



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

ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE PIRÓLISIS
CATALÍTICA DE POLIETILENO

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

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CÍVIL QUÍMICO

MADELEINE NATALIE COLET LAGRILLE

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FRANCISCO GRACIA CAROCA
RAÚL QUIJADA ABARCA
CRISTIÁN COVARRUBIAS GALLARDO

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Proyecto COPEC-UC 9C006 CC.2545

SANTIAGO DE CHILE

2015

Resumen

Las poliolefinas son uno de los plásticos de mayor producción y es por esto que representan un gran porcentaje de los desechos plásticos. Lo anterior, junto con las exigencias de las normativas medioambientales, hace que el tema del reciclaje de estos desechos sea un tema relevante. Dentro de los tipos de reciclaje de desechos se destaca el reciclaje químico donde uno de los procesos más utilizados es la pirólisis, la cual puede realizarse en presencia de un catalizador obteniendo una mayor selectividad y productos de mayor valor comercial.

El objetivo de esta tesis es estudiar las variables de operación de la pirólisis catalítica de polietileno y, de este modo, controlar la selectividad hacia gases o condensables (ceras y líquidos) en un reactor de lecho fijo, utilizando diferentes catalizadores tanto comerciales como otros desarrollados en el laboratorio. Los productos gaseosos y condensables obtenidos fueron analizados en cromatógrafos de gas para comparar su composición.

Se logró establecer que las condiciones de operación adecuadas fueron 450°C y 50 % en peso de carga de catalizador y no se observaron efectos al utilizar distintos tipos de polietileno. Al usar un catalizador se disminuyó la temperatura de degradación notando un aumento del porcentaje de gases entre un 83 %-51 % con respecto a una pirólisis térmica, donde solo se producen entre un 0,8 %-1 %. Con los catalizadores desarrollados en el laboratorio se obtuvo un mayor porcentaje de condensables (28 %-48 %) comparado con lo obtenido con los comerciales (11 %-29 %) y esto se debe principalmente a las propiedades ácidas y estructurales de ellos. En general, los catalizadores mostraron que aumentaban la cantidad de C4 presentes en los gases. Por otra parte, los productos condensables al ser caracterizados mostraron un alto porcentaje de hidrocarburos del rango diésel, observando un especial aumento de estos en los catalizadores desarrollados en el laboratorio. Además, se realizaron pirólisis con mezclas de poliolefinas, demostrando que se disminuye la cantidad de gases y se favorece la producción de condensables. Luego se estudió la desactivación de los diferentes catalizadores, observando que los desarrollados en el laboratorio se desactivan más rápidamente, sin embargo, estos pueden ser regenerados logrando resultados similares a uno comercial. Por otra parte, se comprobó que en un lecho fijo se pueden predecir bien los resultados obtenidos en reactores tipo industriales. Finalmente, se realizó una evaluación de prefactibilidad económica con uno de los catalizadores desarrollados en el laboratorio, obteniendo un VAN positivo.

Gracias al estudio realizado se comprobó que con los catalizadores desarrollados en el laboratorio se pueden obtener combustibles de buena calidad. Se espera en el futuro que este tipo de catalizadores ayuden a que la pirólisis sea una alternativa rentable para disminuir la cantidad de desechos plásticos.

A cada uno de los que me acompañaron en esta etapa de mi vida

Agradecimientos

Llegó el momento de despedirme de una de las mejores etapas de mi vida. El cariño que le tome a los momentos que viví en esta facultad y a todos los espacios en que me tocó compartir con tanta gente, con tan diversas historias, es gigante y no quisiera irme tan pronto. A la vez sé, que como tantas otras etapas, se deben dejar atrás y se deben seguir viviendo las nuevas aventuras que me depara el futuro.

Agradezco mucho a todos los docentes que me formaron como InJeniera Civil Química, en especial, a mi profesor guía Humberto Palza por darme la oportunidad de participar en este proyecto y también a todos esos funcionarios que te atendían siempre con una sonrisa cuando le pedías ayuda administrativa.

A mis compañeros y amigos de plan común e IQBTs (Marie, JP, Willy, Alice, Clau, Moisés, Daniel, Pili, Pablo, Maca, Feña, Huepe, Waldo, Nati) por su simpatía y ayuda y, en especial, a mis grandes amigos que gané en Beauchef que estuvieron en las buenas y las malas, aconsejándome, ayudándome, soportándome, sonriéndome, haciéndome reír, yendo a tomar té, carreteando, yendo a conciertos, viajando, etc. Una mención especial a mis compañeros de Magíster IQ: Clau, Daniel, Moisés, gracias por ser mis amigos, gracias por ser tan especiales, por tenerme paciencia, por ayudarme, por compartir este largo tiempo en Beauchef conmigo, los quiero mucho. También quiero agradecer a Pili, por ser una compañera de trabajos y amiga genial, por escucharme y acompañarme también en esta etapa. No puede faltar un agradecimiento especial a la amiga desde los primeros días que pise esta facultad, Marie, gracias por estar conmigo y escucharme, por tenerme paciencia, por todos estos años de amistad que espero perduren por muchos más.

A todos mis compañeros y parceros del laboratorio de Ingeniería de Polímeros con los que alcancé a compartir (Omar, Cristhian, Dario, Moisés malo, Moisés bueno, Jorge, Ariel, Pato, Elizabeth, René, Chico, Mauricio, JuanRa, Manu (infiltrado), Julian, Pablote, Varula, Kathy, Juan) por ser los mejores, cuánto extrañaré que me hagan reír todos los días! e, incluso, su “bullying”. Gracias por darse el tiempo de conocerme! los extrañaré demasiado (y demasiado es poco). En especial, a mis compañeros de oficina, Moisés, Dario, Omar y el ocasional Cristhian, gracias por sus consejos, ideas, ayuda y cariño. Aquí no podía faltar Juanito y Ricardo, dos excelentes funcionarios que me ayudaron demasiado con mi tesis y también con los que fue muy agradable conversar, me reí mucho!. Muchísimas gracias a los dos!

Y por último y no menos importante, a toda mi familia (papá, mamá y hermana) por tenerme paciencia y ayudarme llegar hasta aquí, gracias por su apoyo incondicional! por darme todo lo necesario para llegar hasta donde estoy! por su amor! Gracias por darme las alas que necesitaba para volar hasta la montaña que yo quisiera :)

MUCHAS GRACIAS A TODOS! SIN USTEDES NO LOGRÓ LLEGAR HASTA AQUÍ :)

Tabla de contenido

| | |
|---|-----------|
| Índice de tablas | xi |
| Índice de figuras | xiii |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. La generación de desechos plásticos | 1 |
| 1.2. Sistemas de gestión de los desechos plásticos y su valorización | 4 |
| 1.3. Reciclaje Químico: Producción de combustibles y materias primas a partir de desechos plásticos | 7 |
| 1.3.1. Despolimerización Química | 7 |
| 1.3.2. Gasificación | 7 |
| 1.3.3. Pirólisis térmica y catalítica | 8 |
| 1.3.4. Hidrogenación | 12 |
| 1.4. Catalizadores utilizados en la pirólisis de desechos plásticos | 13 |
| 1.4.1. Catalizadores Sólidos Ácidos | 13 |
| 1.4.2. Catalizadores FCC (<i>Fluid Catalytic Cracking</i>) | 18 |
| 1.4.3. Sílicas Mesoporosas | 18 |
| 1.4.4. Otros tipos de catalizadores | 18 |
| 1.5. Tipos de reactores utilizados en procesos de pirólisis | 20 |
| 1.6. Mecanismos de reacción para la degradación de desechos plásticos mediante pirólisis | 22 |
| 1.6.1. Mecanismo de reacción para la degradación térmica | 22 |
| 1.6.2. Mecanismo de reacción para la degradación catalítica | 25 |
| 1.6.3. Formación de coque en la degradación de catalítica y su efecto en la desactivación del catalizador | 29 |
| 1.7. Objetivos | 33 |
| 1.7.1. Objetivo general | 33 |
| 1.7.2. Objetivos específicos | 33 |
| 2. Parte Experimental | 34 |
| 2.1. Materiales y equipo experimental | 34 |
| 2.2. Modificación de zeolitas | 36 |
| 2.2.1. Mordenitas | 36 |
| 2.2.2. Zeolita Y | 37 |
| 2.3. Caracterización de zeolitas | 38 |
| 2.3.1. Tamaño de partícula | 38 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 2.3.2. | Razón Si/Al | 38 |
| 2.3.3. | Fuerza ácida superficial | 38 |
| 2.4. | Ensayos de degradación de plásticos | 39 |
| 2.4.1. | Análisis termogravimétrico de muestras | 39 |
| 2.4.2. | Reacciones de pirólisis en un reactor de lecho fijo semibatch | 39 |
| 2.4.3. | Reacciones de pirólisis en reactor tipo tornillo | 40 |
| 2.4.4. | Regeneración catalizadores | 41 |
| 2.5. | Caracterización de los productos de pirólisis | 42 |
| 2.5.1. | Caracterización de productos gaseosos | 42 |
| 2.5.2. | Caracterización de productos condensables | 42 |
| 3. | Resultados y discusiones | 43 |
| 3.1. | Propiedades de las zeolitas utilizadas | 43 |
| 3.2. | Estudio preliminar de la pirólisis de polietileno | 46 |
| 3.2.1. | Influencia de la temperatura, carga y tipo de catalizador en la pirólisis de polietileno | 46 |
| 3.2.2. | Influencia del tipo de polietileno utilizado en la pirólisis catalítica | 49 |
| 3.3. | Estudio de la actividad de diferentes catalizadores para pirólisis de PEAD | 51 |
| 3.3.1. | Análisis termogravimétrico (TGA) de muestras de PEAD solas y con catalizador | 51 |
| 3.3.2. | Reacciones de pirólisis en reactor de lecho fijo utilizando catalizadores naturales y comerciales | 54 |
| 3.3.3. | Análisis cromatográfico de los productos obtenidos | 56 |
| 3.4. | Validación técnica y comercial de la pirólisis catalítica de poliolefinas | 61 |
| 3.4.1. | Pirólisis catalítica de diferentes catalizadores para mezcla de poliolefinas | 61 |
| 3.4.2. | Estudio de la desactivación y recuperación de catalizadores | 64 |
| 3.4.3. | Pirólisis en reactor tipo tornillo de polietileno de alta de densidad | 66 |
| 3.4.4. | Balace de Energía | 68 |
| 3.4.5. | Evaluación de prefactibilidad económica para la instalación de una planta de pirólisis de desechos plásticos | 70 |
| 4. | Conclusiones | 75 |
| | Bibliografía | 77 |
| | Anexos | 91 |
| | A. Cálculo de rendimientos para reacciones de pirólisis en un lecho fijo | 92 |
| | B. Funcionamiento y cambios realizados a reactor tipo tornillo | 94 |
| | C. Gráficos de medición de fuerza ácida zeolitas | 96 |
| | D. Flujo de caja detallado | 98 |

*

Índice de tablas

| | | |
|-------|---|----|
| 1.1. | Cantidad de Residuos Sólidos Urbanos Plásticos en EE.UU para el año 2012 | 3 |
| 1.2. | Poder calorífico de plásticos comparado con combustibles convencionales . . | 5 |
| 1.3. | Resumen de algunos procesos de pirólisis comerciales operacionales | 11 |
| 1.4. | Rendimiento de los distintos productos de la degradación catalítica de PEAD sobre diferentes zeolitas | 17 |
| 1.5. | Tipo de reactores utilizados en la pirólisis de desechos plásticos | 20 |
| 1.6. | Mecanismos de degradación térmica y rendimiento de monómeros para plásticos comunes | 23 |
| 2.1. | Características zeolitas HZSM-5 adquiridas | 35 |
| 3.1. | Propiedades de las zeolitas MOR, HZSM-5 y NaY | 43 |
| 3.2. | Fuerza ácida de zeolitas protonadas HMOR, HZSM-5 y HY | 43 |
| 3.3. | Propiedades de las mordenitas protonadas modificadas con sales de cobre . . | 44 |
| 3.4. | Resultados del análisis termogravimétrico realizados a muestras de PEAD solas y con catalizador | 51 |
| 3.5. | Balance de energía realizado para un lecho fijo | 69 |
| 3.6. | Inversión para una planta de pirólisis de desechos plásticos | 70 |
| 3.7. | Detalles del costo del catalizador modificado mediante el método de protonación HMOR(1) | 71 |
| 3.8. | Resumen de los cálculos del flujo de caja para el análisis de prefactibilidad económica | 72 |
| 3.13. | Análisis de sensibilidad de la evaluación de prefactibilidad económica para la instalación de una planta de pirólisis de desechos plásticos | 73 |
| A.2. | Ejemplo de datos necesarios para calcular rendimientos | 92 |
| B.1. | Ajuste de la temperatura de trabajo (°C) en zona 1 y 2 | 94 |
| B.2. | Ajuste de velocidad del tornillo (RPM) en el variador de frecuencias (Hz) . . | 95 |
| B.3. | Cambios que se realizaron al reactor tipo tornillo | 95 |
| D.1. | Flujo de Caja para la instalación de una planta de de pirólisis de desechos plásticos | 99 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 1.1. Demanda global de poliolefinas (2000-2012) | 1 |
| 1.2. Distribución de la demanda de plásticos por tipo (2012) | 2 |
| 1.3. Distribución de la demanda de plásticos por segmento del mercado (2012) . . | 2 |
| 1.4. Procesos de valorización de los desechos plásticos relacionados con el ciclo de producción de polímeros | 6 |
| 1.5. Eliminación en vertederos, Reciclaje y Recuperación Energética en Europa . | 6 |
| 1.6. Influencia de la temperatura en el rendimiento hacia los distintos productos para una pirólisis térmica de PEAD en un lecho fluidizado | 8 |
| 1.7. Influencia de la temperatura en el rendimiento hacia los distintos productos para un craqueo térmico de polietileno de desecho | 9 |
| 1.8. Influencia de la temperatura en el rendimiento hacia los distintos productos para un craqueo catalítico de polietileno de desecho | 9 |
| 1.9. Sitios ácidos presentes en catalizadores sólidos ácidos | 13 |
| 1.10. Tipos de estructuras más comunes en zeolitas | 14 |
| 1.11. Proceso de protonación | 15 |
| 1.12. Comparación de los rendimientos de hidrocarburos para la degradación cata- lítica de PEAD sobre varios catalizadores | 17 |
| 1.13. Esquema de la formación de coque (poliaromático) sobre HZSM-5 a partir de de propeno | 30 |
| 1.14. Modos de desactivación en zeolitas con estructuras típicas | 32 |
| | |
| 2.1. Esquema del reactor de lecho fijo | 39 |
| 2.2. Esquema del reactor tipo tornillo | 40 |
| | |
| 3.1. Difracción de Rayos X para las zeolitas modificadas en el laboratorio | 44 |
| 3.2. Reacciones de pirólisis térmica de PEmAD a distintas temperaturas | 46 |
| 3.3. Reacciones de pirólisis catalítica de PEmAD utilizando HMOR(0) a distintas temperaturas y carga de catalizador | 47 |
| 3.4. Reacciones de pirólisis catalítica de PEmAD utilizando CuAc-HMOR(0) a distintas temperaturas y carga de catalizador | 47 |
| 3.5. Reacciones de pirólisis catalítica de PEmAD utilizando CuCl ₂ HMOR(0) a dis- tintas temperaturas y carga de catalizador | 48 |
| 3.6. Rendimiento de ceras y líquidos para reacciones de pirólisis catalítica de PE- mAD utilizando HMOR(0) a 450°C y distinta carga de catalizador | 48 |
| 3.7. Reacciones de pirólisis catalítica de polietilenos de distinto tipo a T=450°Cy 50 % en peso de catalizador | 50 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.8. | Análisis termogravimétrico de muestras de PEAD virgen solas y con catalizador (50 %p/p) realizadas a una tasa de calentamiento de 20°C/min | 52 |
| 3.9. | Análisis termogravimétrico de muestras de PEAD de desecho solas y con catalizador (50 %p/p) realizadas a una tasa de calentamiento de 20°C/min | 53 |
| 3.10. | Reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen utilizando diferentes catalizadores a T=450°C y 50 % en peso de catalizador | 54 |
| 3.11. | Reacciones de pirólisis catalítica de PEAD de desecho utilizando diferentes catalizadores a T=450°C y 50 % en peso de catalizador | 54 |
| 3.12. | Análisis cromatográfico para los productos gaseosos obtenidos desde las reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen | 56 |
| 3.13. | Análisis cromatográfico para los productos gaseosos obtenidos desde las reacciones de pirólisis catalítica de PEAD de desecho | 57 |
| 3.14. | Análisis cromatográfico para los productos condensables obtenidos desde las reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen | 59 |
| 3.15. | Análisis cromatográfico para los productos condensables obtenidos desde las reacciones de pirólisis catalítica de PEAD de desecho | 60 |
| 3.16. | Reacciones de pirólisis térmica y catalíticas de una mezcla de PEAD, PEBD y PP de desecho utilizando diferentes catalizadores a T=450°C y 50 % en peso de catalizador | 61 |
| 3.17. | Análisis cromatográfico para los productos gaseosos obtenidos desde las reacciones de pirólisis catalítica de mezclas de PEAD, PEBD, PP | 62 |
| 3.18. | Análisis cromatográfico para los productos condensables obtenidos desde las reacciones de pirólisis catalítica de mezclas de PEAD, PEBD, PP | 63 |
| 3.19. | Estudio de la desactivación de HMOR para reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen a T=450°C y 50 % en peso de catalizador | 65 |
| 3.20. | Estudio de la desactivación de CuCl ₂ HMOR para reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen a T=450°C y 50 % en peso de catalizador | 65 |
| 3.21. | Estudio de la desactivación de HZSM-5 para reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen a T=450°C y 50 % en peso de catalizador | 65 |
| 3.22. | Estudio de la recuperación de CuCl ₂ HMOR para reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen a T=450°C y 50 % en peso de catalizador | 66 |
| 3.23. | Reacciones de pirólisis de PEAD en un reactor tipo tornillo | 67 |
| C.1. | Gráficos de valoración y distribución de fuerza ácida para HMOR(0) | 96 |
| C.2. | Gráficos de valoración y distribución de fuerza ácida para HMOR(1) | 96 |
| C.3. | Gráficos de valoración y distribución de fuerza ácida para HZSM-5(1) | 97 |
| C.4. | Gráficos de valoración y distribución de fuerza ácida para HZSM-5(2) | 97 |
| C.5. | Gráficos de valoración y distribución de fuerza ácida para HY | 97 |

Capítulo 1

Introducción

1.1. La generación de desechos plásticos

Los plásticos son polímeros que se caracterizan por ser fáciles de moldear por presión y/o calor gracias a sus propiedades. En general, estos tienen un muy bajo costo de producción y es por esto que son unos de los materiales que están más presentes en nuestro día a día encontrándolos, por ejemplo, en muebles, piezas de artículos electrónicos, envoltorios, envases, etc.

La demanda mundial de plásticos en el 2012 alcanzó las 275 millones de toneladas [1], y se espera que alcance las 380 millones de toneladas para el año 2020 [2]. Más de un 47% de la demanda de plásticos pertenece al grupo de las poliolefinas, polímeros que se obtienen a partir de alquenos (C_nH_{2n}). Entre las poliolefinas destacan el polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno lineal de baja densidad (PELBD), polietileno de alta densidad (PEAD) y el polipropileno (PP). En la Figura 1.1 se puede observar que el crecimiento del consumo de poliolefinas, luego de la crisis económica del año 2008, ha sido lento y se espera que en el futuro siga esta tendencia.

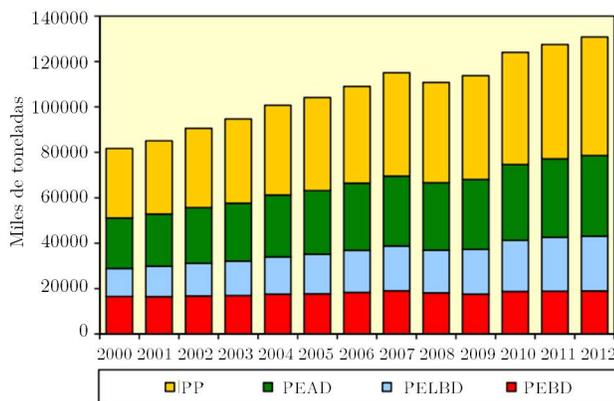


Figura 1.1: Demanda global de poliolefinas (2000-2012) [3]

El alto consumo de poliolefinas se debe a su versatilidad ya que tienen una amplia gama de aplicaciones como los envases, embalajes, electrodomésticos, fibras, etc. En la Figura 1.2 y 1.3 se observa la distribución de la demanda de plásticos en Europa por tipo y por segmento del mercado, respectivamente. Se puede notar que las poliolefinas dominan el mercado principalmente en el segmento de envases y embalajes.

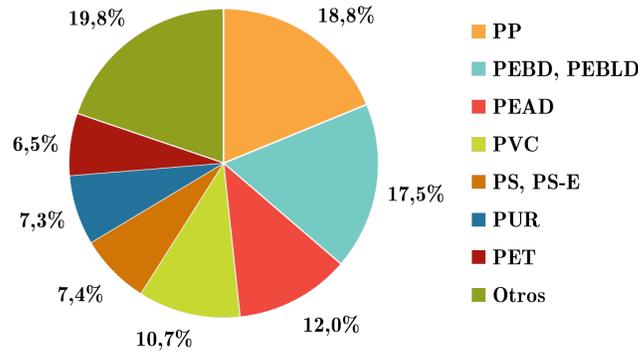


Figura 1.2: Distribución de la demanda de plásticos en Europa por tipo (2012) [4]

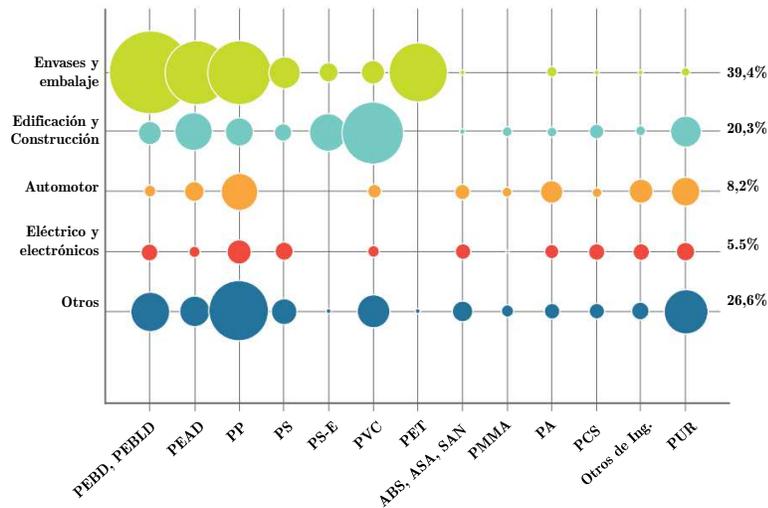


Figura 1.3: Distribución de la demanda de plásticos en Europa por segmento del mercado (2012) [4]

Si bien los plásticos se han convertido en un producto económico que ha mejorado las condiciones de vida del hombre, el alto crecimiento de su consumo ha producido un gran problema pues una vez que cumplen con su función estos son desechados provocando un gran daño al medio ambiente. Este daño se debe a que, por lo general, la mayoría de los plásticos son muy estables y poseen una gran resistencia a la degradación en condiciones ambientales [5].

Como se puede ver en la Figura 1.3, el mayor segmento del mercado de los plásticos es el de envases y embalaje, el cual produce una gran cantidad de desechos ya que, por lo general, la mayoría de estos productos se desechan inmediatamente tras su utilización. Debido a esto

podemos ver que un gran porcentaje de los desechos plásticos son poliolefinas. Por ejemplo, en EE.UU en el año 2012 se produjeron 251 millones de toneladas de desechos de las cuales un 12,7% son plásticos [6]. Dentro de este porcentaje, como se muestra en la Tabla 1.1, el polietileno es él que se encuentra en una mayor cantidad.

Tabla 1.1: *Cantidad de Residuos Sólidos Urbanos Plásticos en EE.UU para el año 2012 (en miles de toneladas) [6]*

| Tipo de plástico* | Generación | Recuperación | Desecho |
|----------------------------------|---------------|----------------------|---------------|
| PET | 4.520 | 880 (19,5 %) | 3.640 |
| PEAD | 5.530 | 570 (10,3 %) | 4.960 |
| PVC | 850 | — (0 %) | 870 |
| PEBD, PEBLD | 7.350 | 390 (5,3 %) | 6.960 |
| PLA | 50 | — (0 %) | 50 |
| PP | 7.190 | 40 (0,6 %) | 7.150 |
| PS | 2.240 | 20 (0,9 %) | 2.220 |
| Otros | 4.000 | 900 (22,5 %) | 3.100 |
| Total de plásticos en RSU | 31.750 | 2.800 (8,8 %) | 28.950 |

* PET: Tereftalato de Polietileno PVC: Policloruro de vinilo PLA: Ácido poliláctico
PS: Poliestireno

Los espacios en los vertederos han ido disminuyendo lo que ha llevado a un incremento en los costos de la disposición de los residuos sólidos [7]. Esto último, junto con el nivel de contaminación que producen este tipo de desechos, ha impulsado la reutilización y el reciclaje de ellos. En el caso de los desechos plásticos, en EE.UU ha crecido su porcentaje de recuperación de un 4,7% el año 1995 [8] a un 8,8% el año 2012 (Tabla 1.1). En Europa, un 51,3% de los desechos plásticos fueron recuperados el año 2008 [9] y este porcentaje subió a un 61,9% el año 2012 [4].

En Chile, el año 2011 el Ministerio del Medio Ambiente realizó un estudio acerca de los residuos producidos en Chile [10]. En este estudio se observó que un 11% de los residuos sólidos urbanos producidos fueron plásticos, y a partir de información entregada por las principales empresas que se dedican a la valorización de residuos industriales y/o residuos municipales, se logró estimar que un 4% de los desechos plásticos fueron recuperados.

1.2. Sistemas de gestión de los desechos plásticos y su valorización

Dados los problemas que ha creado estos últimos años la contaminación por residuos sólidos, se han elaborado sistemas de gestión de ellos donde el principal objetivo es establecer como prioridad la prevención de la generación de desechos. A esta prioridad le siguen la minimización de los desechos a través de la reutilización y reciclaje, recuperación energética y, finalmente, como una de las opciones menos favorables la eliminación [11].

En el caso de los desechos plásticos, se han impulsado distintas políticas alrededor del mundo para prevenir y minimizar la generación. Por ejemplo, se han establecido impuestos sobre los vertidos, y en algunos casos, para la incineración de los residuos. También, recientemente se ha dispuesto que la responsabilidad de los desechos generados sea delegada al productor [12]. Esta medida se ha aplicado en Europa especialmente a los desechos que generan los envases y empaques, lo que ha llevado a que productores busquen alternativas para disminuir el impacto que causa que estos terminen rápidamente en la basura. Así es como hoy, por ejemplo, se ha mejorado el diseño de los envases y empaques de alimentos disminuyendo su peso [11]. Recientemente en Chile el Ministerio del Medio Ambiente lanzó un proyecto de ley para la gestión de residuos y la responsabilidad extendida al productor [13].

Muchas veces no se puede evitar la generación de desechos plásticos, por lo que la responsabilidad del productor se centra en elaborar medidas para la reutilización y reciclaje de estos desechos. La reutilización consiste en que los productos plásticos sean nuevamente usados con o sin el apoyo de productos auxiliares y se considera como una mejor alternativa que el reciclaje ya que utiliza menos energía, menor cantidad de recursos, disminuye la cantidad de combustibles fósiles que se utilizan en la producción de los plásticos y reduce emisiones de dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxido de azufre (SO_2) [14]. Esto es especialmente aplicado para envases como las botellas, las bolsas, etc. Además, se están investigando alternativas donde los plásticos se reutilizan con un propósito distinto como lo son los ecoladrillos, donde se reutilizan botellas de PET rellenas con otros tipos de desechos plásticos como un material de construcción [15].

El reciclaje consiste en volver a incluir desechos en el ciclo de consumo. A menudo esto se produce en aplicaciones secundarias ya que, por lo general, los productos hechos a partir de desechos son de menor calidad que los fabricados con un material virgen. Estos tipos de procesos sólo se realizan cuando el costo energético es menor que el requerido para la producción de un nuevo material [16]. Se divide en 3 categorías [14] [16]:

- a) **Reciclaje Primario o Re-extrusión:** Este consiste en reintroducir en el proceso de extrusión desechos plásticos industriales de similares características al producto a fabricar. Dado los costos que involucra una recolección selectiva de los desechos y la limpieza de estos, este tipo de reciclaje no es muy popular.
- b) **Reciclaje Secundario o Mecánico:** Este tipo de reciclaje involucra una serie de procesos mecánicos a los cuales los desechos plásticos son sometidos. Entre ellos se encuentran: molienda y trituración para reducir el tamaño de partícula, separación por

tipo de resina, lavado para remover contaminantes, extrusión por calor para finalmente reelaborar nuevos productos plásticos. Por lo general, el reciclaje mecánico se lleva a cabo sólo para un solo tipo de polímero, pues la presencia de pequeñas cantidades de otro polímero puede cambiar las propiedades del producto final. Otra desventaja es que los productos plásticos obtenidos mediante este tipo de reciclaje pueden mostrar un menor desempeño que los obtenidos de polímero virgen, ya que los polímeros reciclados pudieron degradarse en cierta medida durante su uso anterior por el efecto de factores ambientales como la temperatura, los rayos ultravioleta, el oxígeno y el ozono.

- c) **Reciclaje Terciario o Químico:** En esta categoría se encuentran todos los procesos que implican el obtener un monómero, químicos o combustibles a partir de un polímero. Dadas las limitaciones que presentan los otros tipos de reciclaje, el reciclaje químico despierta un gran interés. Dentro de estos procesos podemos encontrar, por ejemplo, hidrólisis, gasificación, hidrogenación, pirólisis y craqueo catalítico, recibiendo más atención los dos últimos ya que producen combustibles con propiedades muy similares a las de los combustibles convencionales. Estos procesos serán discutidos en detalle más adelante. Una de las principales ventajas de este tipo de reciclaje es la posibilidad de trabajar con mezclas de polímeros contaminadas que casi no necesitan de un pre-tratamiento. La factibilidad de estos procesos se ve condicionada principalmente al valor de los productos obtenidos que en algunas ocasiones deben ser mejorados en unidades de refinerías, la inversión requerida para las instalaciones necesarias y un volumen de desechos plásticos que garantice la operación continua de plantas a gran escala.

La recuperación energética es otra alternativa que permite solucionar los problemas con respecto a la diversidad de plásticos que se pueden presentar en los desechos. Con esta opción se puede producir calor, vapor y/o electricidad mediante procesos de combustión aprovechando el alto poder calorífico que poseen los plásticos debido a su origen petroquímico. En la Tabla 1.2 se pueden ver que los poderes caloríficos del polietileno y desechos plásticos en comparación con otros combustibles son similares. Esto haría que la dependencia de combustibles convencionales para la producción de energía se vea disminuida.

Tabla 1.2: Poder calorífico de plásticos comparado con combustibles convencionales [17]

| Combustible | Poder calorífico [MJ/kg] |
|--------------------------|--------------------------|
| Metano | 53 |
| Gasolina | 46 |
| Fueloil | 43 |
| Carbón | 30 |
| Polietileno | 43 |
| Mezcla de plásticos | 30-40 |
| Residuos sólidos urbanos | 10 |

Por lo general, siempre se opta por la incineración de los desechos plásticos ya que se

ve una ganancia económica mayor al vender estos como un combustible. Sin embargo, se desconfía de esta técnica ya que produce gases de efecto invernadero y otros contaminantes tóxicos como las dioxinas y furanos [17]. No obstante, actualmente gracias a los avances en las tecnologías de combustión y contaminación del aire, la incineración busca ser una alternativa para la gestión de residuos que no dañe el medio ambiente [18].

La Figura 1.4 resume los procesos de valorización a los que pueden ser sometidos los desechos plásticos relacionándolos con el ciclo de producción de los polímeros.

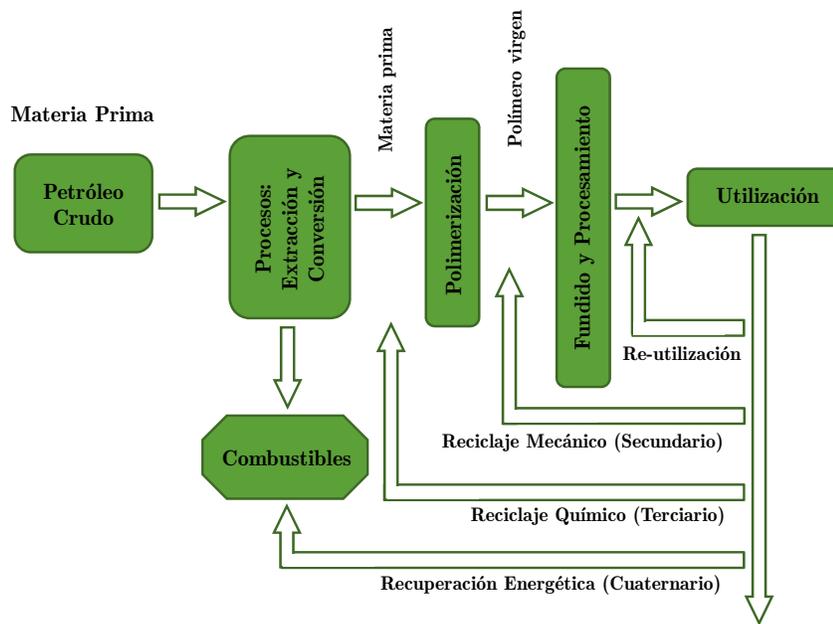


Figura 1.4: *Procesos de valorización de los desechos plásticos relacionados con el ciclo de producción de polímeros [14]*

En el gráfico mostrado en la Figura 1.5 se observa la fracción de desechos plásticos que se eliminaron en vertederos, reciclaron o se utilizaron para recuperación energética en Europa el año 2012 [4]. En este se aprecia que sólo un 38,1% de los desechos plásticos fue enviado a los vertederos.

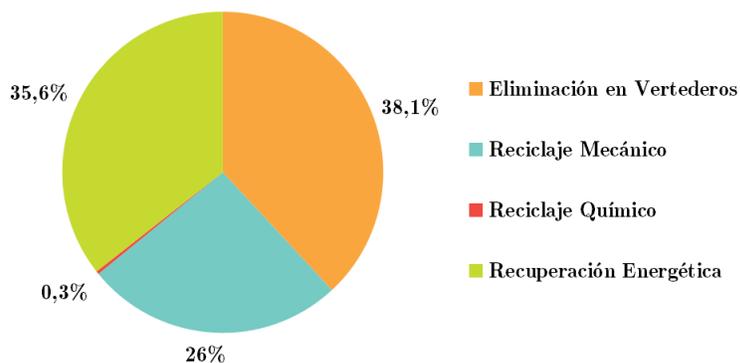


Figura 1.5: *Eliminación en vertederos, Reciclaje y Recuperación Energética en Europa (2012) [4]*

1.3. Reciclaje Químico: Producción de combustibles y materias primas a partir de desechos plásticos

Si bien este tipo de reciclaje aún no es una de las alternativas con mayor participación dentro de los sistemas de gestión de desechos plásticos (Figura 1.5), en estos últimos años se han desarrollado una gran cantidad de investigaciones focalizadas en este tema con el objetivo de establecerla como una opción factible, ya que es una de las pocas soluciones al problema que conlleva el procesar mezclas de desechos plásticos que, por lo general, mediante otros métodos generan productos con propiedades mecánicas deficientes [19].

Como se dijo anteriormente, existen diversos procesos relacionados con el reciclaje químico de desechos plásticos los cuales serán explicados en detalle a continuación.

1.3.1. Despolimerización Química

Este proceso consiste en romper las cadenas poliméricas que conforman el plástico mediante agentes químicos produciendo el monómero con el que este fue hecho. Este proceso es aplicado a polímeros de condensación como las poliamidas, poliésteres y PET, ya que los polímeros de adición como las poliolefinas, no pueden ser fácilmente despolimerizados en su monómero original [20]. Dependiendo del agente químico empleado, se distinguen diferentes formas de despolimerización: glicólisis, metanólisis, hidrólisis, amonólisis, etc.

Uno de los únicos procesos que hoy se lleva a cabo comercialmente es la metanólisis de PET (Hoechst Celanese en conjunto con Coca-Cola Co.) [21]. En este proceso el PET se descompone en dimetil tereftalato (DMT) al reaccionar con metanol con el fin de repolimerizarlo en aplicaciones que estarán en contacto con alimentos.

1.3.2. Gasificación

La gasificación puede ser considerada como un proceso de oxidación parcial de materiales que contienen carbono produciendo principalmente una mezcla de hidrocarburos y gas de síntesis (H_2 y CO), el cual se utiliza como una materia prima para la producción de otros químicos, o bien, como combustible. Esta se lleva a cabo en un ambiente de oxígeno o aire, aunque este último se suele mezclar con vapor para reducir la presencia de nitrógeno, el cual causa una disminución del poder calorífico de los productos obtenidos debido a el efecto de dilución sobre los combustibles gaseosos. Para este tipo de procesos comúnmente se utilizan catalizadores metálicos, usualmente añadidos en la alimentación en solución acuosa y se opera a temperaturas en un rango entre $700^{\circ}C$ a $1600^{\circ}C$ y presiones de 10 a 90 atm [16].

La gasificación de desechos plásticos produce un amplio rango de hidrocarburos, sin embargo, un sistema de dos etapas de pirólisis-gasificación ha mostrado que tiene un alto rendimiento hacia hidrógeno. Este tipo de procesos es más controlable que la gasificación por si sola y es adecuado para mezclas de desechos plásticos, donde algún residuo o impureza

asociada con los ellos permanece en la unidad de pirólisis, evitando así la contaminación de los productos gaseosos obtenidos posteriormente en la unidad de gasificación [22].

Uno de los procesos de gasificación a nivel industrial más común es el desarrollado por *Texaco* en los Países Bajos, el cual ha sido adaptado recientemente para desechos plásticos. Esta planta tiene una capacidad de 40.000-50.000 ton/año y consiste de dos partes: una donde el plástico es convertido en crudo y gases condensables y no condensables, y otra donde el crudo y gases no condensables se someten a un proceso de gasificación con oxígeno/vapor. *Noell* ha desarrollado un proceso que combina la pirólisis con la gasificación en Freiberg, Alemania [23].

1.3.3. Pirólisis térmica y catalítica

Como se hizo notar antes, la pirólisis es un proceso de gran interés ya que con ella se podrían producir combustibles de una alta calidad. Este tipo de reacciones consiste en la degradación térmica de los polímeros en una atmósfera inerte, por ejemplo, nitrógeno. La pirólisis térmica se realiza a temperaturas entre 400°C-800°C obteniendo hidrocarburos con una amplia distribución de carbonos, excepto para ciertos plásticos que, al ser degradados térmicamente, tienen un alto rendimiento hacia el monómero que los forma (por ejemplo: PS, PMMA y PTFE) [24–26]. Los productos de la pirólisis térmica no solo están determinados por los tipos de desechos plásticos que se alimenten al proceso, sino que también dependen de las condiciones de operación, el tipo y modo de operación del reactor, etc.

De las condiciones de operación la más importante es la temperatura, ya que esta influye tanto en la conversión como en la distribución de los productos que se obtengan. Los productos pueden dividirse en tres tipos: gases, condensables (líquidos y ceras) y residuos sólidos (coque y material sin reaccionar). La mayoría de las investigaciones que se han realizado son sobre poliolefinas [17], pues estos representan el mayor porcentaje de los desechos plásticos. En ellas se ha reportado que a medida que la temperatura aumenta, el porcentaje de gases crece disminuyendo así el rendimiento hacia ceras y líquidos [27, 28], sin embargo, a temperaturas sobre los 780°C aproximadamente la cantidad producida de gases se estabiliza [27, 29, 30]. Este efecto puede observarse claramente en el gráfico de la Figura 1.6, obtenido por Mastral y sus colaboradores quienes realizaron pirólisis térmica de PEAD en un lecho fluidizado.

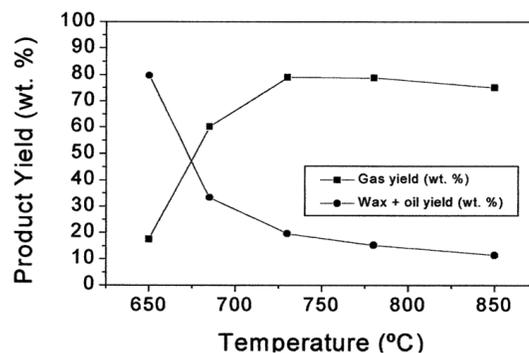


Figura 1.6: Influencia de la temperatura en el rendimiento hacia los distintos productos para una pirólisis térmica de PEAD en un lecho fluidizado [29]

Por lo general, en la literatura se encuentra que los gases están conformados principalmente por metano, eteno y propeno [28, 31–33]. Mastellone y sus colaboradores realizaron pirólisis de polietileno en un lecho fluidizado obteniendo que la concentración de eteno fue la más alta y alcanzó un máximo de alrededor de 25 %g/g de PE a los 650°C.

A temperaturas moderadas entre 450°C-650°C se producen ceras y líquidos mayoritariamente, los cuales están compuestos de alquenos y alcanos lineales [34, 35]. Los aromáticos en los líquidos se presentan en cantidades considerables sobre los 650°C y aumentan al incrementar la temperatura [25, 33, 36]. Por otra parte, el porcentaje de residuos sólidos disminuye a medida que la temperatura crece [31, 37]. Walendziewski y Steininger realizaron craqueo térmico y catalítico a poliolefinas de desecho en autoclaves encontrando que, efectivamente en el caso del craqueo térmico a temperaturas moderadas se obtiene productos condensables principalmente y que, a medida que sube la temperatura los residuos sólidos disminuyen desde un poco más del 20 %p/p a un 2-3 %p/p. Un ejemplo de esto puede observarse en el gráfico de la Figura 1.7.

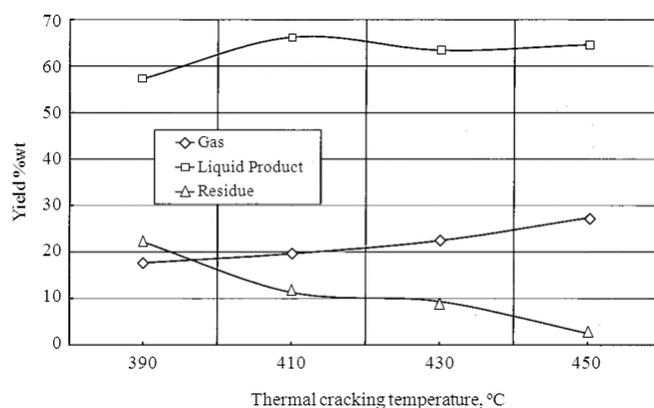


Figura 1.7: Influencia de la temperatura en el rendimiento hacia los distintos productos para un craqueo térmico de polietileno de desecho [31]

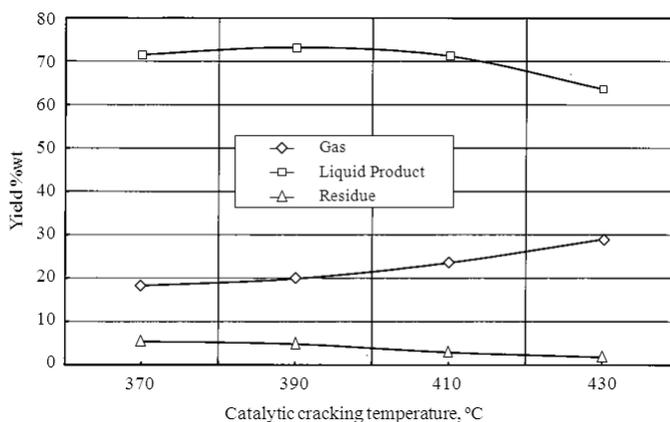


Figura 1.8: Influencia de la temperatura en el rendimiento hacia los distintos productos para un craqueo catalítico de polietileno de desecho [31]

Cuando las poliolefinas se mezclan con otro tipo de plásticos como PS, PET y PVC se ha observado que se pueden tener tanto efectos positivos como negativos sobre los productos. Por ejemplo, Sakata y sus colaboradores llevaron a cabo pirólisis térmica de PE mezclado

con PVC y PET en un reactor batch obteniendo que al mezclar estos plásticos se puede aumentar la cantidad de residuos sólidos de un 22,3 %p/p hasta un 52 %p/p en el caso de la mezcla con PET [38]. Además, al degradar térmicamente desechos que contienen PVC, se generan productos corrosivos ya que este presenta cloro en su estructura, el cual reacciona y forma HCl en el proceso de degradación. Luego, antes de utilizar este tipo de polímeros en procesos de pirólisis, se deben someter a pre-tratamientos de dechloración tal como recomienda Scott y sus colaboradores en [30], quienes no siguieron realizando pirólisis de PVC al ver que efectivamente se corroía el reactor de lecho fluidizado empleado.

Un efecto positivo de realizar pirólisis de poliolefinas con PVC, PS y/o PET es que, si se presentan en pequeñas cantidades estos plásticos, se aumenta la cantidad de productos más livianos debido a los radicales libres que producen [38]. Onwudili, Insura y Williams realizaron pirólisis de PE y PS en un reactor batch cerrado y encontraron que durante la co-pirólisis de una mezcla de 7:3 de LDPE y PS, la formación de ceras se observó a 350°C y se produjeron líquidos a 400°C, lo que indica que la presencia de PS tiene una influencia en la conversión de LDPE mediante la disminución de su temperatura de degradación. La mezcla produjo más líquidos y menos residuos sólidos que los plásticos por si solos a 450°C [39].

Generalmente, los productos obtenidos a partir de pirólisis térmica no pueden utilizarse directamente como combustibles dado que no se tiene una buena selectividad [37, 40], pero se ha encontrado que estos pueden ser procesados y mejorados en las refinerías para producir combustibles de alta calidad [41, 42]. Hájeková y Bajus estudiaron el craqueo de productos condensables obtenidos a partir de pirólisis térmica de LDPE o PP con naftas pesadas provenientes de la destilación primaria en refinerías, demostrando que no hay grandes cambios en los rendimientos hacia los productos deseados y que no se producen grandes aumentos en la producción de coque al agregar sólo un 10 %p/p de condensables obtenidos a partir de poliolefinas en la mezcla con naftas [43]. Esto último afirma que es posible co-procesar los productos de pirólisis térmicas en las unidades de refinerías.

Tanto por lo dicho anteriormente como por las altas temperaturas de operación de una pirólisis térmica, se ha estudiado el uso de catalizadores en este tipo de reacciones. De hecho se ha encontrado que, con una pirólisis catalítica, se obtiene una mayor conversión para plásticos a más bajas temperaturas que con una pirólisis térmica y a menores tiempos de reacción [44–47]. Por ejemplo, al comparar el gráfico de la Figura 1.7 con el de la Figura 1.8 se puede ver que al usar un catalizador se disminuyó la temperatura en aproximadamente 20°C y se obtuvo un bajo porcentaje de residuos sólidos [31]. Además, la pirólisis catalítica provee de un mejor control de la distribución de productos [48–53], aumentando la selectividad hacia los productos del rango de las gasolinas [44, 54, 55], hidrocarburos ramificados y aromáticos, y también, disminuyendo la cantidad de olefinas [46, 56]. Este proceso puede ser optimizado si se reutiliza el catalizador, o bien, se utiliza en pocas cantidades lo que la hace una de las alternativas más prometedoras comercialmente, ya que se pueden obtener productos de alta calidad sin la necesidad de post-tratamientos y disminuyendo los costos energéticos. En la sección 1.4 se discutirán mayores detalles acerca de los tipos de catalizadores utilizados en la pirólisis de desechos plásticos.

A escala industrial existen diversas plantas de reciclaje de desechos plásticos que usan este tipo de procesos. En la Tabla 1.3 se muestran algunos ejemplos.

Tabla 1.3: Resumen de algunos procesos de pirólisis comerciales operacionales. Adaptada desde [57]

| Planta | Sitio Web | Tipo de pirólisis | Características |
|--|---|-------------------|---|
| Mogami-Kiko (Japón) | http://www.mogami-kiko.co.jp/ | Térmica | <ul style="list-style-type: none"> • 3 ton/día • Reactor de Tanque Agitado • 79 % Líquidos, 14 % Residuos, 12 % Gas |
| Royco Beijing (China) | http://www.roycobeijing.com/ | Térmica | <ul style="list-style-type: none"> • 6.000 ton/año • Sistema de calefacción infrarrojo • 66 % Líquidos, 21 % Líquidos pesados, 10 % Gas, 3 % coque |
| Klean Industries (Japón, Canadá, Alemania) | http://www.kleanindustries.com/ | Térmica | <ul style="list-style-type: none"> • 5.000-35.000 ton/año • Horno rotativo • 57 % Líquidos, 16 % Residuos, 18 % Gas |
| Splainex (Países Bajos) | http://www.splainex.com/ | Térmica | <ul style="list-style-type: none"> • 500 ton/día • Horno rotativo • 57-58 % Líquidos |
| T-Technology (Polonia) | http://www.tokarz.pl/ | Catalítica | <ul style="list-style-type: none"> • 10.000 ton/año • 78 % Líquidos |
| Alphakat (Alemania) | http://www.alphakat.de/ | Catalítica | <ul style="list-style-type: none"> • Plantas con una producción de 150 L/h a 500 L/h en México, Japón, Corea, Alemania e Italia • 93-95 % Líquidos, <1 % Residuos, 4-5 % Gas |
| ThermoFuel (Australia) | http://thermofuel.com.au/ | Catalítica | <ul style="list-style-type: none"> • Reactor de Tanque Agitado • Diésel, gas y coque |
| Cynar Plc (Reino Unido) | http://www.cynarplc.com/ | Catalítica | <ul style="list-style-type: none"> • Plantas en Irlanda y España de 20 ton/día • Reactor de Tanque Agitado • Diésel, keroseno, <i>lite oil</i>, gas y coque |
| Zadgaonkar (India) | — | Catalítica | <ul style="list-style-type: none"> • 5 ton/día • Pirólisis en presencia de un catalizador y carbón • 75-80 % Líquidos, 15-20 % Gas, 5-7 % Coque |
| Reentech (Corea) | http://www.reentech.co.kr/ | Catalítica | <ul style="list-style-type: none"> • 6.000 ton/año • Reactor de Lecho Móvil • 75 % Líquidos (gasolina, keroseno, diésel), 15 % Gas, 10 % Coque |
| Agilyx (EE.UU) | http://www.agilyx.com/ | Térmica | <ul style="list-style-type: none"> • 9 ton/día • Reactor Batch • Petróleo crudo |
| Plastic2Oil (EE.UU) | http://www.plastic2oil.com/ | Catalítica | <ul style="list-style-type: none"> • ~2 ton/hora por máquina • 86 % Líquidos (nafta, diésel), 10-12 % Gas, 2-4 % Coque |

1.3.4. Hidrogenación

Al igual que la pirólisis en este proceso los plásticos se degradan térmicamente pero en un ambiente de hidrógeno. El hidrógeno favorece a la formación de hidrocarburos saturados, evitando la presencia de olefinas en la fracción líquida, por lo que estos se podrían utilizar como combustibles directamente sin la necesidad de recurrir a tratamientos posteriores. Además, el hidrógeno promueve la eliminación de heteroátomos que pueden contener los desechos plásticos alimentados.

Si bien este es un proceso que puede llevarse a cabo sin catalizadores, se prefiere el uso de estos, pues promueven las reacciones de adición de hidrógeno. Los catalizadores más utilizados en este tipo de procesos son los metales de transición soportados en sólidos ácidos. Las reacciones se realizan a temperaturas de alrededor de 400°C y una presión de 150 atm. Estas altas presiones a las que operan estos procesos son una gran desventaja junto con la utilización de hidrógeno, el cual tiene un alto costo [16].

La principal tecnología de hidrogenación aplicada para el reciclaje de plásticos es el proceso *Veba Oil AG* en Bottrop, Alemania. Este proceso comenzó como una planta de hidrogenación de carbón y, años más tarde, se añadió una unidad de despolimerización con el objetivo de alimentar con plásticos degradados térmicamente a la unidad de hidrogenación [23].

1.4. Catalizadores utilizados en la pirólisis de desechos plásticos

Como se señaló en la sección 1.3.3, la pirólisis catalítica ha adquirido gran importancia debido a que ayuda a disminuir la temperatura de operación y genera productos de mayor calidad. La mayoría de los catalizadores empleados en la pirólisis de desechos plásticos son los que se utilizan en la industria petroquímica. Dentro de los más comunes se encuentran los sólidos ácidos, principalmente silica-alúmina amorfa y zeolitas [58]. Otros ejemplos son los catalizadores FCC y sílicas mesoporosas. En esta sección se discutirán las diferentes características de estos tipos de catalizadores y como influyen éstas en el procesos de pirólisis.

1.4.1. Catalizadores Sólidos Ácidos

Este tipo de catalizadores son aquellos que, siguiendo las definiciones de Brønsted y Lewis, muestran una tendencia a donar un protón o a aceptar un par de electrones. Un ejemplo de los sitios ácidos que poseen estos catalizadores se puede observar en la Figura 1.9 . Entre los sólidos ácidos se diferencian por su estructura y propiedades ácidas, lo cual determina directamente su actividad catalítica y selectividad hacia los productos. En cuanto a su estructura podemos encontrar sólidos ácidos amorfos como la silica-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-AlO}_3$) y otros cristalinos como las zeolitas [59].

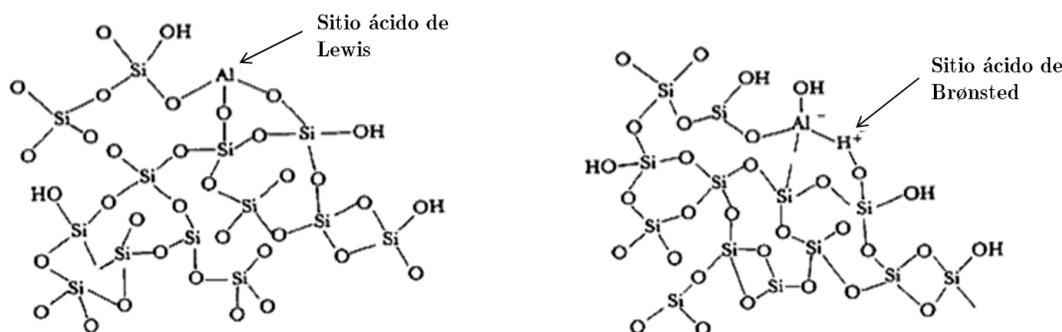


Figura 1.9: Sitios ácidos presentes en catalizadores sólidos ácidos [59]

La silica-alúmina es un material mesoporoso con una amplia distribución de tamaño de poros. Su área superficial, tamaño de poro y volumen de poro depende mucho del método de preparación, por lo tanto sus propiedades estructurales pueden ser controladas en cierto grado mediante el cambio de las condiciones de síntesis [16].

Las zeolitas, por definición, son silica alúminas cristalinas con una estructura de poros uniforme que tienen un diámetro mínimo de 0.3 a 1.0 nm. Poseen una estructura tridimensional de SiO_4 o AlO_4 tetraédrica, donde el átomo de silicio o aluminio se encuentra al centro. Cada uno de estos tetraedros está unido por un átomo de oxígeno, formando de esta manera diversas estructuras con lo cual se obtienen poros, canales, *jaulas* o cavidades interconecta-

das [59]. Existen zeolitas naturales como también sintéticas y podemos ver algunas de las más utilizadas en la Figura 1.10.

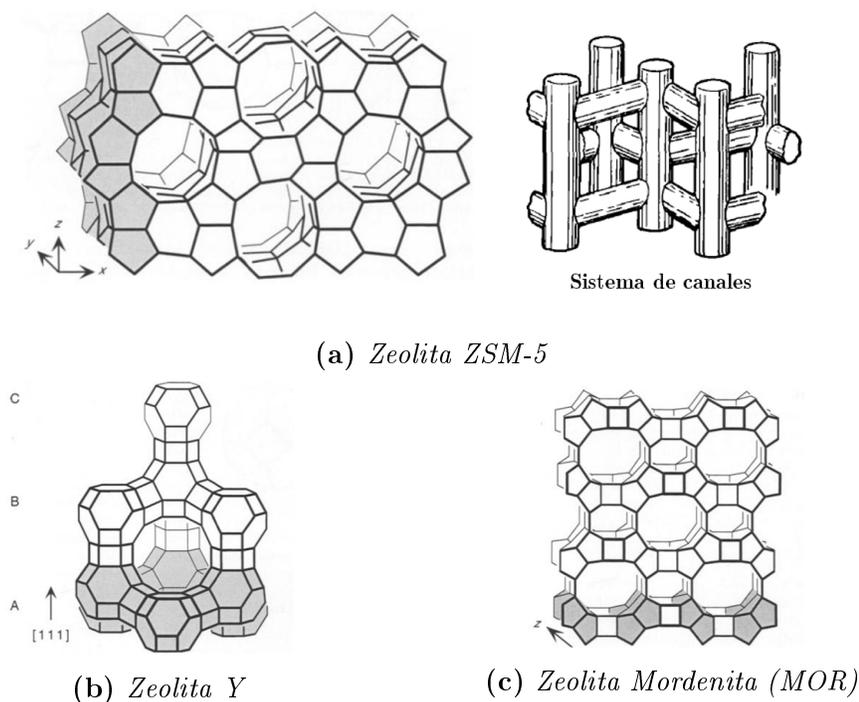


Figura 1.10: Tipos de estructuras más comunes en zeolitas [59, 60]

Una de las zeolitas sintéticas más utilizadas son las tipo ZSM-5, las cuales poseen un sistema tridimensional de canales de anillos de 10 miembros (0,55 nm de diámetro) y tiene una de las estructuras de poros conocida más complejas, la que se puede observar en la Figura 1.10a. La mordenita (MOR) es una zeolita natural que esta conformada por anillos de 5 miembros, y como se puede ver en la Figura 1.10c, estos anillos se conectan de manera que se crean otros de 12 y 8 miembros formando un sistema de canales unidimensional con un diámetro de poro de 0,7 nm. Por otra parte, la zeolita Y pertenece al grupo de zeolitas tipo faujasita que presentan grandes cavidades de 1,3 nm de diámetro (*superjaulas*) que están conectadas unas a otras a través de aperturas de anillos de 12 miembros (1 nm de diámetro), generándose un sistema de canales tridimensional con un diámetro de poro de 0,74 nm [59,60].

Las características de los sistemas de canales y poros de las zeolitas son un factor clave en la explicación de sus propiedades catalíticas. Por ejemplo, el diámetro de poro de una zeolita puede discriminar tanto reactantes como productos de acuerdo a su tamaño molecular y esto es conocido como selectividad de forma [16].

Otro factor importante para las zeolitas es su contenido de Al que comúnmente se mide a través de la razón Si/Al. Para un cierto valor de esta razón, el cual es diferente para cada zeolita, todos los AlO_4^- están aislados por lo que la eficiencia y fuerza de los sitios ácidos alcanzan un máximo, es decir, se logra un aumento de la actividad catalítica. Por ejemplo, en el caso de la mordenita se ha encontrado que para razones Si/Al cercanas a 9,42 todos los sitios ácidos se encuentran aislados. Si la razón Si/Al se incrementa por sobre ese valor, la fuerza de los sitios ácidos se mantendrá constante [61]. La razón Si/Al se puede variar desde

1 hasta cantidades despreciables mediante métodos de síntesis o de post-síntesis.

Un método común de post-síntesis es el intercambio iónico con protones (protonación) en una solución ácida, donde parte del aluminio es removido de la estructura generándose un conjunto de grupos hidroxilo (OH) aglomerados (Figura 1.11). Estos grupos OH tienen una actividad catalítica debido a que son sitios ácido tipo Brønsted y se ha afirmado que, en determinadas circunstancias, los sitios ácidos de Lewis (especies de aluminio en la estructura) pueden mejorar la fuerza de estos otros sitios cercanos, ejerciendo así una influencia indirecta en la actividad catalítica. Es por esto último que los cambios en la razón Si/Al deben ser controlados. Por otra parte, se ha encontrado repetidamente que la actividad catalítica de las zeolitas se deriva de los sitios ácidos de Brønsted en lugar de los sitios ácidos de Lewis, por lo que se ha puesto en duda que estos sitios tengan un rol principal en las reacciones catalizadas por sólidos ácidos [62].

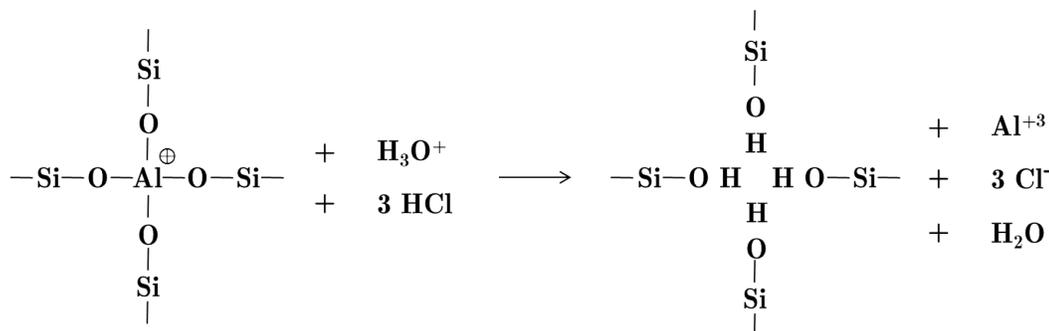


Figura 1.11: *Proceso de protonación para remover parte del Al presente en la estructura generando un conjunto de grupos OH aglomerados [60]*

No todas las zeolitas pueden ser sometidas a este intercambio iónico con soluciones ácidas debido a la pérdida de la cristalinidad a medida que el pH de la solución baja. Un ejemplo de zeolitas que no pueden ser protonadas con ácidos es el caso de la zeolita Y, que debe ser sometida a otro tipo de tratamientos [59].

Debido a las características expuestas anteriormente, los catalizadores sólidos ácidos son muy demandados en la industria petroquímica para procesos de craqueo [63] y en la última década se han presentado un gran número de publicaciones acerca del uso de este tipo de catalizadores en la degradación de plásticos, los cuales tienen un origen petroquímico.

En el caso de las silica alúminas amorfas se ha reportado que tienen un alto rendimiento a productos líquidos (~80 %) y una producción de ceras muy poco significativa (~0 %) [64]. En general, estas aumentan el porcentaje de olefinas presentes en los productos, pero tienen un rendimiento muy bajo hacia aromáticos e hidrocarburos ramificados dada su estructura amorfa, la cual otorga muy pocas limitaciones a la difusión de los productos por lo que no se da un tiempo suficiente para que se produzcan reacciones secundarias [56, 65]. Seo y sus colaboradores llevaron a cabo pirólisis de PEAD en un reactor tipo batch utilizando este tipo de catalizadores y observaron que, a pesar de que la silica alúminas poseen una mayor acidez que las zeolitas, estas tienen una menor actividad debido probablemente a la falta de una estructura de poros cristalina y capacidad de intercambio catiónico [56].

Algunas de las zeolitas más utilizadas en la degradación catalítica de polímeros son las

zeolitas ZSM-5, Y, MOR y sus variantes protonadas (HZSM-5, HY y HMOR) [16]. Las zeolitas ZSM-5 y HZSM-5 son uno de los catalizadores más activos para la pirólisis de desechos plásticos [66–68] reduciendo considerablemente la temperatura de degradación con respecto a una pirólisis térmica [69, 70] y generando una baja cantidad de coque lo que las hace más resistente a la desactivación [71–73]. Saha y Ghoshal analizaron la descomposición de PEBD de desecho sobre ZSM-5 utilizando un TGA encontrando que a un 20 % de carga de catalizador se logró una baja de 70°C en la temperatura máxima de descomposición (punto de inflexión) [74]. Por otra parte, Gobin y Manos comprobaron que las zeolitas ZSM-5 tienen una alta actividad logrando un 99 % de conversión y una baja cantidad de coque (<1 %) en el caso de una pirólisis catalítica de PELBD en un reactor semi-batch de pyrex [75].

Debido a la alta acidez que poseen las zeolitas ZSM-5 y HZSM-5, en la mayoría de los casos se ha reportado que generan un porcentaje de gases considerable [76–78] y, la fracción líquida producida se caracteriza por tener hidrocarburos de bajo peso molecular [79–81] y una cantidad considerable de aromáticos [44, 50, 82]. Además, los hidrocarburos producidos son en su mayoría olefinas [83, 84] y presentan un cierto porcentaje de isómeros ya que estos catalizadores promueven las reacciones que los forman [56, 85, 86]. Elordi y sus colaboradores realizaron pirólisis de PEAD en un lecho fluidizado utilizando HZSM-5 y se produjeron principalmente gases olefínicos siendo propileno el de mayor presencia con un 28 % [87]. Sin embargo, también se ha encontrado que empleando reactores tipo semi-batch se logra aumentar el porcentaje de condensables hasta un 61,2 %, los cuales contienen un alto porcentaje de aromáticos [66]. Otro caso que muestra esta tendencia fue reportado por Bagri y Williams, quienes realizaron pirólisis de LDPE en un reactor de lecho fijo de dos pasos, uno térmico y otro catalítico utilizando HZSM-5 y HY, obteniendo que con ambos tipos de zeolitas el rendimiento hacia condensables era el mayor y que estos tenían un porcentaje de aromáticos considerable. Estos compuestos aromáticos producidos por HZSM-5, en su mayoría no son perjudiciales ni peligrosos según lo reportado en [88].

Por otro lado, se ha reportado que las zeolitas Y y HY producen una mayor cantidad de hidrocarburos más pesados debido principalmente a su mayor tamaño de poro y cavidades que permiten la formación de precursores de coque voluminosos, los cuales producen una desactivación rápida de la zeolita [87, 89, 90]. Este efecto ha sido reportado por algunos autores, demostrando que las grandes cavidades que poseen las zeolitas tipo Y en la intersección de sus canales permiten que los precursores de coque no salgan fácilmente fuera de la zeolita en comparación a zeolitas como la ZSM-5 que no posee ese tipo de estructuras [91–93].

Si bien este tipo de zeolitas produce una menor cantidad de gases que las zeolitas ZSM-5 en el caso de las poliolefinas, se ha encontrado en la literatura que en el caso del poliestireno la zeolita tipo Y puede llegar a producir un mayor porcentaje de estos productos que las ZSM-5 [77]. Además, se ha reportado que las zeolitas tipo Y podrían tener una gran ventaja al generar una cantidad de parafinas e isoparafinas considerable en el rango entre C3-C5 comparado con lo producido por HZSM-5 [73, 88]. Por ejemplo, Hernández y sus colaboradores realizaron pirólisis catalítica sobre HZSM-5 y HUSY de PEAD en un lecho fluidizado reportando que la zeolita HUSY generó un porcentaje de isopentano importante en comparación a HZSM-5 [78].

Por último, zeolitas naturales como la mordenita (MOR y HMOR) también han sido investigadas encontrándose que presentan ciertas similitudes con las zeolitas ZSM-5 generando

una mayor cantidad de olefinas en comparación a otros catalizadores [73,88,94]. Esto puede observarse en la Tabla 1.4, obtenida desde una investigación realizada con PEAD en un reactor semi-batch de pyrex.

Tabla 1.4: Rendimiento de los distintos productos de la degradación catalítica de PEAD sobre diferentes zeolitas [88]

| zeolite | Si/Al | weight percent | | | | | |
|-----------|-------|----------------|--------|---------|--------|---------------|-----------|
| | | alkanes | | alkenes | | cycloproducts | aromatics |
| | | gas | liquid | gas | liquid | liquid | liquid |
| US-Y | 5.7 | 35 | 44 | 10 | 5 | 1 | 5 |
| Y | 2.5 | 44 | 35 | 15 | 3 | 0 | 3 |
| β | 25 | 38 | 34 | 13 | 13 | 0 | 2 |
| mordenite | 20 | 20 | 12 | 35 | 30 | 1 | 2 |
| ZSM-5 | 20 | 21 | 4 | 40 | 30 | 1 | 4 |

También se puede observar en el gráfico de la Figura 1.12 que Garforth y sus colaboradores obtuvieron que tanto HMOR como HZSM-5 tienen similares distribuciones de número de carbonos entre C2 y C8, realizando pirólisis de PEAD en un reactor de lecho fluidizado.

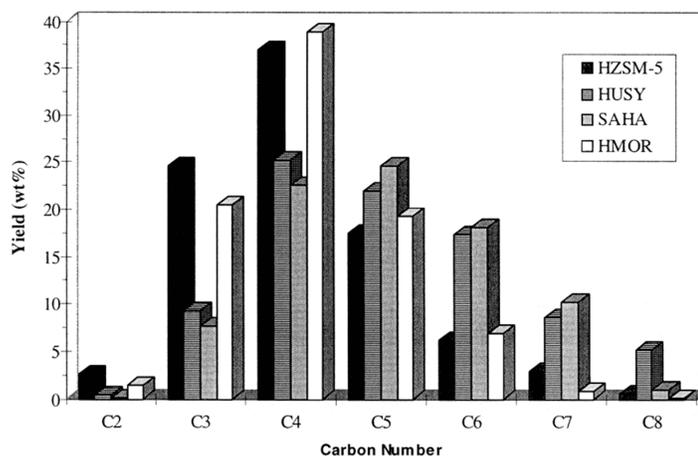


Figura 1.12: Comparación de los rendimientos de hidrocarburos para la degradación catalítica de PEAD sobre varios catalizadores [73]

Otros autores han reportado que las mordenitas producen un mayor porcentaje de productos del rango de los combustibles diésel. Se ha encontrado que en pirólisis de PEBD sobre HMOR se obtienen combustibles para la aviación que están en el rango de los C11-C18 [76] y que se mejora la conversión a combustibles tipo diésel en comparación de una pirólisis térmica aumentando el rendimiento en un 7.5% [95]. Por otra parte, utilizando PEAD, Park y sus colaboradores investigaron sobre el efecto de la estructura de poros en el desempeño de las zeolitas encontrando que las mordenitas generan una menor cantidad de coque que las zeolitas FAU (estructura de zeolita tipo Y), no obstante, se desactivan más rápidamente que las MFI (estructura de ZSM-5) debido al rápido bloqueo de su estructura lineal de poros en comparación a los poros curvos que poseen las zeolitas MFI, que son más eficaces en la prevención de la formación de hidrocarburos de mayor tamaño [49]. Esto ya había sido discutido antes también en [73].

1.4.2. Catalizadores FCC (*Fluid Catalytic Cracking*)

Este tipo de catalizadores están conformados por cuatro componentes: zeolitas (15 %-50 % en peso), una matriz de alúmina, un aglutinante que suele ser sílica sol y un relleno de arcilla. La zeolita y la matriz son los componentes activos y el relleno y aglutinante proporcionan la resistencia física e integridad al catalizador. Dado que estos tipos de catalizadores se utilizan en refinerías de petróleo, se ha estudiado su uso para la pirólisis de plásticos obteniéndose que estos aumentan la cantidad de aromáticos y de olefinas en la fracción de gasolinas [96, 97]. Incluso se han utilizado FCC gastados, los cuales son catalizadores ya usados provenientes de unidades de craqueo, produciendo un gran porcentaje de líquidos [98, 99].

1.4.3. Sílicas Mesoporosas

Las sílicas mesoporosas son materiales que, aunque estén compuestos por sílice amorfa, poseen una estructura ordenada con poros de tamaño uniforme. Además, se caracterizan por tener altas áreas superficiales y, dado su tamaño de poro, estos no se obstruyen con facilidad. El material más común de este tipo es el MCM-41 y, por las características mencionadas anteriormente, se ha investigado su uso en la degradación de plásticos. Este material muestra tener un efecto catalítico mayor en comparación con otros tipos de materiales [100, 101] y producen principalmente líquidos pero con una distribución de carbonos mucho más amplia que las zeolitas [102, 103].

1.4.4. Otros tipos de catalizadores

Otros catalizadores que se han estudiado son los llamados bifuncionales, los cuales poseen dos tipos de sitios activos, ácidos y metálicos, jugando diferentes roles. Un ejemplo de estos son los metales de transición soportados en sílica alúminas, donde sitios ácidos en el soporte actúan como un catalizador sólido ácido y los sitios metálicos catalizan las reacciones de isomerización y deshidrociclación por lo que pueden ser alcanzada una alta selectividad a productos aromáticos. Esto último ha sido reportado para la pirólisis de PE por Uemichi [104].

Asimismo, se han empleado carbones activados, los cuales son sólidos microporosos con una estructura similar al grafito y de gran área superficial. A este tipo de catalizador también se le puede incorporar metales de transición en su estructura lo que lleva a la generación de sitios activos de hidrogenación/deshidrogenación que promueven la formación de aromáticos en un porcentaje mayor al 50 % por lo que se sugiere que hay una buena combinación de la actividad de craqueo y deshidrociclación del catalizador [104, 105].

Recientemente se ha estudiado la degradación de PS sobre catalizadores de cobre soportado ($\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$). En esta investigación se obtuvo que el Cu aumenta la selectividad a aromáticos de bajo peso molecular y monómero (estireno) [106]. Pierella y sus colaboradores estudiaron la degradación de PEAD sobre ZSM-11 con H, Zn y Mo como sitios activos, obteniendo que con los sitios metálicos se aumentó la cantidad de líquidos los que también contienen un alto porcentaje de aromáticos de bajo peso molecular BTX (benceno, tolueno y xileno) [107].

Por último, también se ha encontrado en la literatura que se han utilizado para la degradación de polímeros óxidos metálicos, complejos metálicos del tipo MCl_n-AlCl_3 o $M(AlCl_4)_n$ ($M = Li, Na, K, Mg, Ca, Ba; n = 1-2$), y carbonatos metálicos. Estos estudios, por lo general, buscan aumentar la cantidad de monómero producida [108].

1.5. Tipos de reactores utilizados en procesos de pirólisis

En procesos de pirólisis se han investigado un gran número de tipos de reactores buscando ser selectivos hacia cierto tipos de productos y optimizar el uso de la energía del proceso. En la Tabla 1.5 se pueden ver los tipos de reactores, sus características principales y algunas referencias donde se pueden encontrar más detalles acerca de ellos.

Tabla 1.5: *Tipo de reactores utilizados en la pirólisis de desechos plásticos [57]*

| Tipo de reactor | Características | Referencias |
|--|---|-----------------------|
| Lecho Fluidizado Burbujeante (BFB) | <ul style="list-style-type: none"> • Excelente transferencia de calor y masa • Dependiendo de la temperatura de operación se pueden obtener: líquidos/ceras, gases de alto contenido energético y aromáticos BTX | [32, 52, 73, 109–112] |
| Reactor Cónico de Lecho en Surtidor (CSBR) | <ul style="list-style-type: none"> • Evita la desfluidización del lecho a través de un mezclado más intenso del lecho • Se han alcanzado altas selectividades hacia ceras • Añadiendo un catalizador al proceso se obtienen productos del rango de las gasolinas y diésel | [87, 113–115] |
| Reactor de Lecho Circulante | <ul style="list-style-type: none"> • Muy utilizado en la industria petroquímica • El catalizador desgastado es recuperado, se regenera y luego se retorna al sistema • Es un proceso que requiere de mucha energía • No se necesita un gas de fluidización y, además, se tiene una buena mezcla de los polímeros sólidos • Por lo general, se obtiene un alto porcentaje de gases | [116–120] |
| Reactor de Tanque Agitado | <ul style="list-style-type: none"> • Es el tipo de reactor que con más frecuencia se ha usado en la pirólisis de desechos plásticos a nivel industrial • Pueden contener un líquido como medio de transferencia de calor • El agitador permite una distribución uniforme del calor en el fundido • Se alcanza una buena conversión, pero pueden dominar las reacciones secundarias y presentarse algunos gradientes de temperatura • Requiere de una constante mantención por lo que se necesita tener más de un reactor | [121–124] |
| Reactor tipo Horno Rotatorio | <ul style="list-style-type: none"> • Son aplicados para la pirólisis térmica de desechos de neumáticos y plásticos • Generalmente se obtiene un producto de baja calidad | [125–127] |

| Tipo de reactor | Características | Referencias |
|------------------------------|---|---------------------------------|
| Reactor tipo Tornillo | <ul style="list-style-type: none"> • En este proceso el horno está fijo y un tornillo coaxial centrado transporta el material a través del reactor • Para mejorar transferencia de calor se agregan esferas metálicas calentadas que son transportadas por el tornillo • La alimentación se puede mezclar con catalizadores para mejorar calidad de los productos • Se obtienen productos bien definidos ya que todos los hidrocarburos tienen tiempo de residencia similar dentro del reactor y el flujo en el horno es suficiente para evitar un sobrecraqueo | [48, 128–131] |
| Reactor Tubular (Lecho Fijo) | <ul style="list-style-type: none"> • Se pueden utilizar condiciones de operación variadas, utilizando temperaturas medias para obtener ceras o catalizadores para obtener combustibles de mayor calidad • En la mayoría de los casos se obtiene un porcentaje considerable de líquidos y ceras • La desactivación de los catalizadores en estos sistemas es rápida | [42, 85, 86, 89, 132, 133, 133] |

1.6. Mecanismos de reacción para la degradación de desechos plásticos mediante pirólisis

La degradación de desechos plásticos mediante pirólisis ha sido extensamente estudiada. Como se pudo ver en la sección 1.3.3 la degradación de desechos plásticos mediante pirólisis puede ser sólo térmica, o bien, involucrar un catalizador. Los mecanismos de reacción tanto para la pirólisis térmica como para la pirólisis catalítica son discutidos a continuación:

1.6.1. Mecanismo de reacción para la degradación térmica

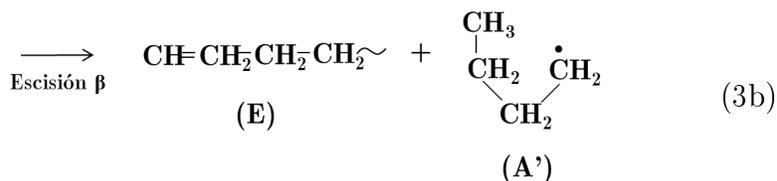
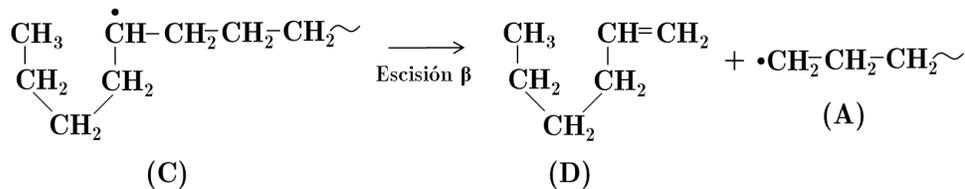
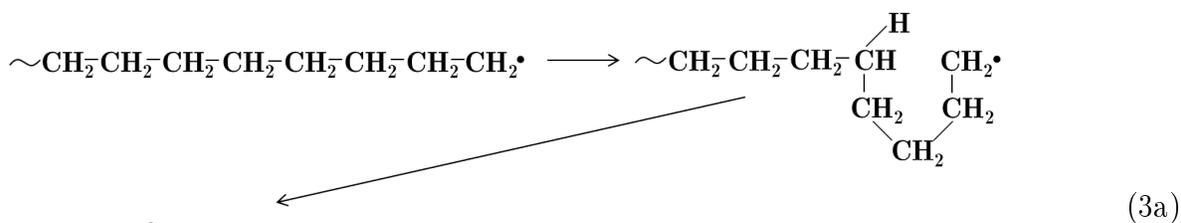
En un polímero hay muchos tipos de enlaces y la fuerza de los que primero se rompen son los que determinan la estabilidad térmica del polímero. Se ha propuesto que la degradación térmica de un polímero puede suceder mediante tres tipos de mecanismos [134]:

- a) **Escisión al final de la cadena o despolimerización:** Este es un mecanismo donde el polímero sufre sucesivas rupturas de sus enlaces al final de la cadena, lo que lleva a que se degrade en el monómero que lo forma. Este tipo de mecanismos suelen ser el inverso al de la polimerización.
- b) **Escisión al azar de la cadena:** La cadena de polímero sufre rupturas al azar generando radicales libres que producen una serie de oligómeros de largo irregular. Estos fragmentos se rompen de nuevo en fragmentos más pequeños y así sucesivamente, con una consiguiente disminución del grado de polimerización sin la formación de unidades monoméricas libres. Los productos de la degradación tienen una amplia gama de número de carbonos y una vez que son lo suficientemente pequeños se evaporan sin sufrir rupturas adicionales.
- c) **Eliminación de grupos secundarios (*chain-stripping*):** Generalmente, esta se lleva a cabo en dos pasos. El primero consiste en la eliminación de grupos secundarios unidos a las cadenas principales del polímero. Luego, estas cadenas inestables pueden participar de otras reacciones como la formación de moléculas aromáticas, rupturas de enlaces que generan fragmentos más pequeños o formación de carbón.

Estos diferentes mecanismos están asociados a las energías de disociación, los defectos en la cadena del polímero y el grado de aromaticidad, como también la presencia de halógenos y otros heteroátomos en la cadena del polímero [108].

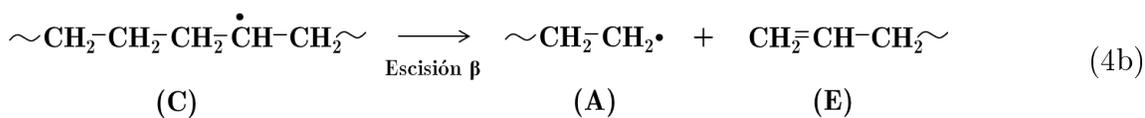
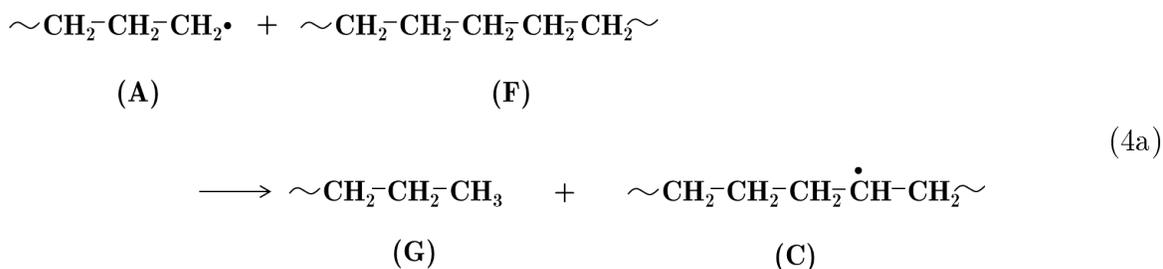
En la Tabla 1.6 se puede ver cuales son los tipos de mecanismos de degradación que siguen los plásticos más comunes y el rendimiento de monómeros que se obtiene:

Para las poliolefinas, que son los principales componentes de los residuos plásticos urbanos, la pirólisis térmica ocurre a través de una escisión al azar de la cadena, por lo que se puede obtener un amplio espectro de hidrocarburos. A continuación se explicará en detalle este tipo de mecanismo térmico tomando como ejemplo al polietileno [134–136]:



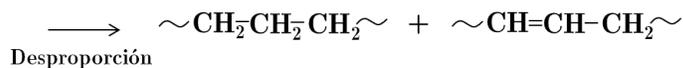
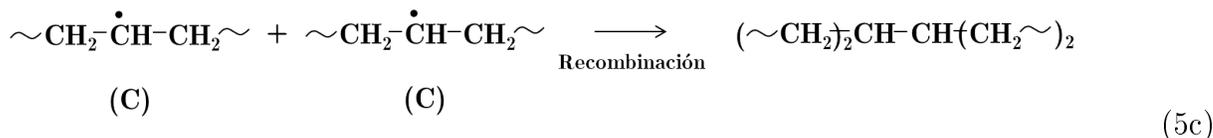
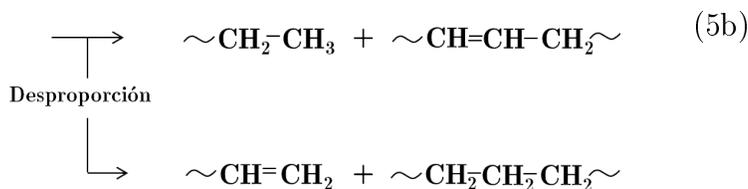
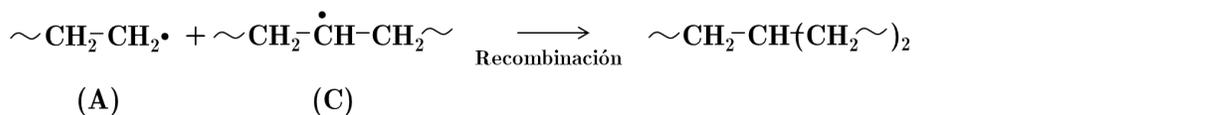
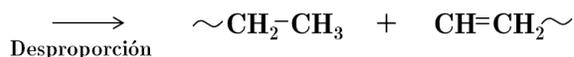
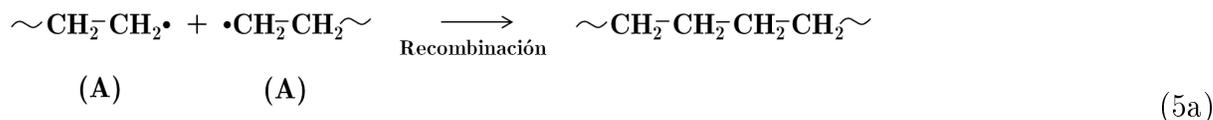
Por lo general, las reacciones *backbiting* (paso (3a)) implican transferencias de hidrógeno intramolecular desde una posición x hasta una $x+4$, ya que los intermediarios cíclicos de este tipo de reacciones son más estables.

Uno de los caminos de reacción que compete con el anterior es la transferencia de hidrógeno intermolecular (*random scission*). Estas reacciones involucran la abstracción de un hidrógeno desde otra cadena (F) produciendo una cadena de polímero saturada (G) y un radical sobre la cadena secundario (C). Luego, el radical (C) sufre una escisión β que genera una cadena de polímero (E) y un radical (A).



Tanto las reacciones *backbiting* como las *random scission* ocurren en mayor medida en este tipo de mecanismos, sin embargo, se ha reportado que las reacciones *random scission* son predominantes en los radicales de final de cadena (A).

3. *Terminación*: Esta última etapa puede ocurrir por recombinación o desproporción de los radicales (A) y (C), pero se estima que la probabilidad de ocurrencia de la recombinación es ~ 5 -10 veces que la de la desproporción.



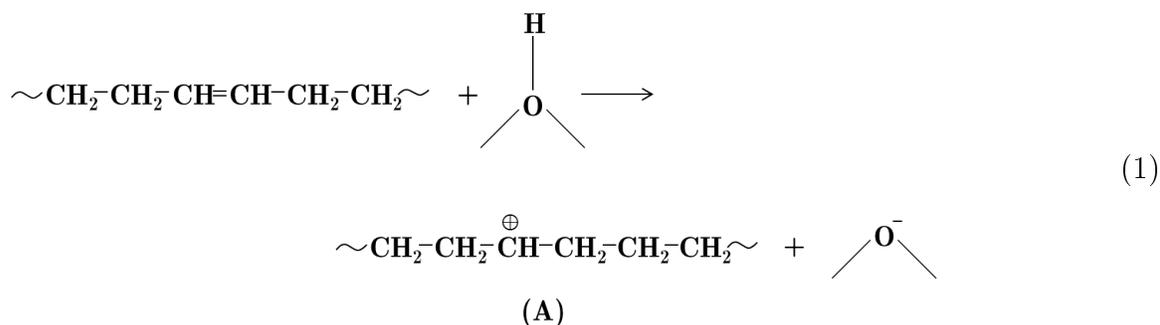
1.6.2. Mecanismo de reacción para la degradación catalítica

La literatura que describe este tipo de mecanismos para los desechos plásticos es muy escasa [137] y, además, para cada tipo de catalizador se plantea un mecanismo de reacción distinto. Como se dijo en la sección 1.4.1, los catalizadores más utilizados en la degradación de plásticos son los sólidos ácidos, como las sílica-aluminas(SA) y zeolitas, siendo estas últimas las de mayor actividad y selectividad. Se ha supuesto que para este tipo de catalizadores la degradación de los polímeros se lleva a cabo mediante mecanismos similares a los del craqueo de hidrocarburos, los cuales tienen como intermediarios a los iones carbenio [58]. El ión carbenio es una molécula con un carbono trivalente que tiene una carga eléctrica +1. Estos tipos de iones son generalmente muy reactivos pues poseen un octeto incompleto.

Utilizando polietileno como ejemplo, el mecanismo catalítico propuesto se puede describir como sigue [108, 138–140]:

1. *Iniciación:* Se propone que en un principio se genera polímero degradado térmicamente. Luego, el catalizador actúa en los sitios defectuosos de la cadena del polímero degradado, o bien, en una olefina presente como impurezas. Generalmente estas impurezas son generadas durante la oxidación por la exposición a la luz del día y por la degradación térmica, que también pudo suceder previamente en el proceso de extrusión.

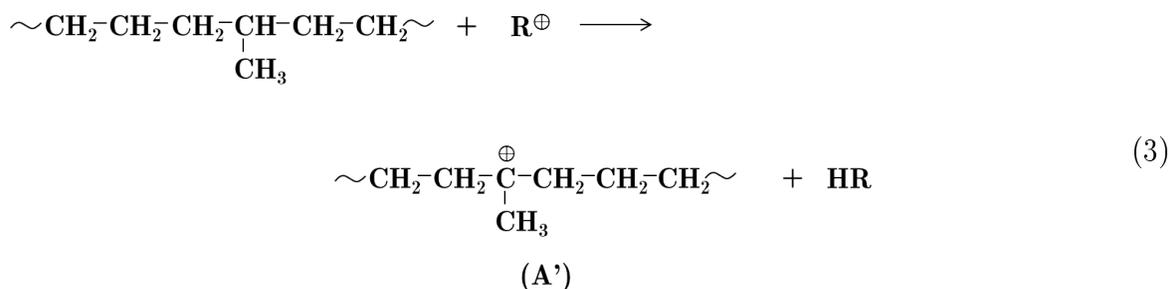
En la iniciación es cuando se forman los iones carbenio y existen varias ideas con respecto a su formación. La primera propone que por medio de los sitios ácidos de Brønsted presentes en la superficie externa del catalizador, un enlace olefínico se convierte en un ión carbenio mediante la adición de iones hidruro (H^+):



La segunda plantea que un ión carbenio de bajo peso molecular (R^+), formado a partir de una olefina volátil, promueve la abstracción de un ión hidruro de una zona defectuosa del polímero degradado:



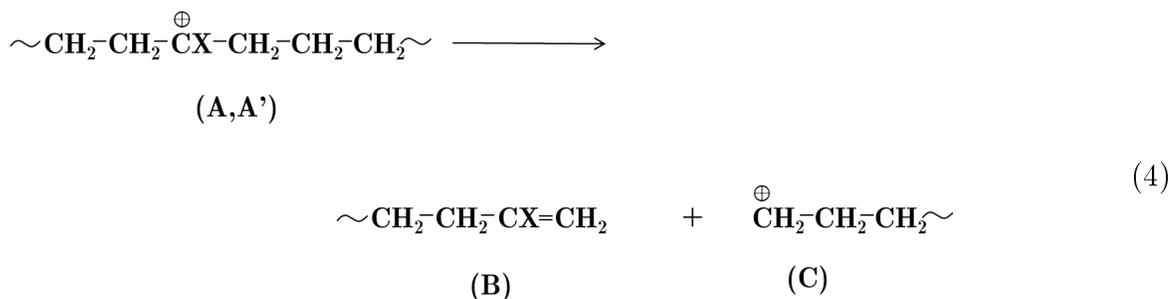
R: olefina volátil



Otra forma en que se generan iones carbenio (A) es a través de la abstracción de un ión hidruro de cadenas parafínicas por medio de los sitios ácidos de Lewis, sin embargo, las

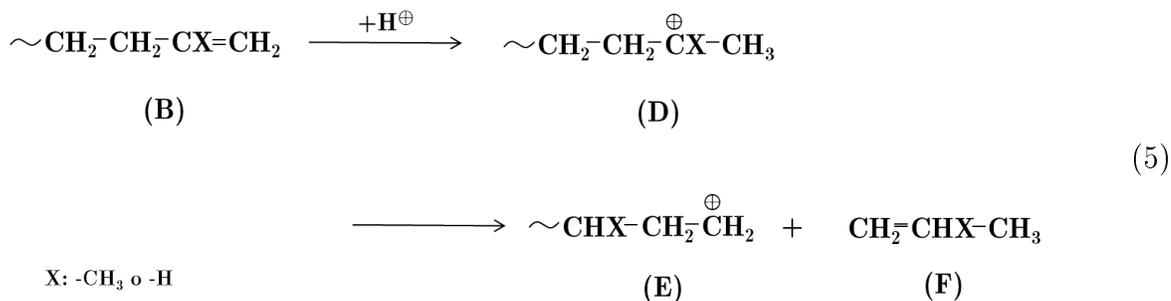
reacciones de degradación en este tipo de catalizadores están asociadas principalmente a los sitios ácidos Brønsted (sección 1.4.1), por lo que generalmente en la literatura citada se le da mucha más importancia en la etapa de iniciación a estos sitios.

Finalmente, estos iones carbenio *on-chain*, los cuales tienen ubicada su carga al interior de la cadena, experimentan una escisión β :



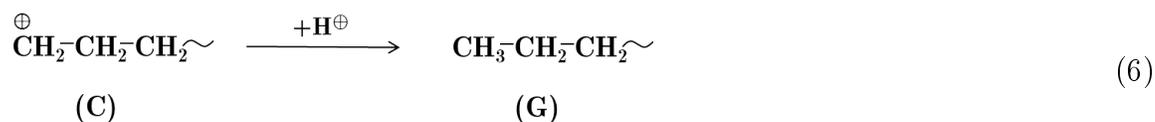
X: -CH₃ o -H

2. *Depropagación*: A través de rupturas de cadena y de sucesivos ataques mediante los sitios ácidos u otros iones carbenio, se comienza a producir una fracción oligomérica que está constituida por fragmentos que tienen pesos moleculares más bajos que las cadenas degradadas del polímero (aproximadamente de C₃₀ - C₈₀). La fracción oligomérica resultante (B) puede sufrir rupturas adicionales, las que son provocadas por la afinidad de las olefinas *end-chain* (las cuales tienen un doble enlace al final de la cadena) por iones hidruros liberados desde el catalizador, produciendo iones carbenio terciarios. Estos luego sufren una escisión β para estabilizarse:



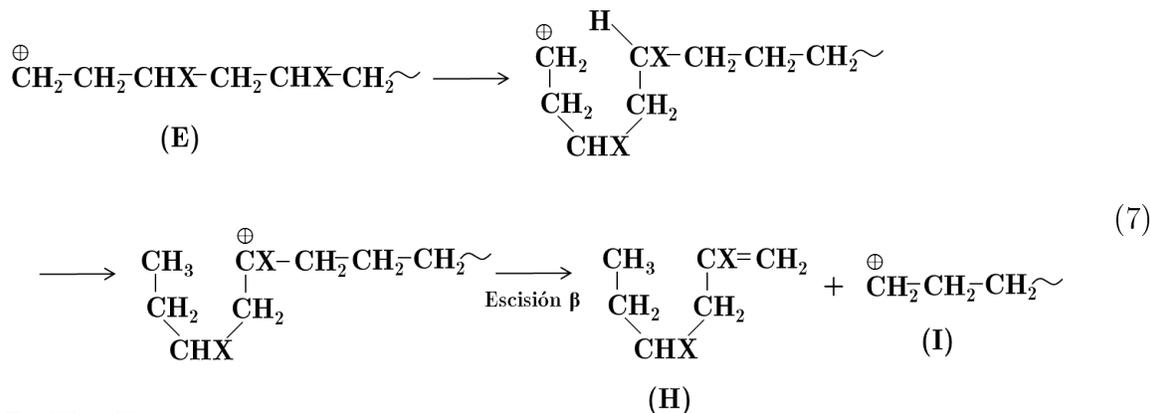
X: -CH₃ o -H

Para el caso del ión carbenio *end-chain* (C) puede que ocurra la adición de un ión hidruro para generar una fracción de líquidos saturada.



Una parte de la fracción líquida (entre C₁₀ y C₂₅), obtenida a partir de la descomposición de oligómeros, esta formada por iones carbenio secundarios *end-chain* y estos son estabilizados mediante reordenamientos intramoleculares que tienen una energía de

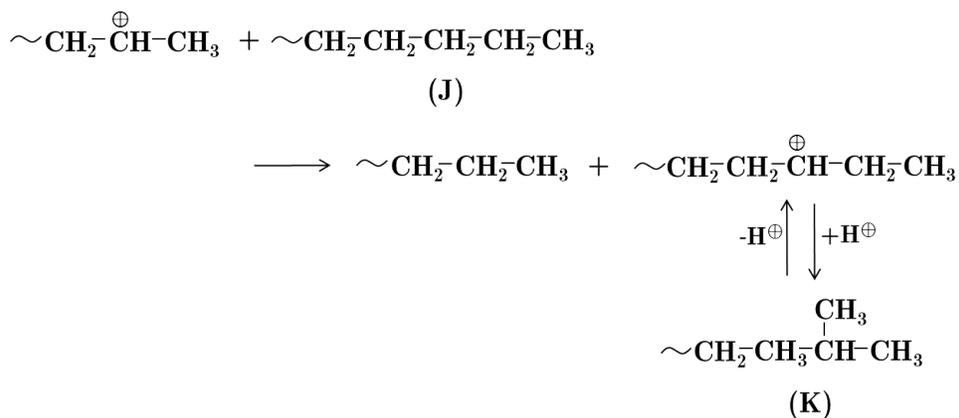
activación menor (10-15 kcal/mol) que la escisión β (45 kcal/mol). A estos reordenamientos intramoleculares se les suele llamar reacciones *backbiting* y se puede ver un esquema de ellas a continuación:



X: -CH₃ o -H

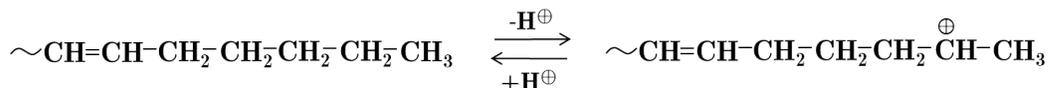
Luego, las olefinas e iones carbenio *end-chain* (H) e (I) pueden seguir los pasos (5), (6) o (7) con la consiguiente formación de gases. Se postula que la formación de productos gaseosos es sólo a partir de la fracción líquida.

3. *Isomerización*: Además de las reacciones anteriores, se pueden producir reacciones secundarias donde pueden generarse reordenamientos al cambiar de posición átomos de hidrógeno por medio de la adición y abstracción de estos. Por ejemplo, se puede producir una isomerización de un hidrocarburo saturado (J) a uno ramificado (K):

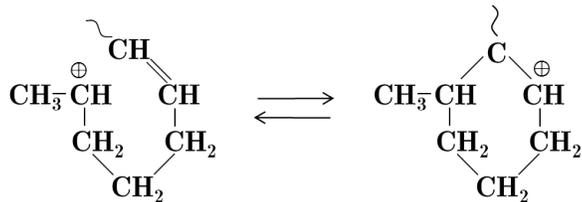


Otras importantes reacciones de isomerización son la migración de un doble enlace y cambios de posición del grupo metil.

4. *Aromatización*: Este es otro tipo de reacción secundaria donde algunos iones carbenio experimentan reacciones de ciclación. Un ejemplo es cuando se produce la abstracción de un ión hidruro en una posición lejana del doble enlace:



Este ión carbenio olefínico puede someterse a un ataque intramolecular en el doble enlace:



Tales reacciones proveen de una ruta para la ciclación y formación de aromáticos.

5. *Terminación*: Al igual que en el mecanismo térmico se pueden producir reacciones de recombinación o desproporción de los iones carbenio.

A partir de estos mecanismos, algunos estudios previos postulan un modelo de 3 etapas para la degradación catalítica de polímeros [137]:

1. A temperaturas mayor a 300°C, el polímero sólido se funde dentro del reactor y se dispersa alrededor del catalizador. El polímero fundido en contacto con las partículas de catalizador forma un complejo polímero-catalizador, comenzando la reacción en los sitios activos en la superficie externa del catalizador zeolítico o en los poros más grandes en el caso de materiales amorfos.
2. En la superficie luego ocurren reacciones de escisión que forman intermediarios, sustancias de menor peso molecular que pueden ser olefinas de cadena larga o precursores de los iones carbenio. Los alcanos pueden ser generados vía transferencia de hidrógeno e inicialmente serán principalmente productos de cadena larga. En general, el número de sitios activos limita el número de precursores de iones carbenio.
3. Una vez se forman los intermediarios, se pueden esperar reacciones adicionales para producir olefinas de cadenas más pequeñas en equilibrio con los iones carbenio en la superficie, así como alcanos, benceno, tolueno, xileno (BTX) y el coque. La mezcla en equilibrio de olefinas e iones carbenio posteriormente reacciona aún más para producir los productos finales.

1.6.3. Formación de coque en la degradación de catalítica y su efecto en la desactivación del catalizador

La formación de coque y su efecto desactivante ha sido descrita por Guisnet y sus colaboradores en [141–143].

Se define como coque a todos los productos secundarios responsables de la desactivación de una zeolita. A diferencia de otro tipo de catalizadores, los productos secundarios pesados responsables de la desactivación en zeolitas, no son siempre son poliaromáticos pues los poros de ciertas zeolitas son muy estrechos para permitir la formación de ellos.

La formación de coque involucra muchas reacciones sucesivas, entre ellas de condensación y transferencia de hidrógeno. Por ejemplo, en la Figura 1.13 se puede ver un esquema de la formación de coque para el caso del propeno (posible producto gaseoso de la degradación de polímeros) sobre HZSM-5, donde se puede ver que a partir de oligomerizaciones, alquilaciones aromáticas, ciclaciones y transferencias de hidrógeno se van formando lentamente alquenos y poliaromáticos. Por lo general, entre mayor sea la cantidad de coque, mayor será la presencia de poliaromáticos.

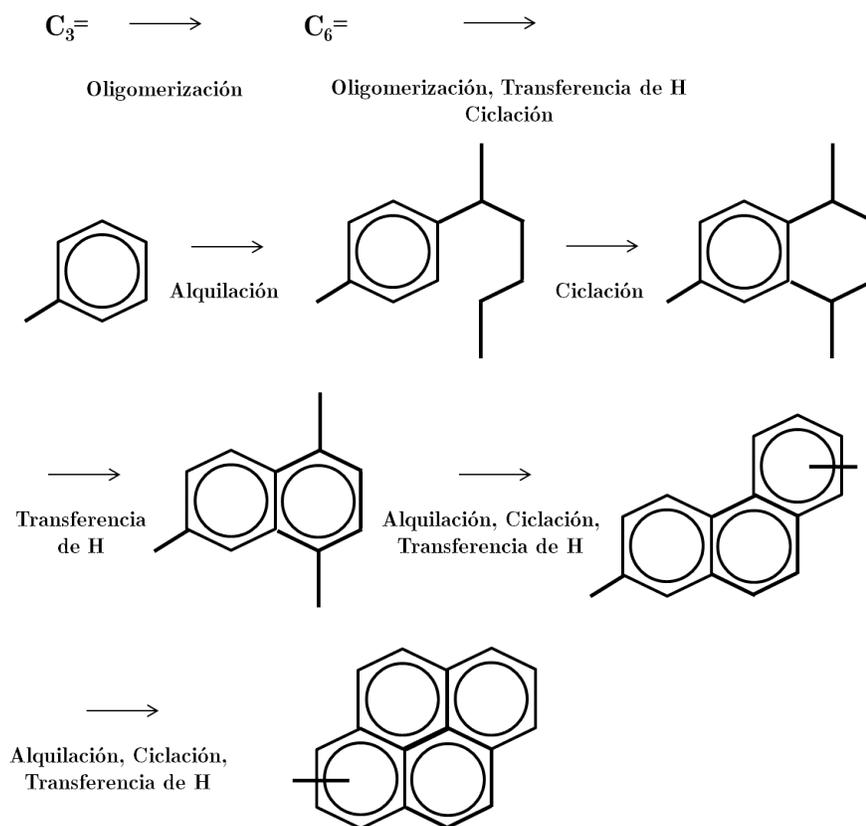


Figura 1.13: Esquema de la formación de coque (poliaromático) sobre HZSM-5 a partir de propeno. Adaptado desde [142, 143]

Uno de los principales factores que afecta a la formación de coque es la retención de este dentro o sobre la zeolita, ya que es un producto adsorbido.

Como consecuencia de todo lo anterior, se tiene que la generación del coque puede depender de las siguientes características de la zeolita:

1. *La fuerza de los sitios ácidos.* Entre mayor sea ésta, menos reversible será la adsorción de los precursores de coque y, por lo tanto, más rápida será su formación.
2. *La densidad de sitios ácidos.* También tiene un efecto favorable en la formación de coque, ya que produce una mayor cantidad de reacciones bimoleculares (transferencia de hidrógeno en Figura 1.13).
3. *El espacio disponible cerca de los sitios ácidos activos.* Si es pequeño, más fuertes son los impedimentos estéricos en la formación de intermediarios voluminosos de las reacciones

de transferencia de hidrógeno, es decir, se forma menos coque.

4. *La diferencia entre el tamaño de las cavidades y el tamaño de la apertura de poro.* Entre mayor es esta diferencia, más fácil es la captura de moléculas de coque.
5. *Las características de los caminos de difusión de las moléculas orgánica.* Entre más largo y angosto el camino de difusión, más difícil la desorción de precursores de coque voluminosos.

Por otra parte, la temperatura de reacción es un factor que define donde se forma el coque. Si esta es baja, el coque principalmente bloqueará los poros y estará compuesto por especies que tienen un alto punto de ebullición y pequeño tamaño. A altas temperaturas, el tamaño de las especies que componen el coque permitirá que se acumulen en las intersecciones de los canales, cavidades y en las aberturas de los poros, por lo que son de un mayor volumen y tienen un relativamente bajo punto de ebullición. Además, por lo general, el coque que ocupa un mayor volumen es de características poliaromáticas y se forma preferentemente a altas temperaturas ya que a valores de esta variable más bajas se ven favorecidas las reacciones de condensación más que las de transferencia de hidrógeno.

El coque que se forma es el principal responsable de la desactivación de las zeolitas. Esta desactivación se puede dar de dos diferentes maneras: por el cubrimiento de los sitios activos, los cuales son envenenados por la adsorción de coque e impide que se continúe con la degradación del polímero, o bien, por el bloqueo de poros, lo que hace que muchos sitios activos sean inaccesibles a reactantes ya degradados, causando una disminución en la formación de especies de mucho menor tamaño como los gases.

Por lo general, el bloqueo de poros tiene un efecto mucho mayor en la desactivación que el cubrimiento de sitios activos ya que con una molécula de coque puede bloquearse el acceso a más de un sitio activo, por lo tanto, a mayor densidad de sitios activos, mayor es el efecto en la desactivación por el bloqueo de poros. Lo anterior ayuda a definir dos modos de desactivación:

1. Limitación o bloqueo de la interacción de los reactantes con los sitios activos de una cavidad o una intersección de canales por la acción de una molécula de coque que se localiza sobre estos.
2. Limitación o bloqueo del acceso de los reactantes a los sitios activos de cavidades, de intersección de canales o de partes de los canales por la ubicación de moléculas de coque que impiden el paso hacia estos.

El modo de desactivación 1. se da por razones químicas, donde las moléculas de coque son reversible o cuasi-irreversiblemente adsorbidas en los sitios ácidos y/o por razones estéricas, donde la difusión de las molécula de reactantes a través de las cavidades e intersección de canales es limitada o bloqueada. Con este modo, la desactivación es baja pues solo los sitios de las cavidades e intersecciones son parcialmente o totalmente desactivados.

El modo 2. es solo debido a razones estéricas. Con este modo, la desactivación suele ser muy alta pues la mayoría de los sitios activos esta localizado en los poros interiores de las zeolitas.

En zeolitas con estructuras unidimensionales, como la HMOR, las moléculas de coque tienen una alta toxicidad pues sólo se da su desactivación a través de 2. bloqueándose sus poros y provocando que una molécula de coque impida el paso a muchos sitios activos (Figura 1.14a). En cambio, para otras zeolitas con estructuras tridimensionales, como la HZSM-5, a un bajo contenido de coque se da el modo 1. de desactivación y sólo a un alto contenido de coque se podrá ver el efecto del modo 2. donde la desactivación se produce al esparcirse el coque sobre la superficie externa de la zeolita (Figura 1.14b).

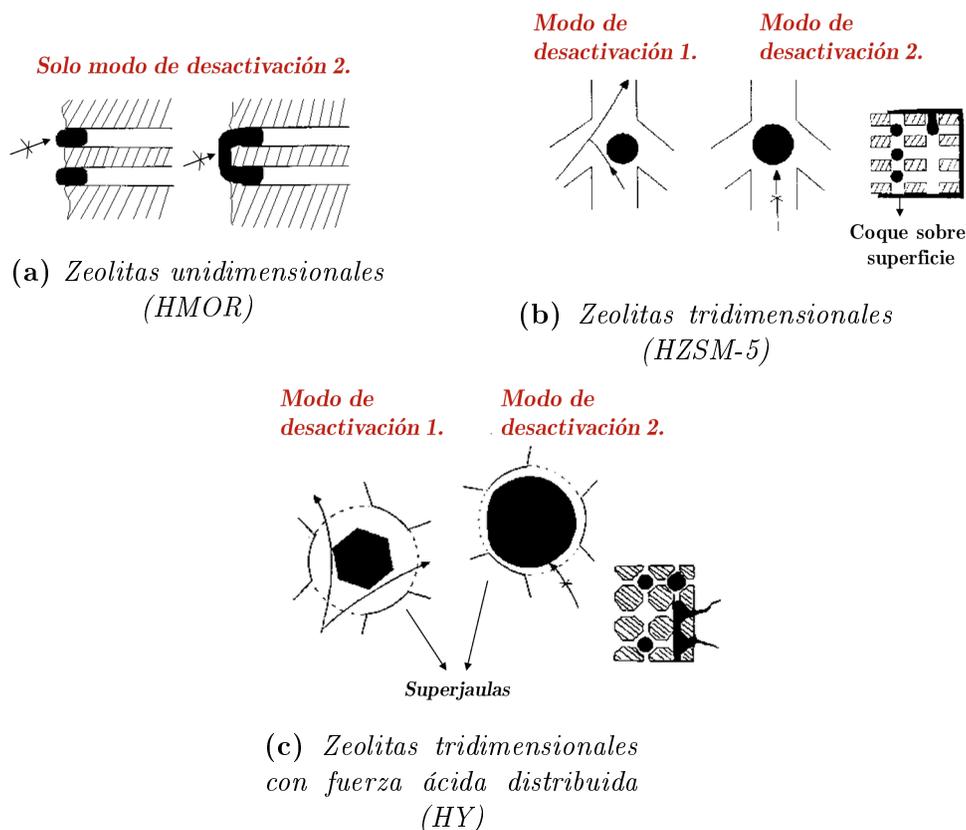


Figura 1.14: Modos de desactivación en zeolitas con estructuras típicas [143]

Sin embargo hay zeolitas, como la HY (Figura 1.14c), que presentan un valor promedio de toxicidad dada la heterogeneidad que presenta la fuerza ácida de sus sitios. Las moléculas de coque preferentemente se forman primero en los sitios más fuertes, es decir, los más activos. Además, cuando el contenido de coque aumenta, se bloquean sus *superjaulas* limitando o impidiendo totalmente el paso a más de un sitio ácido.

Una vez desactivada las zeolitas, estas pueden regenerarse lo que se lleva a cabo, generalmente, a través de una simple combustión del coque bajo un flujo de aire. Cualquiera sea la zeolita y el contenido de coque, la oxidación de las moléculas de coque comienza por sus átomos de hidrógeno formándose compuestos intermedios oxigenados que posteriormente se descomponen en CO y CO₂ (decarbonilación y descarboxilación). La remoción del coque a altas temperaturas puede tener efectos perjudiciales como la desaluminación y degradación de la zeolita.

1.7. Objetivos

1.7.1. Objetivo general

Estudiar distintas variables de operación del proceso de pirólisis catalítica de polietileno y, de este modo, analizar el efecto de estas sobre el rendimiento hacia productos gaseosos o condensables (ceras y líquidos), utilizando catalizadores zeolíticos de origen natural y sintéticos.

1.7.2. Objetivos específicos

1. Modificar y caracterizar zeolitas con el fin de conseguir un catalizador adecuado para la obtención de productos gaseosos, o bien, condensables a partir de la pirólisis del polietileno.
2. Analizar el efecto de las variables de operación (temperatura de reacción, carga y tipo de catalizador) en la pirólisis de distintos tipos de polietileno y mezcla de poliolefinas y encontrar las condiciones a las que se generan los productos deseados.
3. Estudiar la reutilización y reactivación de los catalizadores reportando los efectos que esto produce tanto en la conversión como en el rendimiento hacia los distintos productos.
4. Estudiar el efecto del tipo de reactor (lecho fijo y tipo tornillo) sobre el proceso de pirólisis.
5. Realizar un análisis de prefactibilidad económica para un proyecto de reciclaje de desechos plásticos en Chile.

Capítulo 2

Parte Experimental

2.1. Materiales y equipo experimental

Para el desarrollo de esta tesis se utilizaron los siguientes plásticos para ser sometidos a procesos de degradación:

- *Polietileno metalocénico de alta densidad (PEmAD)*: Polietileno sintetizado en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.
- *Polietileno de alta densidad (PEAD)*: Se utilizó tanto un polietileno comercial en pellets suministrado por *Ipiranga* y de desecho proveniente desde una botella de detergente.
- *Polietileno de baja densidad (PEBD)*: Se utilizó un polietileno de desecho proveniente desde envoltorios de útiles de aseo.
- *Polipropileno (PP)*: Se utilizó un polipropileno de desecho proveniente desde envoltorios de útiles de aseo.

Los catalizadores utilizados fueron:

- *Zeolita Mordenita*: Se utilizaron dos zeolitas, una proveniente desde Concepción y otra proveniente desde el Maule, más económica. La zeolita proveniente de Concepción se designa como MOR(0) y la del Maule como MOR(1).
- *Zeolita Y*: Este catalizador es una zeolita Y previamente impregnada con sodio (NaY) suministrada por *Sigma-Aldrich Co. LLC*.
- *Zeolita HZSM-5*: Se adquirieron las zeolitas HSZ-40 y HSZ-22 desde *Tosoh Corporation*. Estas son zeolitas protonadas y en la siguiente tabla pueden verse sus características, proporcionadas por la empresa:

Tabla 2.1: Características zeolitas HZSM-5 adquiridas

| Nombre Comercial | Nombre en esta tesis | Razón Si/Al | Tamaño de partícula [μm] |
|------------------|----------------------|-------------|---------------------------------------|
| HSZ-840 | HZSM-5(1) | 38 | 10 |
| HSZ-822 | HZSM-5(2) | 23,8 | 10 |

Los principales equipos utilizados se listan a continuación:

- Mastersizer 2000 de MALVERN-INSTRUMENTS
- Espectrometría de Fluorescencia Rayos X, equipo Shimadzu EDX-720
- Difracción de Rayos X, equipo Siemens D5000 para muestras policristalinas con una longitud de onda de tubo de rayos X con Cu ($K\alpha$), con $\lambda=1,546$ [Å]
- pH/mV metro digital Hanna PH211
- Horno Mufla Thermo Scientific FB1410M-33 Thermolyne
- Molino Analítico Cole-Parmer, 110 VAC/60 Hz acoplado a un baño de calibración de temperatura refrigerada PolyScience Serie 9101
- TG 209 F1 Libra, NETZSCH
- Reactor de lecho fijo semibatch para la degradación de plásticos
- Mezclador discontinuo Brabender Plasti Corder de doble tornillo, con una capacidad máxima de 40 cm^3
- Reactor tipo tornillo para la degradación de plásticos
- Cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500
- Cromatógrafo de gases GC 2010 Plus, Shimadzu.

2.2. Modificación de zeolitas

2.2.1. Mordenitas

Las mordenitas fueron modificadas para obtener su versión protonada por dos métodos distintos:

a) Método Original: Esta modificación se realizó a la zeolita MOR(0). Incluye dos etapas y una tercera opcional:

(a) *Lavado con NaCl:* En un vaso precipitado se coloca la muestra de zeolita y solución de NaCl 0,1 M, preparada con agua desionizada, en una proporción de 1 g de zeolita/100 mL de solución. Se agita durante 24 h a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción se lava y filtra con agua desionizada. Se deja secar un día entero bajo campana.

(b) *Intercambio iónico con HCl (Protonación):* Se prepara una solución de HCl 0,2 N con agua desionizada en un vaso de precipitado, al cual se le añade la zeolita ya seca en una proporción de 1 g de zeolita/100 mL de solución. Se agita durante 24 h a temperatura ambiente. Una vez terminado el tiempo, se filtra y lava con agua desionizada y se deja secar durante un día bajo campana, obteniendo finalmente la mordenita protonada (HMOR)

(c) *Intercambio iónico con sales de cobre:* La zeolita protonada puede ser opcionalmente tratada con soluciones de acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) o cloruro de cobre (CuCl_2) de concentraciones 0,1 M. Se agrega la zeolita protonada a la solución de cobre en una proporción de 1 g de zeolita/100 mL de solución. Se deja en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se lava con agua desionizada y se deja secar durante un día bajo campana.

b) Método Optimizado: Esta modificación se realizó a la zeolita MOR(1). Es de sólo una etapa y otra opcional:

(a) *Intercambio iónico con HCl (Protonación):* Es igual que el anterior, pero se utiliza agua potable y una proporción de 3 g de zeolita/100 mL de solución.

(b) *Intercambio iónico con sales de cobre:* También es similar al anterior, pero se realiza en una solución de cloruro de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en agua industrial, utilizando una proporción de 3 g de zeolita/100 mL de solución. Además, existe la posibilidad de recuperar hasta 2 veces la solución para ser reutilizada, o bien, bajar la concentración a 0.036 M.

2.2.2. Zeolita Y

La zeolita Y es modificada mediante una protonación con nitrato de amonio (NH_4NO_3). Previamente ésta es calcinada a 773 K durante 12 h. Luego, se prepara una solución de 1,0 M de NH_4NO_3 con agua desionizada, a la cual se le añade la zeolita calcinada en una proporción de 1 g de zeolita/2,5 mL de solución. Se deja agitando a temperatura ambiente durante 24 h. La zeolita modificada es separada mediante filtración, lavada con agua desionizada y secada en un horno a 333 K por 8 h. Finalmente, la zeolita es nuevamente calcinada a 773 K durante 12 h.

2.3. Caracterización de zeolitas

2.3.1. Tamaño de partícula

Para calcular el tamaño de partícula de las zeolitas se realizó mediante el uso del equipo Mastersizer 2000. Este equipo utiliza la tecnología de difracción de luz para obtener la distribución de tamaño de partículas.

2.3.2. Razón Si/Al

Para estimar la razón de Si/Al se realizó una espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) donde se analizó la composición de cada una de las zeolitas modificadas. Para obtener la razón Si/Al se dividieron los porcentajes molares de Si y Al contenidos en las muestras que el equipo dio como resultado.

2.3.3. Fuerza ácida superficial

Se midió la fuerza ácida superficial de estas zeolitas mediante el método de titulación potenciométrica con n-butilamina 0,1 N como titulante. Este consiste en medir la variación de potencial de un electrodo sumergido en una solución de 0,15 g de zeolita en 90 mL de acetronitrilo. Inicialmente se agregan 0,05 mL de titulante y se deja agitando por 3 h. Luego se mide la variación de potencial del electrodo ($t=0$), lo cual se hizo con un pH/mV metro digital. Se vuelve a agregar 0,05 mL de titulante midiendo nuevamente la variación de potencial pasado 10 minutos. Finalmente, este último paso se realiza cada 2 minutos hasta que se vea una diferencia muy pequeña entre las variaciones de potencial medidas. La n-butilamina es una base fuerte por lo que se sugiere que la primera variación de potencial medida corresponde a la valoración de los sitios ácidos más fuertes [144].

2.4. Ensayos de degradación de plásticos

2.4.1. Análisis termogravimétrico de muestras

Se realizaron análisis termogravimétrico a muestras de los diferentes PEAD solos y con un 50 % en peso de las diferentes zeolitas utilizadas. Estos fueron hechos en un equipo TG 209-F1 Libra bajo condiciones dinámicas de calentamiento (20 K/min) en una atmósfera inerte de nitrógeno desde la temperatura ambiente hasta 600°C. Se pesaron muestras de 5-10 mg y el flujo de gas fue de 20 mL/min. Se reportaron tanto la temperatura cuando se tiene un 10 % de pérdida de masa (T_{10}), de inflexión y de final de degradación.

2.4.2. Reacciones de pirólisis en un reactor de lecho fijo semibatch

Antes de realizar las reacciones los pellets comerciales y los plásticos de desecho, cortados en pequeños fragmentos, son disminuidos de tamaño en un molino. Luego, son pasados por un tamiz de malla N° 60 (250 μm). El plástico que no pasa a través de este tamiz se devuelve al molino.

El reactor utilizado para realizar los ensayos de pirólisis es un lecho fijo semibatch de 20 mL de vidrio pyrex y otro de cuarzo. El reactor de cuarzo se utiliza para reacciones a alta temperatura ($>480^\circ\text{C}$). Para capturar los productos líquidos y ceras (condensables) se usa un sistema de trampas que consiste en una expansión y un tubo *schlenk* sumergido en hielo con sal. Los productos gaseosos son acumulados al final en una bolsa tedlar de 1,5 L. Los residuos sólidos (polímero sin reaccionar y coque) quedan en el reactor. En la Figura 2.1 se puede ver un esquema del montaje experimental donde se realizan las reacciones.

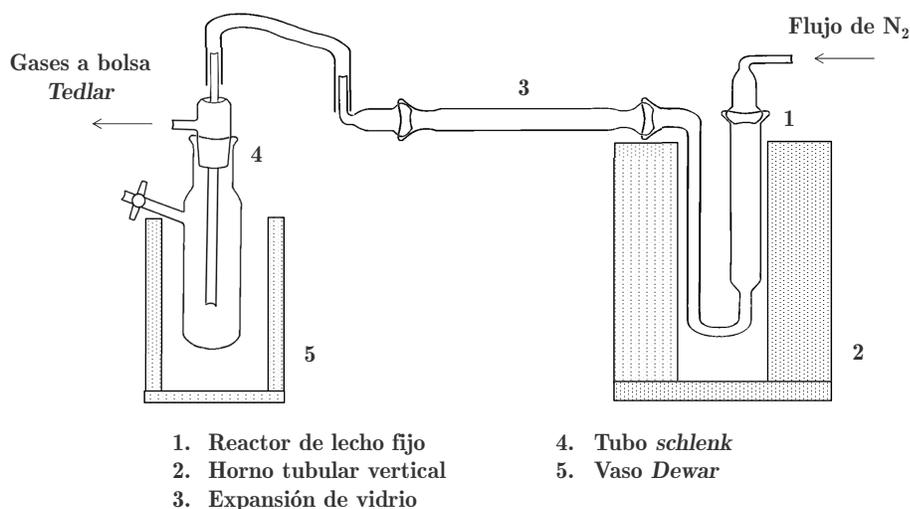


Figura 2.1: Esquema del reactor de lecho fijo

Inicialmente se pesan todas las piezas de vidrio utilizadas. En el reactor se colocan 0,5

g de polímero y el correspondiente peso en catalizador según el porcentaje de carga que se trabaje. Luego se arma el montaje, se coloca la temperatura a la que se desea se lleve a cabo la pirólisis y se ajusta el sistema a un flujo de nitrógeno de 1 mL/s. Una vez pasado un tiempo de reacción de 40 minutos se vuelven a pesar las piezas anteriores y se realiza un balance de masa para obtener los rendimientos correspondientes a condensables, gases y sólidos. Un ejemplo de este cálculo se puede ver en el Anexo A.

2.4.3. Reacciones de pirólisis en reactor tipo tornillo

Este equipo consiste en un reactor de tornillo de acero inoxidable 316 con un largo de tornillo de 53 cm y un volumen de 250 mL, que posee tres zonas de calentamiento (Figura 2.2). Los tiempos de residencia se manejaron modificando la velocidad de giro del tornillo que se encuentra en RPM. Su alimentación es a través de una tolva en la cual se colocan los plásticos *pelletizados*. El catalizador se alimentó de dos formas diferentes: directamente en polvo junto con los *pellets* y *pellets* del polímero previamente mezclado con la zeolita en un equipo brabender en ambiente inerte. Por otra parte, el reactor cuenta con un sistema de trampas para los residuos sólidos y condensables.

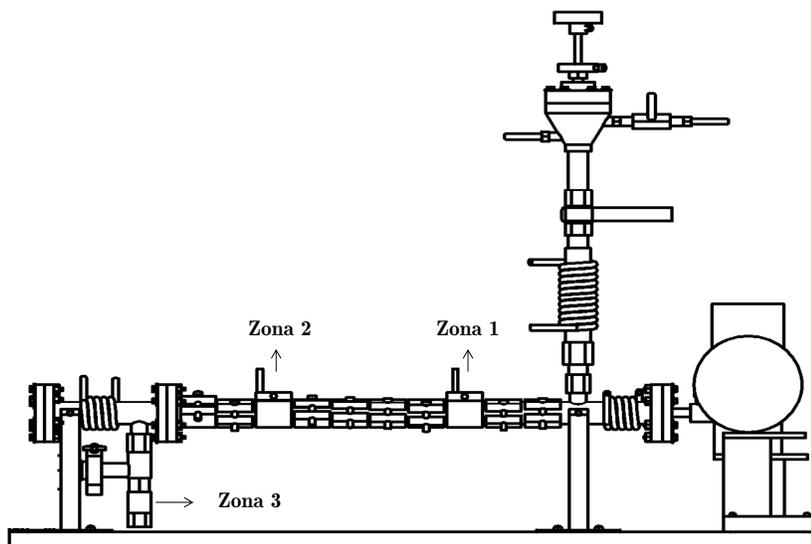


Figura 2.2: Esquema del reactor tipo tornillo [145]

Los detalles sobre el funcionamiento y cambios que se realizaron al reactor previamente diseñado en [145] se pueden ver en el Anexo B.

2.4.4. Regeneración catalizadores

Una vez que se completa una reacción de pirólisis, la zeolita puede ser recuperada desde el reactor para regenerarse. La regeneración se realizó en una mufla a una rampa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire y se mantuvo a una temperatura máxima de 600°C por 15 minutos. Luego la zeolita regenerada fue reutilizada como si fuera un catalizador fresco.

2.5. Caracterización de los productos de pirólisis

2.5.1. Caracterización de productos gaseosos

Las muestras de productos gaseosos (C1-C6) fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500 equipado con un detector FID, utilizando una columna HP-Plot (30 m×0,32 mm; $df = 0.25 \mu\text{m}$) y un flujo de helio de 20mL/min. La temperatura fijada en el inyector fue de 250°C y el programa de temperatura comenzó en 45°C mantenidos durante 2,1 minutos, luego se incrementó la temperatura a 19,4°C/min hasta los 170°C los cuales se mantuvieron durante 5 minutos. El volumen de inyección fue de 25 μL . Los gases obtenidos de las reacciones de pirólisis catalítica se diluyeron tomando muestras de 25 μL , llevándolas a 100 μL con nitrógeno.

2.5.2. Caracterización de productos condensables

Para detectar los hidrocarburos alifáticos (C10-C40) en los productos condensables se utilizó un cromatógrafo de gases GC-2010 Plus (Shimadzu) equipado con un detector FID y una columna RTX®-5 (30 m×0,32 mm; $df = 0.25 \mu\text{m}$). Se trabajó con un flujo de nitrógeno de 30 mL/min. El programa de temperatura comenzó con 60°C mantenidos por 1 minuto seguidos por un incremento a 12°C/min hasta 300°C, luego 6°C/min hasta 330°C, temperatura que se mantuvo por 2 minutos. El inyector fue fijado a una temperatura de 280°C. El volumen de inyección fue de 1 μL con una relación de *split* de 50:1. Muestras de 10 mg fueron diluidas en 2.5 mL de hexano. La identidad de los *peaks* fue establecida utilizando un estándar *NJDEP EPH 10/08 Rev. 2 Aliphatics Calibration Standard* (20 componentes).

Capítulo 3

Resultados y discusiones

3.1. Propiedades de las zeolitas utilizadas

Se estudiaron tres tipos de catalizadores distintos, los cuales son zeolitas. En la siguiente tabla se pueden ver las principales propiedades de las zeolitas adquiridas:

Tabla 3.1: *Propiedades de las zeolitas MOR, HZSM-5 y NaY*

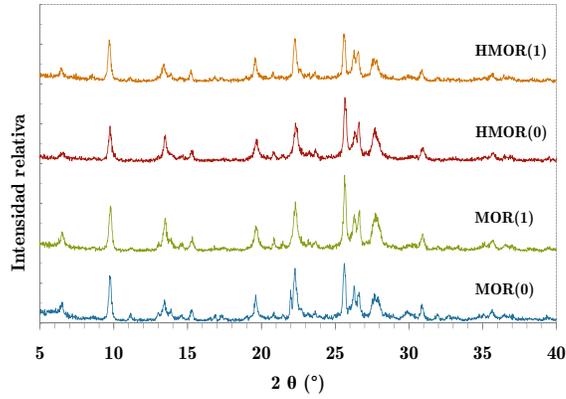
| | MOR(0) | MOR(1) | HZSM-5(1) | HZSM-5(2) | NaY |
|---------------------------------|--------|--------|-----------|-----------|-----|
| <i>Tamaño de partícula [μm]</i> | 13 | 22 | 10 | 10 | 5 |
| <i>Razón Si/Al</i> | 5,5 | 4,5 | 38 | 23,8 | 2,1 |

Las zeolitas ZSM-5 se adquirieron ya protonadas y es por esto que su razón Si/Al es mucho más alta que la de las demás. Tanto la zeolita NaY y MOR son zeolitas con razones de Si/Al intermedias y debieron ser modificadas mediante protonación y, de este modo, aumentar su acidez. Con el fin de comprobar que no hubo una pérdida de cristalinidad en las zeolitas que fueron modificadas, se caracterizaron por difracción de rayos X (Figura 3.1). Se comprobó que tanto MOR(0) como MOR(1) efectivamente son mordenitas al comparar con los difractogramas reportados en [146]. Además, se puede observar que las estructuras tanto de la zeolita tipo Y como las mordenitas se mantuvieron intactas luego de haber sido modificadas.

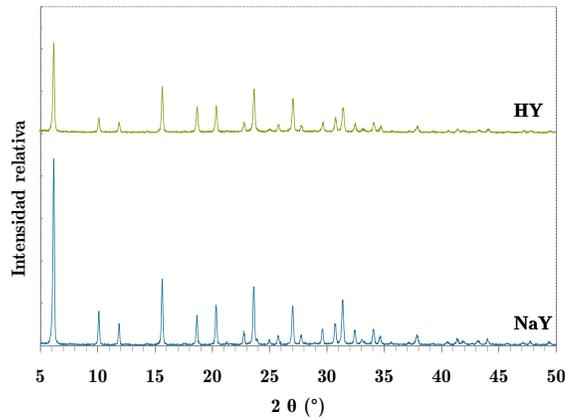
Por otro lado, se caracterizó cada una de ellas a través de una titulación potenciométrica obteniendo la máxima fuerza ácida:

Tabla 3.2: *Fuerza ácida de zeolitas protonadas HMOR, HZSM-5 y HY*

| | HMOR(0) | HMOR(1) | HZSM-5(1) | HZSM-5(2) | HY |
|---------------------------------|---------|---------|-----------|-----------|-----|
| <i>Máxima fuerza ácida [mV]</i> | 426 | 467 | 529 | 556 | 435 |



(a) *Mordenita (MOR)*



(b) *Zeolita NaY*

Figura 3.1: *Difracción de Rayos X para las zeolitas modificadas en el laboratorio*

Las zeolitas HMOR(0), HMOR(1) y HY tienen una máxima fuerza ácida similar, mientras que la de las zeolitas HZSM-5 es superior. Esto se debe principalmente a que las zeolitas tipo ZSM-5 incluso antes de ser protonadas poseen una mayor fuerza ácida por su alto contenido de Si en su estructura, por lo que al ser protonadas adquieren una acidez aún más alta lo que lleva a clasificarlas como sólidos super ácidos [59]. Las curvas de valoración y distribución de fuerza ácida se pueden observar en el Anexo C.

Además se probó otra modificación para las zeolitas HMOR, en la cual se hace un intercambio con una solución de acetato o cloruro de cobre para añadir cobre a sus estructuras. A partir de esto, se decidió caracterizarlas midiendo su acidez y la incorporación de cobre:

Tabla 3.3: *Propiedades de las mordenitas protonadas modificadas con sales de cobre*

| | CuAc-HMOR(0) | CuCl ₂ -HMOR(0) | CuCl ₂ -HMOR(1) |
|---------------------------------|--------------|----------------------------|----------------------------|
| <i>Máxima fuerza ácida [mV]</i> | 108 | 286 | 298 |
| <i>Cobre incorporado [%p/p]</i> | 2,7 | 1,8 | 2,1 |

Con el intercambio iónico con acetato de cobre se obtuvo un mayor porcentaje de incorporación de cobre a la estructura de la zeolita lo que ha sido reportado antes en zeolitas tipo HZSM-5 [147]. Se propone que esto se debe a que las sales de cobre precursoras predeterminan el estado de los iones cobre en solución y afectan el proceso de intercambio iónico. Además, se puede ver que la máxima fuerza ácida disminuyó con respecto a las mordenitas protonadas. Esto se espera que sea porque los iones cobre toman la posición que previamente ocupaba un sitio ácido de Brønsted [148] y se postula, además, que estos se presentan como especies polinucleares ($[\text{Cu}_x(\text{OH})_y]^{(2x-y)}$) en la mordenita [149]. Se ha encontrado en la literatura casos de zeolitas modificadas con otros metales de transición donde se ha comprobado una disminución de los sitios ácidos Brønsted y un aumento de los sitios ácido de Lewis, cumpliendo el rol de estos últimos los metales incorporados en la estructura de las zeolitas [150–152].

3.2. Estudio preliminar de la pirólisis de polietileno

3.2.1. Influencia de la temperatura, carga y tipo de catalizador en la pirólisis de polietileno

Para estudiar preliminarmente la influencia de la temperatura y carga de catalizador se utilizó el PEmAD, dado que este es un polímero modelo sintetizado en el laboratorio y sin aditivos. En el siguiente gráfico se observa el efecto de la temperatura en el rendimiento de los productos de pirólisis térmica realizada en un reactor de lecho fijo.

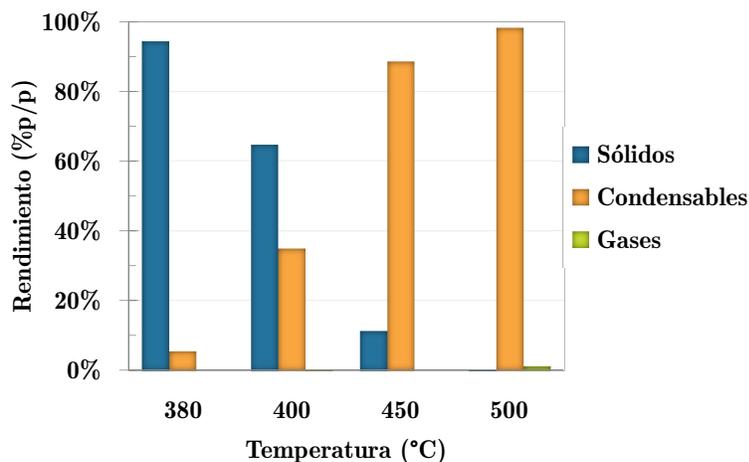


Figura 3.2: Reacciones de pirólisis térmica de PEmAD a distintas temperaturas

El rendimiento se define como la cantidad de tipo de producto obtenido en gramos dividido por la cantidad alimentada de polímero ($\sim 0,5$ g). Se puede observar que a medida que se aumenta la temperatura disminuye la cantidad de residuos sólidos, los que incluyen coque y material sin reaccionar, llegando a ser despreciables a 500°C . Se ha reportado anteriormente que el aumento de temperatura conlleva a una disminución de estos residuos [31] y esto ocurre dado que al aumentar la temperatura se espera que se supere la energía de disociación de una mayor cantidad de enlaces. En consecuencia de lo anterior, se puede notar un claro aumento de los productos condensables llegando a obtener un rendimiento de 98,3 % a 500°C . El rendimiento hacia los gases apenas alcanza a ser un 1,3 % a 500°C , por lo que se deduce que se requiere de aún mayores temperaturas para lograr romper las cadenas en componentes aún más livianos. De hecho, se encuentra en la literatura que a temperaturas cercanas a los 700°C se puede notar un aumento de la cantidad de gases por sobre los condensables, lo que indicaría que estos últimos comienzan a ser craqueados en gases [29].

Además, se analizó el efecto de la carga y tipo de catalizador en un reactor de lecho fijo a distintas temperaturas. Para esto se utilizaron las zeolitas HMOR(0), CuAc-HMOR(0) y CuCl_2 -HMOR(0) (Figuras 3.3, 3.4 y 3.5, respectivamente). Se puede observar que, tal como ocurre en el caso de pirólisis térmica (Figura 3.2), a medida que se sube la temperatura, la cantidad de residuos sólidos disminuye considerablemente aumentando la cantidad de condensables y gases producidos. Por otro lado, a una mayor carga de catalizador aumenta la

cantidad de sitios ácidos disponibles por lo que se espera un aumento en la cantidad de rupturas de enlaces C-C disminuyendo las fracciones de sólidos, y aumentando la de condensables y gases. También se observa que a medida que aumenta la fracción de gases disminuye la de condensables lo que apoya la hipótesis de que los gases se forman a partir de esa fracción. Esto último se produciría mediante reacciones de *backbiting* (reordenamiento intramoleculares mostrados en la ecuación 7, página 28) pues, si ocurrieran escisiones β los gases se generarían a partir de cadenas de polímero degradado y no se apreciarían grandes cambios en los condensables [153]. Esto último quiere decir que la escisión β de iones carbenio de final de cadena produciría cambios en el peso molecular de los productos mostrando un bajo porcentaje de condensables y una alta cantidad de residuos sólidos y gases. Por otra parte, un aumento de carga de catalizador provoca que en la fracción de condensables aumenten la cantidad de líquidos como se observa en el ejemplo de la Figura 3.6, lo que se produciría por el aumento de sitios ácidos disponibles que permitirían que los condensables se degraden en compuestos más livianos.

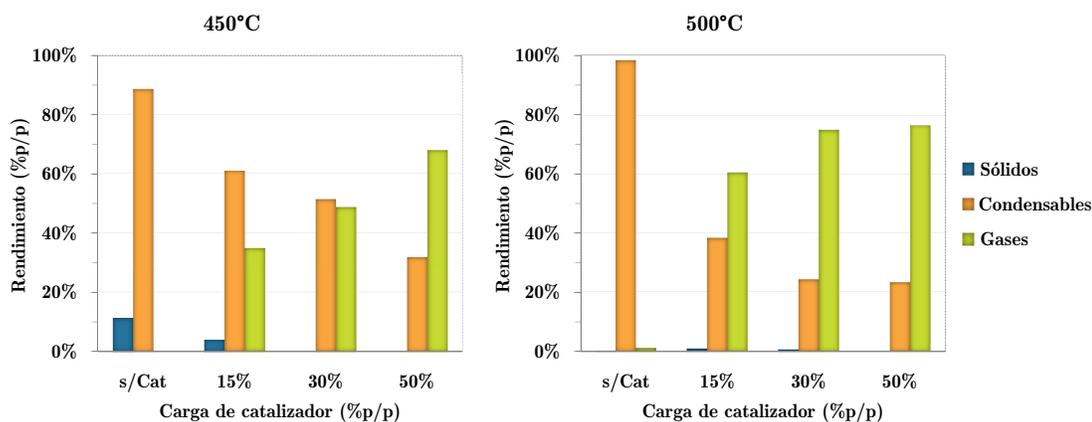


Figura 3.3: Reacciones de pirólisis catalítica de PEMAD utilizando HMOR(0) a distintas temperaturas y carga de catalizador

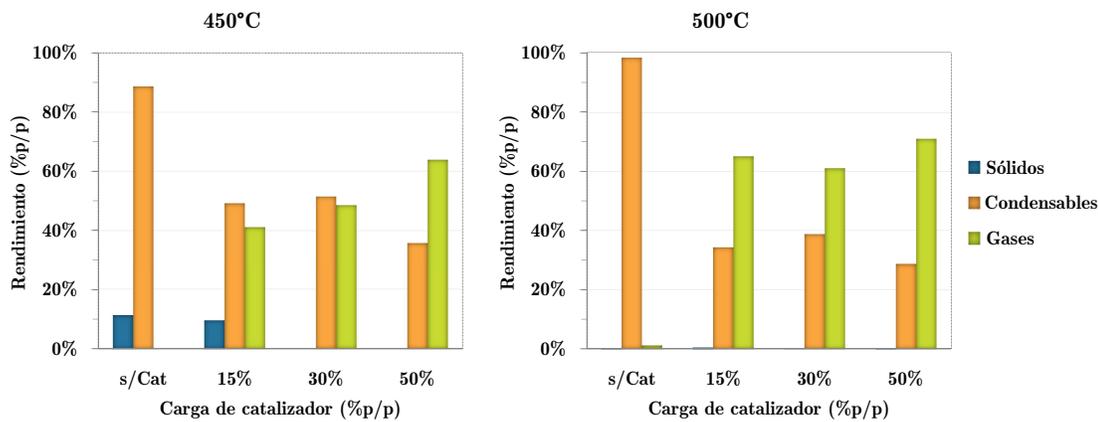


Figura 3.4: Reacciones de pirólisis catalítica de PEMAD utilizando CuAc-HMOR(0) a distintas temperaturas y carga de catalizador

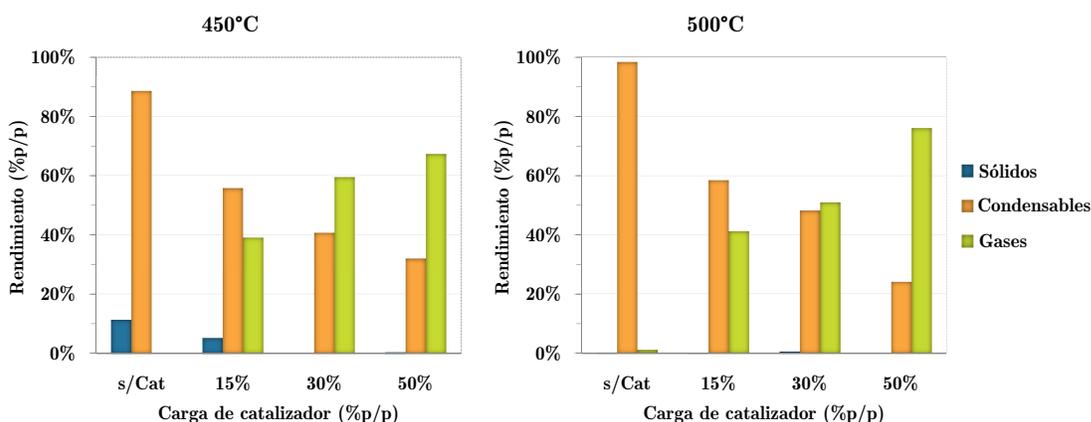


Figura 3.5: Reacciones de pirólisis catalítica de PEmAD utilizando $\text{CuCl}_2\text{HMOR}(0)$ a distintas temperaturas y carga de catalizador

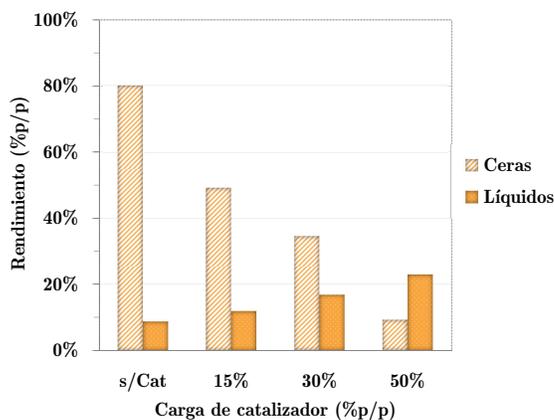


Figura 3.6: Rendimiento de ceras y líquidos para reacciones de pirólisis catalítica de PEmAD utilizando $\text{HMOR}(0)$ a 450°C y distinta carga de catalizador

Entre las mordenitas modificadas de distinta manera no se observa un cambio mayor al 0,1%-6% en los rendimientos de los distintos productos a una misma temperatura, lo que podría demostrar que si se incorpora cobre a la estructura de estas zeolitas solo se promoverían reacciones de deshidrogenación, las cuales no tienen un papel fundamental en la degradación de las cadenas de compuestos carbonosos pero si en la composición de los productos formando, por ejemplo, una mayor cantidad de aromáticos. Esto se ha discutido antes en otro tipo de catalizadores a los cuales se les incorpora metales [104] y en reacciones de craqueo de nafta utilizando zeolitas ZSM-5 [154].

Dado que se desea trabajar a temperaturas moderadas se ha decidido escoger una temperatura de 450°C para operar y realizar un estudio detallado a estos catalizadores. Además, se trabajará a un 50% de carga de catalizador dado que es donde se puede observar de una mejor manera la influencia de estos en la degradación de los compuestos carbonosos y es

donde se observó una mayor cantidad de líquidos dentro de la fracción de condensables, los cuales son más valorados en el mercado.

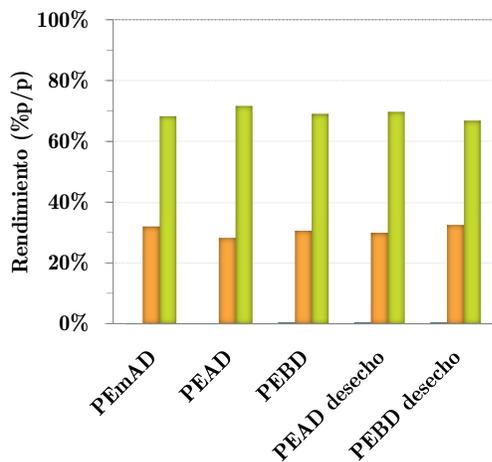
Por otro lado, como antes se hizo notar no se observan diferencias significativas entre los rendimientos de HMOR(0), CuAc-HMOR(0) y CuCl₂-HMOR(0), lo que muestra una débil influencia de los sitios metálicos incorporados en la distribución de los productos. Por lo anterior, entre las mordenitas que tienen incorporado cobre en su estructura se escogerá la que se modificó con CuCl₂ pues este tiene un precio menor en el mercado.

3.2.2. Influencia del tipo de polietileno utilizado en la pirólisis catalítica

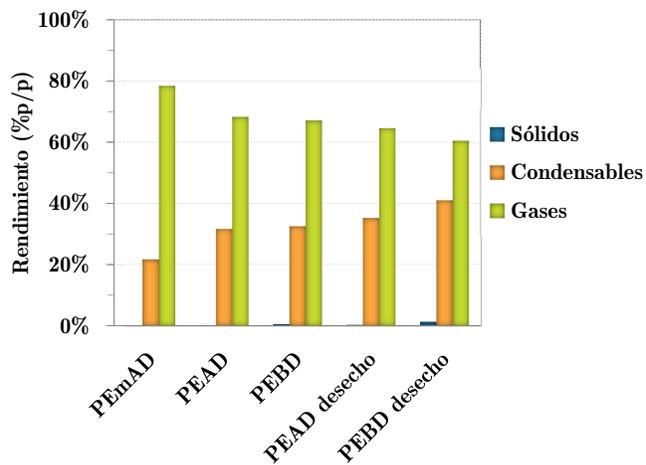
Con el fin de determinar si existen diferencias entre usar un polietileno elaborado en un laboratorio con uno fabricado a escala industrial y otro proveniente de desechos, se realizaron reacciones de pirólisis catalítica con las zeolitas HMOR(0) y CuCl₂-HMOR(0). Los polímeros empleados son: polietileno metalocénico de alta densidad elaborado en el laboratorio (PEmAD), PEAD comercial virgen, PEBD comercial virgen, PEAD de desecho y PEBD de desecho.

En la Figura 3.7 se pueden ver los rendimientos hacia los distintos productos. Entre los polietilenos de alta densidad, ya sea para HMOR(0) o para CuCl₂-HMOR(0), no se aprecia un cambio significativo en los rendimientos obtenidos, teniendo una máxima diferencia menor al 4%. En el caso del polietileno de baja densidad las diferencias son de menos del 3%. Se ha reportado que en polietilenos que tienen una mayor cantidad de ramificaciones la escisión de enlaces C-C y C-H, la cual involucra un átomo de carbono terciario, puede ser más fácil que para polímeros lineales [155]. A pesar de que, el PEmAD suele tener una cantidad de ramificaciones de cadenas casi nula [156, 157] en comparación a PEAD y PEBD que si presentan una mayor cantidad de ellas, no se observa que se produzca un mayor porcentaje de componentes más livianos debido a esto. Se postula que las ramificaciones de cadena no afectan considerablemente los rendimientos porque se tendría la suficiente energía para romper los enlaces C-C, ya sea en polímeros con estructuras lineales o ramificadas, a la temperatura que se llevan a cabo las reacciones (450°C). Además, se usa un catalizador que ayudan a la formación de intermediarios para la degradación.

Por otra parte, se observa que los rendimientos para PEAD virgen y de desecho son bastante similares por lo que los aditivos presentes en el PEAD de desecho no tienen un efecto considerable en la distribución de los productos. En la literatura se ha reportado que la degradación de poliolefinas vírgenes y de desecho sobre catalizadores FCC presentan diferencias en los rendimientos hacia los distintos productos, sin embargo, las diferencias más importantes se las atribuyen a características físicas que poseen al ser alimentados y no a los aditivos directamente. En el caso de este trabajo, tanto polímeros vírgenes como de desecho fueron procesados en un molino y luego tamizados con un mismo número de malla, por lo que no se esperan cambios significativos entre uno y otro polímero. Además, se dice que los aditivos tienen un efecto sobre la composición, promoviendo la generación de pequeñas cantidades de CO y CO₂ en la fracción gaseosa [133].



(a) $HMOR(0)$



(b) $CuCl_2 \cdot HMOR(0)$

Figura 3.7: Reacciones de pirólisis catalítica de polietilenos de distinto tipo a $T=450^\circ C$ y 50 % en peso de catalizador

Dado lo anterior, se realizaron estudios detallados con polietilenos comercial virgen y de desecho. Además, se eligió trabajar con los polietilenos de alta densidad ya que las condiciones de operación escogidas se estudiaron sobre uno de las mismas características (PEmAD).

3.3. Estudio de la actividad de diferentes catalizadores para pirólisis de PEAD

3.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA) de muestras de PEAD solas y con catalizador

Se efectuaron ensayos de TGA para muestras de PEAD virgen y de desecho solas y con diferentes catalizadores, incluyendo comerciales como HZSM-5 y HY, con el objetivo de estudiar como influyen los catalizadores en la degradación de estos plásticos. En primer lugar, se determinó un T_{10} que define la temperatura donde se ha degradado un 10 % del polímero. En la Tabla 3.4) se observa que para el caso del PEAD virgen el T_{10} se da a 446,2°C y para el PEAD de desecho solo se tiene un T_{10} igual a 458,9°C. Esta diferencia puede atribuirse a que el PEAD de desecho presenta aditivos menos volátiles que no permiten que las cadenas más livianas que se forman puedan volatilizarse más fácilmente, impidiendo su paso. Esto puede comprobarse al ver que los puntos de inflexión, que representan la temperatura donde se degradaría con mayor rapidez el polímero y la temperatura final, donde la cantidad de masa pérdida es despreciable, son bastante semejantes para ambos polímeros.

Tabla 3.4: Resultados del análisis termogravimétrico realizados a muestras de PEAD solas y con catalizador

| | PEAD virgen | | | PEAD de desecho | | |
|-------------------------------------|-------------|-----------|-------|-----------------|-----------|-------|
| | T_{10} | Inflexión | Final | T_{10} | Inflexión | Final |
| <i>Térmica</i> | 454,7 | 489,6 | 501,2 | 464,6 | 489,9 | 501,7 |
| <i>50 %HMOR(0)</i> | 410,1 | 464,3 | 477,5 | 423,9 | 475,4 | 491,2 |
| <i>50 %HMOR(1)</i> | 409,7 | 472,9 | 487,1 | 427,0 | 482,3 | 495,5 |
| <i>50 %CuCl₂-HMOR(0)</i> | 402,6 | 462,7 | 477,7 | 431,4 | 481,8 | 494,6 |
| <i>50 %CuCl₂-HMOR(1)</i> | 410,4 | 472,6 | 486,2 | 433,2 | 480,2 | 493,1 |
| <i>50 %HZSM-5(1)</i> | 349,6 | 397,1 | 410,5 | 357,6 | 397,2 | 424,7 |
| <i>50 %HZSM-5(2)</i> | 270,8 | 310,3 | 345,5 | 306,1 | 351,6 | 388,1 |
| <i>50 %HY</i> | 239,7 | 399,5 | 422,2 | 284,8 | 386,7 | 420,4 |

Cuando se agrega un catalizador, tanto para PEAD virgen como de desecho, efectivamente disminuye la temperatura T_{10} . En el caso de los catalizadores comerciales HZSM-5 y HY, este efecto es considerable si se compara con el catalizador natural modificado, lo cual se debe a la mucho mayor acidez que presentan estas zeolitas. Lo anterior también se puede ver claramente en los TGA mostrados en las Figuras 3.8 y 3.9. Por otra parte, la zeolita HY muestra la menor T_{10} de todas las zeolitas a pesar de que no es la con mayor acidez. Esto se podría atribuir a que tiene un tamaño de partícula mucho más pequeño (5 μm) con respecto a las zeolitas HZSM-5 y mordenitas modificadas. El hecho de que tenga un menor tamaño de partícula implica que se tiene una mayor área superficial externa y, por lo tanto, una mayor

cantidad de sitios ácidos disponibles. Esto no solo puede contribuir con la disminución de la T_{10} sino que también puede acelerar el proceso. Finalmente, esto permite afirmar que los sitios ácidos en la área superficial externa son más efectivos que los que se encuentran en los poros, ya que en estos se podrían presentar problemas de difusión de las moléculas de polímero más grandes. Esto último se ha reportado anteriormente en la degradación de ceras de polietileno sobre otro tipo de zeolitas [158]. El punto de inflexión y temperatura final también son mucho menores en zeolitas comerciales. Esto podría ser por las mismas razones que se tienen menores T_{10} .

Tanto para los termogramas TGA de PEAD virgen como para los de PEAD de desecho, no se logra distinguir una gran diferencia si se usan las mordenitas modificadas HMOR(0), HMOR(1), CuCl_2 -HMOR(0) o CuCl_2 -HMOR(1). La semejanza entre las mordenitas protonadas y las con cobre podría deberse a que los sitios ácidos de Brønsted más fuertes son conocidos tanto por acelerar las reacciones de degradación y desactivación [68]. Esto provocaría que se desactiven los sitios ácidos más fuertes de las HMOR, reduciendo su actividad a una similar a la de HMOR con cobre incorporado.

Por otra parte, en el termograma TGA de la zeolita HY de la Figura 3.8 se puede distinguir claramente más de una etapa, lo que se debe a que suele tener un porcentaje considerable de agua. Este tipo de comportamiento ya se ha reportado antes en otro tipo de zeolita Y [159].

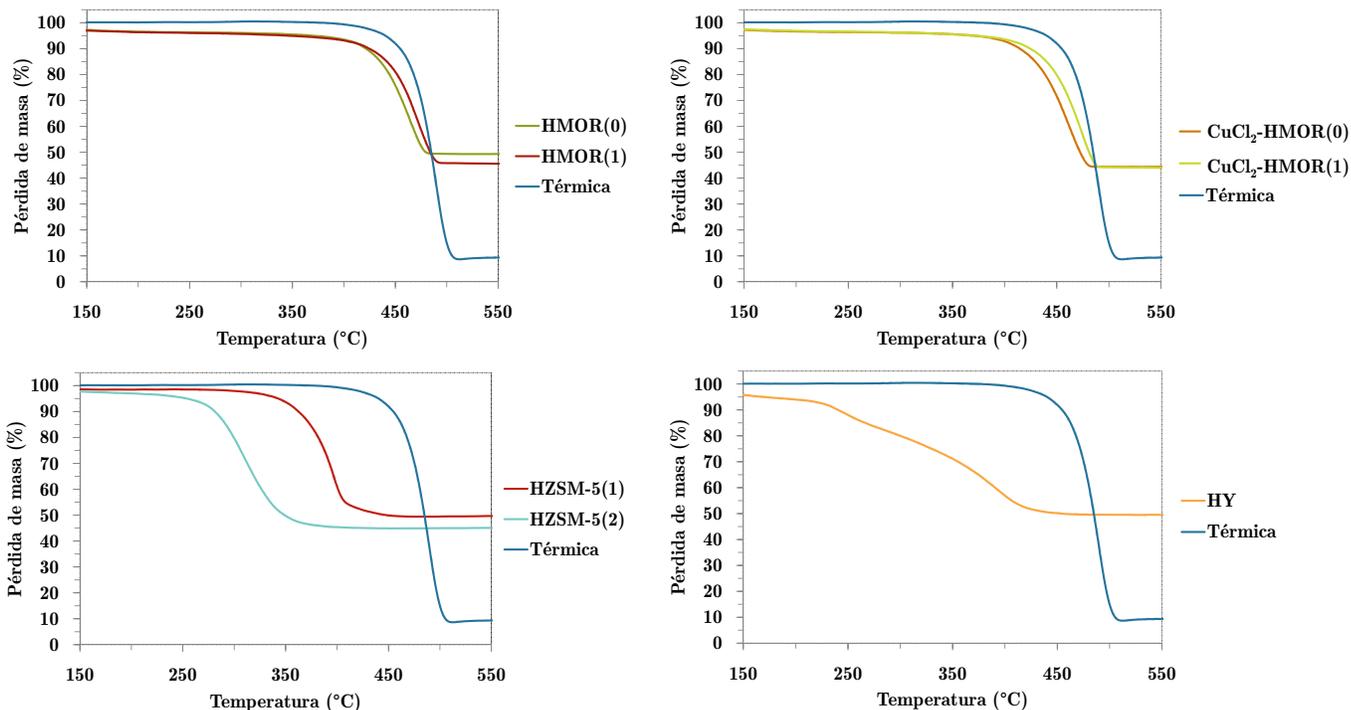


Figura 3.8: *Análisis termogravimétrico de muestras de PEAD virgen solas y con catalizador (50 %p/p) realizadas a una tasa de calentamiento de 20° C/min*

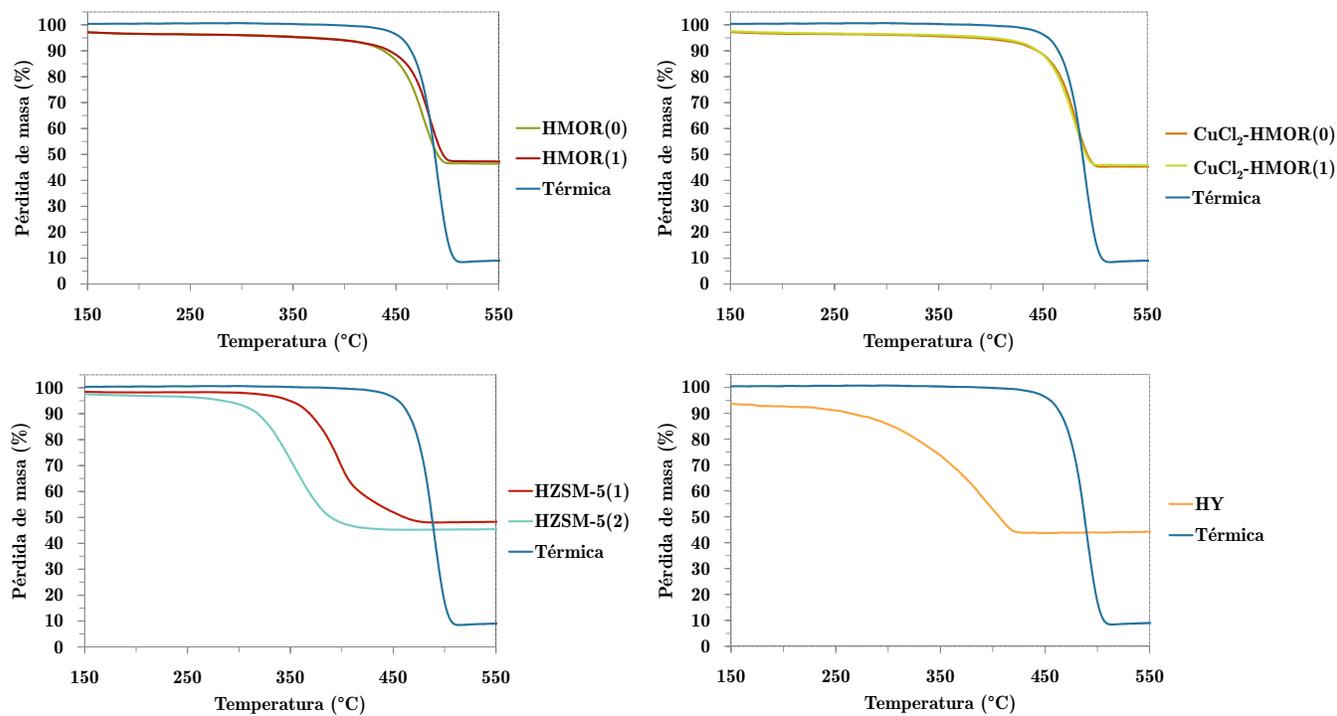


Figura 3.9: Análisis termogravimétrico de muestras de PEAD de desecho solas y con catalizador (50 %p/p) realizadas a una tasa de calentamiento de 20° C/min

3.3.2. Reacciones de pirólisis en reactor de lecho fijo utilizando catalizadores naturales y comerciales

Se llevaron a cabo reacciones de pirólisis para PEAD virgen y de desecho en un reactor de lecho fijo utilizando los diferentes catalizadores con el propósito de comparar sus rendimientos hacia gases, condensables y residuos sólidos.

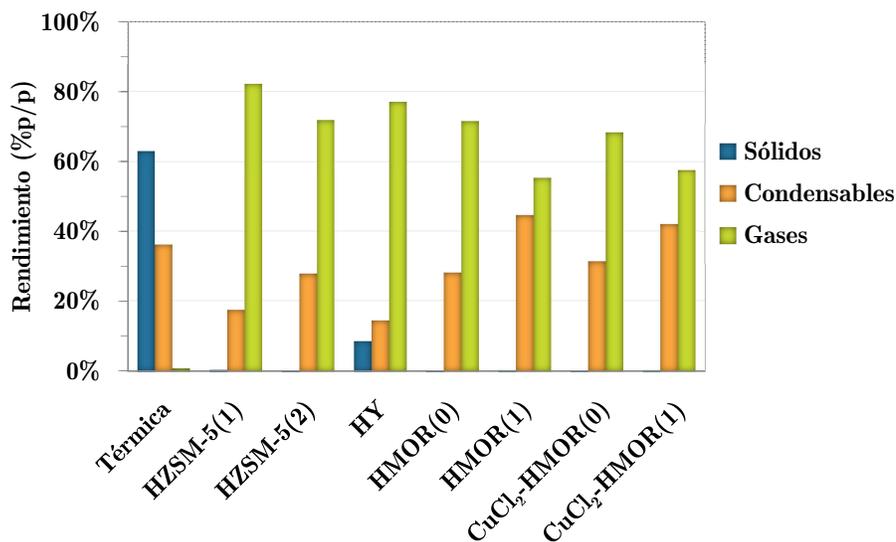


Figura 3.10: Reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen utilizando diferentes catalizadores a $T=450^{\circ}\text{C}$ y 50 % en peso de catalizador

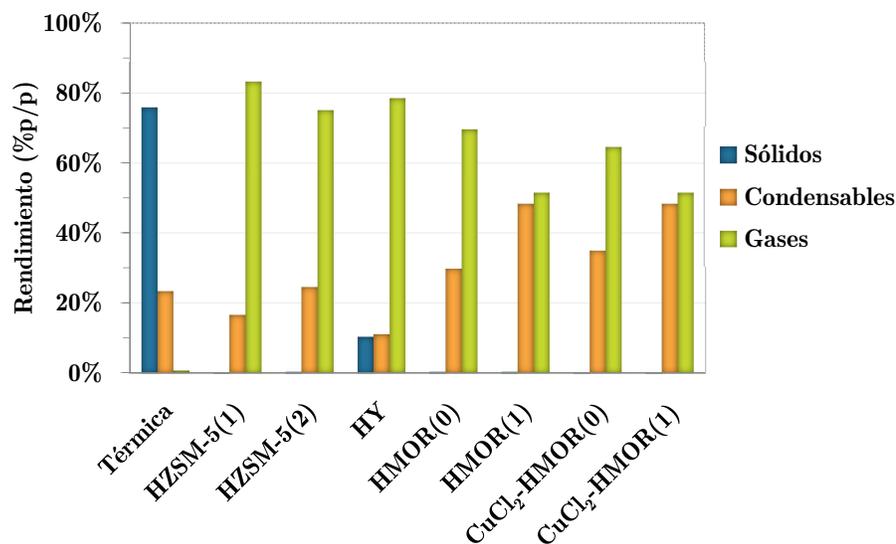


Figura 3.11: Reacciones de pirólisis catalítica de PEAD de desecho utilizando diferentes catalizadores a $T=450^{\circ}\text{C}$ y 50 % en peso de catalizador

Se puede notar que, en comparación a los análisis TGA realizados, las zeolitas naturales parecen tener una actividad más próxima a la de las zeolitas comerciales. Lo anterior puede

ser causa de que la energía de activación aparente para las zeolitas naturales disminuya al hacer reacciones de pirólisis en el reactor de lecho fijo promoviendo, de este modo, un aumento de la degradación hacia productos de menor peso. Esto puede reflejar que para un lecho fijo existen diferentes: limitaciones globales sobre el control de difusión, velocidades de transporte de polímero sin reaccionar sobre la superficie del catalizador, velocidades de los productos que escapan a través de los poros del catalizador y difusión de productos de reacción a través de la película de polímero que recubre la partícula de catalizador. Esto ya había sido discutido antes para el caso de un lecho fluidizado, donde se obtienen menores energías de activación aparentes que con ensayos TGA [160].

Observando las Figuras 3.10 y 3.11 se puede inferir que los rendimientos obtenidos son semejantes para el PEAD virgen y de desecho. Esto se esperaba dado los resultados presentados en la sección 3.2.2. Se puede ver que con la zeolita HZSM-5(1) y HZSM-5(2) se obtiene un 82,2%-83,3% y un 71,8%-75,1% de gases, respectivamente. El rendimiento hacia gases de la zeolita HZSM-5(1) es el mayor comparado a los otros catalizadores. Esto último se debe a que esta zeolita posee la mayor razón de Si/Al y, por lo tanto, presenta una mayor cantidad de sitios que poseen una alta acidez. Se ha reportado antes en otro tipo de reactores que las zeolitas HZSM-5 poseen un alto rendimiento hacia gases, disminuyendo notablemente la fracción de líquidos y ceras producida [69, 81, 88]. Las zeolitas HZSM-5(2) y HY tienen similares rendimientos hacia gases, lo que podría ser causa del pequeño tamaño de partícula promedio de la zeolita HY que, como ya antes se discutió, provoca un aumento de su área superficial externa compensando su fuerza ácida, la cual es más baja que la de HZSM-5(2). Además, para la zeolita HY se ve una producción de residuos sólidos considerable en comparación a otras zeolitas, lo que ocurre debido a que este tipo de zeolitas poseen en su estructura cavidades muy grandes donde es posible que ocurran reacciones secundarias que formen coque [93]. Como ya se dijo anteriormente, las reacciones de formación de coque involucran intermediarios que, por lo general, son voluminosos y no tienen espacio para formarse en los poros de las zeolitas estudiadas, pero si en las grandes cavidades que interconectan los canales de la zeolita HY.

Los catalizadores modificados a partir de mordenita producen una menor cantidad de gases que las zeolitas comerciales, aumentado el porcentaje de condensables hasta un valor cercano a 48% en el caso de HMOR(1) y CuCl_2 -HMOR(1) (Figura 3.11). La razón de esto es que las HMOR, a pesar de tener una fuerza ácida significativa, poseen aberturas de poro grandes pero una estructura de poros lineales que son fácilmente bloqueados por pequeñas cantidades de depósitos de hidrocarburos pesados [49]. Esto se produce por la lenta difusión de los productos craqueados en los poros lineales comparado con los poros conectados tridimensionalmente en los otros tipos de zeolitas. La formación de coque en los poros impide el acceso de productos a los sitios ácidos ubicados dentro de ellos, imposibilitando la posterior degradación de estas cadenas a unas de un menor largo. Por otra parte, tanto la zeolita HMOR(0) y CuCl_2 -HMOR(0) producen una mayor cantidad de gases que HMOR(1) y CuCl_2 -HMOR(1), lo que es esperable ya que el tamaño de partícula de la zeolita MOR(0) es $10\mu\text{m}$ menor, por lo que tiene una mayor cantidad de sitios ácidos disponibles como se ha discutido anteriormente.

3.3.3. Análisis cromatográfico de los productos obtenidos

Tanto a los productos gaseosos como líquidos de las reacciones de pirólisis de PEAD virgen y de desecho se les realizó un análisis cromatográfico para estudiar la composición de estos. En las Figuras 3.12 y 3.13 podemos ver la composición de los gases de una reacción de pirólisis térmica comparada con la de los gases obtenidos a partir de reacciones de pirólisis catalíticas.

En el caso de la pirólisis térmica se observa una tendencia a generar gases entre C5-C6. Al añadir un catalizador se puede ver claramente que se forman componentes de cadenas más cortas.

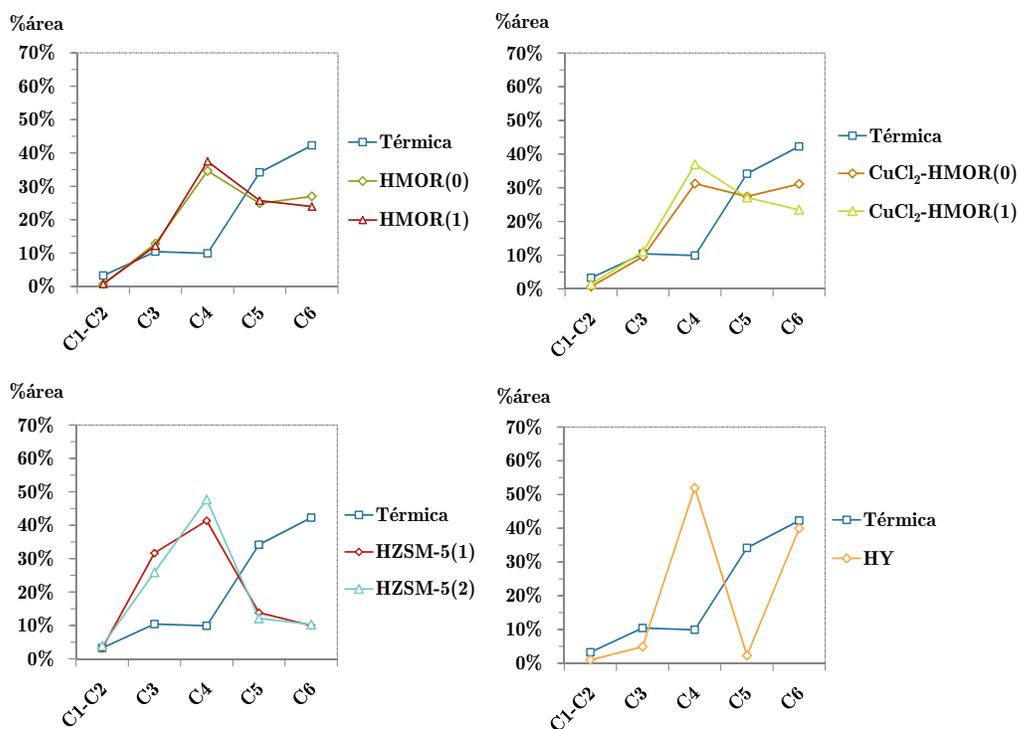


Figura 3.12: Análisis cromatográfico para los productos gaseosos obtenidos desde las reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen

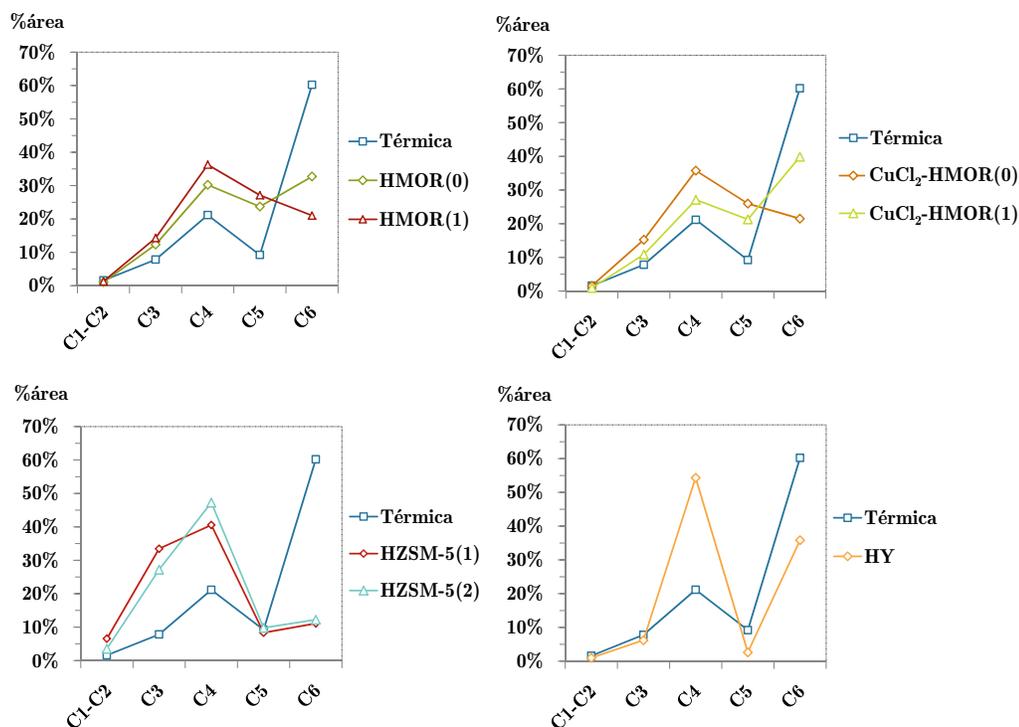


Figura 3.13: Análisis cromatográfico para los productos gaseosos obtenidos desde las reacciones de pirólisis catalítica de PEAD de desecho

Entre PEAD virgen y de desecho no se observan grandes diferencias en la composición de los gases y, en consecuencia, el PEAD de desecho no presenta aditivos o cambios en su estructura que influyan en este aspecto.

Desde las perspectiva de los diferentes catalizadores, entre las zeolitas HZSM-5 no se observa una gran diferencia. En ambos casos se producen mayoritariamente gases entre C3-C4, lo que concuerda con lo reportado anteriormente en [73]. En la zeolita HY, los C4 son los hidrocarburos de mayor presencia, sin embargo, también se observa que hay un alto porcentaje de C6, el cual puede que no haya alcanzado a condensarse y pasar directo hacia donde se acumulan los gases. Este porcentaje de hidrocarburos C6 puede ser debido a que, como las zeolitas Y acumulan una mayor cantidad de depósitos carbonosos, se disminuyan los sitios ácidos disponibles y, de esta manera, se impida la formación de gases de menor número de carbonos.

Para los catalizadores basados en mordenita también se observa que los hidrocarburos C4 son los que se presentan en mayor cantidad seguidos de C5 y C6, por lo tanto, estos catalizadores presentan un menor grado de degradación que las zeolitas HZSM-5. Esto último puede ser debido a que, como los catalizadores comerciales presentan una estructura de poros tridimensional que difícilmente se ve obstruida por depósitos carbonosos, se tiene una mayor cantidad de sitios ácidos disponibles para promover aun más las rupturas de los enlaces C-C.

Desde el punto de vista de mecanismos de reacción, como se hizo notar anteriormente, la transferencia intramolecular de hidrógeno (reacciones *back-biting*) se ve favorecida, pro-

duciendo iones carbenio terciarios. La posterior escisión β de un ión carbenio terciario en la fracción líquida para producir un C4 formaría isobuteno y, posteriores hidrogenaciones de este, generaría isobutano [153]. De esto se infiere que los componentes C4 formados pueden ser los nonbrados.

Las Figuras 3.14 y 3.15 muestran un análisis cromatográfico realizado a los productos líquidos obtenidos. Al igual que en la composición de los gases, entre PEAD virgen y de desecho no hay un cambio importante en la composición de alifáticos de los líquidos. Para las reacciones de pirólisis térmicas se observa una muy amplia distribución de número de carbonos, mientras que al utilizar un catalizador se observa una selectividad hacia los compuestos que contienen menos de 14 carbonos. Esto es esperable dado que en las pirólisis térmica se favorecen la reacciones de ruptura al azar (*random scission*), mientras que en la catalítica las reacciones de transferencia de hidrógeno intramolecular (*backbiting*).

En el caso de las zeolitas comerciales y naturales HMOR(0) y HMOR(1), todas presentan una distribución de número de carbonos semejante, lo que implica que no se presentan grandes diferencias en la degradación de la fracción oligomérica. Como estas se diferencian principalmente en su estructura de poros, probablemente, estos no estén involucrados y, por consiguiente, en los sitios ácidos ubicados en la superficie externa es donde ocurra la degradación. El motivo de esto podría ser que en una zeolita con un pequeño tamaño de poro se restringe la entrada de compuestos de cadenas muy largas. Por ejemplo, en los poros de mordenitas se ha encontrado que solo entrarían compuestos de cadenas con menos de 11 carbonos [56]. También cabe destacar el alto porcentaje de compuestos <C12 en las mordenitas protonadas (80 %-90 %) en comparación a las zeolitas comerciales. Probablemente esto se deba a que zeolitas como las HZSM-5 tienen un mayor rendimiento a compuestos de la fracción gaseosa que las zeolitas HMOR, por lo que las cadenas <C12 pueden degradarse en hidrocarburos de cadenas más cortas.

Las zeolitas CuCl₂-HMOR(0) y CuCl₂-HMOR(1) se ve que tienen una alta producción de C12. La razón de esto podría ser que el Cu, que se encuentra incorporado en la superficie externa de la zeolita, actué promoviendo otro tipo de reacciones como la adición o abstracción de hidrógeno, lo que puede disminuir la degradación en compuestos <C11.

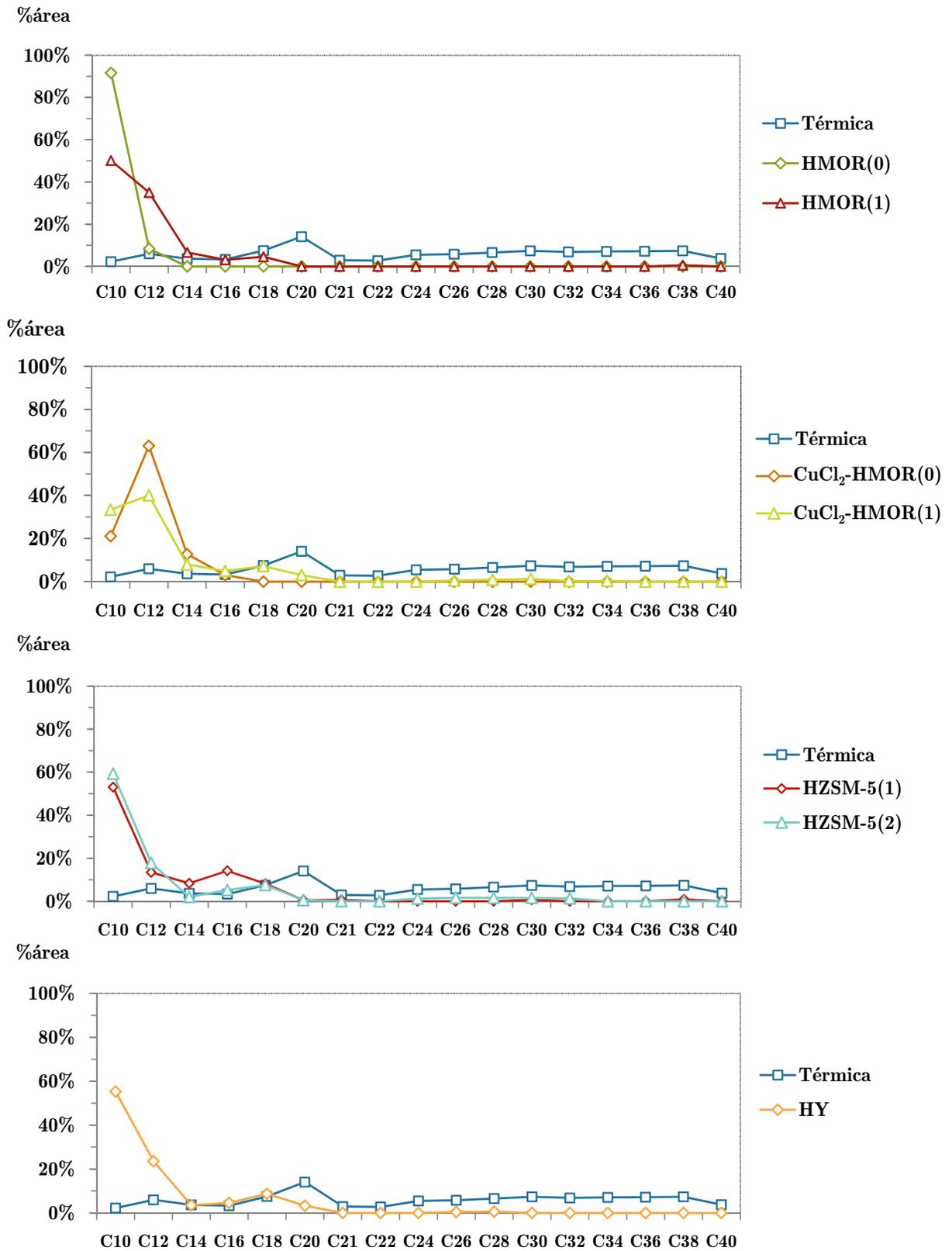


Figura 3.14: Análisis cromatográfico para los productos condensables obtenidos desde las reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen

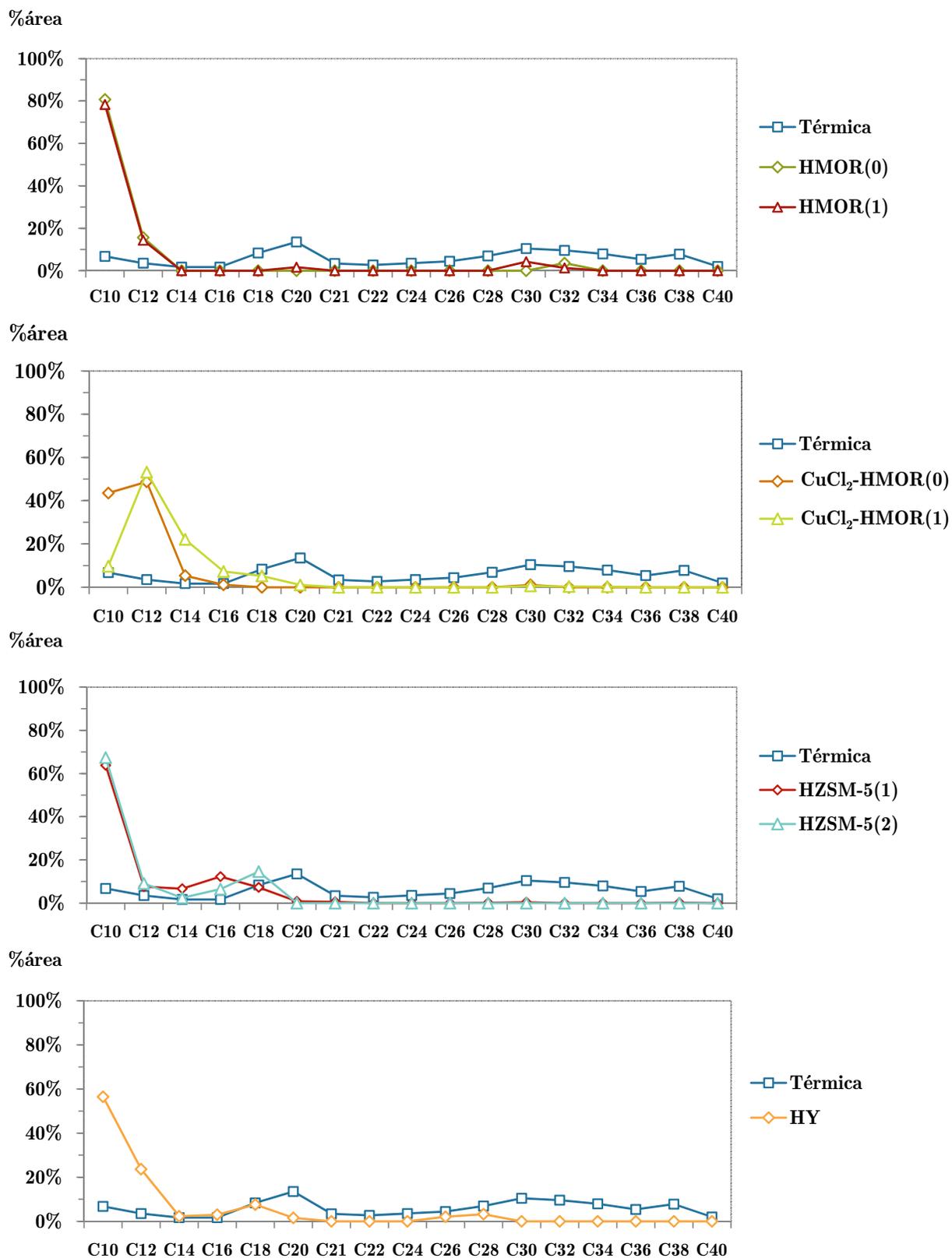


Figura 3.15: Análisis cromatográfico para los productos condensables obtenidos desde las reacciones de pirólisis catalítica de PEAD de desecho

3.4. Validación técnica y comercial de la pirólisis catalítica de poliolefinas

3.4.1. Pirólisis catalítica de diferentes catalizadores para mezcla de poliolefinas

Como los principales componentes de los desechos plásticos son poliolefinas, se llevaron a cabo reacciones de pirólisis para una mezcla de ellas. También con esto se busca ver los efectos de añadir otras poliolefinas, como el PEBD y PP, a las reacciones de pirólisis de PEAD. Se cargó en el catalizador una mezcla de 35.8 % de PP, 27.6 % de PEAD y 36.6 % de PEBD. Estos porcentajes están de acuerdo a la cantidad producida de estos desechos, mostrada en la Tabla 1.1 del primer capítulo de esta tesis.

Para el caso de la pirólisis térmica, en la Figura 3.16 se aprecia una disminución de los sólidos de alrededor del 11 % comparados a los producidos cuando solo se tenía PEAD (Figuras 3.10 y 3.11). Este hecho se debe a que el PEBD, por sus ramificaciones, y el PP, por los grupos metilo unidos a la cadena principal, presentan una mayor cantidad de carbonos terciarios que promueven la formación de radicales más estables [155]. De este modo, estos dos polímeros en la mezcla se degradarían en un mayor grado aumentando la fracción de condensables. Otra consecuencia se puede observar en las Figuras 3.17 y 3.18 donde se puede notar un claro aumento de un 26,5 % en los C4 y de un 11,8 % en los <C21 en comparación a lo obtenido en las reacciones de pirólisis térmica con PEAD solo.

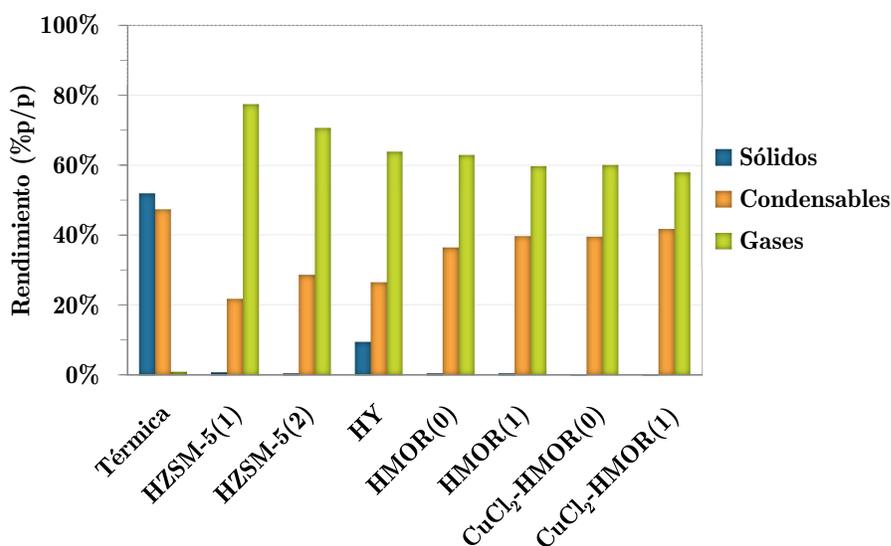


Figura 3.16: Reacciones de pirólisis térmica y catalíticas de una mezcla de PEAD, PEBD y PP de desecho utilizando diferentes catalizadores a $T=450^{\circ}\text{C}$ y 50 % en peso de catalizador

En cuanto a los resultados obtenidos para pirólisis catalíticas, mostrados en el gráfico anterior, también se presentan diferencias entre PEAD solo y la mezcla de poliolefinas. En la mayoría de los casos los rendimientos hacia gases en las pirólisis catalíticas de mezclas de PEAD, PEBD y PP disminuyen entre un 4,5% a un 14,7% si se compara con el PEAD puro, viéndose este efecto aún más marcado en los catalizadores comerciales. La razón de esta disminución de la degradación a productos más volátiles se debe a la presencia del polipropileno que posee radicales metílicos que lo hacen ocupar una mayor área, lo cual impide el acceso de otros hidrocarburos de menor tamaño como los condensables (responsables de la producción de la fracción gaseosa según lo señalado en la sección 1.6.2) a los microporos de estas zeolitas [103]. En las Figura 3.17 no se ve un gran cambio en la distribución de número de carbonos de los gases con respecto a las reacciones realizadas con PEAD solo, mostrando una tendencia similar. Sin embargo, en el caso de la composición de los condensables (Figura 3.18) se ve un aumento en los hidrocarburos más livianos de hasta un 47,1% en el caso de $\text{CuCl}_2\text{-HMOR}(1)$. Este cambio no se aprecia en gran medida para HZSM-5. Un posible motivo de lo anterior es que las zeolitas HZSM-5 tiene una alta acidez y, por lo tanto, se podría favorecer la degradación de los condensables de menor tamaño a hidrocarburos de tamaños $<C_{10}$. Esto último también se puede apreciar para el PEAD virgen y de desecho puro (Figuras 3.14 y 3.15).

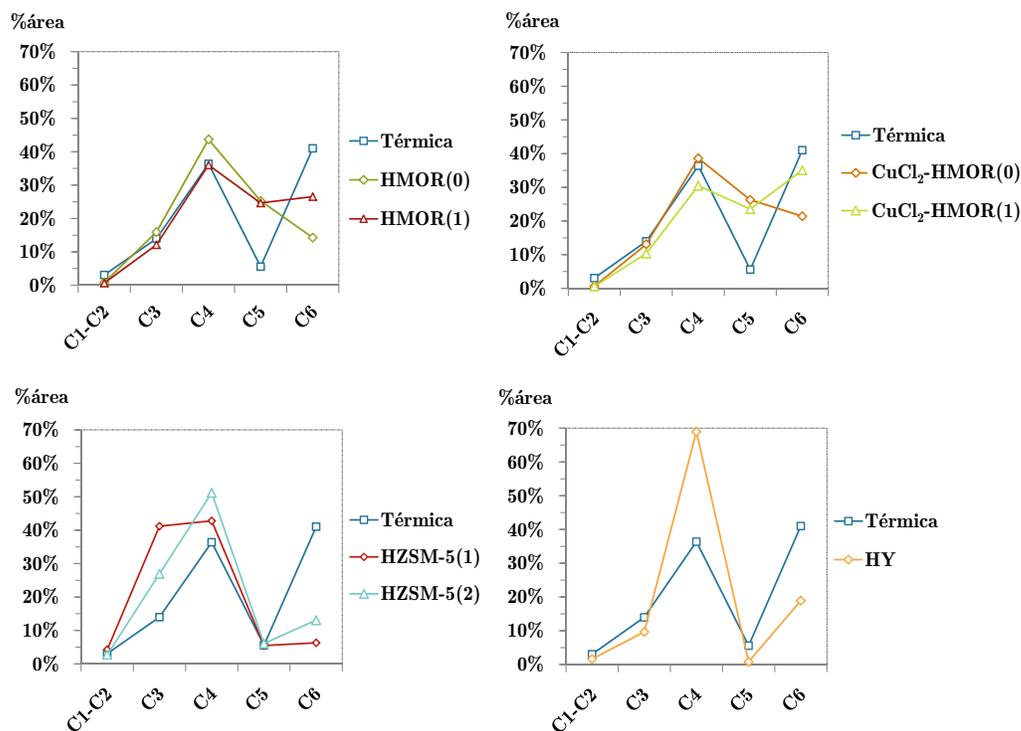


Figura 3.17: Análisis cromatográfico para los productos gaseosos obtenidos desde las reacciones de pirólisis catalítica de mezclas de PEAD, PEBD, PP

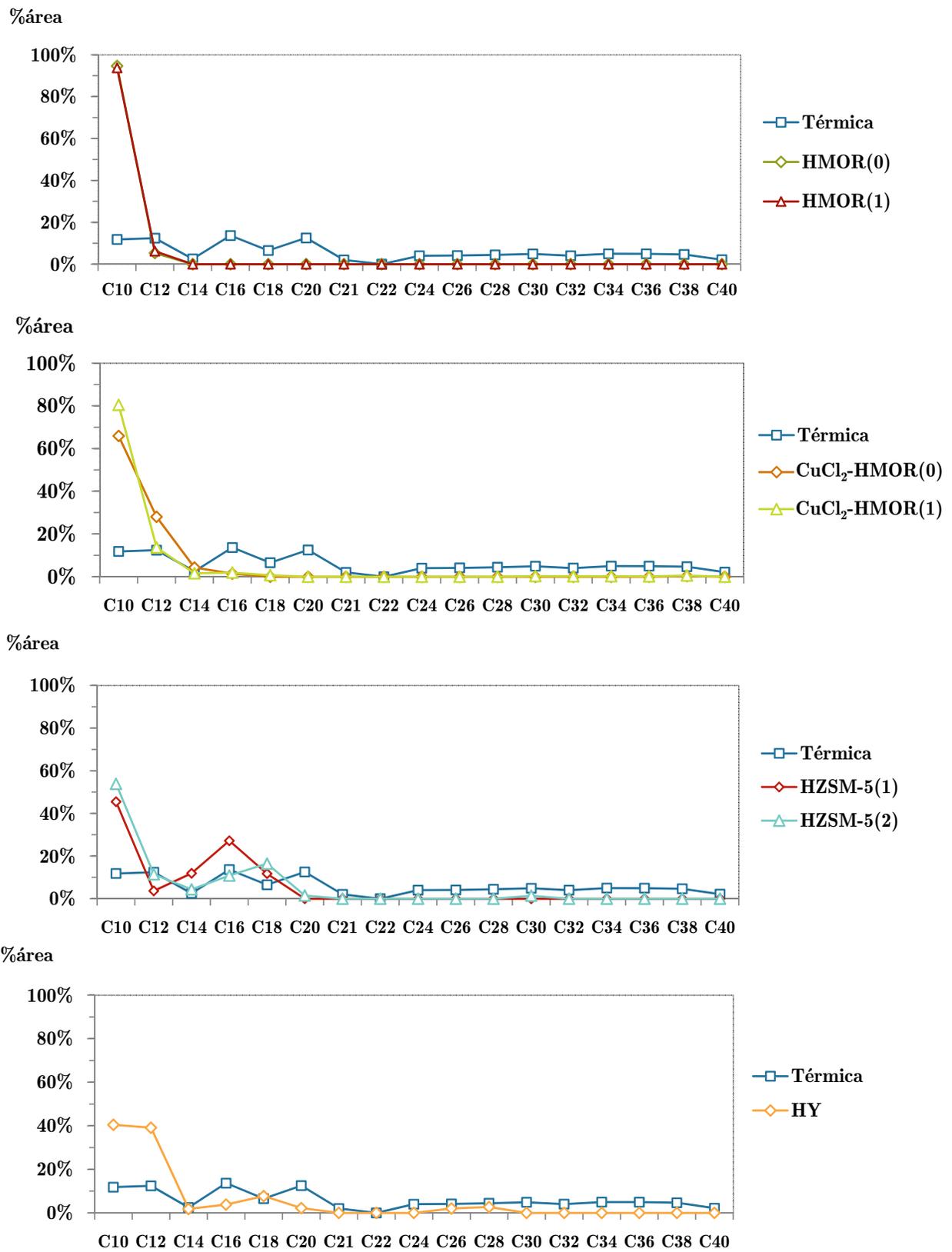


Figura 3.18: Análisis cromatográfico para los productos condensables obtenidos desde las reacciones de pirólisis catalítica de mezclas de PEAD, PEBD, PP

3.4.2. Estudio de la desactivación y recuperación de catalizadores

Se decidió realizar un estudio de la desactivación de las mordenitas modificadas utilizadas, HMOR y CuCl_2 -HMOR, y compararlas con uno de los catalizadores comerciales HZSM-5. En la Figura 3.19 se puede observar como evolucionan los rendimientos hacia los distintos productos obtenidos a medida que aumenta el número de usos de una zeolita HMOR. Se puede ver que este catalizador se desactiva rápidamente pues disminuye el rendimiento hacia gases casi en un 15 % ya una vez usado, aumentando el porcentaje de condensables, los cuales son mayoritariamente ceras debido a la menor disponibilidad de sitios ácidos provocada por la acción del coque. Los sitios ácidos promueven la formación de compuestos más livianos en la fracción de condensables y esto se deduce de lo antes discutido en el gráfico de la Figura 3.6, donde se aprecia un aumento de líquidos si se aumenta la carga de catalizador, es decir, hay una mayor cantidad de sitios ácidos accesibles.

Además, ya habiendo sido utilizada 3 veces la zeolita HMOR, se comienza a observar un aumento en la cantidad de sólidos probablemente debido a la deposición de coque. Lo anterior se debe a que las mordenitas poseen una estructura de poros unidimensional, en la cual se presentan problemas de difusión por lo que los hidrocarburos pueden permanecer una mayor cantidad de tiempo en ellos haciendo posible que se generen reacciones secundarias de deshidrogenación que permiten la formación de compuestos, como los poliaromáticos, que bloquean los poros [49].

Para la zeolita CuCl_2 -HMOR (Figura 3.20) podemos ver que en un principio su desactivación es leve. Sin embargo, luego de 3 veces usada se puede apreciar que se desactiva rápidamente incrementando considerablemente su porcentaje de sólidos. Si bien ya se sabe que, por su estructura de poros lineal, las mordenitas tienden a formar cantidades de coque significativas, el hecho de que posea cobre en su estructura aumenta la cantidad generada de coque pues se propone que se comportarían como sitios que promoverían las reacciones de deshidrogenación. Ya antes se ha reportado un aumento por la presencia de metales de transición en la estructura de zeolitas [152, 161].

Por otra parte, se estudió la desactivación de un catalizador comercial HZSM-5. Como se puede observar, luego de 5 veces utilizado este no muestra una mayor desactivación manteniendo, en promedio, el mismo rendimiento hacia gases, condensables y sólidos. Esto se debe principalmente gracias a su especial estructura tridimensional de poros, que permite una mejor difusión de los productos y, de este modo, evita la deposición de coque [162].

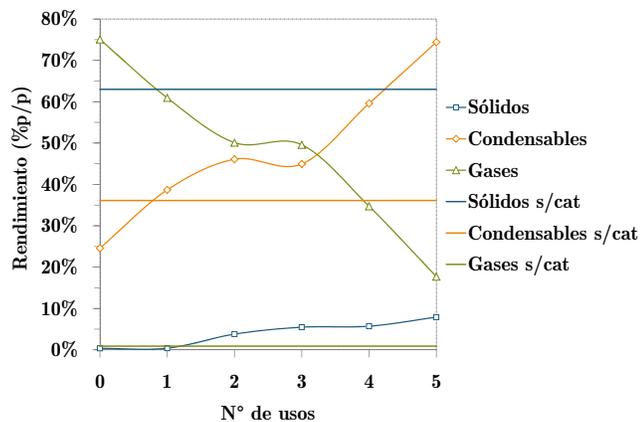


Figura 3.19: Estudio de la desactivación de HMOR para reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen a $T=450^{\circ}C$ y 50 % en peso de catalizador

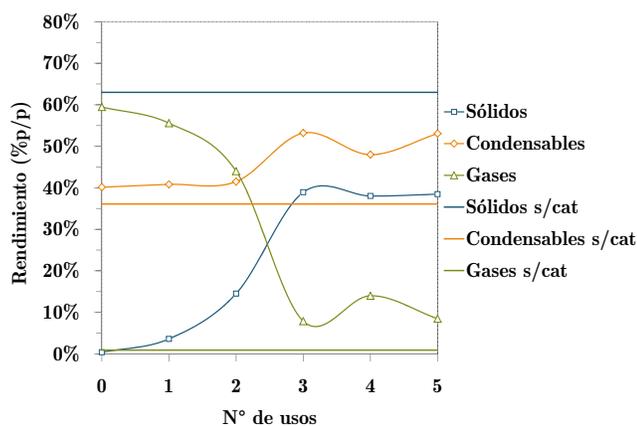


Figura 3.20: Estudio de la desactivación de $CuCl_2$ HMOR para reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen a $T=450^{\circ}C$ y 50 % en peso de catalizador

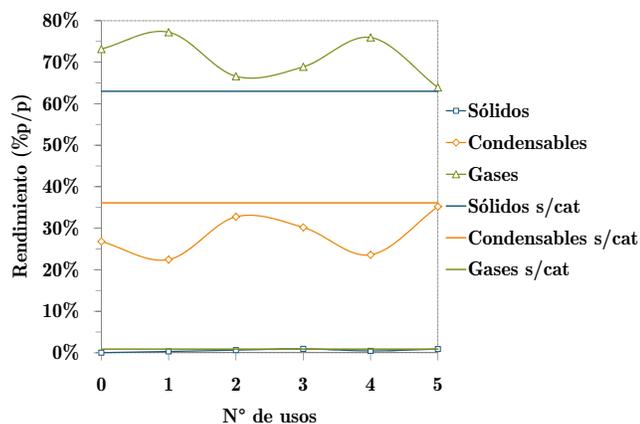


Figura 3.21: Estudio de la desactivación de HZSM-5 para reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen a $T=450^{\circ}C$ y 50 % en peso de catalizador

Dado que la zeolita comercial tiene un mejor comportamiento que las zeolitas naturales modificadas, se decidió analizar si se podría mejorar los resultados de las mordenitas si estas son regeneradas. La Figura 3.22 muestra los rendimientos hacia distintos productos de $\text{CuCl}_2\text{-HMOR}$ luego de ser regenerada tras cada uso en una mufla a 600°C por 15 minutos. Se escogió esta temperatura y tiempo ya que las zeolitas protonadas regeneradas a esas condiciones mostraron un mejor desempeño según Marcilla et al. [163] y, además, presentaron una menor pérdida de acidez. Se puede observar que los rendimientos no muestran grandes variaciones, por lo que se alcanza un comportamiento bastante similar al de un catalizador comercial. De esto se deduce que la mordenita utilizada no tiene una pérdida importante de su acidez al ser regenerada, como ya antes se ha reportado [164].

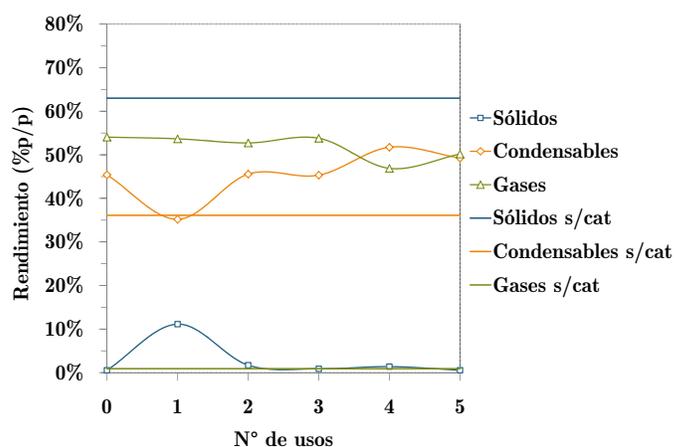


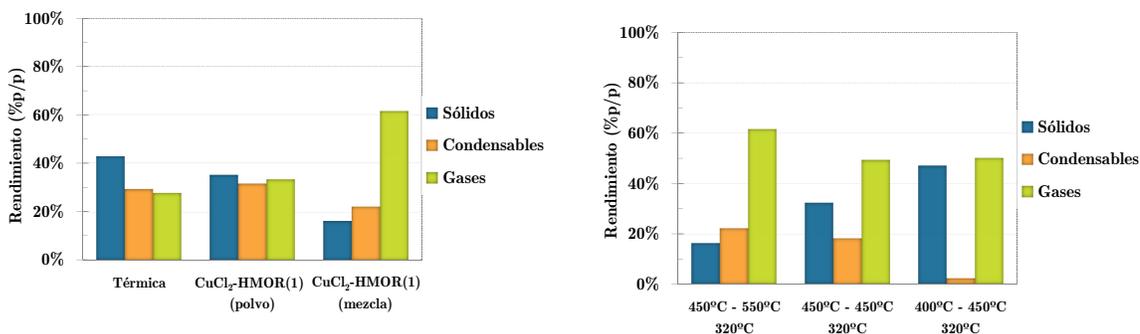
Figura 3.22: Estudio de la recuperación de CuCl_2HMOR para reacciones de pirólisis catalítica de PEAD virgen a $T=450^\circ\text{C}$ y 50 % en peso de catalizador

Por otra parte, si bien la regeneración consistiría de un costo económico mayor, este se vería compensado por los bajos precios de venta de una zeolita natural en comparación a una zeolita comercial. Además, se podría analizar una temperatura de regeneración cercana a la de operación para así disminuir aún más los costos.

3.4.3. Pirólisis en reactor tipo tornillo de polietileno de alta densidad

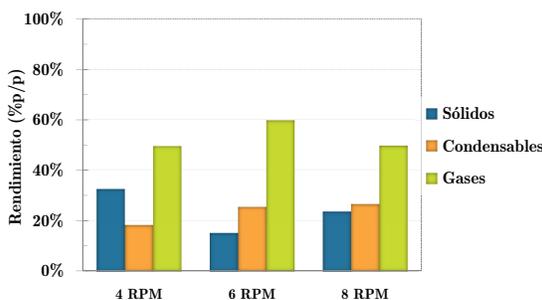
Se realizaron reacciones de pirólisis de PEAD en un reactor tipo tornillo con el fin de observar el comportamiento del catalizador en un reactor escalable a uno tipo industrial. En primer lugar, se comparó una reacción de pirólisis térmica con pirólisis catalíticas, en las cuales se alimentó el catalizador de dos formas diferentes como ya se indicó anteriormente en la sección 2.4.3. Los resultados se pueden observar en la Figura 3.23a, obteniendo que la mezcla previamente realizada en un brabender tiene un mejor comportamiento mientras que, al alimentar el polvo del catalizador junto con los pellets, se comporta muy similar a la pirólisis térmica. Lo anterior se debe probablemente a que alrededor de un 50 % del polvo de la zeolita se quedó en la tolva (entrada de la alimentación) y también a que hay una

mejor dispersión efectiva de la zeolita en el polímero al mezclar ambos previamente en un brabender. Finalmente, como se esperaba, la pirólisis catalítica aumenta la cantidad de gases al igual que ocurría en el reactor de lecho fijo.



(a) Comparación pirólisis térmica y catalíticas (15 %p/p CuCl₂HMOR(1), 450°C-550°C, 4 RPM)

(b) Pirólisis catalíticas a diferentes temperaturas (4 RPM)



(c) Pirólisis catalíticas a diferentes RPM (450°C- 450°C- 320°C)

Figura 3.23: Reacciones de pirólisis de PEAD en un reactor tipo tornillo

También se llevaron a cabo reacciones de pirólisis catalítica, con la mezcla de zeolita/polímero *pelletizada*, a distintas temperaturas y velocidad del tornillo (RPM). En el caso de la temperatura (Figura 3.23b), se podía modificar esta variable en 3 zonas, mostradas en la Figura 2.2. Se decidió dejar la zona 3 invariable debido a que el objetivo de calefaccionar este sitio es que no se acumularan muchas ceras, dejando allí solo los sólidos como el coque. Como se puede observar, al disminuir la temperatura de la zona 1 aumentaron los sólidos en casi un 15%, los cuales en su mayoría eran polímero sin reaccionar, y disminuyeron los condensables aproximadamente un 16%. Al mantener la temperatura de la zona 1 en 450°C y aumentar la temperatura de la zona 2, se ve un aumento de la fracción gaseosa, lo que podría demostrar que los gases son formados a partir de los condensables que se formaron en la zona 1 y llegaron a la zona 2, pues al sacar el tornillo se observó que alrededor de un 90% del polímero sin reaccionar se acumuló en la zona 1.

Además, al aumentar la velocidad del tornillo se obtuvo que disminuyeron los sólidos, lo que indicaría que se incremento la degradación del polímero. Como al retirar el tornillo del reactor no se observó un avance del material sin reaccionar, se postula que la disminución

del porcentaje de sólidos se debe principalmente a que a mayores RPM se tiene una mejor agitación y, por lo tanto, una mejor transferencia de calor.

Como ya antes se hizo notar, tanto en el reactor de lecho fijo como en el reactor tipo tornillo al agregar un catalizador se aumenta el rendimiento hacia gases. Si bien se obtuvo una mayor cantidad de gases en la pirólisis térmica realizada en el reactor tipo tornillo, esto posiblemente se debe a que los productos se sometieron a más altas temperaturas que en el lecho fijo. Por otro lado, la cantidad de residuos sólidos fue insignificante en el reactor de lecho fijo si se compara con la obtenida en el reactor tipo tornillo, pero esto se debe principalmente a que este último está diseñado para trabajar en continuo. Finalmente, comparando los resultados preliminares de ambos sistemas, se deduce que el lecho fijo predice bien los resultados que se pueden obtener en reactores tipo industriales para pirólisis catalíticas.

3.4.4. Balance de Energía

Para obtener un costo energético del proceso de pirólisis de desechos plásticos se realizó un balance de energía simplificado. Se utilizó la siguiente ecuación para el balance:

$$Q = \Delta H_{salida} - \Delta H_{entrada} \quad (3.1)$$

$$Q = \Delta H_{rxn}^{\circ} + \sum_{prod} \int n c_P dT - \sum_{reac} \int n c_P dT \pm H_{cambio\ de\ fase} \quad (3.2)$$

Se consideraron los siguientes supuestos para realizar el cálculo:

- Se considera un calor de reacción ΔH_{rxn} para la pirólisis de PE a una temperatura de referencia de 25°C
- Los reactantes se suponen que son el PE junto al catalizador HMOR
- Los productos se suponen que son el gas, líquido, ceras, sólidos y HMOR. El catalizador se considera tanto como un “reactante” y como un “producto” dado que participa de la transferencia de calor
- La conversión es cercana al 100 %
- Los c_P encontrados se suponen constantes
- La temperatura de entrada de los reactantes es de 25°C y la de salida de los productos es de 450°C (temperatura de reacción)
- La temperatura de referencia se supuso que es de 25°C, por lo que el término que involucra a los reactantes es cero:

$$Q = \Delta H_{rxn}^{\circ} + \sum_{prod} \int n c_P dT - \sum_{react} \int n c_P dT \pm H_{cambio\ de\ fase} \quad (3.3)$$

- Debido a que se tiene una temperatura de referencia de 25°C se considera un cambio de fase para los productos de C6-C20 que estarían líquidos (a la temperatura de referencia) y gaseosos (a la temperatura de salida de los productos)
- No se toma en cuenta un cambio de fase de las ceras debido a que no se presentan en gran cantidad. Esto último no generaría un error de importancia.

Dado lo anterior se obtuvieron los datos necesarios para el cálculo energético. Esto puede verse resumido en la siguiente tabla:

Tabla 3.5: Balance de energía realizado para un lecho fijo

| Término | Datos | Energía [J/g] | Comentario |
|---|--|---------------|---|
| ΔH_{rxn} | - | 254 | Calor de reacción obtenido desde [165] |
| $\int_{25^{\circ}\text{C}}^{450^{\circ}\text{C}} \sum n_e c_{P_e} dT$ | Suponiendo c_P constante y la siguiente composición a la salida: <ul style="list-style-type: none"> - Gas: 1,46 J/°C g - 69,6 % - Líquido: (gas) 1,58 J/°C g (líq) 2,13 J/°C g - 26,5 % - Ceras: 2,07 J/°C g - 3,4 % - Sólido: 0,85 J/°C g - 0,5 % - Catalizador: 8,13 J/°C g - 50 %p/p de lo alimentado La T_b de los líquidos es 203,08°C | 4.123 | Los gases se ven en promedio representados por C1-C5, los líquidos por C6-C20, las ceras por C20+ y los sólidos se ven como coque. Los datos fueron obtenidos de [166, 167] |
| H_v (líquidos) | - | 263 | Obtenido como un promedio de calores de vaporización [168] |
| Q | - | 4.640 | Energía requerida para la degradación |
| Poder Calorífico obtenido desde productos | Gas (69,6 %) - 45,7 [kJ/g] Líquidos (26,5 %) - 44,2 [kJ/g] Ceras (3,4 %) - 43,1 [kJ/g] Sólidos (0,5 %) - 32,8 [kJ/g] | 44.986 | Poder Calorífico Inferior* obtenido de [167]. Los líquidos se supusieron como un <C12, ceras C23-25 y los sólidos se consideraron como coque |
| Total | - | 40.346 | Energía ganada con la degradación |
| PE | - | 35.958 | Poder calorífico obtenido de [169] |

* *Poder Calorífico Inferior*: Cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de una unidad de volumen de combustible sin contar la parte correspondiente al calor latente del vapor de agua generado en la combustión

Al calcular el poder calorífico obtenido desde productos y restarle el calor utilizado en la pirólisis, se puede tener una estimación del calor que se gana en el proceso (Total en la Tabla

3.5). Si esto se compara con el calor generado al quemar PE solo, se observa que hay una ganancia de energía de un poco más del 12 %. Esto concuerda con lo discutido anteriormente por otros autores [170,171].

3.4.5. Evaluación de prefactibilidad económica para la instalación de una planta de pirólisis de desechos plásticos

El proyecto que se propone es la venta del combustible líquido que se obtienen a partir del reciclaje químico (pirólisis catalítica) de desechos plásticos. Se define que la empresa que realiza este proyecto compre los desechos plásticos de otras grandes empresas y así tener una sola gran planta que produzca los combustibles que serían puestos a la venta.

La inversión necesaria para este proyecto consiste en la compra de una planta de pirólisis para desechos plásticos e infraestructura adecuada. Esta planta fue cotizada a través de *Alibaba.com Limited* y, según las especificaciones indicadas, esta compuesta por un reactor calefaccionado con gas natural, o bien, se puede utilizar el gas producido en el mismo proceso. Además, posee una capacidad diaria que va de 5 hasta 10 toneladas de desechos plásticos. En la siguiente tabla se pueden ver los costos asociados a esto:

Tabla 3.6: *Inversión para una planta de pirólisis de desechos plásticos*

| Inversión | |
|--|------------|
| Item | M\$ |
| Planta de reciclaje de neumáticos/plástico con dos reactores modelo XY-8-P (Sistema de calefacción: Gas) Capacidad: 5-10 ton/día * | \$ 105.400 |
| Infraestructura | \$ 150.000 |

*Los costos de la planta incluyen el costo promedio de importación desde China y de instalación

Se hicieron los siguientes supuestos para los ingresos y costos:

- Los combustibles líquidos producidos se destacan por tener una alta selectividad hacia carbonos C10-C14 por lo que pueden caer dentro de la clasificación de un combustible tipo diésel. En Chile, los precios que publica ENAP son para los combustibles para automóviles (incluyendo todos los impuestos) y un precio mayorista de sus productos (sin impuestos ni aplicación de los fondos de estabilización de precios). Tomando este último valor, el precio por litro de combustible diésel es de alrededor de \$460 (s/iva) (718,73 US\$/m³) [172]. Si el combustible producido no es de la misma calidad que el obtenido en refinerías, este bajaría su precio. Según un estudio, donde comparan un diésel obtenido desde la refinación del petróleo y otro obtenido desde desechos plásticos, el precio de venta del combustible obtenido por este último medio podría hasta bajar un 15 % [173], por lo que preliminarmente se utilizará esta aproximación.

- Los fabricantes de plantas para pirólisis especifican que el rendimiento hacia combustibles líquidos es de un 60 % en promedio, mientras que hacia combustibles gaseosos es de un 10 %. El resto puede ser coque u otros residuos sólidos.
- Suponiendo dos turnos de 8 horas, 285 días hábiles (no se trabaja domingos ni el mes de Febrero) y sabiendo la capacidad máxima de la planta (10 ton/día), la empresa procesará diariamente un mínimo de casi 7 toneladas diarias de desechos plásticos, lo que corresponde a una producción mínima aproximada de 1140 toneladas anuales de combustible tipo diésel.
- Se considera un valor del desecho plástico que puede alcanzar hasta un valor mínimo promedio de los \$118.000/tonelada [174].
- Se ha encontrado que el transporte de carga tiene un costo de operación de \$18,8/ton-km para un camión semirremolque plano (carga de plásticos) y de \$20/ton-km para un camión semirremolque estanque (carga de combustibles) [175]. Suponiendo un promedio de 900 km recorridos anualmente tanto para la carga de combustible como de plásticos, se obtiene un costo de \$17.000/tonelada de plástico y \$18.000/tonelada de combustible. Esto se establece considerando que la planta está ubicada en un lugar estratégico, por lo que no se deben recorrer grandes distancias.
- La energía térmica requerida se obtendrá a partir de la combustión de gas natural, el cual tiene un precio promedio de \$14/MJ [176]. Además, el gas producido por los desechos plásticos (de alrededor de 40MJ/kg según lo referenciado en la sección 3.4.4) se puede utilizar como fuente energética para el proceso, por lo que se supondrá que a partir del segundo año se comenzará a adoptar esta alternativa. La cantidad aproximada de energía se obtiene a partir de los cálculos hechos previamente, pues se espera no haya una diferencia importante por los cambios en los rendimientos.
- Dentro de las especificaciones de la planta se observa que esta tiene un consumo eléctrico promedio de 15 kW/h, por lo que dado un valor promedio de la energía eléctrica para el sector industrial en Chile de \$69/kWh [177] se obtiene este costo.
- Se utilizará el catalizador en una relación 1:2 con lo alimentado de desechos plásticos (3,5 ton). Luego, se supone un costo del catalizador (HMOR(1)) de \$797.000/tonelada. Además, el cambio del catalizador se realizaría 4 veces en el año aproximadamente (cada 3 meses), ya que este sería reactivado, lo que supone un costo de energía adicional. Para esto se supone que el catalizador se utiliza cuatro turnos y se regenera.

Tabla 3.7: Detalles del costo del catalizador modificado mediante el método de protonación HMOR(1)

| | Cantidad [ton] | Precio [\$/ton] |
|------------------------|----------------|-----------------|
| <i>Mordenita</i> | 1 | 694.847 |
| <i>HCl (técnico)</i> | 0,7 | 101.332 |
| <i>Agua industrial</i> | 33 | 580 |
| TOTAL | | ~797.000 |

Utilizando todo lo anterior se realiza un flujo de caja en un horizonte de 10 años para obtener el VAN, la TIR y el *payback* (tiempo de retorno de la inversión). En la siguiente tabla puede verse un resumen de estos cálculos, los detalles pueden observarse en el Anexo D.

Tabla 3.8: Resumen de los cálculos del flujo de caja para el análisis de prefactibilidad económica

| | |
|----------------------------|-------------|
| Inversión | M\$ 219.580 |
| Tamaño del proyecto | 1900 ton |
| Tasa de descuento | 12 % |
| VAN | M\$ 354.200 |
| TIR | 35 % |
| Payback | 5 años |

VAN: Valor actual neto. Si el $VAN > 0$ la inversión produciría ganancias por encima de la rentabilidad exigida.

TIR: Promedio geométrico de los rendimientos futuros esperados de la inversión. A mayor TIR, mayor rentabilidad.

Payback: Idea aproximada del tiempo que se tarda en recuperar el desembolso inicial invertido

Dado un VAN positivo y una TIR del 35 % se puede decir que el proyecto es rentable con las condiciones establecidas. Para ver un posible efecto de un cambio en estas condiciones, se realizó un análisis de sensibilidad para el tamaño del proyecto, precio del combustible, costo del catalizador, costo de los desechos plásticos y del transporte. En el caso del costo del catalizador, se realizó este análisis para estudiar que sucedería si el catalizador fuera comprado a una empresa externa ya que se ha considerado un precio costo y no uno de venta. Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 3.13, desde donde se puede deducir que la variable más sensible es el precio del combustible responsable de los ingresos que se perciben. Para enfrentar este problema se debe buscar aumentar el tamaño del proyecto y/o buscar desechos plásticos de muy bajo precio, pues como se observa en ambos hay un aumento considerable del VAN, lo que podría amortiguar los efectos de una caída del precio del diésel producido. En cuanto al costo del catalizador se ve que no tiene un efecto marcado sobre el VAN, TIR y *payback*.

Por último, se observa que el costo del transporte no es determinante en la rentabilidad del proyecto mientras no se tengan que recorrer grandes distancias (por ejemplo, ir de una ciudad a otra). Para esto se debe buscar un lugar estratégico para la instalación de la planta, donde se tengan cerca tanto proveedores como posibles compradores del diésel producido.

Tabla 3.13: *Análisis de sensibilidad de la evaluación de prefactibilidad económica para la instalación de una planta de pirólisis de desechos plásticos*

| | Tamaño del Proyecto | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | -40 % | -30 % | -20 % | -10 % | 0 % | 10 % | 20 % | 30 % | 40 % |
| ton/año | 1.140 | 1.330 | 1.520 | 1.710 | 1.900 | 2.090 | 2.280 | 2.470 | 2.660 |
| VAN (M\$) | -\$ 3.170 | \$ 86.173 | \$ 264.858 | \$ 175.515 | \$ 354.200 | \$ 443.543 | \$ 532.886 | \$ 622.228 | \$ 711.571 |
| TIR | 12 % | 19 % | 30 % | 25 % | 35 % | 39,7 % | 44,0 % | 48,2 % | 52,1 % |
| Payback (años) | 10 | 8 | 5 | 6 | 5 | 4 | 4 | 3 | 3 |

| | Precio del combustible | | | | | | | | |
|-----------------------|------------------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|--------------|--------------|
| | -40 % | -30 % | -20 % | -10 % | 0 % | 10 % | 20 % | 30 % | 40 % |
| \$/L | \$ 235 | \$ 274 | \$ 313 | \$ 352 | \$ 391 | \$ 430 | \$ 469 | \$ 508 | \$ 547 |
| VAN (M\$) | -\$ 643.421 | -\$ 364.183 | -\$ 123.266 | \$ 115.738 | \$ 354.200 | \$ 592.662 | \$ 831.124 | \$ 1.069.586 | \$ 1.308.048 |
| TIR | - | - | 2 % | 20 % | 35 % | 49 % | 63 % | 76 % | 90 % |
| Payback (años) | - | - | 17 | 7 | 5 | 3 | 3 | 2 | 2 |

| | Costo del catalizador | | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|--------------|--------------|
| | -40 % | -30 % | -20 % | -10 % | 0 % | 10 % | 20 % | 30 % | 40 % |
| \$/ton | \$ 478.200 | \$ 557.900 | \$ 637.600 | \$ 717.300 | \$ 797.000 | \$ 876.700 | \$ 956.400 | \$ 1.036.100 | \$ 1.115.800 |
| VAN (M\$) | -\$ 375.503 | -\$ 370.178 | -\$ 364.852 | \$ 359.526 | \$ 354.200 | \$ 348.875 | \$ 343.549 | \$ 338.223 | \$ 332.897 |
| TIR | 36,3 % | 36 % | 35,7 % | 35,3 % | 35 % | 34,7 % | 34,4 % | 34,0 % | 33,7 % |
| Payback (años) | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

| | Costo de los desechos plásticos | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | -40 % | -30 % | -20 % | -10 % | 0 % | 10 % | 20 % | 30 % | 40 % |
| \$/ton | \$ 71.000 | \$ 83.000 | \$ 94.000 | \$ 106.000 | \$ 118.000 | \$ 130.000 | \$ 142.000 | \$ 153.000 | \$ 165.000 |
| VAN (M\$) | \$ 782.245 | \$ 675.234 | \$ 568.223 | \$ 461.211 | \$ 354.200 | \$ 247.189 | \$ 140.178 | \$ 33.167 | -\$ 74.190 |
| TIR | 61 % | 55 % | 48 % | 42 % | 35 % | 28 % | 22 % | 14 % | 6 % |
| Payback (años) | 3 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 7 | 9 | - |

| Costo del transporte de desechos plásticos y combustible | | | | | | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | -40 % | -30 % | -20 % | -10 % | 0 % | 10 % | 20 % | 30 % | 40 % |
| \$/ton-km (plástico) | \$ 11,3 | \$ 13,2 | \$ 15 | \$ 16,9 | \$ 18,8 | \$ 20,7 | \$ 22,6 | \$ 24,4 | \$ 26,3 |
| \$/ton-km (diésel) | \$ 12 | \$ 14 | \$ 16 | \$ 18 | \$ 20 | \$ 22 | \$ 24 | \$ 26 | \$ 28 |
| VAN (M\$) | \$ 455.045 | \$ 429.834 | \$ 404.623 | \$ 379.411 | \$ 354.200 | \$ 328.989 | \$ 303.778 | \$ 278.567 | \$ 253.356 |
| TIR | 41 % | 40 % | 38 % | 37 % | 35 % | 33 % | 32 % | 30 % | 29 % |
| Payback (años) | 4 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

Capítulo 4

Conclusiones

Se ha estudiado el proceso de pirólisis catalítica de polietileno utilizando distintos tipos de catalizadores zeolíticos, tanto naturales (mordenitas) como comerciales (zeolita Y y HZSM-5), con el fin de comparar su desempeño. Con esto se logró establecer las condiciones de operación adecuadas y se consiguió ver su efecto sobre el rendimiento hacia los productos gaseosos, condensables y residuos sólidos.

En una primera instancia, las mordenitas y la zeolita tipo Y fueron modificadas mediante un proceso de protonación, consiguiendo aumentar su acidez sin observar una pérdida de su cristalinidad. Por otra parte, las mordenitas protonadas se sometieron a un proceso de intercambio iónico con sales de cobre (CuCl_2 y $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) incorporando un pequeño porcentaje de este metal a su estructura.

Realizando un estudio preliminar, se obtuvo que al aumentar la temperatura en una reacción de pirólisis térmica se observa una mayor cantidad de condensables disminuyendo el porcentaje de residuos sólidos. Si se aumenta la misma variable en el caso de las pirólisis catalíticas, se produce una mayor cantidad de gases. Por otro lado, al incrementar el porcentaje de carga de zeolita, se aumenta la cantidad de gases generados y, además, en la fracción de condensables se obtiene una mayor cantidad de líquidos. Considerando que estos líquidos tienen un mayor valor comercial, se determina que las condiciones de operación adecuadas para trabajar fueron de 450°C y 50 %p/p de carga de catalizador.

Mediante el uso de distintos tipos de polietileno se llegó a la conclusión de que no hay grandes diferencias en los resultados ya sea si se utiliza un polietileno fabricado en el laboratorio o uno comercial.

Al estudiar los distintos tipos de catalizadores, se dedujo que usando mordenitas modificadas se logra un aumento de los productos condensables respecto de lo que se obtiene con las zeolitas comerciales, las cuales muestran un mayor rendimiento hacia gases. Lo anterior demuestra que las zeolitas con mayor fuerza ácida y con estructura de poros más complejas, promueven la degradación hacia productos más livianos.

La mayor producción de condensables se consiguió usando las zeolitas provenientes del

Maule, HMOR(1) y CuCl_2 -HMOR(1). No se aprecia una diferencia significativa en los rendimientos entre las mordenitas protonadas y las con cobre incorporado, por lo que se postula que el cobre tiene una mayor participación en reacciones de hidrogenación/deshidrogenación.

En cuanto a la composición de los productos, si se utiliza un catalizador zeolítico se aumenta la cantidad de C4 en los productos gaseosos. En el caso de los condensables, tanto para las mordenitas como para las zeolitas comerciales se pueden producir combustibles del rango de los diésel (<C14). Con la mordenita HMOR(1) se obtienen condensables compuestos por un alto porcentaje de hidrocarburos <C12, por lo que con ella se podrían producir combustibles tipo diésel de una buena calidad.

Al llevar a cabo pirólisis catalíticas de mezcla de poliolefinas, se obtiene que se disminuye la fracción gaseosa producida favoreciendo a los condensables y, a su vez, se sigue obteniendo gases compuestos en su mayoría por C4 y condensables del rango de los combustibles diésel. Además, al comparar los resultados obtenidos en un reactor tipo tornillo con los de un reactor de lecho fijo, se infiere que este último es un buen sistema para predecir lo que ocurriría a escala industrial.

Por otro parte, al estudiar la desactivación de los catalizadores, se logra comprobar que si bien una zeolita comercial puede utilizarse más de una vez sin presentar una pérdida considerable de actividad, una mordenita modificada puede ser regenerada logrando resultados similares a la comercial.

Finalmente, se efectuó una evaluación de prefactibilidad económica para la instalación de una planta de pirólisis de desechos plásticos concluyendo que es posible este proyecto siempre y cuando se asegure una cantidad significativa de desechos plásticos y un bajo precio de estos.

Bibliografía

- [1] M. Verespe. Report on Indian Plastics Industry 2012 - 2016. *Popular Plastics & Packaging*, 58(12):14, 2013.
- [2] F. Pardos. Forecast for the World Plastics Industry to 2020. *Plastics Engineering*, 55(11):53–57, 1999.
- [3] Nexant Inc. Polyolefins Planning Service: 2013 Program. [en línea] <http://thinking.nexant.com/sites/default/files/report/field_attachment_prospectus/201305/POPS_2013_Prospectus.pdf> [consulta: 06 Julio 2014].
- [4] PlasticsEurope. Plastics – the Facts 2013: An analysis of European latest plastics production, demand and waste data. [en línea] <http://www.plasticseurope.org/documents/document/20131014095824-final_plastics_the_facts_2013_published_october2013.pdf> [consulta: 30 Julio 2014].
- [5] Y. Zheng, E. K. Yanful, and A. S. Bassi. A Review of Plastic Waste Biodegradation. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25(4):243–250, 2005.
- [6] U.S. Environmental Protection Agency. Municipal Solid Waste Generation, Recycling, and Disposal in the United States. Tables and Figures for 2012. [en línea] <http://www.epa.gov/epawaste/nonhaz/municipal/pubs/2012_msw_dat_tbls.pdf> [consulta: 01 Agosto 2014].
- [7] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 29(10):2625 – 2643, 2009.
- [8] U.S. Environmental Protection Agency. Characterization of Municipal Solid Waste in the United States: 1995 Update. [en línea] <<http://www.epa.gov/epawaste/nonhaz/municipal/pubs/msw95.pdf>> [consulta: 01 Agosto 2014].
- [9] PlasticsEurope. The Compelling Facts About Plastics 2009: An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2008. [en línea] <http://www.plasticseurope.org/Documents/Document/20100225141556-Brochure_UK_FactsFigures_2009_22sept_6_Final-20090930-001-EN-v1.pdf> [consulta: 01 Agosto 2014].
- [10] Ministerio del Medio Ambiente. Gobierno de Chile. Informe del Estado del Medio

- Ambiente 2011, Capítulo 3: Residuos. [en línea] <http://www.mma.gob.cl/1304/articles-52016_InformeEstadoMedioAmbiente_Completo_2011.pdf> [consulta: 04 Agosto 2014].
- [11] Waste management, waste resource facilities and waste conversion processes. *Energy Conversion and Management*, 52(2):1280 – 1287, 2011.
- [12] H. Jacobsen, M. Kristoffersen, and D. Tsotsos. *Case studies on waste minimisation practices in Europe*. European Environment Agency Copenhagen, 2002.
- [13] Ministerio del Medio Ambiente. Gobierno de Chile. Diseño proyecto de ley marco para la gestión de residuos y la responsabilidad extendida al productor. [en línea] <<http://www.mma.gob.cl/1304/w3-propertyvalue-16542.html>> [consulta: 04 Agosto 2014].
- [14] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens. The Valorization of Plastic Solid Waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(1):103 – 129, 2010.
- [15] J. Taaffe, S. O’Sullivan, M. Ekhlasur Rahman, and V. Pakrashi. Experimental characterisation of Polyethylene Terephthalate (PET) bottle Eco-bricks. *Materials & Design*, 60(0):50 – 56, 2014.
- [16] J. Aguado and D.P. Serrano. *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*. RSC clean technology monographs. Royal Society of Chemistry, 1999.
- [17] Achyut K. Panda, R.K. Singh, and D.K. Mishra. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1):233 – 248, 2010.
- [18] Paul H. Brunner and Helmut Rechberger. Waste to energy – key element for sustainable waste management. *Waste Management*, (0):–, 2014.
- [19] I. A. Ignatyev, W. Thielemans, and B. Vander Beke. Recycling of Polymers: A Review. *ChemSusChem*, 7(6):1579–1593, 2014.
- [20] A. A. Garforth, S. Ali, J. Hernández-Martínez, and A. Akah. Feedstock Recycling of Polymer Wastes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(6):419 – 425, 2004.
- [21] L. Bontoux. *Survey of current projects for plastics recycling by chemolysis*. EUR; 16459. Institute vor Prospective Technological Studies, Seville, 1996.
- [22] C. Wu and P. T. Williams. Pyrolysis–gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni–Mg–Al catalyst. *Fuel*, 89(10):3022–3032, 2010.
- [23] J. Scheirs and W. Kaminsky. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*. Wiley series in polymer science. J. Wiley & Sons, 2006.

- [24] J. Aguado, D.P. Serrano, and J.M. Escola. Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(21):7982–7992, 2008.
- [25] W. Kaminsky, H. Schmidt, and C.M. Simon. Recycling of mixed plastics by pyrolysis in a fluidised bed. In *Macromolecular Symposia*, volume 152, pages 191–199. Wiley Online Library, 2000.
- [26] T. Faravelli, M. Pinciroli, F. Pisano, G. Bozzano, M. Dente, and E. Ranzi. Thermal degradation of polystyrene. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 60(1):103–121, 2001.
- [27] J. A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, and A. N. Garcia. Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 8(6):1238–1246, 1994.
- [28] Y. Kodera, Y. Ishihara, and T. Kuroki. Novel process for recycling waste plastics to fuel gas using a moving-bed reactor. *Energy & fuels*, 20(1):155–158, 2006.
- [29] F.J. Mastral, E. Esperanza, P. Garcia, and M. Juste. Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63(1):1–15, 2002.
- [30] D.S. Scott, S.R. Czernik, J. Piskorz, and D. St. AG Radlein. Fast pyrolysis of plastic wastes. *Energy & Fuels*, 4(4):407–411, 1990.
- [31] J. Walendziewski and M. Steininger. Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines. *Catalysis Today*, 65(2):323–330, 2001.
- [32] P. T. Williams and E. A. Williams. Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1):107–126, 1999.
- [33] M.L. Mastellone, F. Perugini, M. Ponte, and U. Arena. Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 76(3):479–487, 2002.
- [34] W. Kaminsky. Recycling of polymeric materials by pyrolysis. In *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, volume 48, pages 381–393. Wiley Online Library, 1991.
- [35] W.C. McCaffrey, M.R. Kamal, and D.G. Cooper. Thermolysis of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 47(1):133–139, 1995.
- [36] W. Kaminsky and J.-S. Kim. Pyrolysis of mixed plastics into aromatics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1):127–134, 1999.
- [37] D. Seth and A. Sarkar. Thermal pyrolysis of polypropylene: effect of reflux-condenser on the molecular weight distribution of products. *Chemical engineering science*, 59(12):2433–2445, 2004.

- [38] Y. Sakata, M. A. Uddin, K. Koizumi, and K. Murata. Thermal degradation of polyethylene mixed with poly (vinyl chloride) and poly (ethyleneterephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 53(1):111–117, 1996.
- [39] J. A. Onwudili, N. Insura, and P. T. Williams. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(2):293–303, 2009.
- [40] S.-S Kim and S. Kim. Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. *Chemical engineering journal*, 98(1):53–60, 2004.
- [41] N. Horvat and F.T.T. Ng. Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel. *Fuel*, 78(4):459–470, 1999.
- [42] A. Demirbas. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(1):97–102, 2004.
- [43] E. Hájeková and M. Bajus. Recycling of low-density polyethylene and polypropylene via copyrolysis of polyalkene oil/waxes with naphtha: product distribution and coke formation. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 74(1):270–281, 2005.
- [44] D.W. Park, E.-Y. Hwang, J.-R. Kim, J.-K Choi, Y.-A Kim, and H.-C Woo. Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts. *Polymer degradation and stability*, 65(2):193–198, 1999.
- [45] W. Ding, J. Liang, and L. L. Anderson. Thermal and catalytic degradation of high density polyethylene and commingled post-consumer plastic waste. *Fuel Processing Technology*, 51(1):47–62, 1997.
- [46] H. Ohkita, R. Nishiyama, Y. Tochihara, T. Mizushima, N. Kakuta, Y. Morioka, A. Ueno, Y. Namiki, and S. Tanifuji. Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene. *Industrial & engineering chemistry research*, 32(12):3112–3116, 1993.
- [47] S.-Y Lee, J.-H Yoon, J.-R Kim, and D.W. Park. Catalytic degradation of polystyrene over natural clinoptilolite zeolite. *Polymer degradation and stability*, 74(2):297–305, 2001.
- [48] J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, and E. Garagorri. Catalytic conversion of low-density polyethylene using a continuous screw kiln reactor. *Catalysis today*, 75(1):257–262, 2002.
- [49] J.-W Park, J.-H Kim, and G. Seo. The effect of pore shape on the catalytic performance of zeolites in the liquid-phase degradation of HDPE. *Polymer degradation and stability*, 76(3):495–501, 2002.
- [50] E.-Y Hwang, J.-K Choi, D.-H Kim, D.-W Park, and H.-C. Woo. Catalytic degradation of polypropylene I. Screening of catalysts. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 15(4):434–438, 1998.

- [51] E.-Y Hwang, J.-R Kim, J.-K Choi, H.-C Woo, and D.-W Park. Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 62(2):351–364, 2002.
- [52] R. Bagri and P.T. Williams. Fluidised-bed catalytic pyrolysis of polystyrene. *Journal of the Institute of Energy*, 75(505):117–123, 2002.
- [53] J.-R Kim, J.-H Yoon, and D.-W Park. Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene. *Polymer degradation and stability*, 76(1):61–67, 2002.
- [54] G. Audisio, A. Silvani, P.L. Beltrame, and P. Carniti. Catalytic thermal degradation of polymers: Degradation of polypropylene. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 7(1):83–90, 1984.
- [55] J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, E. Garagorri, and J.A. Fernandez. Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta. *Polymer degradation and stability*, 69(1):11–16, 2000.
- [56] Y.-H Seo, K.-H Lee, and D.-H Shin. Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70(2):383 – 398, 2003.
- [57] E. Butler, G. Devlin, and K. McDonnell. Waste polyolefins to liquid fuels via pyrolysis: review of commercial state-of-the-art and recent laboratory research. *Waste and Biomass Valorization*, 2(3):227–255, 2011.
- [58] D.W Park, E.Y Hwang, J.R Kim, J.K Choi, Y.A Kim, and H.C Woo. Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts. *Polymer Degradation and Stability*, 65(2):193 – 198, 1999.
- [59] K. Tanabe, H. Hattori, and Y. Ono. *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Science, 1990.
- [60] P.A. Jacobs, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, and H. Van Bekkum. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Science, 2001.
- [61] M. Guisnet, V. Fouche, M. Belloum, J.P. Bournonville, and C. Travers. Isomerization of n-hexane on platinum dealuminated mordenite catalysts I. Influence of the silicon-to-aluminium ratio of the zeolite. *Applied Catalysis*, 71(2):283 – 293, 1991.
- [62] J. Weitkamp. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 131(1):175–188, 2000.
- [63] K. Tanabe and W. F. Hölderich. Industrial application of solid acid–base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 181(2):399–434, 1999.
- [64] M. A. Uddin, K. Koizumi, K. Murata, and Y. Sakata. Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. *Polymer Degradation and Stability*, 56(1):37 – 44, 1997.

- [65] Y. Uemichi, J. Nakamura, T. Itoh, M. Sugioka, A. A. Garforth, and J. Dwyer. Conversion of Polyethylene into Gasoline-Range Fuels by Two-Stage Catalytic Degradation Using Silica-Alumina and HZSM-5 Zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(2):385–390, 1999.
- [66] A. López, I. De Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, A. Adrados, and A. Aranzabal. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(3):211–219, 2011.
- [67] C. Vasile, H. Pakdel, B. Mihai, P. Onu, H. Darie, and S. Ciocalteu. Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57(2):287–303, 2001.
- [68] A. Durmuş, S. Naci Koç, G. Selda Pozan, and A. Kaşgöz. Thermal-catalytic degradation kinetics of polypropylene over BEA, ZSM-5 and MOR zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61(3):316–322, 2005.
- [69] P.N. Sharratt, Y.-H Lin, A.A. Garforth, and J. Dwyer. Investigation of the catalytic pyrolysis of high-density polyethylene over a HZSM-5 catalyst in a laboratory fluidized-bed reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 36(12):5118–5124, 1997.
- [70] A. Coelho, L. Costa, M.M. Marques, I.M. Fonseca, M. Lemos, and F. Lemos. The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis. *Applied Catalysis A: General*, 413:183–191, 2012.
- [71] J. Schirmer, J.S. Kim, and E. Klemm. Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric analysis and a cycled-spheres-reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60(2):205–217, 2001.
- [72] A. Lopez, I. de Marco, B.M. Caballero, A. Adrados, and M.F. Laresgoiti. Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wastes. *Waste management*, 31(8):1852–1858, 2011.
- [73] A.A. Garforth, Y.-H Lin, P.N. Sharratt, and J. Dwyer. Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidised-bed reactor. *Applied Catalysis A: General*, 169(2):331–342, 1998.
- [74] B. Saha and A.K. Ghoshal. Model-free kinetics analysis of ZSM-5 catalyzed pyrolysis of waste LDPE. *Thermochimica acta*, 453(2):120–127, 2007.
- [75] K. Gobin and G. Manos. Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method. *Polymer Degradation and Stability*, 83(2):267–279, 2004.
- [76] R. C. Mordi, R. Fields, and J. Dwyer. Thermolysis of low density polyethylene catalysed by zeolites. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 29(1):45–55, 1994.
- [77] P. T. Williams and R. Bagri. Hydrocarbon gases and oils from the recycling of polystyrene waste by catalytic pyrolysis. *International Journal of Energy Research*, 28(1):31–44,

2004.

- [78] M. del R. Hernández, Á. N. García, and A. Marcilla. Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 73(2):314–322, 2005.
- [79] Y. Sakata, M. A. Uddin, and A. Muto. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1):135–155, 1999.
- [80] D. S. Scotp, P. Majerski, J. Piskorz, D. Radlein, and M. Barnickel. Production of liquid fuels from waste plastics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77(5):1021–1027, 1999.
- [81] W.-C Huang, M.-S Huang, C.-F Huang, C.-C Chen, and K.-L Ou. Thermochemical conversion of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts. *Fuel*, 89(9):2305–2316, 2010.
- [82] Y.-H Lin and P.N. Sharratt. Conversion of Waste Plastics to Hydrocarbons by Catalytic Zeolited Pyrolysis. *Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering*, 10(4):271–277, 2000.
- [83] H.-T Lin, M.-S Huang, J.-W Luo, L.-H Lin, C.-M Lee, and K.-L Ou. Hydrocarbon fuels produced by catalytic pyrolysis of hospital plastic wastes in a fluidizing cracking process. *Fuel Processing Technology*, 91(11):1355–1363, 2010.
- [84] R.A. Garcia, D.P. Serrano, and D. Otero. Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic–mesoporous materials. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 74(1):379–386, 2005.
- [85] N. Miskolczi, A. Angyal, L. Bartha, and I. Valkai. Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*, 90(7):1032–1040, 2009.
- [86] N. Miskolczi, L. Bartha, and G. Deák. Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polymer degradation and stability*, 91(3):517–526, 2006.
- [87] G. Elordi, M. Olazar, G. Lopez, M. Amutio, M. Artetxe, R. Aguado, and J. Bilbao. Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1):345–351, 2009.
- [88] G. Manos, A.A. Garforth, and J. Dwyer. Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures. *Industrial & engineering chemistry research*, 39(5):1198–1202, 2000.
- [89] R. Bagri and P. T. Williams. Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63(1):29–41, 2002.

- [90] A. Marcilla, M.I. Beltrán, and R. Navarro. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 86(1):78–86, 2009.
- [91] G. Elordi, M. Olazar, G. Lopez, P. Castaño, and J. Bilbao. Role of pore structure in the deactivation of zeolites (HZSM-5, H β and HY) by coke in the pyrolysis of polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102(1):224–231, 2011.
- [92] P. Castaño, G. Elordi, M. Olazar, A. T. Aguayo, B. Pawelec, and J. Bilbao. Insights into the coke deposited on HZSM-5, H β and HY zeolites during the cracking of polyethylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(1):91–100, 2011.
- [93] J. Agullo, N. Kumar, D. Berenguer, D. Kubicka, A. Marcilla, A. Gómez, T. Salmi, and D. Yu Murzin. Catalytic pyrolysis of low density polyethylene over H- β , HY, H-Mordenite, and H-Ferrierite zeolite catalysts: Influence of acidity and structures. *Kinetics and Catalysis*, 48(4):535–540, 2007.
- [94] T.-T Wei, K.-J Wu, S.-L Lee, and Y.-H Lin. Chemical recycling of post-consumer polymer waste over fluidizing cracking catalysts for producing chemicals and hydrocarbon fuels. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(11):952–961, 2010.
- [95] J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, and A. Peral. Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1):352–358, 2009.
- [96] G. De la Puente, C. Klocker, and U. Sedran. Conversion of waste plastics into fuels: Recycling polyethylene in FCC. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36(4):279–285, 2002.
- [97] S. Ali, A.A. Garforth, D.H. Harris, D.J. Rawlence, and Y. Uemichi. Polymer waste recycling over “used” catalysts. *Catalysis Today*, 75(1):247–255, 2002.
- [98] K.-H Lee, S.-G Jeon, K.-H Kim, N.-S Noh, D.-H Shin, J. Park, Y. Seo, J.-J Yee, and G.-T Kim. Thermal and catalytic degradation of waste high-density polyethylene (HDPE) using spent FCC catalyst. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20(4):693–697, 2003.
- [99] K.-H Lee and D.-H Shin. Catalytic degradation of waste polyolefinic polymers using spent FCC catalyst with various experimental variables. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20(1):89–92, 2003.
- [100] A. Marcilla, M. Beltran, and J.A. Conesa. Catalyst addition in polyethylene pyrolysis: Thermogravimetric study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58:117–126, 2001.
- [101] A. Marcilla, A. Gomez, J.A. Reyes-Labarta, and A. Giner. Catalytic pyrolysis of polypropylene using MCM-41: kinetic model. *Polymer degradation and stability*, 80(2):233–240, 2003.

- [102] J. Aguado, J.L. Sotelo, D.P. Serrano, J.A. Calles, and J.M. Escola. Catalytic conversion of polyolefins into liquid fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and amorphous SiO₂-Al₂O₃. *Energy & fuels*, 11(6):1225–1231, 1997.
- [103] D. P. Serrano, J. Aguado, and J. M. Escola. Catalytic cracking of a polyolefin mixture over different acid solid catalysts. *Industrial & engineering chemistry research*, 39(5):1177–1184, 2000.
- [104] Y. Uemichi, Y. Makino, and T. Kanazuka. Degradation of polyethylene to aromatic hydrocarbons over metal-supported activated carbon catalysts. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 14(4):331–344, 1989.
- [105] Y. Uemichi, Y. Kashiwaya, A. Ayame, and H. Kanoh. Formation of aromatic hydrocarbons in degradation of polyethylene over activated carbon catalyst. *Chemistry Letters*, (1):41–44, 1984.
- [106] J. Shah, M. R. Jan, et al. Polystyrene degradation studies using Cu supported catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109:196–204, 2014.
- [107] L. B. Pierella, S. Renzini, and O. A. Anunziata. Catalytic degradation of high density polyethylene over microporous and mesoporous materials. *Microporous and mesoporous materials*, 81(1):155–159, 2005.
- [108] A.G. Buekens and H. Huang. Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 23(3):163 – 181, 1998.
- [109] W. Kaminsky. The Hamburg Fluidized-bed Pyrolysis Process to Recycle Polymer Wastes and Tires. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, pages 475–491.
- [110] W. Kaminsky and F. Hartmann. New pathways in plastics recycling. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(2):331–333, 2000.
- [111] J. Mertinkat, A. Kirsten, M. Predel, and W. Kaminsky. Cracking catalysts used as fluidized bed material in the Hamburg pyrolysis process. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 49(1):87–95, 1999.
- [112] W. Kaminsky and I. J. N. Zorriquetta. Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 79(1):368–374, 2007.
- [113] R. Aguado, M. Olazar, B. Gaisán, R. Prieto, and J. Bilbao. Kinetic study of polyolefin pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(18):4559–4566, 2002.
- [114] R. Aguado, M. Olazar, M. J. San José, B. Gaisán, and J. Bilbao. Wax formation in the pyrolysis of polyolefins in a conical spouted bed reactor. *Energy & fuels*, 16(6):1429–1437, 2002.

- [115] M. Olazar, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, R. Aguado, and J. Bilbao. Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1):359–365, 2009.
- [116] G. W. Huber and A. Corma. Synergies between Bio-and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(38):7184–7201, 2007.
- [117] S. Ali, A. Garforth, and A. Fakhru'l-Razi. Recycling of polymer waste with fluid catalytic cracking catalysts. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41(6):1145–1154, 2006.
- [118] Y. Xingzhong. Converting waste plastics into liquid fuel by pyrolysis: developments in China. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, pages 729–755, 2006.
- [119] G.M. Jeng, Y.Y. Yin, and J.B. Li. Manufacture of liquid fuel by catalytic cracking waste plastics in a fluidized bed. *Energy sources*, 25(6):577–590, 2003.
- [120] R.W.J. Westerhout, J.A.M. Kuipers, and W.P.M. Van Swaaij. Experimental determination of the yield of pyrolysis products of polyethene and polypropene. Influence of reaction conditions. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(3):841–847, 1998.
- [121] J. Walendziewski. Thermal and catalytic conversion of polyolefins. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, pages 111–127, 2006.
- [122] K. Murata, M. Brebu, and Y. Sakata. The effect of PVC on thermal and catalytic degradation of polyethylene, polypropylene and polystyrene by a continuous flow reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1):33–38, 2009.
- [123] K. Murata, Y. Hirano, Y. Sakata, and M. A. Uddin. Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65(1):71–90, 2002.
- [124] S. C. Cardona and A. Corma. Kinetic study of the catalytic cracking of polypropylene in a semibatch stirred reactor. *Catalysis today*, 75(1):239–246, 2002.
- [125] S.-Q Li, Q. Yao, Y. Chi, J.-H Yan, and K.-F Cen. Pilot-scale pyrolysis of scrap tires in a continuous rotary kiln reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(17):5133–5145, 2004.
- [126] A. Hornung and H. Seifert. Rotary kiln pyrolysis of polymers containing heteroatoms. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, pages 549–567, 2006.
- [127] A. Okuwaki, T. Yoshioka, M. Asai, H. Tachibana, K. Wakai, and K. Tada. The liquefaction of plastic containers and packaging in Japan. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, pages 663–708,

2006.

- [128] J. Walendziewski. Continuous flow cracking of waste plastics. *Fuel Processing Technology*, 86(12):1265–1278, 2005.
- [129] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, and E. Garagorri. Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58:789–801, 2001.
- [130] S. Behzadi and M. Farid. Liquid Fuel from Plastic Wastes Using Extrusion–Rotary Kiln Reactors. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, pages 531–548, 2008.
- [131] J. Aguado, D.P. Serrano, and J.M. Escola. Catalytic Upgrading of Plastic Wastes. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, pages 73–110, 2006.
- [132] E. A. Williams and P. T. Williams. The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70(1):9–20, 1997.
- [133] D.S. Achilias, Ch. Roupakias, P. Megalokonomos, A.A. Lappas, and E.V. Antonakou. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, 149(3):536–542, 2007.
- [134] K. Pielichowski, J. Njuguna, and Rapra Technology Limited. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Rapra Technology, 2005.
- [135] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, and D. Schwallier. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 48(2):93 – 109, 1999.
- [136] Seth E. Levine and Linda J. Broadbelt. Detailed mechanistic modeling of high-density polyethylene pyrolysis: Low molecular weight product evolution. *Polymer Degradation and Stability*, 94(5):810 – 822, 2009.
- [137] Y.-H. W.-H Hwu, M.-D Ger, T.-F Yeh, and J. Dwyer. A combined kinetic and mechanistic modelling of the catalytic degradation of polymers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 171(1–2):143 – 151, 2001.
- [138] Y. Ishihara, H. Nanbu, K. Saido, T. Ikemura, and T. Takesue. Mechanism for gas formation in polyethylene catalytic decomposition. *Polymer*, 33(16):3482 – 3486, 1992.
- [139] Y. Ishihara, H. Nanbu, K. Saido, T. Ikemura, T. Takesue, and T. Kuroki. Mechanism of gas formation in catalytic decomposition of polypropylene. *Fuel*, 72(8):1115 – 1119, 1993. Symposium on Novel Analytical Techniques for Fossil Fuels.
- [140] C. Vasile, P. Onu, V. Bărboiu, M. Sabliovschi, and G. Moroi. Catalytic decomposition of polyolefins. II. Considerations about the composition and the structure of reaction

- products and the reaction mechanism on silica-alumina cracking catalyst. *Acta Polymerica*, 36(10):543–550, 1985.
- [141] M. Guisnet and P. Magnoux. Fundamental description of deactivation and regeneration of acid zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 88:53–68, 1994.
- [142] M. Guisnet, P. Magnoux, and D. Martin. Roles of acidity and pore structure in the deactivation of zeolites by carbonaceous deposits. *Studies in surface science and catalysis*, 111:1–19, 1997.
- [143] M. Guisnet and P. Magnoux. Coking and deactivation of zeolites: Influence of the pore structure. *Applied catalysis*, 54(1):1–27, 1989.
- [144] José Luis Valverde Palomino. *Alquilación de tolueno con metanol mediante catalizadores de zeolita ZSM-5 modificados*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Madrid, España, 1991.
- [145] Pablo Garrido Szegedi. *Diseño e implementación de un reactor continuo para la degradación química de polímeros*, 2013.
- [146] M. M. J. Treacy and J. B. Higgins. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth (5th) Revised Edition*. Elsevier, 2007.
- [147] S. A. Yashnik, Z. R. Ismagilov, and V. F. Anufrienko. Catalytic properties and electronic structure of copper ions in Cu-ZSM-5. *Catalysis today*, 110(3):310–322, 2005.
- [148] Y.-C Eun, N. In-Sik, G.-K Young, S.-C Jong, S.-L Jae, and M. Nomura. An X-ray absorption study of copper ion exchanged H-mordenite for selective catalytic reduction of NO by ammonia. *Journal of Molecular Catalysis*, 69(2):247–258, 1991.
- [149] Y. Kuroda, A. Kotani, H. Maeda, H. Moriwaki, T. Morimoto, and M. Nagao. The state of excessively ion-exchanged copper in mordenite: formation of tetragonal hydroxy-bridged copper ion. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88(11):1583–1590, 1992.
- [150] E. F. Iliopoulou, S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, A. Delimitis, A.A. Lappas, and K.S. Triantafyllidis. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127:281–290, 2012.
- [151] K. H. Rhee, V. Udaya, S. Rao, J. M. Stencel, G. A. Melson, and J. E. Crawford. Supported transition metal compounds: infrared studies on the acidity of Co/ZSM-5 and Fe/ZSM-5 catalysts. *Zeolites*, 3(4):337–343, 1983.
- [152] A. Aho, N. Kumar, A.V. Lashkul, K. Eränen, M. Ziolek, P. Decyk, T. Salmi, B. Holmbom, M. Hupa, and D. Yu Murzin. Catalytic upgrading of woody biomass derived pyrolysis vapours over iron modified zeolites in a dual-fluidized bed reactor. *Fuel*, 89(8):1992–2000, 2010.
- [153] Y. Ishihara, H. Nanbu, K. Saïdo, T. Ikemura, and T. Takesue. Back Biting Reactions

- during the Catalytic Decomposition of Polyethylene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64(12):3585–3592, 1991.
- [154] Y. Yoshimura, N. Kijima, T. Hayakawa, K. Murata, K. Suzuki, F. Mizukami, K. Matano, T. Konishi, T. Oikawa, M. Saito, et al. Catalytic cracking of naphtha to light olefins. *Catalysis Surveys from Japan*, 4(2):157–167, 2001.
- [155] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N.S. Allen, and E. Fontan. Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 147(3):213–224, 2002.
- [156] A. Muñoz-Escalona, P. Lafuente, J.F. Vega, and A. Santamaria. Rheology of metallocene-catalyzed monomodal and bimodal polyethylenes. *Polymer Engineering & Science*, 39(11):2292–2303, 1999.
- [157] M. Ansari, S. G. Hatzikiriakos, A. M. Sukhadia, and D. C. Rohlfling. Rheology of Ziegler–Natta and metallocene high-density polyethylenes: broad molecular weight distribution effects. *Rheologica acta*, 50(1):17–27, 2011.
- [158] Y. San You, J.-H Kim, and G. Seo. Liquid-phase catalytic degradation of polyethylene wax over MFI zeolites with different particle sizes. *Polymer degradation and Stability*, 70(3):365–371, 2000.
- [159] G. Manos, A. Garforth, and J. Dwyer. 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. *Industrial & engineering chemistry research*, 39(5):1203–1208, 2000.
- [160] A. Garforth, Y.-H Lin, P. Sharratt, and J. Dwyer. Catalytic polymer degradation for producing hydrocarbons over zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 121:197–202, 1999.
- [161] M. Guisnet and P. Magnoux. Organic chemistry of coke formation. *Applied Catalysis A: General*, 212(1):83–96, 2001.
- [162] Y. Uemichi, M. Hattori, T. Itoh, J. Nakamura, and M. Sugioka. Deactivation behaviors of zeolite and silica-alumina catalysts in the degradation of polyethylene. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(3):867–872, 1998.
- [163] A. Marcilla, M.I. Beltrán, and R. Navarro. Effect of regeneration temperature and time on the activity of HUSY and HZSM5 zeolites during the catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 74(1):361–369, 2005.
- [164] W.-H Chen, S.-J Huang, C.-S Lai, T.-C Tsai, H.-K Lee, and S.-B Liu. Effects of binder, coking and regeneration on acid properties of H-mordenite during TDP reaction. *Research on chemical intermediates*, 29(7-9):761–772, 2003.
- [165] D. Jinno, A. K. Gupta, and K. Yoshikawa. Thermal decomposition characteristics of

- critical components in solid wastes. *Environmental engineering science*, 21(1):65–72, 2004.
- [166] B. Poling, J. Prausnitz, and J.O. Connell. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw Hill professional. McGraw-Hill Education, 2000.
- [167] R.H. Perry, D.W. Green, and J.O. Maloney. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill chemical engineering series. McGraw-Hill, 1999.
- [168] R. C. Reid. Handbook on vapor pressure and heats of vaporization of hydrocarbons and related compounds, R. C. Wilhort and B. J. Zwolinski, Texas A& M Research Foundation. College Station, Texas (1971). 329 pages. *AIChE Journal*, 18(6):1278–1278, 1972.
- [169] S. Salvador, M. Quintard, and C. David. Combustion of a substitution fuel made of cardboard and polyethylene: influence of the mix characteristics—experimental approach. *Fuel*, 83(4):451–462, 2004.
- [170] J.C. Jones. *Thermal Processing of Waste*. Bookboon.
- [171] Kaminsky W. and Sinn H. *Pyrolysis of Plastic Waste and Scrap Tires Using a Fluidized-Bed Process*, chapter 32, pages 423–439.
- [172] Empresa Nacional del Petróleo. Tabla de Precios de Paridad. [en línea] <http://www.enap.cl/pag/66/991/tabla_de_precios_de_paridad> [consulta: 23 Octubre 2014].
- [173] C. Wongkhorsub, N. Chindaprasert, et al. A Comparison of the Use of Pyrolysis Oils in Diesel Engine. *Energy and Power Engineering*, 5(04):350, 2013.
- [174] letsrecycle.com Environment Media Group Ltd. Prices: Plastics. [en línea] <<http://www.letsrecycle.com/prices/plastics/>> [consulta: 27 Octubre 2014].
- [175] Subsecretaria de Transportes Gobierno de Chile. Análisis de costos y competitividad de modos de transporte terrestre de carga interurbana. [en línea] <<http://www.subtrans.gob.cl/subtrans/doc/InformeFinalCorregido.pdf>> [consulta: 27 Octubre 2014].
- [176] Indexmundi. Gas Natural Precio Mensual - Dólares americanos por millón de BTU. [en línea] <<http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=gas-natural&meses=120>> [consulta: 27 Octubre 2014].
- [177] Diario Estrategia MR. Chile Lidera Consumo Per Cápita de Electricidad en la Región. [en línea] <http://www.estrategia.cl/detalle_cifras.php?cod=3994> [consulta: 27 Octubre 2014].
- [178] A. Ch. K. Chowlu, P. Karthik Reddy, and A.K. Ghoshal. Pyrolytic decomposition and model-free kinetics analysis of mixture of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE). *Thermochimica Acta*, 485(1):20–25, 2009.

Anexos

Anexo A

Cálculo de rendimientos para reacciones de pirólisis en un lecho fijo

Para calcular los rendimientos se pesa el polímero y catalizador a utilizar, además de pesar el material de vidrio antes y después de cada reacción. Con el fin de disminuir los errores también se pesan masas de referencia en cada ocasión. Con esto se obtienen los siguientes datos:

Tabla A.2: *Ejemplo de datos necesarios para calcular rendimientos*

| | Masa de referencia | | Reactor sin carga | Masa Polímero | Masa Catalizador |
|------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------|
| | Inicio | Final | | | |
| 100 | 99,9950 | 99,9948 | 42,3617 | 0,5004 | 0,5003 |
| 50 | 49,9972 | 49,9971 | | | |
| 30 | 29,9974 | 29,9969 | | | |
| 20 | 19,9986 | 19,9981 | | | |
| 10 | 9,9998 | 9,9992 | | | |
| Reactor inicio | Reactor final | Δ Reactor | Tubo <i>schlenk</i> inicio | Tubo <i>schlenk</i> final | Δ Tubo <i>schlenk</i> |
| 43,4186 | 42,864 | 0,5545 | 131,686 | 131,771 | 0,1476 |
| Expansión inicio | Expansión final | Δ Expansión | Codo inicio | Codo final | Δ Codo |
| 19,6533 | 19,6881 | 0,0359 | 9,4514 | 9,5142 | 0,0628 |

Los Δ Reactor, Δ Tubo *schlenk*, Δ Expansión y Δ Codo se obtuvieron de la siguiente forma:

$$\Delta X = X_{final} - X_{inicial} + mr_{final} - mr_{inicial} \quad (\text{A.1})$$

,donde m_r corresponde a la masa de referencia de peso más cercano a los datos que se restan X .

Una vez obtenidos estos datos se calcula el rendimiento hacia condensables como:

$$R_{condensables} = \frac{\Delta T_{tubo\ schlenk} + \Delta E_{expansin} + \Delta C_{odo}}{Masa\ de\ pol\imero} \quad (A.2)$$

El rendimiento hacia sólidos se calcula a partir de un balance de masa como sigue:

$$R_{s\olidos} = \frac{Reactor\ inicio - Reactor\ sin\ carga - \Delta Reactor - Masa\ catalizador}{Masa\ de\ pol\imero} \quad (A.3)$$

Finalmente, se obtiene el rendimiento hacia gases como:

$$R_{gases} = 100\% - R_{condensables} - R_{s\olidos} \quad (A.4)$$

Anexo B

Funcionamiento y cambios realizados a reactor tipo tornillo

El funcionamiento del reactor tipo tornillo se describe a continuación:

1. Purgar 3 veces consecutivas la bolsa *tedlar* con nitrógeno gaseoso con el fin de desplazar cualquier traza de aire no deseado. Estas bolsas aún no se conectarán al equipo, pues el filtro estará funcionando como salida del nitrógeno que desplazará el aire al interior
2. Apretar todas las uniones del equipo (en aquellas uniones donde sea necesario, cambiar el teflón o la grasa de vacío)
3. Conectar la alimentación de nitrógeno con un flujo alto y hacerlo circular por todo el volumen del reactor, hasta su salida por el filtro
4. Encender el equipo y calefaccionar a las temperaturas deseadas, asegurando que se haya alcanzado el estado estacionario. Dado que las termocuplas no están directamente en el interior del reactor, se debe ajustar la temperatura de los controladores de la zona 1 y 2 como muestra la siguiente tabla:

Tabla B.1: *Ajuste de la temperatura de trabajo (°C) en zona 1 y 2 **

| Temperatura de trabajo (°C) | Temperatura de controlador (°C) |
|-----------------------------|---------------------------------|
| 400 | 320 |
| 450 | 362 |
| 500 | 403 |
| 550 | 444 |
| 600 | 485 |

*Se sugiere realizar nuevamente la curva de ajuste de las temperaturas para ambas zonas por separado

5. Refrigerar las zonas que se estimen convenientes mediante los serpentines

6. Chequear las fugas mediante la mezcla de agua y detergentes
7. Ajustar la frecuencia del variador sin encender el motor, según la siguiente tabla:

Tabla B.2: *Ajuste de velocidad del tornillo (RPM) en el variador de frecuencias (Hz)*

| RPM | Frecuencia (Hz) | RPM | Frecuencia (Hz) |
|-----|-----------------|-----|-----------------|
| 2 | 8,6 | 6 | 21,7 |
| 2.5 | 10,2 | 6,5 | 23,4 |
| 3 | 11,8 | 7 | 25,0 |
| 3.5 | 13,5 | 7,5 | 26,7 |
| 4 | 15,2 | 8 | 28,3 |
| 4.5 | 16,8 | 8,5 | 29,9 |
| 5 | 18,4 | 9 | 31,6 |

8. Conectar la bolsa *tedlar* transcurrido un tiempo de 20 minutos, al mismo tiempo que se cierra la válvula de bola de la tolva
9. Abrir la mini válvula de bola de la tolva, generando la salida del nitrógeno de esta
10. Abrir la brida superior de la tolva y cargar los *pellets* de plástico
11. Cerrar y esperar 5 minutos a que salga el aire contaminante del volumen respectivo
12. Conectar el rotámetro del laboratorio a la espiga conectada en la mini válvula de bola y regular el flujo de nitrógeno necesario
13. Una vez realizado todo lo anterior, encender el motor y abrir la válvula de bola, dejando caer la mezcla al tornillo

Los cambios realizados al reactor tipo tornillo fueron los siguientes:

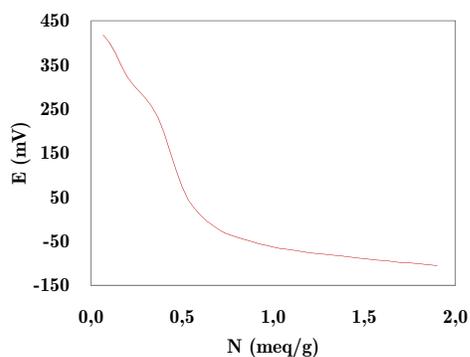
Tabla B.3: *Cambios que se realizaron al reactor tipo tornillo*

| Cambios en el diseño | Mejora |
|---|--|
| Instalación de un calefactor en zona donde se depositan sólidos (zona 3) | Reducción de la presencia de condensables (ceras) en esta zona |
| Cambio del sistema de trampas para líquidos y ceras por una trampa única con unión vidrio-metal | Optimización de la captura de condensables y del tiempo de armado del reactor |
| Disminución del largo y aumento del diámetro de la conexión entre la tolva de alimentación y el reactor | Facilitar la entrada de plásticos al reactor reduciendo de este modo el tiempo de alimentación |

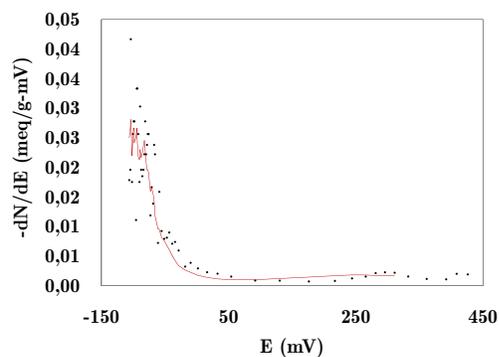
Anexo C

Gráficos de medición de fuerza ácida zeolitas

Las curvas de valoración y distribución de fuerza ácida para las distintas zeolitas protonadas se pueden observar a continuación:

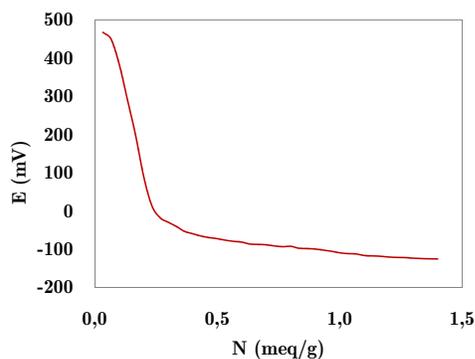


(a) *Curva de valoración*

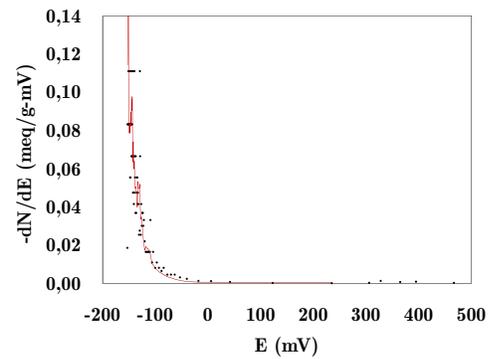


(b) *Distribución de Fuerza Ácida*

Figura C.1: Gráficos de valoración y distribución de fuerza ácida para HMOR(0)

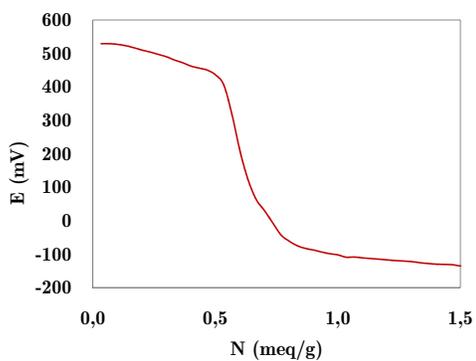


(a) *Curva de valoración*

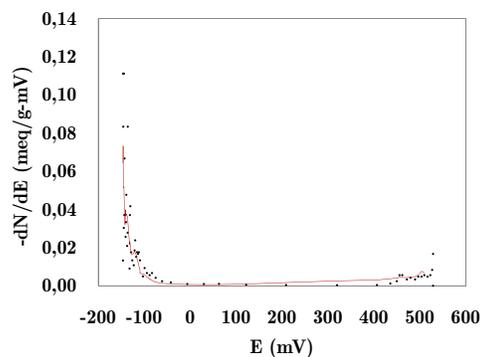


(b) *Distribución de Fuerza Ácida*

Figura C.2: Gráficos de valoración y distribución de fuerza ácida para HMOR(1)

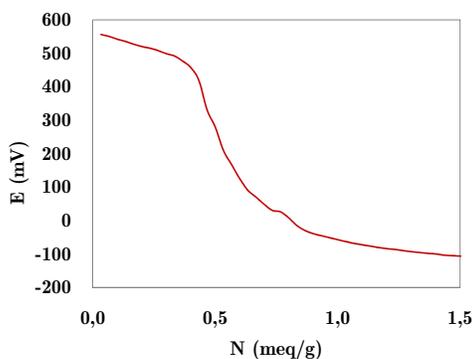


(a) *Curva de valoración*

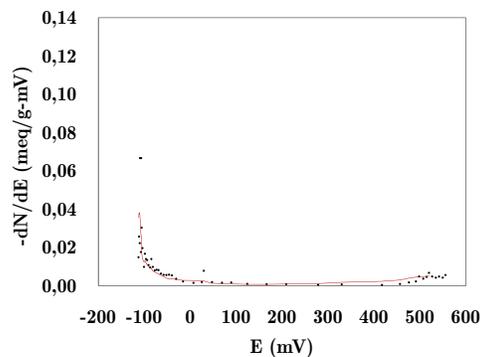


(b) *Distribución de Fuerza Ácida*

Figura C.3: Gráficos de valoración y distribución de fuerza ácida para HZSM-5(1)

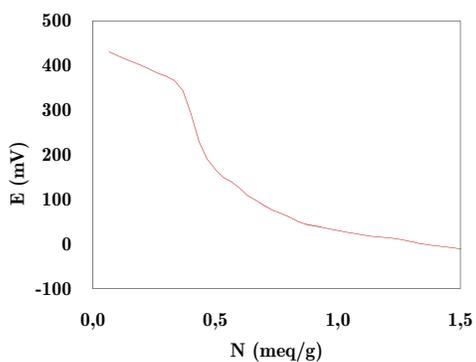


(a) *Curva de valoración*

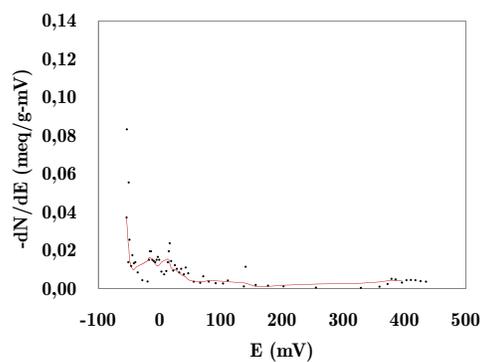


(b) *Distribución de Fuerza Ácida*

Figura C.4: Gráficos de valoración y distribución de fuerza ácida para HZSM-5(2)



(a) *Curva de valoración*



(b) *Distribución de Fuerza Ácida*

Figura C.5: Gráficos de valoración y distribución de fuerza ácida para HY

Anexo D

Flujo de caja detallado

En la siguiente página puede verse el flujo de caja detallado para la instalación de una planta de pirólisis de desechos plásticos.

Tabla D.1: Flujo de Caja para la instalación de una planta de de pirólisis de desechos plásticos

| Año | Unidad | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---------|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Cantidad generada de desechos plásticos | ton/año | | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 |
| Tamaño del proyecto | ton/año | | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 | 1.900 |
| Ingresos | | | | | | | | | | | | |
| Producción combustibles | ton/año | | 1.140 | 1.140 | 1.140 | 1.140 | 1.140 | 1.140 | 1.140 | 1.140 | 1.140 | 1.140 |
| Valor (s/iva) | \$/ton | | 469.952 | 469.952 | 469.952 | 469.952 | 469.952 | 469.952 | 469.952 | 469.952 | 469.952 | 469.952 |
| Ingresos Totales | M\$ | | \$ 535.745 | \$ 535.745 | \$ 535.745 | \$ 535.745 | \$ 535.745 | \$ 535.745 | \$ 535.745 | \$ 535.745 | \$ 535.745 | \$ 535.745 |
| Egresos | | | | | | | | | | | | |
| Costos Variables | | | | | | | | | | | | |
| Administración (5% ingresos) | M\$ | | -\$ 26.787 | -\$ 26.787 | -\$ 26.787 | -\$ 26.787 | -\$ 26.787 | -\$ 26.787 | -\$ 26.787 | -\$ 26.787 | -\$ 26.787 | -\$ 26.787 |
| Catalizador (zeolita, 3.5 ton/3 meses) | M\$ | | -\$ 11.158 | -\$ 11.158 | -\$ 11.158 | -\$ 11.158 | -\$ 11.158 | -\$ 11.158 | -\$ 11.158 | -\$ 11.158 | -\$ 11.158 | -\$ 11.158 |
| Recuperación catalizador | M\$ | | -\$ 24.211 | -\$ 24.211 | -\$ 24.211 | -\$ 24.211 | -\$ 24.211 | -\$ 24.211 | -\$ 24.211 | -\$ 24.211 | -\$ 24.211 | -\$ 24.211 |
| Costo plástico de desecho | M\$ | | -\$ 224.200 | -\$ 224.200 | -\$ 224.200 | -\$ 224.200 | -\$ 224.200 | -\$ 224.200 | -\$ 224.200 | -\$ 224.200 | -\$ 224.200 | -\$ 224.200 |
| Transporte plástico y combustible | M\$ | | -\$ 52.820 | -\$ 52.820 | -\$ 52.820 | -\$ 52.820 | -\$ 52.820 | -\$ 52.820 | -\$ 52.820 | -\$ 52.820 | -\$ 52.820 | -\$ 52.820 |
| Energía utilizada en el proceso [MJ] | M\$ | | -\$ 123.424 | -\$ 17.024 | -\$ 17.024 | -\$ 17.024 | -\$ 17.024 | -\$ 17.024 | -\$ 17.024 | -\$ 17.024 | -\$ 17.024 | -\$ 17.024 |
| Energía eléctrica [kWh] | M\$ | | -\$ 4.720 | -\$ 4.720 | -\$ 4.720 | -\$ 4.720 | -\$ 4.720 | -\$ 4.720 | -\$ 4.720 | -\$ 4.720 | -\$ 4.720 | -\$ 4.720 |
| Costos Variables Totales | M\$ | | -\$ 467.320 | -\$ 360.920 | -\$ 360.920 | -\$ 360.920 | -\$ 360.920 | -\$ 360.920 | -\$ 360.920 | -\$ 360.920 | -\$ 360.920 | -\$ 360.920 |
| Pérdida del ej. Anterior | M\$ | | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - |
| Ganancia/Pérdida de Capital | M\$ | | | | | | | | | | | |
| Utilidad antes de impuesto | M\$ | | \$ 68.425 | \$ 174.825 | \$ 174.825 | \$ 174.825 | \$ 174.825 | \$ 174.825 | \$ 174.825 | \$ 174.825 | \$ 174.825 | \$ 174.825 |
| Impuesto (17%) | M\$ | | -\$ 11.632 | -\$ 29.720 | -\$ 29.720 | -\$ 29.720 | -\$ 29.720 | -\$ 29.720 | -\$ 29.720 | -\$ 29.720 | -\$ 29.720 | -\$ 29.720 |
| Utilidad después de impuesto | M\$ | | \$ 56.793 | \$ 145.105 | \$ 145.105 | \$ 145.105 | \$ 145.105 | \$ 145.105 | \$ 145.105 | \$ 145.105 | \$ 145.105 | \$ 145.105 |
| Depreciación | M\$ | | -\$ 21.958 | -\$ 21.958 | -\$ 21.958 | -\$ 21.958 | -\$ 21.958 | -\$ 21.958 | -\$ 21.958 | -\$ 21.958 | -\$ 21.958 | -\$ 21.958 |
| Pérdida del ej. Anterior | M\$ | | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - |
| FLUJO DE CAJA OPERACIONAL | M\$ | | \$ 34.835 | \$ 123.147 | \$ 123.147 | \$ 123.147 | \$ 123.147 | \$ 123.147 | \$ 123.147 | \$ 123.147 | \$ 123.147 | \$ 123.147 |
| Inversión | | | | | | | | | | | | |
| Planta e infraestructura | M\$ | | -\$ 219.580 | | | | | | | | | |
| Inversión Total | M\$ | | -\$ 219.580 | | | | | | | | | |
| Valor residual | M\$ | | | | | | | | | | | |
| IVA inversión | M\$ | | -\$ 39.524 | | | | | | | | | |
| Recuperación IVA | M\$ | | \$ 39.524 | | | | | | | | | |
| Capital de trabajo | M\$ | | -\$ 38.943 | | | | | | | | | |
| FLUJO DE CAJA CAPITAL | M\$ | | -\$ 298.048 | \$ 39.524 | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - | \$ - |
| FLUJO DE CAJA | M\$ | | -\$ 298.048 | \$ 74.359 | \$ 123.147 | \$ 123.147 | \$ 123.147 | \$ 123.147 | \$ 123.147 | \$ 123.147 | \$ 123.147 | \$ 123.147 |
| VAN (r=) | | | -\$ 298.048 | \$ 66.392 | \$ 98.172 | \$ 87.654 | \$ 78.262 | \$ 69.877 | \$ 62.390 | \$ 55.705 | \$ 49.737 | \$ 44.408 |
| VAN | | | \$ 354.200 | | | | | | | | | |
| TIR | | | 35,0% | | | | | | | | | |
| PAYBACK | | | 5 | | | | | | | | | |