación de producciones gaseosas por número de carbonos

