



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

## **PIRÓLISIS CATALÍTICA DE DESECHOS PLÁSTICOS MEDIANTE ZEOLITAS MODIFICADAS CON COBRE**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO**

**ESTEBAN ANDRÉS POBLETE OLIVARES**

PROFESOR GUÍA: HUMBERTO PALZA CORDERO  
PROFESOR CO-GUÍA: FRANCISCO GRACIA CAROCA  
PROFESOR INTEGRANTE: CRISTIÁN COVARRUBIAS GALLARDO

SANTIAGO DE CHILE  
MAYO, 2013

## RESUMEN

Debido a la gran cantidad de desechos producidos anualmente, sumado al aumento del precio de algunos combustibles, el estudio de nuevos métodos para reciclar químicamente plásticos ha cobrado un gran interés. Mediante el desarrollo de la pirolisis (térmica o catalítica) se ha abierto un nuevo camino para reciclar desechos plásticos y a la vez para producir productos de mayor valor agregado, que sirven como fuentes de combustibles. Dentro de los catalizadores desarrollados, han cobrado gran interés aquellos denominados como bifuncionales, que son capaces de realizar reacciones de craqueo y de deshidrogenación.

Es bajo este contexto que se decidió estudiar el efecto de algunos catalizadores, en este caso una zeolita protonada y modificada con cobre, en la pirolisis de Polietileno. El objetivo del trabajo fue el de caracterizar las modificaciones y estudiar el efecto producido por estas en las distribución de productos de la pirolisis, en particular el efecto del cobre en la reacción. Para esto se prepararon 5 modificaciones a partir de una zeolita natural (Mordenita), utilizando ácido clorhídrico para protonar la zeolita y posteriormente 4 sales de cobre (Cloruro, acetato, nitrato y sulfato de cobre). Estas fueron utilizadas como catalizadores en la degradación de polietileno a 380, 400 y 450°C, en un reactor semi-batch durante 40 minutos en una atmósfera inerte. Las zeolitas fueron caracterizadas en cuanto a su fuerza ácida, tamaño de partícula, área superficial y composición química. Los productos obtenidos fueron separados en sólidos, ceras, líquidos y gases, estos últimos fueron caracterizados por medio de cromatografía de gases.

La acción del cobre permitió obtener mayores conversiones de compuestos insaturados de menor peso molecular, en los gases. Se encontró que las modificaciones hechas con cloruro y con acetato de cobre, presentaron una mayor actividad catalítica, en particular a una temperatura de 400°C y con una carga de 15% se obtuvo un 30% menos de sólidos en comparación a la zeolita protonada y un aumento de un 25% en cuanto a la producción de gases. A 400°C y con un 30% de carga, la cantidad de residuos fue cercana a cero, aumentando la cantidad de ceras y también la producción de gases, llegando estos a un 50% de conversión. A 450°C la modificación con cloruro de cobre generó un 15% más de gases que la zeolita protonada, también se obtuvo una alta conversión a ceras, las que no bajaron del 20%.

En conclusión los resultados obtenidos muestran que las modificaciones realizadas con cobre, presentan un gran potencial en el desarrollo de una pirolisis catalítica que a temperaturas del orden de los 400°C presente grandes conversiones hacia compuestos gaseosos. Los pasos siguientes son los de determinar las posibles reacciones y vías catalíticas, como también el estudio bajo otras condiciones de operación.

*Para Angélica...*

## AGRADECIMIENTOS

*Al llegar a este punto quiero agradecer a todas las personas que de una u otra forma me han acompañado y me han enseñado algo.*

*Quiero partir agradeciendo a mis Padres, Verónica y Sergio, por estar siempre ahí, por su paciencia, por todo su esfuerzo y apoyo, por ser mis profesores y por su amor incondicional.*

*A mis hermanas Karla y Javiera, por dejarme entrar en su espacio a conocerlas, por su compañía y por la infancia.*

*A mis abuelos, tíos y primos, por su amor y por su confianza.*

*Al profesor Humberto Palza por su preocupación y sus consejos para llevar a buen término este trabajo.*

*A los profesores Francisco Gracia y Cristián Covarrubias por sus acertados comentarios y sugerencias.*

*A Pablo, por ser un soñador, un amigo a toda prueba y mejor persona, a Felipe, Diego y Jose por los consejos, las risas, las locuras y las aventuras.*

*A María Paz y Camilo, por transitar juntos, por su amistad y por supuesto por su aguante.*

*A Eduardo, Curotto y Richard por soñar y reír.*

*A los compañeros de departamento: Diego, Gonzalo, Loreto M., Reynaldo, Camila S., Gabriela, Nicolás M., Nicolás L., Camila B., Javier, Yerko y Loreto R. Gracias por hacer de los años de universidad momentos memorables.*

*A todos los compañeros del laboratorio de polímeros por hacer el día a día algo ameno, especialmente al Sr. Juan Benavides, no sólo por ser excepcional en lo técnico y académico, también por ser una gran persona.*

*Un agradecimiento especial al maestro Omar Gutiérrez, por su bondad, alegría y compañerismo, también a Francisco, Felipe y Madeleine por su ayuda y enseñanzas.*

*A Gina por toda su ayuda, por sus palabras y por ser el motor del departamento.*

*A los compañeros de la rama de Fútbol en la Facultad, los de Futsal y los de otros tantos equipos en los que pude jugar, gracias por los buenos momentos, por ser un escape y por el cariño.*

*Finalmente quiero agradecer a Daniela, gracias por estar a mi lado en todas, por las risas, por escuchar, por aguantar, por aconsejar y retar. Gracias por acompañarme, por ser tan dulce y por tantas cosas más.*

## Tabla de Contenido

<b>RESUMEN</b> .....	<b>i</b>
<b>Tabla de Contenido</b> .....	<b>iv</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>vi</b>
<b>Índice de Tablas</b> .....	<b>vii</b>
<b>1. Introducción y Objetivos</b> .....	<b>1</b>
1.1 Introducción .....	1
1.2 Objetivos .....	4
1.2.1 Objetivo General.....	4
1.2.2 Objetivos Específicos.....	4
<b>2 Antecedentes Generales</b> .....	<b>5</b>
2.1 Polietileno .....	6
2.2 Reciclaje Químico y Recuperación de Energía.....	7
2.2.1 Hidrólisis.....	7
2.2.2 Alcohólisis.....	7
2.2.3 Glicólisis y metanólisis.....	7
2.2.4 Gasificación u oxidación parcial:.....	8
2.2.5 Craqueo .....	8
2.2.5.1 Hidro-craqueo .....	8
2.2.5.2 Craqueo térmico .....	8
<b>2.2.5.2.1 Mecanismo de la degradación térmica</b> .....	<b>9</b>
2.2.5.3 Cracking catalítico.....	11
<b>2.2.5.3.1 Mecanismo de la degradación catalítica</b> .....	<b>13</b>
2.2 Catalizadores .....	14
2.2.1 Zeolitas.....	14

2.2.1.1	Mordenita (MOR).....	17
2.2.1.2	Grupos Metálicos.....	19
2.3	Estudios relacionados.....	21
<b>3</b>	<b>Parte Experimental .....</b>	<b>23</b>
3.1	Materiales y Métodos .....	23
3.1.1	Reactivos .....	23
3.1.2	Equipos .....	23
3.2	Modificación de Zeolita .....	24
3.2.1	Protonación de la Zeolita.....	24
3.2.2	Intercambio Iónico con Sales de Cobre .....	24
3.3	Ensayos de Degradación .....	24
3.4	Difracción de rayos X (DRX).....	25
3.5	Determinación del Área Específica del Catalizador (BET) .....	25
3.6	Titulación Potenciométrica .....	26
3.7	Análisis del tamaño de la zeolita.....	26
3.8	Análisis químico de los catalizadores.....	26
3.9	Análisis degradación termogravimétrica .....	26
<b>4</b>	<b>Resultados y Discusión .....</b>	<b>27</b>
4.1	Caracterización de las zeolitas .....	27
4.1.1	Máxima fuerza ácida y distribución de acidez de las modificaciones .....	28
4.1.2	Difracción de rayos X.....	29
4.1.3	Análisis de composición química .....	31
4.2	Ensayos de Degradación .....	32
4.2.1	Pirolisis: Térmica y catalítica con HMOR.....	32
4.2.2	Pirolisis: Zeolitas modificadas con Cobre .....	36
4.2.3	Cromatografía de gases obtenidos .....	40
4.2.4	Degradación termogravimétrica .....	44

<b>5</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>48</b>
<b>7</b>	<b>Anexos.....</b>	<b>52</b>
	Anexo A.....	52
	Titulación potenciométrica .....	52
	Anexo B.....	53
	Gráficos de titulación potenciométrica y de distribución de la fuerza ácida.....	53

## Índice de Figuras

<i>Figura 1: Distribución de la demanda europea de 46.4 millones de toneladas, en el año 2010. Fuente: PlasticsEurope Market Research Group [1].</i>	1
<i>Figura 2: Métodos de tratamiento relacionados a la producción de polímeros. Fuente: S.M. Al-Salem et al. "The valorization of PSW by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals" [4].</i>	2
<i>Figura 3: Cadenas moleculares de Polímeros Termoplásticos y Termoestables. Fuente: Introduction to Plastics Recycling [5].</i>	5
<i>Figura 4: Esquema de la unidad que integra las moléculas de polietileno.</i>	6
<i>Figura 5: a) Esquema ión Carbenio; b) Esquema ión carbonio.</i>	12
<i>Figura 6: Sitio ácido de Brönsted [26].</i>	16
<i>Figura 7: Sitio ácido de Lewis [26].</i>	16
<i>Figura 8: a) Anillo de 7,0 x 6,5 Å ; b) Anillo de 5,7 x 2,6 Å.</i>	18
<i>Figura 9: Marco de la red de una Mordenita [24].</i>	18
<i>Figura 10: Estructura de zeolita en su forma con cobre. Adaptación [31].</i>	19
<i>Figura 11: Esquema del sistema montado para los ensayos de degradación.</i>	25
<i>Figura 12: Patrones de difracción de los catalizadores mediante DRX.</i>	30
<i>Figura 13: Gráfico degradación térmica de PE, a 380-400-450°C.</i>	33
<i>Figura 14: Gráfico degradación de PE, a 380°C, bajo diferentes cargas de HMOR.</i>	33
<i>Figura 15: Gráfico degradación de PE, a 400°C, bajo diferentes cargas de HMOR.</i>	34
<i>Figura 16: Gráfico degradación de PE, a 450°C, bajo diferentes cargas de HMOR.</i>	34
<i>Figura 17: Gráfico degradación de PE bajo diferentes modificaciones, a 400°C, con una carga del 15%.</i>	36
<i>Figura 18: Gráfico degradación de PE bajo diferentes modificaciones, a 450°C, con una carga del 15%.</i>	36
<i>Figura 19: Gráfico degradación de PE, a 400°C, con una carga del 30% de HMOR, CuCl<sub>2</sub>-HMOR y Ac.Cu-HMOR.</i>	38

<i>Figura 20: Gráfico degradación de PE, a 450°C, con una carga de 30% de HMOR, CuCl<sub>2</sub>-HMOR y Ac.Cu-HMOR.</i>	38
<i>Figura 21: Gráfico degradación de PE, a 450°C, con una carga del 5% de HMOR, CuCl<sub>2</sub>-HMOR y Ac.Cu-HMOR.</i>	39
<i>Figura 22: Degradación termogravimétrica con una carga de 15% de catalizador.</i>	45
<i>Figura 23: Degradación termogravimétrica con una carga de 30% de catalizador.</i>	45
<i>Figura 24: Curva de titulación potenciométrica, zeolita HMOR.</i>	53
<i>Figura 25: Curva de distribución de fuerza ácida, zeolita HMOR.</i>	53
<i>Figura 26: Curva de titulación potenciométrica, zeolita Ac.Cu-HMOR.</i>	54
<i>Figura 27: Curva de distribución de fuerza ácida zeolita Ac.Cu-HMOR.</i>	54
<i>Figura 28: Curva de titulación potenciométrica, zeolita CuNO<sub>3</sub>-HMOR.</i>	55
<i>Figura 29: Curva de distribución de fuerza ácida zeolita CuNO<sub>3</sub>-HMOR.</i>	55
<i>Figura 30: Curva de titulación potenciométrica, zeolita CuSO<sub>4</sub>-HMOR.</i>	56
<i>Figura 31: Curva de distribución de fuerza ácida zeolita CuSO<sub>4</sub>-HMOR.</i>	56
<i>Figura 32: Curva de titulación potenciométrica, zeolita CuCl<sub>2</sub>-HMOR.</i>	57
<i>Figura 33: Curva de distribución de fuerza ácida zeolita CuCl<sub>2</sub>-HMOR.</i>	57

## Índice de Tablas

<i>Tabla 1: Características de diferentes tipos de polietileno.</i>	6
<i>Tabla 2: Modos de descomposición térmica de diferentes termoplásticos [15].</i>	11
<i>Tabla 3: Principales características determinadas para la zeolita utilizada. (*) Los diámetros SUS y US, corresponden a las mediciones sin aplicar ultrasonido y con la aplicación de ultrasonido respectivamente.</i>	27
<i>Tabla 4: Composición química de la Mordenita utilizada.</i>	27
<i>Tabla 5: Valores de máxima fuerza ácida y número de sitios ácidos para los diferentes catalizadores utilizados.</i>	28
<i>Tabla 6: Composición química de las zeolitas mediante FRX.</i>	31
<i>Tabla 7: Razones SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Si/Al de las zeolitas estudiadas.</i>	31
<i>Tabla 8: Efecto de la carga de HMOR a 400°C en la composición de los gases.</i>	41
<i>Tabla 9: Efecto de la temperature en la reacción catalítica con 50% de carga de HMOR.</i>	41
<i>Tabla 10: Efecto de la carga de Ac.Cu-HMOR a 400°C en la composición de los gases.</i>	42
<i>Tabla 11: Efecto de la carga de CuCl<sub>2</sub>-HMOR a 400°C en la composición de los gases.</i>	42
<i>Tabla 12: Efecto de catalizadores en la composición de gases, con 30% de carga.</i>	43

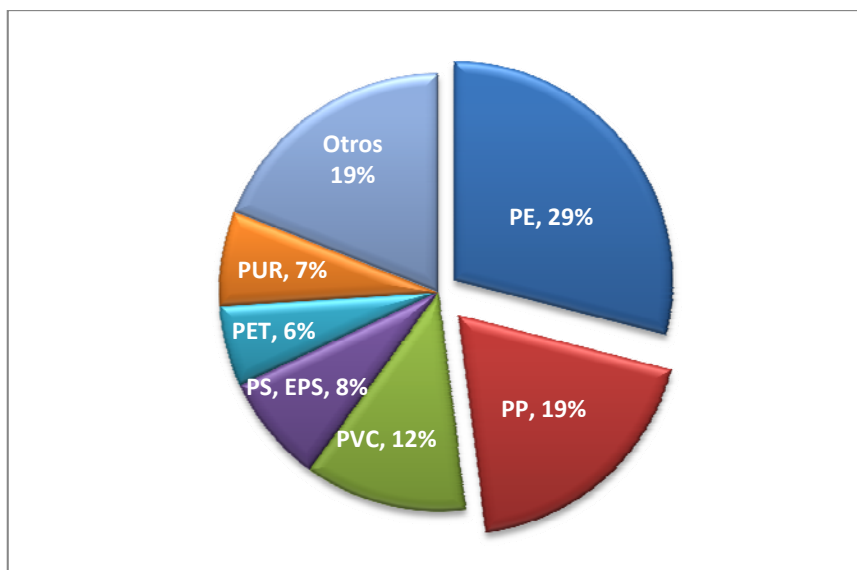


# 1. Introducción y Objetivos

## 1.1 Introducción

En el mundo la producción de polímeros sintéticos, denominados comercialmente como plásticos, ha ido creciendo cada año, llegando a las 265 millones de toneladas en el año 2010 [1]. En términos generales, el gran éxito que han alcanzado este tipo de materiales se debe a su bajo costo en el mercado y fundamentalmente a la gran versatilidad que poseen, siendo posible su fabricación en distintos tamaños y con diversas propiedades, por lo que son útiles en múltiples aplicaciones. Esto ha hecho que se hayan transformado en elementos esenciales para proveer calidad de vida a las personas. Esta tendencia se espera que siga el mismo curso a causa de un crecimiento constante de la demanda, que en Europa se estima cercano al 6% anual [2].

La producción y demanda de plásticos es liderada por las Poliolefinas, destacando dentro de estas: el Polietileno (PE), el Polipropileno (PP) y sus derivados. De acuerdo al grupo de investigación del mercado de los plásticos en Europa (PEMRG, en sus siglas en Inglés) la demanda Europea en el año 2010 de Poliolefinas fue cercana al 50%. Esto se puede apreciar en el gráfico que aparece en la figura 1:



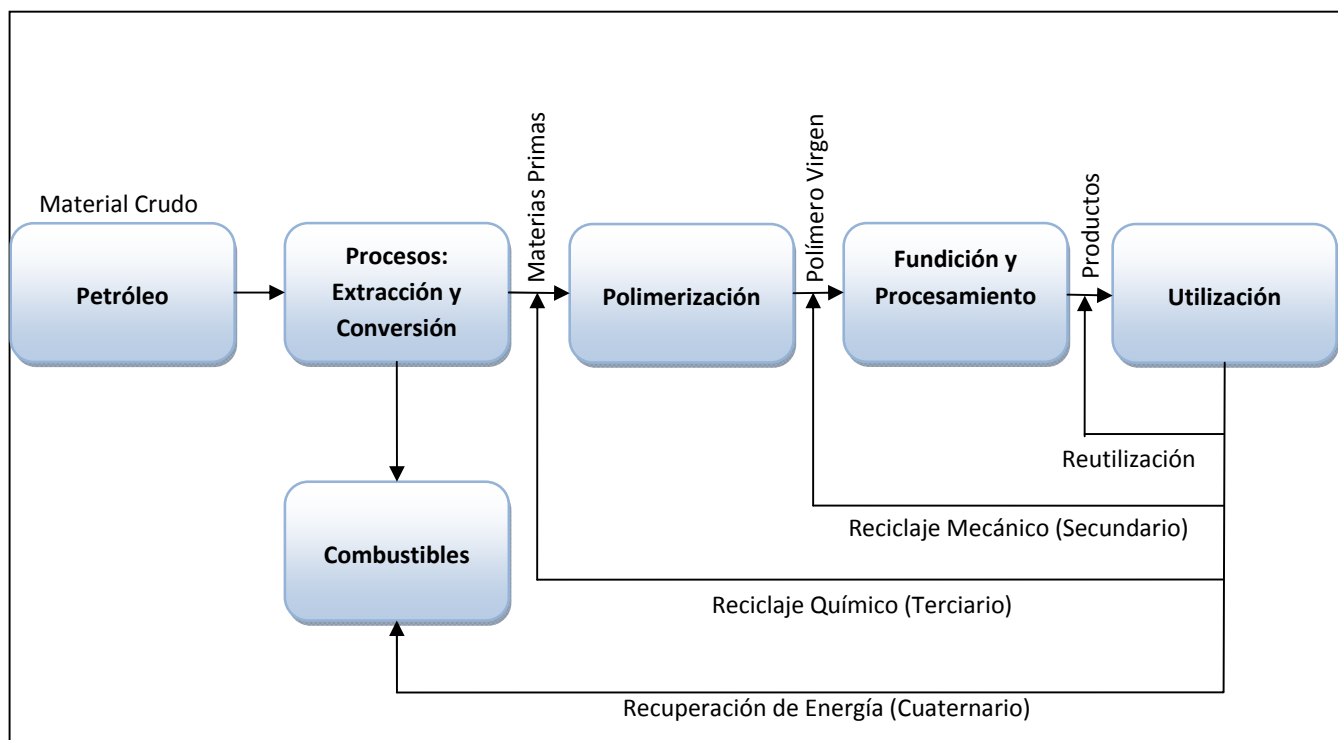
**Figura 1: Distribución de la demanda europea de 46.4 millones de toneladas, en el año 2010.**

**Fuente: PlasticsEurope Market Research Group [1].**

A nivel mundial, uno de los grandes problemas de esta creciente demanda por este tipo de productos es que no son biodegradables y la mayoría de estos plásticos son desechados, por lo

que terminan en vertederos municipales sumándose a la enorme generación de residuos sólidos urbanos. En Chile la situación no es diferente, en el año 2009 se produjeron cerca de 668 mil toneladas de desechos plásticos de las cuales sólo 27 mil fueron recicladas, es decir, menos del 5% [3].

Por lo general, los desechos plásticos son más voluminosos que los desechos orgánicos tradicionales por lo que ocupan un gran porcentaje del espacio disponible en los vertederos, lo que conlleva a problemas medioambientales que son rechazados ampliamente por las personas. Es este problema el que lleva a interrogarse por otros caminos que puedan seguir estos una vez que ya han cumplido con su vida útil. Hoy en día se manejan 4 métodos, en los que se encuentran: Reutilizar los plásticos, reciclaje mecánico, el reciclaje químico y la recuperación de energía. Estos procesos se pueden ver en el diagrama del ciclo de producción de los polímeros de la figura 2:



**Figura 2: Métodos de tratamiento relacionados a la producción de polímeros.**  
**Fuente: S.M. Al-Salem et al. "The valorization of PSW by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals" [4].**

La reutilización es la opción que necesita menos energía. El principal problema que presenta son los recursos que deben ser utilizados en separar los desechos.

El reciclaje mecánico ha sido uno de los más utilizados durante los últimos años. Este consiste en fundir los desechos plásticos que luego son mezclados con polímeros vírgenes para ser procesados en conjunto para generar un nuevo producto plástico. Este método presenta limitaciones técnicas por la separación y el tratamiento previo de los desechos para

ser fundidos, lo que puede llevar a generar productos de mayor valor que el plástico virgen. Otra desventaja es que a medida que el plástico es procesado nuevamente, va perdiendo propiedades físicas, lo que disminuye su calidad.

La recuperación de la energía es básicamente la utilización de los desechos plásticos como combustible, aprovechando su poder calorífico a través de la combustión. La desventaja de este método es que se producen compuestos contaminantes que al ser liberados a la atmósfera resultan dañinos para la salud. Además en caso de que se realice una combustión incompleta se reduce el poder calorífico de los desechos [4].

Otra opción de reciclaje es el químico, o también llamado reciclaje terciario. En este camino el polímero es dividido en moléculas de menor tamaño para que luego mediante otras reacciones forme hidrocarburos de gran valor agregados, que pueden ser utilizados como productos químicos y/o combustibles [5]. Dentro de este camino se encuentra la Pirolisis, proceso que consiste en la degradación térmica de los desechos en ausencia de oxígeno (o de aire), o en atmósferas donde su concentración es reducida, siendo aplicable para mezclas de plásticos sin mayores tratamientos. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas de entre 350°C a los 850°C, y permite obtener una variada distribución de productos entre aceites líquidos, gases y sólidos. La proporción de estos productos depende de las condiciones de operación y puede ser variada de acuerdo al tipo de desecho, la temperatura, el tiempo de reacción, el tipo de reactor y la presión entre otros aspectos [6, 7]. El problema de este método es su alto consumo energético para lograr las condiciones de operación y también la variada distribución de productos que se obtiene, no centrandose su producción en aquellos de mayor valor agregado. Es por ello que se ha desarrollado la pirolisis catalítica, que permite mayor selectividad en los productos de degradación (Produciendo hidrocarburos de cadenas de menor tamaño) y además disminuye la temperatura necesaria para que ocurra la reacción [8]. Dentro de los catalizadores utilizados, se suelen encontrar sólidos porosos ácidos como: la sílica-alumina amorfa, materiales mesoporosos ordenados y zeolitas [9]. Estas últimas son aluminosilicatos microporosos cristalinos, de origen natural o sintético, con una estructura formada por arreglos tetraédricos de  $\text{SiO}_4$  o  $\text{AlO}_4$  que se unen mediante puentes de hidrógeno. Esto le permite generar una red de canales y poros. Es principalmente la propiedad ácida de las zeolitas que les permite tener propiedades catalíticas, específicamente en las reacciones de craqueo, los sitios de Brønsted son fundamentales debido a los protones que los componen [10].

Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores para el proceso de pirolisis ha sido de gran interés durante el último tiempo para disminuir la cantidad de energía requerida por el proceso y además obtener productos de menor peso molecular que puedan ser utilizados como combustibles o como materia prima de otros procesos. Este trabajo busca estudiar el proceso de pirolisis del polietileno, utilizando como catalizador Mordenita modificada.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo General

Estudiar el efecto de las zeolitas modificadas con cobre en la distribución de productos en la pirolisis de PE, en particular, los productos obtenidos en la fase gaseosa y su selectividad.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Realizar modificaciones a la Mordenita y caracterizarlas en cuanto a su acidez, su composición química, área superficial, estructura cristalina, tamaño de partícula y cuantificar su actividad catalítica.
- Estudiar el efecto de la forma protonada de la Mordenita y de las formas protonadas e intercambiadas con cobre en la degradación catalítica, respecto a la degradación térmica.
- Estudiar las variables de operación del sistema, para determinar el efecto que producen en la pirolisis, permitiendo determinar las condiciones óptimas para la acción catalítica de las zeolitas modificadas.

## 2 Antecedentes Generales

Los plásticos están hechos a partir de macromoléculas de alto peso molecular llamadas polímeros, compuestas por unidades repetitivas. Deben su nombre a las palabras griegas poli (muchas) y meros (partes). Estas moléculas poseen grandes números de átomos unidos mediante enlaces covalentes [11]. Los plásticos se pueden dividir en distintos grupos de acuerdo a sus características. Una forma de clasificarlos es de acuerdo a la respuesta mecánica que presentan frente a temperaturas elevadas. De acuerdo a esta clasificación los polímeros se pueden dividir en termoplásticos y termoestables. Los polímeros termoplásticos se ablandan a medida que se calientan, a veces funden, y se endurecen cuando son enfriados. Estos procesos son totalmente reversibles y pueden ser repetidos. Esta clase de polímeros normalmente se fabrican aplicando simultáneamente calor y presión. A nivel molecular, mientras la temperatura aumenta, la fuerza de los enlaces secundarios se debilita a causa de la movilidad que adquieren las moléculas, facilitando el movimiento relativo de las cadenas adyacentes cuando se aplica un esfuerzo. La mayoría de los polímeros lineales y aquellos que tienen estructuras ramificadas con cadenas flexibles, son termoplásticos. Dentro de esta categoría se encuentran el Polietileno y el Polipropileno, entre otros.

Por otro lado, los termoestables se comportan de diferente manera al aplicar calor sobre ellos. Estos no adquieren plasticidad debido a que al iniciar el tratamiento térmico se origina entrecruzamiento covalente entre las cadenas moleculares contiguas, dificultando sus movimientos [5, 12].

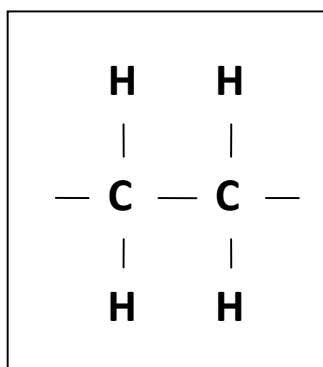
La diferencia, a nivel de cadenas moleculares, entre estas dos clasificaciones de plásticos se puede ver en la figura 3:



**Figura 3: Cadenas moleculares de Polímeros Termoplásticos y Termoestables.**  
**Fuente: Introduction to Plastics Recycling [5].**

## 2.1 Polietileno

El Polietileno (PE) pertenece a los termoplásticos, y es químicamente el polímero más simple. Este se forma a partir de la molécula de etileno compuesta por átomos de carbono e hidrógeno, que forman cadenas de hidrocarburos saturados, compuestas por unidades básicas de la forma que se presenta en la figura 4:



**Figura 4: Esquema de la unidad que integra las moléculas de polietileno.**

Las moléculas de polietileno presentan un alto peso molecular y en conjunto forman un material semicristalino. Un factor que varía las propiedades de este material es el grado de ramificación de las cadenas que lo componen. De acuerdo a este factor es posible identificar diferentes tipos de polietileno, entre los que se encuentran: El polietileno de alta densidad (HDPE), cuyas cadenas presentan una baja cantidad de ramificaciones; polietileno de baja densidad (LDPE), formado por moléculas altamente ramificadas; y el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), que presenta propiedades intermedias entre los dos ya mencionados [5, 13].

Tipo de PE	Grado de Ramificación	Punto de fusión [°C]	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]
LDPE	Alto	115	0.92
LLDPE	Intermedio	123	0.92
HDPE	Bajo	130	0.95

**Tabla 1: Características de diferentes tipos de polietileno.**

## 2.2 Reciclaje Químico y Recuperación de Energía

Dentro del reciclaje terciario, se encuentra el reciclaje químico. Por lo general, los procesos involucrados en el reciclaje químico precisan de tecnologías de reciclaje avanzadas. En estos procesos, los materiales plásticos son fraccionados mediante calor o tratamiento químico, en moléculas de menor tamaño, convirtiendo a los polímeros en monómeros o en otros compuestos de alto valor. Estos nuevos productos, en estado líquido y gaseoso generalmente, pueden ser ingresados en la cadena de producción de petroquímicos y nuevos plásticos [14] [15].

Dentro de estos tratamientos se encuentran aquellos procesos en que los materiales plásticos son depolimerizados, siendo transformados en monómeros, utilizando materiales homogéneos. Este tratamiento se define como quimiólisis y es posible diferenciar algunos procesos típicos.

### 2.2.1 Hidrólisis

Este proceso busca la producción de los materiales iniciales originales dirigiendo las moléculas de agua hacia los puntos de unión de las cadenas de polímeros. Los polímeros como las poliamidas, poliésteres, policarbonatos, poliureas y poliuretanos, son hidrolizables, pero presentan una alta resistencia bajo condiciones normales de uso [5,14].

### 2.2.2 Alcohólisis

Este tipo de degradación está enfocado principalmente en la degradación de poliuretano. Mediante una reacción de transesterificación se forman un alcohol polihidroxi y pequeños fragmentos de uretano [14].

### 2.2.3 Glicólisis y metanólisis

Estos procesos de degradación de polímeros deben sus nombres a que se llevan a cabo en presencia de glicol y de metano respectivamente. La reacción con la que se llevan a cabo es la trans-esterificación. Un ejemplo de estas reacciones es la metanólisis del PET, que es llevada a cabo a altas temperaturas (180-280°C) y presiones (20-40 atm), produciendo dimetil tereftalato (DMT) y etilenglicol principalmente [16].

Además de los procedimientos mencionados, existen otros procesos que son posibles de realizar utilizando diferentes tipos de plásticos, lo que disminuye costos al no tener que realizar una separación de los desechos. Estos se denominan procesos homogéneos.

#### **2.2.4 Gasificación u oxidación parcial:**

La gasificación puede generar una mezcla mixta entre hidrocarburos y gas de síntesis (CO y H<sub>2</sub>), cuyas cantidades y calidad dependen del tipo de plástico utilizado. La temperatura utilizada varía generalmente entre los 800°C hasta los 1600°C [5]. Se ha llegado a una eficiencia cercana al 60% en la producción de hidrógeno libre, mediante un proceso de gasificación utilizando sistemas con tecnología de hierro y acero. También se ha estudiado la co-gasificación de plásticos con biomasa [15]. Además, es posible utilizar el gas de síntesis para producir hidrocarburos utilizando reactores de Fischer-Tropsch.

#### **2.2.5 Craqueo**

Las cadenas de polímeros se rompen para transformarlos en compuestos de un menor peso molecular y de utilidad. Existen tres procesos diferentes para el craqueo [15]:

##### **2.2.5.1 Hidro-craqueo**

En este proceso las cadenas de hidrocarburos son fraccionadas a causa de la adición de hidrógeno a altas presiones y con la ayuda de catalizadores. Generalmente involucra reacciones con hidrógeno sobre un catalizador en un reactor de agitación batch. Los trabajos en este campo habitualmente se enfocan en la obtención de gasolinas. Algunos de los catalizadores utilizados corresponden a metales de transición situados en sólidos ácidos [14, 17]. Esto produce actividad de hidrogenación y de craqueo.

##### **2.2.5.2 Craqueo térmico**

Este método también es denominado pirolisis, y consiste en la degradación de los polímeros mediante la aplicación controlada de calor en ausencia de oxígeno. Este proceso habitualmente es llevado a cabo a temperaturas de entre los 350 a los 850 °C. El resultado de este proceso son productos carbonizados como coque y una fracción volátil que puede ser separada en hidrocarburos no condensables y condensables (Consistente en parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos) [15]. La proporción obtenida de cada una de estas fases depende del tipo de polímero utilizado y de las condiciones a las que se opere este proceso. Las especies que son



generadas directamente por la pirolisis, son transformadas en productos secundarios a causa de reacciones intra e intermoleculares. Estas interacciones se ven determinadas de acuerdo a las condiciones producidas por el reactor en que es llevada a cabo la reacción. El reactor juega un rol fundamental debido a la baja conductividad calorífica del polímero y la alta viscosidad que posee en estado fundido [14].

Algunas de sus características principales son:

- Alta producción de gases con uno y dos carbonos.
- Las olefinas producidas presentan menos ramificaciones.
- Los aceites de hidrocarburos producidos presentan una variada distribución de pesos moleculares.
- La producción de coque es alta.
- Las reacciones son más lentas que aquellas que son realizadas con un catalizador.

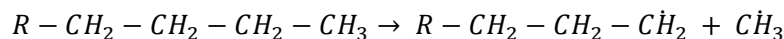
#### **2.2.5.2.1 Mecanismo de la degradación térmica**

Este mecanismo no es esencial sólo desde el punto de vista de las reacciones fundamentales de los polímeros, si no, que también para el entendimiento de la resistencia a la temperatura y cómo esta cualidad se asocia a los procesos de manufactura de diferentes productos.

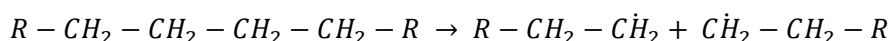
Esta degradación se basa en dos tipos de reacciones diferentes que ocurren debido al calor absorbido, es decir que son reacciones endotérmicas, y que ocurren de manera simultánea. Una de estas reacciones es la cisión aleatoria en las cadenas de polímeros, la otra es la cisión al final de la cadena. La primera genera una rápida reducción en el peso molecular, y ocurre en cualquier lugar a lo largo de la cadena del polímero degradado, mientras que la segunda se lleva a cabo en la inter-fase de gas-líquido y genera compuestos volátiles, liberando unidades monoméricas de forma sucesiva. La cisión al final de la cadena puede ser vista como una reversión ideal de la polimerización [18].

En el caso de la cisión aleatoria, se forman dos radicales al término de las cadenas [14]. Estos radicales pueden ceder o captar un átomo de hidrógeno de la otra cadena, produciendo una cadena insaturada, aquella que cede el átomo de hidrógeno, y una saturada, que recibe el hidrógeno. Este mecanismo es llamado reacción de desproporción, también es posible que dos cadenas con radicales en su parte terminal se unan mediante una reacción de combinación. Otro camino que pueden seguir estas cadenas de radicales es el de abstraer un átomo de hidrógeno desde una posición interna de la misma cadena, una suerte de migración interna del radical, o desde otra cadena. De esta manera, la cadena que abstrae el hidrógeno queda saturada y el carbono que lo cedió queda como un radical. Una vez formado este radical, se genera un corte carbono-carbono en la posición  $\beta$  de la cadena, conocido como cisión- $\beta$  [19]. Esta cisión se debe ya que la energía de enlace en la posición  $\beta$  de la cadena es menor que las energías que unen a otros átomos de carbono. Debido a esto, la abstracción intra e intermolecular de un hidrógeno, seguida por una cisión- $\beta$  es la mayor ruta de degradación. La

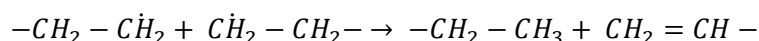
abstracción del hidrógeno en el caso de la cisión aleatoria puede ser llevada a cabo en cualquier hidrógeno ya que cada uno de ellos presenta la misma disponibilidad de ser usado como objetivo de transferencia [20]. A continuación se presentan las reacciones que son parte del mecanismo de degradación térmica:



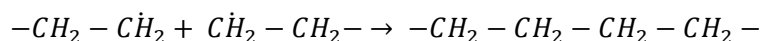
**Reacción 1: Cisión al final de la cadena.**



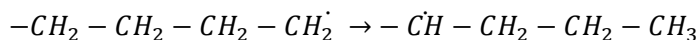
**Reacción 2: Cisión aleatoria de la cadena.**



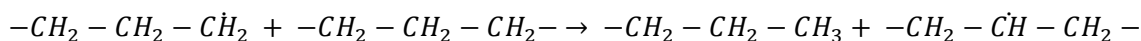
**Reacción 3: Reacción de desproporción.**



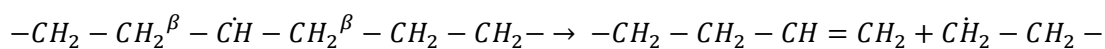
**Reacción 4: Reacción de combinación.**



**Reacción 5: Abstracción de un hidrógeno al interior de la cadena.**



**Reacción 6: Abstracción de un hidrógeno desde otra cadena.**



**Reacción 7: Reacción de cisión- $\beta$ .**

Para el caso de la cisión- $\beta$ , en algunas cadenas existen dos carbonos en la posición  $\beta$ , por lo que para efectos de presentar el mecanismo sólo se siguió un camino posible.

En la tabla 2 es posible identificar el mecanismo de descomposición térmica para diferentes polímeros:

Polímero	Modo de descomposición térmica	Productos a baja temperatura	Productos a alta temperatura
Polietileno	Ruptura aleatoria de cadena.	Ceras, aceites de parafinas, olefinas- $\alpha$	Gases y aceites de bajo peso.
Polipropileno	Ruptura aleatoria de cadena.	Vaselina y olefinas.	Gases y aceites de bajo peso.
Poliestireno	Combinación de corte al final de la cadena y ruptura aleatoria.	Estireno y oligómeros.	Estireno y oligómeros.

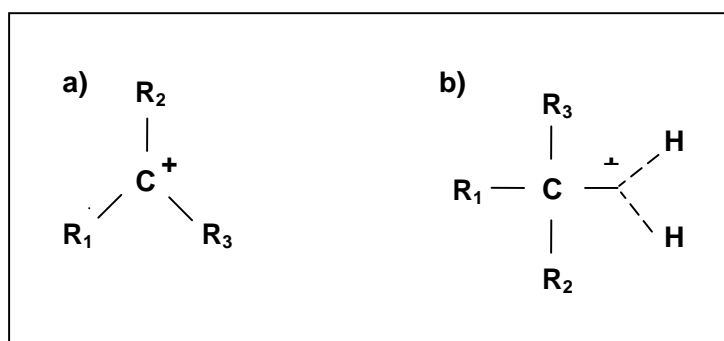
**Tabla 2: Modos de descomposición térmica de diferentes termoplásticos [15].**

En el caso del PE también sufre una degradación aleatoria debido a la migración de un hidrógeno desde un carbono a otro, generando dos fragmentos. Estas migraciones, intramoleculares e intermoleculares, es seguida por una cisión- $\beta$ .

### 2.2.5.3 Cracking catalítico

Con el fin de mejorar la calidad de los aceites de hidrocarburos producidos en la pirolisis y en cierta medida tener mayor control de los productos generados a través de este proceso, es que se han realizado diferentes estudios utilizando catalizadores para llevar a cabo la reacción de craqueo. Se han podido determinar dos modos de uso de los catalizadores: Catalizador de contacto con la fase líquida y de contacto con la fase gaseosa. En el primero el catalizador actúa mezclado en el polímero fundido, degradando principalmente los oligómeros. El segundo tipo de uso consiste en la acción del catalizador en la fracción gaseosa del polímero térmicamente degradado.

Las reacciones son llevadas a cabo por medio de carbocationes, estos corresponden a intermediarios en los que el átomo de carbono adquiere carga positiva [21]. A continuación, en la figura 5, se muestran las representaciones de los carbocationes que participan en la degradación de cadenas de hidrocarburos:



**Figura 5: a) Esquema ión Carbenio; b) Esquema ión carbonio.**

La degradación de cadenas de polímeros es mucho más rápida utilizando catalizadores debido a la acción de los sitios ácidos de estos, lo que produce un crecimiento de productos de menor peso molecular. Además mediante el ion Carbenio se pueden producir isómeros, llegando, a veces, a formar compuestos cíclicos. En el caso de catalizadores bifuncionales, en que existen sitios activos que presentan diferentes roles, como ácido y metálico. El sitio ácido regula las reacciones de isomerización y el sitio metálico las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación [21, 22].

Las principales características de los catalizadores utilizados son:

- Poseen sitios ácidos de Lewis y de Brønsted. La combinación de estos sitios permite la existencia de diferentes caminos de reacción, en la degradación de polímeros.
- La razón de Si/Al es importante, ya que en el caso de las zeolitas, la acidez en las estructuras cuyas redes están conformadas por átomos de Silicio y de Aluminio es generada a partir de la presencia de estos últimos. Los sitios ácidos favorecen las reacciones de craqueo de hidrocarburos.
- Las propiedades físicas de los catalizadores también son de importancia en cuanto a la actividad de estos y su selectividad. Es así como el área superficial, los tamaños de los poros y sus volúmenes son estudiados para poder caracterizarlos.

Dentro de las características más destacables de las degradaciones catalíticas se encuentran [14]:

- Disminución significativa del tiempo y temperatura de reacción.
- Alta producción de compuestos de 3 y 4 carbonos, en la fase gaseosa.
- Las olefinas son el producto primario, y presentan más ramificaciones.
- La selectividad hacia aceites de hidrocarburos de menor tamaño es mayor, produciendo hidrocarburos dentro del rango de 5 a 10 carbonos. Se obtienen menos olefinas y más hidrocarburos ramificados y aromáticos.
- Se incrementa la producción de gases. Se produce una mayor fracción gaseosa respecto a reacciones sin catalizador bajo similares condiciones de operación.

### 2.2.5.3.1 Mecanismo de la degradación catalítica

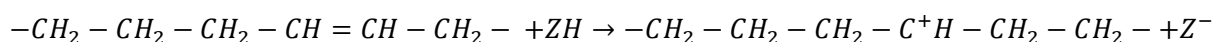
En el caso de los alcanos, la activación es debida a dos mecanismos denominados monomolecular y bimolecular. En el primero, los alcanos son protonados (adquieren un hidrógeno), formando iones carbonio que son un estado de transición entre las reacciones de craqueo. Los caminos que pueden seguir estas cadenas pueden ser un corte carbono-carbono en la cadena o un corte carbono-hidrógeno [22]. También es posible que debido a un defecto en la cadena, como un doble enlace en la estructura de PE, se produzca la "iniciación" adquiriendo un protón, formando un ión carbenio. En ambos casos, la adición del protón puede ocurrir a causa de un sitio de Brønsted ubicado en el catalizador. Está estudiado que la velocidad de protonación de los alcanos está directamente relacionada con la fuerza ácida de los sitios de Brønsted, es decir, que los sitios más fuertes serán más activos [23]. Los iones carbenio formados, posteriormente pueden formar alquenos al recibir un protón desde la zeolita. Los iones carbonio pueden formar alquenos junto a iones carbenio de menor longitud mediante una cisión-β. Este mecanismo se ve favorecido a altas temperaturas, y es dominante en zeolitas de tamaño de poro medio, y de razón Si/Al alta. La formación del etileno se debe al mecanismo monomolecular.

También se forman iones carbenio mediante la abstracción de iones hidruro por parte de los sitios ácidos de Lewis.

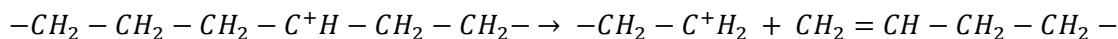
El mecanismo bimolecular involucra la transferencia de un ión hidruro desde un alcano a un ión carbenio de menor tamaño. Este paso luego es seguido por una isomerización y una cisión-β. Estos pasos se deben principalmente a la química del ión carbonio y son influenciados por la fuerza de los sitios ácidos, su densidad y distribución [15, 18]. Este proceso puede iniciar a través de la abstracción de un hidrógeno desde un sitio de Brønsted por parte de un alqueno. El origen de los alquenos puede deberse al mecanismo monomolecular, pero una vez iniciado el proceso, el mecanismo bimolecular ocurre mucho más rápido debido a su menor energía de activación. Este mecanismo es beneficiado a menores temperaturas.

El isobutano es característico del mecanismo bimolecular. El peso molecular de las cadenas decrece debido al ataque de sitios ácidos y también a causa del intercambio de hidrógenos entre cadenas de carbonio y su posterior fraccionamiento [23].

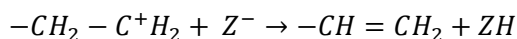
Dentro de estas reacciones también es posible la aparición de moléculas de mayor tamaño como ocurre con la formación de coque y de oligómeros. Esto ocurre cuando ocurre alquilación entre un alqueno y una cadena de ión carbonio. En este caso la alquilación se produce a mayor velocidad de la cisión de las cadenas [20].



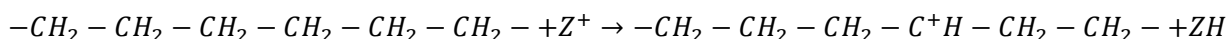
**Reacción 8: Adición de protón a una cadena de alqueno en sitio de Brønsted.**



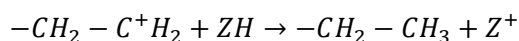
**Reacción 9: cisión-6.**



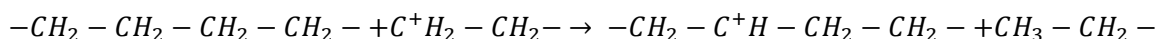
**Reacción 10: Formación de alqueno por desorción de hidrógeno.**



**Reacción 11: Transferencia de ión hidruro a sitio de Lewis.**



**Reacción 12: Transferencia de hidrógeno a ión carbonio.**



**Reacción 13: Transferencia de ión hidruro desde ión carbonio de bajo peso molecular.**

Para el caso de las reacciones de transferencia de ión hidruro en zeolitas, un valor de la razón Si/Al mayor provoca la disminución de este tipo de reacciones [22].

## 2.2 Catalizadores

En la actualidad diferentes catalizadores han sido estudiados con el fin de determinar su rendimiento y efecto en la pirolisis de los plásticos. Gran parte de estos catalizadores son también utilizados en el refinamiento de hidrocarburos en la industria del petróleo. Uno de los catalizadores más utilizados son las zeolitas.

### 2.2.1 Zeolitas

Las zeolitas deben su nombre las palabras griegas zeo: hierve y lithos: piedra. Estos minerales son sólidos que poseen un sistema de poros con diámetros y espacios cristalinos de dimensiones bien definidas, en el orden de tamaños moleculares nanométricos. Se definen

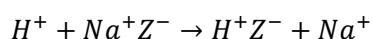
como aluminosilicatos hidratados, altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan en el cristal una estructura porosa; son muy activas en procesos catalíticos y son usadas ampliamente debido a su alta cristalinidad, área superficial y selectividad [24].

Las zeolitas pueden ser de origen natural o sintético, y se componen de una unidad estructural básica formada por tetraedros de cuatro átomos de oxígeno, de la forma  $TO_4$ . La letra T es representativa principalmente de los siguientes elementos: Si, Al, B, Ga, Fe, P o Co. Si esta estructura estuviese compuesta solamente por átomos de silicio, derivaría en una sílica ( $SiO_2$ ), y no presentaría carga. La incorporación de los átomos de Aluminio en esta red hace que la estructura se cargue de forma negativa, esto es debido a la diferencia existente entre la valencia de los cationes  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$ , que al formar los tetraedros que componen la red generan un sitio aniónico en el lugar en el que se encuentra el aluminio. Debido a esto es necesaria la presencia de cationes externos para tener una estructura neutra. Estos cationes pueden ser: Na, K, Ca, Mg, Ba,  $H^+$ , entre otros [25].

La estructura de la red debe cumplir la regla de Lowenstein, la que asegura que dos tetraedros de  $AlO_4$  no pueden ser vecinos, por lo que las zeolitas presentan una relación Si/Al mayor que 1. Esto se debe a que la vecindad de  $AlO_4^-$  no es favorecida por las repulsiones electrostáticas existentes [26].

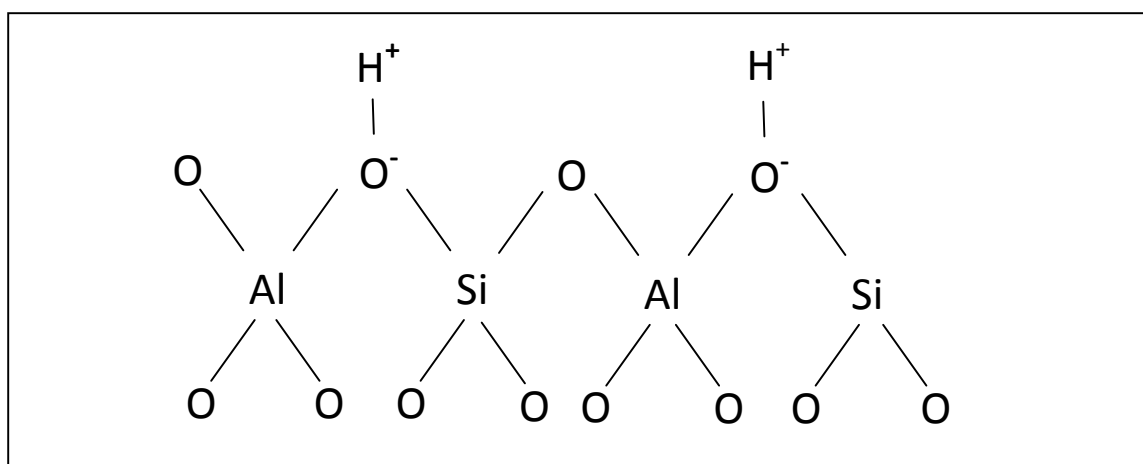
La carga negativa generalmente se ubica en los átomos de oxígeno que están conectados a los átomos de aluminio. Los protones ( $H^+$ ) se encuentran unidos a estos átomos de oxígeno de la red, son estos protones los responsables de las propiedades ácidas de las zeolitas. Aquellos sitios que poseen átomos de hidrógeno son denominados sitios de Brönsted. Cuando la carga negativa es balanceada mediante cationes metálicos, se forman sitios ácidos de Lewis.

A continuación se puede ver la formación de un sitio de Brönsted en zeolitas bajo exposición de fuertes ácidos. Este método es apropiado para la preparación de la forma H-zeolita, con bajo contenido de aluminio:

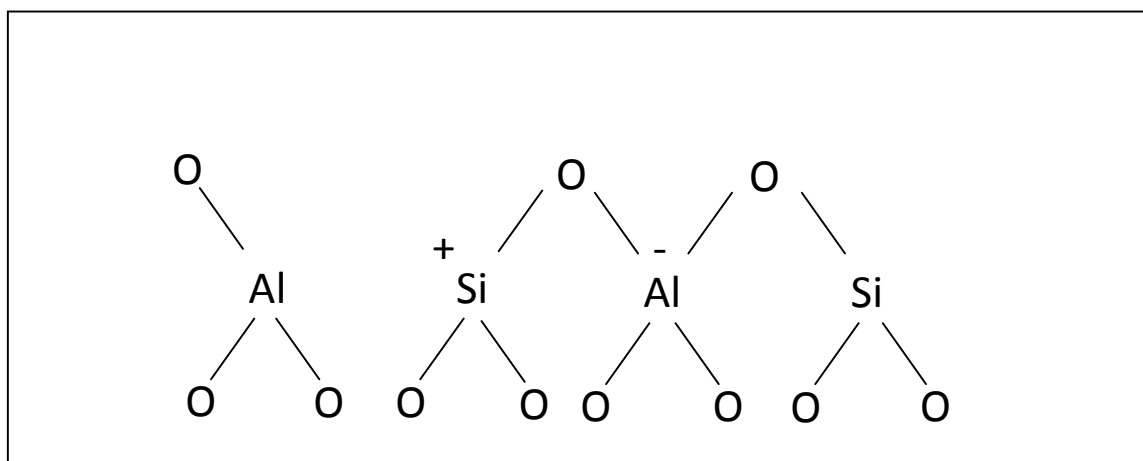


**Reacción 14: Formación de sitio ácido de Brönsted.**

En las figuras 6 y 7 se pueden observar las estructuras de los sitios ácidos de Brönsted y de Lewis en las estructuras de la red que componen las zeolitas:



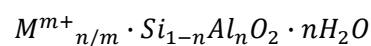
**Figura 6: Sitio ácido de Brønsted [26].**



**Figura 7: Sitio ácido de Lewis [26].**

Cuando no hay protones asociados a las cargas negativas, son los cationes metálicos los que se mueven para coordinar átomos de oxígeno. En algunos casos la fuerza ejercida por estos cationes puede distorsionar la estructura de las zeolitas.

Las zeolitas presentan la siguiente fórmula molecular:



*M*: Cation de valencia *m* (*m* > 0).

*n*: Número de moléculas de agua.

Dentro de las aplicaciones de las zeolitas se encuentra el uso de estas como catalizadores. La transformación de hidrocarburos mediante zeolitas se debe a la fuerte acidez de estas cuando son preparadas bajo ciertos métodos de intercambio iónico. Además presentan una



transferencia de hidrógeno eficiente, lo que permite su uso en reacciones orgánicas y transformaciones de hidrocarburos.

Otras aplicaciones están referidas a su capacidad para intercambiar iones, lo que les permite ser parte del ablandamiento de agua en la industria de los detergentes y ser usadas para remover radioisótopos desde corrientes de agua radioactivas.

Esta capacidad de intercambiar iones está ligada directamente a la cantidad de grupos  $AlO_4^-$  de la red. Debido a esto, el número de sitios ácidos (protones) crece con el aumento de átomos de aluminio, pero al mismo tiempo que este número aumenta, se ha encontrado que la fuerza de estos sitios disminuye [22]. Esto es posible de explicarlo a causa de que la proximidad de estos grupos con protones aumenta la carga efectiva de los oxígenos, produciendo que sean menos propensos a donar los hidrógenos.

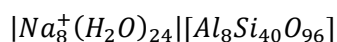
En muchos de los procesos anteriormente mencionados, se combina la acción de los sitios ácidos de Brönsted con la de componentes deshidrogenantes e hidrogenantes, que generalmente son metales nobles. Esto permite que el catalizador sea bifuncional [26].

Esta bifuncionalidad aportada por los átomos metálicos permite que las zeolitas sean utilizadas en hidrogenación, hidroalquilación, hidroisomerización, hidrocraqueamiento, entre otras reacciones. Algunos de estos procesos son explicados más adelante.

### 2.2.1.1 Mordenita (MOR)

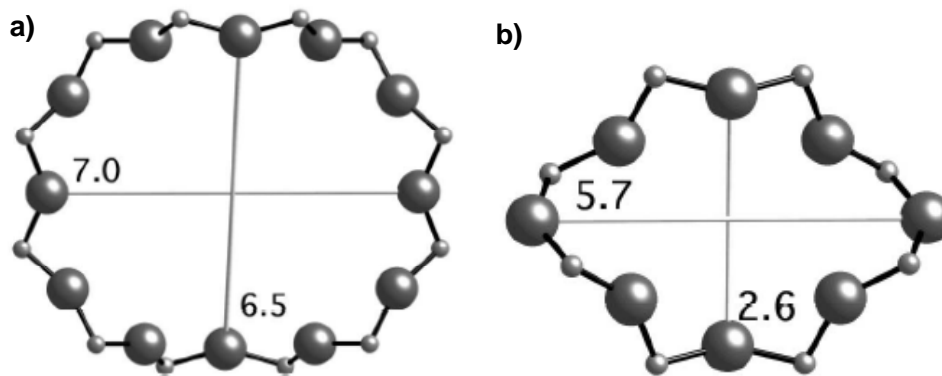
Esta es una de las zeolitas más ricas en silicio, lo que hace que posea una relación Si/Al mayor a 2 y cercana a 5 [24]. Esto permite que sea resistente frente a tratamientos químicos y térmicos. Esta zeolita es utilizada para incrementar el número de octano en la gasolina.

La fórmula química de la celda unitaria del cristal de la Mordenita es:



La estructura de la Mordenita está formada por anillos de cinco tetraedros unidos entre sí por anillos de cuatro tetraedros. Estas uniones al ser combinadas forman láminas, generando un sistema de poros. En el caso de la MOR, se forman dos tipos de canales de forma semejante a una elipse. Uno de esos canales presenta una abertura de 7,0 x 6,5 Å y el otro canal presenta unas dimensiones de 5,7 x 2,6 Å [27].

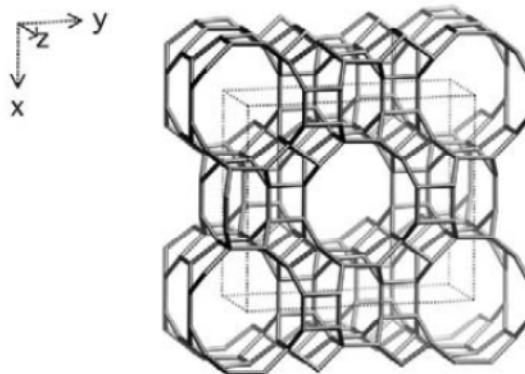
En la figura 8 se puede ver la estructura que conforman los anillos de la MOR:



**Figura 8: a) Anillo de 7,0 x 6,5 Å ; b) Anillo de 5,7 x 2,6 Å.**

El anillo de mayor tamaño presenta 12 tetraedros, mientras que el anillo de menor tamaño presenta 8 átomos de oxígeno [28].

Debido a sus canales estrechos, la Mordenita permite difusión tridimensional sólo para moléculas pequeñas como los son:  $N_2$ ,  $O_2$ , etc. Para moléculas de mayor tamaño la difusión es monodireccional, como es el caso de las moléculas orgánicas. Este desplazamiento unidimensional por parte de las moléculas de mayor tamaño es desfavorable para reacciones en las que la zeolita opera como catalizador, especialmente debido a la formación de coque [29], que en pequeñas cantidades puede bloquear los poros disminuyendo la actividad de la Mordenita. En la figura 9 se puede ver la forma de la red de la Mordenita:



**Figura 9: Marco de la red de una Mordenita [24].**

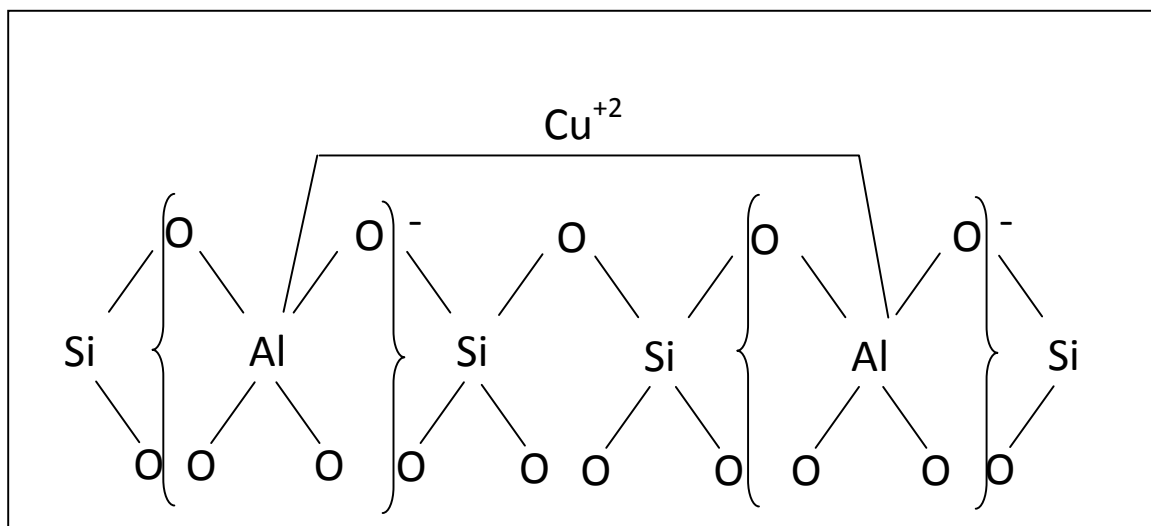
### 2.2.1.2 Grupos Metálicos

Dentro de las zeolitas utilizadas como catalizadores en la industria petroquímica, destacan aquellas que poseen grupos de átomos metálicos. Algunos de los metales que han sido estudiados en algunas zeolitas, se encuentran el magnesio y el calcio dentro del grupo de los metales alcalino térreos, también destacan el hierro, el cromo, el zinc, el níquel y el cobre entre los metales de transición, y finalmente el lantano entre las tierras raras [22].

Las zeolitas modificadas con metales de transición operan de forma bifuncional, debido a que el metal cataliza reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, mientras que los sitios ácidos reportados en el catalizador se ocupan de las reacciones de craqueo y de isomerización [26, 30].

Este tipo de catalizador puede promover la isomerización de cadenas de parafinas, formando cadenas ramificadas. Además pueden llegar a producir ciclo alcanos y compuestos aromáticos a causa de las abstracciones de átomos de hidrógeno [14].

La preparación de este tipo de zeolitas se puede llevar a cabo mediante intercambio iónico en soluciones acuosas. En los casos en que el procedimiento de intercambio no se efectúa completamente, es decir, se detiene antes de alcanzar el equilibrio, la concentración de metales se ubica cerca de la superficie en vez de encontrarse en el interior. El resultado del intercambio iónico en la red, se puede ver en la figura 10:



**Figura 10: Estructura de zeolita en su forma con cobre. Adaptación [31].**

Dentro de las investigaciones en que se ha estudiado el efecto de zeolitas modificadas con metales, se pueden encontrar algunos en los que se utiliza cromo y galio en zeolitas tipo MFI y ZSM-5. En estos se destaca el efecto catalizador de los metales en la deshidrogenación de alcanos, en ambos casos se utilizó propano, permitiendo la formación de propileno y de olefinas

cíclicas. Se destaca que la deshidrogenación constituye el primer paso y más significativo para la transformación de parafinas en olefinas y posteriormente en compuestos aromáticos de menor peso molecular [32, 33].

Uno de los metales utilizados en la preparación de catalizadores bifuncionales es el cobre. Estos catalizadores han sido utilizados principalmente para la reducción de óxidos de nitrógeno y de óxidos de azufre ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ) producidos en diversas reacciones, también en las oxidaciones de benceno a fenol y de metano a metanol y la hidrogenación selectiva de varios compuestos orgánicos, específicamente en la hidrogenación de aceites naturales con doble enlace [25, 30]. También han sido utilizados en la producción de butilenos, propileno, etileno y compuestos aromáticos, a causa de su capacidad para producir olefinas mediante la deshidrogenación de las cadenas de hidrocarburos. Estos compuestos producidos deben su importancia a que pueden ser utilizados en la producción de polímeros y como aditivos para la producción de gasolina de alto octanaje. Las modificaciones con cobre permiten tener un balance óptimo entre la capacidad deshidrogenante del metal y la función ácida aportada por la zeolita [34, 35]. Cabe destacar que el cobre es sensible a contaminaciones que pueden alterar su rendimiento como catalizador, especialmente sulfuros. Para el caso de estudio, el compuesto a degradar no presenta compuestos que contaminen y desactiven esta actividad catalítica.

El mecanismo de conversión de hidrocarburos bajo el efecto de catalizadores bifuncionales sigue los pasos siguientes: Las cadenas saturadas son deshidrogenadas por el metal, formando olefinas (Alquenos). Luego estas son protonadas en los sitios ácidos de Brønsted formando cadenas con iones carbenio que pueden presentar transferencias de hidrógeno y sufrir cisiones- $\beta$ . Posteriormente, los alquenos formados pueden ser hidrogenados nuevamente por el metal [26].

Otra ruta posible es a través de la protonación de las cadenas mediante los sitios ácidos de Brønsted, formando iones carbonios, los que posteriormente son deshidrogenados por el metal de transición formando iones carbenio que siguen las posibles rutas de reacción presentadas para los mecanismos térmicos y catalíticos.

## 2.3 Estudios relacionados

Existen diversos estudios en los que se trabaja bajo distintas condiciones de operación, catalizadores, polímeros, entre otras variables, con el fin de determinar los métodos más convenientes para desarrollar la pirolisis de desechos plásticos. Uno de estos estudios existentes es sobre el uso de ácidos de Lewis y de catalizadores mixtos de Ziegler-Natta como catalizadores para la pirolisis de poliolefinas. En este se demuestra que utilizando  $\text{AlCl}_3$  o combinaciones de  $\text{TiCl}_4:\text{AlCl}_3$  las temperaturas del proceso disminuyen dramáticamente, desde los 500 a los 400°C. Además el aumento de la cantidad de catalizadores desplaza la producción hacia productos de menor tamaño, formando más gases [8].

Otros estudios han trabajado mezclas de poliolefinas (HDPE, LDPE y PP), comparando el desempeño de materiales mesoporosos como HMCM-41 y de la zeolita n-HZSM-5. Ambos catalizadores demostraron poseer una actividad catalítica destacable debido a la elevada área superficial, en el caso de la zeolita se destacan los sitios ácidos externos y en el de HMCM-41 sus mesoporos uniformes. Además poseen distintos caminos de craqueo, en el caso de la zeolita, este es del tipo de escisión al final de la cadena, mientras que el material mesoporoso realiza reacciones de escisión en el término de la cadena y aleatoria. Esto diferencia los productos obtenidos por la zeolita, que poseen un menor peso, mientras que en el otro caso se obtienen materiales de mayor peso molecular [36].

Existen más estudios en que se utiliza el catalizador MCM-41 solo o en conjunto con aluminio (Al-MCM-41), en los que se estudia el efecto que generan en la cantidad y calidad de los productos obtenidos de la pirolisis de HDPE, de acuerdo al método de síntesis del material mesoporoso [37, 38]. En el estudio realizado con aluminio, realizaban la comparación de dos modificaciones con aluminio del catalizador, una en que el aluminio era agregado al momento de la síntesis y otra en que era agregado una vez sintetizado el catalizador. Se concluyó que el catalizador en el que el aluminio fue agregado después de la síntesis de MCM-41 se obtuvo una mayor actividad catalítica debido a que existe un mejor acceso a los sitios ácidos presentes en el sólido ácido.

Además existen estudios que se enfocan en la forma del poro de zeolitas y su desempeño como catalizador para degradar HDPE [29]. En estos se demostró que las zeolitas BEA y MFI presentaban alta conversión en la reacción, a causa de sus poros inclinados que retardan la desactivación catalítica suprimiendo la formación de cadenas de moléculas largas. En el caso de la MOR presentaba un decaimiento en su actividad al bloquearse sus poros de forma lineal. En conclusión se determina que la forma de los poros es fundamental al momento de determinar la actividad y la selectividad de los productos, esto a causa de que influyen de forma directa en la difusión. Cuando existe una menor velocidad de difusión se beneficia la formación de hidrocarburos de menor tamaño, por el otro lado a mayor velocidad de difusión y menor acidez se produce un mayor rendimiento en la producción de líquidos.

Otro enfoque de estudio ha tenido relación con la fuerza y cantidad de los sitios ácidos presentes en los sólidos utilizados como catalizador durante la pirolisis [39]. En uno de los trabajos realizados con LDPE se determinó que a mayor concentración de sitios ácidos y al presentar estos una mayor fuerza, se obtienen productos de menor peso molecular,

disminuyendo los compuestos líquidos y aumentando la producción de compuestos gaseosos debido al exceso de rompimientos que sufren las cadenas de polímeros. Otro trabajo en que se trabajó con polipropileno y con la zeolita NZ modificada principalmente con ácidos, entre ellos el ácido clorhídrico, llegó a la misma conclusión. Indicando que la acidez es importante para la formación del ión carbenio y de esta forma obtener compuestos más livianos, además se vuelve a concluir que la forma del poro tanto como su tamaño también son factores que permiten la obtención de productos más refinados [40]. En cuanto a la forma, es ideal que estos favorezcan la movilidad de las moléculas, por lo que su tamaño también debe ser mayor.

Por último se menciona el estudio de la degradación catalítica de polietileno utilizando zeolitas nanométricas ZSM-2. Este estudio fue realizado por profesores de la Universidad de Chile, y los resultados fueron comparados con los obtenidos utilizando la zeolita micrométrica Y. En el estudio se establece la relación inversa que existe entre la acidez y las temperaturas de degradación necesarias para la reacción. Además se observó una relación entre la superficie externa de los catalizadores y el comienzo de las temperaturas de degradación. Mientras mayor es la superficie disponible (ZSM-2), las temperaturas de degradación disminuyen [41].

Pese a los trabajos efectuados aún persiste la necesidad de seguir profundizando en el estudio de diferentes catalizadores zeolíticos en la degradación de las poliolefinas. En especial se requieren estudios que abran la posibilidad de utilizar catalizadores naturales que provengan de nuestra región y que faciliten económicamente el uso de estas tecnologías, permitiendo resolver un problema de gran magnitud en nuestros países.

## 3 Parte Experimental

### 3.1 Materiales y Métodos

#### 3.1.1 Reactivos

Los reactivos más importantes que fueron usados en este trabajo, así como su procedencia se presentan a continuación:

##### **Gases:**

- Nitrógeno: grado extra puro (99,995%). (AGA S.A.-Chile).

##### **Polímero:**

- Polietileno Metalocénico (Sintetizado en el Laboratorio de polímeros de la facultad de ciencias físicas y matemáticas de la Universidad de Chile).

##### **Catalizador:**

- Zeolita Natural, tipo Mordenita.

##### **Modificación Zeolitas:**

- Ácido Clorhídrico (HCl), J.T. Baker.
- Acetato de Cobre monohidratado ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu·H<sub>2</sub>O), Sigma-ALDRICH.
- Sulfato de Cobre (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), Merck.
- Nitrato de Cobre ((CuNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O), Merck.
- Cloruro de Cobre (CuCl<sub>2</sub>), Sigma-ALDRICH.
- Agua desionizada.

##### **Caracterización de Zeolitas**

- n-Butilamina.
- Acetonitrilo.

#### 3.1.2 Equipos

- Balanza analítica PRECISA 100<sup>a</sup>-300M, precisión 5\*10<sup>-5</sup>g.
- Reactor de Pyrex.
- Expansión de Pyrex.
- Trampa para líquidos de Pyrex.
- Bolsa Tedlar con septa de PP, de 1.6 Litros.
- Agitador magnético.
- Vasos de precipitado.
- pH metro UltraBasic Benchtop, Denver Instrument.

## 3.2 Modificación de Zeolita

### 3.2.1 Protonación de la Zeolita

La protonación de la zeolita natural utilizada se llevó a cabo preparando y utilizando una solución de ácido clorhídrico con una concentración de 0.2N. Esta solución se hizo a partir de un ácido de concentración 37% peso. La relación que se utilizó entre cantidad de zeolita a modificar por solución de HCl, fue de 1 g de MOR por cada 100 ml de solución. Posteriormente, se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas, para luego filtrar y lavar la zeolita con 1 L de agua desionizada, utilizando papel filtro y produciendo vacío. La muestra se dejó secar en el papel filtro durante 24 horas a una temperatura de 100°C para luego ser almacenada. La forma protonada de la Mordenita recibió el nombre de HMOR.

### 3.2.2 Intercambio Iónico con Sales de Cobre

Esta técnica consiste en poner al catalizador protonado en contacto con una disolución acuosa de una especie catiónica del metal que se desea introducir en el catalizador sólido.

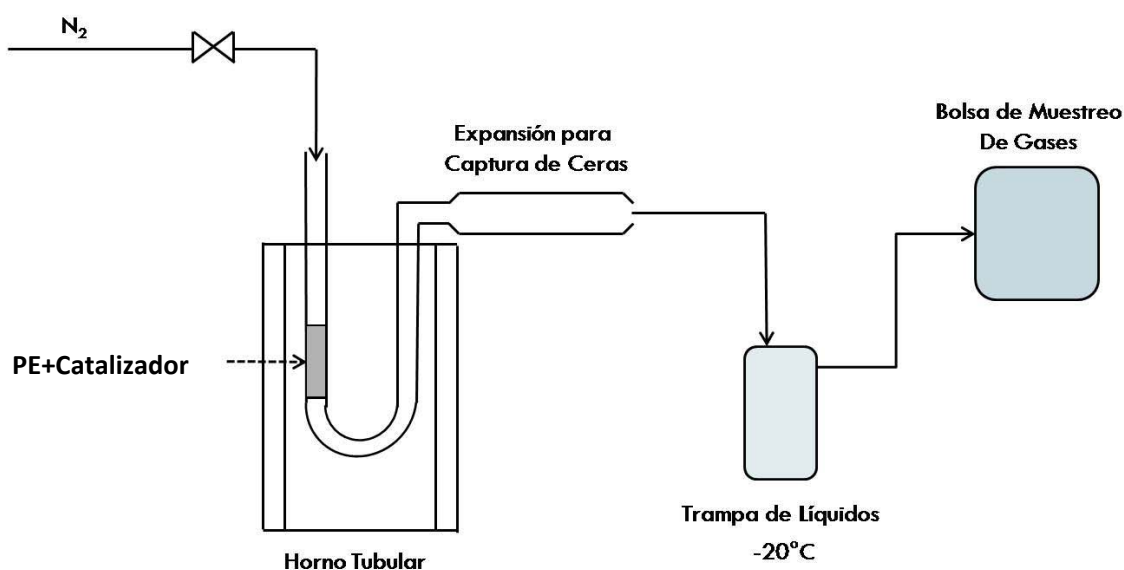
Este intercambio, se realizó de manera similar al proceso de protonación. La HMOR se sumergió en diferentes soluciones de concentración 0.1M, hechas utilizando diferentes sales de cobre (Sulfato de Cobre, Acetato de Cobre, Cloruro de Cobre y Nitrato de Cobre). Se usó la misma relación entre Zeolita y Solución, utilizada para la protonación, es decir, 1 g de HMOR por cada 100 ml de solución de sal de Cobre. Luego, esta preparación se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente y después fue lavada, filtrada y secada siguiendo el mismo procedimiento que para la preparación de HMOR.

## 3.3 Ensayos de Degradación

Las degradaciones térmicas y catalíticas de PE se llevaron a cabo en un reactor semibatch de Pyrex el que fue calentado por un horno tubular con controlador programable. Se realizaron diferentes estudios, los que precisaron de distintas cargas de catalizador. La carga de PE en polvo fue de 500 mg, y se mantuvo constante. Las diferentes reacciones se realizaron en ausencia de catalizador, con un 5, 15, 30% de %p/p respecto a la masa del catalizador en relación a la masa total cargada en el reactor. Para el caso del catalizador HMOR, algunas de las reacciones fueron efectuadas con un 50% de %p/p. El horno fue calentado previamente hasta 380, 400, o 450°C, y las reacciones se llevaron a cabo bajo un flujo de nitrógeno de 60 mL/min. Cada una de las reacciones tuvo una duración de 40 minutos. Los productos gaseosos fueron capturados en bolsas de recolección de gases. En el caso de los líquidos, estos fueron recuperados en una trampa de frío compuesta de hielo y NaCl (-20°C). Aquellos compuestos de mayor peso molecular fueron recuperados en una expansión que se ubicó a la salida del reactor y antes de la trampa de líquidos. Para realizar el cálculo de las conversiones se utilizó como base la carga de PE cargada inicialmente en el reactor, junto a las distintas cargas de catalizador estudiadas. La diferencia de peso entre el reactor cargado antes de la reacción y



luego de reaccionar, corresponde a la cantidad de polímero que reaccionó. Los sólidos corresponden a polímero que no reaccionó o a compuestos de mayor peso molecular, como el coque, y que una vez termina la reacción permanecen en el reactor. La cantidad de ceras y de líquidos se determinó a través de la diferencia de peso existente en cada una de las piezas de Pyrex que capturaban los compuestos producidos al finalizar la reacción. Para el caso de los gases, la cantidad de masa producida de estos se obtuvo de acuerdo a un balance de masa entre la carga inicial de PE cargado y la resta de los compuestos generados y capturados. Posteriormente, estos gases recolectados fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500.



**Figura 11: Esquema del sistema montado para los ensayos de degradación.**

### 3.4 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de la Mordenita y de sus modificaciones se realizó en un equipo Siemens D-5000 con  $\text{Cu } \lambda=1,54\text{\AA}$  y un paso de medición de  $0.02^\circ$ . El rango de barrido del ángulo de difracción fue  $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ .

### 3.5 Determinación del Área Específica del Catalizador (BET)

La caracterización de la zeolita utilizada en cuanto a su área específica, tamaño y volumen de poros, se realizó utilizando la técnica de sortometría de nitrógeno, a partir de la isoterma de adsorción de  $N_2$  a su temperatura de ebullición normal ( $77^\circ\text{K}$ ). Los ensayos se llevaron a cabo en un sortómetro Micromeritics ASAP 2010.

### **3.6 Titulación Potenciométrica**

La medición de la acidez total fue realizada mediante el método de titulación potenciométrica con n-butilamina [42]. La concentración de la n-butilamina utilizada fue 0.1N, e inicialmente fueron añadidos 0.05 ml a una muestra de 0.15 g de zeolita dispersa en una solución de 90 ml de acetonitrilo. Este sistema se mantuvo agitado durante 3 horas y posteriormente fue titulado agregando volúmenes de 0.05 ml de n-butilamina cada vez. El tiempo esperado entre cada medición del potencial fue de 2 minutos. La variación de potencial del electrodo fue medida con un pH/mV metro digital Hanna PH211. La máxima fuerza ácida de los sitios ubicados en la superficie fue considerada como la primera medición realizada. El número total de sitios ácidos fue estimado a partir de la cantidad de base añadida hasta alcanzar el plateau en la curva del gráfico mV versus volumen. Más detalles en Anexo A.

### **3.7 Análisis del tamaño de la zeolita**

La determinación del tamaño de partícula de la Mordenita se llevó a cabo mediante el uso del equipo 2.0 Mastersizer 2000 de MALVERN-INSTRUMENTS. Este equipo utiliza la tecnología de difracción de luz para obtener los tamaños de las partículas. El análisis se llevó a cabo de dos formas: Sin el uso de ultrasonido y con el uso de esta herramienta.

### **3.8 Análisis químico de los catalizadores**

Este análisis de la composición química se realizó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos-X (FRX), con el equipo Shimadzu EDX-720. Este equipo opera mediante el análisis de la radiación X característica de una muestra, al ser irradiada con rayos-X emitidos desde un tubo de rayos X.

### **3.9 Análisis degradación termogravimétrica**

Este análisis fue llevado a cabo mediante el uso del equipo Netzsch TG 209 F1 Libra con un flujo de nitrógeno de 20mL/min desde temperatura ambiente hasta 600°C con una gradiente de temperatura de 10°C/min.

## 4 Resultados y Discusión

### 4.1 Caracterización de las zeolitas

La zeolita utilizada fue caracterizada para determinar las propiedades del catalizador usado para las degradaciones catalíticas realizadas, y de esta forma poder distinguir los efectos causados por estas durante el proceso. La caracterización se basó en los principales aspectos estudiados en diferentes investigaciones que aparecen en la bibliografía.

En las tablas 3 y 4 se puede ver un resumen de los resultados obtenidos en la caracterización de la Mordenita utilizada:

Catalizador	Área Específica [m <sup>2</sup> /g]	Diámetro SUS(*) [μm]	Diámetro US(*) [μm]	Fuerza Ácida [mV]	Número de sitios ácidos [meq/g]
MOR	131.8	13.0	7.7	61	1.1

**Tabla 3: Principales características determinadas para la zeolita utilizada. (\*) Los diámetros SUS y US, corresponden a las mediciones sin aplicar ultrasonido y con la aplicación de ultrasonido respectivamente.**

Compuesto	MOR [% p/p]
SiO <sub>2</sub>	76,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,7
CaO	2,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2
Otros	0,8

**Tabla 4: Composición química de la Mordenita utilizada.**

Debido a que la degradación catalítica es iniciada en la superficie del catalizador, los valores del área específica y del tamaño de partícula son determinados debido a que afectan la reacción. En el caso del área específica, se obtuvo un valor de 131.8 [m<sup>2</sup>/g] que es menor al registrado por otras zeolitas y FCC's. En un trabajo se reportó un área específica de 300 [m<sup>2</sup>/g] por parte de la zeolita HZSM-5 y de 148 [m<sup>2</sup>/g] por parte de FCC [43].

En el caso de las zeolitas sintéticas el crecimiento de los cristales es controlado por lo que es posible obtener valores de área mayores a los de las zeolitas de origen natural como es el caso del catalizador utilizado para este trabajo (MOR).

Además, en la tabla se pueden ver dos valores que corresponden al valor del diámetro de partícula obtenidos para el 50% de las partículas medidas. Esto quiere decir que de acuerdo a la distribución de tamaños registrados por las mediciones, la mitad de las partículas presenta un

diámetro menor o igual al de los valores en la tabla 3. Para ambos casos de medición, la curva de distribución de tamaños obtenida fue bimodal.

Los tamaños registrados son mayores a los reportados en el trabajo realizado por Ji Won Park et. Al. [29], pero esto se puede atribuir al uso de una zeolita sintética por parte de dichos investigadores y a que la técnica empleada para medir el tamaño también difiere. Además es posible que gran parte de las partículas utilizadas en la medición, tuviesen algún grado de aglomeración, acrecentando el valor de la medición. Esto es posible de aseverar ya que se realizaron dos mediciones, una sin aplicar ultrasonido en la solución medida y la segunda aplicando ultrasonido durante 5 minutos, esto con el fin de separar partículas que estuviesen unidas. En la segunda se obtuvo un valor de diámetro de partícula cerca de 40% menor (ver tabla 3), respecto a la primera medición.

La tabla 4 muestra la composición química de la MOR utilizada para las diferentes modificaciones. De los valores obtenidos se puede ver que la zeolita está constituida en un 96% de átomos de aluminio y de silicio. El resto de los componentes corresponden principalmente a cationes que se encuentran en la estructura con el objetivo de compensar la carga negativa de la zeolita.

#### 4.1.1 Máxima fuerza ácida y distribución de acidez de las modificaciones

Otros aspectos importantes dentro de la caracterización de las zeolitas son sus características ácidas. Estas mediciones fueron hechas mediante el método potenciométrico debido a que su implementación presenta menores costos. Los principales valores obtenidos para las diferentes titulaciones hechas a las zeolitas estudiadas se encuentran en la tabla 4, estos valores fueron extraídos desde los gráficos de titulación potenciométrica.

Catalizador	Fuerza Ácida [mV]	Número de sitios ácidos [meq/g]
Ac.Cu-HMOR	108	1.2
CuNO <sub>3</sub> -HMOR	231	1.6
CuSO <sub>4</sub> -HMOR	248	1.6
CuCl <sub>2</sub> -HMOR	286	1.7
HMOR	426	2.2

**Tabla 5: Valores de máxima fuerza ácida y número de sitios ácidos para los diferentes catalizadores utilizados.**

La HMOR presentó el valor más alto de fuerza ácida siendo 426 [mV] y el mayor número de sitios ácidos. Realizando una comparación con la MOR, se puede ver el notorio aumento de la máxima fuerza ácida por parte de la zeolita protonada, la que aumentó cerca de 7 veces el valor registrado inicialmente, pasando a tener sitios ácidos muy fuertes ( $E > 100$  [mV]) en

comparación con los sitios ácidos fuertes ( $E > 0$  [mV]) que poseía inicialmente. Esto ocurrió de acuerdo a lo registrado en otros trabajos en que las zeolitas en su versión protonadas presentan un aumento en su fuerza ácida como consecuencia de la formación de sitios ácidos de Brönsted, que son formados a causa del intercambio de  $H^+$  en la estructura de las zeolitas con el fin de anular la carga negativa que estas poseen a causa de los átomos de aluminio presentes en la red cristalina.

En el caso de las zeolitas que después a la protonación hecha con HCl, fueron sometidas a un intercambio iónico con sales de cobre, es posible observar que si bien su fuerza ácida y número de sitios ácidos es mayor que al de la Mordenita, estos valores son menores a los registrados por la HMOR. Esto se debe a que ocurre un reemplazo de los protones en la zeolita por el catión  $Cu^{+2}$ , provocando una disminución en la acidez ocasionada por los sitios ácidos de Brönsted. En estos casos es el catión metálico el que compensa parte de las cargas negativas de la red, principalmente las asociadas a la superficie externa del sólido poroso. La forma en que esta carga es compensada se puede ver en la Figura 10.

Además se determinó que en gran medida los sitios ácidos existentes en las modificaciones son de carácter débil o muy débil, de acuerdo a la caracterización encontrada en la bibliografía:

$$\begin{aligned} E > 100 \text{ mV} & \text{ sitios muy fuertes} \\ 0 < E < 100 \text{ mV} & \text{ sitios fuertes} \\ -100 < E < 0 \text{ mV} & \text{ sitios débiles} \\ E < -100 \text{ mV} & \text{ sitios muy débiles} \end{aligned}$$

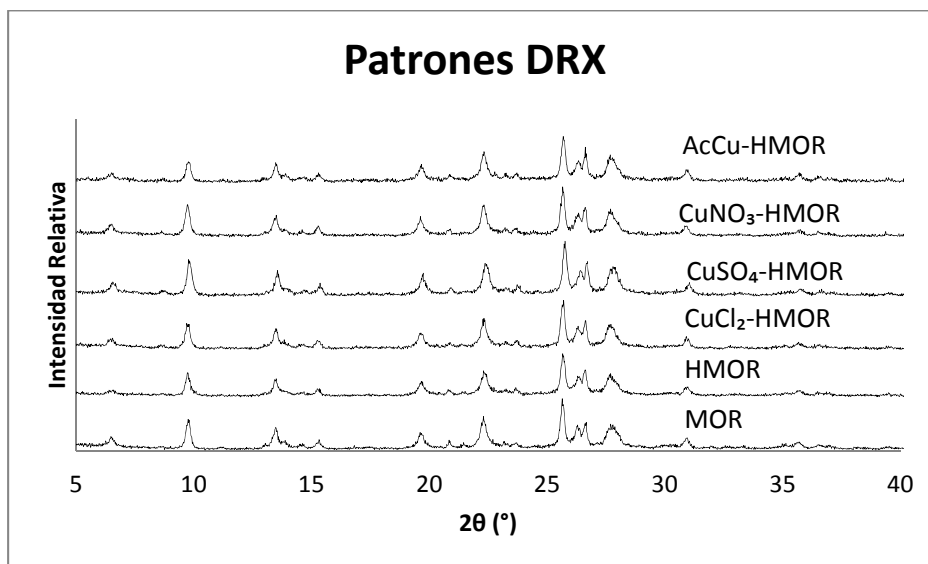
Esta información se puede desprender de los gráficos de las distribuciones de las fuerzas ácidas y de la titulación potenciométrica que se encuentran en el Apéndice B [42, 44]. Para determinar esto es necesario asociar la densidad de mediciones en torno al voltaje obtenido, en base a esto es posible ver que gran parte de las mediciones realizadas para determinar los sitios ácidos se encuentran en la zona de voltaje negativo. De acuerdo a estos gráficos, es la zeolita HMOR la que presenta una mayor cantidad de sitios ácidos fuertes y muy fuertes, esto debido a la mayor concentración de protones que le permiten contrarrestar en mayor grado la basicidad de la n-butilamina.

#### 4.1.2 Difracción de rayos X

Debido a que la zeolita utilizada es de origen natural, es necesario determinar de manera precisa con los minerales que se está trabajando ya que las muestras pueden estar mezcladas con pequeñas cantidades de otras zeolitas o minerales.

Además a causa de las modificaciones realizadas sobre los catalizadores, se necesita determinar si estas modificaciones alteraron las características iniciales de la MOR utilizada y la

presencia de cobre en las muestras modificadas. Los patrones de difracción obtenidos se pueden ver en la figura 12:



**Figura 12: Patrones de difracción de los catalizadores mediante DRX.**

Los patrones obtenidos tanto como para la MOR y las modificaciones efectuadas a esta, fueron altamente similares y son típicos de la MOR. Además, se detectó que la zeolita utilizada está combinada con pequeñas cantidades de cuarzo. El cuarzo es una de las impurezas más comunes en zeolitas con altos contenidos de sílica, como lo es el caso de la MOR [27].

El hecho de que los patrones de la MOR y de sus modificaciones sean similares, significa que los intercambios iónicos efectuados, tanto con ácido clorhídrico como con diferentes sales de cobre, no alteraron en gran medida la estructura de la zeolita. Esto es fundamental para las reacciones realizadas, debido a que dentro de las cualidades por las que este catalizador es utilizado se encuentran su estructura porosa y su gran área superficial.

Si bien los patrones son similares, se destaca una leve pérdida de la cristalinidad de la HMOR, a causa de una leve amorfización sufrida por las estructuras de las zeolitas modificadas. Esto ocurre por el tratamiento ácido con HCl [41]. En el caso de las modificaciones con Cobre, estas presentan patrones de la misma intensidad que la zeolita pura, e incluso en las modificaciones realizadas con sulfato de cobre y nitrato de cobre se observa un incremento en la intensidad.

Dentro de los patrones de las fases cristalinas obtenidos no se detectó la presencia de Cobre. Esto se debe a que las concentraciones de este metal dentro de la zeolita no son elevadas, por lo que no son detectadas por el equipo.

### 4.1.3 Análisis de composición química

El objetivo de este análisis fue el de determinar la cantidad de cobre adquirido por las zeolitas, debido a que la difracción de rayos X no entregó dicha información. Además permite determinar la razón Si/Al de las zeolitas, determinando el grado de dealuminación sufrido por estas a causa de las modificaciones realizadas con ácido y con sales de cobre [26]. En la tabla 5 se puede ver la composición de las zeolitas:

Compuesto	MOR [% p/p]	HMOR [% p/p]	CuCl <sub>2</sub> -HMOR [% p/p]	CuSO <sub>4</sub> -HMOR [% p/p]	CuNO <sub>3</sub> -HMOR [% p/p]	Ac.Cu-HMOR [% p/p]
<b>SiO<sub>2</sub></b>	76.9	80.7	79.6	79.8	79.7	77.7
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.7	16.4	16.3	16.4	16.7	16.3
<b>CaO</b>	2.5	1.4	1.5	1.5	1.4	1.5
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.2	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9
<b>CuO</b>	-	-	0.9	0.7	0.7	2.7
<b>Otros</b>	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8

**Tabla 6: Composición química de las zeolitas mediante FRX.**

En base a los resultados presentados en la tabla 5 se determinó que la Mordenita utilizada es cálcica. Esta descripción se debe al catión que se encuentra de forma mayoritaria en la estructura. Además los principales cationes de compensación presentes en esta zeolita fueron: Ca<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> y K<sup>+</sup>.

Se puede ver que existe un aumento en el porcentaje de SiO<sub>2</sub> en los catalizadores modificados respecto a la MOR. Además existe una leve dealuminación (Extracción de átomos de aluminio desde las posiciones tetrahédricas) de las zeolitas modificadas. Esto se debe al tratamiento efectuado con ácido y al posterior tratamiento con sales de cobre. Esta leve baja relativa de la cantidad de aluminio es causada bajo el efecto de ácidos muy fuertes, como en este caso el ácido clorhídrico, ya que bajo estas condiciones tienden a desprenderse de la estructura de la red [26].

Con el análisis elemental y los pesos moleculares del silicio, aluminio y oxígeno se calcularon las razones SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Si/Al. Estos valores se pueden ver en la tabla 6:

Compuesto	MOR	HMOR	CuCl <sub>2</sub> -HMOR	CuSO <sub>4</sub> -HMOR	CuNO <sub>3</sub> -HMOR	Ac.Cu-HMOR
<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,0	8,4	8,3	8,3	8,1	8,1
<b>Si/Al</b>	3,9	4,7	4,7	4,7	4,6	4,6

**Tabla 7: Razones SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Si/Al de las zeolitas estudiadas.**

Las razones Si/Al obtenidas se encuentran dentro del rango (2-5) determinado por la literatura para el caso de la Mordenita [26]. Se puede ver que para el caso de las zeolitas modificadas los valores de la razón Si/Al son iguales, exceptuando la CuNO<sub>3</sub>-HMOR y la Ac.Cu-HMOR. Pese a esto la diferencia entre ellas es menor por lo que es posible determinar que el tratamiento realizado con ácido clorhídrico fue el principal causante de la dealuminización de la estructura de la red.

Existen zeolitas que presentan baja estabilidad química y que al ser tratadas en ácidos se produce el colapso de su estructura cristalina [44], en este caso se deduce que la Mordenita presenta una estabilidad química suficiente para soportar dichos tratamientos, permitiendo trabajar con su forma protonada (HMOR).

## 4.2 Ensayos de Degradación

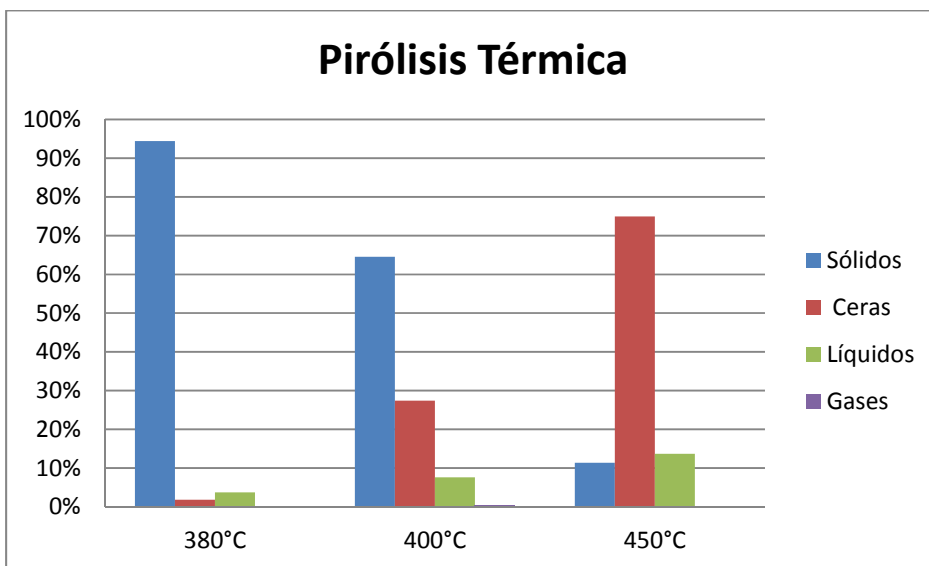
### 4.2.1 Pirolisis: Térmica y catalítica con HMOR

Para estudiar el comportamiento de las degradaciones térmicas y catalíticas para distintas temperaturas y diferentes cargas de catalizador, se realizaron diversas reacciones utilizando como catalizador las zeolitas modificadas. En una primera etapa de estudio, las reacciones catalíticas se hicieron sólo con la HMOR con el fin de sentar una base para la distribución de productos y el comportamiento del PE frente a diferentes condiciones de operación. El objetivo fue el de comprender el comportamiento frente a estas condiciones basados en una zeolita cuya modificación fuese conocida para poder, en cierta medida, calibrar el uso del sistema montado.

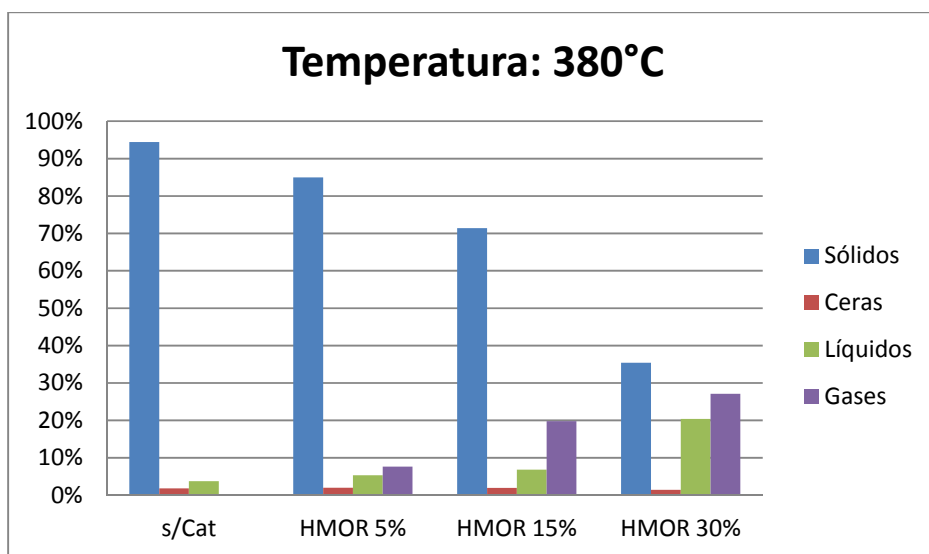
En los gráficos siguientes se incluyen como “sólidos” todos los residuos como el coque, PE que no reaccionó y compuestos más pesados que permanecieron en el reactor una vez finalizada la reacción. Con el término “ceras” se hace referencia a residuos cerosos que se depositaron en la expansión que se encuentra a la salida del reactor, y que corresponden a cadenas por sobre los C<sub>21</sub>. Los “líquidos” fueron todos los compuestos que condensaron y fueron capturados en la trampa de frío. Estos últimos corresponden a cadenas de hidrocarburos entre el rango de C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>. Finalmente como “gases” se representan todos los productos atrapados en las bolsas de muestreo de gases, y que representan la fracción más ligera de compuestos generados (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>).

Los resultados obtenidos para las reacciones realizadas con HMOR y para las reacciones sin catalizador, se pueden ver entre las figuras 13 y 16 siguientes:

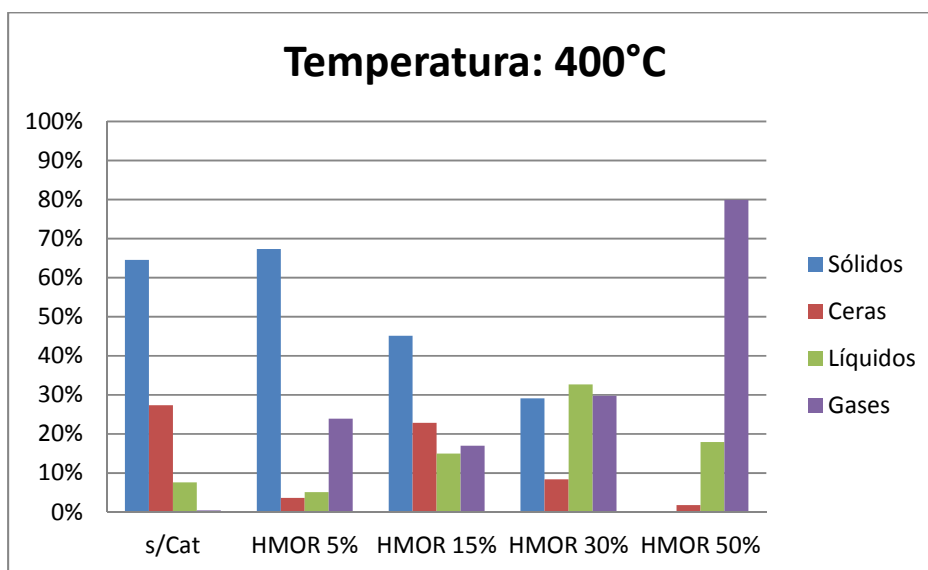




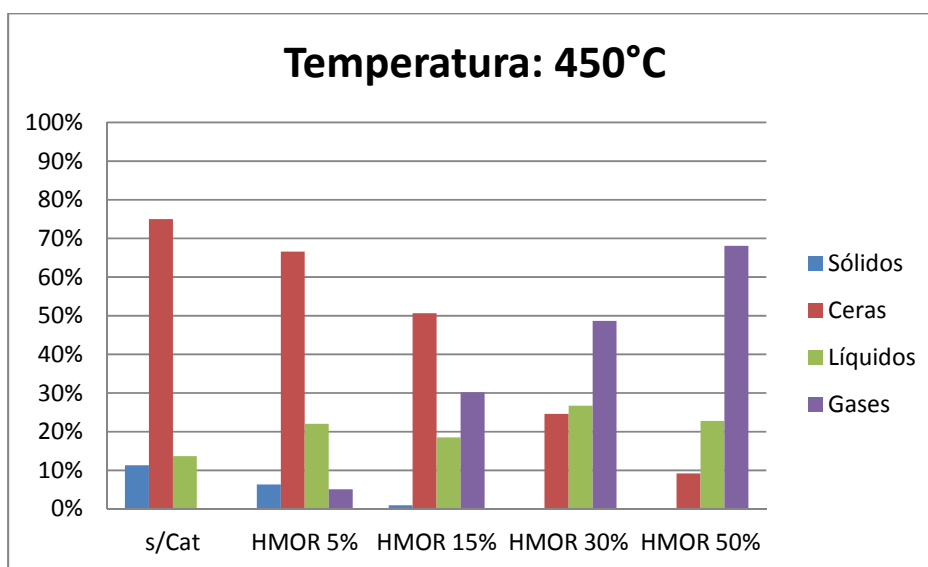
**Figura 13: Gráfico degradación térmica de PE, a 380-400-450°C.**



**Figura 14: Gráfico degradación de PE, a 380°C, bajo diferentes cargas de HMOR.**



**Figura 15: Gráfico degradación de PE, a 400°C, bajo diferentes cargas de HMOR.**



**Figura 16: Gráfico degradación de PE, a 450°C, bajo diferentes cargas de HMOR.**

El efecto de las reacciones hechas sin catalizador se representa en la Figura 13. La conversión obtenida en estas reacciones se utilizó como eje comparativo para las reacciones en las que la pirolisis fue catalítica. Se puede observar que a medida que la temperatura fue aumentando, los productos que alcanzaron una mayor conversión fueron las ceras depositadas en la expansión. Además es destacable la leve y casi inexistente conversión hacia gases. A altas temperaturas se obtienen una mayor cantidad de ceras ya que se privilegian las reacciones de deposición o de crecimiento de cadenas, generándose compuestos de mayor peso molecular llegando a alcanzar cerca de un 75% del peso de los productos [18, 45].

En el caso de las reacciones realizadas a 380°C, los sólidos que permanecieron en el reactor después de las reacciones fueron principalmente restos de polímero fundido debido a que este no reaccionó. Esto se debe a que a esta temperatura de operación, la velocidad de degradación es baja por lo que el PE no alcanza a reaccionar.

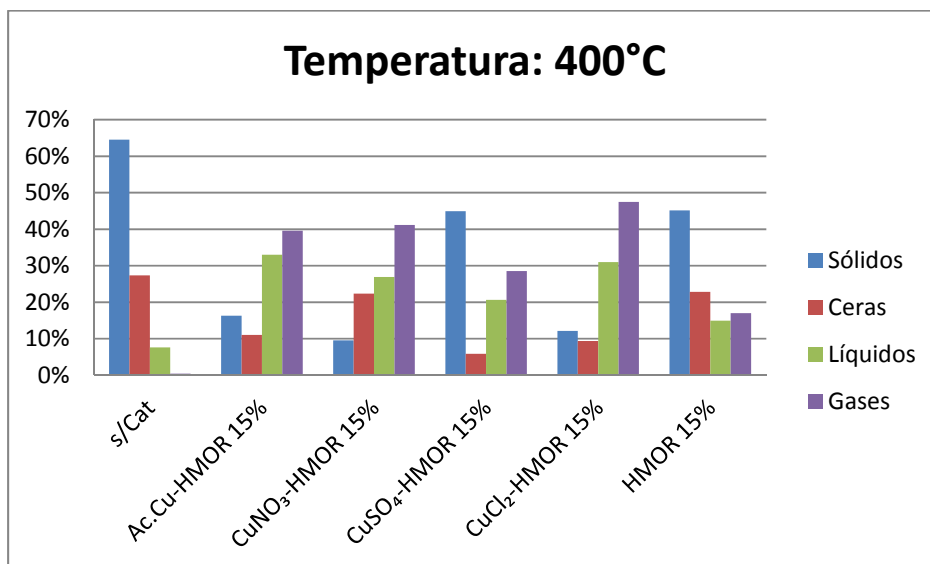
En la reacción hecha a 380°C sin catalizador, cerca de un 96% del PE cargado sólo fue fundido en el periodo que duró esta. Para los casos en que la reacción fue catalítica, el remanente de polímero fundido disminuyó en forma leve a medida que la carga de catalizador se aumentó. Además se puede ver que con el aumento de la carga de HMOR también aumentó la conversión a productos líquidos pero por sobre todo gaseosos, llegando cerca de un 30% de conversión a gases con una carga del 30% en peso de HMOR. Esto está de acuerdo a lo estudiado en la bibliografía ya que la reacción catalítica lidera en este caso por sobre la reacción térmica a causa de que la temperatura es insuficiente y el tiempo de reacción empleado también. Además debido a que las moléculas correspondientes a líquido y gases presentan un punto de ebullición y un tamaño menor, una vez producidos, es más fácil su desplazamiento en la mezcla cargada.

Para las reacciones realizadas a 400 y 450°C se observó que a cargas menores a 30% de catalizador la conversión se orientó hacia las ceras, con una alta concentración de sólidos especialmente a la menor temperatura. Esto se puede ver claramente a 450°C, en que las reacciones con 5% y 15% de HMOR generan más de un 50% de ceras. A menores temperaturas la velocidad de la reacción es menor, esto sumado a que la Mordenita posee un sistema de canales lineales que dificultan la difusión y que estéricamente favorecen la formación de moléculas de mayor tamaño, causan la formación de una mayor cantidad de coque. Esto no ocurre con otras zeolitas como es el caso de la ZSM-5, que pese a tener un diámetro menor de poro (5.4x5.6 Å), a causa de sus canales zigzagueantes se dificulta la formación de moléculas de mayor tamaño [29, 46].

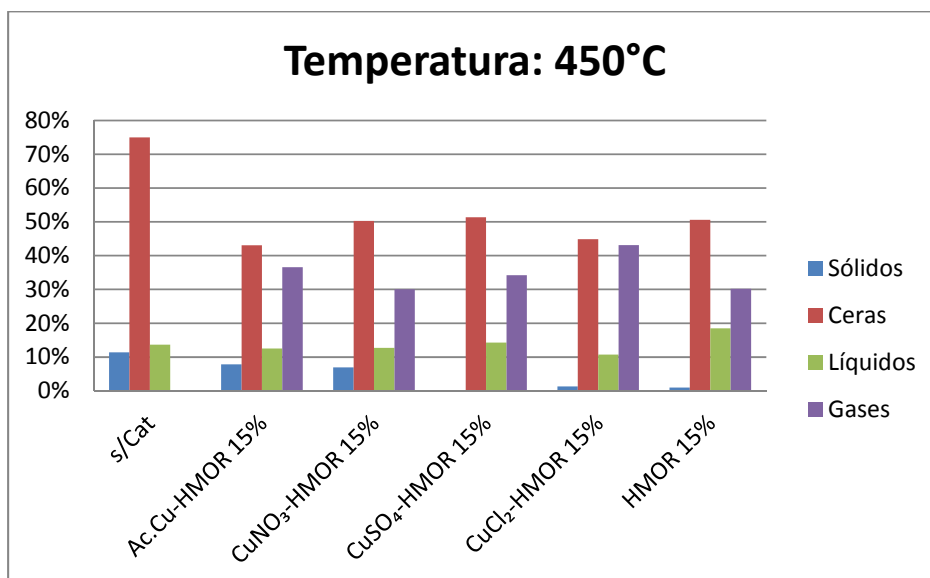
Con cargas de 30% y de 50% de catalizador, la conversión se desplazó a los productos de menor peso molecular como gases y líquidos. En las reacciones a 400°C con una carga de catalizador de un 30%, los gases producidos llegaron a un 30% del total, alcanzando hasta un 80% en peso de conversión a gases respecto a la cantidad de PE cargado, en el caso de la reacción a 400°C y con una carga de 50% de HMOR. La disminución en la cantidad de ceras se debe a que con el aumento de catalizador, existe un aumento de sitios de craqueo, por lo que las cadenas tienen más posibilidades de disminuir su tamaño mediante los mecanismos de reacción catalítica.

#### 4.2.2 Pirolisis: Zeolitas modificadas con Cobre

Para estudiar el comportamiento de las zeolitas modificadas con cobre, se hicieron ensayos con todas las modificaciones a temperaturas de 400 y 450°C, y con un porcentaje en peso del 15%. Los resultados obtenidos en estos ensayos se pueden ver en las figuras 17 y 18:



**Figura 17: Gráfico degradación de PE bajo diferentes modificaciones, a 400°C, con una carga del 15%.**



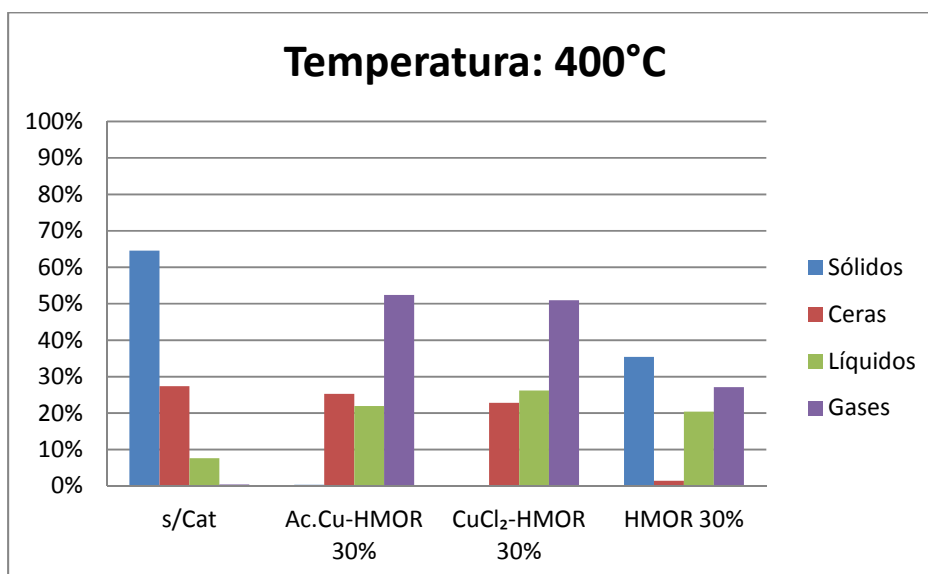
**Figura 18: Gráfico degradación de PE bajo diferentes modificaciones, a 450°C, con una carga del 15%.**

Para el caso estudiado a 400°C, todas las modificaciones con cobre presentaron una conversión similar, a excepción de la CuSO<sub>4</sub>-HMOR que presentó un bajo rendimiento siendo la reacción en que se detectó una mayor cantidad de sólidos, cerca de un 45%. Los resultados obtenidos en las reacciones con CuSO<sub>4</sub>-HMOR fueron similares a los obtenidos con la HMOR, que pese a poseer una mayor fuerza ácida, generó la misma cantidad de sólidos e incluso presentó una menor conversión hacia gases y líquidos. En cuanto a la cantidad de sólidos generados, estos también pueden producirse ya que una elevada fuerza ácida lleva a generar compuestos de mayor peso molecular a causa de las reacciones de alquilación [40].

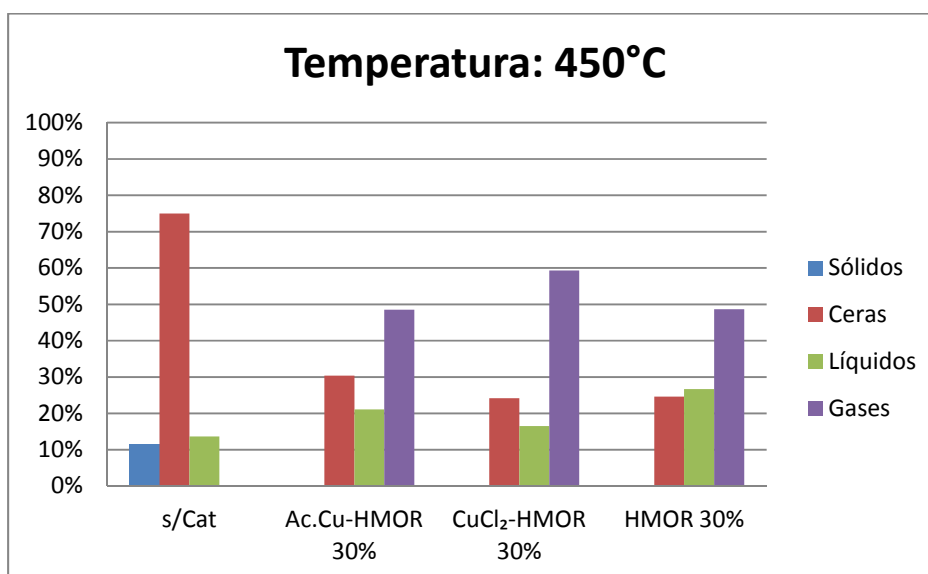
Además las modificaciones Ac.Cu-HMOR y CuCl<sub>2</sub>-HMOR presentaron el mayor rendimiento en cuanto a gases y líquidos, ambas produjeron cerca de un 80% de estos compuestos más ligeros. La gran actividad de estas zeolitas, que pese a no poseer la fuerza ácida de la versión protonada HMOR, se puede atribuir al trabajo que realiza el metal de transición, en este caso el cobre, en las reacciones de hidrogenación de alquenos y de deshidrogenación en las cadenas de alcanos. Estas reacciones que si bien también son realizadas por parte de los sitios de Lewis en la zeolita, se ven potenciadas en el trabajo de degradación gracias a los sitios de Brønsted. En el caso de las modificaciones con cobre, la cercanía entre sitios de protonación y de abstracción de hidrógenos es mayor a causa de la incorporación del metal por lo que se promueve una mayor actividad catalítica.

El ensayo realizado a 450°C con un 15% de carga de catalizador produjo una reducción en la conversión de ceras por parte de todas las modificaciones, disminuyendo desde cerca de un 75% de conversión en la degradación térmica a un 50% aproximadamente. Existió una leve disminución en cuanto a los residuos y un considerable aumento de los productos gaseosos llegando a una conversión del 43% para el caso de la CuCl<sub>2</sub>-HMOR. Si bien se puede ver un efecto de los catalizadores, este no es preponderante debido a que aún la obtención de productos se rige por los resultados obtenidos sin catalizador. Esto puede deberse a que por la alta temperatura el corte aleatorio de cadenas a causa de la energía térmica se produjo de forma más rápida que las protonaciones y abstracciones de hidrógeno por parte de los catalizadores, lo que disminuyó la frecuencia de cortes carbono-carbono en la cadena vía cisión-β. Además los productos de mayor tamaño como lo son las ceras, muestran claramente una disminución de las reacciones bimoleculares que permiten la producción de moléculas de menor tamaño mediante la transferencia de un hidrógeno desde un ión carbonio en una cadena de mayor tamaño a un alcano de menor tamaño de cadena. Cabe recordar que las reacciones bimoleculares se ven favorecidas a una menor temperatura. En la imagen 18 se puede ver que la distribución de productos por parte de las reacciones hechas con las 4 modificaciones con cobre es similar a la distribución obtenida por la reacción en que se utilizó HMOR como catalizador, destacando una producción de gases levemente mayor. Como se explicó anteriormente, esto puede deberse a que a esta temperatura la reacción es liderada por la energía térmica y no por la acción del catalizador.

Dentro de las modificaciones realizadas con cobre, se escogieron dos de ellas para realizar ensayos con otras cargas de catalizador y comparar sus resultados con los obtenidos con la HMOR. Los criterios para seleccionar a estas modificaciones fueron: Mayor fuerza ácida y mayor cantidad de cobre intercambiado. A causa de estos criterios se seleccionó la modificación CuCl<sub>2</sub>-HMOR y la Ac.Cu-HMOR respectivamente. Las figuras 19 y 20 presentan los ensayos hechos con una carga del 30% de catalizador con sus respectivas temperaturas:



**Figura 19: Gráfico degradación de PE, a 400°C, con una carga del 30% de HMOR, CuCl<sub>2</sub>-HMOR y Ac.Cu-HMOR.**



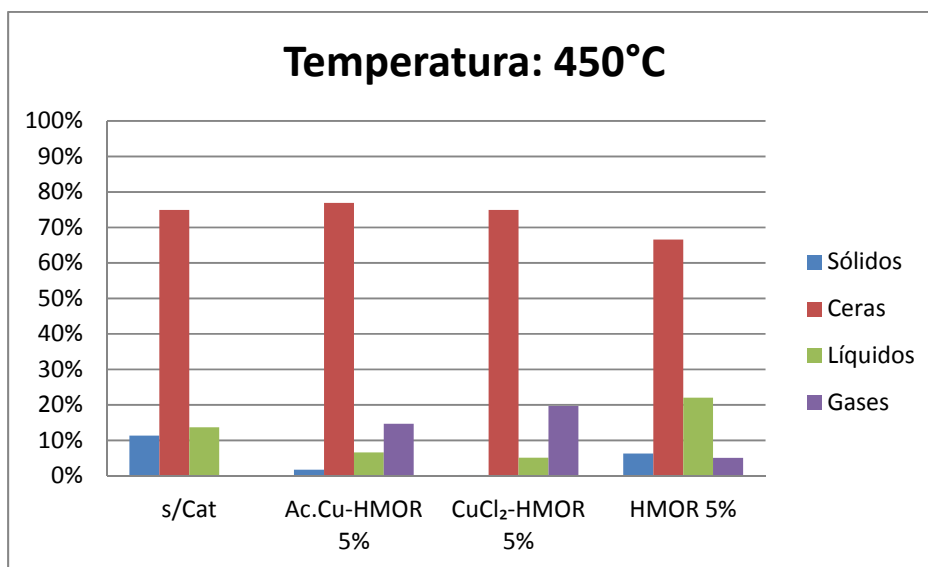
**Figura 20: Gráfico degradación de PE, a 450°C, con una carga de 30% de HMOR, CuCl<sub>2</sub>-HMOR y Ac.Cu-HMOR.**

Para 400°C se aprecia un rendimiento similar para las zeolitas modificadas con cobre, logrando casi un 50% de gases y un 50% entre ceras y líquidos. Bajo estas condiciones se observa una gran diferencia respecto a los resultados obtenidos mediante la HMOR, que presentó una mayor concentración de residuos una vez ocurrida la reacción, un 35% aproximadamente. Como se mencionó en los ensayos anteriores estos resultados indican que no sólo la acción de los sitios de Brönsted es fundamental en la degradación catalítica del

polietileno, si no que, la combinación de los sitios de Brönsted y Lewis permite una mayor actividad incluso a menores temperaturas. Además permiten aseverar que si bien la fuerza ácida del catalizador y la cantidad de sitios ácidos existentes en este, son un parámetro relevante al dirimir entre catalizadores, también el carácter bifuncional que entregan ciertos metales puede alcanzar rendimientos similares e incluso superiores.

Para el caso de estudio a 450°C, se observó un aumento en la cantidad de ceras a causa de la alta temperatura empleada en la reacción que permite que los caminos de la degradación térmica sean más frecuentes y por ende se producen productos de mayor peso molecular. Pese a esto se pudo ver el efecto de los catalizadores, que a mayor carga permiten un mayor fraccionamiento de las cadenas produciendo una mayor cantidad de líquidos y gases, alcanzando un rendimiento de un 28% en líquidos para el caso de la HMOR y un 60% en gases para el caso de la CuCl<sub>2</sub>-HMOR. Se debe destacar el hecho de que las modificaciones Ac.Cu-HMOR y CuCl<sub>2</sub>-HMOR obtuvieron un rendimiento mayor que la Mordenita que sólo fue protonada, no sólo al ser evaluadas a la misma temperatura, sino que también al comparar los resultados de las zeolitas modificadas con cobre a 400°C y compararlos con los obtenidos mediante la HMOR a 450°C. Esto revela que las modificaciones con cobre logran un balance óptimo entre la capacidad deshidrogenante del metal de transición y la acción ácida de los sitios de Brönsted de la zeolita, esto significa que la labor del cobre de reducir la producción de parafinas, aumentando la de olefinas favorece la acción protonadora por parte de los sitios ácidos de la zeolita aumentando el rendimiento de la reacción [34].

En los ensayos de degradación realizados con las modificaciones con cobre y un 5% de carga se observa que a una temperatura de 450°C los productos obtenidos son similares en cuanto a porcentaje, al compararlos con una reacción bajo las mismas condiciones de operación pero sin catalizador. Esto se puede ver en la figura 21:



**Figura 21: Gráfico degradación de PE, a 450°C, con una carga del 5% de HMOR, CuCl<sub>2</sub>-HMOR y Ac.Cu-HMOR.**

En el gráfico de la figura 21 se vuelve a demostrar que a una temperatura alta, en este caso a 450°C, la pirolisis es guiada principalmente por los mecanismos de la reacción térmica y en menor medida por los mecanismos asociados al catalizador. Pese a que los resultados obtenidos son similares, nuevamente se puede ver un mejor rendimiento por parte de las zeolitas modificadas con cobre en contraste a la HMOR, produciendo cerca de un 10% más de ceras y casi un 15% más de gases que esta última.

#### 4.2.3 Cromatografía de gases obtenidos

Los gases capturados en las bolsas de muestreo, fueron analizados con el cromatógrafo con el fin de identificar parte de los compuestos obtenidos en las reacciones. En este caso en particular, los gases identificables de acuerdo a la disponibilidad de compuestos para realizar la calibración del equipo fueron: Metano, Etano, Etileno, Propano, Propileno, Butano, Acetileno, Pentano, Propino y Penteno.

Dentro de las cromatografías estudiadas, el análisis se centró principalmente en los de las reacciones realizadas a 400°C, debido a que a esta temperatura se apreció un efecto más notorio en cuanto a las reacciones sin catalizador y aquellas en que se realizó pirolisis catalítica. En los cromatogramas estudiados se pudo determinar que la pirolisis térmica, es decir, sin catalizador, presentó una mezcla más heterogénea de compuestos y con una menor abundancia relativa. Además a medida que la carga de catalizador aumentó, los compuestos con un menor peso molecular aumentaron su área y presentaron peaks de mayor intensidad.

En las tablas 8-12 se puede ver el efecto de los catalizadores en la generación de compuestos gaseosos bajo distintas condiciones de operación. Los compuestos fueron separados en conjuntos de acuerdo al número de átomos de carbono que componen la cadena. Los valores fueron obtenidos del área entregada por los cromatogramas, estas áreas guardan relación directa con la concentración de los compuestos en la fase gaseosa obtenida en las reacciones. De cada uno de los conjuntos establecidos, fue determinado el compuesto que presenta mayor presencia, de acuerdo a los identificados, y se obtuvo un porcentaje correspondiente a la presencia de este dentro del conjunto al que pertenece. En las tablas también aparece el porcentaje de gas producido en cada una de las reacciones. En el caso de los compuestos de 6 carbonos o más, no fue posible identificar un compuesto en particular ya que no se contaba con la apropiada calibración de estos en el cromatógrafo:



s/Cat 400°C				30% HMOR 400°C				50% HMOR 400°C			
	(%)	Compuesto	(%)		(%)	Compuesto	(%)		(%)	Compuesto	(%)
<b>C1-C2</b>	0,4	Etano	41,1	<b>C1-C2</b>	0,8	Etileno	85,4	<b>C1-C2</b>	0,3	Etileno	93,5
<b>C3</b>	1,3	Propileno	64,1	<b>C3</b>	15,7	Propileno	60,6	<b>C3</b>	8,7	Propileno	68,6
<b>C4</b>	4,9	Butano	7,2	<b>C4</b>	38,0	Butano	6,6	<b>C4</b>	20,8	Butano	2,8
<b>C5</b>	8,5	Pentano	40,7	<b>C5</b>	22,8	Penteno	7,0	<b>C5</b>	21,5	Penteno	0,9
<b>C6-C7</b>	85,0	-	-	<b>C6-C7</b>	22,7	-	-	<b>C6-C7</b>	48,6	-	-
<b>Gas (%)</b>		0,4		<b>Gas (%)</b>		29,8		<b>Gas (%)</b>		79,9	

**Tabla 8: Efecto de la carga de HMOR a 400°C en la composición de los gases.**

En la tabla 8 se puede ver el efecto de la carga de HMOR en la composición de los gases obtenidos. En esta se observa que a medida que la carga aumenta, también aumenta la concentración de compuestos de menor peso molecular, como los conjuntos C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>, y disminuyen aquellos compuestos de mayor peso molecular como los C<sub>6</sub>. Otro punto destacable es el aumento de la concentración de etileno, pasando de no ser el mayor compuesto producido dentro de los C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> en la reacción sin catalizador, a un 85,4% llegando hasta un 93% de presencia entre los compuestos de uno y dos átomos de carbono. Esto indica que la acción catalítica permite que las cadenas de hidrocarburo reduzcan su tamaño mediante los diferentes mecanismos de reacción. Cabe destacar que si bien el porcentaje de compuestos entre C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> para la reacción con una carga de 30% de HMOR es superior que para la reacción de mayor carga, en la primera alcanzan cerca de un 55% mientras que en la segunda llegan al 30%, esto no indica que la reacción a 30% de carga presente una mayor producción de esos compuestos ya que el gas generado en esta reacción es menos del 40% del gas producido por la reacción con 50% de carga de HMOR. Dentro de los compuestos producidos uno de los que alcanza una mayor abundancia relativa a su conjunto es el propileno, compuesto de que es de gran interés ya que es utilizado en la producción de PP. También se puede apreciar un aumento de los compuestos más ligeros debido a la acción del catalizador en la reacción, permitiendo un mayor fraccionamiento de las cadenas.

Otra de las variables estudiadas en la composición de los gases fue la temperatura en la pirólisis con HMOR. En la tabla 9 se tienen los resultados de dos reacciones con la misma carga pero a diferentes temperaturas:

50% HMOR 400°C				50% HMOR 450°C			
	(%)	Compuesto	(%)		(%)	Compuesto	(%)
<b>C1-C2</b>	0,3	Etileno	93,5	<b>C1-C2</b>	0,7	Etileno	89,3
<b>C3</b>	8,7	Propileno	68,6	<b>C3</b>	11,0	Propileno	80,2
<b>C4</b>	20,8	Butano	2,8	<b>C4</b>	28,5	Butano	3,1
<b>C5</b>	21,5	Penteno	0,9	<b>C5</b>	24,2	Penteno	21,7
<b>C6-C7</b>	48,6	-	-	<b>C6-C7</b>	35,6	-	-
<b>Gas (%)</b>		79,9		<b>Gas (%)</b>		68,1	

**Tabla 9: Efecto de la temperatura en la reacción catalítica con 50% de carga de HMOR.**

En la tabla 9 se puede ver que la composición de los gases producidos no presenta cambios considerables frente al aumento de la temperatura. El mayor efecto se ve en cuanto a la producción de compuestos de mayor peso molecular (C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>), ya que al aumentar la temperatura se disminuye su producción en un 13%, aumentando la generación de compuestos de cadenas más cortas. Existe además un aumento en la abundancia relativa de propileno y de penteno al aumentar la carga de catalizador, esto permitiría mejorar el enfoque al producir productos gaseosos.

En las tablas 10 y 11 se puede ver el efecto de la carga de los dos catalizadores modificados con cobre que fueron elegidos (Ac.Cu-HMOR y CuCl<sub>2</sub>-HMOR):

	s/Cat 400°C			15% Ac.Cu-HMOR 400°C			30% Ac.Cu-HMOR 400°C				
	(%)	Compuesto	(%)	(%)	Compuesto	(%)	(%)	Compuesto	(%)		
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	0,4	Etano	41,1	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	0,1	Etileno	77,3	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	0,3	Etileno	83,2
C <sub>3</sub>	1,3	Propileno	64,1	C <sub>3</sub>	3,8	Propileno	92,0	C <sub>3</sub>	8,5	Propileno	91,7
C <sub>4</sub>	4,9	Butano	7,2	C <sub>4</sub>	15,7	Butano	1,4	C <sub>4</sub>	27,9	Butano	9,6
C <sub>5</sub>	8,5	Pentano	40,7	C <sub>5</sub>	18,4	Penteno	7,3	C <sub>5</sub>	20,3	Penteno	29,2
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	85,0	-	-	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	61,9	-	-	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	43,0	-	-
<b>Gas (%)</b>		<b>0,4</b>		<b>Gas (%)</b>		<b>39,6</b>		<b>Gas (%)</b>		<b>52,4</b>	

**Tabla 10: Efecto de la carga de Ac.Cu-HMOR a 400°C en la composición de los gases.**

	s/Cat 400°C			15% CuCl <sub>2</sub> -HMOR 400°C			30% CuCl <sub>2</sub> -HMOR 400°C				
	(%)	Compuesto	(%)	(%)	Compuesto	(%)	(%)	Compuesto	(%)		
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	0,4	Etano	41,1	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	0,2	Etileno	81,5	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	0,4	Etileno	80,4
C <sub>3</sub>	1,3	Propileno	64,1	C <sub>3</sub>	8,1	Propileno	91,3	C <sub>3</sub>	11,9	Propileno	65,7
C <sub>4</sub>	4,9	Butano	7,2	C <sub>4</sub>	28,8	Butano	1,6	C <sub>4</sub>	24,5	Butano	2,5
C <sub>5</sub>	8,5	Pentano	40,7	C <sub>5</sub>	24,0	Pentano	6,5	C <sub>5</sub>	23,8	Penteno	8,2
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	85,0	-	-	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	38,8	-	-	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	39,5	-	-
<b>Gas (%)</b>		<b>0,4</b>		<b>Gas (%)</b>		<b>47,5</b>		<b>Gas (%)</b>		<b>50,9</b>	

**Tabla 11: Efecto de la carga de CuCl<sub>2</sub>-HMOR a 400°C en la composición de los gases.**

En la tabla 10 en que se muestran los datos obtenidos con el catalizador Ac.Cu-HMOR, se puede ver una notoria disminución de los compuestos más pesados dentro de los gases, ya que sin catalizador estos componen en un 85% la fase gaseosa pero al aumentar la carga de catalizador a un 30%, su presencia disminuye a la mitad, cerca del 40%. Esto es debido a la acción del catalizador aumentando los compuestos de menor tamaño, especialmente los C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>, pasando desde un 5% y 8,5% respectivamente hasta cerca de un 30% y un 20%. Además, entre las cadenas de menor tamaño se beneficia la formación de etileno y de propileno, ambos encontrándose por sobre el 80% en sus respectivos conjuntos. Esto se ajusta a lo encontrado

en un trabajo previo, en el que también aumentaban las producciones de etileno y propileno debido a la deshidrogenación a causa del metal presente en la zeolita y que permite aumentar la cantidad de olefinas [33, 34]. Pese a ello la formación de compuestos de 3 o menos átomos de carbono no es preponderante ya que sólo alcanza un 9% del total de compuestos gaseosos generados.

En la tabla 11 en que se ven los efectos de la carga del catalizador  $\text{CuCl}_2\text{-HMOR}$  a  $400^\circ\text{C}$ , se observa un efecto en la pirólisis aumentando la carga de catalizador, al disminuir los compuestos gaseosos de mayor peso molecular y en consecuencia un aumento de los productos gaseosos de menor peso como los compuestos de cadenas de 5 y 4 átomos de carbono. En este caso el catalizador logra un efecto similar al del  $\text{Ac.Cu-HMOR}$  al llevar la concentración de compuestos  $\text{C}_6\text{-C}_7$  desde 85% hasta 40%, provocando un aumento de un 35% de los compuestos gaseosos  $\text{C}_4$  y  $\text{C}_5$ .

Al comparar los resultados obtenidos con una carga del 15% entre ambos catalizadores modificados con cobre, se puede ver una diferencia no sólo en cuanto a la cantidad de gas producido, la  $\text{CuCl}_2\text{-HMOR}$  produce un 10% más de gases, también existe un mayor rendimiento de este catalizador en cuanto a la generación de productos de menor peso molecular. La producción de hidrocarburos de 4 y 5 átomos de carbono alcanza el 55% de los gases generados en el caso de la modificación con cloruro de cobre, en cambio la modificada con acetato de cobre logra un 35% de producción de este tipo de hidrocarburos del total de gases. Esto puede estar relacionado a que la modificación con cloruro de cobre posee un mejor balance entre los sitios ácidos de Brønsted, aportados por el intercambio ácido con ácido clorhídrico, y los sitios que deshidrogenan a causa del cobre, este balance permite que ambos tipos de reacciones aportados por estos sitios se complementen teniendo un mejor rendimiento catalítico. Por otro lado la modificación con acetato de cobre presenta menos sitios ácidos de Brønsted por lo que no se genera ese complemento con los sitios que poseen el metal de transición.

En la tabla 12 se observan los resultados obtenidos a  $400^\circ\text{C}$  con una carga de catalizador del 30%, para tres modificaciones estudiadas en la Mordenita:

30% Ac.Cu-HMOR 400°C				30% $\text{CuCl}_2\text{-HMOR}$ 400°C				30% HMOR 400°C			
	(%)	Compuesto	(%)		(%)	Compuesto	(%)		(%)	Compuesto	(%)
$\text{C}_1\text{-C}_2$	0,3	Etileno	83,2	$\text{C}_1\text{-C}_2$	0,4	Etileno	80,4	$\text{C}_1\text{-C}_2$	0,8	Etileno	85,4
$\text{C}_3$	8,5	Propileno	91,7	$\text{C}_3$	11,9	Propileno	65,7	$\text{C}_3$	15,7	Propileno	60,6
$\text{C}_4$	27,9	Butano	9,6	$\text{C}_4$	24,5	Butano	2,5	$\text{C}_4$	38,0	Butano	6,6
$\text{C}_5$	20,3	Penteno	29,2	$\text{C}_5$	23,8	Penteno	8,2	$\text{C}_5$	22,8	Penteno	7,0
$\text{C}_6\text{-C}_7$	43,0	-	-	$\text{C}_6\text{-C}_7$	39,5	-	-	$\text{C}_6\text{-C}_7$	22,7	-	-
<b>Gas (%)</b>		52,4		<b>Gas (%)</b>		50,9		<b>Gas (%)</b>		29,8	

**Tabla 12: Efecto de catalizadores en la composición de gases, con 30% de carga.**

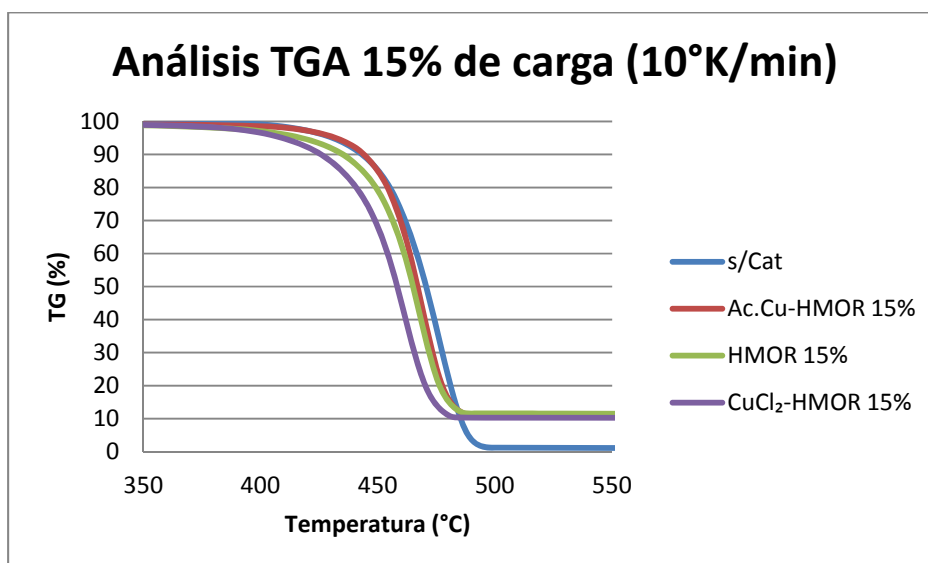
En la tabla 12 se pueden ver las diferencias existentes entre los catalizadores modificados con cobre y la Mordenita que sólo fue protonada. Claramente existe una gran diferencia en la capacidad de generar gases, mientras que las que contienen cobre alcanzan cerca de un 50% de conversión hacia productos gaseosos, la HMOR sólo llega a un 30%. Esto está ligado a la bifuncionalidad que poseen los catalizadores bifuncionales, que permiten una mayor actividad catalítica al complementar las reacciones de craqueo y de deshidrogenación. Al comparar los rendimientos de los catalizadores en cuanto a la producción de compuestos de menor tamaño, se puede ver que la HMOR genera una mayor cantidad de compuestos del orden de los C<sub>4</sub> y C<sub>3</sub>. Pero como ya se mencionó la cantidad de gases generados por las otras modificaciones es un 20% mayor por lo que la cantidad de compuestos de menor peso que son producidos en las reacciones es similar. También se debe considerar que gran parte de los compuestos gasificados forman cadenas de 6 átomos de carbono, debido a que las ceras producidas son degradadas mediante la acción catalítica aumentando el volumen de estos compuestos.

La actividad catalítica de las zeolitas que fueron modificadas con cobre presentó un gran rendimiento a 400°C, y a mayores cargas de catalizador. Además hay que destacar que la fuerza ácida obtenida por la HMOR dobló la obtenida por las modificaciones hechas con cobre, por lo que es posible deducir que no sólo la acidez, en este caso los sitios ácidos de Brønsted, es fundamental en la reducción de tamaño de los polímeros, si no que la acción combinada de sitios con diferentes funciones puede presentar rendimientos similares bajo las condiciones de operación adecuadas, con una fuerza ácida menor.

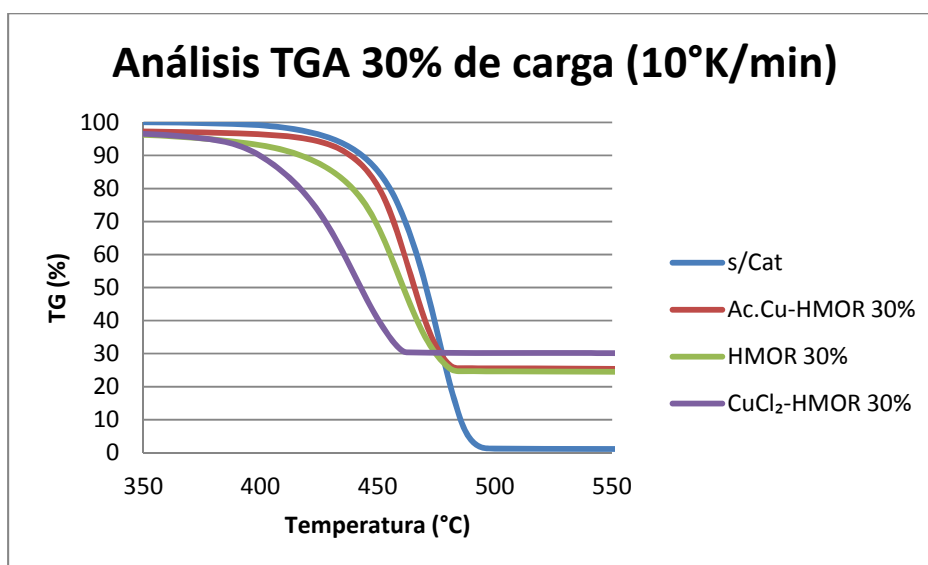
Otro aspecto considerado fue que bajo la acción de las zeolitas modificadas con cobre se presentó un aumento en la abundancia relativa de los compuestos identificados que presentan dobles enlaces como el propileno y el penteno, llegando a alcanzar un 90% y un 30% respectivamente para el caso de la modificación AC.Cu-HMOR con un 30% de carga. Estos resultados se pueden deber a la acción deshidrogenante del cobre en reacciones con compuestos orgánicos.

#### 4.2.4 Degradación termogravimétrica

El análisis termogravimétrico fue realizado con el objetivo de cuantificar la actividad catalítica de las zeolitas utilizadas en la degradación de PE. Se realizaron dos pruebas con los catalizadores HMOR, CuCl<sub>2</sub>-HMOR y Ac.Cu-HMOR, con una carga de 15% y del 30%, utilizando un gradiente de temperatura de 10°K/min. En las figuras 22 y 23 se puede ver la dinámica de las degradaciones catalíticas ensayadas:



**Figura 22: Degradación termogravimétrica con una carga de 15% de catalizador.**



**Figura 23: Degradación termogravimétrica con una carga de 30% de catalizador.**

El PE presentó una temperatura de inicio de degradación de 453°C y una temperatura de máxima velocidad de degradación de 476°C, al adicionar el catalizador HMOR con una carga de un 15% estas temperaturas disminuyen a 448°C y 466°C respectivamente. Esto quiere decir que existe un efecto del catalizador en cuanto a la necesidad de energía por parte de la reacción, pero este efecto es leve ya que sólo disminuye en 10°C la temperatura de inicio de la reacción y su punto de mayor velocidad de degradación. Al aumentar la carga de HMOR a 30% se logra una disminución cercana a 15°C en cuanto a la temperatura de inicio y de mejor rendimiento de la reacción. El incremento se debe a que al aumentar la cantidad de catalizador,

aumenta el área superficial en que el PE puede ser degradado, permitiendo que el intercambio de protones incremente su frecuencia. Al comparar el efecto de la HMOR y con el de la modificación realizada con acetato de cobre, se puede apreciar que en ambas figuras, es decir, a 15 y 30% de carga, presentan un comportamiento similar. Esto quiere decir que pese a que la modificación Ac.Cu-HMOR posee una máxima fuerza ácida casi 4 veces menor que la medida para la HMOR, el cobre presente en dicha modificación efectúa un trabajo que permite que la Ac.Cu-HMOR sea igual de efectiva que la Mordenita protonada. En general para ambas modificaciones las diferencias de temperaturas de iniciación y de máxima velocidad de degradación difieren en sólo 3°C. Por el contrario, al contrastar estas modificaciones con la realizada con cloruro de cobre se puede ver claramente un mayor desempeño por parte de esta última, presentando una temperatura de inicio de reacción cerca de 10°C menor con 15% de carga y de 30°C con una carga de 30% de catalizador. Al comparar estas temperaturas con las de la degradación térmica (c/Cat), estas diferencias crecen, llegando a ser de 12°C con una carga de 15% y de 46°C en la reacción con 30% de carga. Lo mismo ocurre en cuanto a las temperaturas en que la degradación de PE alcanza su peak, ya que con una carga de 15% esta es de 462°C, a 14°C de la reacción sin catalizador, y con una carga de 30% el peak se alcanza a 442°C, es decir, a 34°C menos que la pirólisis térmica.

Los resultados obtenidos por la modificación  $\text{CuCl}_2$ -HMOR vuelven a respaldar la idea de que la presencia balanceada de sitios ácidos de Brönsted y sitios ácidos de Lewis, estos últimos apoyados por la característica deshidrogenante del metal de transición utilizado, situados en la superficie del catalizador facilitan la degradación inicial que ocurre por la abstracción de un hidruro (por causa del sitio de Lewis o el Cobre) desde el PE y la adición de un protón (por los sitios de Brönsted) a los enlaces entre carbonos de las cadenas que componen el polímero. Estos resultados además permiten decir que el catalizador  $\text{CuCl}_2$ -HMOR alcanza un mejor rendimiento a una menor temperatura permitiendo menores tiempos de reacción.

## 5 Conclusiones

La Mordenita y sus modificaciones poseían valores similares en cuanto a la composición reportada en la literatura. La Mordenita presentó una gran estabilidad química, resistiendo el tratamiento ácido y aumentando su razón Si/Al. Las modificaciones con cobre lograron una mayor fuerza ácida que la Mordenita natural utilizada, aún cuando luego del tratamiento ácido estas sufrieron un intercambio iónico con cobre.

La HMOR presentó una gran actividad catalítica bajo las tres temperaturas estudiadas pero también obtuvo un alto grado de producción de residuos debido a la estructura de la Mordenita y a la gran acidez presentada por esta modificación.

A una temperatura de 450°C la degradación de PE es liderada principalmente por la acción de la temperatura presentando una composición más heterogénea, en la que sobresale la producción de ceras. A medida que la carga de catalizador utilizada aumenta, los productos generados se ven más afectados por la acción catalítica de las zeolitas.

Las zeolitas modificadas con cobre presentaron una actividad catalítica igual o mayor que la Mordenita protonada a una temperatura de 400°C en la degradación de PE, produciendo una menor cantidad de residuos y aumentando la producción de compuestos de menor tamaño como gases y líquidos.

La modificación CuCl<sub>2</sub>-HMOR obtuvo un rendimiento superior a la HMOR respecto a la producción de gases a una temperatura de 400°C. Esto se puede ver potenciado trabajando a una temperatura levemente superior y con una mayor carga de catalizador.

La obtención de un mejor rendimiento en cuanto a productos más ligeros dentro de la fase gaseosa, así como también una mayor cantidad de olefinas, por parte de las modificaciones realizadas con cobres se debe al complemento existente entre la acción deshidrogenante del metal de transición y la acción de fraccionamiento de cadenas por parte del sitio ácido que entregaba el protón en la zeolita.

El efecto combinado y balanceado de los sitios ácidos de Brønsted y sitios ácidos de Lewis, junto al trabajo del metal de transición, permiten disminuir las temperaturas de inicio de las reacciones en 46°C. Esto se puede manifestar en un menor gasto energético por parte de las reacciones y en menores tiempos de operación.

## 6 Bibliografía

- [1] Plastics Europe. Plastics – The facts 2011: An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010. [en línea] <<http://www.plasticseurope.org/information-centre/publications-test.aspx>> [consulta: 20 abril 2012].
- [2] P. Galli, G. Vecellio. Polyolefins: The most promising large-volume materials for the 21st century. *J. Polym. Sci.*, 42 (3): 396-415, feb. 2004.
- [3] Dr. Juan Carlos Carrasco, CONAMA, Unidad de Desarrollo Tecnológico. Proyecto: Levantamiento, Análisis, Generación y Publicación de Información Nacional Sobre Residuos Sólidos de Chile. [diapositivas]. Concepción. 2010.
- [4] S.M. Al-Salem, J. Baeyens, P. Lettieri. 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, feb. 2010.
- [5] Vannessa Goodship. Introduction to Plastic Recycling. 2da edición U.K.. Smithers Rapra Technology Limited, 2007.
- [6] H.B. Goyal, Diptendu Seal, R.C. Saxena. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2): 504-517, feb. 2008.
- [7] John Scheirs, Walter Kaminsky. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley Series in Polymer Science, 2006.
- [8] W. Kaminsky, I. Nuñez Zorriquetá. Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2006.
- [9] R.A. Garcia, D.P. Serrano, D. Otero. Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic-mesoporous materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 74: 379-386, 2005.
- [10] M. A. Hernández, F. Rojas, V. H. Lara, R. Portillo, R. Castelán, G. Pérez, R. Salas. Estructura porosa y propiedades estructurales de Mordenita y Clinoptilolita. *Superficies y Vacío*, 23(S): 51-56, 2010.
- [11] Mano, E. B., Mendes, L. C. Introdução a Polímeros. 2ª edición Sao Paulo. Edgard Blucher Ltda. 1999.
- [12] William D. Callister. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. 3ª edición. Reverté. 1998.
- [13] Delgado, Katherine. "Estudio de la Polimerización de Etileno en Sistemas Homogéneos y Heterogéneos". Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Químico. 2007. Universidad de Chile.
- [14] Sachim Kumar, Achyut K. Panda, R.K. Singh. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling*. 55: 893-910, 2011.



- [15] Achyut K. Panda, R.K. Singh, 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: 233-248. 2010.
- [16] José Aguado, David P. Serrano. *Feedstock Recycling of Plastics Wastes*. The Royal Society of Chemistry. 1999.
- [17] A.A. Garforth, S. Ali, J. Hernández-Martínez, A. Akah. Feedstock recycling of polymer wastes. *Current Option in Solid State and Materials Science*. 8: 419-425. 2004.
- [18] B. Singh, N. Sharma. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 93: 561-584. Mar. 2008.
- [19] T. Ueno, E. Nakashima, K. Takeda. Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. 95: 1862-1869. 2010.
- [20] A.G. Buekens, H. Huang. Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes. *Resources, Conservation and Recycling*. 23: 163-181. 1998.
- [21] V.B. Kazansky. Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons. *Catalysis Today*. 51: 419-434. 1999.
- [22] N. Rahimi, R. Karimzadeh. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General*. 398: 1-17. 2011.
- [23] B.A. Williams, S.M. Babitz, J.T. Miller, R.Q. Snurr, H.H. Kung. The roles of acid strength and pore diffusion in the enhanced cracking activity of steamed Y zeolites. *Applied Catalysis A: General*. 177: 161-175. 1999.
- [24] S. Auerbach, K. Carrado, P. Dutta. *Handbook of Zeolite science and Technology*. Marcel Dekker, Inc. 2003.
- [25] M.A. Oliver-Tolentino, A. Guzmán-Vargas, E. M. Arce-Estrada, D. Ramírez-Rosales, A. Manzo-Robledo, E. Lima. Understanding electrochemical stability of Cu<sup>+</sup> on zeolite modified electrode with Cu-ZSM5. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 692: 31-39. 2013
- [26] J. Cejka, A. Corma, S. Zones. *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. Wiley-VCH. 2010.
- [27] R. Szostak. *Handbook of Molecular Sieves*. Van Nostrand Reinhold. 1992.
- [28] Ch. Berlocher, W.M. Meier, D.H. Olson. *Atlas of Zeolite Framework Types*. 5ta edición. Elsevier. 2001.
- [29] J. Park, J. Kim, 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: 495-501, 2002.
- [30] M. Twigg, M. Spencer. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General*. 212: 161-174. 2001.

- [31] E. David. Metal clusters in zeolite 4A obtained by synthesis process. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 19: 26-31. 2006.
- [32] T.K. Katranas, K.S. Triantafyllidis, A.G. Vlessidis, N.P. Evmiridis. Dehydrogenation of propane over Ga and Cr modified, fresh and steamed, MFI-type zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 155: 347-354. 2005.
- [33] V.A. Tsiatouras, T.K. Katranas, C.S. Triantafyllidis, A. G. Vlessidis, E.G. Paulidou, N. P. Evmiridis. Dehydrogenation of propane over various chromium-modified MFI-type zeolite catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 142: 839-846. 2002.
- [34] A.A. Lappas, C.S. Triantafyllidis, Z.A. Tsagrasouli, V. A. Tsiatouras, I. A. Vasalos, N. P. Evmiridis. Development of new ZSM-5 catalyst-additives in the Fluid Catalytic Cracking process for the maximization of gaseous alkenes yield. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 142: 807-814. 2002.
- [35] Y. Wei, Z. Liu, G. Wang, Y. Qi, L. Xu, P. Xie, Y. He. Production of olefins and aromatic hydrocarbons through catalytic cracking of naphtha at lowered temperature. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 158: 1223-1230. 2005.
- [36] J. Aguado, D.P. Serrano, J.L. Sotelo, R. Van Grieken, J.M. Escola. Influence of the Operating Variables on the Catalytic Conversion of a Polyolefin Mixture over HMCM-41 and Nanosized HZSM-5. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40: 5696-5704. 2001.
- [37] J. Jeon, Y. Park, S. Kim, S. Kim, J. Yin, J. Sohn. Catalytic Degradation of Polyethylene by Al-MCM-41: Comparison of Post-Synthetic Metal Grafting and Direct Sol-Gel Synthesis Methods. *J. Ind. Eng. Chem.* 13: 176-181. 2007.
- [38] Z. Seddegi, U. Budrthumal, A. Al-Arfaj, A. Al-Amer, S.I. Barri. Catalytic cracking of polyethylene over II-silica MCM-41 molecular sieve. *Applied Catalysis A: General*. 225: 167-176. 2002.
- [39] N.S. Akpnudoh, K. Gobin, G. Manos. Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts: Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 235: 67-73. 2005.
- [40] E. Hwang, J. Kim, J. Choi, H. Woo, D. Park. Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 62: 351-364. 2002.
- [41] C. Covarrubias, F. Gracia, H. Palza. Catalytic degradation of polyethylene using nanosized ZSM-2 zeolite. *Applied Catalysis A: General*. 384: 186-191. 2010.
- [42] R. Cid, G. Pecchi. *Applied Catalysis* 14. 1985.
- [43] N. Miskolczi, L. Bartha, GY. Deák, B. Jóver, D. Kalló. Kinetic Model of the Chemical Recycling of Waste Polyethylene Into Fuels. *Process Safety and Environmental Protection*. 82: 223-229. 2004.

[44] MsC. Céspedes-Ortiz, I. Rodríguez-Iznaga, V. Petranovskii, R. Rizo-Beyra, L. Aguilera-Domínguez. Zeolitas Naturales de Diferentes Yacimientos Cubanos: Composición y Estabilidad Química y Térmica. *Revista Cubana de Química*. 23: 80-88. 2011.

[45] J.F. Mastral, C. Berrueco, M. Gea, J. Ceamanos. Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite. *Polymer Degradation and Stability*. 91: 3330-3338. 2006.

[46] Y. Seo, K. Lee, D. Shin. Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 70: 383-398. 2003

## 7 Anexos

### Anexo A

#### Titulación potenciométrica

Para esta titulación el catalizador sólido es disperso en un solvente no acuoso, al cual se le agrega una base. La diferencia de potencial es medida en función de la cantidad de base que es agregada a la solución. La diferencia de potencial que es medida es debida principalmente al entorno ácido en el que se sumerge el electrodo. Este, se encuentra sumergido en un medio ácido a causa de la dispersión de las partículas del catalizador (zeolita).

El solvente utilizado en este caso fue el acetonitrilo, y la n-butilamina fue la base seleccionada. La n-butilamina es una base fuerte por lo que como criterio para interpretar las titulaciones con este compuesto, se sugiere que el máximo valor de la fuerza de los sitios ácidos es el potencial inicial del electrodo. El número total de sitios ácidos es determinado por el valor a partir del que se obtiene el plateau.

Las fuerzas de los sitios ácidos se pueden diferenciar de la forma siguiente:

$E > 100 \text{ mV}$  sitios muy fuertes

$0 < E < 100 \text{ mV}$  sitios fuertes

$-100 < E < 0 \text{ mV}$  sitios débiles

$E < -100 \text{ mV}$  sitios muy débiles

Si se considera que la acidez la aporta un sólido, al hacer la titulación la base se adsorberá sobre la superficie ácida del mismo.

Gráficamente se representa el valor del potencial de electrodo  $E$  (mV), frente a la cantidad de n-butilamina añadida  $N$  (meq/g catalizador). En una representación típica es posible distinguir tres zonas. La primera zona corresponde a la valoración de los centros ácidos más fuertes, posteriormente se encuentra una segunda zona que se distingue por una pendiente decreciente, y finalmente se encuentra una zona ligeramente decreciente que representa la disminución del potencial debida a la concentración creciente de n-butilamina.

## Anexo B

Gráficos de titulación potenciométrica y de distribución de la fuerza ácida

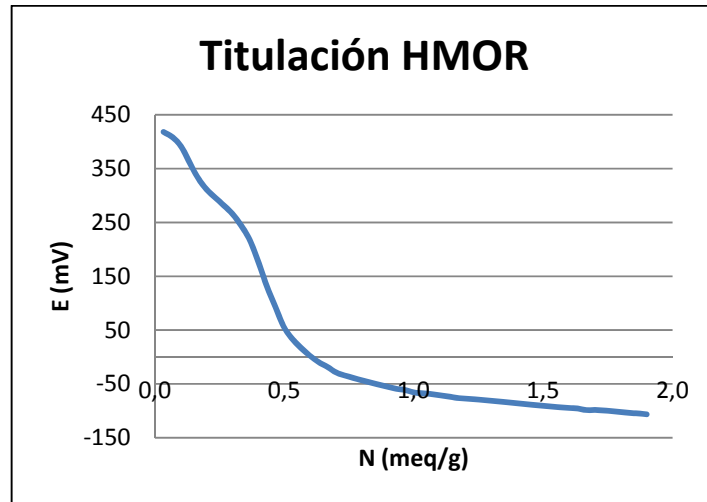


Figura 24: Curva de titulación potenciométrica, zeolita HMOR.

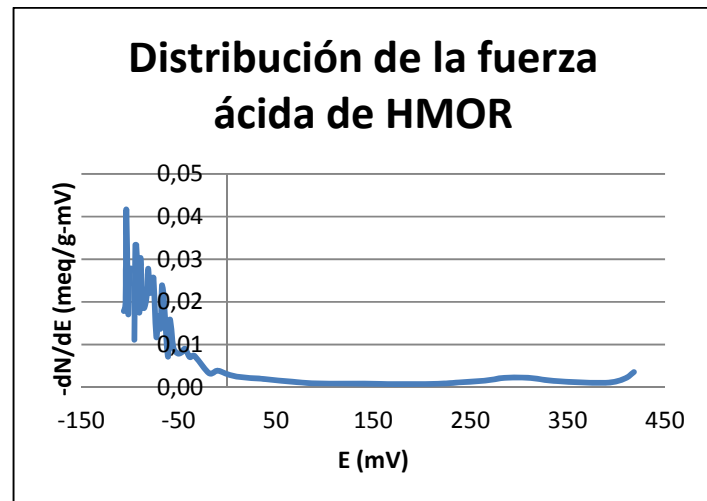
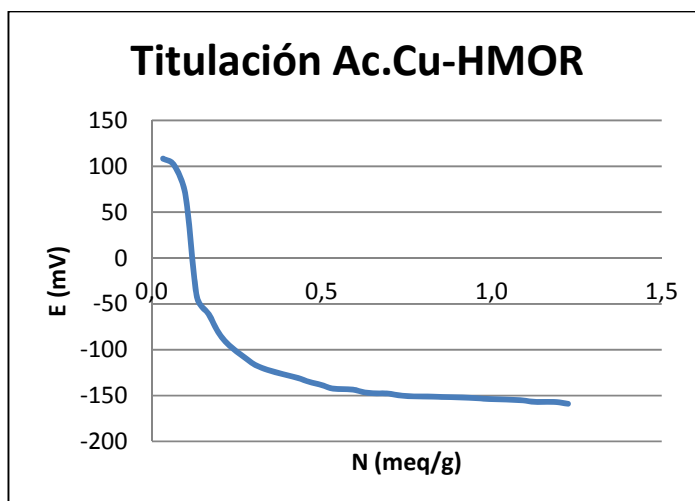
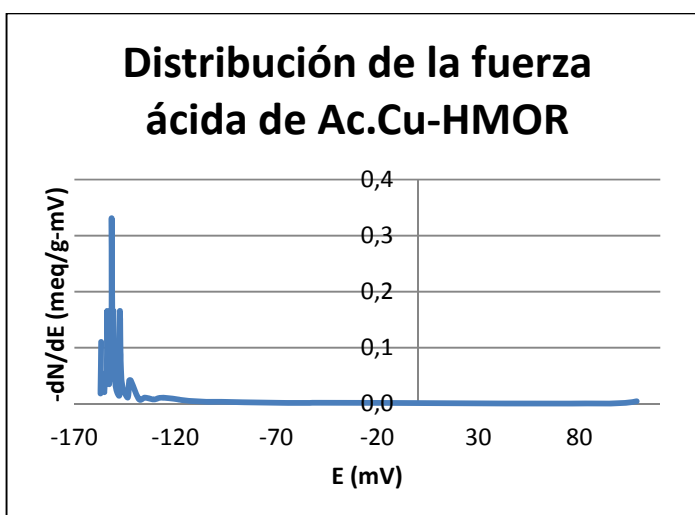


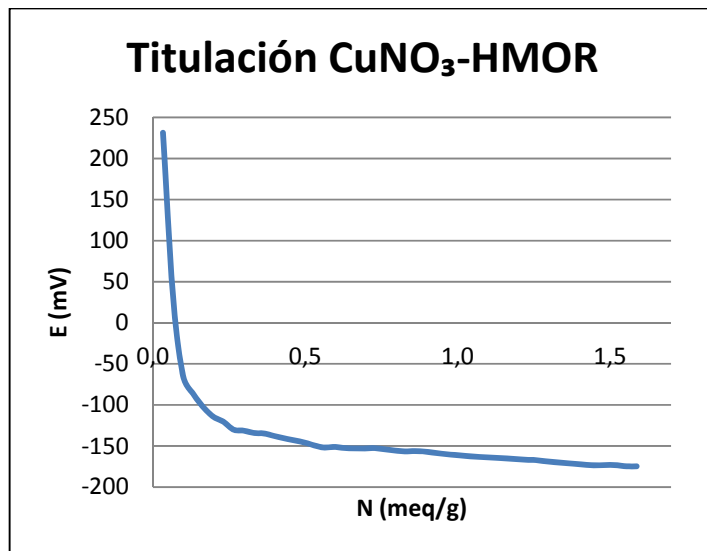
Figura 25: Curva de distribución de fuerza ácida, zeolita HMOR.



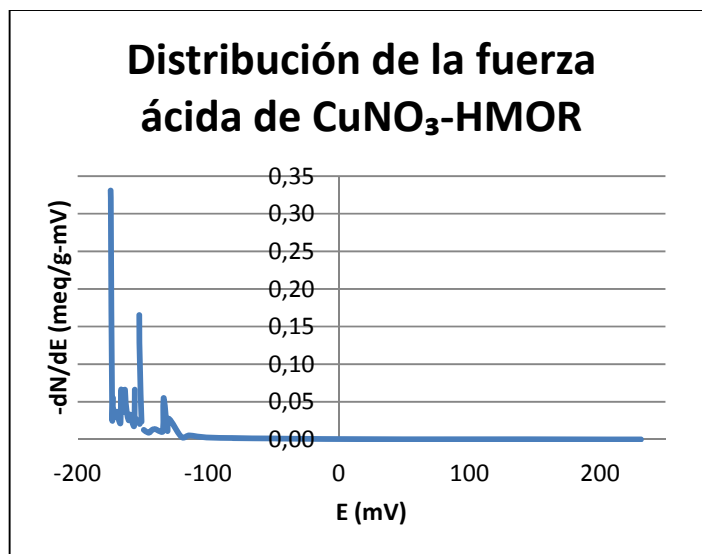
**Figura 26:** Curva de titulación potenciométrica, zeolita Ac.Cu-HMOR.



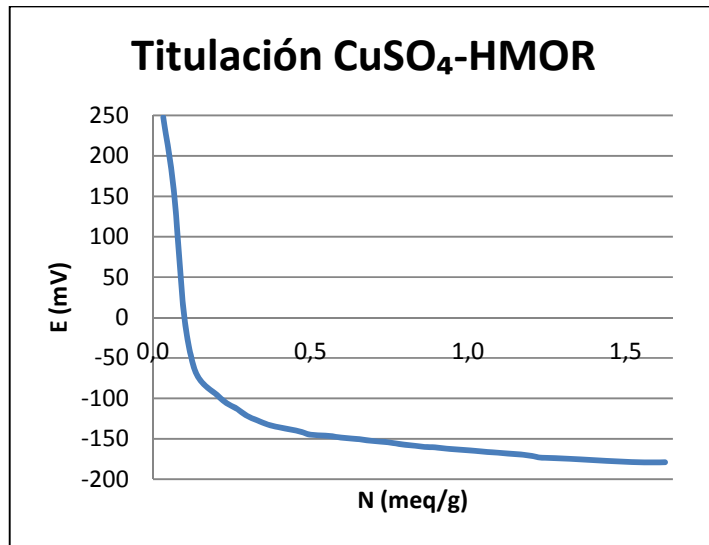
**Figura 27:** Curva de distribución de fuerza ácida zeolita Ac.Cu-HMOR.



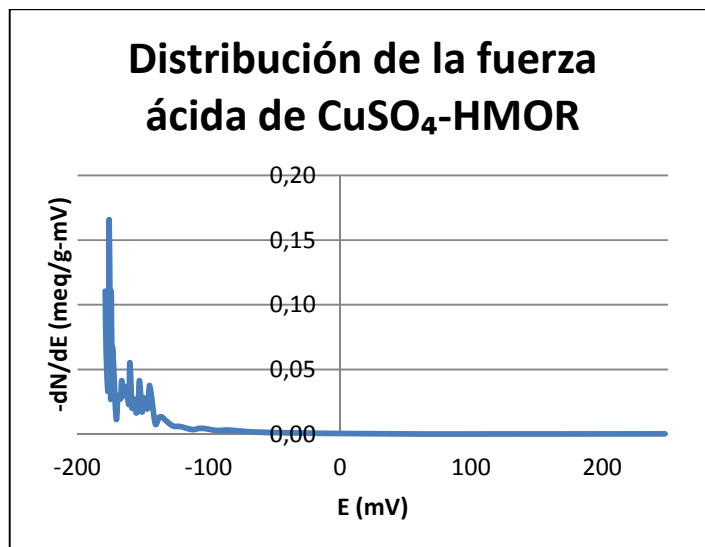
**Figura 28:** Curva de titulación potenciométrica, zeolita CuNO<sub>3</sub>-HMOR.



**Figura 29:** Curva de distribución de fuerza ácida zeolita CuNO<sub>3</sub>-HMOR.



**Figura 30:** Curva de titulación potenciométrica, zeolita  $\text{CuSO}_4\text{-HMOR}$ .



**Figura 31:** Curva de distribución de fuerza ácida zeolita  $\text{CuSO}_4\text{-HMOR}$ .



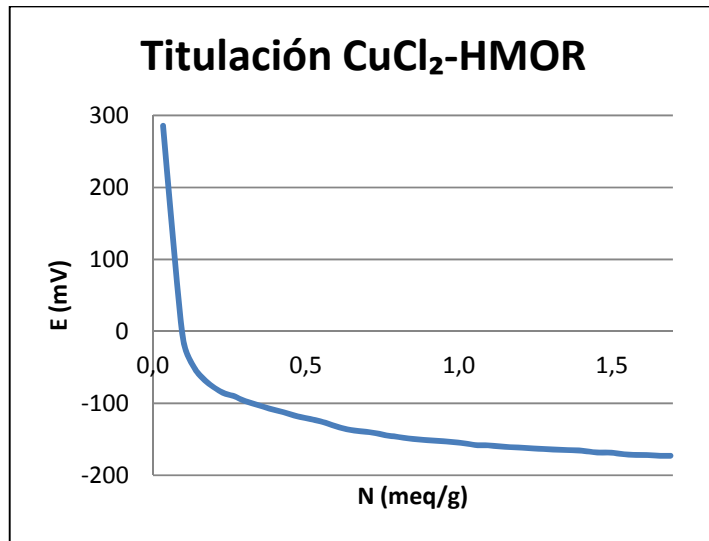


Figura 32: Curva de titulación potenciométrica, zeolita CuCl<sub>2</sub>-HMOR.

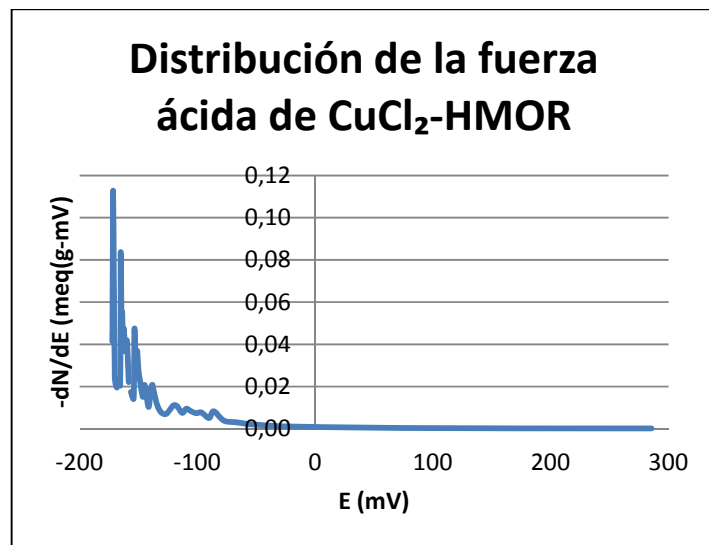


Figura 33: Curva de distribución de fuerza ácida zeolita CuCl<sub>2</sub>-HMOR.