

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Saltillo, Coahuila a 13 de julio de 2017

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por JESÚS ZAVALA GUTIÉRREZ titulado "Modelado y Simulación de un Proceso de Despolimerización Vía Pirólisis Catalítica: Polietileno de Alta Densidad (PEAD)" el cual fue presentado el día 14 de diciembre de 2015, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES



Dra. Guadalupe Neira Velázquez
Presidente

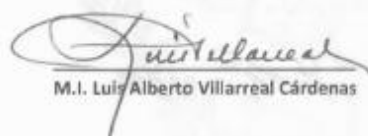


Dr. Ramiro Infante Martínez
Secretario



Dra. Adriana B. Espinoza Martínez
Vocel

Vo. Bo. del ASESORES



M.I. Luis Alberto Villarreal Cárdenas



Dr. Enrique Saldivar Guerra


TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: JESÚS ZAVALA GUTIÉRREZ FIRMA 

TITULO: Modelado y Simulación de un Proceso de Despolimerización
Vía Pirólisis Catalítica: Polietileno de Alta Densidad (PEAD).

ASESORES: M.I. Luis Alberto Villarreal Cárdenas FIRMA 

Dr. Enrique Saldívar Guerra FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 14 de Diciembre de 2015


Sello de la Institución


Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Modelado y Simulación de un Proceso de Despolimerización Vía Pirólisis Catalítica:
Poliétileno de Alta Densidad (PEAD)**

Presentada por:

JESÚS ZAVALA GUTIÉRREZ


Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

**M.I. Luis Alberto Villarreal Cárdenas
Dr. Enrique Saldívar Guerra**

SINODALES


Dra. Guadalupe Neira Velázquez
Presidente


Dr. Ramiro Infante Martínez
Secretario


Dra. Adriana B. Espinoza Martínez
Vocal

Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2015

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 14 de Diciembre de 2015


JESÚS ZAVALEA GUTIÉRREZ
Nombre y Firma



**CENTRO DE INVESTIGACION
EN QUIMICA APLICADA**

Título:

**MODELADO Y SIMULACIÓN DE UN PROCESO DE DESPOLIMERIZACIÓN
VÍA PIRÓLISIS CATALÍTICA: POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD).**

**TESIS PRESENTADA PARA ASPIRAR EL GRADO DE MAESTRO EN
TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

Presentado por:

Jesús Zavala Gutiérrez

Asesores:

M.I. Luis Alberto Villarreal Cárdenas y Dr. Enrique Saldívar Guerra

Saltillo, Coahuila.

AGRADECIMIENTO

Al finalizar un trabajo tan arduo y lleno de dificultades como el desarrollo de una tesis, es inevitable que te asalte un muy humano egocentrismo que te lleva a concentrar la mayor parte del mérito en el aporte que has hecho. Sin embargo, el análisis objetivo te muestra inmediatamente que la magnitud de ese aporte hubiese sido imposible sin la participación de personas e instituciones que han facilitado las cosas para que este trabajo llegue a un feliz término. Por ello es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para ser justo y consecuente con ellas, expresándoles mis agradecimientos.

Debo de agradecer en primera instancia de una manera personal y sincera a mis asesores Luis Alberto Villarreal Cárdenas y Enrique Saldívar Guerra, por aceptarme para realizar una tesis de maestría bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable. Las ideas propias, siempre enmarcadas en su orientación y rigurosidad, han sido la clave del buen trabajo que hemos realizado juntos. Gracias por facilitar siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante en desarrollo de esta tesis.

Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento a la profesora Odilia Pérez y al Dr. Jae Ho Lee por su importante aporte y participación activa en el desarrollo de esta tesis. Debo destacar, por encima de todo su disponibilidad y paciencia que hizo que nuestras siempre acaloradas discusiones redundaran benéficamente, tanto a nivel científico como personal. En general a todo el cuerpo académico de posgrado de CIQA por su buen seguimiento a lo largo de la estancia en la maestría. Para aquellos amigos de grupo, que han compartido conmigo los ires y venires en plano personal durante esta larga estancia. Especialmente a Habraham, Xandi, Evan, Lender, Sergio, Moices y Miguel por las largas charlas en las que me animaron e hicieron más llevaderos esos días complicados.

Y, por supuesto, el agradecimiento más profundo y sentido va para mi familia. Que gracias a su apoyo pude concluir mi maestría. A mis padres y hermanas por su apoyo y confianza. Gracias por ayudarme a cumplir mis objetivos como persona y estudiante. A mi padre por brindarme los recursos necesarios y estar a mi lado apoyándome y aconsejándome siempre. A mi madre por hacer de mí una persona a través de sus consejos, enseñanzas y amor (siempre conmigo). A mis hermanas por estar siempre presentes, acompañándome para poderme realizar. A mi esposa Yahaira e hijos Matías e Ian por darme el tiempo para realizarme profesionalmente, por estar conmigo en los momentos críticos, volviéndose mi fuerza motriz en estas instancias. Gracias.

Contenido

RESUMEN.....	5
1. INTRODUCCION	11
1,1 ANTECEDENTES.....	9
1.2 OBJETIVOS GENERALES.....	11
1.3 METODOLOGIA.....	12
1.3.1 MODELO MATEMATICO.....	12
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	19
2.1 POLIETILENO.....	16
2,2 POLIETILENO COMO COMBUSTIBLE.....	17
2.3 RECICLADO DE RESIDUOS PLASTICOS.....	17
2.3.1 RECICLADO MECANICO.....	18
2.3.2 RECUPERACION ENERGETICA.....	18
2.3.3 RECICLADO QUIMICO.....	20
2.3.3.1 PIRÓLISIS TERMICA.....	20
2.3.3.2 PIRÓLISIS CATALITICA.....	21
2.4 USO DE CATALIZADORES DURANTE LA PIRÓLISIS DE MATERIALES PLASTICOS.....	24
2.4.1 ZEOLITAS HZSM5.....	26
2.4.2 ZEOLITAS HUSY.....	28
2.5 MECANISMO DE DEGRADACION DE POLIMEROS EN ATMOSFERA INERTE...28	28
2.5.1 MECANISMO TERMICO DE DEGRADACION.....	29
2.5.2 MECANISMO CATALITICO DE DEGRADACION.....	32
2.5.2.1 ETAPA DE INICIACION DE LA CADENA. FORMACION DE CARBOCATIONES.....	33
2.5.2.2 ETAPA DE PROPAGACION DE LA CADENA.....	38
2.5.2.3 ETAPA DE TERMINACION DE LA CADENA.....	38
2.5.2.4 REACCIONES SECUNDARIAS.....	39
2.5.3 MECANISMO CATALITICO PARA EL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD(PEAD).....	41
3. METODOLOGIA DE ANALISIS.....	48

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	52
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	67
6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	70
INDICE DE FIGURAS	
INDICE DE TABLAS	

RESUMEN

En este estudio se desarrolla y evalúa un modelo matemático para el análisis del craqueo catalítico del Polietileno de Alta Densidad (PEAD) . En una primera aproximación se puede suponer que se obtienen únicamente fragmentos lineales (posiblemente con alguna doble ligadura en el esqueleto de la cadena) a partir de la ruptura aleatoria de las cadenas de polímero. Las variables a modelar serían las concentraciones de las cadenas alquílicas y alquénicas.

El trabajo puede dividirse en las siguientes secciones:

1. Se ha realizado un amplia revisión bibliográfica sobre los mecanismos de reacción de craqueo catalítico de polímeros, mostrando especial interés en aquellos trabajos en los que se emplea polietileno como material a degradar y zeolitas como catalizadores. Se han revisado especialmente datos de reactores de tipo continuo empleados en la descomposición del material.
2. Dentro de los datos recolectados de pirólisis catalítica del PEAD, se han considerado aquellos donde se emplean zeolitas HZSM-5 como catalizadores. A diferentes concentraciones de sitios activos, diferentes temperaturas y relaciones silicio – aluminio.
3. Dentro del estudio se ha considerado la influencia del tiempo de residencia de los volátiles en el reactor sobre el rendimiento de los distintos compuestos gaseosos e hidrocarburos obtenidos en la pirólisis catalítica (HZSM-5) de PEAD.
4. Como primera instancia se realiza la simulación del proceso de pirólisis catalítica de moléculas pequeñas. Y posteriormente se emplea en cadenas largas (PEAD).
5. Dentro de la simulación se ha evaluado la influencia que el porcentaje del polímero en la mezcla, así como el perfil de temperatura en el reactor, presentan sobre el rendimiento y composición de las fracciones volátiles condensadas y no condensadas obtenidas.

Los resultados obtenidos demuestran la posibilidad de utilizar este modelo matemático, para poder entender los procesos de pirólisis catalítica, para la obtención de hidrocarburos, principalmente gasolinas (C_5 - C_{10}), y posteriormente ser empleados para el estudio de la descomposición de otros polímeros. Para ello se desarrolló y se aplicó el modelo matemático de rompimiento aleatorio de cadenas que permite evaluar la cantidad relativa del polímero que evoluciona a través de cada etapa de descomposición, y se estudió la importancia del contacto existente entre el polímero y el catalizador empleado. Esto permitirá entender el proceso, para posteriormente proceder a una etapa de optimización, con la finalidad de maximizar la producción (principalmente de gasolinas).

1. INTRODUCCION

El creciente consumo de los plásticos en la actualidad se ha producido en paralelo con el desarrollo tecnológico de estos materiales, además de haber ido más allá del campo de aplicación convencional de los envases como a las áreas de la industria automotriz, vivienda, textil y todo tipo de bienes de consumo. El depósito de los mismos en vertederos, en lugar de ser una solución es un gran problema, (problema grave debido a la baja degradabilidad de los plásticos), ya que su descomposición en vertederos origina una fuerte producción de metano, más nocivo que el dióxido de carbono. Hay que tener en consideración la gran cantidad de desechos plásticos que no es recolectado en los vertederos y que va a parar a otros lugares como en los océanos (generando problemas directos a las especies marinas). Los plásticos, por su composición y su origen derivado del petróleo, y por tanto, por ser una materia prima agotable, son un residuo de alto valor, relativamente fácil de recuperar y abundante. Se han propuesto varias soluciones para aprovechar el plástico no biodegradable, entre las cuales la más atractiva es la pirólisis, en particular la pirólisis catalítica, a partir de la cual se pueden obtener combustibles.

En la pirólisis catalítica las temperaturas requeridas son menores a las utilizadas en pirólisis convencional, por lo que representa un ahorro energético significativo, además de ser atractivo económicamente. Los combustibles resultantes son similares a los obtenidos en la refinación de petróleos crudos y tienen un valor de mercado muy importante.

Los procesos de pirólisis catalítica han tomado relevancia al volverse económicamente viables, por lo que en la actualidad existen procesos comerciales exitosos operando en varios países. En la actualidad existen diversos grupos de trabajo que han publicado estudios con diversos diseños de reactores. En este trabajo se tomarán mecanismos de reacción básicos postulados en la literatura para este proceso, pero, hasta donde sabemos, no se ha modelado matemáticamente en forma rigurosa¹⁻². En la referencia 3 se revisan los modelos desarrollados hasta la fecha, todos son muy simplificados y no toman en cuenta el mecanismo detallado de reacción como se hará en este trabajo. El contar con un modelo matemático del mismo permitiría entender mejor el proceso, así como optimizar el diseño de los reactores y del proceso para maximizar la producción. En un primer paso conviene iniciar el problema de construcción del modelo con el caso más simple de atacar, que sería el polietileno de alta densidad (PEAD).

1.1 ANTECEDENTES

La acumulación de desperdicio plástico no biodegradable es un problema ecológico de enormes proporciones que puede provocar daños irreversibles, tales como la destrucción de especies marinas,¹ además de la generación de cantidades de basura que cada vez son más difíciles de manejar y contener en tiraderos urbanos. La producción anual de polímeros se estima en unas 270×10^6 Ton/año, de las cuales al menos un 50 % son termoplásticos *commodities* de las familias de las poliolefinas, poliestirenos y poli(etilen-tereftalato)s^{2,3} que son algunos de los polímeros producidos en mayor volumen a nivel mundial y en América Latina, tal como se puede ver en las figuras 2 y 3. Se estima⁴ que desde 1950 se han acumulado más de 1×10^9 Ton de plástico en el ambiente, las cuales tardarán cientos de años en degradarse. Aunque se han hecho esfuerzos muy grandes por reciclar estos materiales, la capacidad de reciclaje es limitada, ya sea por causas logísticas o por limitaciones técnicas, tanto de los procesos como de los materiales mismos que, después de varios ciclos de reciclaje, presentan una disminución de sus propiedades mecánicas. Esto último es particularmente cierto en los casos de poliolefinas y poliestirenos. Aunque existen varias estrategias que se están persiguiendo activamente para atenuar y limitar este problema, tales como la producción de plásticos verdaderamente biodegradables, entre otras, todas las que contribuyan a aliviar este problema deben ser investigadas e intentadas, dada la importancia del mismo.

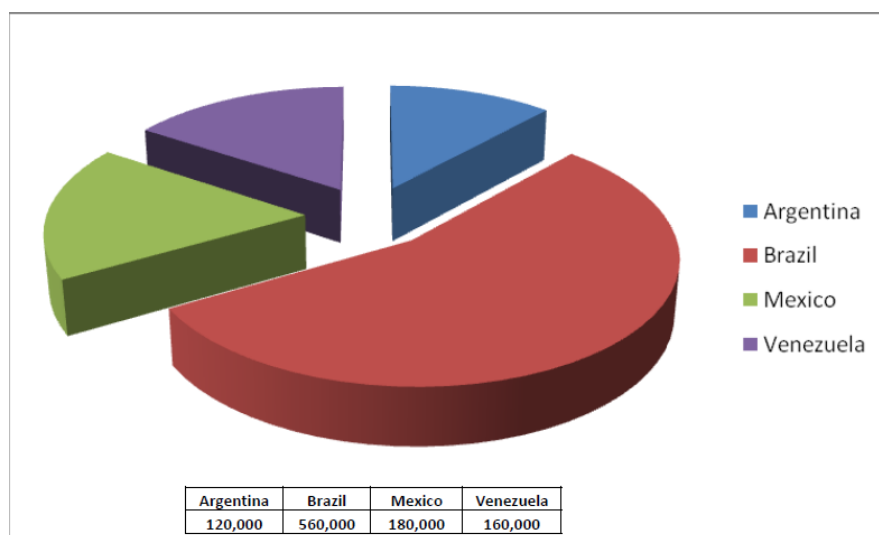


Figura 1. Producción de PEAD en América Latina (Toneladas métricas /Año)¹⁹

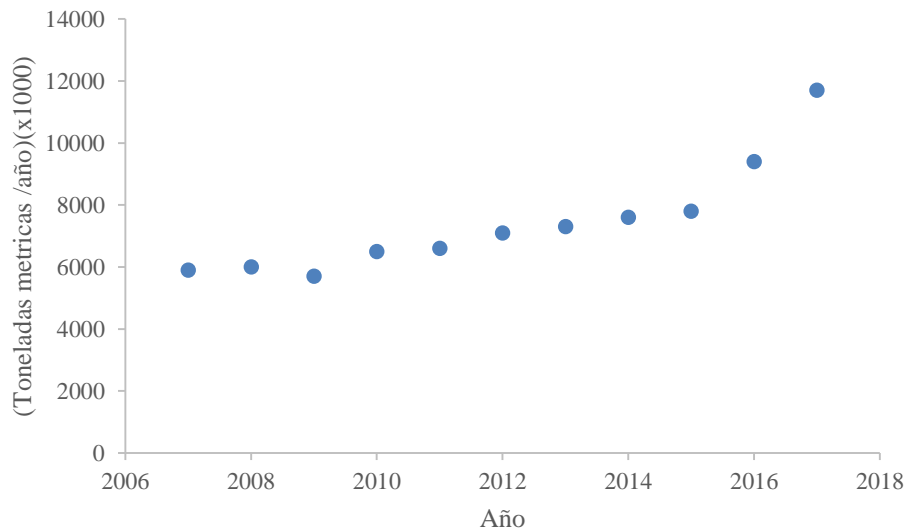


Figura 2. Demanda de Polietileno en América Latina ^{PEMEX}.

A pesar del creciente interés en plásticos biodegradables y/o provenientes de fuentes biológicas, y a las crecientes presiones sociales y de legislación para limitar el uso de plásticos tradicionales, todavía se espera que en los años próximos se mantenga una producción elevada de los mismos, especialmente tomando en cuenta los renovados esfuerzos por incrementar la producción de petróleo y gas a partir de fuentes que hasta no hace mucho tiempo se consideraban muy difíciles de explotar o económicamente no viables, así como el consumo de plásticos convencionales que sigue creciendo a una tasa más elevada (3.5 % ⁵) que la población mundial, lo que lleva a la continua construcción de plantas petroquímicas y productoras de los mismos.

Dentro del grupo de las poliolefinas, los materiales plásticos básicos son el polietileno (PE) y el polipropileno (PP). Entre los plásticos, éstos ocupan un lugar destacado en el mundo, bajo términos de volumen de producción. Ellos no tienen olor ni sabor, no son tóxicos, no son solubles en agua, son químicamente resistentes, de fácil procesamiento, ligeros y baratos.

Estas características han contribuido a la enorme popularidad de las poliolefinas en nuestro entorno. En términos de volumen de producción, las poliolefinas superan a todos los demás plásticos. Los números de producción elevados se asocian a las demandas del mercado mundial.

Una solución al problema de acumulación de desperdicio plástico no degradable es la pirólisis, en particular la pirólisis catalítica, a partir de la cual se pueden obtener combustibles. En cualquier tipo de pirólisis se procede a la ruptura de las cadenas poliméricas mediante calor, pero en el caso catalítico, las temperaturas requeridas son menores a las utilizadas en pirólisis convencional (unos 100 °C menores), lo que representa un importante ahorro energético y hace más atractivo el proceso desde el punto de vista económico. Como resultado de la pirólisis se generan cadenas hidrocarbonadas cuyas estructuras corresponden a alcanos lineales, ramificados y aromáticos (sobre todo en el caso de que la materia prima sea poliestireno, aunque hay evidencia experimental de que algunos catalizadores convierten polietilenos en compuestos aromáticos) que van desde C₂ hasta C₄₀ aproximadamente, mismas que tienen aplicación y mercado como combustibles. Los combustibles resultantes son similares a los obtenidos en la refinación de petróleos crudos y tienen un valor de mercado muy importante (en especial las gasolinas).

Estos procesos se han estudiado desde los años 1990s⁶⁻⁹, pero recientemente han cobrado más relevancia al volverse económicamente viables¹⁰⁻¹⁴; actualmente existen incluso procesos comerciales exitosos operando en varios países (ver por ejemplo ¹⁵). La pirólisis catalítica consiste en la ruptura de cadenas poliméricas en presencia de un catalizador y atmósfera inerte. Las temperaturas requeridas son de 450-550°C (vs. 600-650°C requeridas en la pirólisis convencional) y los catalizadores son generalmente zeolitas con grupos ácidos en la superficie¹³⁻¹⁴. Varios grupos han publicado estudios con diversos diseños de reactores.⁹⁻¹²

En este trabajo se modelará el proceso de craqueo catalítico en un reactor tubular de flujo tapón del PEAD, en el cual se emplean zeolitas HZSM-5 y HUSY como catalizadores, con el objeto de optimizar el proceso de degradación.

1.2. OBJETIVOS GENERALES

Los objetivos generales del estudio son:

- Generar un modelo matemático y un simulador del proceso de pirólisis catalítica de polietileno de alta densidad basado en mecanismos de reacción generalmente aceptados para dichos procesos, y que sea capaz de predecir en términos generales la composición de las corrientes de salida.
- Obtener un estimado de los coeficientes de reacción

1.3. METODOLOGIA

El proceso experimental se inicia cuando el polímero en forma de *pellets* o trozos pequeños, es primeramente fundido a 250-280 °C y después se transfiere en forma continua a un reactor tubular empacado con un catalizador ácido. El reactor se precalienta a 450-550 °C, haciendo pasar un pequeño flujo de N₂ para remover humedad adsorbida, y se mantiene en esas condiciones. El producto gaseoso se condensa en un enfriador y posteriormente se separa en equipos de destilación. Se obtienen dos corrientes de salida del proceso: gaseosa y líquida, cuyas proporciones dependen de las condiciones de operación del reactor (temperatura y tiempo de residencia), catalizador y plástico alimentado.

El tiempo de residencia en el reactor es un parámetro del proceso que permite controlar la eficiencia de la reacción. En una etapa posterior del proceso, corriente abajo del reactor, se tiene una columna de destilación que se opera por lotes y que permite la separación de fracciones del producto líquido en gases, gasolinas, turbosina, combustóleo y ceras. Existen varios diseños de reactores que se han publicado en la literatura¹⁰⁻¹¹.

1.3.1 MODELO MATEMÁTICO

La idea para modelar la reacción parte del conocimiento de las condiciones iniciales dadas por la distribución de pesos moleculares (DPM) del polímero o de los datos de la poliolefina empleada en los procesos de craqueo catalítico. En una primera aproximación se puede suponer que se obtienen únicamente fragmentos lineales (posiblemente con alguna doble ligadura en el esqueleto de la cadena) a partir de la ruptura aleatoria de las cadenas de polímero. Las variables a modelar serían las concentraciones de las cadenas alquílicas y alquénicas que se obtienen como producto, desde C₁ hasta C_{lim}, donde C_{lim} se puede estimar a partir de la DPM experimental inicial. El mecanismo de reacción se basa en la química de iones carbenio con reacciones de isomerización, ruptura beta, transferencia de protones y oligomerización-alquilación (ver Esquema 1)¹³⁻¹⁴, las cuales se ven influidas por la acidez de los sitios catalíticos.

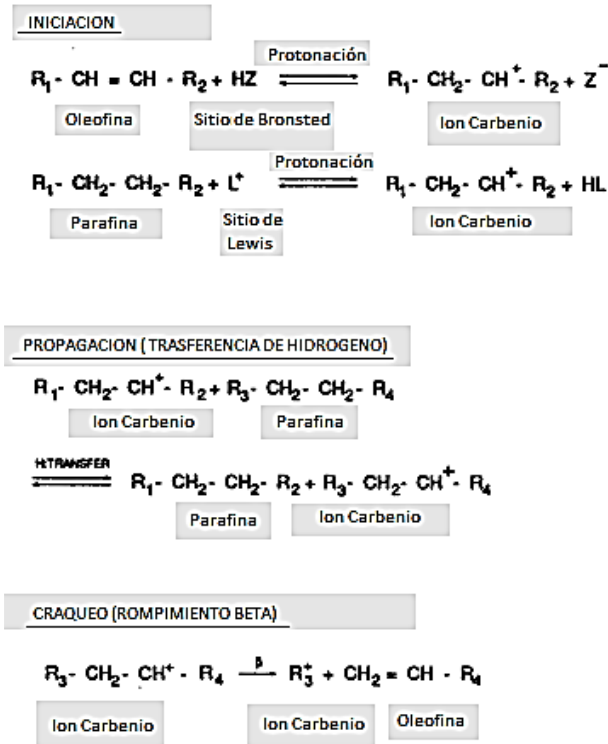


Figura 3. Mecanismo de reacción de la pirólisis catalítica ácida de poliolefinas¹³⁻¹⁴.

A partir de estas reacciones, el núcleo del modelo lo constituyen balances de masa que, sólo en forma ilustrativa y considerando sólo algunas de las reacciones del Esquema 1, tendrían la forma mostrada en las ecuaciones (1) y (2):

$$v \frac{d[P_n]}{dz} = -k_{pr}[L^+][P_n] + k_{pr-}[P_n^+][HL] - k_{tH}[P_n] \sum_{m=1}^{lim} [P_m^+] + k_{tH-}[P_n^+] \sum_{m=1}^{lim} [P_m] \quad (1)$$

$$v \frac{d[P_n^+]}{dz} = k_{pr}[L^+][P_n] - k_{pr-}[P_n^+][HL] + k_{tH}[P_n] \sum_{m=1}^{lim} [P_m^+] - k_{tH-}[P_n^+] \sum_{m=1}^{lim} [P_m] - k_{\beta}[\alpha P_n^+] + \frac{k_{\beta}}{m-2} \sum_{m=n+3}^{lim} [P_m^+] \quad (2)$$

$n = 1, \dots, lim$

Las cuales son válidas para un reactor tubular y en las que P_n , P_n^+ , L^+ y HL , representan cadenas poliolefínicas y iones carbenio de longitud n , sitios ácidos de Lewis y los correspondientes sitios ácidos neutralizados, respectivamente; k_{pr} y k_{pr-} son las constantes de reacción directa e inversa de protonación, respectivamente; k_{tH} y k_{tH-} son las constantes de reacción directa e inversa de transferencia de hidrógeno, respectivamente.

Las ecuaciones (1) y (2) sólo toman en cuenta la iniciación a partir de sitios de Lewis (como ilustración), pero durante el desarrollo de la tesis se construirán modelos más representativos del

Esquema 1 y que incluyen también la iniciación en sitios de Brønsted; asimismo, se requeriría incluir en el modelo balances para cadenas alquénicas (que contienen dobles enlaces).

Las ecuaciones (1) y (2) y los balances para el resto de las especies constituyen sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs) que se pueden resolver en forma numérica utilizando algoritmos del tipo de DDASSL¹⁵ (algoritmo de integración implícito tipo Gear de paso y orden adaptables), que son herramientas bien conocidas en nuestro grupo de trabajo, en el cual tenemos experiencia resolviendo sistemas de EDOs de grandes dimensiones¹⁶. Una vez resueltas las ecuaciones del modelo matemático, se estimaron los coeficientes cinéticos no disponibles en la literatura y se compararon las predicciones con los datos experimentales generados en nuestro laboratorio.

Se contó con el apoyo de la Dra. Odilia Pérez Camacho de CIQA, para entender mejor y enriquecer el mecanismo de reacción a fin de que represente adecuadamente los datos experimentales y sirva como una herramienta de aprendizaje y de diseño/optimización del proceso.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 POLIETILENO

El polietileno (PE) pertenece al grupo de los plásticos conocidos como termoplásticos. Está formado únicamente por átomos de carbono e hidrógeno enlazados en unidades $\sim(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)\sim$ a lo largo de la cadena polimérica.

Los polímeros de etileno son hidrocarburos saturados de alto peso molecular cuyo comportamiento químico es muy similar al de las parafinas. Las macromoléculas de estos polímeros no están unidas químicamente entre sí, excepto en las variedades de polietilenos reticulados. Es un material semicristalino que presenta una estructura molecular simétrica y una gran tendencia a cristalizar.

Existen varios tipos de polietilenos en función del grado de ramificación de las cadenas, aspecto del que dependen ciertas características físicas de los mismos. El polietileno de alta densidad (PEAD) está constituido por macromoléculas poco ramificadas, tiene gran cristalinidad y una alta resistencia. Por su parte, el polietileno de baja densidad (PEBD) está formado por macromoléculas muy ramificadas y presenta un grado de cristalinidad y una resistencia menor que el polietileno de alta densidad¹⁷.

Podemos encontrar polietilenos con propiedades intermedias a las del PEAD y el PEBD conocidos como polietileno lineal de baja densidad (PELBD). El PELBD se distingue del PEAD, sobre todo, por su mayor resistencia a la tracción, al desgarrar progresivo y a la perforación, mejor resistencia al impacto a temperaturas muy bajas y mejor resistencia a la termofisuración.

Tabla 1. Propiedades de los distintos tipos de polietilenos

Tipos PE	Grado de ramificación	Intervalo de Fusión (°C)	Densidad Aparente g/mL	Resistencia dureza	Alargamiento	Temperatura a límite de uso
PEBD	Alto	105-110	0.86-0.92	Escasa	Altos	+80
PELBD	Medio	115-125	0.92-0.94	Media	Medios	+120
PEAD	Bajo	125-135	0.94-0.96	Alta	Bajos	

En comparación con la mayoría de plásticos, el polietileno presenta una menor resistencia, menor dureza y rigidez. Por lo contrario, presenta una gran capacidad de ser estirado y una resistencia al impacto muy alta, incluso a bajas temperaturas. En general, este polímero tiene un tacto ceroso y una gran dilatación térmica, sobre todo el polietileno de baja densidad¹⁸.

En resumen, el polietileno es un termoplástico estándar, que presenta uno de los mayores porcentajes de fabricación debido a que sus buenas propiedades y su facilidad de modificación lo hacen apto para un gran cantidad de aplicaciones como puede ser en la fabricación de contenedores, juguetes, utensilios, domésticos, etc.

2.2 POLIETILENO COMO COMBUSTIBLE

Los residuos del polietileno tienen un gran poder calorífico y pueden utilizarse como combustibles (Tabla 2) para la producción de electricidad y calor. Un kilogramo de polietileno puede producir una cantidad comparable de calor, parecido al combustible para calefacción o la gasolina¹⁹.

Tabla 2. Propiedades caloríficas de materiales comunes¹⁹

Combustible	Valor Calorífico(MJ/kg)
Carbón	25-28
Madera	7-14
Aceite de calefacción/ aceite combustible	40-48
Gasolina	46
Polietileno	44

2.3 RECICLADO DE RESIDUOS PLÁSTICOS

Cuando se habla del tratamiento de los residuos plásticos, las opciones que existen son las mismas que para el resto de residuos, y están basadas en la aplicación de las tres "erres"; reducir, reutilizar y recuperar, aunque con algunas particularidades debidas a las características propias de estos materiales.

El polietileno de alta densidad es el plástico de mayor uso en el mundo, debido a sus excelentes propiedades. Es ligero, resistente tanto mecánicamente como químicamente, no se corroe, tiene bajo costo y sobre todo presenta la versatilidad de ser fabricado a la medida de las necesidades del consumidor. Todas estas características hacen que el polietileno de alta densidad posea una larga vida, cualidad útil cuando se usa, pero un problema cuando se quiera desechar. Es por ello que se deben de tener técnicas de tratamiento para este plástico. El problema radica en crear conciencia ecológica del impacto ambiental del uso descontrolado e irresponsable del

polietileno de alta densidad por parte del consumidor. Mientras que para la industria constituye un reto el hacer más eficiente su proceso y no generar desperdicios innecesarios.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que los plásticos presentan una serie de características que los hacen materiales idóneos para ser reutilizados, ya que son duraderos, lavables, resistentes, esterilizados, etc. Con el desarrollo de envases ligeros de recambio, este concepto está cada vez más vigente, tanto en el sector de la distribución (cajas, pallets, bidones industriales y otros) como en el hogar.

Una vez que han sido agotadas las vías anteriores, los plásticos pasan a convertirse en residuos, En este momento se propone su recuperación, que se puede realizar esencialmente de tres maneras alternativas: *el reciclado mecánico, la recuperación energética y el reciclado químico*¹⁹⁻²⁰.

2.3.1 RECICLADO MECÁNICO

Hoy en día, en la mayor parte de las zonas donde se utilizan plásticos se están desarrollando infraestructuras para el reciclado mecánico, para poder utilizar los residuos como material para la fabricación de los nuevos productos plásticos.

El reciclaje mecánico del polietileno de alta densidad consiste en la recepción y almacenaje de los materiales, selección del plástico o identificación, triturado del mismo a modo que el producto quede en forma de hojuelas, para poder incorporarlo de nuevo a la cadena productiva, cerrando así el círculo de producción limpia. Se recomienda un lavado del material previo a la selección del polietileno de alta densidad, que puede realizarse en el sitio del reciclaje denominado “recolección selectiva” o en lugares construidos con esa finalidad. Este tipo de reciclaje no es destructivo como el reciclaje térmico y se recomienda cuando el polietileno de alta densidad se encuentra relativamente libre de contaminantes¹⁹⁻²⁰.

El resultado de estos tratamientos es la obtención de nuevos objetos de plástico reciclado: bolsas, maceteros, tuberías de drenaje, señales de tráfico, bancos para parques, etc. Algunos de estos objetos son habituales en nuestra vida cotidiana desde hace años, como por ejemplo las bolsas de basura o las tuberías de desagüe, mientras que otros son más novedosos y están en estos momentos iniciando su ingreso a los mercados.

2.3.2 RECUPERACIÓN ENERGÉTICA

Es un método destructivo que consiste en la combustión del plástico, transformando los desechos en gases, cenizas y escorias. Esto con el objeto de obtener energía, ya que los plásticos

son compuestos con un alto poder calorífico. Para realizar esta técnica, es preciso realizar previamente estudios de eco-balance, para determinar si este tipo de reciclaje es favorable. Para realizar esta técnica de recuperación de energía, es necesario tener un estricto control de la emisión de gases contaminantes, porque aun teniendo un control cuidadoso, se emiten productos gaseosos perjudiciales a la atmósfera. Las principales ventajas y desventajas del tratamiento térmico del polietileno de alta densidad se resumen en la Tabla 3²⁰.

Tabla 3. Ventajas y desventajas del reciclado térmico del polietileno de alta densidad²⁰.

Tratamiento Térmico	Ventajas	Desventajas
Polietileno de alta densidad	Favorece el control sanitario	Emisión de gases a la atmósfera.
	Reducción de volumen	Tecnología sofisticada
	Recuperación de energía	Costo elevado
	Recuperación de metales	Pérdida de productos útiles.

Como se puede observar en la tabla 4, el polietileno contiene energía comparable con la de los combustibles fósiles, es por ello que constituye una excelente alternativa para ser usado como combustible para producir energía eléctrica y calor. El reciclaje térmico está especialmente indicado para aquellos residuos que presentan deterioro o suciedad, como es el caso de una parte de los plásticos que proceden de la agricultura o en determinados casos de residuos sólidos urbanos²⁰⁻²¹.

Tabla 4. Contenidos Energéticos de diferentes plásticos y materiales¹⁹.

Producto	Energía(kJ/kg)
Poliestireno	48
Polietileno	46
Polipropileno	40
Poli cloruro de vinilo	18.90
Gas natural	48
Papel	16.80
Madera	16
Gasolina	44

2.3.3 RECICLADO QUÍMICO

Durante el reciclado químico, los residuos y las piezas de plástico usadas se descomponen a través de un proceso químico para dar lugar a componentes más sencillos, pudiendo llegar a la obtención de los monómeros, que pueden ser utilizados nuevamente como materias primas e incluso pueden servir para producir nuevamente polímeros, que dan lugar a nuevos productos^{20,22,23}.

A diferencia de lo que ocurre en el reciclado mecánico, este procedimiento se puede aplicar tanto a mezclas de distintos polímeros (con lo que se evita la necesidad de separación por tipos), como a polímeros termoestables. El reciclado químico puede realizarse mediante diferentes procesos como *la pirólisis (térmica y catalítica), la hidrogenación y la gasificación*. Estos procesos representan alternativas de recuperación de los residuos plásticos que se encuentran actualmente en fase de desarrollo. Algunas opciones para llevar a cabo la descomposición de plásticos tienen la ventaja de que se pueden realizar utilizando parcialmente la infraestructura existente en las refinerías con tecnología ya contratada. Los inconvenientes que presenta esta alternativa se centran en:

- El costo de la necesaria separación y clasificación de plásticos.
- Las dificultades asociadas a la alimentación del equipo de tratamiento, preferiblemente en una corriente fluida.
- La necesidad de eliminación de contaminantes como el cloro y el nitrógeno.

Una vez resueltos los mayores problemas tecnológicos de estos métodos, el reto es hacer interesante la economía de estos tratamientos, cuya competitividad dependerá siempre del precio del barril de petróleo, ya que suponen la mezcla del residuo plástico con el crudo que se alimenta a la refinería²⁴.

De estos cuatros procesos de reciclado químico de poliolefinas, la pirólisis catalítica será abordada dentro de este trabajo, con la finalidad de poder explicar el por qué comienza a considerarse como un método de reciclado prometedor.

2.3.3.1 PIRÓLISIS TÉRMICA

La pirólisis o craqueo térmico se basa en la ruptura de las cadenas poliméricas en atmósfera inerte a temperaturas habitualmente comprendidas entre 400-800 °C. Con algunos polímeros de

condensación, como politetrafluoroetileno (PTFE), o de adición, como el PMMA y el poliestireno (PS), es posible obtener los monómeros originales con un rendimiento superior al 80%. Sin embargo, con la mayoría de los polímeros se obtiene una amplia distribución de productos debido al mecanismo radicalico de la pirólisis térmica. Los resultados obtenidos por diferentes autores difieren como resultado del uso de distintos tipos de reactores y condiciones de reacción. Sin embargo, las principales conclusiones son cualitativamente coincidentes. El PS produce elevados rendimientos a productos líquidos, principalmente aromáticos, siendo el estireno y el etilbenceno los mayoritarios, y genera una elevada cantidad de residuo sólido carbonoso, duro y similar al carbón, resultado de la condensación de anillos aromáticos. El PVC genera elevados rendimientos a gases, principalmente por la formación de HCl, y una cantidad destacable de residuos carbonosos. La pirólisis de PET produce también elevadas cantidades de sólidos y gases, principalmente CO y CO₂. Las poliolefinas (PEAD, PEBD y PP) generan menores cantidades de gases y residuos y elevados rendimientos a líquidos y ceras, con ligeras diferencias entre los tres polímeros en función del sistema de reacción²⁴. Un estudio detallado de la composición de los productos líquidos del craqueo térmico de poliolefinas residuales se encuentra en el trabajo de *Soják*²⁵. Uno de los procesos más conocidos para el craqueo térmico de polímeros residuales es el desarrollado por *Kaminsky*²⁶ y denominado Proceso Hamburgo. Se trata de un proceso en lecho fluidizado de arena con nitrógeno como agente de fluidización. En lo referente a los procesos industrialmente disponibles para la pirólisis de plásticos residuales, uno de los más importantes es el Polymer Cracking Process desarrollado por la compañía BP. El proceso comienza con un tratamiento previo que incluye trituración y eliminación de los compuestos no plásticos. El material así preparado se introduce en un reactor de lecho fluidizado precalentado que opera a 500 °C en ausencia de aire. Los productos de reacción abandonan el reactor junto con el gas de arrastre. El HCl formado en la descomposición del PVC se neutraliza haciendo pasar el gas por un lecho de caliza. Alrededor del 85% en peso del plástico que entra en el proceso se transforma en hidrocarburos líquidos aptos para los procesos de refinería. Se obtiene, además, casi un 15% de gases que se emplean como combustible en el propio proceso. Los materiales sólidos se separan como residuos²⁷.

2.3.3.2 PIRÓLISIS CATALÍTICA

El craqueo catalítico consiste en promover la degradación de los plásticos mediante un catalizador, normalmente un sólido con propiedades ácidas (zeolitas, sílice-alúminas, etc.). Las ventajas del uso de un catalizador para la obtención de combustibles a partir de residuos plásticos pueden resumirse en los siguientes puntos²⁸.

- Reduce significativamente las temperaturas y tiempos de reacción. Se obtienen conversiones mayores con temperaturas y tiempos menores en comparación con el craqueo térmico.
- Proporciona un mejor control sobre la distribución de productos en el craqueo de PEBD, PEAD y polipropileno(PP). Mientras la degradación meramente térmica da como resultado un amplio intervalo de productos, la selectividad hacia determinadas fracciones puede incrementarse mediante la utilización de un catalizador adecuado. Por ejemplo, la selectividad a productos en el intervalo de la gasolina (C5-C12) aumenta en gran medida usando catalizadores. Los aceites obtenidos mediante craqueo catalítico contienen, además, menos compuestos lineales y más compuestos ramificados y aromáticos.

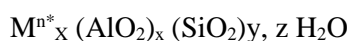
No obstante, el empleo de catalizadores directamente en contacto con los residuos plásticos presenta una serie de problemas operativos, como su posible desactivación por coquización²⁹ o envenenamiento provocado por la presencia de heteroátomos tales como Cl, N, S y diversos metales presentes en los residuos plásticos. Asimismo, la elevada viscosidad de los polímeros plantea problemas operativos en los reactores. Una de las alternativas que se plantean en la actualidad es la utilización de una etapa previa de craqueo térmico seguida de un reformado catalítico de los productos del craqueo térmico. Son muchos los catalizadores que se han evaluado en la degradación de plásticos. Estos catalizadores suelen ser sólidos con propiedades ácidas, aunque se han utilizado también catalizadores homogéneos³⁰ y alcalinos. Los primeros catalizadores heterogéneos utilizados para el craqueo de plásticos fueron óxidos amorfos con propiedades ácidas, como la alúmina, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-titania, entre otros³¹, y arcillas³². La escasa fuerza ácida de los materiales amorfos y la ausencia de una estructura ordenada que permita controlar la selectividad hacia productos de mayor valor añadido, determinaron el desarrollo de nuevos tipos de catalizadores de mayor actividad y selectividad. Las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos microporosos, han sido los catalizadores más empleados por su elevada acidez y selectividad de forma³³. Las primeras investigaciones atañen a catalizadores empleados en los procesos de refinación³⁴, como las zeolitas Y, X, ZSM-5 o mordenita³⁵. Más recientemente, se ha investigado la aplicación de otros tipos de zeolitas, como la zeolita Beta³⁶, y los galiosilicatos³⁷ para obtener mezclas de hidrocarburos ricas en compuestos aromáticos. Debido al gran tamaño que poseen las macromoléculas de plástico, éstas ven restringida su difusión a través del sistema microporoso de las zeolitas (diámetro de poro inferior a 12 Å), de manera que sólo los centros activos situados en la superficie externa

del catalizador son accesibles a las mismas, lo que limita la actividad de estos catalizadores. Para minimizar este problema, se han desarrollado materiales mesoestructurados (tipo MCM-41 o SBA-15), que presentan un sistema ordenado de canales mesoporosos³⁸. Estos materiales consiguen elevadas conversiones y elevados rendimientos a hidrocarburos líquidos, en detrimento de los gases, debido a su menor acidez y mayor tamaño de poro, entre 2,5 y 30 nm, según el material. Además, muestran menores selectividades hacia aromáticos y mayores rendimientos a isoparafinas y olefinas. La principal desventaja de estos catalizadores es su moderada acidez, debido a que sus paredes no presentan una estructura cristalina³⁹. La utilización de zeolitas con cristales de tamaño nanométrico y, por tanto, de elevada superficie externa, solventaría, por un lado, los problemas difusionales que presentan las zeolitas microcristalinas convencionales y, por otro, el problema de moderada acidez encontrada para los materiales mesoestructurados. Las investigaciones con zeolitas nanocristalinas están demostrando que las propiedades texturales mejoradas de estos catalizadores redundan en mayores actividades en la degradación de plásticos⁴⁰. Estas investigaciones han dado lugar a otra estrategia en la síntesis de catalizadores: la creación de zeolitas que incorporan mesoporos a su estructura microporosa original, obtenidas mediante diferentes procedimientos⁴¹, denominadas zeolitas de porosidad jerarquizada. Kaminsky²⁶ modificó posteriormente su proceso térmico para sustituir el lecho de arena del reactor por un catalizador de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC)⁴². Este diseño se probó en la degradación de PE y PS a temperaturas entre 450-515 °C y alimentando 1 kg h⁻¹ de polímero al reactor. A escala industrial, la compañía japonesa Fuji Recycle desarrolló con Mobil Oil un proceso que actualmente se lleva a cabo en una planta con capacidad para tratar 5000 toneladas al año de residuos plásticos. Previamente a ser alimentados, los residuos plásticos se trituran y lavan, separándose el PET y el PVC del resto por flotación. La mezcla de poliolefinas resultante se calienta a 250 °C y se alimenta a un reactor de craqueo térmico a 400 °C. Los gases generados se llevan a un reactor catalítico donde se produce su reformado. El catalizador utilizado es zeolita HZSM-5 y HUSY. Los productos que se obtienen a partir de estos catalizadores varían, pero generalmente están constituidos por un 80% de líquidos (50 % gasolina, 25 % queroseno y 25 % gasóleo), 15 % de gases y un 5 % de residuos sólidos⁴².

2.4 USO DE CATALIZADORES DURANTE LA PIRÓLISIS DE MATERIALES PLÁSTICOS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos basadas en un esqueleto estructural aniónico rígido. Pueden considerarse constituidos por tetraedros TO_4 [donde T puede ser Silicio (Si) o Aluminio (Al)] que forman un sistema tridimensional por la compartición de un átomo de oxígeno entre dos tetraedros. Poseen propiedades de mallas moleculares debido a la existencia de un sistema de cavidades y de canales de dimensiones moleculares⁴³. Las cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (Na^+ , K^+ , etc) y pueden retener moléculas huésped removibles y reemplazables (agua en las zeolitas naturales. Su nombre proviene de su capacidad para perder agua por calentamiento (del griego *zeo*, hervir, y *lithos*, piedra).

Las zeolitas presentan la siguiente fórmula general;



Donde M es un catión de valencia n, z el número de moléculas de agua y la suma de x y y indica el número de tetraedros por celda unidad.

Las zeolitas poseen capacidad de intercambio iónico (por intercambio completo o parcial de los cationes M^{+n}), y se utilizan en numerosas aplicaciones industriales tales como procesos de adsorción y separación, como agente desecante, como aditivo para detergentes, en el tratamiento de desechos y residuos nucleares, como suplemento alimentario para animales, en aditivos para suelos, etc. Sin embargo, las aplicaciones más interesantes de estos materiales están relacionadas con la catálisis ya que se emplean ampliamente como catalizadores en la industria del petróleo, principalmente en procesos de craqueo catalítico, alquilación e isomerización de hidrocarburos, siendo por ello materiales de alto interés tecnológico⁴³.

Las razones para su amplia utilización en catálisis están relacionadas con las siguientes características de las zeolitas:

1. Tienen áreas superficiales grandes (cerca de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) y la alta capacidad de adsorción en su sistema de canales.
2. Las propiedades de adsorción pueden controlarse al punto que puedan tornarse sólidos hidrofílicos o hidrofóbicos.
3. Es posible generar sitios ácidos en la red cristalina y su fuerza y concentración puede controlarse para una determinada aplicación.

4. Las dimensiones de los canales y las cavidades (3 – 13 Å) están en un intervalo típico de las dimensiones de las moléculas orgánicas, posibilitando su aplicación como mallas moleculares en la separación de hidrocarburos y otras moléculas.
5. Presentan selectividad de forma a los reactivos, productos y/o estados de transición debido a los sistemas de canales, lo que evita o minimiza la formación de subproductos indeseables.
6. Poseen buena estabilidad hidrotérmica, química y mecánica, pudiendo regenerarse para su reutilización en procesos químicos.

Las unidades de construcción primaria de las zeolitas son los tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales, originando una gran variedad de estructuras diferentes. La actividad catalítica de las zeolitas en procesos de catálisis ácida se atribuye principalmente, a la existencia de sitios *ácidos de Brønsted* y los sitios *ácidos de Lewis*, como se muestra en la figura 4 y figura 5 respectivamente⁴².

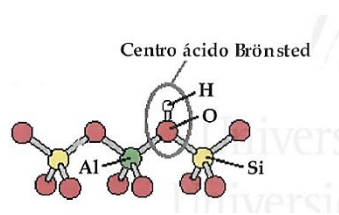


Figura 4. Sitio ácido de Brønsted en zeolitas.

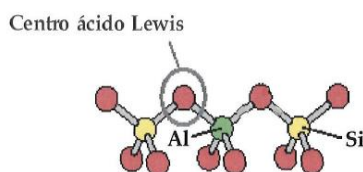


Figura 5. Sitio ácido de Lewis en zeolitas.

Donde los centros ácidos de Brønsted están relacionados con el aluminio estructural de la zeolita. Estos centros se crean al introducir protones (forma ácida de la zeolita) que compensan la carga negativa neta asociada a cada átomo del aluminio incorporado a la estructura de la zeolita. En estos centros el protón está incorporado a la estructura de la zeolita. En estos centros el protón está enlazado al oxígeno puente entre el silicio y el aluminio, creándose un enlace O-H mucho más lábil que el existente cuando se unen a través del oxígeno puente entre dos de Silicio. En cambio, los centros ácidos de Lewis se relacionan con el aluminio extra-estructural o

bien con el aluminio distorsionado de la estructura. Estas especies de aluminio tienen propiedades de aceptores de electrones. El aluminio extra-estructural se genera normalmente durante la síntesis, calcinación y/o procesos de intercambio iónico. Por ejemplo, la calcinación de la forma ácida de la zeolita por encima de 400°C causa la descomposición de los grupos hidroxilo y la liberación de agua, como se muestra en la figura 6.

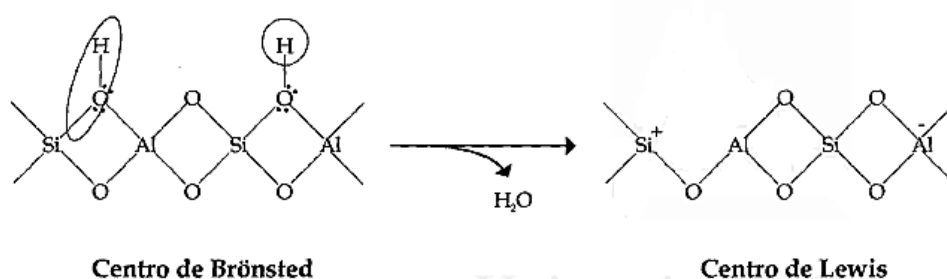


Figura 6. Sitio ácido de Lewis en zeolitas.

Sin embargo, estos centros de Lewis son inestables, sobre todo a altas temperaturas y en presencia de vapor de agua, con lo que finalmente se acaba expulsando el aluminio de la estructura produciendo distintas especies de óxidos y /o hidróxidos, las cuales constituyen también centros de este tipo.

En general, con la intención de reducir la amplia cantidad de productos obtenidos durante el proceso pirolítico, se ha planteado la posibilidad de utilizar durante dicho proceso materiales específicos como es el caso de catalizadores. Mediante el empleo de estos materiales es posible aumentar el rendimiento obtenido de ciertos productos valiosos industriales, incrementando el valor de los procesos de reciclado así como de los compuestos generados. Además, el empleo de catalizadores hace posible reducir la temperatura necesaria para que el proceso de pirólisis tenga lugar⁴⁴.

2.4.1 ZEOLITAS HZSM-5

La zeolita HZSM-5 tiene una topología MFI (Zeolite Socony Mobil-five) y se caracteriza por contener un elevado porcentaje de silicio lo que le confiere una relación Si/Al mayor a 17 (llamadas pentasil por un alto porcentaje de la relación silicio /aluminio). Su estructura surge de la combinación de ciclos de cinco tetraedros formando cadenas que se combinan generando láminas que se unen entre sí dando como resultado la estructura característica de este tipo de zeolitas, como se muestra en la figura 7. La combinación de láminas se produce de forma tal que existe una relación de inversión por centro de síntesis entre todas las láminas vecinas. La

estructura resultante es tridimensional, de simetría ortorrómbica, y presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan: uno rectilíneo y otro sinusoidal. A ambos canales se ingresa por aberturas formadas por anillo de 10 átomos de oxígeno, de un diámetro cercano a los 6 Å.

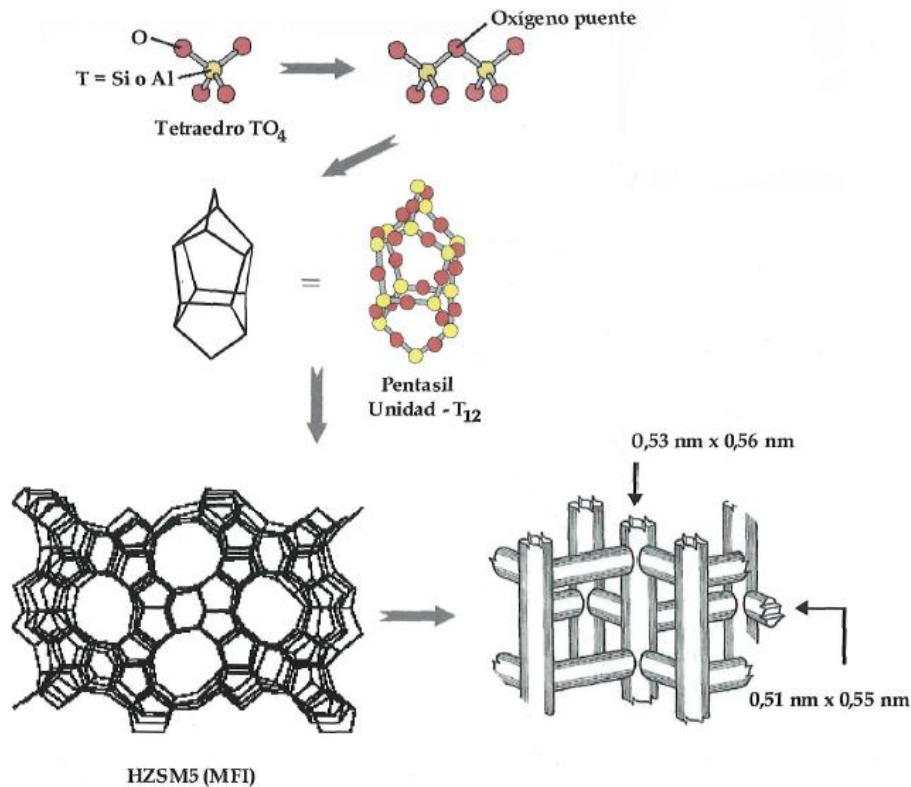
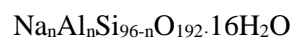


Figura 7. Representación esquemática de la estructura de la zeolita HZSM-5.

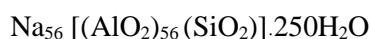
La celda unitaria de la zeolita HZSM-5 contiene 96 tetraedros y su fórmula empírica es;



Tanto el tamaño de poro como su alta resistencia térmica e hidrotérmica y su elevada acidez dan a las zeolitas pentasil, grandes posibilidades de aplicación en la industria petroquímica y química fina³⁶. A diferencia de las zeolitas HY (HUSY), no presentan cavidades sino únicamente las citadas intersecciones en donde existe un reducido espacio libre adicional al correspondiente del tamaño de poro propiamente dicho^{43,44}.

2.4.2 ZEOLITAS HUSY

La zeolita HY es una zeolita sintética isomórfica cuya topología pertenece al grupo FAU (Faujasite) y presenta una relación Si/Al comprendida entre 3 y 6. La fórmula empírica por celda unitaria se muestra a continuación:



Presentan 192 tetraedros por celda unitaria. La unidad estructural básica de esta zeolita es la sodalita, la cual consiste en un octaedro truncado, constituido por veinte cuatro tetraedros de silicio y/o aluminio dispuestos de modo que conducen a seis ventanas de cuatro miembros y a ocho de seis. La conexión entre las distintas unidades de sodalita se realiza por puentes de oxígeno a través de las caras con ventanas de seis miembros, resultando la estructura representada en la figura

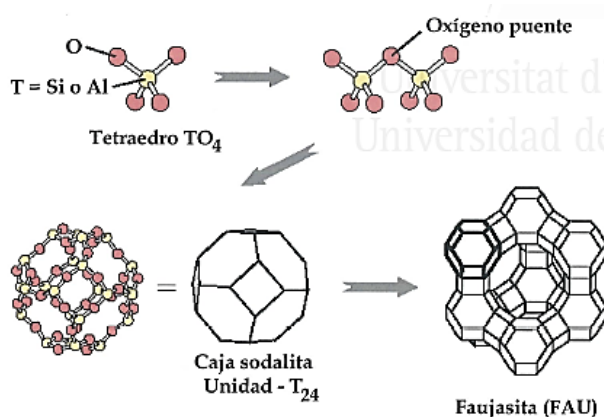


Figura 8. Representación esquemática de la estructura de la zeolita HY

La zeolita HY presenta una cavidad central de gran tamaño (12 Å), que se enlaza tridimensionalmente con las unidades siguientes a través de canales limitados por eventos de doce átomos, con una abertura libre de 7.4 Å. Si la zeolita HY se somete a diversos tratamientos de desaluminización y estabilización, se convierte en la zeolita HUSY (zeolita HY ultraestable)⁴³.

2.5 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS EN ATMÓSFERA INERTE.

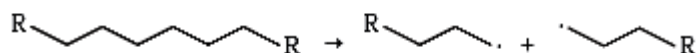
Fundamentalmente se pueden distinguir dos mecanismos bien diferenciados de degradación del polietileno, según haya o no catalizador presente: mecanismos térmicos y mecanismo catalítico; además es importante conocer las diferentes reacciones que pueden propiciarse debido al

catalizador empleado en los procesos de craqueo. A continuación se detallan las distintas reacciones involucradas en cada una de las etapas constituyentes de ambos mecanismos, así como las involucradas en las superficies de los catalizadores.

2.5.1 MECANISMO TÉRMICO DE DEGRADACIÓN

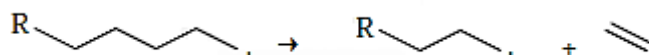
El mecanismo de degradación térmica del polietileno ha sido descrito ampliamente en la bibliografía. De forma general, la descomposición térmica de las poliolefinas se describe como un mecanismo que tiene lugar a través de la formación de radicales libres. Está compuesta de las etapas de iniciación, propagación y terminación propias de un mecanismo de estas características⁴⁵, donde las reacciones de extracción de hidrógeno ocupan un papel importante en las distintas etapas que componen el proceso^{46,47}. Las diferentes reacciones involucradas en un mecanismo por radicales libres podrían describirse del siguiente modo:

- a) **Iniciación:** consiste en la rotura del polímero dando lugar a los radicales primarios que pueden contener varios átomos de carbono.



Esta iniciación puede tener lugar en enlaces carbono-carbono débiles de la cadena, en impurezas presentes en la misma, etc. Como resultado, los productos iniciales, a partir de los cuales continuará el proceso por radicales libres, variarán de una cadena a otra obteniéndose un amplio abanico de posibilidades⁴⁸

- b) **Propagación:** es una etapa en la que pueden tener lugar varias reacciones. Una posibilidad es que se produzca una rotura en posición β del radical primario formado en la etapa de iniciación que conduce a la obtención del monómero constituyente del material degradado y un nuevo radical.

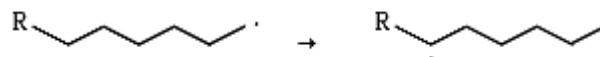


El radical generado debido a esta rotura debe estabilizarse; proceso que se lleva a cabo mediante la transferencia de hidrógeno. Esta transferencia puede ser inter- o intramolecular. Las reacciones de las dos posibles rutas de estabilización y transferencia se muestran a continuación:

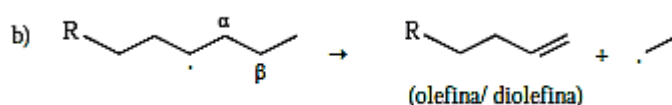
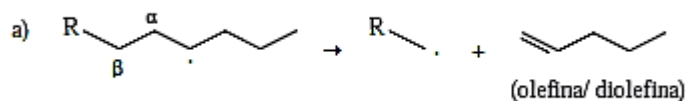
1. Ruta 1:

Consta de dos pasos y da lugar a un compuesto insaturado:

- I. Transferencia intramolecular de hidrógeno, implica el paso de un hidrógeno de un carbono a otro dentro de la misma molécula.

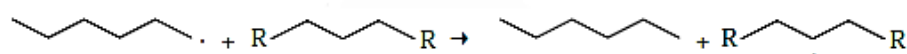


- II. Rotura del enlace en posición β respecto al radical:



2. Ruta 2:

Consta de un único paso, la transferencia intramolecular, que supone la extracción de un hidrógeno de una cadena cercana, dando como resultado un compuesto saturado.



En general, en el caso del polietileno, el mecanismo de transferencia intramolecular está muy favorecido debido a la enorme cantidad de hidrógenos que se encuentran en la cadena de polímero a degradar, siendo el proceso mayoritario.

Las reacciones de formación de monómeros así como de transferencia de hidrógeno que aparecen en esta etapa de propagación están muy influidas por factores como la temperatura o la presión así como por la cantidad de hidrógenos presentes en la molécula⁴⁸⁻⁵⁰. A elevadas temperaturas la reacción de generación de monómeros o rotura β está mucho más favorecida que a temperaturas moderadas y se generan un mayor número de radicales cortos que tienden a evolucionar a través de la reacción que produce parafinas (transferencia intermolecular). Por otra parte, si la molécula cuenta con abundancia de hidrógenos, las reacciones de transferencia y posterior rotura en β (ruta 1) se verán favorecidas frente a las roturas β que pueden generar

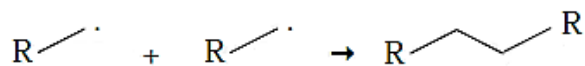
monómeros, por lo que el rendimiento obtenido de este producto será reducido^{50,51}. Además, la naturaleza del material a degradar también influye en los productos obtenidos, pudiendo obtenerse en esta etapa cantidades considerables del monómero constituyente del polímero, resultado de la primera de las roturas del radical primario.

Como resultado de la combinación de todos los procesos de estabilización se obtienen, en mayor o menor medida como productos de la etapa de propagación, un compuesto saturado, uno insaturado y un nuevo radical libre, que podría seguir cualquiera de las rutas comentadas anteriormente o continuar por la etapa de terminación.

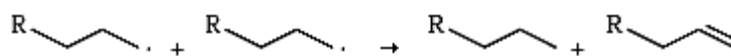
c) **Terminación:** es la etapa en la que se produce la recombinación de radicales.

Principalmente se pueden destacar dos tipos de reacciones que pueden tener lugar en la etapa final de la degradación del polietileno, recombinación y desproporción⁵¹:

1. **Recombinación:** consiste en la unión de dos radicales para la generación de una nueva molécula.



2. **Desproporción:** en este tipo de reacción, los dos radicales involucrados se combinan dando lugar a un alcano y una olefina como producto final.



De forma general, ya que la degradación térmica sigue un mecanismo radicalico donde la estabilidad de los radicales involucrados determina las reacciones favorecidas en cada una de las etapas, el tipo de material a degradar influye en las distintas etapas del proceso. En el caso concreto del polietileno de baja densidad, donde abundan las cadenas laterales, las transferencias intramoleculares producidas favorecen los radicales terciarios debido a que son más estables que los primarios o los secundarios. Este hecho hace que en la etapa de propagación se favorezcan las reacciones de estabilización por transferencia frente a las roturas

β iniciales que dan lugar al monómero. Como resultado de esta vía preferencial, la cantidad de monómero obtenido no es apreciable, obteniendo como resultado de este proceso de degradación térmica una mezcla de hidrocarburos saturados e insaturados de distinta longitud⁴⁸⁻⁵⁰. Es por ello que la degradación térmica del polietileno no resulta adecuada para la obtención de cantidades apreciables de eteno, siendo necesaria la mejora de este proceso para la generación preferencial de este producto de gran interés industrial.

2.5.2 MECANISMO CATALÍTICO DE DEGRADACIÓN

Las grandes diferencias en la naturaleza y composición de los productos del craqueo catalítico respecto al craqueo térmico ponen de manifiesto diferencias en el mecanismo de reacción. El craqueo térmico da como productos mayoritarios los gases de la fracción C_2 , así como metano, y la gasolina producida es rica en olefinas con pocos productos ramificados. Por el contrario, el craqueo catalítico produce un mayor rendimiento a gasolinas con un mayor contenido en compuestos ramificados, así como aromáticos⁵².

El mecanismo de degradación catalítico de plásticos se asimila a un mecanismo iónico, que involucra diferentes tipos de reacciones elementales, las cuales se cree que transcurren a través de la *teoría del ion carbenio*⁵³. Éste se desarrolla a través de carbocationes, especies iónicas con carga positiva, en los centros ácidos (centros activos) del catalizador. De acuerdo con el mecanismo propuesto, este proceso consta de tres etapas fundamentales:

- a) ***Etapas de iniciación de la cadena:*** Consiste en el ataque de un centro activo a una molécula para producir el complejo activado, el cual debería de corresponder a la formación de un carbocación.
- b) ***Etapas de propagación:*** Se representa por la transferencia de un ion hidruro desde una molécula reactante a un carbocación inestable adsorbido, en el centro activo y su posterior transformación.
- c) ***Etapas de terminación:*** Desorción de los productos adsorbidos dando una olefina y restaurando el centro activo original.

A pesar de los considerables avances tecnológicos y la enorme cantidad de trabajos llevados a cabo en cuanto al estudio del mecanismo de craqueo, todavía existen algunas discusiones,

acerca de la naturaleza exacta de los centros activos, la naturaleza del estado de transición o incluso la posible existencia de más de una ruta a través de la cual se desarrolle la reacción^{54,55}.

2.5.2.1 ETAPA DE INICIACIÓN DE LA CADENA. FORMACIÓN DE CARBOCATIONES

Cuando un hidrocarburo reacciona en la superficie de estos catalizadores ácidos, ocurren una serie de reacciones en las que intervienen carbocationes y cuya velocidad depende de la naturaleza del carbocatión y de la naturaleza y la fuerza del centro ácido implicado en la reacción. En la figura 9 se muestran los dos tipos de carbocationes presentes en un proceso de craqueo catalítico. Dado que hay evidencias de que una reacción dada ocurre en un intervalo relativamente estrecho de acidez de los centros ácidos, la selectividad del catalizador puede controlarse ajustando la acidez de los centros activos (Wojciechowski y col., 1986)⁵⁵.

Existen dos tipos de carbocationes que intervienen en las reacciones de craqueo catalítico, los cuales reciben el nombre de⁵⁶⁻⁵⁸:

- **Ion carbenio**, son trivalentes y contienen un átomo de carbono electrodeficiente con hibridación sp^2 , con un orbital p vacío. Es decir, un átomo de carbono catiónico en esta especie tiene sólo seis electrones en su capa de valencia. La estructura de los iones carbenio puede describirse utilizando enlaces de dos centros y dos electrones (estructura de Lewis).
- **Ion carbonio**, son pentavalentes y a diferencia de los anteriores no pueden describirse solamente por enlaces de dos centros y dos electrones. Es necesario para ello utilizar una representación espacial ya que se presentan enlaces de tres centros y dos electrones (3c-2e). En estas especies, el átomo de carbono tiene el octeto electrónico completo (lo que justifica el uso del sufijo “onio”).

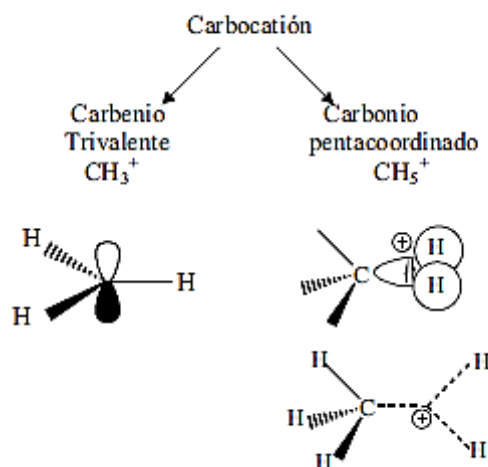


Figura 9. Iones carbenio y carbonio presentes en el craqueo catalítico

En los iones carbonio, dado que la expansión del octeto del átomo de carbono con participación de los enlaces $3d$ no está favorecida energéticamente, existen sólo ocho electrones en la capa de valencia y, por lo tanto, el átomo de carbono no puede exceder la tetravalencia. Así, un aumento en el número de coordinación de los iones carbonio conduce, necesariamente, a una disminución del orden de enlace de los otros átomos enlazados al átomo de carbono. El enlace $3c-2e$, en el que tres átomos comparten el enlace σ formando un único orbital molecular, se representa con líneas punteadas (Figura 10).

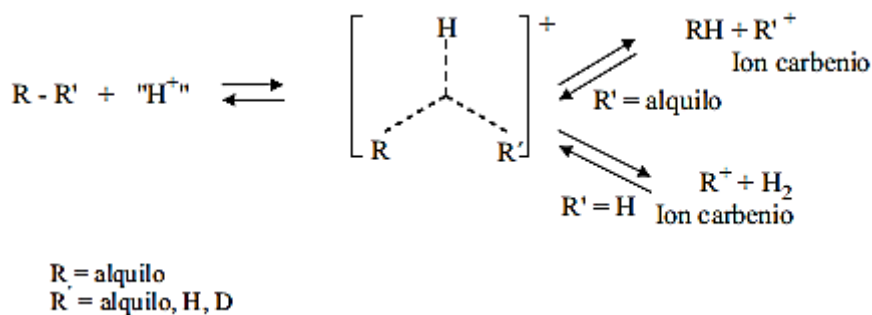


Figura 10. Formación de un ion carbonio por protonación de un alcano

Los alcanos protonados ($\text{C}_n\text{H}_{2n+3}^+$), o iones alconio, han sido objeto de intensa investigación dado que constituyen los intermediarios de reacción en la activación electrofílica de los alcanos. Debido a un efecto inductivo de los grupos alquilo y a un posible efecto de hiperconjugación, la estabilidad de los carbocationes aumenta con la ramificación. Así, los carbocationes terciarios son más estables que los secundarios, y éstos a su vez, más que los primarios^{59,61}. Los

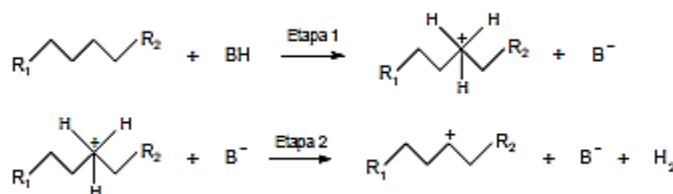
mecanismos para las reacciones de hidrocarburos sobre zeolitas involucran la transferencia de protones y la formación de carbocationes como intermediarios reactivos. Los carbocationes, iones carbonio y carbenio, pueden producirse de acuerdo con diferentes mecanismos. La protonación de un alqueno (olefina) conduce a la formación de un ion alquilcarbenio⁶⁰. Si el protón reacciona con una molécula saturada como la de un alcano (parafina), la protonación conduce a la formación de un ion alquilcarbonio. Este ion puede también transformarse en un ion alquilcarbenio más pequeño por eliminación de una molécula de alcano o de hidrógeno molecular, involucrando reacciones de craqueo. La activación de un alcano es más difícil que la de un alqueno y ocurre bajo condiciones de alta temperatura⁵⁷.

Existe un acuerdo generalizado en la literatura acerca de la naturaleza del centro activo así como del mecanismo a través del cual se produce el craqueo de olefinas y alquilaromáticos. Sin embargo, no sucede lo mismo en el caso del craqueo de parafinas, donde la etapa de iniciación ha sido ampliamente debatida⁵⁴. Se muestran a continuación los diferentes mecanismos propuestos en la literatura.

1. Adición de protón a molécula saturada en centro de Brønsted

Protonación del enlace C-H

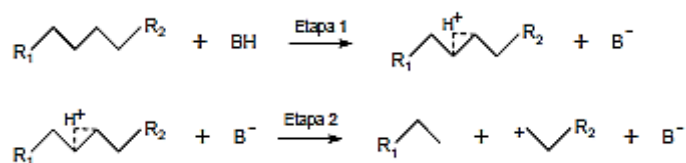
Se genera un ion carbonio por ataque del centro Brønsted (BH) en el enlace C-H (Etapa 1), que evoluciona para dar H₂ y un ion carbenio adsorbido (Etapa 2)^{61,62}.



La protonación del enlace C-H no se lleva a cabo en carbonos primarios, obteniéndose principalmente H₂ con parafinas que contienen carbonos terciarios.

Protonación del enlace C-C

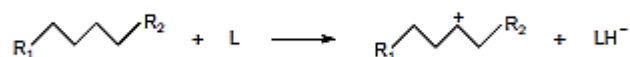
Ataque del protón sobre el enlace C-C para dar un ion carbonio. Éste craquea protolíticamente para dar una parafina en la fase gas y un ion carbenio más corto adsorbido sobre el centro Brønsted⁶¹⁻⁶³.



En cuanto a parafinas lineales, la probabilidad de rotura de cada uno de los enlaces C-C obedece únicamente a criterios estadísticos sin que esto implique grandes barreras energéticas⁶⁴.

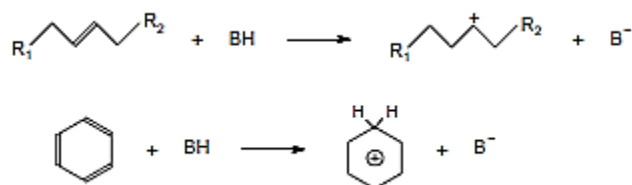
2. *Abstracción de ion hidruro (H⁻) en centro de Lewis*

Diversos investigadores ⁶²⁻⁶⁴ han propuesto esta vía para formación de la primera superficie carbenia, en la cual un centro Lewis (L) extrae directamente un ion hidruro generando un ion carbenio.



3. *Adición de protón a molécula insaturada en centro Brønsted*

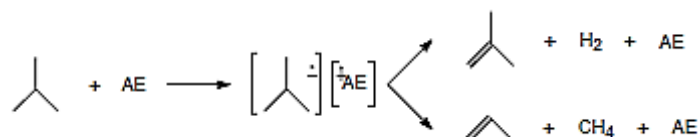
Al principio se creía que la presencia de olefinas, siempre en niveles de trazas, era necesario para iniciar el craqueo de parafinas⁶⁵. Éstas son protonadas en los centros Brønsted formando un ion carbenio adsorbido, el cual es capaz de inducir el mecanismo de craqueo al abstraer un ion hidruro de la parafina.



La formación de estas olefinas también ha sido tema de profundo debate. Éstas podrían estar presentes en niveles de trazas en la alimentación o formarse por craqueo térmico. También ha sido atribuida a un ataque directo de un protón sobre un enlace C-H de una parafina, para dar H₂ y una olefina⁶¹

McVicker⁶⁶ propuso un mecanismo según el cual, en los momentos iniciales de la reacción de craqueo, puede tener lugar la interacción entre una molécula de un alcano y

un aceptor de electrones (AE), para producir H₂ y una olefina. Éstas se adsorbían rápidamente en los centros Brønsted generando la superficie catalítica (superficie carbenia):



Este efecto promotor por parte de aceptores de electrones también ha sido puesto en evidencia por Corma⁵⁴.

Además existen trabajos recientes (ver *figura 11*) que muestran las reacciones típicas del mecanismo de rompimiento parafínico sobre el ácido catalítico. En el mecanismo monomolecular (A), una molécula de parafina es protonada por un ácido de Brønsted para formar un ion carbonio (1). Se descompone en una parafina y un ion carbenio (2), lo que da una olefina y un protón ácido (3). En el bimolecular una parafina reacciona con un ion carbenio para formar una parafina más pequeña y una más grande de iones carbenio (4), la cual se descompone en una olefina y un ion carbenio a través del rompimiento β^{67,68}.

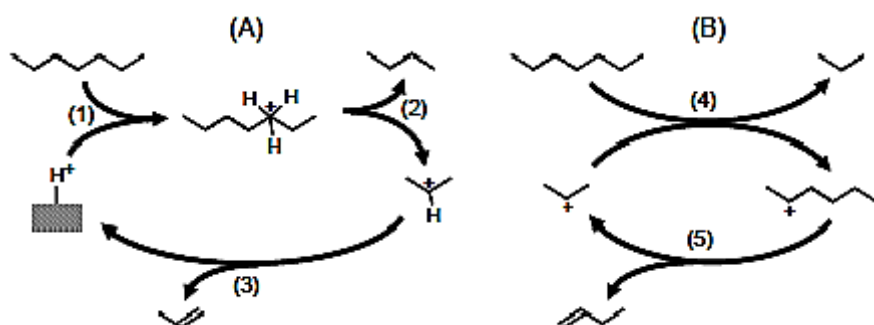


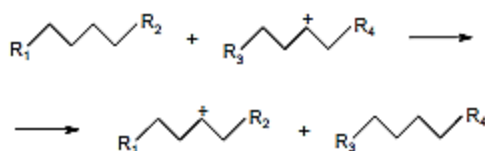
Figura 11. Mecanismo de reacción del heptano a través del rompimiento monomolecular (A) y rompimiento bimolecular (B).

En conclusión, hoy en día se considera que la ruta de activación más probable sobre catalizadores ácidos sólidos, por lo menos a elevadas temperaturas, conlleva el ataque de un protón de un centro ácido de Brønsted a un enlace C-C o C-H, este último caso principalmente si hay hidrógenos terciarios. Sin embargo, la formación de olefinas a partir de las parafinas iniciales en centros ácidos Brønsted y/o Lewis también debe ser considerado como un

mecanismo de iniciación, o cuando menos, como un complementario durante el craqueo de parafinas.

2.5.2.2 ETAPA DE PROPAGACIÓN DE LA CADENA

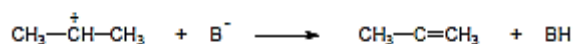
La principal reacción en la etapa de propagación del mecanismo catalítico se considera la *Abstracción de ion hidruro (H) mediante reacción bimolecular*. Esta reacción tiene lugar cuando, una vez generado el ion carbenio en la superficie del catalizador, éste es capaz de abstraer un ion hidruro de la molécula reactante, desorbiéndose como una parafina. Mientras, la molécula reactante se transforma en un ion carbenio, continuando de esta forma el mecanismo de reacción en cadena.



Además, para poder explicar la amplia distribución de productos que se obtienen durante el craqueo de parafinas es necesario definir un conjunto de reacciones consecutivas y /o paralelas (reacciones *secundarias*) que tienen lugar sobre los iones carbenio generados. Éstas también se desarrollan a través de carbocationes y son catalizadas por centros ácidos. La extensión de cada una de estas reacciones vendrá dada tanto por la naturaleza del carbocatión como por la fuerza y densidad de los centros activos u otros factores relacionados con la estructura del catalizador⁶³⁻⁶⁹.

2.5.2.3 ETAPA DE TERMINACIÓN DE LA CADENA

La reacción en cadena finaliza cuando el ion carbenio situado en la superficie del catalizador es desorbido, regenerándose el ácido de Brønsted(BH)⁶⁵. Este paso es el inverso a la adsorción de una olefina y puede representarse como:



Con este simple paso, el mecanismo de craqueo catalítico se completa.

2.5.2.4 REACCIONES SECUNDARIAS

Otras reacciones que pueden ocurrir durante el proceso de craqueo catalítico son las que se muestran a continuación:

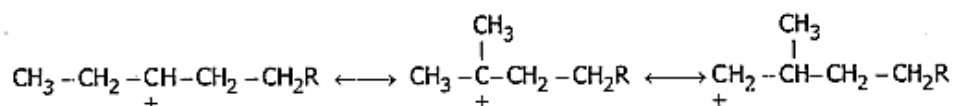
1. *Isomerización de carga*

La isomerización de los iones carbenio (iones formados por la adición de una olefina o por la eliminación de un ion de hidruro de una parafina) ocurre por transferencia de hidrógeno a lo largo de la cadena hidrocarbonada. Un ejemplo de reacción de este tipo:



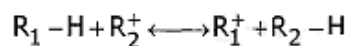
2. *Isomerización de cadena*

La isomerización de cadena por desplazamiento de un grupo metilo da lugar a iones carbenio altamente ramificados. La velocidad de estos procesos de transferencia de grupos metilo suele ser unas 1000 veces menor que la de transferencia de hidrógeno que tiene lugar en la isomerización de carga. En la siguiente secuencia se muestra un ejemplo:



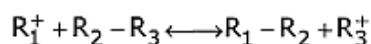
3. *Transferencia de un hidruro*

Las reacciones de transferencia de hidruro entre alcanos e iones carbenio son importantes en las reacciones de craqueo catalítico de hidrocarburos ya que son las responsables del proceso de reacción en cadena que ocurre una vez que se ha formado el primer ion carbenio sobre la superficie del catalizador.



4. *Transferencia de grupos alquilo*

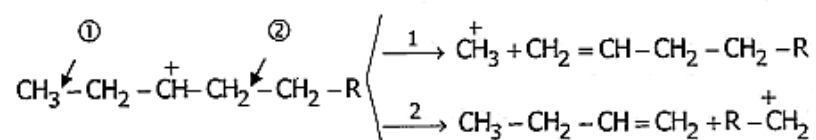
Estas reacciones de desplazamiento no se han demostrado directamente y si ocurren, no parecen tener consecuencias importantes en el craqueo catalítico.



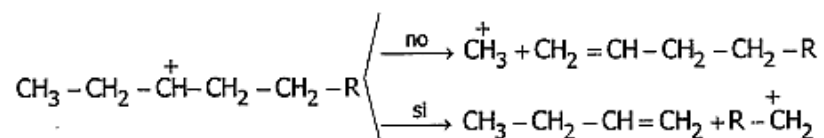
5. Formación y rotura de enlaces carbono-carbono

Los carbocationes son importantes intermediarios en las reacciones que implican formación y rotura de enlaces que ocurren sobre los catalizadores ácidos, mientras que los procesos de polimerización de olefinas, y la alquilación de parafinas y aromáticos son ejemplos típicos de reacciones de formación de enlaces carbono-carbono, y son también una variante de estas reacciones. Este tipo de reacciones vienen regidas por las siguientes reglas generales:

- a) El enlace que se rompe está situado en posición β al átomo de carbono con la carga positiva.



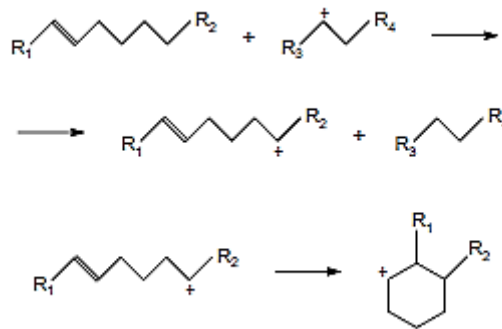
- b) Los productos olefínicos son 1-olefinas y se transfieren a la fase gas, dejando sobre la superficie del catalizador un ion carbenio de menor tamaño.
- c) El craqueo ocurre de forma que el ion carbenio dominante formado es lo más estable posible.



El ion carbenio formado puede volver a absorberse sobre el catalizador o isomerizarse para adoptar una configuración más estable o continuar craqueándose.

- d) Ciclación:

La ciclación es un proceso a partir del cual se pueden obtener compuestos aromáticos mediante la formación de un ion carbenio por transferencia de hidruro en un átomo alejado del doble enlace, el cual puede evolucionar con un ataque intramolecular sobre el doble enlace, con la consiguiente ciclación:



Una vez generado el ion carbenio cíclico, se deshidrogena hasta producir un compuesto aromático

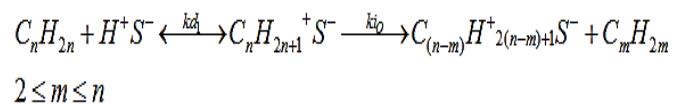
2.5.3 MECANISMO CATALÍTICO PARA EL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD).

Se ha generado un mecanismo representativo del proceso de craqueo catalítico en el cual se toman algunas consideraciones, por ejemplo; el ion carbonio está presente sólo como estado de transición y que en el proceso existen dos tipos de iones carbenio (provenientes de ácidos de Lewis y Brønsted).

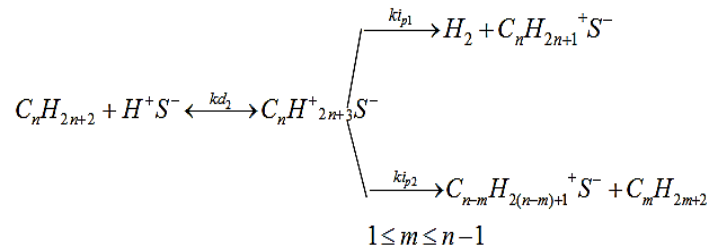
a) *Iniciación*

En este proceso, el primer paso tiene lugar en la superficie de la zeolita. Las macromoléculas del polímero reaccionan en los sitios activos de la superficie externa de los cristales del catalizador debido a que presentan un tamaño demasiado grande como para penetrar en los canales del mismo:

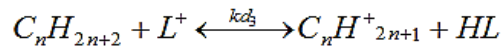
- Adición de un protón



- Protólisis



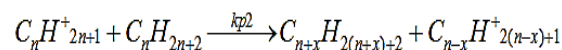
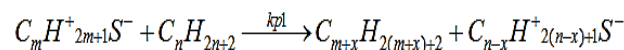
- Abstracción de un ion hidruro



b) Propagación

Los productos obtenidos de la rotura inicial reducen su longitud a través de sucesivos ataques por parte de los centros ácidos del catalizador o de cadenas iónicas, conduciendo a un oligómero de menor tamaño (aproximadamente C₃₀-C₈₀). Estos fragmentos del polímero se difunden hacia el interior de la zeolita y continúan reaccionando en los centros ácidos internos mediante reacciones secundarias, dando lugar a cadenas más ligeras que provocan la formación de una fracción gaseosa por un lado y una fracción líquida (aproximadamente C₁₀-C₂₅) por otro. Dado que estas reacciones tienen lugar principalmente en el interior de los poros del catalizador, el tamaño de los mismos resulta de vital importancia en la selección de los productos obtenidos.

➤ Desproporción

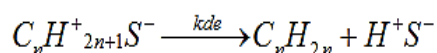


X en el rango 0 a n-1

2.3 Terminación

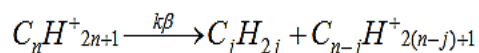
a) *Desorción*

Las reacciones de terminación por la desorción de iones carbenio, producen una olefina mientras que el sitio ácido regresa a su estado inicial;



b) *Rompimiento Beta (β)*

La presencia de las reacciones de transferencia de cadena, comúnmente llamadas "rompimientos- β ", complica la producción de olefinas a partir de la reacción anterior. Las reacciones β de craqueo no son importantes en la mayoría de las pequeñas moléculas comúnmente utilizadas en los estudios fundamentales de craqueo catalítico. Sin embargo, desempeñan un papel importante en el craqueo de parafinas con números de carbono por encima de 6 y son mucho más prominentes en la formación de grietas en catalizadores de poro pequeño. El proceso de craqueo rompimiento- β es como sigue:



El mecanismo anteriormente mostrado se toma como referencia en este trabajo para poder realizar el modelo matemático, el cual permitirá entender mejor el proceso de pirólisis catalítica del PEAD con la finalidad de optimizar el proceso y analizar las selectividades de productos, principalmente gasolinas (las zeolitas HUSY y HZSM-5 consideradas como catalizadores en los procesos a evaluar).

3.METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

A partir de lo anterior se planteó un modelo matemático para el craqueo catalítico de moléculas de cadenas cortas (iso-butano y n-heptano) y largas (PEAD), donde el núcleo del modelo lo constituyen balances de masa, los cuales sólo contemplan las reacciones de iniciación mediante ácidos de Brønsted, un tipo de propagación y las reacciones de terminación, de las cuales se genera la Tabla 5, donde se muestran las ecuaciones:

Tabla 5. Ecuaciones de las reacciones involucradas en el craqueo catalítico de PEAD

a) *Parafina*

$$\frac{d[Pp_n]}{dz} = -kd_2[Pp_n][HS^+] + kd_2^-[Pop_n^+S^-] - kp_1[Pp_n]\sum_{m=1}^{\lim} [Po_m^+S^-] + ki_{p2}\sum_{m=1}^{\lim} \frac{1}{m-1} [Pop_m^+S^-] + kp_1\sum_{m=1}^{\lim} [Po_m^+S^-]\sum_{r=n+1}^{\lim} \frac{1}{r-1} [Pp_r]$$

b) *Ion Carbenio*

$$\frac{d[Pop_nS^-]}{dz} = -kd_2[Pp_n][HS^+] + kd_2^-[Pop_n^+S^-] - ki_{p1}[Pop_n^+S^-] - ki_{p2}[Pop_n^+S^-]$$

c) *Olefina*

$$\frac{d[Po_n]}{dz} = -kd_1[Po_n][HS] + kd_1^-[Po_n^+S^-] + ki_0\sum_{m=n+1}^{\lim} \frac{1}{m-1} [Po_m^+S^-] + k_{\alpha\beta}[Po_n^+S^-] + k_{\beta}\sum_{m=n+1}^{\lim} \frac{1}{m-1} [Pp_m^+]$$

d) *Ion Olefínico*

$$\frac{d[Po_n^+S^-]}{dz} = kd_1[Po_n][HS] - kd_1^-[Po_n^+S^-] - ki_0[Po_n^+S^-] + ki_0\sum_{m=n+1}^{\lim} \frac{1}{m-1} [Po_m^+S^-] + ki_{p1}[Pop_n^+S^-] + ki_{p2}\sum_{m=n+1}^{\lim} \frac{1}{m-1} [Pop_m^+S^-] - kp_1[Po_n^+S^-]\sum_{m=1}^{\lim} [Pp_m] + kp_1\sum_{n=1}^{\lim} [Po_m^+S^-]\sum_{r=n+1}^{\lim} \frac{1}{r-1} [Pp_r] - k_{\alpha\beta}[Po_n^+S^-]$$

e) *Hidrógeno*

$$\frac{d[H_2]}{dz} = ki_{p1}[Pop_n^+S^-]$$

f) *Ácidos de Brønsted*

$$\frac{d[HS]}{dz} = -kd_1[Po_n][HS] + kd_1^-[Po_n^+S^-] - kd_2[Pp_n][HS^+] + kd_2^-[Pop_n^+S^-] + k_{\alpha\beta}[Po_n^+S^-]$$

Las cuales son válidas para un reactor tubular. Las especies Pp_n , Pop_n , Po_n , $Po_n^+S^-$, H_2 y HS representan: cadenas parafínicas, ion carbono, cadenas olefínicas, ion olefínico, hidrógeno y sitios ácidos de Brønsted, respectivamente; kd_1 , kd_{1r} , ki_0 , kd_2 , kd_{2r} , ki_{p1} , ki_{p2} , kp_1 , k_{de} y k_b son las constantes de reacción directa e inversa de protonación, constante de rompimiento inicial para olefinas, constantes de reacción directa e inversa de la protólisis, constante de rompimiento inicial uno para parafinas, constante de rompimiento inicial dos para parafinas, constante de propagación, constante de desorción y constante de rompimiento β , respectivamente.

Las ecuaciones anteriormente mostradas se emplean en el análisis de proceso de la pirólisis catalítica del PEAD. Es importante mencionar que el modelo se emplea en una primera instancia para hidrocarburos pequeños para poder estudiar el comportamiento de la cinética de reacción, y en forma predictiva de los resultados de craqueo catalítico.

En base a los cálculos con hidrocarburos pequeños, se realizan ajustes del modelo y en pasos posteriores se realiza el estudio en moléculas de cadenas largas. Es importante resaltar que dentro de este trabajo se analiza el comportamiento de los catalizadores HZSM-5 y HUSY, en la selectividad de los productos (gasolinas) de pirólisis catalítica. En primera instancia se toman los datos experimentales de la literatura, obtenidos a partir de estos dos tipos de zeolitas, los cuales se evalúan a diferentes condiciones como:

- a. Diferentes temperaturas de reacción (proceso de craqueo catalítico).
- b. Diferentes relaciones de Si/Al para las zeolitas
- c. Diversas conversiones de las olefinas dentro del proceso de craqueo catalítico.

Las constantes cinéticas empleadas para la simulación fueron tomadas de la literatura (Jae Ho Lee)⁷⁰, éstas se consideran para condiciones de empleo de catalizador HZSM-5, en un reactor tubular de flujo tapón. Por lo que las constantes cinéticas no encontradas para la zeolita HUSY, son tomadas de este trabajo. Es importante mencionar que en el trabajo anteriormente mencionado se hace alusión a que las constantes pueden ser empleadas para el estudio de craqueo catalítico mediante cualquier catalizador.

Las constantes empleadas en la simulación del proceso de craqueo catalítico, se detallan en la Tabla 6.

Tabla 6. Valores de las constantes cinéticas empleadas en las simulaciones⁷⁰

Constantes	Rangos
kd_1	$10^{-2}-10^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ lt s}^{-1}$
kd_{1r^-}	$10^{-2}-10^{-1} \text{ s}^{-1}$
ki_0	$10^{-1}-10^1 \text{ s}^{-1}$
kd_2	$10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ lt s}^{-1}$
kd_{2r^-}	$10^{-2}-10^1 \text{ s}^{-1}$
ki_{p1}	$10^{10}-10^{11} \text{ s}^{-1}$
ki_{p2}	$10^9-10^{10} \text{ s}^{-1}$
kp_1	$10^{-3}-10^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ lt s}^{-1}$
k_{de}	$10^{-2}-10^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_b	10^2-10^1 s^{-1}

Una vez ya planteadas las ecuaciones cinéticas, se procede a la solución de este sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs) mediante el método del algoritmo DDASSL¹² (algoritmo de integración implícito tipo Gear de paso y orden adaptable). En los sistemas de craqueo catalítico se tienen entre 100 a 1000 ecuaciones diferenciales ordinarias(EDO) para moléculas pequeñas (iso-butano y n-heptano) y 5000 a 50000 ecuaciones diferenciales ordinarias(EDO) para moléculas grandes(PEAD) dependiendo del peso molecular del polímero de partida.

4.RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este apartado se analizan los resultados obtenidos de las simulaciones de la pirólisis catalítica de las moléculas de cadenas largas y cortas, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3. En la discusión se hace hincapié en el efecto de parámetros de proceso (reactor tubular de flujo tapón) como temperatura, tiempo espacial, conversión de la poliolefina y además en las propiedades de las zeolitas como la relación silicio/aluminio (las zeolitas empleadas en los procesos de craqueo catalítico son HZSM-5 y HUSY). La presentación de los resultados se organiza de la siguiente manera:

- Se presentan los resultados obtenidos para el proceso de craqueo catalítico del iso-butano, en el cual se emplea zeolita HUSY como catalizador.
- El proceso de craqueo catalítico de n-heptano es simulado, y los resultados obtenidos son comparados con los reportados experimentalmente. La zeolita HZSM-5 es el catalizador empleado en el proceso.
- Se analiza la relación silicio/aluminio de las zeolitas HZM-5, las cuales son contempladas en la simulación de craqueo catalítico de heptano.
- Los tiempos de residencia (inverso de la velocidad espacial) de las moléculas pequeñas (iso-butano y n-heptano) así como moléculas grandes (PEAD) dentro del reactor son analizados en la simulación.
- También se muestran los resultados obtenidos a diversas temperaturas de operación del proceso de craqueo catalítico.

Es importante mencionar los supuestos que se hicieron en las simulaciones de craqueo catalítico, tanto de moléculas de cadenas cortas (iso-butano y heptano), como de moléculas de cadenas largas (PEAD).

- Las ecuaciones son válidas para un reactor tubular de flujo tapón.
- Las velocidades de reacción se asume que siguen la ley de acción de masas.
- Los mecanismos de difusión no se consideran en este modelo.
- Los mecanismos de desactivación catalítica no se consideran.
- No se consideran reacciones secundarias dentro del mecanismo de reacción (reacciones de isomerización, reacciones de formación de cicloalcanos y aromáticos, reacción de formación de coque).
- La operación es isotérmica.
- Modelo Pseudo-Homogéneo.
- No hay limitaciones de transferencia de calor.

- El craqueo térmico (mecanismo de radicales) es insignificante en comparación con el mecanismo catalítico (válido $\approx 550-600$ °C).
- La etapa de iniciación debido a los sitios ácidos de Lewis es insignificante, en comparación con la que ocurre en los sitios ácidos de Brønsted.
- Las moléculas de cadenas largas, en su totalidad, son lineales.

En la figura 12 se muestra la distribución de los productos parafínicos experimentales – simulados, obtenidos a las condiciones de operación (Tabla 7) reportadas en el artículo de *Yaluris*⁷⁰(1995) para isobutano.

Tabla 7. Condiciones de operación empleadas para el craqueo catalítico de iso-butano sobre zeolitas tipo HUSY a 773K

Condiciones de Operación

Catalizador(Zeolita USY):

- Si/AL 8.3
- Ácidos de Brønsted 532 $\mu\text{mol/L}$
- Ácidos de Lewis 81 $\mu\text{mol/L}$

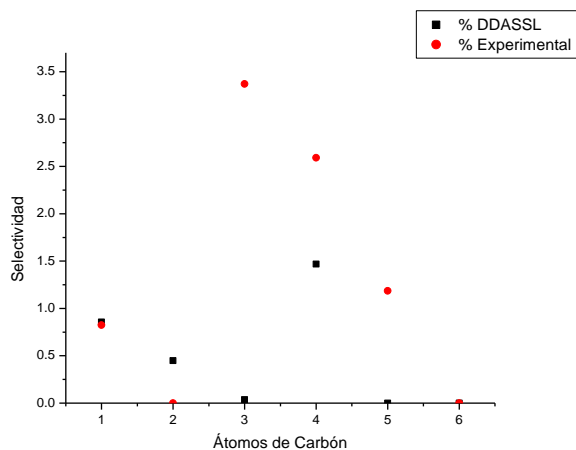
Iso-butano:

- Concentración de 25% mol en la corriente de alimentación
- Conversión final de 40.5 %

Reactor Continuo:

- 1.27cm de diámetro
- 56 cm de longitud
- Presión de 122.8 kPa
- Temperatura de 500 °C

Figura 12. productos experimentales del butano sobre zeolitas



Selectividad de los parafínicos estimados y craqueo catalítico de iso-butano sobre zeolitas tipo HUSY a 773 K

El valor obtenido de selectividad del metano (C_1), con el modelo muestra similitud con el dato experimental, lo cual demuestra una buena predicción de este producto. Aun cuando se obtiene un valor para la selectividad del butano (C_4), el distanciamiento entre resultados es muy marcado. Esto pudo deberse a la consideración de contemplar el iso-butano (isómero) como una molécula lineal de tamaño 4 al momento de realizar el modelo cinético de la parafina.

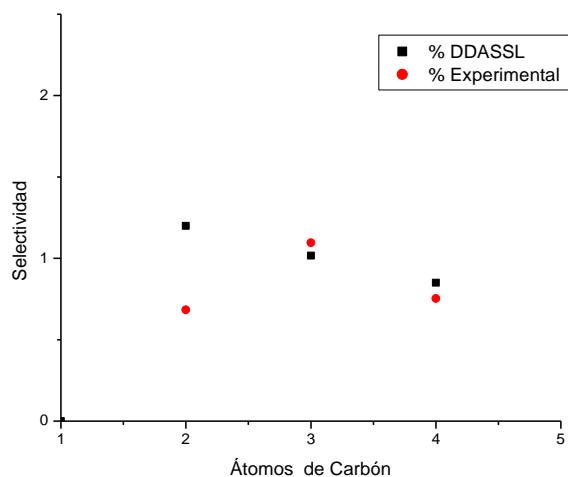


Figura 13. Selectividad de los productos olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de iso-butano sobre zeolitas tipo HUSY a 773 K.

La figura 13 muestra la distribución de los productos olefínicos experimentales – simulados, donde se puede apreciar que las selectividades del propileno (C_3) y butileno (C_4) calculadas presentan una clara similitud con respecto a los valores reportados, y no así para el etileno (C_2). Por otra parte, se calculó una selectividad del hidrógeno molecular, de la cual se obtuvo un valor de 7×10^{-3} , la cual es muy baja en comparación con la reportada en la del craqueo de iso-butano, la cual tiene un valor de 0.829. Es evidente la gran diferencia entre valores, esto debido al mecanismo de craqueo catalítico planteado, que, aun cuando la reacción de formación de hidrógeno sea rápida (k_{ip}), en el mecanismo no se ve favorecido.

Estas predicciones no idóneas pueden ser debidas a varios factores, como el haber utilizado las constantes cinéticas reportadas en el trabajo de Yaluris¹⁴(1995), las cuales no son consistentes con nuestro modelo matemático, además de que algunas restantes son tomadas del trabajo de Jae Ho Lee⁷⁰.

Otra cuestión importante es el tratamiento térmico al cual se ven sometidas las zeolitas y que pueden causar cambios en los parámetros cinéticos y diferencias en cuanto a la concentración de centros ácidos.

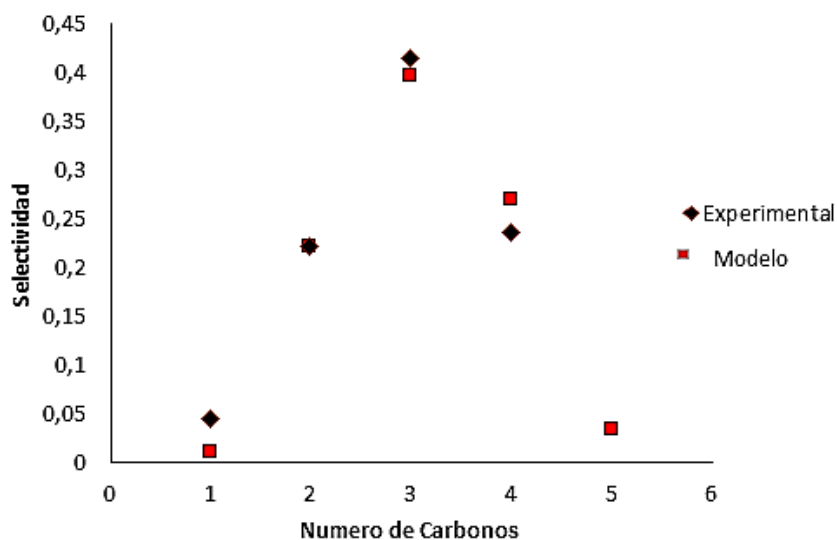


Figura 14. Selectividad de los productos parafínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de heptano sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 450 °C , relación Si/Al 21.25, conversión 27%, velocidad espacial de 3.25 h⁻¹.

Las zeolitas HUSY, debido a su tamaño de poro, promueven la formación de moléculas ramificadas, las cuales influyen de manera directa en la predicción de los resultados, ya que también se encuentran presentes en reacciones catalíticas secundarias, en las que se obtienen productos parafínicos y olefínicos, además de los productos ramificados obtenidos del craqueo catalítico.

Posteriormente se realizaron las simulaciones para el craqueo catalítico del n-heptano, los datos calculados, tanto experimentales como simulados se muestran en las figuras 15 a la 20.. Los datos experimentales fueron tomados del artículo reportado por *Beth A. Watson(1996)*⁷⁴, así como algunos parámetros cinéticos necesarios para el modelo cinético planteado.

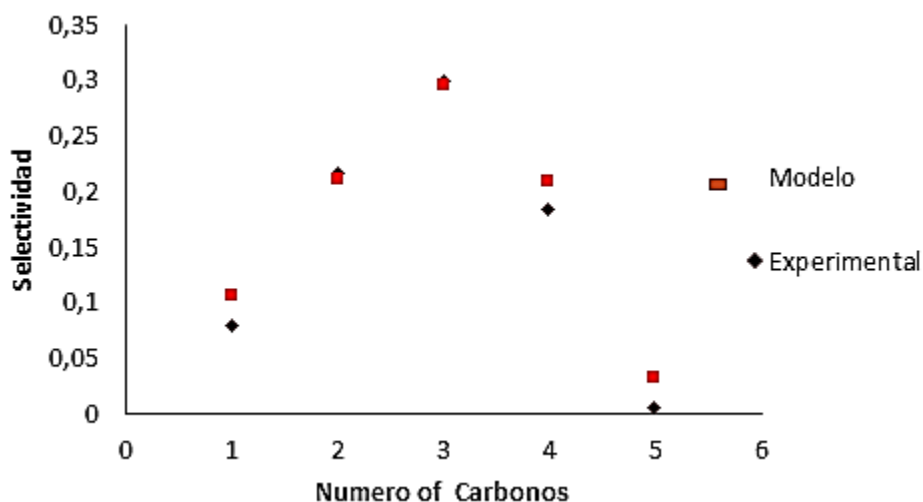


Figura 15. Selectividad de los productos parafínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de heptano sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 500 °C, relación Si/Al 21.25, conversión del 36%, velocidad espacial de 6.5 h⁻¹.

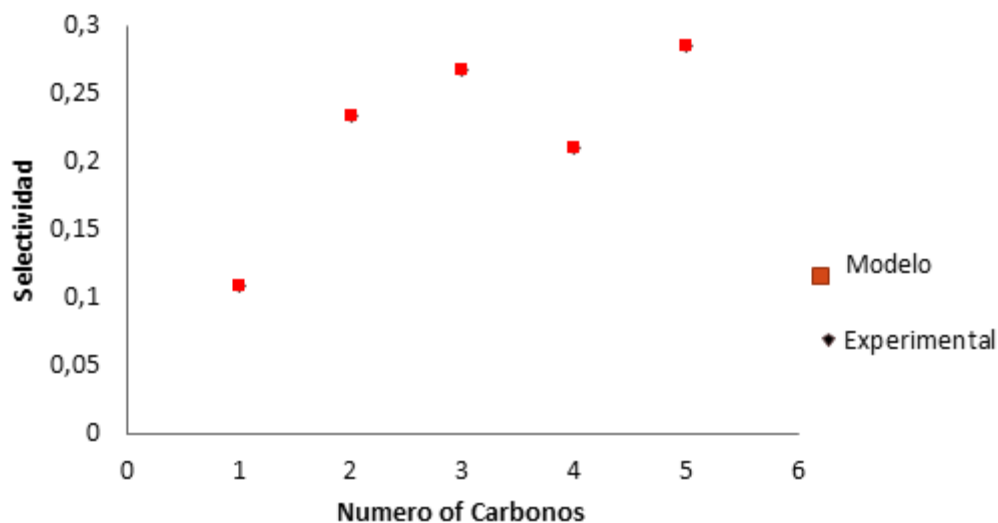


Figura 16. Selectividad de los productos parafínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de n-heptano sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 550 °C, relación Si/Al 21.25, conversión de 47%, velocidad espacial de 13,1 h⁻¹.

En el proceso de pirólisis, la temperatura de degradación empleada, modifica considerablemente el rendimiento de cada una de las fracciones generadas en las descomposición del polímero (fracción gaseosa, fracción líquida y fracción sólida), aumentando o disminuyendo la cantidad de determinados productos y modificando en consecuencia las distribución de compuestos. Los resultados obtenidos de la simulación del craqueo catalítico del n-heptano nos muestran que, conforme aumenta la temperatura de degradación, la predicción se hace más consistente con respecto a los datos experimentales, además se puede mencionar el cambio en el rendimiento de

los productos parafínicos, como se puede observar en la figura 14, donde el C_3 es el producto parafínico mayoritario (con una buena coincidencia entre el valor simulado y el experimental) con respecto a los productos parafínicos C_1, C_2, C_4 y C_5 , y el rendimiento se ve afectado conforme aumenta la temperatura de degradación catalítica, disminuyendo a mayores temperaturas (figuras y 16). Aun así es aceptable debido a que los rendimientos del resto de los productos ya mencionados aumentan de manera considerable. Adicionalmente hay que mencionar la consistencia modelo-experimento para los productos parafínicos al cambio de esta variable, debido a que se observa una mejor predicción del modelo.

Otro aspecto importante al analizar la predicción de los productos parafínicos y olefínicos, es el tiempo de residencia (velocidad espacial), ya que también es un parámetro de operación que puede modificar de forma más significativa los resultados obtenidos y por ello es necesario ejercer control adecuado sobre el mismo. Cuanto mayor es el tiempo de permanencia de estos compuestos en el interior del reactor, mayor es el efecto de las reacciones secundarias de craqueo sobre los mismos, produciendo, como resultado del proceso global, una distribución de productos diferente a las generadas durante el craqueo, y por tanto, dando lugar a una modificación de los compuestos inicialmente esperados.

Este efecto se puede observar en las figuras 14, 15 y 16, donde los datos obtenidos de la simulación se comportan de un manera muy similar a los reportados experimentalmente para el craqueo catalítico de n-heptano.

Este comportamiento puede ser debido a que los resultados de craqueo catalítico del n-heptano, son logrados en un tiempo de residencia adecuado, en el cual no se promueven las reacciones secundarias, ya que el modelo planteado no toma en cuenta las reacciones secundarias, lo cual puede ser válido para este material a conversiones bajas.

En las figuras 17, 18 y 19 se muestran los datos de los productos olefínicos simulados y experimentales del proceso de craqueo catalítico del n-heptano. Se puede observar que los productos mayoritarios son los alquenos ligeros, y la predicción de los resultados teóricos muestran una buena coincidencia con los experimentales, a tiempos de residencia y conversiones de n-heptano más altos.

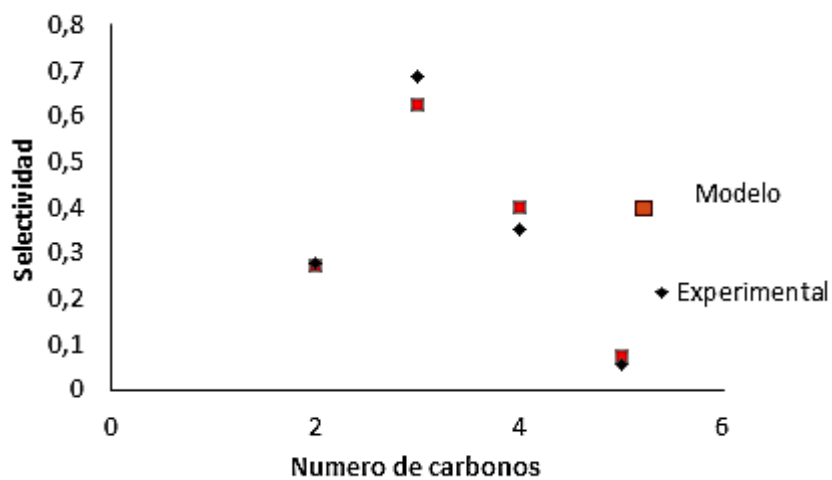


Figura 17. Selectividad de los productos olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de n-heptano sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 450 °C, relación Si/Al 21.25, conversión 27%, velocidad espacial de 3.25 h⁻¹.

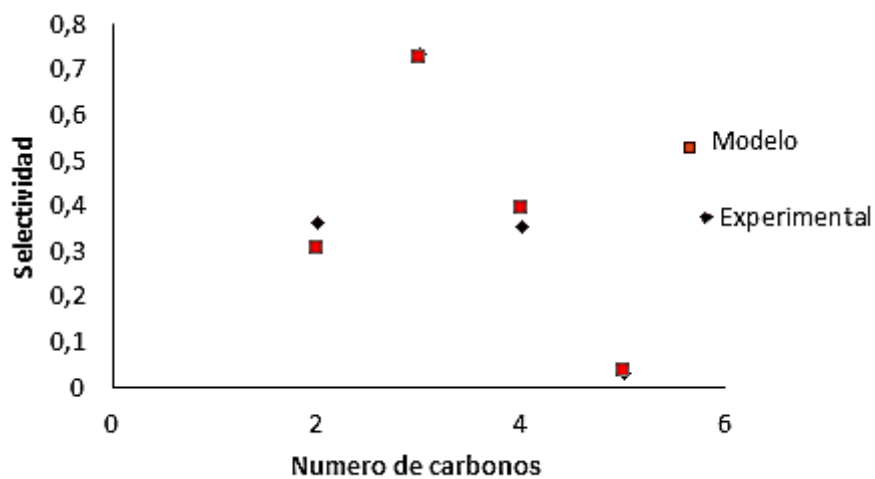


Figura 18. Selectividad de los productos olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de n- Heptano sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 500 °C, relación Si/Al 21.25, conversión del 36%, velocidad espacial de 6,5 h⁻¹

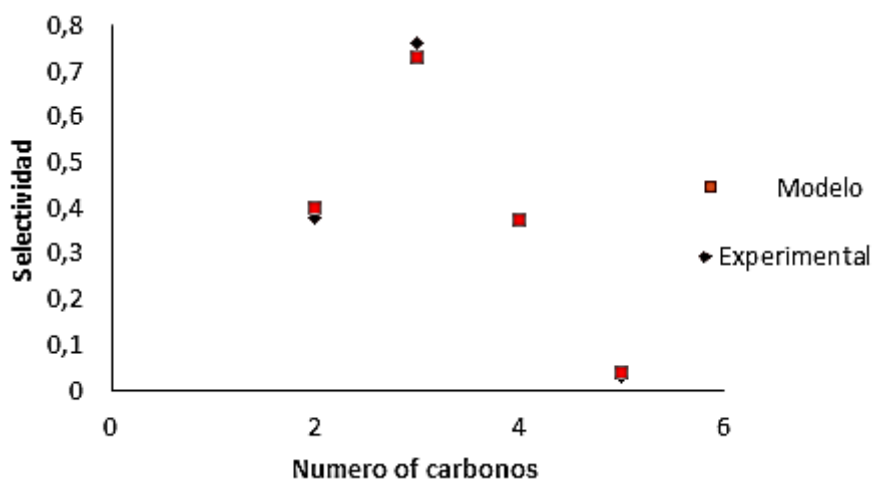


Figura 19. Selectividad de los productos olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de n-heptano sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 550 °C, relación Si/Al 21.25, conversión de 47%., velocidad espacial de 13.1 h⁻¹.

Al igual que en la predicción de los productos parafínicos, el efecto en las selectividades de los productos olefínicos se observa principalmente al comparar la figura 17 con respecto a la figura 19, esta diferencia puede deberse al gran número de centros ácidos de tipo Brønsted que posee la zeolita HZSM-5 (influenciados de manera directa por la temperatura de operación), lo cual favorece la formación de compuestos olefínicos.

Por otra parte el rendimiento tan alto en olefinas es esperado en este tipo de catalizador, dado que las reacciones bimoleculares que conducen a la producción de compuestos saturados están limitadas estéricamente dentro de la estructura de la zeolita. Además, la estructura de la zeolita HZSM-5 es hidrofóbica y en general la adsorción de las moléculas polares es débil.

Los parámetros cinéticos necesarios para analizar de manera teórica el craqueo catalítico del n-heptano fueron en su mayoría tomados del artículo de *Watson (1997)*, y los restantes de la Tabla 16, reportados por *Jae Ho Lee (2010)*. Esto influye directamente en la predicción de resultados, debido a que algunas constantes deben ser tratadas matemáticamente (estadísticamente), con la finalidad de ajustarlas en el modelo planteado.

El alto porcentaje de centros ácidos de Brønsted dentro del catalizador, además de favorecer la formación de productos olefínicos, también promueve la formación de compuestos aromáticos en el proceso de craqueo catalítico del n-heptano, pero esto no es significativo a conversiones bajas. Aun así, a conversiones y tiempos de residencia altos, el modelo predice de una manera casi exacta los resultados de productos olefínicos (aunque hay que tener presentes los puntos ya

discutidos, los cuales deben de considerarse en la pirólisis catalítica de moléculas grandes- de PEAD).

Una vez probado del modelo de pirólisis catalítica en moléculas de cadenas cortas (iso-butano y n-heptano), en segunda instancia se evaluó para moléculas grandes (PEAD). Para poder evaluarlo se realizaron ajustes al modelo antes de realizar las simulaciones en moléculas grandes, esto con base en los resultados anteriormente mostrados. Además, los parámetros cinéticos fueron tomados en su totalidad de la tabla 16, lo cual es muy útil en las simulaciones, debido a que las constantes ya están ajustadas para nuestro modelo propuesto.

Se tomaron los datos del artículo M. Artetxe (2013)⁷² para su análisis, en dicho trabajo se realiza el craqueo catalítico del PEAD, empleando zeolita HZSM-5 como catalizador. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 20 a 23.

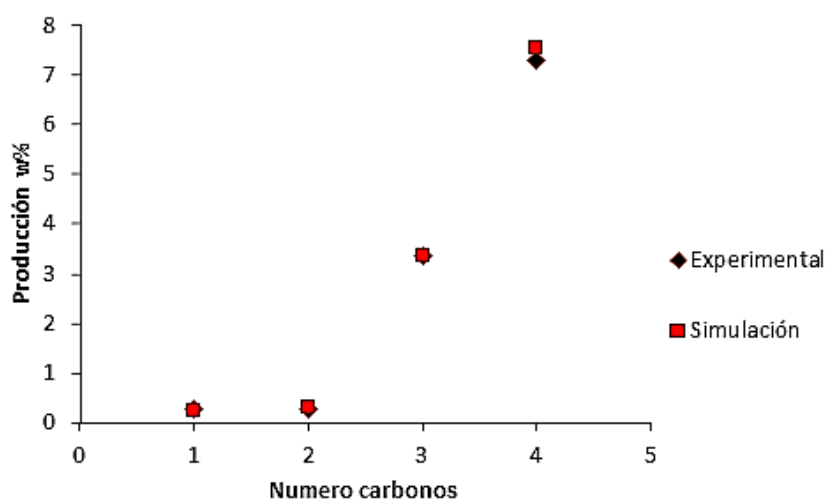


Figura 20. Selectividad de los productos parafínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de PEAD sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 500 °C, relación Si/Al 30.

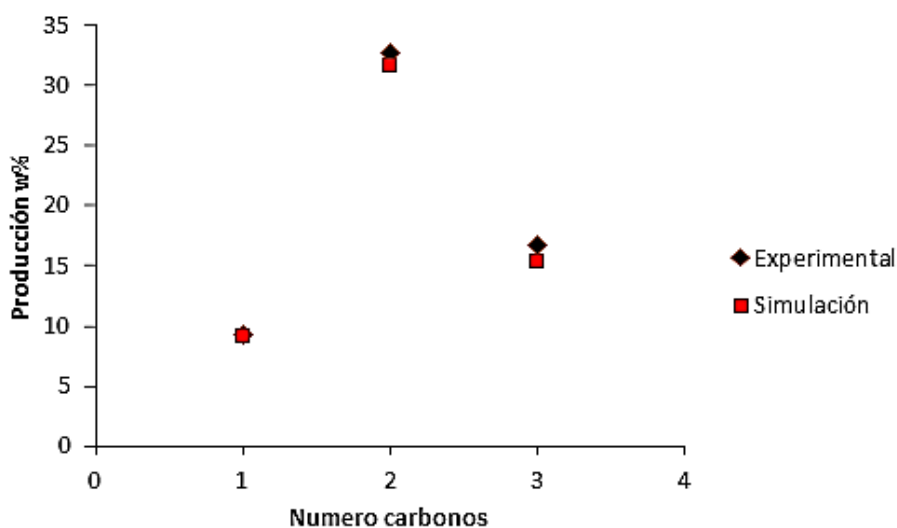


Figura 21. Selectividad de los productos olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de PEAD sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 500 °C , relación Si/Al 30.

Las figuras 20 y 21 muestran los resultados de productos parafínicos y olefínicos experimentales-simulados para compuestos de C₁ a C₄. Se puede notar que, con los ajustes hechos al modelo matemático, el cambio fue adecuado para la predicción de los datos reportados, lo cual se puede observar con los resultados de los productos parafínicos C₁, C₂, C₃ y C₄ (Figura 20); en todos se observa una gran similitud de los datos simulados con los experimentales.

Los productos olefínicos calculados con respecto a los reportados experimentalmente (figura 21), presentan un diferencia mínima, pero conforme aumenta el tamaño del producto olefínico (C₁, C₂ y C₃), esta diferencia aumenta, y aunque no de manera considerable, esta tendencia es marcada. Esto es debido a que en moléculas de cadenas largas, las reacciones catalíticas que promueven la formación de compuestos insaturados (olefínicos), tienen una mayor presencia, y estas mismas no se encuentran contempladas en el mecanismo de craqueo catalítico empleado en las simulaciones. Además es de esperarse una mejor tendencia en la predicción de productos parafínicos, debido a la constante cinética de formación de estos productos (k_{ip1}), dentro del mecanismo de craqueo propuesto, en comparación con la constante de formación de los productos olefínicos (k_{i0}), que es mucho más elevada.

Al comparar la predicción de productos olefínicos, del proceso de craqueo catalítico de moléculas pequeñas y moléculas grandes, en las primeras las reacciones secundarias no influyen de manera directa en el modelo, a comparación de otras variables como velocidad espacial, temperatura de operación y conversión de la molécula por mencionar algunos; no así para moléculas grandes para las cuales se ve un mayor efecto de estas reacciones

Existen diversos estudios experimentales de catalizador HZSM-5 en los cuales nos mencionan que, aparte de la gran cantidad de sitios ácidos presentes, los cuales promueven la obtención de productos olefínicos, debido a su tamaño de poro, las moléculas lineales podrían penetrar con facilidad la estructura de la zeolita. Y por lo tanto, a conversiones elevadas la obtención de productos parafínicos sería más pronunciada (con un tiempo de residencia adecuado en el interior de la zeolita para no sufrir reacciones secundarias).

Las figuras 22 y 23 muestran los resultados obtenidos de productos parafínicos + olefínicos tanto teóricamente como experimentalmente, con un cambio en la relación silicio / aluminio dentro del catalizador. Los datos reportados de C₅ – C₁₁ en el craqueo catalítico del PEAD representan la producción de gasolinas tanto estimada como experimental.

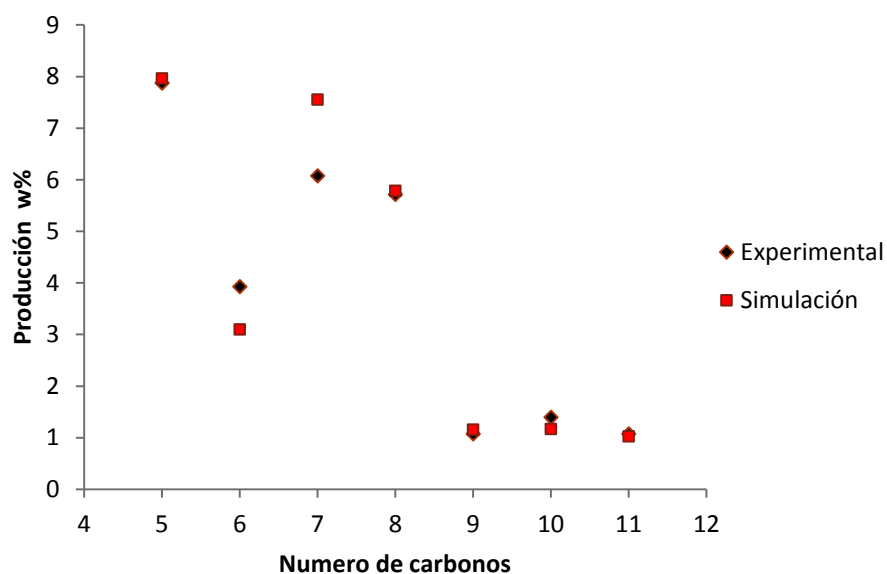


Figura 22. Producción de los productos parafínicos y olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de PEAD sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 500 °C, relación Si/Al 30.

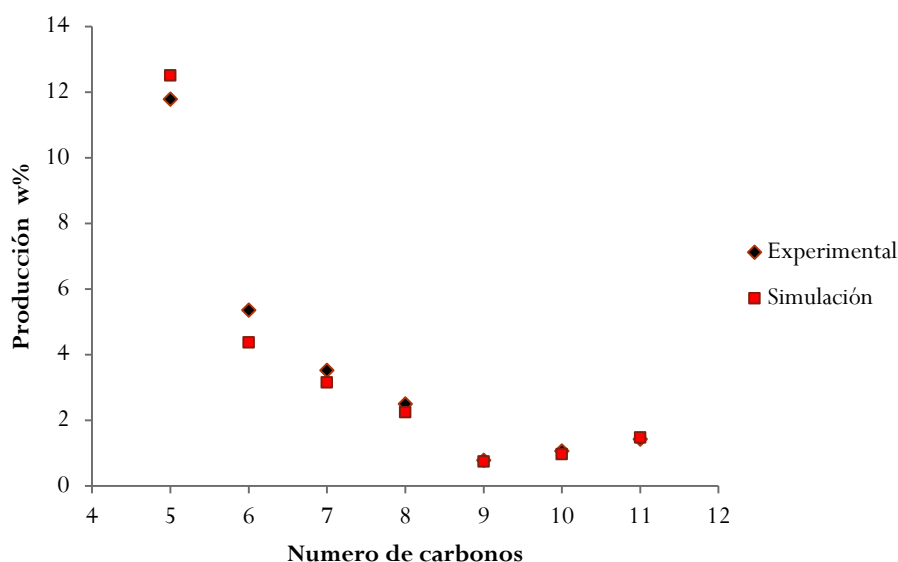


Figura 23. Producción de los productos parafínicos y olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de PEAD sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 500 °C, relación Si/Al 80

La fuerza asociada a los centros ácidos depende de factores como la relación de silicio / aluminio. Debido a que la fuerza ácida asociada a un centro determinado es tanto mayor cuanto menor sea el número de átomos de aluminio que se sitúen en sus proximidades, existe un aumento de la densidad de centros ácidos al reducir la proporción de aluminio. En las figuras 22 y 23 se visualizan los datos simulados-experimentales de los productos parafínicos + olefínicos a diferentes relaciones silicio / aluminio del catalizador HZSM-5.

La producción de productos parafínicos y olefínicos mostrados en la figura 23, en comparación a los mostrados en la figura 22, muestran mejor ajuste del modelo a los datos experimentales, aunque la producción se ve disminuida por la presencia más pronunciada de productos olefínicos. Existen varios factores que generan este cambio, como la presencia de mayor densidad de sitios activos la cual se ve aumentada, a conversiones elevadas de PEAD y tiempos de residencia largos del producto PEAD. Si bien la constante de formación de las olefinas (k_{i0}) con respecto a la de las parafinas (k_{ip2}) es más pequeña, la formación de estos productos se hace más pronunciada a elevadas conversiones, y aunque el modelo del mecanismo de craqueo

catalítico del PEAD, no considere reacciones de craqueo secundarias se obtiene una buena predicción de gasolinas ($C_5 - C_{11}$).

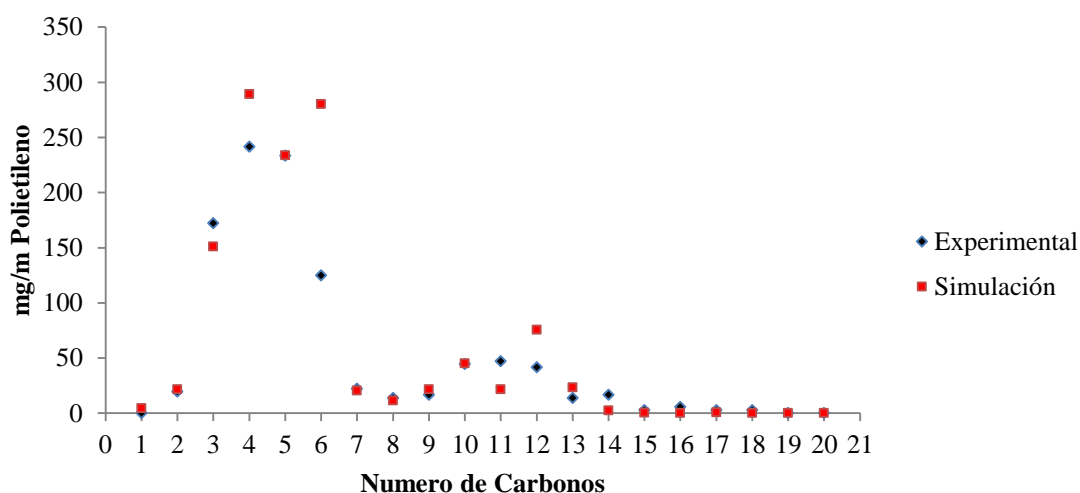


Figura 24. Producción de los productos parafínicos y olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de PEAD sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 550 °C, relación silicio/ aluminio 22.5.

Los datos experimentales mostrados en las figuras 24 y 25 fueron tomados del trabajo reportado por R.M. Navarro (2007)⁷³, al igual que las condiciones de operación necesarias para generar la simulación. Como se puede observar en la figura 24, la predicción de C_5 a C_{11} , que es la zona correspondiente a las gasolinas, muestra una tendencia similar entre el modelo y los puntos experimentales, excepto para el C_6 , ya que la variación entre ambos datos es muy notorio; esto puede deberse a varios factores, como ya se había comentado con anterioridad, aunque podemos atribuirlo a las reacciones secundarias, que en el proceso de craqueo catalítico de moléculas de cadenas largas (PEAD) son de mayor presencia en comparación de moléculas de cadenas cortas. En general el modelo produce resultados aceptables para la predicción de gasolinas como se puede observar en la figura 25, esto es importante para tomar decisiones acerca de parámetros de diseño del proceso de craqueo catalítico.

La sensibilidad es más notoria para la obtención de datos teóricos de los productos olefínicos que los productos parafínicos. Por otro lado, realizando un comparativo en los estudios del craqueo catalítico del PEAD, el número de ecuaciones cinéticas (EDO) de degradación

catalítica para el caso de los datos de M. Artetxe (2013) fueron aproximadamente 20,000 ecuaciones y para el trabajo reportado por R.M. Navarro (2007), el número de ecuaciones empleadas fue 16,000 (EDO), resultando en tiempos de solución para ambas de aproximadamente 3 horas. Para cada caso los valores de productos parafínicos predichos por el modelo fueron muy próximos a los experimentales, por lo que la predicción de gasolinas para pirólisis catalítica de PEAD es aceptable en términos generales. Si bien es necesario hacer unos ajustes en el modelo cinético de reacción, otro punto interesante a resaltar es el índice de polidispersidad de 2.89 para el PEAD empleado en el reporte de M. Artetxe (2013) y de 3.01 en el reporte de R.M. Navarro (2007). Esta es otra razón del porqué en los datos experimentales los datos de productos olefínicos son poco predecibles con la simulaciones, debido al grado de ramificación que pueden presentar. Recordemos que el modelo planteado toma como una de las consideraciones, que se suponen moléculas de cadenas largas lineales.

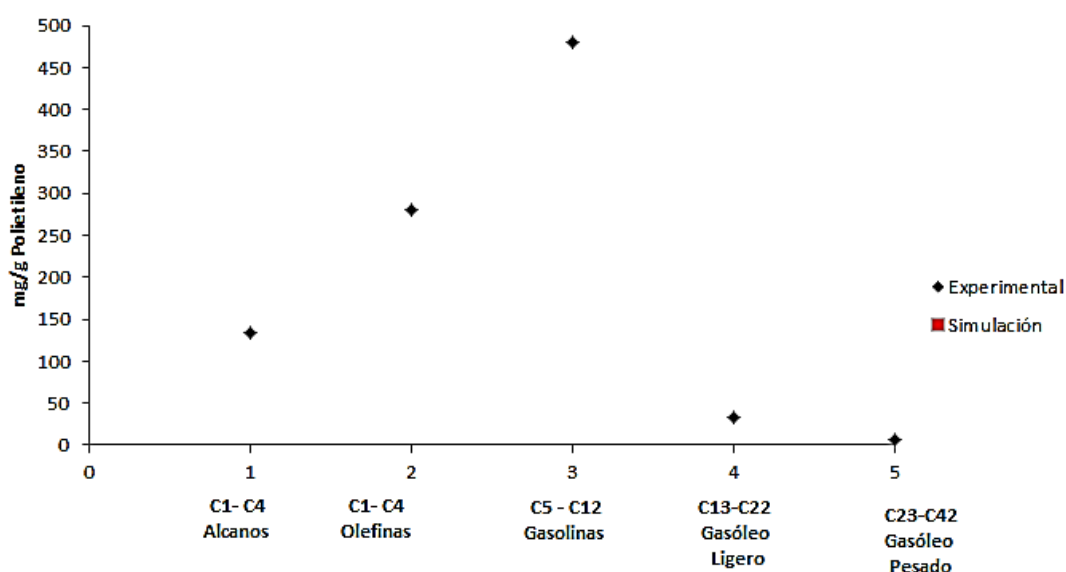


Figura 25. Producción de los productos parafínicos y olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de PEAD sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 550 °C, relación silicio/ aluminio 22.5. Las predicciones del modelo se traslapan con los datos experimentales.

En los casos anteriormente mostrados del craqueo catalítico del iso-butano, n-heptano y PEAD, se puede resumir que el modelo cinético planteado es capaz de predecir la cantidad de gasolinas obtenidas experimentalmente mediante simulación. Aunque el modelo necesita algunos ajustes

para incluir algunas reacciones secundarias no contempladas, en su forma actual el modelo ya es una herramienta útil para poder entender este proceso.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En los procesos de craqueo de alcanos los únicos centros activos son los centros de Brønsted más fuertes, y además los centros fuertes de Lewis no juegan ningún papel en las reacciones de craqueo de hidrocarburos, aunque éstos pueden ser activos en los procesos de craqueo catalíticos de alcanos ramificados pero no de alcanos lineales. En base a esto se plantea el mecanismo de craqueo catalítico de moléculas de cadenas lineales cortas y moléculas de cadenas largas, donde predominan los sitios activos de Lewis. Con base en lo anterior se plantean las ecuaciones del modelo cinético planteado, contemplando sólo poliolefinas de cadenas largas lineales. Por los resultados de las simulaciones (proceso de craqueo catalítico de iso-butano, n-heptano y PEAD), mostrados para gasolinas C₅-C₁₁, que muestran una buena predicción con respecto a los valores experimentales, esta aproximación, en primera instancia, es idónea para empezar el análisis de este proceso.

De acuerdo al objetivo planteado, de obtener una distribución de productos del craqueo catalítico del PEAD, se logró buena coincidencia entre los resultados simulados y experimentales, por lo que esto permitirá entender mejor el proceso para una optimización del mismo.

Cabe mencionar que en general los productos olefínicos obtenidos mediante la simulación, son aproximados a los experimentales, aunque algunos presentan diferencias apreciables, tanto en moléculas de cadenas cortas (iso-butano y n-heptano) como en moléculas de cadenas largas (PEAD). En general es recomendable para poder obtener mejores resultados de los productos olefínicos así como para refinar los parafínicos replantear el modelo de una más rigurosa, por lo que es recomendable realizar un ajuste detallado de los diversos rompimientos donde se vean involucradas todas las especies que promuevan la formación de una parafina y olefina de tamaño n, así como el consumo de la misma.

Sin embargo, es necesario contemplar otros factores dentro de las simulaciones, como la conversión de las poliolefinas. Conversiones altas promueven las reacciones secundarias que generan productos parafínicos, situación que el modelo no contempla, y por lo tanto puede afectar la predicción de resultados. Otro factor es la consideración del iso-butano como una molécula lineal de tamaño 4 al momento de realizar el modelo cinético de la parafina. Aun así, los datos predichos fueron semejantes a los experimentales (con mayores semejanzas en productos olefínicos).

Por lo tanto, lo más recomendable para el desarrollar un modelo más complejo, es basarlo en un mecanismo más extenso, una vez que ya se haya refinado el modelo cinético, y se contemplen otras variables que influyen dentro del proceso de craqueo catalítico, tales como las reacciones secundarias y la difusión dentro de las zeolitas. Por ejemplo, en catalizadores HZSM-5 se genera la formación de parafinas lineales, y las constantes cinéticas para diversas zeolitas, se pueden ajustar al modelo planteado en este trabajo; dada la escasa información presente en la literatura el ajuste del modelo completo permitirá estudiar en gran detalle este proceso catalítico. Aunque se puede concluir que el modelo planteado es capaz de predecir la generación de productos parafínicos (gasolinas) de una manera bastante aceptable, es necesario refinar el modelo. El modelo ajustado (con constantes cinéticas obtenidas experimentalmente), se puede emplear para predecir el craqueo del PEAD o de otras poliolefinas, no sólo sobre zeolitas HUSY o HZSM-5, sino también empleando otros catalizadores como REY , REY-USY, etc.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S.B. Sheavly, K.M. Register *Journal of Polymers and the Environment* **2007**, 15(4), 301.
2. <http://www.pemex.com/busquedas/ppq.aspx?q=tendencias>
3. E. Saldívar-Guerra, E. Vivaldo-Lima, Introduction to Polymers and Polymer Types, en: Handbook of Polymer Synthesis, Characterization and Processing, E. Saldívar-Guerra, E. Vivaldo-Lima editores, John Wiley and Sons, Hoboken (NJ) 2013.
4. Alan Weisman, "The World Without Us," HarperCollins Canada, 2010
5. H. Jin, J. González-Gutiérrez, P. Oblak, B. Zupančič, I. Emri. *Polymer Degradation and Stability* (2012) 97(11), 2262
6. R.C. Mordi, R. Fields, J. Dwyer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1992, 374
7. R. W. J. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers, W. P. M. van Swaaij *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 1955.
8. W. Kaminsky, *Journal de Physique IV Colloque C7, supplement au Journal de Physique 111*, Volume 3, noviembre 1993
9. E. A. Williams, P. T. Williams *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1997, 70, 9.
10. D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, E. Garagorri, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2001, 58–59 789.
11. A. López, I. de Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, A. Adrados, A. Aranzabal, *Applied Catalysis B: Environmental* 2011 104, 211.
12. D.S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomos, A.A. Lappas, E.V. Antonakou (2007) Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (PEBD and PEAD) and polypropylene (PP) Elsevier B.V. (available online)
13. D. Berenguer Muñoz, *Craqueo Catalítico de Polímeros; Estudio de Diferentes Sistemas Polímero/Catalizador*, Tesis doctoral, Universidad de Alicante, Alicante, **2008**.
14. M. A. Jaśkiewicz, *Production of Liquid Fuels from Recycled Plastics using Acidic HNaY Catalysts*, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Lisboa, **2011**.
15. U. M. Ascher, L. R. Petzold, *Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations*, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia **1998**.
16. E. Saldívar-Guerra, R. Infante-Martínez, E. Vivaldo-Lima, A. Flores-Tlacuahuac, *Macromol. Theory Simul.* **2010**, 10(4), 227.
17. J.M. Arandes, I. Abajo, D. Lopez-Valerio, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, **1997**, 4523–4529
18. P. Onu, C. Vasile, S. Clocaltea, E. Lojoiu, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 49 (2000).
19. Polietileno. <http://www.psrc.usm.edu/spanish/pe.htm>.
20. Ing. Ernesto Roca Girón, Estudio de las propiedades y aplicaciones industriales del polietileno de alta densidad (PEAD) Iván Ernesto Roca Girón, Guatemala, septiembre de 2005
21. Horta, A. / Fernández, I. / Pérez, A. / Sánchez, C. Los Plásticos más usados, Madrid: UNED, 1996.
22. M. A. Jaśkiewicz, *Production of Liquid Fuels from Recycled Plastics using Acidic HNaY Catalysts*, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Lisboa, **2011**.
23. R. W. J. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers, W. P. M. van Swaaij *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1955.
24. a) P. T. Williams, E. A. Williams, *Energy Fuels* **1999**, 13, 188–196. b) J. Walendziewski, *Fuel Process. Technol.* **2005**, 86, 1265–1278. c) J. M. Encinar, J. F. González, *Fuel Process. Technol.* **2008**, 89, 678–686.
25. L. Soják, R. Kubinec, H. Jurdáková, M. Bajus, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, 78, 387–399.
26. W. Kaminsky, *Macromol Symp.* **1991**, 48/49, 381–393.
27. A. Tukker, H. de Goot, L. Simons, S. Wieggersma, Chemical recycling of plastic wastes: PVC and other resins. Netherlands Organization for Applied Scientific Research, para la Comisión Europea, **1999**.
28. a) A. K. Panda, R. K. Singh, D. K. Mishra, *Renewable Sustainable Energy Reviews* **2010**, 14, 233–248. b) J. Walendziewski, M. Steininger, *Catal. Today* **2001**, 65, 323–330. c) J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 7982–7992. d) D. W. Park, E. Y. Hwang, J. R. Kim, J. K. Choi, Y. A. Kim, H. C. Woo, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 65, 193–198. e) S. Y. Lee, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, 74, 297–305.

29. a) Y. H. Lin, R. N. Sharrat, A. A. Garfoth, J. Dwyer, *Thermochim. Acta* **1997**, 294, 45–50. b) A. Marcilla, M. I. Beltrán, F. Hernández, R. Navarro, *Appl. Catal. A* **2004**, 278, 37–43.
30. a) S. R. Ivanova, E. F. Gumerova, K. S. Minsker, G. E. Zaikov, A. A. Berlin, *Prog. Polym. Sci.* **1990**, 15, 193–215. b) I. de Marco, B. M. Caballero, A. López, M. F. Laresgoiti, A. Torres, M. J. Chomón, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, 85, 384–391.
31. a) W. B. Ding, W. Tuntawiroon, J. Liang, L. L. Anderson, *Fuel Process. Technol.* **1996**, 49, 49–63. b) R. Ochoa, H. van Woert, W. H. Lee, R. Subramanian, E. Kugler, P. C. Eklund, *Fuel Process. Technol.* **1996**, 49, 119–136.
32. G. Manos, I. Y. Yusof, Y. N. Papayannakos, N. H. Gangas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 2220–2225.
33. a) J. Walendziewski, M. Steininger, *Catal. Today* **2001**, 65, 323–330. b) Y. Sakata, M. A. Uddin, A. Muto, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, 51, 135–155. c) J. Aguado, D. P. Serrano, G. San Miguel, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, 78, 153–161.
34. a) K. Lee, N. Noh, D. Shin, Y. Seo, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, 78, 539–544. b) S. C. Cardona, A. Corma, *Appl. Catal. B* **2000**, 25, 151–162.
35. a) R. Bagri, P. T. Williams, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, 63, 29–41. b) A. Marcilla, A. Gómez-Siurana, F. J. Valdés, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 109, 420–428. c) J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, A. Peral, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, 85, 352–358.
36. a) J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, E. Garagorri, J. A. Fernández, *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, 69, 11–16. b) C-E. Hédoire, C. Louis, A. Davidson, M. Breyse, F. Maugé, M. Vrinat, *J. Catal.* **2003**, 220, 433–441.
37. a) K. Takuma, Y. Uemichi, A. Ayane, *Appl. Catal. A* **2000**, 192, 273–280. b) J. Nishino,
38. a) Z. S. Seddegi, U. Budrthumal, A. A. Al-Arfaj, A. M. Al-Amer, S. A. I. Barri, *Appl. Catal. A* **2002**, 225, 167–172. b) A. De Stefanis, S. Kaciulis, L. Pandolfi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 99, 140–148.
39. a) J. Aguado, J. L. Sotelo, D. P. Serrano, J. A. Calles, J. M. Escola, *Energy Fuels* **1997**, 11, 1225–1231. b) D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, *Appl. Catal. B* **2000**, 25, 181–189.
40. a) D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, *Studies Surface Sci. Catal.* **2002**, 142A, 77–84. b) D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 75, 41–49. c) D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, G. San Miguel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, 74, 370–378.
41. a) A. H. Janssen, A. J. Koster, K. P. de Jong, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1136–1138. b) J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem.* **2004**, 108, 13062–13065. c) J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, S. Abelló, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3972–3979. d) M. Kustova, K. Egeblad, K. Zhu, C. H. Christensen, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2915–2917. e) D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, A. Peral, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2462–2464.
42. J. Mertinkat, A. Kirsten, M. Predel, W. Kaminsky, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, 49, 87–95.
43. Ribiero, Rodríguez, A.E. Rollman, L.D.E. Naccache, *Zeolites: Science and Technology*, Martins Nijhoff, Amsterdam, 1999.
44. Y. San. You, J-H Kim, Liquid-phase catalytic degradation of polyethylene was over MFI zeolites with different particles sizes, polymer degradation and stability, *70*, 365-371, **2000**
45. W. Kaminsky, C. Mennerich, “Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidized-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black”, *Journal of Analytic and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 803-811, (2001).
46. N. Kiran, E. Ekinci, C.E.Snape, “Recycling of plastic wastes via pyrolysis”, *Resources, Conservation and Recycling*, **29**, 273-283, (2000).
47. A. Demirbas, “Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **72**, 97-102, (2004).
48. P.T. Williams, E. A. Williams, “Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 107-126 (1999).
49. E. Joo, S. Park, M. Lee, “Pyrolysis reactions mechanism for industrial naphtha cracking furnaces”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**, 2409-2415.
50. H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller, “Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene”, *Journal of Analytic and Applied Pyrolysis*, **48**, 93-109, (1999).

51. F.J. Mastral, E. Esperanza, C. Berruero, M. Juste, J. Ceamanos, “ Fluidized bed thermal degradation products of PEAD in an inert atmosphere and air-nitrogen mixtures”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**,1-17,(2003).
52. O’Connor, P.; Hartkamp, M.B.; Wijngaards, H. «*The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphta Formation*», Technip, 54 (1990)
53. George Olah, Nobel Prize Chemistry, 1994
54. A. Corma, A.V. Orchille’s / Microporous and Mesoporous Materials 35–36 (2000) 21–30
55. B.W. Wojciechowski, A. Corma, “Catalytic cracking catalysts, chemistry and kinetics”, *Chemical Industries/25*, Marcel Dekker, Inc. New York, 1986.
56. D. W. Park, E. Y. Hawang, J.R. Kim, J.K. Choi, Y.A. Kim, H.C. Woo, “Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts”, *Polymer Degradation and Stability*, **65**, 335-346,(1999).
57. J. Ceamanos, J.F. Mastral, A. Millera, M.E. Aldea, “Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **65**,93-110,(2002).
58. M. A. Jaśkiewicz, *Production of Liquid Fuels from Recycled Plastics using Acidic HNaY Catalysts*, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Lisboa, **2011**.
59. D. Berenguer Muñoz, *Craqueo Catalítico de Polímeros; Estudio de Diferentes Sistemas Polímero/Catalizador*, Tesis doctoral, Universidad de Alicante, Alicante, **2008**.
60. Van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jansen, J. C. eds., *Introduction to zeolite Science and Practice*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 58. Elsevier, Amsterdam, **1991**.
61. B.W. Wojciechowski., *The reaction Mechanism of catalytic cracking: Quantifying Activity, Selectivity, and Catalysts Decay*, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 40:3,209-328, **1998**
62. Abbot, J.; Head, I.D. *J. Catal.* **125**, 187 (1990)
63. Yingxian Zhao, G. R. Bamwenda, W.A. Groten, B.W. Wojciechowski, *The kinetics of 2-methylpentane cracking*, *Journal of catalysis* 140, 243-261,**1993**
64. Krannila, H.; Haag, W.O.; Gates, B.C. *J. Catal.* **135**, 115 (1992)65. J.A. Conesa, “Estudio de la pirólisis de residuos plásticos de polietileno y neumáticos usados”, tesis doctoral, Alicante, 1996.
66. McVicker, G.B.; Kramer, G.M.; Ziemiak, J.J. *J. Catal.* **83**, 286 (1983)
67. T. Komatsu. *Cracking of paraffins on zeolites catalysts for the production of light olefins*, Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, 2010.
68. 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)
69. K-H. Lee, D-H. Shin, Y-H. Seo, “Liquid-phase catalytic degradation of mixture of waste high-density polyethylene and polystyrene over spent FCC catalyst. Effect of mixing proportions of reactants”, *Polymer Degradation and Stability*, **84**, 123-127,(2004).
70. J. H. Lee, S. Kang, Y. King and S. Park, *New Approach for kinetics Modeling of catalytic cracking of paraffinic Naphtha*, *Ind. Eng. Chem. Res* , **2011**,50, 4264-4279
71. Yaluris, G., Rekoske, J. E., Aparicio, L. M., Madon, J. A., and Dumesic, J. A., 153, 54 , **1995**.
72. M. Artetxe, G. Lopez, M. Amudio, *Cracking of high density Polyethylene Pyrolysis Waxes on HZSM-5 Catalysts of Different Acidity*, *Ind. Eng. Chem. Res* , **2013**,52, 10637-10645.
73. R.M. Navarro Matinez, *Pirólisis catalítica de polietileno, estudio de la evolución de la distribución de productos y desactivación del catalizador*; Tesis doctoral, Universidad de Alicante, Alicante, **2007**.
74. Watson-B.A.,Harding-R.H., *Ind.-Eng.-Chem., Mechanistic Modeling of n-Heptane Cracking on HZSM-5*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 1506-1516

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción de PEAD en América Latina (Toneladas métricas /Año)

Figura 2. Demanda de polietileno en América Latina

Figura 3. Mecanismo de reacción de la pirólisis catalítica ácida de poliolefinas

Figura 4. Sitio ácido de Brønsted en zeolitas

Figura 5. Sitio ácido de Lewis en zeolitas.

Figura 6. Sitio ácido de Lewis en zeolitas.

Figura 7. Representación esquemática de la estructura de la zeolita HZSM-5.

Figura 8. Representación esquemática de la estructura de la zeolita HY

Figura 9. Iones carbenio y carbonio presentes en el craqueo catalítico

Figura 10. Formación de un ion carbonio por protonación de un alcano

Figura 11. Mecanismo de reacción del heptano a través del rompimiento monomolecular (A) y rompimiento bimolecular (B).

Figura 12. Selectividad de los productos parafínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de iso-butano sobre zeolitas tipo HUSY a 773 K

Figura 13. Selectividad de los productos olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de iso-butano sobre zeolitas tipo HUSY a 773 K.

Figura 14. Selectividad de los productos parafínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de heptano sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 450 °C, relación Si/Al 21.25, conversión 27%, velocidad espacial de 3.25 h⁻¹.

Figura 15. Selectividad de los productos parafínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de heptano sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 500 °C, relación Si/Al 21.25, conversión del 36%, velocidad espacial de 6,5 h⁻¹.

Figura 16. Selectividad de los productos parafínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de n-heptano sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 550 °C, relación Si/Al 21.25, conversión de 47%., velocidad espacial de 13.1 h⁻¹.

Figura 17. Selectividad de los productos olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de n-heptano sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 450 °C, relación Si/Al 21.25, conversión 27%, velocidad espacial de 3.25 h⁻¹

Figura 18. Selectividad de los productos olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de n-heptano sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 500 °C , relación Si/Al 21.25, conversión del 36%, velocidad espacial de 6,5 h⁻¹

Figura 19. Selectividad de los productos olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de n-heptano sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 550 °C, relación Si/Al 21.25, conversión de 47%, velocidad espacial de 13.1 h⁻¹.

Figura 20. Selectividad de los productos parafínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de PEAD sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 500 °C, relación Si/Al 30.

Figura 21. Selectividad de los productos olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de PEAD sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 500 °C, relación Si/Al 30.

Figura 22. Producción de los productos parafínicos y olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de PEAD sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 500 °C, relación Si/Al 30.

Figura 23. Producción de los productos parafínicos y olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de PEAD sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 500 °C, relación Si/Al 80

Figura 24. Producción de los productos parafínicos y olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de PEAD sobre zeolitas tipo HZSM-5 a 550 °C, relación silicio/ aluminio 22.5.

Figura 25. Producción de los productos parafínicos y olefínicos estimados y experimentales del craqueo catalítico de PEAD sobre zeolitas tipo HZSM5 a 550 °C, relación silicio/ aluminio 22.5.

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de los distintos tipos de polietilenos.

Tabla 2. Propiedades caloríficas de materiales comunes.

Tabla 3. Ventajas y desventajas del reciclado térmico del polietileno de alta densidad.

Tabla 4. Contenidos energéticos de diferentes plásticos y materiales.

Tabla 5. Ecuaciones de las reacciones involucradas en el craqueo catalítico de PEAD.

Tabla 6. Valores de las constantes cinéticas empleadas en las simulaciones

Tabla 7. Condiciones de operación empleadas para el craqueo catalítico de iso-butano sobre zeolitas tipo HUSY a 773 K