



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

**Efecto de aluminosilicatos mesoporosos en la
producción de combustibles de transporte mediante
pirólisis catalítica de poliolefinas y bagazo de agave
tequilero**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:
I.Q. LUIS ENRIQUE RAMOS ALONSO

DIRECTOR DE TESIS:
DRA. MARÍA GUADALUPE CÁRDENAS GALINDO



SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P., AGOSTO 2020

“El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT, registro 000896, en el Nivel Consolidado. Número de registro de la beca otorgada por CONACyT 891188.

Agradecimiento al apoyo recibido de los proyectos:

1. “OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES Y COMPUESTOS QUÍMICOS DE ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DE BIOMASAS DE DESECHO RICAS EN PECTINA”, Conacyt-Ciencia Básica- CB-255527-2016
2. “OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES Y COMPUESTOS QUÍMICOS DE ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DE BIOMASAS DE DESECHO RICAS EN PECTINA”, UASLP-Fondos Concurrentes, C17-FRC-04–08.08



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

“Efecto de aluminosilicatos mesoporosos en la producción de combustibles de transporte mediante pirólisis catalítica de poliolefinas y bagazo de agave tequilero”

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

I.Q. LUIS ENRIQUE RAMOS ALONSO

SINODALES:

DRA. MARÍA GUADALUPE
CÁRDENAS GALINDO

DRA. ALMA GABRIELA
PALESTINO ESCOBEDO

DRA. GLORIA JANNETH
LÓPEZ MERCADO

DR. BRENT EDWARD HANDY

DR. ANTONIO ARAGÓN PIÑA



SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P., AGOSTO 2020

Resumen

En este trabajo se reportan los resultados de rendimientos y calidad de aceites obtenidos a partir de la descomposición de polipropileno (PP), polietileno (PE) y bagazo de agave tequilero (BAT) mediante pirólisis y co-pirólisis térmicas y catalíticas. Buscando el incremento de la selectividad hacia mezclas de aceite con uso potencial como combustibles de transporte, se utilizaron como catalizadores zeolitas sintéticas microporosas (HZSM5 e HY) las cuales además se modificaron texturalmente para obtener zeolitas jerárquicas (HZSM5J e HYJ), y adicionalmente se impregnaron con níquel (HZSM5/10Ni e HYJ/10Ni) en forma de óxido de níquel como fase activa para fomentar las reacciones de deshidrogenación. Finalmente, estos resultados se comparan con los de un aluminosilicato mesoporoso (esponja celular mesoestructurada modificada con aluminio, AIMCF), así como con su versión impregnada con níquel (AIMCF/10Ni). Mientras que con los aluminosilicatos mesoporosos se obtuvieron los mayores rendimientos a moléculas con longitud de cadena larga (ceras), con la tercia de zeolitas HZSM5 se obtuvieron los mayores rendimientos a moléculas con longitud de cadena corta ($<C_4$). La caracterización con Espectrometría de luz infrarroja de las fracciones obtenidas con la destilación simple de los aceites, muestran que los catalizadores basados en zeolitas HY dieron el mayor rendimiento a aceites con calidad adecuada para utilizarse en mezcla con combustibles de transporte (gasolina o diésel).

Palabras Clave: Pirólisis y Co-pirólisis catalíticas, Poliolefinas, Bagazo de Agave Tequilero, Zeolitas Jerárquicas, MCF modificada con Aluminio.

Abstract

This work reports the results in yields and quality of oils obtained from the decomposition of polypropylene (PP), polyethylene (PE) and tequila agave bagasse (BAT) by means of thermal pyrolysis, catalytically-assisted pyrolysis and co-pyrolysis. Seeking to increase selectivity towards oil mixtures with potential use as transportation fuels, microporous synthetic zeolites were used as catalysts (HZSM5 and HY), which were also texturally modified to obtain hierarchical zeolites (HZSM5J and HYJ) and additionally impregnated with nickel (HZSM5/10Ni and HYJ/10Ni), with nickel oxide as the active phase to promote dehydrogenation reactions. Finally, these results are compared with those of a mesoporous aluminosilicate (mesocellular silica foam modified with aluminum, AIMCF), as well as with its version impregnated with nickel (AIMCF/10Ni). The highest yields for long chain hydrocarbons (waxes) were obtained with mesoporous aluminosilicates, whereas with the group of zeolites HZSM5 the highest yields were obtained for light hydrocarbons ($<C_4$). The highest oil yield was obtained with the group of zeolites HY. These oils were characterized by simple distillation and infrared spectrometry and were observed to be of adequate quality in order to be blended with existing transportation fuels.

Key words: Catalytic Pyrolysis, Polyolefins, Tequila Agave Bagasse, Hierarchical Zeolites, Aluminum Modified MCF.

Dedicatorias

A mis padres, por su amor y apoyo incondicional, por ser ejemplo de personas honestas, trabajadoras y bondadosas. Quiero agradecerles por todo lo que han hecho por mí, no me alcanzan las palabras para expresar el orgullo que siento por tener unos padres tan asombrosos. Gracias a ustedes soy un hombre de bien y estoy seguro que con sus enseñanzas lograre triunfar en la vida sin importar las adversidades que se crucen por el camino.

A mi futura esposa, Nancy Noemí, por brindarme tu apoyo y cariño a lo largo de este tiempo, ahora eres parte fundamental en mi vida. No fue sencillo culminar con éxito este proyecto, sin embargo, siempre fuiste muy motivadora y esperanzadora. Mi futuro contigo en él me emociona y me motiva a cada segundo. Estoy seguro que superaremos cualquier reto juntos.

Agradecimientos

A toda mi familia, por el apoyo brindado a lo largo de mi vida, sé que siempre podré contar con ustedes ante cualquier adversidad que se nos presente en la vida.

A mis profesores Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo, Dr. Brent Edward Handy, Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo, Dra. Gloria Janneth López Mercado y Dr. Antonio Aragón Piña, por compartir conmigo su tiempo, experiencia y conocimiento. Especialmente a usted Dra. Cárdenas por todas las lecciones y experiencias compartidas, por su gran paciencia conmigo y el apoyo brindado a lo largo de esta etapa.

A mis compañeros y colegas Leoncio Santiago Martínez, Eva Estela Rivera Cedillo, Jorge Alfredo Rangel Jiménez, Paulina Rocha Sánchez, por las experiencias compartidas, por su conocimiento, sugerencias y apoyo durante esta etapa de mi vida

Finalmente, gracias a todos aquellos que se han cruzado en mi camino, porque de una u otra manera me han ayudado a ser mejor.

Apoyo Técnico

Agradecimiento por el apoyo técnico en el Laboratorio de Catálisis a Araceli Juárez Martínez, Yadira Marín Proa, Jorge Huerta Muñoz, Jorge Alfredo Rangel Jiménez, Leoncio Santiago Martínez y Eva Estela Rivera Cedillo.

Agradecimiento para el Dr. Jaime Reyes del Laboratorio de Bromatología de la Facultad de Enfermería y Nutrición (UASLP), por su apoyo para realizar las pruebas de TGA.

Agradecimiento para la L.Q. Claudia Hernández Galván del Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Metalurgia (UASLP), por su apoyo para analizar las muestras de aluminosilicatos mediante XRD.

Agradecimiento para el Dr. José Manuel Mata Padilla responsable técnico del equipo SWAXS del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por su apoyo para realizar los análisis de los aluminosilicatos mesoporosos mediante SAXS.

Agradecimiento para el Dr. Joa Ojeda Galván responsable técnico del equipo HRTEM del Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina (CICSaB), por su apoyo para realizar el análisis de muestras de aluminosilicatos mediante TEM.

Agradezco a Sr. Juan Carlos González supervisor de mantenimiento y servicio en la FCQ-UASLP, al Sr. Roberto Miranda Martínez dueño de la herrería “El Güero” y a mi tío el Sr. Tomas Alonso Escobedo por compartir su ayuda, su experiencia, su tiempo y sus sugerencias para realizar las modificaciones en el equipo de pirólisis.

Índice General

Resumen	iii
Abstract	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Apoyo Técnico	vii
Índice General	viii
Índice de Figuras	xii
Índice de Tablas	xviii
Lista de abreviaturas principales	xxi
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Definición de pirólisis.....	4
Capítulo 2 Antecedentes	6
2.1 Especificaciones de los combustibles de transporte.....	6
2.2 Productos pirólisis térmica de poliolefinas.....	7
2.3 Productos en pirólisis catalítica de poliolefinas.....	8
2.4 Propiedades físico-químicas de los catalizadores utilizados en la pirólisis de poliolefinas.....	9
2.5 Temperaturas de operación.....	12
2.6 Reactores más adecuados en pirólisis de poliolefinas.....	14
2.7 Gas inerte de arrastre.....	18
2.8 Producción de combustibles mediante pirólisis catalítica de poliolefinas.....	19
2.9 Producción de compuestos monoaromáticos mediante pirólisis catalítica de poliolefinas.....	21
2.10 Producción de alcanos lineales y ramificados mediante pirólisis catalítica de poliolefinas.....	23
2.11 Productos de co-pirólisis catalítica de poliolefinas con biomásas.....	25

Capítulo 3 Justificación, Hipótesis y Objetivos	27
3.1 Justificación.....	27
3.2 Hipótesis.....	28
3.3 Objetivo General.....	29
3.4 Objetivos Particulares.....	29
Capítulo 4 Materiales y Métodos	30
4.1 Materiales utilizados.....	30
4.2 Pretratamiento de muestras de poliolefinas.....	32
4.2.1 Determinación de cenizas totales.....	32
4.2.2 Análisis termogravimétrico.....	33
4.3 Preparación de catalizadores.....	33
4.3.1 Proceso de jerarquización de zeolitas.....	33
4.3.2 Síntesis esponja celular mesoestructurada modificada con aluminio.....	35
4.3.3 Proceso de Impregnación de níquel.....	36
4.4 Caracterización de catalizadores.....	38
4.4.1 Fisisorción de nitrógeno.....	38
4.4.2 Microscopía electrónica de transmisión y microanálisis de energía dispersa	42
4.4.3 Difracción de rayos X (XRD).....	42
4.4.4 Dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS).....	43
4.4.5 Espectrometría de luz infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	45
4.4.6 Desorción de piridina acoplada con FTIR.....	47
4.5 Pirólisis catalítica.....	49
4.6 Análisis de productos de pirólisis térmicas y catalíticas.....	53
Capítulo 5 Caracterización de aluminosilicatos sintetizados y modificados	55
5.1 Caracterización morfológica de materiales tipo esponjas celulares mesoestructuradas.....	55

5.1.1	Análisis de morfología en esponjas celulares mesoestructuradas.....	64
5.2	Caracterización de acidez de materiales tipo esponjas celulares mesoestructuradas.....	67
5.2.1	Análisis de acidez de materiales tipo esponjas celulares mesoestructuradas	68
5.3	Caracterización de morfología en zeolitas HZSM5 e HY comerciales y modificadas.....	70
5.3.1	Análisis de morfología en Zeolitas HZSM5 e HY microporosas y jerárquicas	78
5.4	Caracterización de acidez en zeolitas HZSM5 e HY microporosas y jerárquicas	80
5.4.1	Análisis de acidez en zeolitas HZSM5 e HY microporosas y jerárquicas.....	82
Capítulo 6 Resultados en pirólisis térmicas y catalíticas de poliolefinas con bagazo de agave tequilero.....		85
6.1	Selección de parámetros de operación.....	87
6.1.1	Temperatura de operación.....	87
6.1.2	Flujo volumétrico de gas acarreador.....	89
6.1.3	Cantidad de catalizador.....	93
6.2	Rendimientos y caracterización de aceites de pirólisis catalíticas de PP	94
6.2.1	Análisis de rendimientos y calidad de aceites en pirólisis catalíticas de PP	102
6.3	Rendimientos y caracterización de aceites de co-pirólisis catalítica de polipropileno con bagazo de agave tequilero.....	108
6.3.1	Análisis de rendimientos y calidad de aceite en pirólisis catalíticas de polipropileno con bagazo de agave tequilero.....	115
6.4	Rendimientos y caracterización de aceites de pirólisis catalítica de mezcla de poliolefinas con bagazo de agave tequilero.....	117
6.4.1	Análisis de rendimientos y calidad de aceite en pirólisis catalíticas de mezclas de poliolefinas y bagazo de agave tequilero.....	120
Capítulo 7 Conclusiones.....		125
Apéndice 1. Fundamento teórico en técnicas de caracterización.....		128

1.1 Análisis Termogravimétrico.....	128
1.2 Fisisorción de nitrógeno.....	129
1.2.1 Método BET para el cálculo del área superficial total.....	130
1.2.2 Método “t” para el cálculo del área externa.....	132
1.2.3 Método BJH para el cálculo de la distribución de poro.....	134
1.2.4 Factor de jerarquización.....	134
1.3 Microscopía electrónica de transmisión.....	135
1.3.1 Microanálisis de energía dispersa.....	136
1.4 Difracción de rayos X.....	137
1.5 Espectrometría de luz infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	138
Apéndice 2. Resultandos complementarios en caracterización de aluminosilicatos.....	141
2.1 Micrografías TEM de los diferentes aluminosilicatos sintetizados y modificados.....	141
2.2 Espectros Infrarrojo de aluminosilicatos sintetizados con piridina adsorbida.....	144
Apéndice 3. Análisis de aceites de pirólisis mediante espectrometría de luz infrarroja.....	147
Apéndice 4. Resultados TGA de bagazo de agave tequilero puro y en mezcla con poliolefinas.....	161
Referencias.....	165

Índice de Figuras

Figura 1.1 Distribución de la demanda actual de plástico dependiendo (a) de su aplicación y (b) del tipo de polímero (López et al. 2017).....	1
Figura 2.1 Análisis termogravimétrico de PS, PE y PP (Miandad et al. 2017).....	13
Figura 2.2 Sistema de reacción de dos etapas (Wong et al. 2015).....	14
Figura 2.3 Esquema e instrumentación de reactor de horno tornillo (Czajczyńska et al. 2017).....	15
Figura 2.4 Esquema reactor cónico de lecho de chorro (Czajczyńska et al. 2017)...	16
Figura 2.5 Esquema reactor de lecho fluidizado (López et al. 2017).....	17
Figura 2.6 Esquema para la obtención de los productos principales en una mezcla para uso como combustible de transporte.....	21
Figura 4.1 Productos hechos a base de poliolefinas.....	32
Figura 4.2 Procedimiento para la jerarquización de zeolitas.....	34
Figura 4.3 Representación procedimiento de jerarquización de zeolitas.....	34
Figura 4.4 Procedimiento para la síntesis de AIMCF.....	35
Figura 4.5 Representación gráfica proceso de síntesis de AIMCF (Song et al. 2017)	36
Figura 4.6 Procedimiento para la impregnación de níquel.....	37
Figura 4.7 Esquema equipo de Fisisorción.....	41
Figura 4.8 Patrón de dispersión a ángulos bajos de una MCF y su correspondiente ajuste a la dispersión de esferas uniformes de radio R (Schmidt-winkel et al. 2000).....	45
Figura 4.9 Unidades de construcción secundarias (SBU) presentes en estructuras de zeolitas (Mozgawa et al. 2011).....	46
Figura 4.10 Equipo reactor semicontinuo de lecho fijo construido en casa.....	49

Figura 4.11 A) Celda portamuestra y embolo B) Celda portamuestra y embolo embonados C) Muestra dentro de portamuestra D) Lecho de catalizador sobre portamuestra.....	50
Figura 4.12 Portamuestra montado en tubo reactor A) antes de la pirólisis. B) durante la pirólisis.....	52
Figura 4.13 Equipo de destilación simple.....	53
Figura 5.1 Isotermas de adsorción de nitrógeno materiales MCF.....	55
Figura 5.2 Distribución diámetro de poro método BJH para materiales MCF, desorción	57
Figura 5.3 Patrones de dispersión de rayos X a ángulos bajos de esponjas celulares mesoestructuradas.....	58
Figura 5.4 Micrografías HRTEM en muestra MCF.....	59
Figura 5.5 Micrografías HRTEM en muestra AIMCF.....	59
Figura 5.6 Micrografías HRTEM en muestra AIMCF/10Ni.....	60
Figura 5.7 Micrografía STEM con análisis EDS para muestra AIMCF/10Ni.....	61
Figura 5.8 Derecha: esquema de los poros esféricos interconectados tipo fondo de botella característicos de materiales MCF. Izquierda: esquema de la sección transversal de la estructura exhibida por materiales MCF. Las áreas sombreadas en gris representan la sílice, las matrices circulares representan las celdas esféricas (ver círculo) y las áreas negras dentro de las celdas representan las ventanas (Gracia et al. 2018; Schmidt-winkel et al. 2000).....	62
Figura 5.9 Proceso de formación de partículas metálicas pequeñas, altamente resistentes a la sinterización, para una muestra de aluminosilicato impregnada con níquel por el método de deposición-precipitación (Burattin et al. 2000).....	63
Figura 5.10 Patrón XRD de muestra AIMCF/10Ni.....	64

Figura 5.11 Espectros Infrarrojo con termodesorción de piridina muestra AIMCF.....	67
Figura 5.12 Espectros Infrarrojo con termodesorción de piridina muestra AIMCF/10Ni	68
Figura 5.13 Estimación cualitativa de cantidad de sitios ácidos presentes en aluminosilicatos mesoporosos A) tipo Lewis B) tipo Brønsted.....	69
Figura 5.14 Isotermas de adsorción de nitrógeno en zeolitas HY.....	70
Figura 5.15 Isotermas de adsorción de nitrógeno en zeolitas HZSM5.....	70
Figura 5.16 Distribución diámetro de poro método BJH para materiales HZSM5, desorción.....	72
Figura 5.17 Distribución diámetro de poro método BJH para materiales HY, desorción	72
Figura 5.18 Difracción de rayos X materiales HZSM5.....	73
Figura 5.19 Difracción de rayos X materiales HY.....	73
Figura 5.20 Espectros Infrarrojo de muestras zeolitas tipo HZSM5.....	74
Figura 5.21 Espectros Infrarrojo de muestras zeolitas tipo HY.....	75
Figura 5.22 Micrografías HRTEM muestra HYJ/10Ni.....	76
Figura 5.23 Micrografía STEM con análisis EDS para muestra HYJ/10Ni.....	77
Figura 5.24 Espectros Infrarrojo con termodesorción de piridina en zeolitas tipo HZSM5.....	81
Figura 5.25 Espectros Infrarrojo con termodesorción de piridina en zeolitas tipo HY...	82
Figura 5.26 Estimación cualitativa de cantidad de sitios ácidos presentes en zeolitas tipo HZSM5 e HY A) tipo Lewis B) tipo Brønsted.....	83
Figura 6.1 a) ceras sobre el tubo reactor producto de la pirólisis térmica de PP b) ceras recolectadas de la pirólisis térmica de PP c) muestra de aceites condensables en pirólisis catalítica de PP.....	86
Figura 6.2 Catalizadores después de pirólisis catalítica de PP a) MCF b) AIMCF c) HZSM5 (CBV5020) d) HY (CBV720).....	86

Figura 6.3 Perfiles de descomposición de poliolefinas con rampa de calentamiento de 50°C/min.....	87
Figura 6.4 Espectro ATR-IR de compuestos ligeros de pirólisis térmica de PP.....	96
Figura 6.5 Espectros ATR-IR de compuestos ligeros de pirólisis catalítica de PP.....	98
Figura 6.6 Espectros ATR-IR de compuestos pesados de pirólisis catalítica de PP.....	99
Figura 6.7 Gráficas de barras de rendimientos globales en las pirólisis catalíticas de PP.....	103
Figura 6.8 Intensidades relativas de bandas de absorción características de olefinas en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados...	104
Figura 6.9 Intensidades relativas de bandas de absorción características de aromáticos en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados...	105
Figura 6.10 Espectro ATR-IR de muestra de pirólisis térmica de Bagazo de Agave Tequilero a 450°C.....	110
Figura 6.11 Espectros ATR-IR de compuestos ligeros en pirólisis catalítica de PP con BAT.....	112
Figura 6.12 Espectros ATR-IR de compuestos pesados de pirólisis catalítica de PP con BAT.....	113
Figura 6.13 Gráficas de barras de rendimientos globales en pirólisis y co-pirólisis catalíticas de PP con BAT.....	115
Figura 6.14 Espectros ATR-IR de compuestos de pirólisis catalítica de mezcla de poliolefinas con BAT.....	119
Figura 6.15 Gráficas de barras de rendimientos globales en pirólisis catalíticas de mezclas de poliolefinas con BAT.....	120
Figura 6.16 Intensidades relativas de bandas de absorción características de olefinas en compuestos de las pirólisis catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT.....	123

Figura 6.17 Intensidades relativas de bandas de absorción características del grupo metileno (CH ₂) en compuestos de pirólisis catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT.....	124
Figura 6.18 Intensidades relativas de bandas de absorción asociada a vibraciones de anillos de cicloalcanos (968 cm ⁻¹) en compuestos de las pirólisis catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT.....	124
Figura A1.1 Proceso de adsorción de adsorativo sobre un adsorbente poroso (Torres, 2019).....	130
Figura A1.2 Factor jerárquico para diferentes nanomateriales (Rivera Cedillo & Cárdenas Galindo, 2018).....	135
Figura A1.3 Relación entre la distancia interplanar y los parámetros de red en cada estructura cristalina.....	138
Figura A2.1 Micrografías HRTEM muestra MCF.....	141
Figura A2.2 Micrografías HRTEM muestra AIMCF.....	142
Figura A2.3 Micrografías HRTEM muestra AIMCF/10Ni.....	143
Figura A2.4 Espectros infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HZSM5 comercial con piridina adsorbida.....	144
Figura A2.5 Espectros infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HZSM5J con piridina adsorbida.....	144
Figura A2.6 Espectros infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HZSM5J/10Ni con piridina adsorbida.....	145
Figura A2.7 Espectros infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HY comercial con piridina adsorbida.....	145
Figura A2.8 Espectros infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HYJ con piridina adsorbida.....	146

Figura A2.9 Espectros infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HYJ/10Ni con piridina adsorbida.....	146
Figura A3.1 Espectros ATR-IR de algunos reactivos de alta pureza.....	149
Figura A3.2 Espectros ATR-IR de muestras de diésel y gasolinas.....	149
Figura A3.3 Intensidades relativas de bandas de absorción características de isoalcanos en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados.....	150
Figura A3.4 Intensidades relativas de bandas de absorción asociada a vibraciones de anillos de cicloalcanos (968 cm^{-1}) en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados.....	151
Figura A3.5 Intensidades relativas de bandas de absorción características del grupo metileno (CH_2) en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados.....	152
Figura A4.1 Perfil de descomposición de BAT con rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	161
Figura A4.2 Perfil de descomposición de BAT con rampa de calentamiento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$	162
Figura A4.3 Perfil de descomposición de mezcla de PP con BAT al 50% en peso con rampa de calentamiento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$	163
Figura A4.4 Perfil de descomposición de mezcla conformada por 40% en peso de PP, 35% de LDPE, 20% de HDPE y 5% de BAT con rampa de calentamiento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$	164

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Relación entre clases de hidrocarburos y propiedades de combustible diésel (Chevron, 1998).....	7
Tabla 2.2 Catalizadores utilizados en pirólisis catalítica de poliolefinas (López et al. 2017).....	9
Tabla 2.3 Ventajas/desventajas entre alimentar el catalizador “En mezcla” y “Por separado” (López et al. 2017; Kunwar et al. 2016).....	12
Tabla 2.4 Principales propiedades de los productos líquidos de la hidroreformación de LDPE (Escola et al. 2014).....	18
Tabla 2.5 Condiciones de operación utilizadas para la obtención de un rendimiento alto hacia compuestos n-alcános (Manos et al. 2000).....	24
Tabla 2.6 Condiciones de operación utilizadas para la obtención de un rendimiento alto hacia compuestos isoalcános(Escola et al. 2014).....	24
Tabla 4.1 Lista de reactivos utilizados durante esta investigación.....	30
Tabla 5.1 Propiedades texturales materiales MCF. *S _{BET} : área BET, S _t : área externa, HF: factor jerárquico.....	56
Tabla 5.2 Propiedades texturales de zeolitas tipo HZSM5 e HY. *S _{BET} : área BET, S _t : área externa, HF: factor jerárquico.....	71
Tabla 6.1 Cenizas totales de muestras de poliolefinas.....	88
Tabla 6.2 Rendimientos en pirólisis térmica de PP a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: tiempo de reacción de 30 minutos, flujo de N ₂ de 50mL/min y calentamiento directo.....	89
Tabla 6.3 Rendimientos en pirólisis catalítica de PP a diferentes flujos volumétricos. Condiciones de operación: se utiliza HY como catalizador, tiempo de	

reacción de 30 minutos, temperatura de 550°C, Rel. P/C de 10 y calentamiento directo.....	90
Tabla 6.4 Rendimientos en pirólisis catalítica de PP a diferentes relaciones plástico/catalizador. Condiciones de operación: se utiliza HY como catalizador, tiempo de reacción de 30 minutos, temperatura de 450°C, flujo de N ₂ de 100mL/min y calentamiento directo.....	93
Tabla 6.5 Rendimientos globales a carbón, gases, ceras, aceite, ligeros y pesados en las pirólisis catalíticas de PP. Condiciones de operación: tiempo de reacción de 30 minutos, temperatura de 450°C, Rel. P/C de 20, flujo de N ₂ de 100mL/min y calentamiento directo.....	94
Tabla 6.6 Rendimientos globales en pirólisis y co-pirólisis catalíticas de PP, BAT y PP con BAT en mezcla. Condiciones de operación: tiempo de reacción 30 minutos, temperatura 450°C, Rel. P/C de 20, flujo de N ₂ 100mL/min y calentamiento directo.....	109
Tabla 6.7 Rendimientos globales en pirólisis térmica y catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT. Condiciones de operación: tiempo de reacción de 30 minutos, temperatura de 450°C, flujo de N ₂ de 100mL/min, calentamiento directo, para las pirólisis catalíticas con la tercia de catalizadores tipo zeolita HY se utilizó una Rel. Plástico/Catalizador de 20 y para las pirólisis catalíticas con HZSM5 y AIMCF con AIMCF/10Ni se llevaron a cabo con una Rel. Plástico/Catalizador de 10.....	118
Tabla A1.1 Parámetros para el modelo Harkins-Jura.....	133
Tabla A3.1 Rangos de frecuencias teóricos para vibraciones características de algunas moléculas de hidrocarburos y compuestos oxigenados mediante ATR-IR	147
Tabla A3.2 Comparación de bandas de absorción identificadas en espectros ATR-IR de compuestos ligeros de pirólisis catalítica de PP.....	153

Tabla A3.3 Comparación de bandas de absorción identificadas en espectros ATR-IR de compuestos pesados de pirólisis catalítica de PP.....	154
Tabla A3.4 Comparación de bandas de absorción identificadas en espectros ATR-IR de compuestos ligeros de pirólisis catalítica de PP con BAT.....	155
Tabla A3.5 Comparación de bandas de absorción identificadas en espectros ATR-IR de compuestos pesados de pirólisis catalítica de PP con BAT.....	157
Tabla A3.6 Comparación de bandas de absorción identificadas en espectros ATR-IR de muestras de pirólisis catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT...	159

Lista de abreviaturas principales

PP: Polipropileno

PE: Polietileno

LDPE: Polietileno de Baja Densidad

HDPE: Polietileno de Alta Densidad

BAT: Bagazo de Agave Tequilero

MCF: Esponja Celular Mesoestructurada

AIMCF: Esponja Celular Mesoestructurada modificada con Aluminio

AIMCF/10Ni: Esponja Celular Mesoestructurada modificada con Aluminio e Impregnada con Níquel

HY: Zeolita Comercial Sintética HY

HYJ: Zeolita HY Jerárquica

HYJ/10Ni: Zeolita HY Jerárquica e Impregnada con Níquel

HZSM5: Zeolita Comercial Sintética HZSM5

HZSM5J: Zeolita HZSM5 Jerárquica

HZSM5J/10Ni: Zeolita HZSM5 Jerárquica e Impregnada con Níquel

U.A.: Unidades Arbitrarias

SBU: Unidades de Construcción Secundarias

SAXS: Dispersión de rayos X en ángulos bajos

XRD: Difracción de rayos X en ángulos amplios

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión

FTIR: Espectrometría de Luz Infrarroja con Transformada de Fourier

Rel. P/C: Relación plástico/catalizador.

Capítulo 1 Introducción

La producción de plásticos se ha incrementado de manera continua y exponencial durante los últimos años, generando un problema mundial como resultado de la acumulación de residuos sólidos plásticos (RSP). Para vislumbrar la magnitud del problema, en la revisión realizada por Al-Sal-em et al. (2017) reportaron que la producción global de plásticos en el año 2013 fue de 299 millones de toneladas, con un incremento de hasta 311 millones de toneladas para el año 2014. De acuerdo con la publicación "A EUROPEAN STRATEGY FOR PLASTICS" (2018) se alcanzó una demanda global de 322 millones de toneladas en el año 2015. Como se puede apreciar en la Figura 1.1 los plásticos más abundantes son: polietileno de baja densidad (LDPE) con 17% en peso, polietileno de alta densidad (HDPE) con 12%, polipropileno (PP) con 19%, poliestireno (PS) con 7%, tereftalato de polietileno (PET) con 7% y poliuretano (PUR) con 7.5% (López et al. 2017).

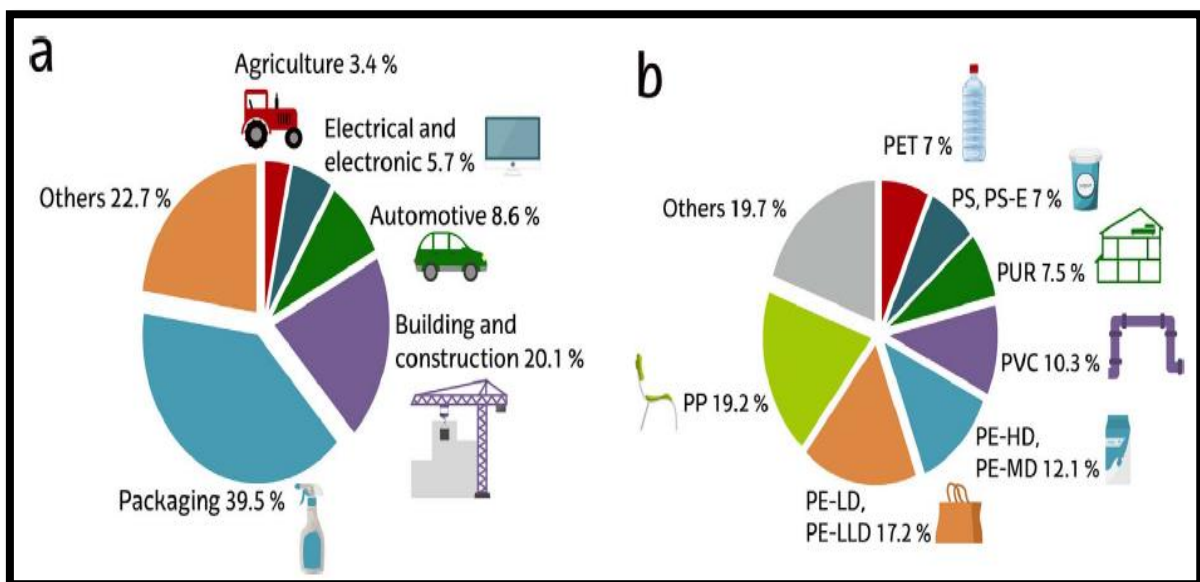


Figura 1.1 Distribución de la demanda actual de plástico dependiendo (a) de su aplicación y (b) del tipo de polímero (López et al. 2017).

La baja cultura de reciclaje a nivel mundial origina que únicamente se recicle entre el 39% y el 50% de los plásticos producidos en Europa, lo que resulta en la acumulación de residuos sólidos plásticos (RSP) en los tiraderos de basura de las ciudades (Al-Sal-em et al. 2017; Wong et al. 2015). Localmente en México, durante el año 2011 la demanda de plásticos fue mayor a 5.5 millones de toneladas (Flores Gómez, 2013). Además, en el año 2013 la generación de residuos sólidos municipales (RSM) alcanzó una cifra de 37.6 millones de toneladas de las cuales al menos un 6.0%, es decir 2.3 millones de toneladas se podrían considerar como RSP (Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2015; SEMARNAT, 2006; Wong et al. 2015). Específicamente en la ciudad de San Luis Potosí, México, la cantidad de RSM que recibe el tiradero municipal es de aproximadamente 360 mil toneladas por año, es decir, al menos 22 mil toneladas de RSP por año. Cantidad de la que menos de 1300 toneladas de RSP es reciclada y el resto es enterrada junto con el resto de los RSM de la ciudad (Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2015).

Actualmente los RSP se pueden manejar por una serie de tratamientos, los cuales de acuerdo con la revisión realizada por Al-Sal-em et al. (2017) se pueden categorizar como:

- 1) Tratamientos primarios: en donde una parte del scrap plástico de los procesos industriales es re-introducido en el ciclo de calentamiento de la línea de proceso para incrementar la producción.
- 2) Reciclado mecánico (métodos secundarios): donde por medios mecánicos de tratamiento, los RSP son mezclados con polímero virgen para ser re-extruidos y procesados, tratando de disminuir los costos de producción.
- 3) Métodos químicos (métodos terciarios): donde se realiza una alteración química en la estructura del polímero por vía química o termoquímica.
- 4) Recuperación de energía: se refiere a la generación de vapor, calor y electricidad a partir de la combustión de los RSM incluyendo los RSP.

Cada uno de los tratamientos de RSP provee ciertas ventajas que ayudan a disminuir la acumulación de los mismos en el ambiente, sin embargo, cada uno también presenta desventajas que impiden su utilización a mayor escala. De acuerdo con la Organización para la Cooperación y Desarrollo de la Economía (OECD, 2018) respecto al mercado para el reciclado de plásticos, únicamente entre el 14 y 18% de los plásticos producidos a nivel mundial son reciclados por los métodos primarios y secundarios recién descritos, mientras que otro 24% son reciclados por métodos terciarios y de recuperación de energía.

Dentro de los métodos terciarios se encuentra la tecnología de pirólisis catalítica, la cual se presenta como una opción prometedora para contrarrestar esta problemática debido a sus ventajas operacionales, ambientales y comerciales. Tras llevar a cabo la lectura de las revisiones más recientes respecto al uso de la tecnología de pirólisis para el reciclaje de los RSP. Se concluyó que actualmente la opción de mayor potencial para poder ser utilizada a gran escala, es convertir los RSP mediante pirólisis catalítica en mezclas con uso potencial como combustibles de transporte (Al-Sal-em et al. 2017; Czajczyńska et al. 2017; Kunwar et al. 2016; López et al. 2017; Wong et al. 2015). Esto debido a las condiciones de operación menos severas que se necesitan y por el mayor grado de selectividad “global” hacia los productos que se necesitan, es decir:

- Mezclas de alcanos ligeros (con longitud de cadena entre uno y cuatro carbonos).
- Mezclas de hidrocarburos con longitud de cadena en el rango de las gasolinas (entre cinco y doce carbonos).
- Mezclas de hidrocarburos con longitud de cadena en el rango del diésel ligero (entre trece y veintidós carbonos). Normalmente compuesto aproximadamente de un 75% parafinas (incluyendo n parafinas, isoparafinas y cicloparafinas) y un 25% de compuestos monoaromáticos.
- Mezcla de hidrocarburos con longitud de cadena en el rango del diésel pesado (entre veintidós y cuarenta carbonos).

1.1 Definición de pirólisis

Pirólisis es el proceso de degradación térmica de material orgánico a altas temperaturas, en atmósferas inertes (ausencia de oxígeno) y en presencia (pirólisis catalítica) o ausencia (pirólisis térmica) de un catalizador. Específicamente para las poliolefinas (PP y PE), las largas cadenas del material orgánico resultan en moléculas más pequeñas y menos complicadas (n-alcanos, isoalcanos, cicloalcanos, alquenos, isoalquenos, cicloalquenos, aromáticos, aromáticos policíclicos) cuyas longitudes de cadena y rendimientos varían con los parámetros de proceso como la temperatura de operación, velocidad de calentamiento, tiempo de reacción, características del catalizador, etc. En general las reacciones que se llevan a cabo en un proceso de pirólisis de RSP son (Escola et al. 2014):

- Cortes aleatorios de la cadena o craqueo de las macromoléculas
- Reacciones de isomerización.
- Formación de olefinas pequeñas.
- Oligomerización de olefinas.
- Reacciones de ciclación y deshidrogenación para la formación de aromáticos.

El mecanismo de reacción durante la pirólisis térmica consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Durante la primera etapa se da el rompimiento homolítico de enlaces carbono-carbono de las macromoléculas del polímero (mediante escisión de cadena aleatoria o escisión de cadena final), dando lugar a la formación de radicales libres. Posteriormente durante la segunda etapa los radicales libres recién formados son muy inestables químicamente y continúan reaccionando mediante: 1) reacciones de transferencia intramolecular de hidrógeno (escisión beta) para dar paso a la formación de olefinas y nuevos radicales libres o 2) reacciones de transferencia de hidrógeno intermolecular con las macromoléculas, para dar paso a la formación de alcanos, nuevos radicales libres y oligómeros de menor longitud de cadena. Finalmente, en la tercera etapa reaccionan entre si dos radicales libres para formar isoalcanos mediante reacciones de recombinación, u olefinas y alcanos lineales

mediante reacciones de desproporción. Con las condiciones de proceso adecuadas, las olefinas recién formadas pueden sufrir posteriormente un proceso de re-oligomerización y/o formación de compuestos aromáticos (Escola et al. 2014; Kassargy et al. 2018). En el caso de la pirólisis catalítica el mecanismo de reacción es principalmente carbocatiónico, es decir, mediante la formación de iones carbonio en un sitio ácido de Lewis vía abstracción del átomo de hidrógeno en un enlace carbono-hidrógeno de una parafina o mediante la protonación de olefinas en un sitio ácido fuerte tipo Brønsted. Posteriormente los carbocationes sufren un proceso de escisión beta, hidrogenación, isomerización, re-oligomerización o ciclación/deshidrogenación para la formación de aromáticos (Kassargy et al. 2018). El balance entre estas reacciones depende del tipo de catalizadores para favorecer las de interés (aromatización e isomerización), e inhibir las no deseadas (oligomerización).

Esta investigación se centrará en la pirólisis catalítica de polipropileno (PP) y polietileno (PE) los cuales representan alrededor del 50% en peso de los RSP para la obtención de combustibles de transporte.

Capítulo 2 Antecedentes

2.1 Especificaciones de los combustibles de transporte

Los combustibles de transporte son mezclas de hidrocarburos manufacturados para cumplir con las propiedades descritas en las especificaciones y regulaciones para cada uno de los combustibles. Por ejemplo, la gasolina debe cumplir con un perfil de destilación entre 40°C y 200°C, para poder cumplir con esta especificación la gasolina debe contener hidrocarburos con longitud de cadena entre cuatro y doce carbonos (Chevron, 2009). Otro ejemplo de esta situación es el número de octanaje mínimo que se necesita, el cual se incrementa con compuestos como los isoalcanos, alquenos y aromáticos, sin embargo, por regulaciones medioambientales la gasolina debe contener menos de 10% en volumen de alquenos y menos de 35% de aromáticos (Board, 2012). Una estimación de la concentración en peso general de la gasolina, consiste principalmente de n-alcanos (17%), cicloalcanos (5%), isoalcanos (32%), aromáticos (31%) y alquenos (2%) (ATSDR, 1995).

De la misma manera se sabe que el diésel necesita cumplir con un perfil de destilación entre 130°C y 390°C, para poder cumplir con esta especificación la mezcla debe contener hidrocarburos con longitud de cadena entre diez y veintidós carbonos (Chevron, 1998). Las otras tres características más importantes que necesita tener el diésel son un alto índice de cetano, buenas propiedades para operar a bajas temperaturas y un valor alto de capacidad calorífica volumétrica. La Tabla 2.1 resume como contribuye cada clase de hidrocarburos en el objetivo de alcanzar una mezcla que cumpla con los requerimientos del diésel. En esta tabla se puede apreciar que los n-alcanos tienen excelentes números de cetano, pero con malas propiedades para operar a bajas temperaturas y valores bajos de capacidad calorífica volumétrica. En cambio, los compuestos aromáticos tienen muy buenas propiedades para operar a bajas temperaturas, valores muy altos de capacidad calorífica volumétrica, pero bajos números de cetano. Los isoalcanos y los cicloalcanos tienen valores intermedios de estas propiedades. Se concluye entonces que lo que se busca en el diésel es una

mezcla principalmente entre n-alcanos y aromáticos que permitan obtener un equilibrio entre las tres propiedades principales del diésel mencionadas anteriormente. La relación de compuestos aromáticos en la mezcla también está limitada por regulaciones medioambientales, las que indican que el contenido máximo de estos compuestos en la mezcla es de 20% en volumen, además el contenido máximo de compuestos aromáticos policíclicos (PAHS) es de 4% en peso (BOARD, 2010).

Tabla 2.1 Relación entre clases de hidrocarburos y propiedades de combustible diésel (Chevron, 1998).

Propiedad del combustible	N-alcanos	Isoalcanos	Cicloalcanos	Aromáticos
Número de Cetano.	+	0/+	0/+	0/-
Operatividad a bajas temperaturas.	-	0/+	+	+
Capacidad calorífica volumétrica.	-	-	0	+
+ Indica un efecto benéfico o positivo en la propiedad del combustible. 0 Indica un efecto mínimo o neutral - Indica un efecto perjudicial o negativo				

2.2 Productos pirólisis térmica de poliolefinas

La pirólisis térmica de las poliolefinas produce un aceite líquido que es rico en largas cadenas de carbón con bajos números de octanaje, pero comparable con combustibles convencionales (Al-Sal-em et al. 2017). Dependiendo principalmente de la temperatura a la que se lleve a cabo la pirólisis, existen tres tipos de mezclas de productos que se pueden obtener (López et al. 2017):

1) Con altas temperaturas entre los 800°C y 900°C se obtienen principalmente alcanos y olefinas ligeras con longitud de cadena entre uno y cuatro carbonos. Si lo que se está buscando es optimizar el rendimiento a olefinas entonces el tiempo de residencia debe ser muy corto (menor a 600 ms), de no ser así una parte de las olefinas se convierten en alcanos.

2) Con temperaturas medianas entre los 600°C y 800°C se obtienen mezclas también con alcanos y olefinas con longitud de cadena entre uno y cuatro carbonos. Pero adicionalmente las mezclas también contienen compuestos aromáticos policíclicos (PAHs), compuestos monoaromáticos y ceras (hidrocarburos con longitud de cadena mayor a veinte carbonos).

3) Con bajas temperaturas entre los 400°C y 500°C, así como tiempos de residencia cortos se obtienen rendimientos mayores al 80% en peso hacia la producción de ceras ligeras (hidrocarburos con longitud de cadena entre veinte y treinta y seis carbonos) y de ceras pesadas (hidrocarburos con longitud de cadena mayor a treinta y seis carbonos).

2.3 Productos en pirólisis catalítica de poliolefinas

Durante la pirólisis de poliolefinas utilizando aluminosilicatos como catalizadores, los productos que se presentan a temperaturas altas (entre 800°C y 900°C) y medianas (entre 600°C y 800°C) son los mismos que los que se presentan en la pirólisis térmica. Sin embargo, en las revisiones presentadas por Al-Sal-em et al. (2017); Kunwar et al. (2016) y López et al. (2017) concuerdan que mediante el uso de catalizadores se obtienen numerosas ventajas. Como son el hecho de que aumentan las velocidades de reacción, se requieren menores temperaturas de operación lo cual reduce considerablemente la demanda energética del proceso y aumenta la calidad del producto al incrementar la selectividad hacia los productos de interés.

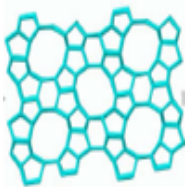
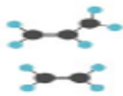
A temperaturas menores de 600°C si cambian los productos, convirtiendo las ceras pesadas en una mezcla de hidrocarburos con longitud de cadena en el rango de


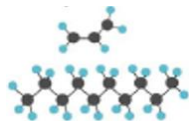
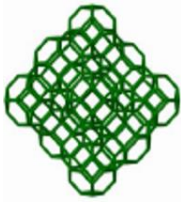
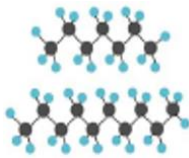
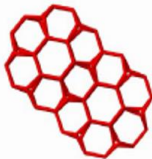
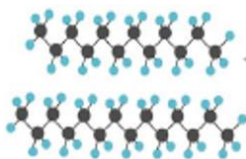
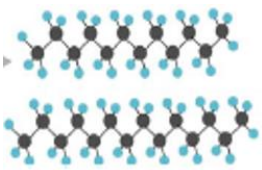
gasolina (entre cinco y doce carbonos) y diésel (entre trece y veintidós carbonos). En la revisión realizada por Escola et al. (2014) se presenta una clasificación alternativa, clasificando los productos obtenidos como gases de combustión (longitud de cadena entre uno y cuatro carbonos), gasolina (longitud de cadena entre cinco y doce carbonos), diésel ligero (longitud de cadena entre trece y dieciocho carbonos) y diésel pesado (longitud de cadena entre diecinueve y cuarenta carbonos).

2.4 Propiedades físico-químicas de los catalizadores utilizados en la pirólisis de poliolefinas

Las principales características que determinan la capacidad de craqueo molecular del catalizador son la fuerza de la acidez en el catalizador, el tipo de acidez (puede ser tipo Brønsted o tipo Lewis) y la morfología del material refiriéndose tanto al área superficial del catalizador como a la estructura y al tamaño de poro. En la Tabla 2.2 se encuentran resumidos los tipos de catalizadores más utilizados en la pirólisis catalítica de poliolefinas. En donde se puede observar que llevando a cabo la pirólisis en presencia de aluminosilicatos microporosos de alta acidez, se obtienen principalmente mezclas compuestas por alcanos y olefinas con longitud de cadena entre uno y cuatro carbonos. Los catalizadores utilizados en las investigaciones con este enfoque disminuyen las temperaturas necesarias para optimizar el rendimiento hacia olefinas, sin embargo, con bajas selectividades.

Tabla 2.2 Catalizadores utilizados en pirólisis catalítica de poliolefinas (López et al. 2017).

Material	Porosidad	Acidez	Estructura	Productos principales
Zeolita HZSM5	Microporosidad	Muy alta		Alcanos y olefinas ligeras. 

Material	Porosidad	Acidez	Estructura	Productos principales
Zeolita HBeta	Microporosidad	Alta		Alcanos ligeros, aromáticos y alifáticos. 
Zeolita HY / USY / FCC	Microporosidad	Media Alta		Aromáticos y alifáticos. 
MCM-41	Mesoporosidad	Baja		Alifáticos con longitudes de cadena larga. 
SiO_2 / Al_2O_3	Mesoporosidad	Muy Baja	Estructura amorfa	Alifáticos con longitudes de cadena larga. 

Al realizar la pirólisis utilizando aluminosilicatos microporosos con acidez de mediana a alta, las ceras provenientes de la pirólisis térmica cambian a compuestos con longitud de cadena en el rango de gasolina, diésel ligero y diésel pesado. De igual forma, se disminuyen la temperatura de operación y el tiempo de residencia necesarios para optimizar el rendimiento hacia compuestos monoaromáticos. Sin embargo, los rendimientos aún se encuentran muy bajos hacia los compuestos comerciales de mayor interés (Benceno-Tolueno-Xileno). Se aumenta el rendimiento hacia aromáticos, pero a todo tipo de aromáticos, principalmente policíclicos (PAHs). Finalmente, con el uso de aluminosilicatos mesoporosos de acidez mediana a baja, el

craqueo catalítico no es suficiente y se obtienen hidrocarburos con longitudes de cadena todavía demasiado largas como para poder ser utilizadas como gasolina o diésel.

En la revisión presentada por Kunwar et al. (2016) se indica que generalmente un craqueo primario se lleva a cabo en la superficie macroporosa y posteriormente un segundo craqueo es llevado a cabo en la superficie microporosa. Teniendo una mayor relación de macro y mesoporos respecto a los microporos, se producen predominantemente compuestos alifáticos de mayor longitud de cadena. Adicionalmente la estructura física del material también es determinante para la selectividad de los productos. Por ejemplo, en la investigación realizada por Manos et al. (2000) se utilizó como catalizador una zeolita sintética Y ultra estable (USY) con porosidad cercana al límite mesoporoso y obtienen rendimientos principalmente hacia gases con longitud de cadena entre uno y cuatro carbonos, así como alcanos con longitud de cadena de hasta quince carbonos, minimizando el rendimiento hacia alquenos y aromáticos. Estos rendimientos hacia gases se los atribuyen al alto tiempo de residencia que pasan las moléculas dentro de la estructura del catalizador debido a la fuerte adsorción asociada con la estructura de jaula del catalizador y el bajo flujo de gas de fluidización que se utilizó en esta investigación, dando lugar a las reacciones secundarias de hidrogenación para la generación de alcanos a partir de los alquenos formados previamente.

Existen dos posibilidades para alimentar el catalizador en un proceso de pirólisis catalítica. La primera es alimentar el catalizador como mezcla junto con la alimentación de plástico (En mezcla) y la segunda es llevar a cabo el proceso catalítico en una segunda etapa, con el catalizador separado en otra fase sólida (Por separado). La Tabla 2.3 resume las ventajas/desventajas entre la alimentación “En mezcla” y “Por separado” del catalizador.

Tabla 2.3 Ventajas/desventajas entre alimentar el catalizador “En mezcla” y “Por separado” (López et al. 2017; Kunwar et al. 2016).

En mezcla		Por separado	
Ventajas	Desventajas	Ventajas	Desventajas
Mezcla de catalizador junto con la alimentación de polímero.	Desactivación muy rápida debido a la aglomeración del plástico en la superficie del catalizador.	Desactivación lenta del catalizador.	Primero se realiza la pirólisis térmica y posteriormente la pirólisis catalítica en un reactor de lecho empacado.
Disminuye la temperatura de reacción (menor a 400°C) y el tiempo de residencia.	Baja o nula recuperación del catalizador.	Fácil recuperación o re-activación del catalizador.	Menor tiempo de contacto, pero que se puede ajustar con la velocidad de flujo del gas acarreador.
Mayor tiempo de contacto (sin embargo, se pierde por la rápida desactivación del mismo).		Mayor control del tiempo y temperatura de contacto entre los gases de pirólisis y el catalizador	

2.5 Temperaturas de operación

En la investigación realizada por Miandad et al. (2017) se presenta la Figura 2.1 en donde se puede ver la degradación térmica de las poliolefinas bajo una rampa de calentamiento de 10°C/min. La degradación térmica del polipropileno comenzó alrededor de los 240°C, alcanzando un 50% de degradación a los 350°C y cerca de un 95% de degradación a los 425°C. En cambio, el polietileno mostró dos pasos de degradación; el primero comenzando alrededor de los 270°C alcanzando únicamente un 12% de degradación y después un segundo paso comenzando a los 385°C hasta los 430°C para alcanzar un 50% de degradación y finalmente alcanzar un 95% de

degradación alrededor de los 510°C. Es decir, que para las poliolefinas bajo una rampa de calentamiento igual a 10°C/min o menor, se obtiene una degradación completa con temperaturas menores a los 600°C. De forma general de acuerdo con las revisiones (López et al. 2017; Al-Sal-em et al. 2017), el rango típico de temperatura para la pirólisis térmica (no catalítica) de los RSP se encuentra entre los 350°C y 900°C que, junto con el tipo de alimentación al reactor, el tiempo de reacción y gas de fluidización; controla los productos que se obtienen del proceso. De acuerdo con la información resumida en la revisión realizada por Czajczyńska et al. (2017); se concluye que para la pirólisis térmica de las poliolefinas el rango óptimo se encuentra entre los 400°C y 550°C.

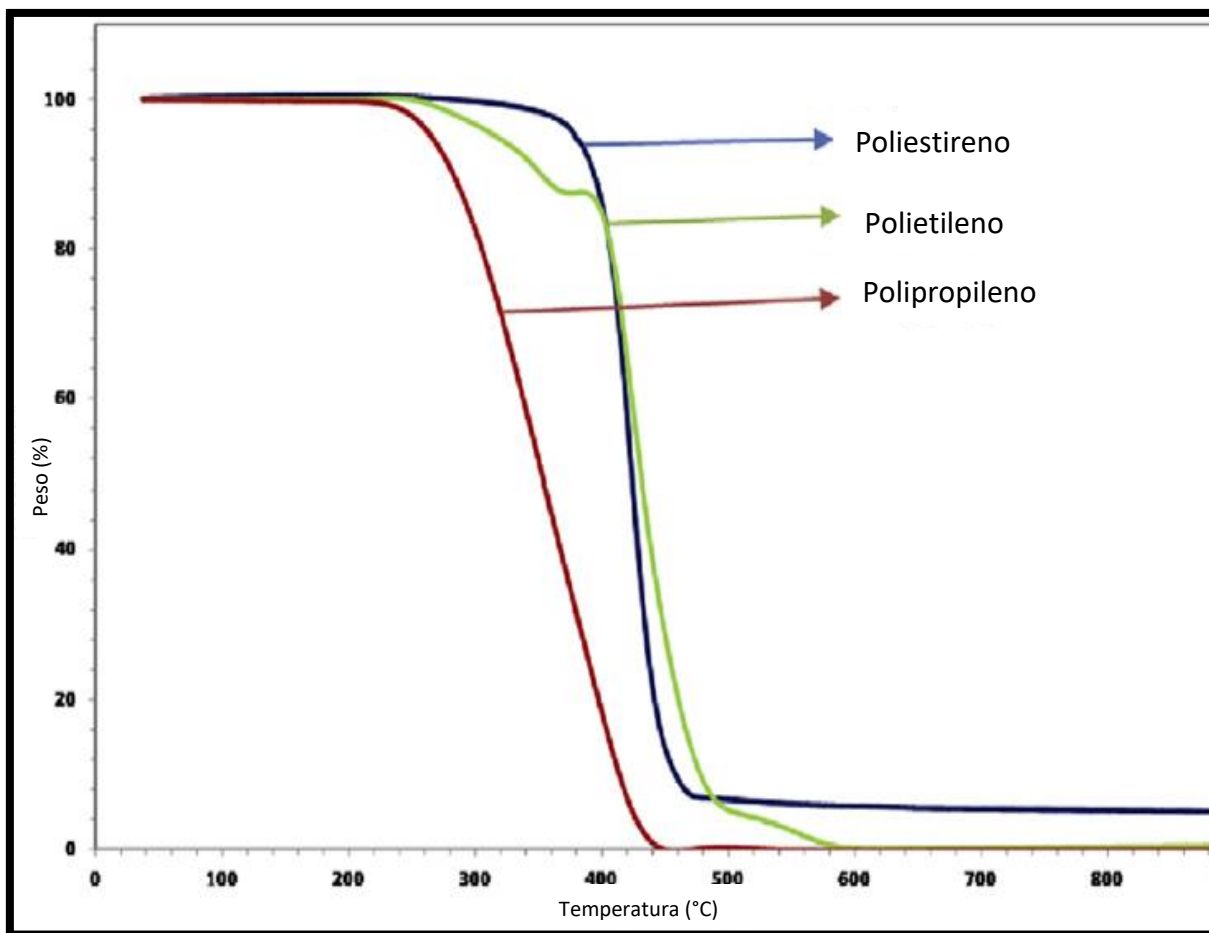


Figura 2.1 Análisis termogravimétrico (TGA) de PS, PE y PP (Miandad et al. 2017).

2.6 Reactores más adecuados en pirólisis de poliolefinas

Respecto a los tipos de reactores que se pueden utilizar para llevar a cabo una pirólisis de RSP, los reactores que presentan mejores condiciones para la producción de productos líquidos (combustibles) a gran escala se presentan a continuación.

1.- Sistema de reacción en dos etapas:

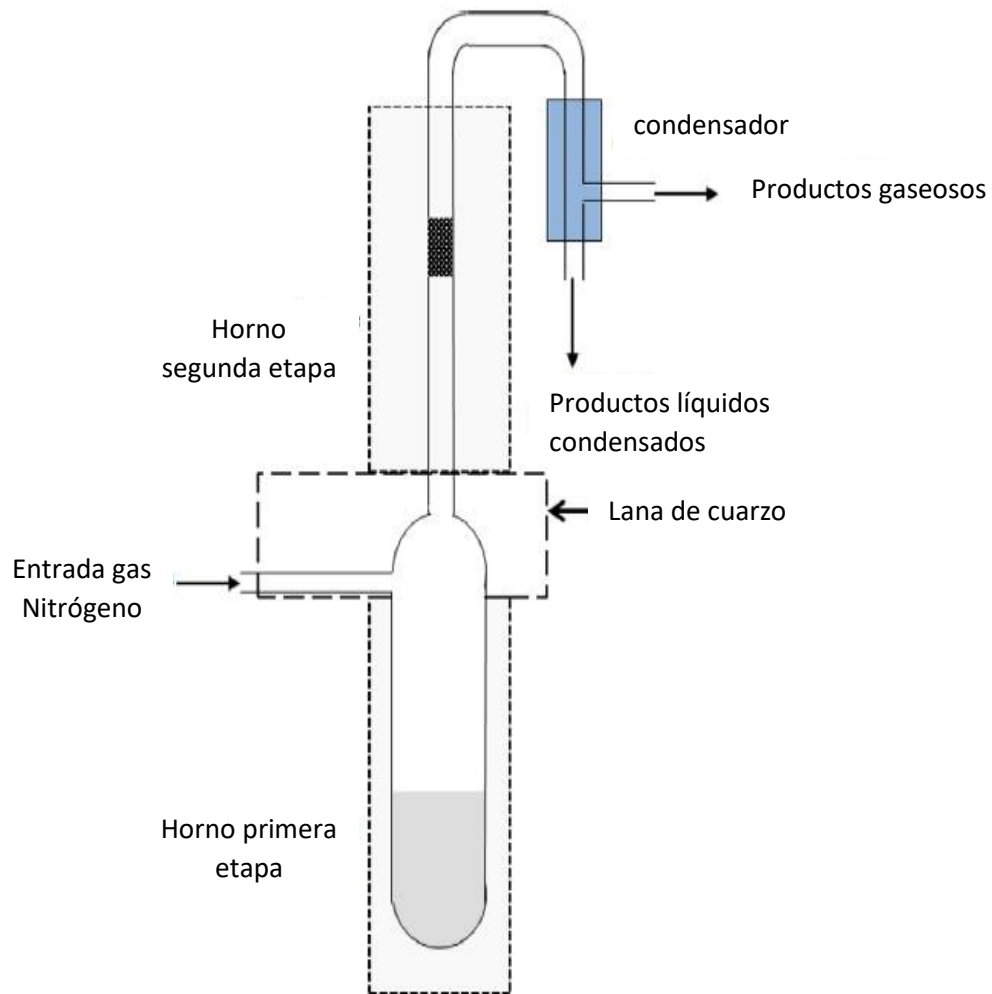


Figura 2.2 Sistema de reacción de dos etapas (Wong et al. 2015).

El sistema de reacción en dos etapas de la Figura 2.2 se considera la mejor opción para la producción de combustibles debido a la versatilidad que presenta: en el primer

horno se calienta el plástico y se funde hasta a una temperatura a la cual los plásticos estén cerca de empezar a degradarse, posteriormente el control del tiempo de reacción y velocidad de calentamiento se controlan mediante el flujo de un gas inerte de arrastre, posteriormente en el segundo horno se encuentra el lecho catalítico a la temperatura de operación necesaria para optimizar los rendimientos. Además, la alimentación al primer horno se puede realizar mediante una extrusión bajo una campana de extracción para eliminar las impurezas orgánicas volátiles de la alimentación.

2.- Reactor de horno tornillo:

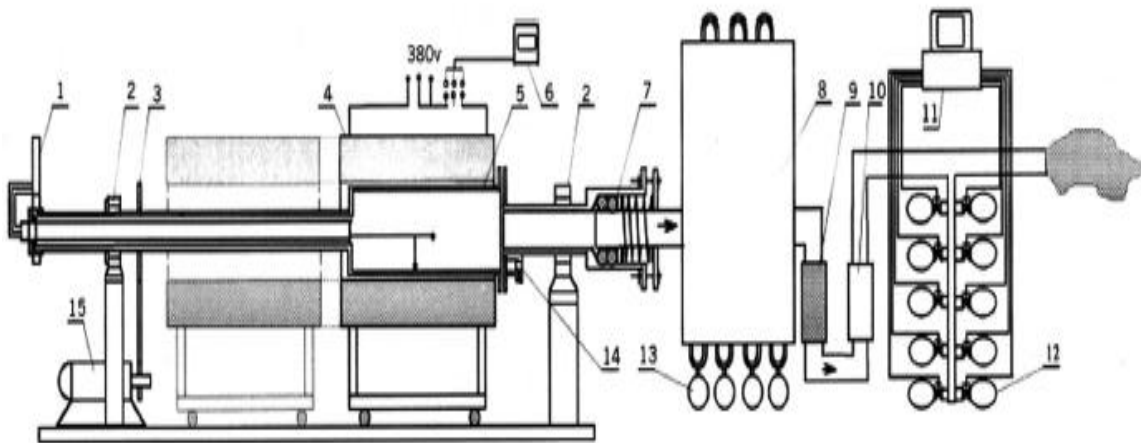


Figura 2.3 Esquema e instrumentación de reactor de horno tornillo (Czajczyńska et al. 2017). 1) termómetro; 2) soporte; 3) engranajes; 4) horno eléctrico; 5) tambor rotatorio; 6) controlador de temperatura; 7) sello; 8) condensador; 9) filtro; 10) medidor de flujo; 11) computadora; 12) dispositivo de muestreo de gases; 13) contenedor de alquitrán; 14) válvula de alimentación/descarga; 15) motor eléctrico para ajustar la velocidad.

El reactor de horno tornillo también es una excelente opción para obtener la transferencia de calor que se necesita ya que en este reactor no existe la necesidad de triturar el plástico, simplemente se introduce al tambor (horno), este empieza a girar y a calentar uniformemente. Este tipo de reactor es el único que se ha implementado de forma exitosa a nivel industrial en diferentes escalas en plantas localizadas en Alemania, Japón entre otras (Czajczyńska et al. 2017). El problema con este reactor

es la alta inversión inicial, los altos costos de mantenimiento y los altos costos de operación. El “reactor de tornillo sin fin”, es una modificación de este tipo de reactor en donde el plástico triturado es alimentado a una extrusora y conforme avanza por el tornillo sin fin, el plástico se funde y comienza a degradarse. Las principales ventajas de estos reactores están relacionadas con el fácil manejo del polímero y su flexibilidad. Además, el tiempo de residencia del polímero se puede controlar variando la velocidad de rotación del tornillo, se puede lograr una buena tasa de transferencia de calor y un buen control de la temperatura de pirólisis en estos reactores (López et al. 2017).

3.- Reactor cónico de lecho de chorro:

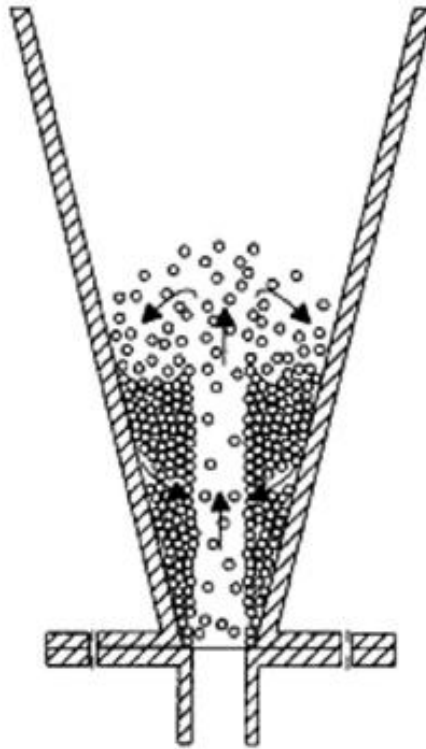


Figura 2.4 Esquema reactor cónico de lecho de chorro (Czajczyńska et al. 2017).

4.- Reactor de lecho fluidizado:

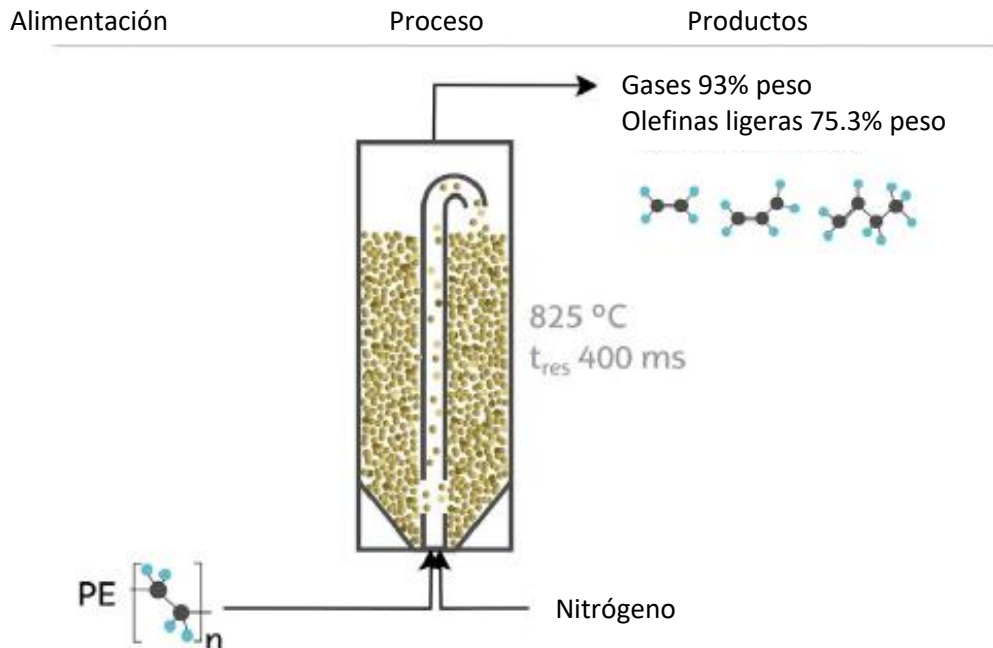


Figura 2.5 Esquema reactor de lecho fluidizado (López et al. 2017).

Los mejores reactores para lograr una buena transferencia de calor son el reactor de lecho fluidizado y el reactor de lecho de chorro, sin embargo, el inconveniente con estos reactores es que la transferencia de calor es demasiado rápida. Dado que para obtener el mayor rendimiento hacia aceites se necesita una pirólisis lenta con rampas de calentamiento alrededor de 10°C/min, estos tipos de reactores son ideales, pero para hacer pirólisis rápida enfocados en la producción de gas.

En micro escala no hay inconveniente en utilizar el reactor en lote, pero a gran escala el reactor en lote definitivamente no es una opción técnicamente factible debido a la baja conductividad térmica del plástico. Es decir, mientras que la orilla de la masa de plástico habrá recibido el choque térmico con la temperatura de degradación seleccionada, el centro apenas habrá alcanzado la temperatura de degradación necesaria y se obtendría una pirólisis rápida desde la orilla de la masa de plástico hacia el centro estimulando el rendimiento hacia gases.

2.7 Gas inerte de arrastre

Generalmente se utiliza nitrógeno para crear la atmósfera inerte, así como para que realice la función de gas de fluidización o gas arrastre dependiendo del reactor que se utilice. Sin embargo, existen varios autores que han utilizado hidrógeno para favorecer las reacciones de hidrogenación e incrementar el rendimiento hacia isómeros de alcanos. Obteniendo así, índices elevados de octanaje en la mezcla de productos que se obtiene (Wong et al. 2015). Un ejemplo son los resultados mostrados por Escola et al. (2014) en donde se lleva a cabo un proceso de pirólisis térmica seguida de una pirólisis catalítica. Esta segunda etapa se realiza en presencia de hidrógeno (20 bar), a 310°C por 45 minutos en un reactor lote autoclave, con una relación 30/1 de plástico/catalizador. Dando buenos números de octanaje e índices de cetano, como se puede observar en la Tabla 2.4. La baja producción de compuestos aromáticos se atribuye a la presencia del hidrógeno en la mezcla y a la baja temperatura en la pirólisis catalítica.

Tabla 2.4 Principales propiedades de los productos líquidos de la hidroreformación de LDPE (Escola et al. 2014).

Catalizador utilizado	Térmica	Ni 0%/ H-Beta	Ni 1.5%/ H-Beta	Ni 4%/ H-Beta	Ni 7%/ H-Beta	Ni 10%/ H-Beta
Índice de Bromo (g Br ₂ /100 g muestra)	54.1	34.7	5.7	2.9	2.4	4.9
Contenido total de aromáticos (%peso) ^a	1.7	18.0	18.6	15.5	20.5	14.5
Contenido de isoparafinas (%peso) ^b	13.0	27.2	24.9	25.4	39.5	39.7
Octanaje RON	82.3	90.1	90.0	91.4	89.3	90.3
Índice de Cetano	82.4	75.9	78.5	85.7	71.0	82.4

a Medido por HPLC. b Obtenido por análisis Piona.

Otro caso en el que se utiliza hidrógeno como gas acarreador se encuentra en la investigación de Williams & Slaney (2007), en donde llevan a cabo únicamente pirólisis térmica utilizando como gas acarreador nitrógeno o hidrógeno para cinco plásticos de los RSP más comunes PE, PP, PS, PET y PVC. En el caso de la pirólisis utilizando hidrógeno como gas de arrastre, una temperatura de operación de 500°C y tiempos de residencia largos (60 minutos), se obtuvieron altos rendimientos hacia productos en fase líquida, además de estar la mayoría en longitud de cadena menor a veinte carbonos y con concentraciones de aromáticos en las mezclas menores de 18% en peso para las poliolefinas. Mientras que en el caso de la pirólisis utilizando nitrógeno como gas de arrastre, también se obtienen rendimientos altos hacia productos en la fase líquida y se incrementa ligeramente la concentración de aromáticos.

2.8 Producción de combustibles mediante pirólisis catalítica de poliolefinas

La pirólisis catalítica ya ha sido estudiada para cada poliolefina individual, para mezclas de plásticos tratando de simular la composición de los RSP en diferentes tiraderos del mundo, así como para mezclas de plásticos provenientes directamente de los tiraderos municipales; obteniendo buenos resultados dirigidos hacia la obtención de hidrocarburos con moléculas de longitud de cadena adecuados para que puedan ser utilizados como combustibles. Sin embargo, los combustibles que se obtienen generalmente no cumplen con todas las especificaciones necesarias para poder ser utilizados como combustibles de transporte (octanaje, índice de cetano, viscosidad, densidad, volatilidad, etc.), debido a que la mezcla obtenida generalmente no contiene las concentraciones convenientes de cada uno de los componentes necesarios para los combustibles de transporte.

Por ejemplo, existen investigaciones en las que se obtienen altos rendimientos hacia compuestos con longitud de cadena entre cinco y veintiocho carbonos, adecuados para ser utilizados como combustibles de transporte, sin embargo, no mencionan claramente la composición de todos los productos que obtuvieron (Cardona & Corma,

2000; Ratnasari et al. 2017; Serrano et al. 2001). En otras investigaciones, presentan que obtuvieron altos rendimientos hacia moléculas con longitud de cadena adecuados para ser utilizados como combustibles de transporte pero reportan cantidades muy altas de alquenos (alrededor de 50% en peso), los cuales están estrictamente regulados en los combustibles de transporte por cuestiones de contaminación ambiental (Achilias et al. 2007; Huang et al. 2010; Miskolczi et al. 2009; Miskolczi et al. 2004). Similarmente se encuentran casos en donde la cantidad de compuestos aromáticos que obtienen es muy alta para poder ser utilizados directamente como combustibles (concentraciones mayores al 35% en volumen siendo este el máximo permitido por las normas ambientales) y además siendo en su mayoría aromáticos policíclicos (Akubo et al. 2017; Bagri & Williams 2002; Nishino et al. 2008; Olazar et al. 2009). Finalmente se pueden encontrar investigaciones en donde obtienen mezclas con propiedades muy similares a los combustibles de transporte cerca de cumplir con las especificaciones necesarias para poder ser utilizados como combustibles de transporte pero tampoco son claros respecto a la distribución de los compuestos (Kassargy et al. 2017; Kassargy et al. 2018). E investigaciones en donde obtienen mezclas que cumplen con las especificaciones necesarias para los combustibles de transporte, pero cuyo proceso no es económicamente factible como para que pueda ser utilizado a gran escala debido a las condiciones de operación que manejan (Escola et al. 2014).

El objetivo global de este trabajo sería optimizar las condiciones de proceso necesarios para obtener una mezcla con potencial para producir alguno de los combustibles de transporte (gasolina, diésel ligero). Sin embargo, como se ha podido corroborar con la información presentada hasta este momento, la pirólisis catalítica de poliolefinas utilizando un solo catalizador, no es actualmente una opción técnicamente factible para la producción de combustibles debido a la baja selectividad y alta variabilidad hacia los productos necesarios en la mezcla de combustible. Pero de manera análoga a la refinación del petróleo, se puede proponer un esquema en donde se optimizase por separado la selectividad hacia cada uno de los componentes principales de un

combustible de transporte (isoalcanos, n-alcanos y monoaromáticos), la representación de este proceso se muestra en la Figura 2.6.

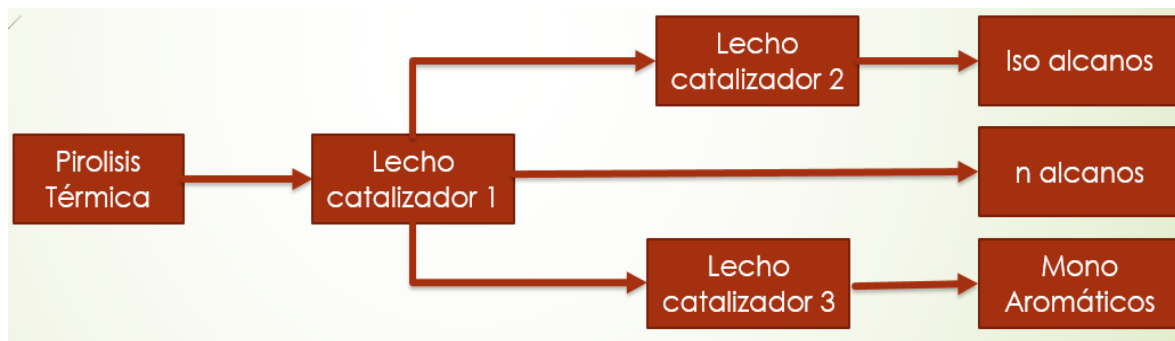


Figura 2.6 Esquema para la obtención de los productos principales en una mezcla para uso como combustible de transporte.

De esta forma tras generar productos líquidos con altas concentraciones ya sea de n-alcanos, isoalcanos o compuestos monoaromáticos, se podría generar una mezcla con las proporciones adecuadas para satisfacer las especificaciones de los combustibles de transporte. Esta investigación se centrará específicamente en la síntesis y modificación de catalizadores pensando en aumentar la selectividad hacia compuestos monoaromáticos.

2.9 Producción de compuestos monoaromáticos mediante pirólisis catalítica de poliolefinas

Para incrementar el rendimiento a compuestos monoaromáticos se puede partir con condiciones de operación similares a las utilizadas por Nishino et al. (2008) en donde obtienen el mayor rendimiento en toda la revisión bibliográfica citada hacia compuestos monoaromáticos en la pirólisis catalítica de PP y PE. En la investigación de Nishino et al. (2008) utilizan como catalizador una zeolita ZSM5 impregnada con óxido de Galio, sin embargo un inconveniente con este material es su alto costo de producción debido al Galio. Por lo que buscando la sustitución de este metal, se encontró que en la investigación de Akubo et al. (2017) comparan el efecto de la impregnación de varios óxidos metálicos sobre una zeolita Y microporosa para optimizar el rendimiento hacia

compuestos monoaromáticos en donde uno de los mejores resultados (incluso mejor que con Galio) se obtiene con óxido de níquel. Para este trabajo se propone utilizar una zeolita HZSM5 microporosa jerárquica impregnada con óxido de níquel (HZSM5J/10Ni). Adicionalmente, una zeolita HY microporosa jerárquica impregnada con óxido de níquel (HYJ/10Ni) para comparar el efecto debido a la estructura de jaula interconectada en la porosidad de este material, ya que de acuerdo con Chaianansutcharit et al. (2007); Kassargy et al. (2018); Manos et al. (2000) podría tener un efecto positivo para la formación de monoaromáticos, debido principalmente a la mayor fuerza de adsorción en este tipo de estructura porosa y por ende mayor tiempo de residencia para que se puedan llevar a cabo las reacciones secundarias de re-oligomerización y ciclación. Además, los canales más pequeños de la HZSM5 obstaculizan estéricamente las reacciones bi-moleculares de transferencia de hidrógeno (Manos et al. 2000). Adicionalmente tratando de atenuar el efecto de desactivación del lecho catalítico por el taponamiento de los microporos (Akubo et al. 2017; Cardona & Corma, 2000; Nishino et al. 2008). Se va a utilizar un lecho catalítico de una esponja celular mesoestructurada modificada con aluminio (AIMCF), el cual es un aluminosilicato amorfo, ácido y con mesoporos esféricos ordenados e interconectados.

Respecto a la acidez de los materiales catalíticos ni en la investigación de Nishino et al. (2018) ni en la de Akubo et al. (2017) se reporta la acidez de los catalizadores que utilizan. Los valores que se pueden tomar como referencia para comparar la acidez que se necesita serían los reportadas por Escola et al. (2014), cuya investigación está enfocada en la producción de isoalcanos y reportan una acidez total de 0.101 mmol NH_3/g cat. Así como la investigación realizada por Olazar et al. (2009) en donde se utiliza un catalizador FCC con un pretratamiento de vapor a 816°C por 8 horas cuya acidez total es de 0.598 mmol NH_3/g cat y obtienen rendimientos hacia compuestos aromáticos de 50.4% en peso pero de los cuales 21% es de monoaromáticos y 29% de compuestos poliaromáticos (PAHs).

En la revisión presentada por Wong et al. (2015) mencionan que la selectividad hacia alquenos y compuestos aromáticos disminuye con la utilización de hidrógeno como gas de arrastre, esta afirmación se corrobora por las investigaciones realizadas por Escola et al. (2014) y Williams & Slaney (2007). Por lo que, para la producción de n-alcanos e isoalcanos sería conveniente utilizar hidrógeno como gas de fluidización, pero para la producción de compuestos aromáticos será más conveniente utilizar nitrógeno como gas de arrastre para evitar reacciones de hidrogenación.

2.10 Producción de alcanos lineales y ramificados mediante pirólisis catalítica de poliolefinas

Para optimizar el rendimiento a compuestos n-alcanos, en las investigaciones de Chaianansutcharit et al. (2007) y Manos et al. (2000) indican que es necesario utilizar como catalizador un aluminosilicato ácido y mesoporoso con estructura de jaula o panal. En la investigación realizada por Manos et al. (2000) reportan que utilizando una zeolita USY mesoporosa durante la pirólisis catalítica de polietileno de alta densidad obtuvieron concentraciones de n-alcanos mayores a 75% en peso, menores de 7% para alquenos y menores de 17% para compuestos aromáticos en la mezcla. Sin embargo, el rendimiento hacia gases de longitud de cadena menor a cuatro carbonos es muy alto con rendimientos hacia líquidos de apenas 46% en peso. Este bajo rendimiento hacia líquidos se podría atribuir al flujo tan bajo que utilizaron para el gas de arrastre (nitrógeno), el cual también es un factor importante para la generación de los n-alcanos a través de reacciones de transferencia de hidrógeno. Es decir, al incrementar el flujo de gas de fluidización se aumentaría el rendimiento hacia líquidos, pero a la vez aumentaría la concentración de alquenos en la mezcla. En la Tabla 2.5 se presentan las condiciones de operación utilizadas por Manos et al. (2000) para la obtención de los rendimientos y selectividades recién mencionadas.

Tabla 2.5 Condiciones de operación utilizadas para la obtención de un rendimiento alto hacia compuestos n-alcenos (Manos et al. 2000).

Sistema de Reacción	Temperatura de operación	Velocidad de calentamiento	Flujo de gas de arrastre	Características del catalizador	Relación plástico/catalizador
Pirólisis de HDPE en reactor de lecho fijo	375 °C	10 °C/min	50 mL/min de Nitrógeno	* Zeolita USY * Relación Si/Al de 5.7	2/1

El mayor rendimiento a compuestos isoalcanos fue el reportado por Escola et al. (2014) durante la pirólisis catalítica de polietileno de baja densidad utilizando, una zeolita beta jerárquica con un contenido de níquel de 7% en peso. Con este catalizador se obtienen altas selectividades hacia los compuestos isoalcanos, manteniendo bajos rendimientos de compuestos aromáticos y al mínimo el rendimiento hacia los alquenos. En la Tabla 2.6 se encuentran las condiciones de operación que utilizaron Escola et al. (2014) para la obtención de altos rendimientos y selectividades hacia compuestos isoalacanos.

Tabla 2.6 Condiciones de operación utilizadas para la obtención de un rendimiento alto hacia compuestos isoalcanos (Escola et al. 2014).

Sistema de Reacción	Temperatura de operación	Tiempo de reacción	Gas Inerte	Características del catalizador	Relación plástico/catalizador
Pirólisis de LDPE reacción en dos etapas en reactores en lote	* 400 °C primer etapa. *310°C segunda etapa.	* 90 min. primer etapa. * 45 min. segunda etapa.	* 1.5 bar de Nitrógeno primer etapa. * 20 bar de Hidrógeno segunda etapa.	* Zeolita H-Beta impregnada con 7% de níquel. * Area BET: 578 m ² /g *Acidez total: 0.101 mmol NH ₃ /g * Volumen microporos: 0.216 cm ³ /g * Volumen mesoporos: 0.156 cm ³ /g	* Sin catalizador primer etapa. * 7/3 segunda etapa

2.11 Productos de co-pirólisis catalítica de poliolefinas con biomásas

La pirólisis catalítica de biomásas ya ha sido previamente estudiada en los últimos años (Rivera Cedillo & Cárdenas Galindo, 2018). Se denomina biomasa, a toda materia orgánica o insumo proveniente de plantas o animales, incluyendo residuos orgánicos que pueden aprovecharse energéticamente. Dentro de las clasificaciones de biomásas se encuentran las biomásas lignocelulósicas, las cuales se componen principalmente de tres biopolímeros naturales como son la celulosa, hemicelulosa y lignina. Existe una gran variedad de biomásas lignocelulósicas disponibles (plantas silvestres, arboles, bagazo de caña, bagazo de agave, bagazos de frutas, etc.). Estas biomásas son las de mayor abundancia y son las que se han empleado mayormente para estudios de pirólisis. En general los productos de esta reacción se pueden clasificar como biogás, bioaceite y biocarbón. Dependiendo de la proporción de celulosa, hemicelulosa y lignina en la biomasa a estudiar y de las condiciones de operación en cómo se lleve a cabo la pirólisis (al igual que en las poliolefinas), varían los rendimientos de los productos que se pueden obtener. Por ejemplo, respecto a la composición de la biomasa, se reporta que la cantidad de celulosa y hemicelulosa contribuye a la producción de bioaceite, mientras que la lignina contribuye de manera significativa a la formación de biocarbón (Akhtar et al. 2012). Así mismo uno de los parámetros fundamentales es la velocidad de calentamiento, ya que con velocidades de calentamiento bajas (horas o incluso días) se favorece el rendimiento a biocarbón pero con velocidades de calentamiento altas en la reacción (segundos) se favorece el rendimiento a bioaceite (Cortés et al. 2015).

La pirólisis con mezclas de poliolefinas y biomásas (co-pirólisis) también ha sido altamente estudiada recientemente, pero la co-pirólisis catalítica aun ha sido escasamente estudiada (López et al. 2017). En las revisiones presentadas por Czajczyńska et al. (2017) y López et al. (2017) comentan que el objetivo de estas co-pirólisis es usualmente mejorar el rendimiento y la calidad de la fracción líquida de los productos mediante el efecto donador de hidrógeno por parte de los polímeros. Esto

debido a que las biomásas son químicamente deficientes de hidrógeno, con relaciones H/C usualmente entre 0 y 0.3 mientras que las poliolefinas tienen una relación H/C de 2.

Algunos de los efectos sinérgicos que se han observado en las co-pirólisis de biomásas con poliolefinas son:

- 1) Al aumentar la fracción inicial de polímeros se observa un aumento en la fracción líquida de los productos a costa de una disminución en la fracción sólida y gaseosa (Chattopadhyay et al. 2016; Paradela et al. 2009; Xue et al. 2015).
- 2) Debido a la formación de CO y CO₂ la calidad de la fracción gaseosa también disminuye conforme aumenta la cantidad de biomasa en la mezcla inicial (Paradela et al. 2009; Xue et al. 2015).
- 3) La calidad de la fracción líquida también aumenta conforme aumenta la cantidad de polímero debido a que se incrementa la capacidad calorífica por la reducción de agua y compuestos oxigenados. La disminución de estos compuestos oxigenados (especialmente fenoles y ácidos), también incrementó la estabilidad del líquido y facilitó su manejo (Dewangan et al. 2016).
- 4) En co-pirólisis térmica, el incremento del contenido de plásticos en la mezcla inicial incrementa la cantidad de alcanos y alquenos en la fracción líquida de los productos a costa de una disminución en el contenido de aromáticos (Paradela et al. 2009).
- 5) La co-pirólisis catalítica con diferentes aluminosilicatos como catalizadores HZSM5 o FCC, mejoran aún más la calidad de los productos al incrementar la cantidad de aromáticos y olefinas (Dorado et al. 2014; Zhang et al. 2016; Zhang et al. 2014).

Con base en estos resultados, para obtener productos de mayor calidad resulta más conveniente una mezcla inicial con alto contenido de poliolefinas. Sin embargo, no es una opción económicamente rentable, el llevar a cabo la clasificación de los residuos para posteriormente mezclarlos en las proporciones apropiadas.

Capítulo 3 Justificación, Hipótesis y Objetivos

3.1 Justificación

La exorbitante demanda de plásticos a nivel mundial ha provocado una acumulación desmedida de sus residuos en los rellenos sanitarios del mundo. Por otra parte, la demanda de combustibles y productos químicos provenientes del petróleo se mantendrá creciendo durante un futuro cercano, contribuyendo cada vez más a la acumulación de gases de efecto invernadero sobre la atmósfera. La pirólisis catalítica de poliolefinas como el polietileno y el polipropileno, se presenta como una alternativa viable para abordar estas dos problemáticas medioambientales, ofreciendo una alternativa para la producción de combustibles alternos a partir de desechos plásticos. Es importante mencionar que esta tecnología ya ha sido ampliamente estudiada para cada poliolefina en particular, así como en mezclas de las mismas, mediante el uso de catalizadores principalmente basados en aluminosilicatos microporosos y/o mesoporosos. De esta manera se han obtenido rendimientos altos a moléculas con longitud de cadena adecuadas para que puedan ser utilizados como combustibles. Sin embargo, los combustibles que se han obtenido no cumplen con las especificaciones técnicas y/o ambientales necesarias para poder ser utilizados como combustibles de transporte. Es preciso señalar que las propiedades intrínsecas de los catalizadores modificados y estudiados en este trabajo, como lo son la combinación de microporos con mesoporos (porosidad jerárquica) o la impregnación de níquel, han sido escasamente estudiadas, al igual que su relación con la calidad de la mezcla de productos, para que la fracción de aceite se pueda utilizar como una alternativa para sustituir parcialmente alguno de los principales combustibles de transporte.

3.2 Hipótesis

Catalizadores con acidez tipo Lewis y Brønsted promueven el craqueo catalítico de los oligómeros provenientes de la pirólisis térmica de plásticos, para obtener moléculas con longitud de cadena más corta. La mesoporosidad de zeolitas jerárquicas y de aluminosilicatos amorfos mostrará un efecto favorable en la difusión de reactivos y productos dentro del catalizador, debido a que se creará un camino de difusión más accesible. Adicionalmente, la impregnación de óxido de níquel generará propiedades de oxidación-reducción (redox) en los aluminosilicatos mesoporosos las cuales promoverán las reacciones de deshidrogenación oxidativa.

3.3 Objetivo General

Promover las reacciones de craqueo y deshidrogenación durante la pirólisis de polipropileno y polietileno, mediante la implementación de aluminosilicatos ácidos mesoporosos, impregnados con níquel para mejorar el rendimiento a monoaromáticos y obtener un combustible con características similares a las del diésel comercial.

3.4 Objetivos Particulares

- Modificar zeolitas microporosas comerciales (CBV5020 y CBV720) para introducir mesoporosidad inter-cristalina.
- Sintetizar un aluminosilicato amorfo mesoporoso, que presente acidez Lewis y Brønsted, así como una porosidad esférica con estructura de jaula en 3D (Esponja Celular Mesoestructurada modificada con Aluminio, AIMCF).
- Modificar los catalizadores mesoporosos con impregnación de níquel para obtener un catalizador que favorezca la producción de monoaromáticos.
- Caracterizar la acidez de los catalizadores sintetizados y modificados, mediante espectrometría de luz infrarroja (FTIR) con desorción de piridina.
- Caracterizar la mesoporosidad y propiedades texturales de los catalizadores sintetizados y modificados, mediante fisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX), dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS) y FTIR.
- Realizar las pirólisis térmicas y catalíticas de polipropileno y polietileno mediante análisis termogravimétrico (TGA) y reactor en lote semicontinuo.
- Realizar las co-pirólisis térmicas y catalíticas de mezclas de poliolefinas con bagazo de agave tequilero mediante análisis termogravimétrico (TGA) y reactor en lote semicontinuo.
- Caracterizar las fracciones de aceite provenientes de las pirólisis térmicas y catalíticas mediante destilación simple y espectrometría de luz infrarroja (FTIR), para identificar las familias de hidrocarburos presentes en cada muestra.

Apéndice 1. Fundamento teórico en técnicas de caracterización

1.1 Análisis Termogravimétrico

La termogravimetría (TG por sus siglas en inglés) mide la variación del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y del tiempo en una atmósfera controlada (puede ser aire, O₂, N₂, H₂ o Ar). En el análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso (TGA) y su primera derivada (DTGA) se evalúa la pérdida de peso de una muestra cuando ésta es sometida a una rampa de calentamiento, generalmente hasta su temperatura de descomposición. La mayor parte de las curvas TGA presentan pérdida de peso cuyo origen está en reacciones químicas (descomposición, combustión, reducción de óxidos metálicos) y transformaciones físicas (evaporación, vaporización, sublimación, desorción, desecación), aunque excepcionalmente se pueden producir ganancias de peso (reacción con componentes gaseosos del gas de purga con formación de compuestos no volátiles, adsorción de productos gaseosos en las muestras).

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica. En ella se presenta el peso en el eje y (en valor absoluto o en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje x. Una pérdida de peso a temperaturas bajas o moderadas (hasta 150°C) corresponde a la pérdida de componentes volátiles en el sistema como agua, disolventes orgánicos de bajo peso molecular o gases absorbidos. A temperaturas comprendidas entre 150-250°C puede detectarse la pérdida de componentes de bajo peso molecular como plastificantes, aditivos o incluso primeros productos de descomposición a bajas temperaturas. A temperaturas superiores a 250°C se inicia normalmente la degradación térmica, cuya evolución depende del tipo de atmósfera utilizado.

1.2 Fisisorción de nitrógeno

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) en su reporte técnico para la estandarización de la técnica de fisisorción de gases define la adsorción como el enriquecimiento de moléculas, átomos o iones en la vecindad de una interfaz (Thommes et al. 2015). En el caso de los sistemas de gas/sólido, la adsorción tiene lugar en la vecindad entre la superficie sólida y el exterior de la estructura sólida. El material en el estado adsorbido se conoce como el adsorbato, mientras que el adsorbtivo es el mismo componente en la fase fluida y el adsorbente es el material sólido. La adsorción puede ser un fenómeno físico (fisisorción) o químico (quimisorción). En el caso de la fisisorción ocurre cuando un gas adsorbible (adsorbtivo) se pone en contacto con la superficie del sólido (adsorbente) y se forman capas de adsorción del gas sobre el material sólido debido a fuerzas intermoleculares como las fuerzas de inducción, fuerzas de dispersión y las fuerzas electrostáticas. A presiones bajas de adsorbtivo se encuentran adsorbidas unas pocas moléculas de adsorbato y a medida que se va incrementando la presión de adsorbtivo en el sistema, se van depositando sobre la superficie del adsorbente una cantidad cada vez mayor de adsorbato hasta que se lleva a cabo la formación de la monocapa. Posteriormente se lleva a cabo la formación de multicapas y finalmente la condensación capilar sobre los poros del material (Figura A1.1).

El sistema de adsorción consta de tres zonas: sólido, gas y el espacio de adsorción cuyo contenido es la cantidad adsorbida (n_{ads}) del gas. La relación a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida de gas y la presión de equilibrio del gas se conoce como isoterma de adsorción, es decir, mediante una isoterma de adsorción se puede determinar el área superficial disponible para la reacción. En el caso de materiales porosos, la superficie puede subdividirse en una superficie externa y una superficie interna, pero con dos significados diferentes: (i) en el caso general, la superficie externa se define como la superficie fuera de los poros, mientras que la superficie interna es entonces la superficie de todas las paredes de poros; y (ii) en presencia de microporosidad se ha convenido definir la superficie externa como la

superficie no microporosa. Por la naturaleza de los materiales estudiados en esta investigación se utiliza el significado (ii) por lo que es conveniente entonces clasificar los poros según su tamaño: los poros con anchos que exceden los 50 nm se denominan macroporos; los poros de anchos entre 2 y 50 nm se denominan mesoporos; los poros con anchos que no superan los 2 nm se denominan microporos.

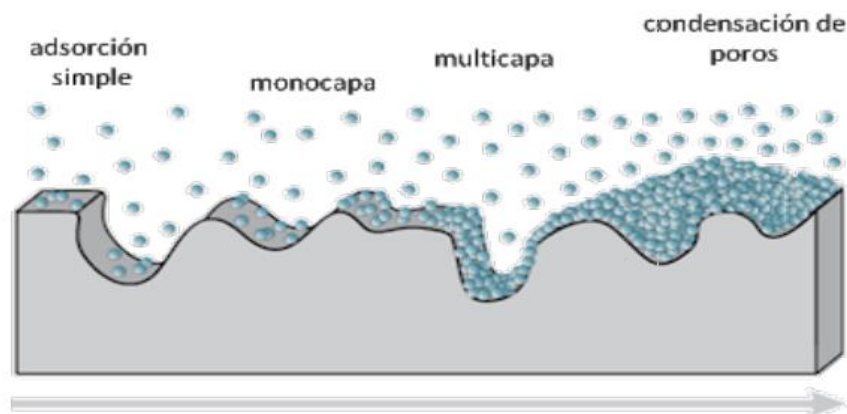


Figura A1.1 Proceso de adsorción de adsorbativo sobre un adsorbente poroso (Torres, 2019).

1.2.1 Método BET para el cálculo del área superficial total

Durante el proceso de fisorción a presiones muy bajas los sitios que se cubren primero son los sitios de mayor energía. Es decir, aquellos sitios con poros estrechos en donde las paredes de los poros generan un solapamiento de potenciales energéticos. O aquellos sitios en los límites horizontal y vertical de una superficie en donde el adsorbato puede interactuar con átomos de la superficie en dos planos. El hecho de que estos sitios de mayor energía se cubran primero no significa que no ocurra adsorción en los sitios de menor energía. Significa que el tiempo de residencia promedio de una molécula adsorbida es más larga en esos sitios de mayor energía. En consecuencia, conforme se aumente la presión de adsorbativo, la superficie se va a ir recubriendo progresivamente y va a aumentar la probabilidad de que una molécula de gas golpee y se adsorba en una molécula previamente unida. Claramente entonces, antes de completar formación de la monocapa, se habrán empezado a formar multicapas adsorbidas. La efectividad de la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

es que permite la determinación experimental del número de moléculas requeridas para formar una monocapa a pesar del hecho de que nunca se forma realmente una monocapa. La teoría BET supone que las moléculas adsorbidas en pilas superiores están en equilibrio dinámico con el vapor. Esto significa que donde la superficie está cubierta con solo una capa de adsorbato, existe un equilibrio entre esa capa y el vapor. Y en donde hay dos capas adsorbidas, solo la capa superior está en equilibrio con el vapor, y así sucesivamente. Dado que el equilibrio es dinámico, la ubicación real en la superficie de los sitios cubiertos por una, dos o más capas pueden variar, pero el número moléculas en cada capa permanecerán constantes. De esta manera partiendo de la ecuación de Langmuir que describe la adsorción de la primer monocapa de adsorbato sobre la superficie y las formas análogas de esta ecuación para las demás capas. Se llega a la ecuación BET lineal (el desarrollo matemático de esta ecuación se encuentra en (Lowell et al. 2004 págs. 18-24):

$$\frac{1}{N[P/P_0 - 1]} = \frac{1}{N_m C} + \frac{C - 1}{N_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

En donde P es la presión del adsorativo en el sistema, P_0 es la presión de saturación del adsorativo, el termino P/P_0 es la presión relativa de adsorativo en el sistema, N es la cantidad de gas adsorbidas, N_m la cantidad de gas adsorbido en la monocapa completa y C es una constante relacionada con el calor de adsorción

Para realizar el cálculo del área superficial total se gráfica el termino $1/N[P/P_0 - 1]$ contra la presión relativa (P/P_0) usualmente en el rango de 0.05 a 0.30 de presión relativa (rango en el cual se debe obtener una línea completamente recta). La ordenada al origen (b) es entonces igual al termino $1/N_m C$ y la pendiente (m) es igual a $C - 1/N_m C$ por lo que despejando N_m y C respectivamente se obtiene que

$$N_m = \frac{1}{m+b} \text{ y } C = \frac{m}{m+b}$$

Ahora al conocer el valor de N_m se puede calcular el área superficial total (A_{BET}) mediante $A_{BET} = N_m * a_m * N_{AV}$ en donde a_m es el área que ocupa una molécula de adsorbato y N_{AV} es el número de Avogadro. En el caso específico de moléculas de nitrógeno adsorbidas $a_m = 1.09 \left(\frac{PM}{\varphi_{liq} N_{AV}} \right)^{2/3}$ en donde PM es el peso molecular y φ_{liq} es la densidad en estado líquido del nitrógeno.

1.2.2 Método “t” para el cálculo del área externa

Asumir que el espesor de la capa del adsorbente es constante a través de las paredes de los poros permite obtener el llamado espesor estadístico “t” a partir de la información en las isotermas de adsorción. El método “t” compara la isoterma del material microporoso que se está evaluando, con isotermas estándar utilizadas como referencia. Dichas isotermas de referencia se derivan a partir de adsorbentes no porosos con características fisicoquímicas parecidas a las de la muestra que se está evaluando. Es decir, se utiliza la información de la isoterma del material microporoso que se está evaluando para generar una curva-t al graficar los moles adsorbidos (n_{ads}) versus t. En la práctica estos valores de t se calculan mediante una ecuación que describe la curva estándar (de referencia):

$$t = \left(\frac{Const. 1}{\log(P/P_0) + Const. 3} \right)^{Const. 2}$$

Dependiendo de las características químicas de la superficie del adsorbente y el tipo de adsorbente que se utilice van a variar los valores de las constantes C del método BET así como los valores de las constantes para el cálculo de t. Por ejemplo, de Boer obtuvo que para la adsorción de nitrógeno a 77K sobre adsorbentes no porosos de superficie tipo oxidada (como por ejemplo materiales silicios), de forma estándar el valor de las constantes 1, 2 y 3 es 13.99, 0.5 y 0.034 respectivamente. Similarmente para materiales del tipo zeolitas se utiliza la ecuación de Harkins-Jura basada en la adsorción de nitrógeno sobre alúmina no porosa. Dependiendo del valor de C del

método BET se van seleccionar los valores de las constantes para el cálculo de t de acuerdo a la siguiente tabla:

Tabla A1.1 Parámetros para el modelo Harkins-Jura.

Valor de c_{BET}	const1	const2	const3
30	4.55	0.748	0.052
60	8.62	0.567	0
80	11.98	0.513	0
130	14.01	0.491	0
200	17.34	0.463	0
300	20.3	0.443	0

Las diferencias entre la forma de la isoterma experimental y la isoterma estándar de referencia dan como resultado regiones no lineales de la gráfica t e intersecciones positivas o negativas si la gráfica t se extrapola a $t = 0$. Estas desviaciones de la isoterma estándar se pueden usar para obtener información sobre el volumen de microporos y el área de superficie de microporos del adsorbente.

Cuando hay al menos una fracción microporosa en la muestra (como es el caso de las zeolitas sintéticas comerciales y modificadas de esta investigación) la isoterma de adsorción mostrará una mayor adsorción de gas a bajas presiones relativas. Entonces la curva t mostrará una parte no lineal a valores bajos de t y posteriormente una parte completamente lineal. Cuando se extrapole la parte lineal al eje de adsorción mostrará una intersección positiva (ordenada al origen positiva), equivalente al volumen de microporos. Y la pendiente de la línea recta es proporcional al área de superficie externa ya que todos los microporos han sido rellenados.

En el caso de los materiales completamente mesoporosos (como es el caso de las esponjas celulares mesoestructuradas) la ordenada al origen tiende a cero indicando la ausencia de microporos. Y la pendiente de la línea recta es proporcional al área superficial total.

1.2.3 Método BJH para el cálculo de la distribución de poro

El fenómeno más destacado observado en los mesoporos es la condensación capilar, que representa una transición de un estado gaseoso a un estado líquido del adsorbtivo ocurriendo a una presión menor que la presión de saturación correspondiente de ese gas. La presión relativa en la que se produce esta condensación capilar depende del diámetro de poro, y la relación entre el tamaño de poro y la presión relativa en que se presenta la condensación capilar puede ser descrita por la ecuación clásica de Kelvin. Dicha ecuación proporciona el incremento de presión de vapor de una sustancia, que acompaña a un incremento de curvatura de su superficie.

El método Barrett, Joyner y Halenda (BJH), considera que la condensación se produce en los poros cuando se alcanza una presión relativa crítica correspondiente al radio Kelvin (r_k). Este radio Kelvin o radio crítico, no es el radio real del poro ya que alguna adsorción ya ha ocurrido en la pared del poro antes de la condensación, dejando un núcleo al centro de radio (r_k). El modelo también supone que una multicapa de película adsorbida, con la misma profundidad que una película adsorbida en una superficie no porosa, existe en la pared del poro cuando se produce evaporación o condensación. El método BJH toma en cuenta el modelo más sencillo de poros el cual es un modelo de poros cilíndricos. El procedimiento típico puede utilizar los datos de la isoterma de adsorción o desorción, sin embargo, nosotros utilizaremos los datos correspondientes a la desorción. La gráfica de distribución de poro se genera al graficar el volumen de nitrógeno adsorbido en su correspondiente intervalo de cambio de radio de poro ($V_p/\Delta r_p$) versus al radio de poro correspondiente (r_p). La teoría completa así como el desarrollo matemático del mismo se encuentra en (Lowell et al. 2004 págs. 101-109).

1.2.4 Factor de jerarquización

El factor de jerarquía (HF) se define como el producto del volumen relativo de microporos y el área de superficie de mesoporos relativa (Rivera Cedillo & Cárdenas Galindo, 2018).

$$HF = (V_{\text{microporos}} / V_{\text{total}}) * (A_{\text{ext}} / A_{\text{BET}})$$

Estos parámetros se determinan directamente de un análisis convencional de adsorción de nitrógeno. El factor de jerarquía es una herramienta que permite clasificar y comparar materiales estructurados jerárquicamente, independientemente del tipo de material y método de síntesis utilizado. Para este propósito Rivera Cedillo & Cárdenas Galindo (2018) comentan que a través del tiempo se ha recopilado una gran cantidad de información representativa sobre zeolitas jerárquicas en donde se toman en cuenta los cuatro parámetros de textura implicados en la definición de HF. Con esta información se puede decir que las zeolitas convencionales, es decir, materiales estándar de naturaleza principalmente microporosa, manejan un HF moderado de alrededor de 0.1. Mientras que, en el otro extremo, los sistemas mayoritariamente mesoporosos manejan un HF menor a 0.05. Estas dos condiciones se pueden observar en la Figura A1.2, arriba a la izquierda se encuentran los materiales muy mesoporosos y abajo a la derecha las muestras altamente microporosas.

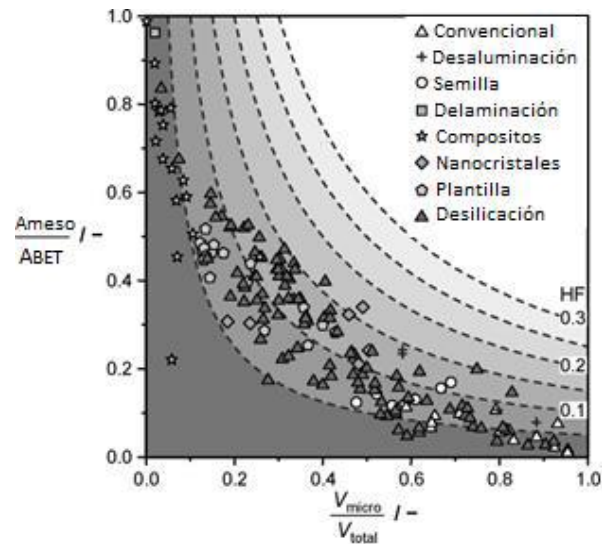


Figura A1.2 Factor jerárquico para diferentes nanomateriales (Rivera Cedillo & Cárdenas Galindo, 2018).

1.3 Microscopía electrónica de transmisión

En la microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) un haz de electrones se hace incidir y traspasa la muestra a analizar, para lograr esto se

necesitan utilizar voltajes muy grandes (desde 60 hasta más de 600 kV) y que el espesor de la muestra sea menor a 100 nanómetros. Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, puede que los electrones traspasen la muestra libremente sin interactuar con esta o en caso que la muestra presente una estructura geométrica ordenada puede que se lleve a cabo una difracción de electrones, lo cual es cuando cada uno de los átomos que forman la muestra producen la dispersión de la onda; o sea, cada uno de los átomos actúa como centro emisor de ondas secundarias.

El microscopio electrónico de transmisión puede trabajar en modo de imagen o en modo de difracción. En el modo de imagen pueden generarse micrografías a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante) o producir micrografías a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro). Cabe mencionar que la resolución que se tiene en las imágenes que se obtienen mediante TEM es mucho mayor comparada con la que se obtiene en las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), alcanzando una resolución de hasta 0.1 nm mediante TEM mientras que mediante MEB se alcanza únicamente hasta 1 nm de resolución. En el modo de difracción, los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en una imagen mediante lentes magnéticas para generar la proyección de un patrón de difracción. Un patrón de difracción consta de un arreglo de puntos luminosos, cada punto representa un plano cristalino (hkl) de la red cristalina que se está observando.

1.3.1 Microanálisis de energía dispersa

Al hacer incidir un voltaje de aceleración de 20Kv sobre la muestra, los electrones de la fuente penetran en la muestra lo suficiente, chocan y desplazan electrones que se encuentran en los orbitales de mayor energía de la muestra entonces otro electrón de un orbital de menor energía sustituye al electrón que fue desplazado y la energía liberada en este proceso son lo que se conoce como rayos X. Con los rayos X se

puede obtener el porcentaje en peso y porcentaje atómico de la muestra analizada. Dependiendo del electrón que se desplace existen varias familias de rayos X: la K, L y M en donde cada energía liberada (rayo X) es característica para cada átomo. Existen dos técnicas de microanálisis o tipos detectores que se pueden utilizar con los rayos X: el microanálisis de energía dispersa (EDS) el cual cuantifica directamente la intensidad de rayos X. El otro tipo de microanálisis que se puede utilizar es el microanálisis de por longitud de onda (WDS) en el que los rayos X pasan a través de un cristal y son separados en longitudes de onda, esta distribución proporciona una resolución mayor al WDS comparada con la EDS (10 eV vs 150 eV) obteniendo que los picos que no se traslapen, pero también hace que un análisis mediante WDS sea mucho más lento comparado con el EDS.

1.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es el método más exacto y completo para determinar la identidad y estructura de compuestos nuevos o conocidos, identifica plenamente una fase cristalina y por lo tanto vital para la investigación de materiales sólidos en química. Los rayos X (RX) son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. La interacción de los RX con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos: a) algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción), b) los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se

produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados. Dependiendo de la estructura cristalina de la muestra se generan estos rayos difractados, únicamente existen siete tipos de sistemas cristalinos y a partir de estos se obtienen las catorce estructuras de Bravais. La relación entre la distancia interplanar (d) y los parámetros de red puede determinarse geoméricamente y depende del sistema cristalino, las expresiones son las que se presentan en la Figura A1.3, como se observa, tienen una complejidad creciente al disminuir la simetría del sistema cristalino. La Ley de Bragg ($\lambda = 2d_{HKL}\text{sen}\theta$), establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción, esta ley permite relacionar el ángulo de incidencia (θ) con las distancias interplanares (d) de los cristales, en esta ecuación los planos cristalinos están representados por los índices de Miller (HKL).

Sistema cristalino	Expresión para d_{hkl}
Cúbico	$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$
Tetragonal	$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$
Ortorrómbico	$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$
Hexagonal	$1/d^2 = 4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2$
Monoclínico	$1/d^2 = (1/\text{sen}^2\beta)(h^2/a^2 + k^2\text{sen}^2\beta/b^2 + l^2/c^2 - 2hl\text{cos}\beta/ac)$
Triclínico	Expresión compleja

Figura A1.3 Relación entre la distancia interplanar y los parámetros de red en cada estructura cristalina.

1.5 Espectrometría de luz infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La energía total de una molécula está conformada por energía electrónica, de translación, rotacional y vibracional. La energía puede distribuirse en forma de ondas y se relaciona con la frecuencia mediante la ley de Planck. Dependiendo de la magnitud de la energía, la radiación generada entra dentro alguna de las clasificaciones del espectro electromagnético. La región infrarrojo del espectro

electromagnético está en el rango de $10,000 > \nu > 50 \text{ cm}^{-1}$, particularmente la región media de $4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a las energías de vibración y rotación de las moléculas.

El principio de operación de la espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) consiste en hacer incidir sobre una muestra un haz de radiación en todo el espectro infrarrojo y la muestra solo absorberá únicamente aquella radiación característica por las vibraciones de los enlaces de los átomos presentes. Existen diferentes tipos de vibraciones que se pueden dar en los enlaces entre distintos átomos y la cantidad de energía (o radiación) adsorbida es única o característica para cada tipo de vibración. De esta manera la espectroscopia puede utilizarse con fines de identificación de enlaces.

Los análisis FTIR proporcionan información de las vibraciones moleculares, o más precisamente, de transiciones entre los niveles de energía vibracional y rotacional en las moléculas. Son técnicas ampliamente utilizadas en catálisis debido a que se obtiene información sobre las propiedades superficiales del catalizador, las interacciones sorbato-sorbente y las especies intermediarias en reacciones catalíticas.

Existen varias técnicas de análisis por espectroscopia IR:

- Transmisión: en esta técnica simplemente se coloca una muestra directamente en el haz de infrarrojos (IR). A medida que el haz IR pasa a través de la muestra, se mide la energía transmitida y se genera un espectro. Para esta técnica no se requiere un portamuestra, sin embargo, hay que tener en cuenta que se debe preparar la muestra en forma de película o pellet antes de que se pueda realizar la medición.
- Reflexión atenuada (ATR): para esta técnica se requiere de un accesorio ATR y funciona midiendo los cambios que ocurren en un haz IR reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con una muestra. Un haz IR se dirige a un cristal ópticamente denso con un alto índice de refracción en cierto ángulo. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende

más allá de la superficie del cristal hacia la muestra mantenida en contacto con el cristal. En regiones del espectro IR donde la muestra absorbe energía, la onda evanescente se atenuará. El haz atenuado regresa al cristal, luego sale del extremo opuesto del cristal y se dirige al detector en el espectrómetro IR. El detector registra el haz IR atenuado como una señal de interferograma, que luego puede usarse para generar un espectro IR.

- Reflectancia difusa (DRIFTS): cuando un haz IR se enfoca en un material constituido de partículas finas, el haz incidente puede interactuar con la partícula de varias maneras. Primero, la radiación se puede reflejar desde la superficie superior de la partícula sin penetrarla. En segundo lugar, la luz puede sufrir múltiples reflejos en las superficies de las partículas sin penetrar en la partícula. La reflectancia difusa verdadera resulta de la penetración de la radiación incidente en una o más partículas de muestra y la dispersión posterior de la matriz de muestra. Un accesorio DRIFTS funciona dirigiendo la energía IR a una copa de muestra llena con una mezcla de la muestra y una matriz transparente IR (como KBr). La radiación IR interactúa con las partículas y luego se refleja en sus superficies, haciendo que la luz se difunda o se disperse a medida que se mueve por la muestra. El espejo de salida luego dirige esta energía dispersa al detector en el espectrómetro. El detector registra el haz IR alterado como una señal de interferograma, que luego puede usarse para generar un espectro.

Apéndice 2. Resultandos complementarios en caracterización de aluminosilicatos

2.1 Micrografías TEM de los diferentes aluminosilicatos sintetizados y modificados

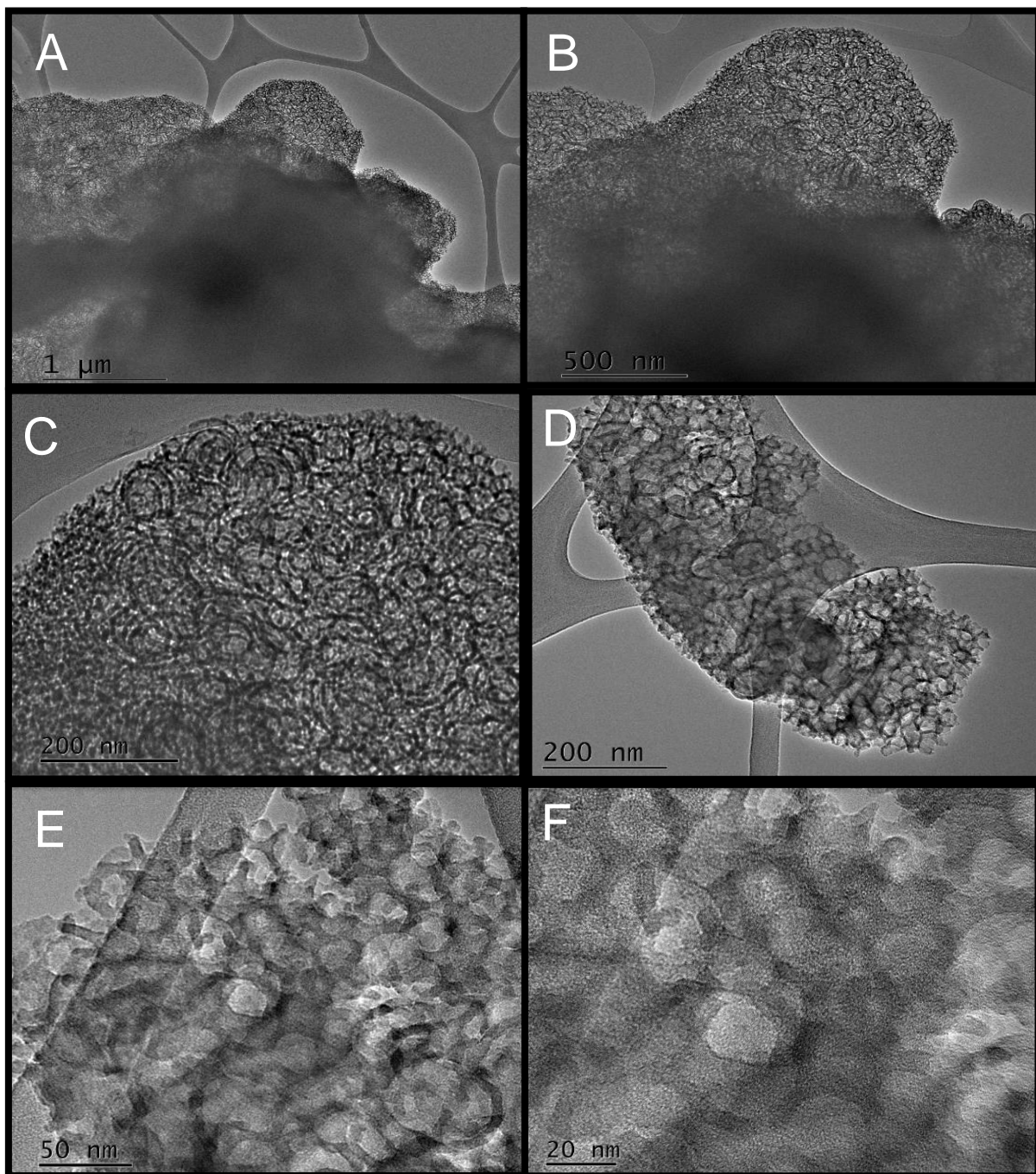


Figura A2.1 Micrografías HRTEM muestra MCF.

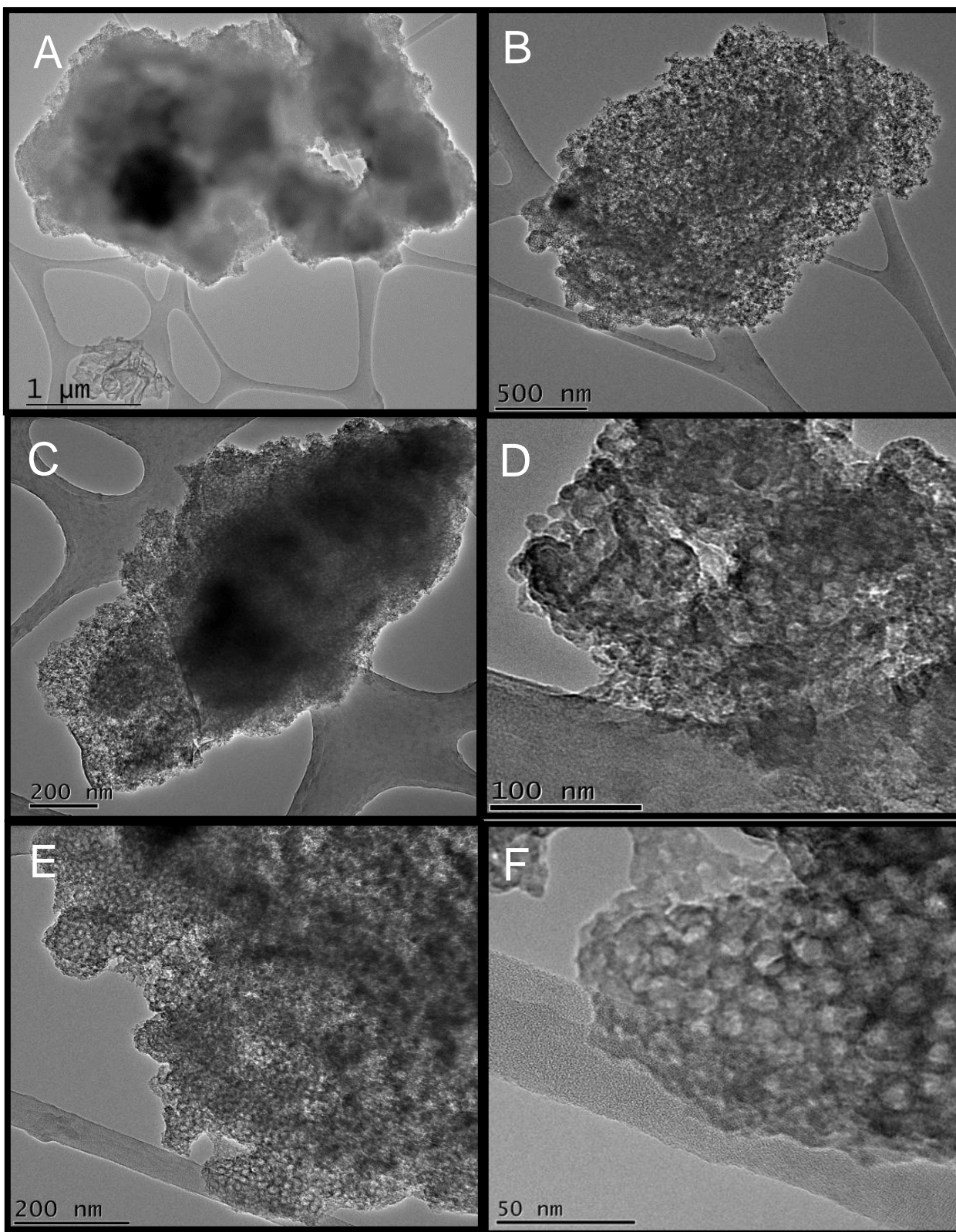


Figura A2.2 Micrografías HRTEM muestra AIMCF.

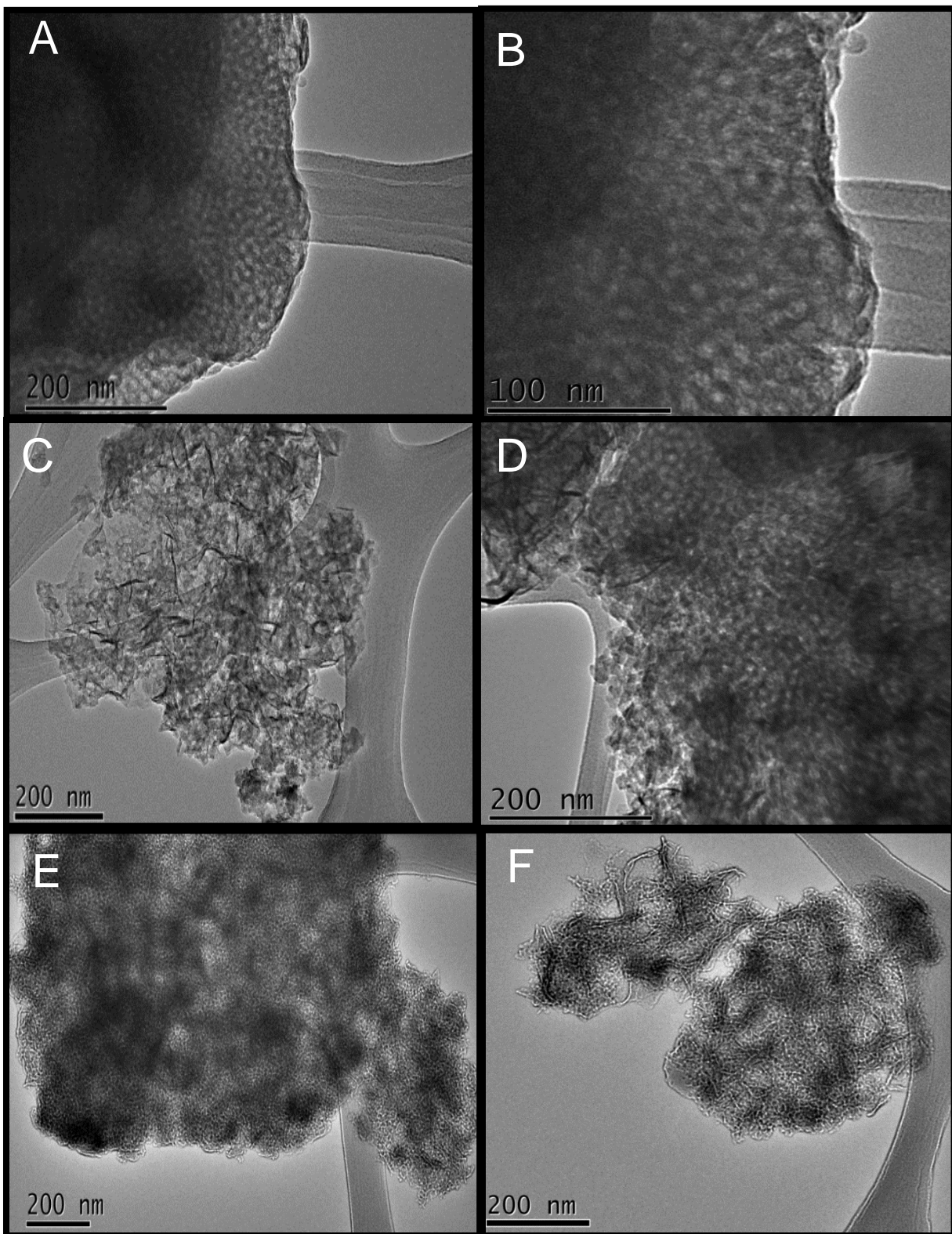


Figura A2.3 Micrografías HRTEM muestra AIMCF/10Ni.

2.2 Espectros Infrarrojo de aluminosilicatos sintetizados con piridina adsorbida

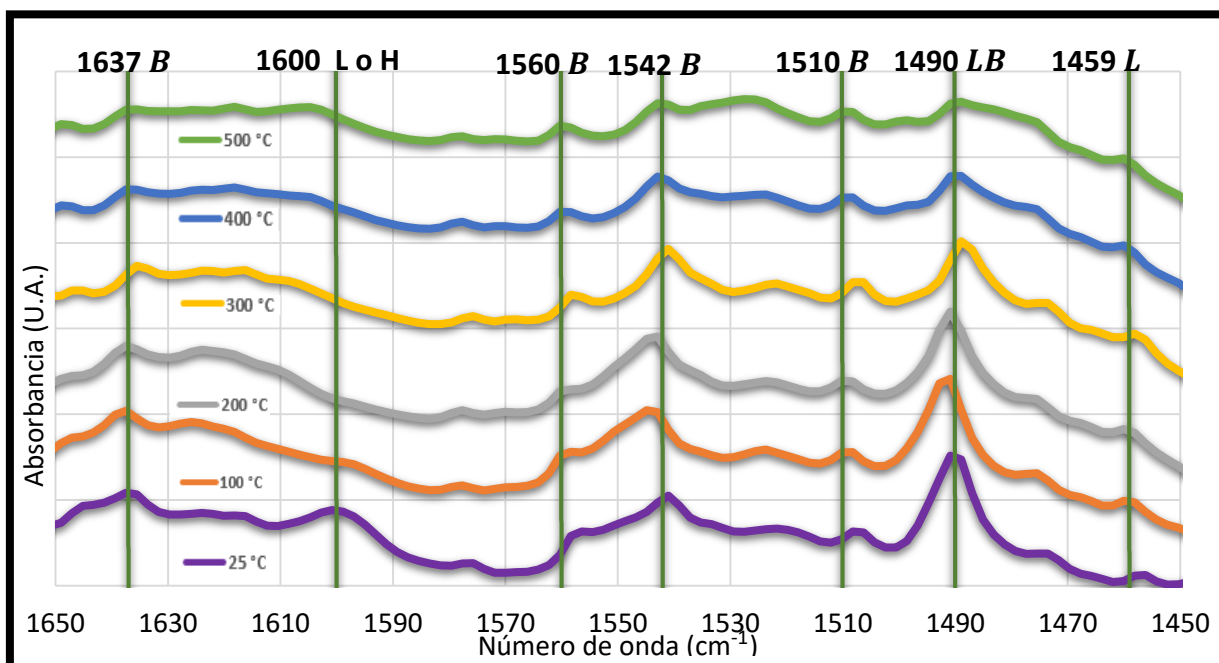


Figura A2.4 Espectros Infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HZSM5 comercial con piridina adsorbida.

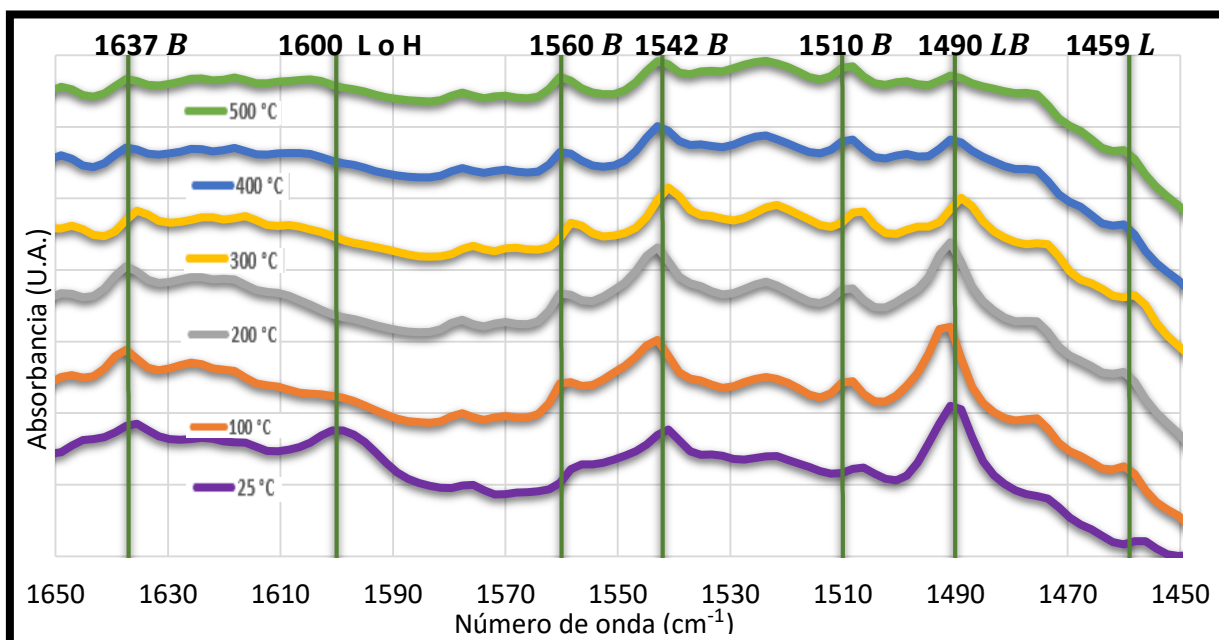


Figura A2.5 Espectros Infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HZSM5J con piridina adsorbida.

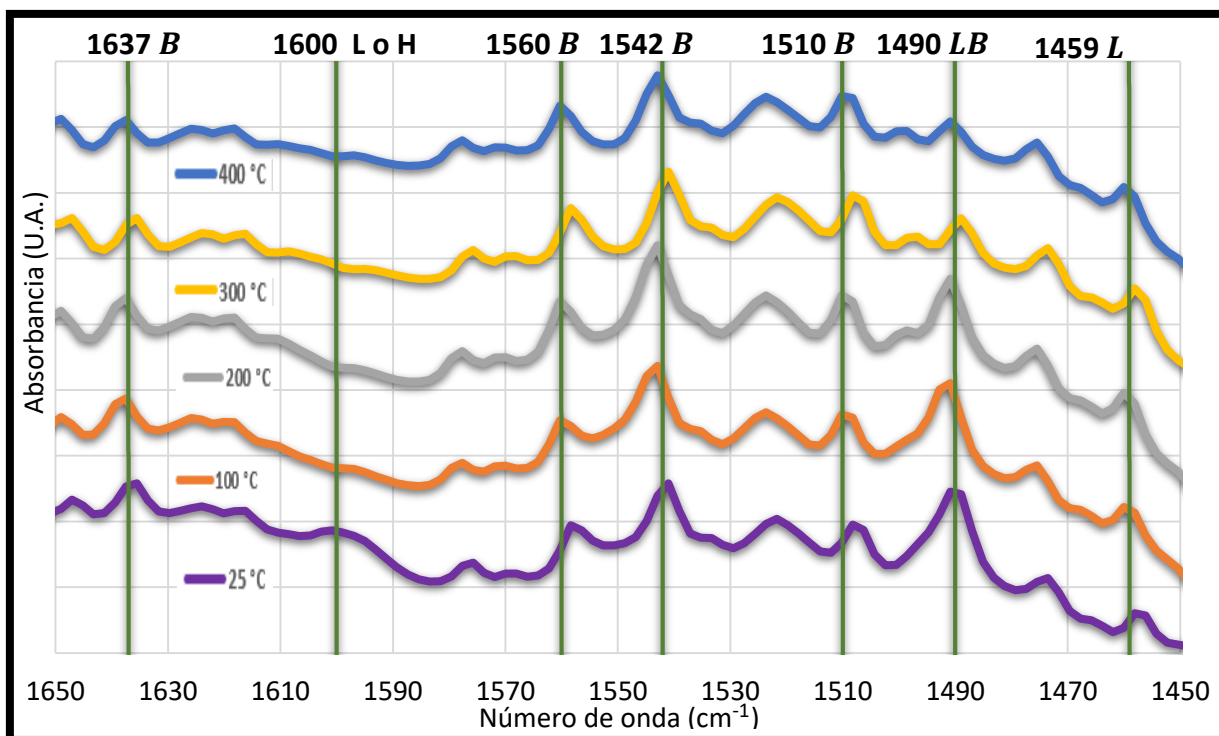


Figura A2.6 Espectros Infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HZSM5J/10Ni con piridina adsorbida.

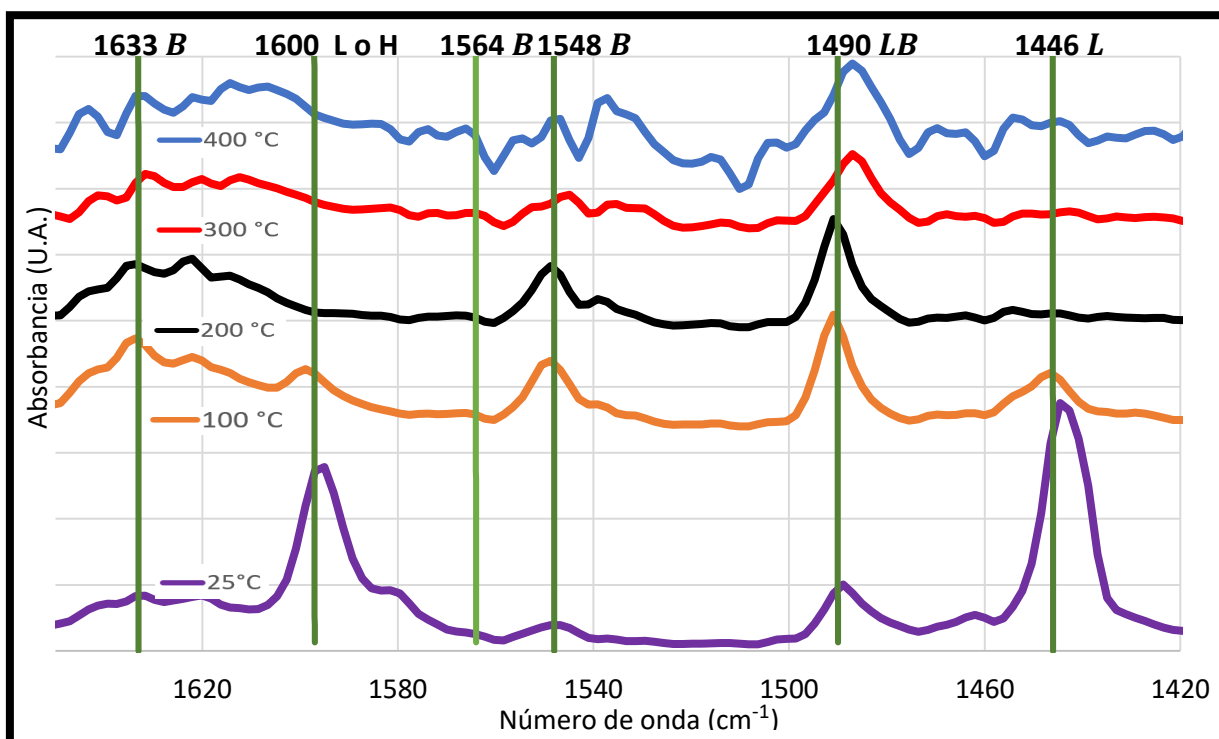


Figura A2.7 Espectros Infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HY comercial con piridina adsorbida.

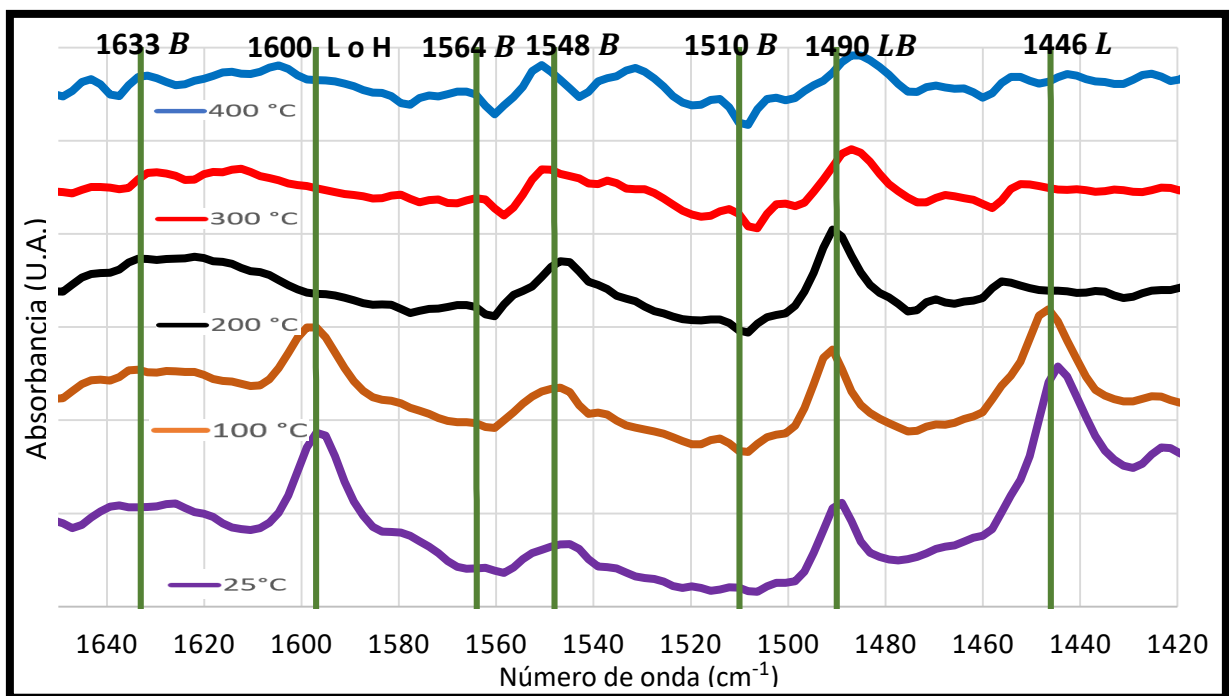


Figura A2.8 Espectros Infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HYJ con piridina adsorbida.

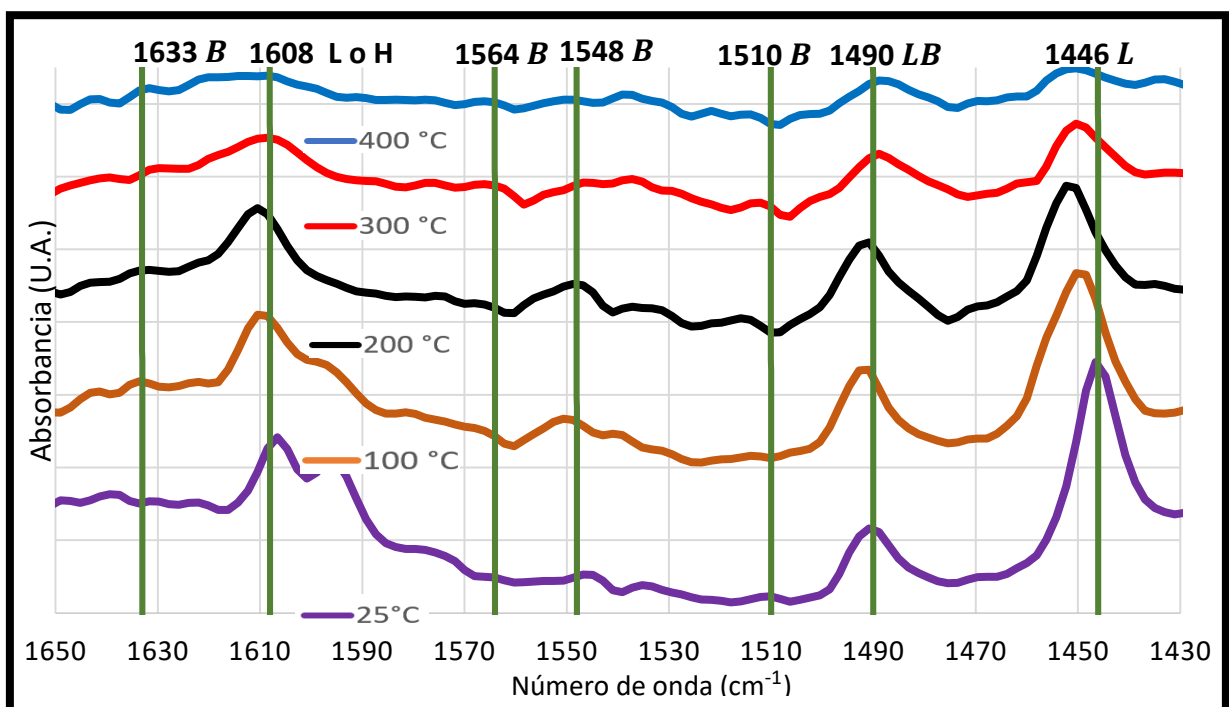


Figura A2.9 Espectros Infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HYJ/10Ni con piridina adsorbida.

Apéndice 3. Análisis de aceites de pirólisis mediante espectrometría de luz infrarroja

Tabla A3.1 Rangos de frecuencias teóricas para vibraciones características de algunas moléculas de hidrocarburos y compuestos oxigenados mediante ATR-IR.

Grupo funcional	Tipo de vibración	Relacionado con	Rango de frecuencia	Referencia
-CH ₃	Metil C-H estiramiento asimétrico	Alcanos	2975 - 2950	[1,2,3]
-CH ₃	Metil C-H estiramiento simétrico	Alcanos	2885 - 2860	[1,2,3]
-CH ₂	Metileno C-H estiramiento asimétrico	Alcanos	2940 - 2915	[1,2,3]
-CH ₂	Metileno C-H estiramiento simétrico	Alcanos	2870 - 2833	[1,2,3]
-CH ₃	Metil C-H doblamiento asimétrico	Alcanos	1470 - 1430	[1,2,3]
-CH ₃	Metil C-H doblamiento simétrico	Alcanos	1390 - 1370	[1,2,3]
-CH ₂	Metileno C-H doblamiento	Alcanos	1485 - 1445	[1,3]
-CH ₂	Metileno -(CH ₂)-2 "rocking" balanceo	Alcanos	745 - 735	[2]
-CH ₂	Metileno -(CH ₂)-n con n>3 "rocking" balanceo	Alcanos	750 - 720	[1,2]
-CH ₃	.-Dimetil o "iso"	Isoalcanos	1385 - 1380 1373 - 1365	[1,3]
-CH ₃	.-Trimetil o terbutil	Isoalcanos	1395 - 1385 1373 - 1365	[1,3]
Ciclopropil	Vibraciones de meneo de enlace CH ₂ en ciclopropil	Isoalcanos	1070 - 1010	[2]
-CH ₂	Vibraciones de anillo de cicloalcanos	Cicloalcanos	970 - 900 Ciclopropanos 1000 - 960 Ciclobutanos, ciclopentanos 1005 - 925 Ciclohexanos	[2]
C=CH₂	Vinilideno doblamiento C-H fuera del plano en alquenos trisustituidos	Olefina	850 - 790	[2]

C=CH₂	Vinilideno doblamiento C-H fuera del plano	Olefina	900 - 885	[1,2,3]
C=CH₂	Doblamiento trans C-H fuera del plano	Olefina	980 - 960	[1,3]
C=C	Estiramiento de alquenal C=C	Olefina	1680 - 1620	[1,2]
C=C-H	Estiramiento C-H asimétrico	Olefina	3095 - 3075	[1,2]
C=C-C	Estiramiento del anillo aromático	Aromático	1625 - 1580	[1,2,3]
C=C-C	Estiramiento del anillo aromático	Aromático	1525 - 1450	[1,2,3]
C-H	Estiramiento C-H en aromático	Aromático	3130 - 3000	[1,2,3]
C-H	Doblamiento C-H en el plano	Aromático	1225 - 950 (varias)	[1]
C-H	Doblamiento C-H fuera del plano	Aromático	900 - 670 (varias)	[1]
O-H	Conjunto de vibraciones OH	Agua, alcohol	3645 - 3200	[1]
O-H	Doblamiento OH en el plano	Alcohol primario o secundario	1350 - 1260	[1]
O-H	Doblamiento OH fuera del plano	Alcohol	720 - 590	[1]
O-H	Doblamiento OH	Fenol o Alcohol terciario	1410 - 1310	[1]
C-O	Estiramientos C-O 1050 - Alcohol primario 1100 - Alcohol secundario 1150 - Alcohol terciario 1200 - Fenol	Alcohol	~ 1050 ~ 1100 ~ 1150 ~ 1200	[1]
Acetona	Acetona	Acetona	1725 - 1705	[1]
Ácido carboxílico	Ácido carboxílico	Ácido carboxílico	1725 - 1700	[1]
Acetona conjugada	Quinona o Acetona conjugada	Acetona conjugada	1690 - 1675 y/o 1650 - 1600	[1]

1: (Coates, 2000); 2: (Socrates, 2001); 3: (Larkin, 2011)

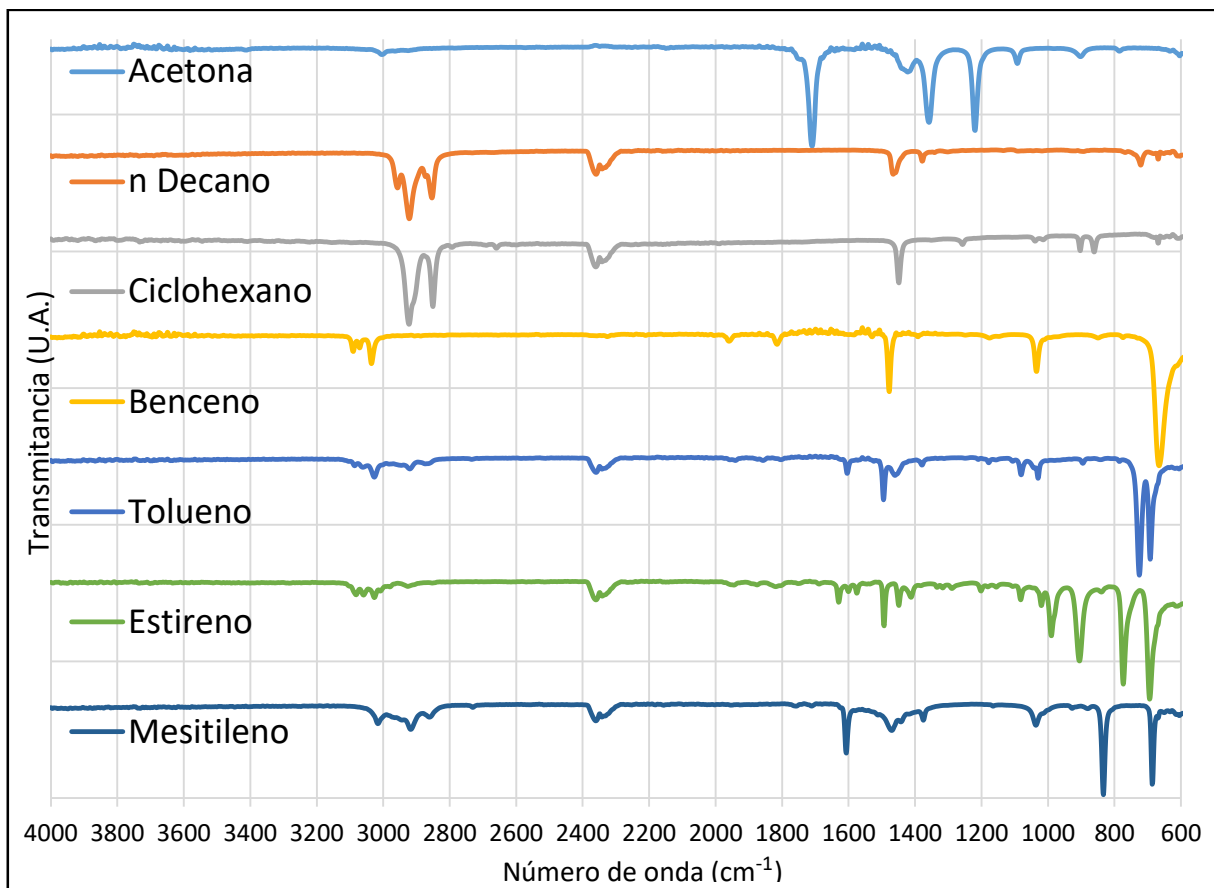


Figura A3.1 Espectros ATR-IR de algunos reactivos de alta pureza.

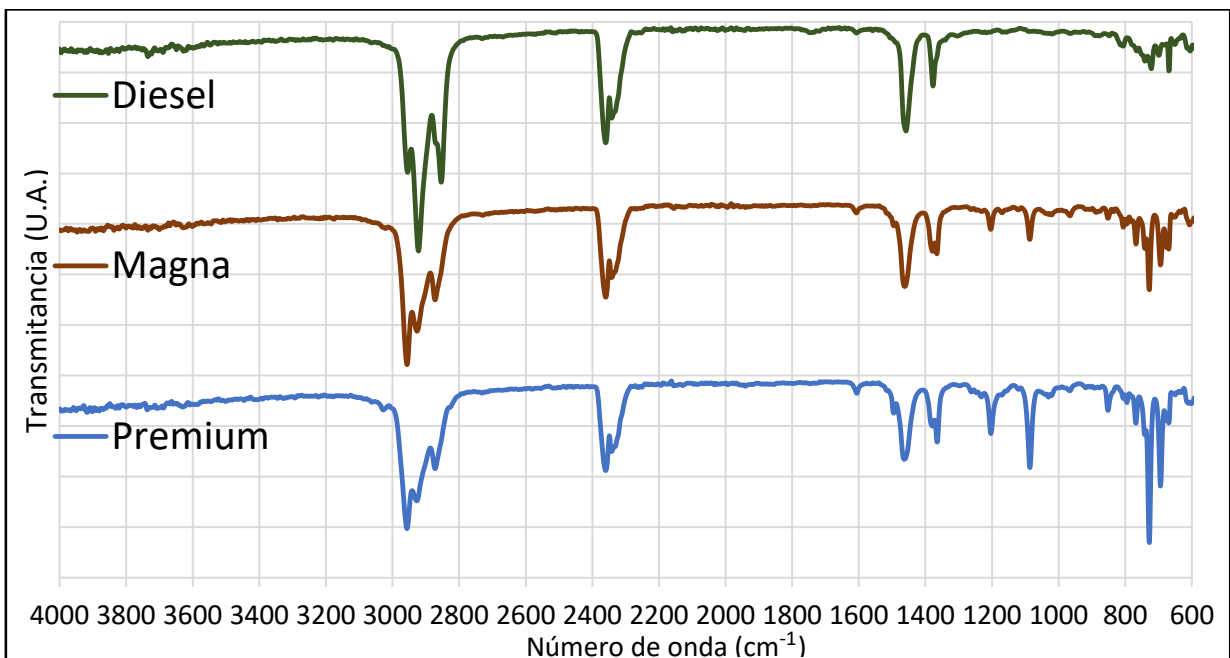


Figura A3.2 Espectros ATR-IR de muestras de diésel y gasolinas.

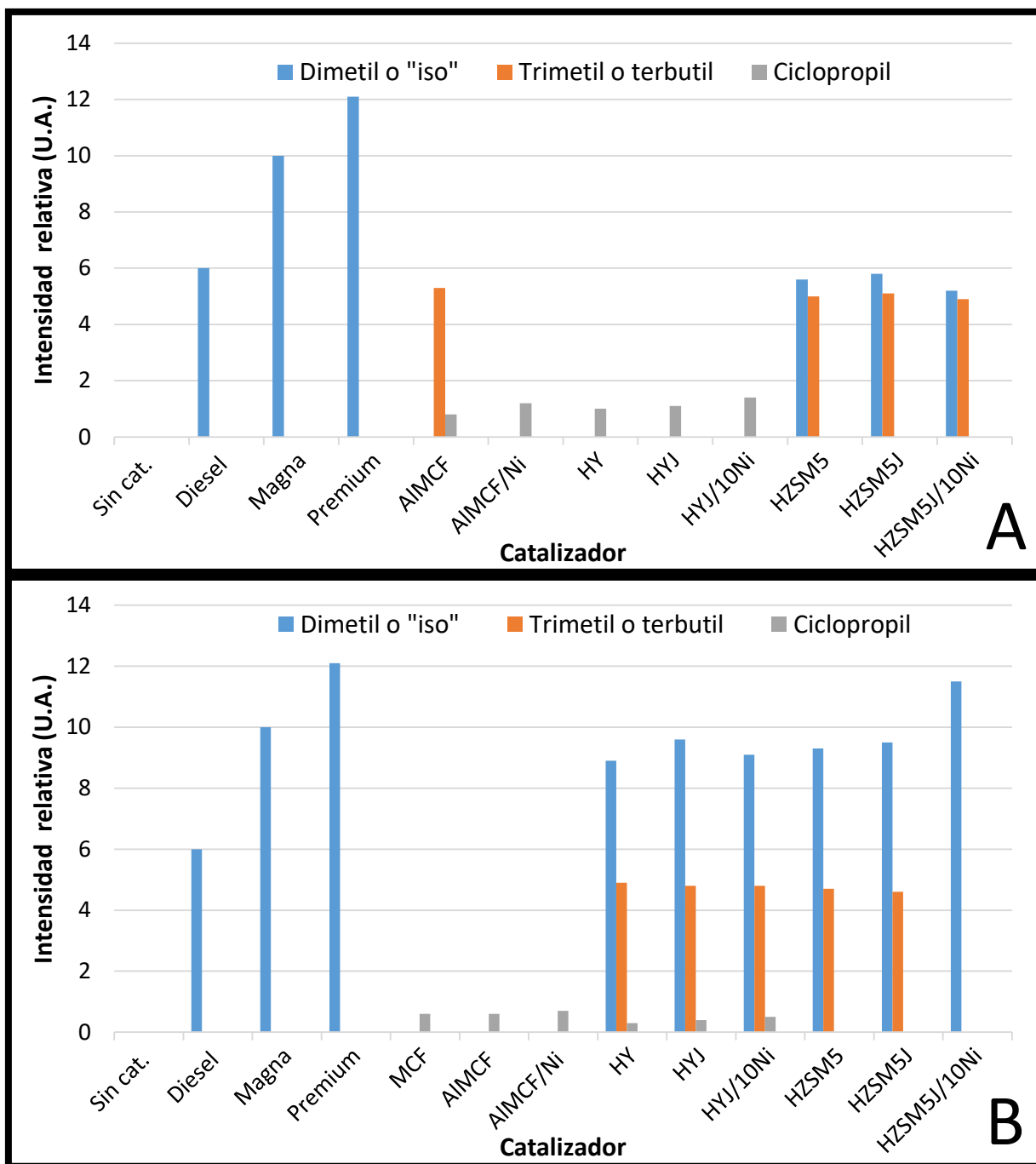


Figura A3.3 Intensidades relativas de bandas de absorción características de isoalcanos en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados.
 * Intensidad relativa: 100 - % transmitancia de la banda de absorción.

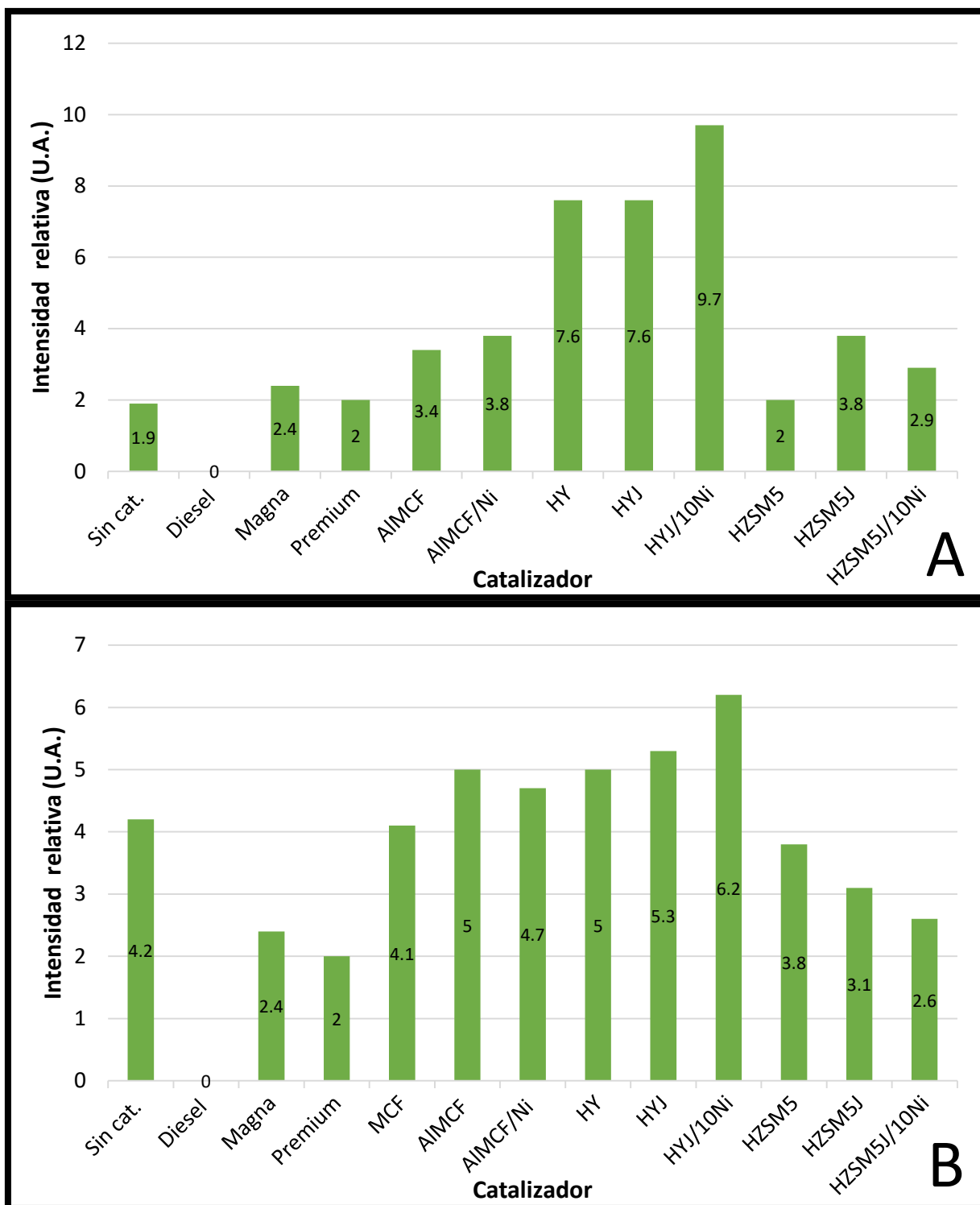


Figura A3.4 Intensidades relativas de bandas de absorción asociada a vibraciones de anillos de cicloalcanos (968 cm^{-1}) en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados. * Intensidad relativa: $100 - \% \text{ transmitancia de la banda de absorción}$

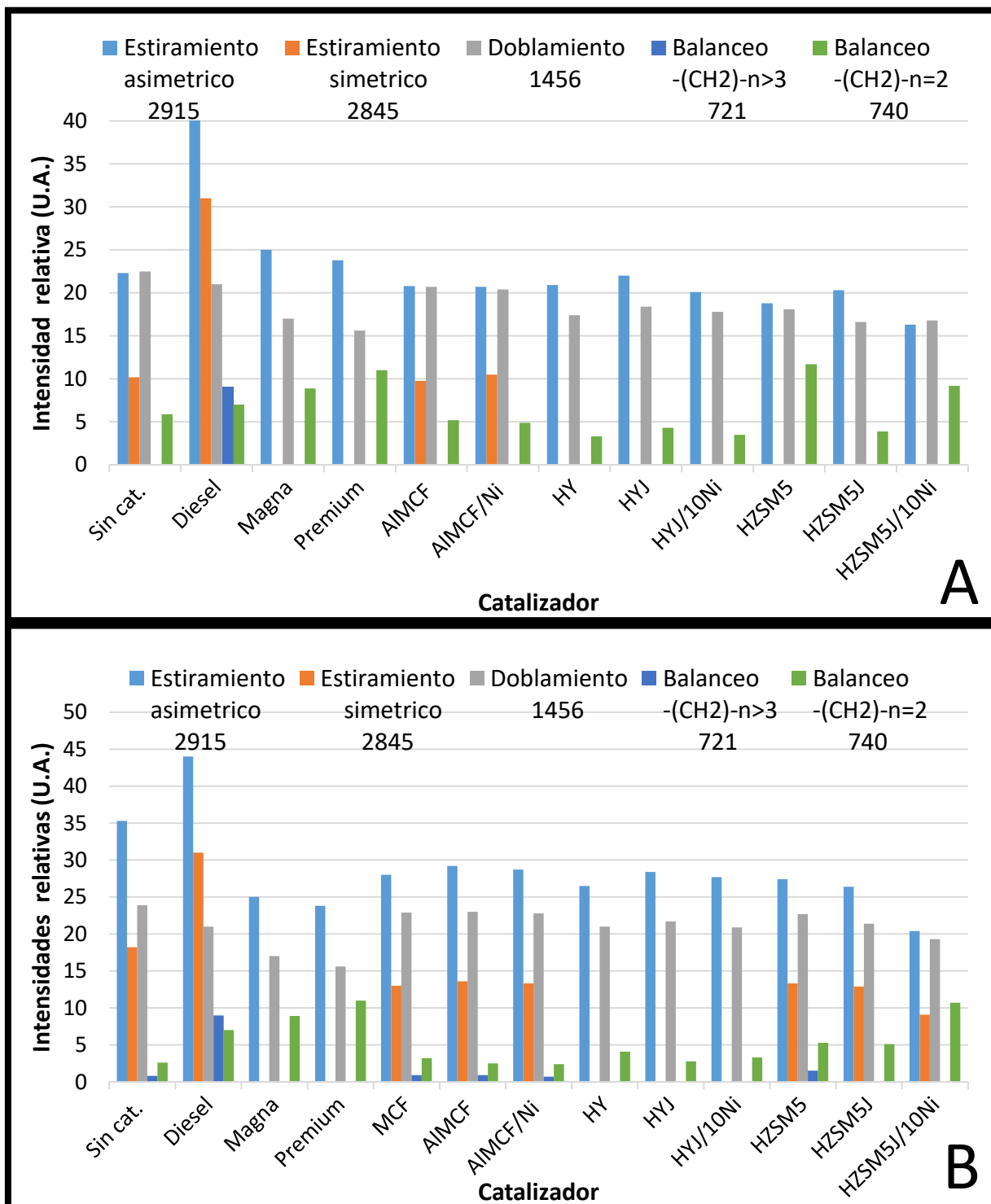


Figura A3.5 Intensidades relativas de bandas de absorción características del grupo metileno (CH_2) en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados.
 * Intensidad relativa: 100 - % transmitancia de la banda de absorción

Tabla A3.2 Comparación de bandas de absorción identificadas en Espectros ATR-IR de compuestos ligeros de pirólisis catalítica de PP.

Frecuencia de la banda	Grupo funcional	Asociado a	Sin cat.	AIMCF	AIMCF /10Ni	HY	HYJ	HYJ /10Ni	HZSM5	HZSM5J	HZSM5J /10Ni
2956	- CH ₃	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2871	- CH ₃	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2915	- CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2845	- CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗
1440	- CH ₃	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1377	- CH ₃	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1456	- CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
721	- CH ₂	Alcanos	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
740	- CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1365	- CH ₃	Isoalcanos	✗	✗	✗	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1390	- CH ₃	Isoalcanos	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✓	✓
1066	Ciclopropil	Isoalcanos	✗	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✗
968	- CH ₂	Cicloalcano	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
835	C=CH ₂	Olefina	✗	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗
887	C=CH ₂	Olefina	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
968	C=CH ₂	Olefina	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1649	C=C	Olefina	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
3075	C=C-H	Olefina	✓	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗
1605	C=C-C	Aromático	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✓	✓

1495	C=C-C	Aromático	x	x	x	x	x	x	✓	✓	✓
3028	C-H	Aromático	x	x	x	x	x	x	✓	✓	✓
1225 - 950 Varias	C-H	Aromático	x	x	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓
900 - 670 (varias)	C-H	Aromático	x	x	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Tabla A3.3 Comparación de bandas de absorción identificadas en Espectros ATR-IR de compuestos pesados de pirólisis catalítica de PP.

Frecuencia de la banda	Grupo funcional	Asociado a	Sin cat.	MCF	AIMCF	AIMCF/10Ni	HY	HYJ	HYJ/10Ni	HZSM5	HZSM5J	HZSM5J/10Ni
2956	-CH ₃	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2871	-CH ₃	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2915	-CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2845	-CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✓	x	x	x	✓	✓	✓
1440	-CH ₃	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1377	-CH ₃	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1456	-CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
721	-CH ₂	Alcanos	x	x	✓	✓	x	x	x	x	x	x
740	-CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1365	-CH ₃	Isoalcanos	x	x	x	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1390	-CH ₃	Isoalcanos	x	x	x	x	✓	✓	✓	✓	✓	x
1066	Ciclopropil	Isoalcanos	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	x	x	x
968	-CH ₂	Cicloalcano	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

837	C=CH ₂	Olefina	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	x	x	x
887	C=CH ₂	Olefina	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
968	C=CH ₂	Olefina	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1649	C=C	Olefina	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
3075	C=C-H	Olefina	✓	✓	✓	✓	x	x	x	x	x	x
1605	C=C-C	Aromático	x	x	x	x	x	✓	✓	✓	✓	✓
1495	C=C-C	Aromático	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
3028	C-H	Aromático	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
1225 - 950 Varias	C-H	Aromático	x	x	x	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓
900 - 670 (Varias)	C-H	Aromático	x	x	x	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Tabla A3.4 Comparación de bandas de absorción identificadas en Espectros ATR-IR de compuestos ligeros de pirólisis catalítica de PP con BAT.

Frecuencia de la banda	Grupo funcional	Asociado a	PP-BAT sin cat. Ligeros	PP-BAT HY Ligeros No polar	PP-BAT HY Ligeros Polar	PP-BAT HYJ Ligeros No polar	PP-BAT HYJ Ligeros Polar	PP-BAT HYJ/10Ni Ligeros No polar	PP-BAT HYJ/10Ni Ligeros Polar
2956	-CH ₃	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2871	-CH ₃	Alcanos	✓	✓	x	✓	✓	✓	✓
2915	-CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2845	-CH ₂	Alcanos	✓	x	✓	x	✓	x	✓

1440	-CH ₃	Alcanos	✓	x	✓	✓	✓	✓	✓
1377	-CH ₃	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1456	-CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✓	x	✓	✓
740	-CH ₂	Alcanos	✓	x	x	x	x	✓	x
1365	-CH ₃	Isoalcanos	x	x	x	✓	x	x	x
1390	-CH ₃	Isoalcanos	x	x	x	✓	x	x	x
1066	Ciclopropil	Isoalcanos	x	x	x	x	x	✓	x
968	-CH ₂	Cicloalcano	x	✓	x	✓	✓	✓	x
887	C=CH ₂	Olefina	✓	✓	✓	✓	✓	✓	x
968	C=CH ₂	Olefina	x	✓	x	✓	✓	✓	x
1649	C=C	Olefina	✓	x	x	x	x	x	x
3075	C=C-H	Olefina	✓	✓	x	✓	x	✓	x
3646 - 3200	O-H	Agua, alcohol	x	x	✓	x	✓	x	✓
1274	O-H	Alcohol primario o secundario	x	x	✓	x	✓	x	✓
669	O-H	Alcohol	✓	x	✓	x	✓	✓	✓
690			x	x	x	x	✓	x	✓
1376	O-H	Fenol o Alcohol terciario	✓	x	✓	✓	✓	✓	✓
1018	C-O	Alcohol	x	x	✓	x	✓	x	✓
1050			x	x	x	x	x	x	✓
1081			x	x	✓	x	x	x	✓
1110			✓	x	x	x	x	✓	x
1153			✓	✓	x	x	x	✓	x
1710	Acetona	Acetona	x	x	✓	x	✓	✓	✓

1722			x	x	✓	x	✓	x	✓
1710	Ácido carboxílico	Ácido carboxílico	x	x	✓	x	✓	✓	✓
1722			x	x	✓	x	✓	✓	✓
1629	Acetona conjugada	Acetona conjugada	x	x	✓	x	✓	x	✓
1637			✓	x	✓	x	✓	x	✓
1650			✓	x	✓	x	✓	x	✓
1691			x	x	x	x	✓	✓	✓

Tabla A3.5 Comparación de bandas de absorción identificadas en Espectros ATR-IR de compuestos pesados de pirólisis catalítica de PP con BAT.

Frecuencia de la banda	Grupo funcional	Asociado a	BAT sin cat.	PP-BAT sin cat Pesados No polar	PP-BAT sin cat Pesados Polar	PP-BAT HY	PP-BAT HYJ	PP-BAT HYJ/10Ni
2956	-CH ₃	Alcanos	✓	✓	x	✓	✓	✓
2871	-CH ₃	Alcanos	✓	✓	x	✓	✓	✓
2915	-CH ₂	Alcanos	✓	✓	x	✓	✓	✓
2845	-CH ₂	Alcanos	✓	✓	x	✓	x	x
1440	-CH ₃	Alcanos	x	x	x	✓	✓	✓
1377	-CH ₃	Alcanos	✓	✓	x	✓	✓	✓
1456	-CH ₂	Alcanos	x	✓	x	✓	✓	x
740	-CH ₂	Alcanos	x	✓	x	✓	x	x
1365	-CH ₃	Isoalcanos	x	x	x	x	✓	✓
1390	-CH ₃	Isoalcanos	x	x	x	x	x	✓
968	-CH ₂	Cicloalcano	x	✓	x	✓	x	x
837	C=C-H	Olefina	x	x	x	✓	x	x

887	C=CH ₂	Olefina	x	✓	x	✓	✓	✓
968	C=CH ₂	Olefina	x	✓	x	✓	x	x
1649	C=C	Olefina	x	✓	x	x	x	x
3075	C=C-H	Olefina	x	✓	x	✓	x	x
3650 - 3000	O-H	Agua, alcohol	✓	x	✓	✓	✓	✓
1274	O-H	Alcohol primario o secundario	✓	✓	✓	✓	✓	✓
669	O-H	Alcohol	✓	✓	✓	✓	✓	✓
690			✓	x	✓	x	x	x
1380	O-H	Fenol o Alcohol terciario	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1018	C-O	Alcohol	✓	x	✓	x	✓	✓
1050			✓	x	✓	x	✓	✓
1081			✓	x	✓	x	✓	✓
1110			x	✓	x	✓	x	x
1153			x	✓	x	✓	x	x
1710			Acetona	Acetona	✓	✓	✓	✓
1722			x	✓	x	✓	✓	
1710	Ácido carboxílico	Ácido carboxílico	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1722			x	✓	x	✓	✓	✓
1612	Acetona conjugada	Acetona conjugada	x	x	x	x	✓	✓
1629			x	x	x	x	✓	✓
1631			✓	x	✓	✓	x	✓
1641			✓	x	✓	✓	✓	✓
1645			✓	✓	x	x	x	x
1650			✓	x	✓	✓	✓	✓

1658			x	x	x	✓	✓	✓
1367			✓	x	✓	x	✓	✓
1677			x	x	x	✓	x	✓
1691			✓	✓	x	✓	✓	✓

Tabla A3.6 Comparación de bandas de absorción identificadas en Espectros ATR-IR de muestras de pirólisis catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT.

Frecuencia de la banda	Grupo funcional	Asociado a	Mezcla Sin cat. Sin destilación	Mezcla HY Pesados	Mezcla HYJ Pesados	Mezcla HYJ/10Ni Pesados	Mezcla HYJ Ligeros	Mezcla HYJ/10Ni Ligeros
2956	-CH ₃	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2871	-CH ₃	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2925	-CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2845	-CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1440	-CH ₃	Alcanos	x	x	x	x	x	✓
1377	-CH ₃	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1454	-CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓
721	-CH ₂	Alcanos	✓	x	x	x	x	x
740	-CH ₂	Alcanos	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1365	-CH ₃	Isoalcanos	x	x	✓	x	x	x
1390	-CH ₃	Isoalcanos	x	x	x	x	x	x
1066	Ciclopropil	Isoalcanos	x	✓	✓	✓	✓	✓
968	-CH ₂	Cicloalcano	✓	✓	✓	✓	✓	✓
835	C=C-H	Olefina	x	✓	✓	x	x	x

887	C=CH ₂	Olefina	✓	✓	✓	✓	✓	✓
968	C=CH ₂	Olefina	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1649	C=C	Olefina	x	x	x	x	x	x
3075	C=C-H	Olefina	✓	x	✓	x	x	x
1605	C=C-C	Aromático	x	x	x	x	x	x
1495	C=C-C	Aromático	x	x	x	x	x	x
3028	C-H	Aromático	x	x	x	x	x	x
1225 - 950 (varias)	C-H	Aromático	x	x	x	x	x	x
900 - 670 (varias)	C-H	Aromático	x	✓	✓	✓	✓	✓
3646 - 3200	O-H	Agua, alcohol	x	x	x	x	x	x

Referencias

- Achilias, D. S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A. A., & Antonakou, E. V. (2007). Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, 149, 536–542. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.076
- Ahmad, I., Khan, M. I., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K. & Ahmad, W. (2014). Pyrolysis Study of Polypropylene and Polyethylene into Premium Oil Products. *International Journal of Green Energy*, 12, 663-671. doi:10.1080/15435075.2014.880146
- Akhtar, J. & Saidina Amin. (2012). A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5101–5109. doi: 10.1016/j.rser.2012.05.033
- Akubo, K., Nahil, M. A., & Williams, P. T. (2019). Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts. *Journal of the Energy Institute*, 92, 195-202. doi:10.1016/j.joei.2017.10.009
- Al-Salem, S.M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G. & Dutta, A. (2017). A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*, 197, 177–198. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.03.084
- Arabiourrutia, M., Elordi, G., Lopez, G., Borsella, E., Bilbao, J., & Olazar, M. (2012). Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 230–237. doi: 10.1016/j.jaap.2011.12.012
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1995). Toxicological profile for gasoline U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES
Recuperado de <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=468&tid=83>.
- AUERBACH, S. M., CARRADO, K. A. & DUTTA, P. K. (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Nueva York: Marcel Dekker.
- Bagri, R. & Williams, P. T. (2002). Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 29–41. doi:10.1016/S0165-2370(01)00139-5

- Barton, R. R., Carrier, M., Segura, C., Fierro, J.L.G., Escalona, N. & Peretti, S. W. (2017). Ni/HZSM-5 catalyst preparation by deposition-precipitation. Part 1. Effect of nickel loading and preparation conditions on catalyst properties. *Applied Catalysis A, General*, 540, 7–20. doi: 10.1016/j.apcata.2017.03.040
- California Air Resources Board. The California Reformulated Gasoline Regulations, 2012. Recuperado de <http://ww2.arb.ca.gov/resources/documents/california-reformulated-gasoline-phase-3-carfg3>
- California Air Resources Board. THE CALIFORNIA DIESEL FUEL REGULATIONS, 2010. Recuperado de <https://ww2.arb.ca.gov/resources/documents/diesel-fuel-regulations>.
- Burattin, P., Che, M. & Louis, C. (2000). Ni/SiO₂ Materials Prepared by Deposition Precipitation: Influence of the Reduction Conditions and Mechanism of Formation of Metal Particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 10482–10489. doi:10.1021/jp0003151
- Cardona, S. C. & Corma, A. (2000). Tertiary recycling of polypropylene by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor. Use of spent equilibrium FCC commercial catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 25, 151–162. doi:10.1016/S0926-3373(99)00127-7
- Chaianansutcharit, S., Katsutath, R., Chaisuwan, A., Bhaskar, T., Nigo, A., Muto, A & Sakata, Y. (2007). Catalytic degradation of polyolefins over hexagonal mesoporous silica: Effect of aluminum addition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, 360–368. doi: 10.1016/j.jaap.2007.04.009
- Chattopadhyay, J., Pathak, T. S., Srivastava, R. & Singh, A. C. (2016). Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis. *Energy*, 103, 513-521. doi:10.1016/j.energy.2016.03.015
- Chen, B. H., Chao, Z. S., He, H., Huang, C., Liu, Y. J., Yi, W. J., Wei, X. L. & An, J. F. (2016). Towards a full understanding of the nature of Ni(II) species and hydroxyl groups over highly siliceous HZSM-5 zeolite supported nickel catalysts prepared by a deposition-precipitation method. *Dalton Transactions*, 45, 2720–2739.

doi:10.1039/c4dt00399c

Chevron Corporation. Diesel Fuels Technical Review, 2007. Recuperado de <https://www.chevron.com/-/media/chevron/operations/documents/diesel-fuel-tech-review.pdf>

Chevron Corporation. Motor Gasolines Technical Review, 2009. Recuperado de <http://www.chevron.com/documents/pdf/MotorGasTechReview.pdf>

Coates, J. (2000). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. En Meyers, R.A. (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (pp. 10815–10837). Chichester: John Wiley & Sons.

Cortés, A. M. & Bridgwater, A. V. (2015). Kinetic study of the pyrolysis of miscanthus and its acid hydrolysis residue by thermogravimetric analysis, *Fuel Processing Technology*, 138, 184–193. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.05.013

Czajczyńska, D., Anguilano, L., Krzyżyńska, R., Reynolds, A.J., Spencer, N. & Jouhara, H. (2017). Potentials of pyrolysis processes in the waste management sector. *Thermal Science and Engineering Progress*, 3, 171–197. doi:10.1016/j.tsep.2017.06.003

Dewangan, A., Pradhan, D. & Singh, R. K. (2016). Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield. *Fuel*, 185, 508–516. doi:10.1016/j.fuel.2016.08.011

Dorado, C., Mullen, C. A., & Boateng, A. (2014). H-ZSM5 Catalyzed Co-Pyrolysis of Biomass and Plastics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2, 301-311. doi:10.1021/sc400354g

European Commission. A EUROPEAN STRATEGY FOR PLASTICS IN A CIRCULAR ECONOMY, 2018. European Commission. Recuperado de <https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/plastics-strategy-brochure.pdf>

Escola, J. M., Aguado, J., Serrano, D. P. & Briones, L. (2014). Transportation fuel production by combination of LDPE thermal cracking and catalytic hydroreforming. *Waste Management*, 34, 2176–2184. doi:10.1016/j.wasman.2014.06.010

- Socolovsky, L. M. (2001). Magneto-resistividad gigante y propiedades estructurales y magnéticas de los sistemas Fe-Cu y Fe-Au producidos por aleamiento mecánico (Tesis doctoral). Universidad Nacional de La Plata. Recuperado de http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2210/Documento_completo.pdf?sequence=13&isAllowed=y.
- Flores Gómez, R. (2013). Diagnóstico de la Industria del plástico en México, (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado de https://www.zaragoza.unam.mx/wp-content/Portal2015/Licenciaturas/iq/tesis/tesis_flores_gomez.pdf
- Geidel, E., Lechert, H., Dobler, J., Jobic, H., Calzaferri, G. & Bauer, F. (2003). Characterization of mesoporous materials by vibrational spectroscopic techniques. *Microporous and Mesoporous Materials*, 65, 31–42. doi:10.1016/S1387-1811(03)00505-5
- Colmenares, M. G., Simon, U., Schmidt, F., Dey, S., Schmidt, J., Thomas, A. & Gurlo, A. (2018). Tailoring of ordered mesoporous silica COK-12: Room temperature synthesis of mesocellular foam and multilamellar vesicles. *Microporous and Mesoporous Materials*, 267, 142–149 doi:10.1016/j.micromeso.2018.03.015
- Hermida, L., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2013). Synthesis and Characterization of Mesostructured Cellular Foam (MCF) Silica Loaded with Nickel Nanoparticles as a Novel Catalyst. *Materials Sciences and Applications*, 4, 52–62. doi:10.4236/msa.2013.41007
- Huang, W. C., Huang, M. S., Huang, C. F., Chen, C. C., & Ou, K. L. (2010). Thermochemical conversion of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts. *Fuel*, 89, 2305–2316. doi:10.1016/j.fuel.2010.04.013
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Promedio diario de residuos sólidos urbanos recolectados por municipio y delegación, 2014. Censo Nacional de Gobiernos Municipales y Delegacionales 2015. Módulo 6 Residuos Sólidos Urbanos. Recuperado de <https://www.inegi.org.mx/400.html?aspxerrorpath=/est/contenidos/proyectos/censosgobierno/cngmd2015/default.aspx>

- Janotka, I., Bajus, M., Kostrab, G., & Lovic, M. (2008). tert- Butylation of diphenylamine over zeolite catalysts Part 1: Catalyst screening and optimization of reaction conditions. *Applied Catalysis A: General*, 335, 74–81. doi:10.1016/j.apcata.2007.11.019
- Junior, H. F. M., Velasco, N. D., Da Costa, S. R. R., Puget, F. P., & Netto-Ferreira, J. C. (1998). Comportamiento de catalizadores zeolíticos básicos en alquilación de aromáticos. *Información Tecnológica*, 9, 171–174.
- Kassargy, C., Awad, S., Burnens, G., Kahine, K., & Tazerout, M. (2017). Experimental study of catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over USY zeolite and separation to gasoline and diesel-like fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 127, 31–37. doi:10.1016/j.jaap.2017.09.005
- Kassargy, C., Awad, S., Burnens, G., Kahine, K., & Tazerout, M. (2018). Gasoline and diesel-like fuel production by continuous catalytic pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixtures over USY zeolite. *Fuel*, 224, 764–773. doi:10.1016/j.fuel.2018.03.113
- Kumaran, G. M., Garg, S., Soni, K., Kumar, M., Gupta, J. K., Sharma, L. D., Rama Rao, K. S., & Dhar, G. M. (2008). Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 103–109. doi:10.1016/j.micromeso.2007.12.021
- Kunwar, B., Cheng, H. N., Chandrashekar, S. R., & Sharma, B. K. (2016). Plastics to fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 421–428. doi:10.1016/j.rser.2015.10.015
- Larkin, P. J. (2011). *Infrared and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation*. USA: Elsevier.
- Lin, Y.H., Wei, T.T., Yang, M.H., & Lee, S.L. (2013). Postconsumer Plastic Waste Over Post-Use Cracking Catalysts for Producing Hydrocarbon Fuels. *Journal of Energy Resources Technology*, 135, 11701/1-11701/8. doi:10.1115/1.4007661
- Liu, Y. M., Feng, W. L., Li, T. C., He, H. Y., Dai, W. L., Huang, W., Cao, Y. & Fan, K. N. (2006). Structure and catalytic properties of vanadium oxide supported on mesocellulose silica foams (MCF) for the oxidative dehydrogenation of propane

- to propylene. *Journal of Catalysis*, 239, 125–136. doi:10.1016/j.jcat.2005.12.028
- Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., & Olazar, M. (2017). Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 346–368. doi:10.1016/j.rser.2017.01.142
- Louis, C., Cheng, Z. X., & Che, M. (1993). Characterization of nickel/silica catalysts during impregnation and further thermal activation treatment leading to metal particles. *The Journal of Physical Chemistry*, 97, 5703–5712. doi:10.1021/j100123a040
- Lowell, S., Shields, J. E., Tomas, M. A., & Thommes, M. (2004). 4 Adsorption Mechanism. In *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. (pp. 18–24). U.S.A: Kluwer Academic.
- Manos, G., Garforth, A., & Dwyer, J. (2000). Catalytic degradation of high-density polyethylene on an ultrastable-Y zeolite. Nature of initial polymer reactions, pattern of formation of gas and liquid products, and temperature effects. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 1203–1208. doi:10.1021/ie990513i
- Miandad, R., Barakat, M. A., Aburizaiza, A. S., Rehan, M., Ismail, I. M. I., & Nizami, A. S. (2017). Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 119, 239–252. doi:10.1016/j.ibiod.2016.09.017
- Miskolczi, N., Angyal, A., Bartha, L., & Valkai, I. (2009). Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*, 90, 1032–1040. doi:10.1016/j.fuproc.2009.04.019
- Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G., Jóver, B., & Kalló, D. (2004). Thermal and thermocatalytic degradation of high-density polyethylene waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 235–242. doi:10.1016/j.jaap.2004.07.002
- Mozgawa, W., Król, M., & Barczyk, K. (2011). FT-IR studies of zeolites from different structural groups. *Chemik*, 65(7), 671–674.
- Nishino, J., Itoh, M., Fujiyoshi, H., & Uemichi, Y. (2008). Catalytic degradation of

- plastic waste into petrochemicals using Ga-ZSM-5. *Fuel*, 87, 3681–3686.
doi:10.1016/j.fuel.2008.06.022
- OECD (2018). *Improving Markets for Recycled Plastics:Trends, Prospects and Policy Responses*. Paris: OECD Publishing. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1787/9789264301016-en>
- Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Aguado, R., & Bilbao, J. (2009). Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 359–365.
doi:10.1016/j.jaap.2008.10.016
- Paradela, F., Pinto, F., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., & Lapa, N. (2009). Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes. *Clean Techn Environ Policy*, 11, 115–122. doi:10.1007/s10098-008-0176-1
- Paradela, F., Pinto, F., Ramos, A. M., Gulyurtlu, I., & Cabrita, I. (2009). Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 392–398.
doi:10.1016/j.jaap.2008.09.003
- Ratnasari, D. K., Nahil, M. A., & Williams, P. T. (2017). Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 631–637.
doi:10.1016/j.jaap.2016.12.027
- Rivera Cedillo, E. E. (2018). *Estudio de degradación térmica de biomasa lignocelulósica con catalizadores jerárquicos*. (Tesis inédita de maestría). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.
- Pacheco-Malagón, G., Sanchez-flores, N. A., Saniger-blea, J., Baños, L., Pérez-Romo, P., Valente, J. S., Guzman-castillo, M. L., Hernández-Beltran, F. & Fripiat, J.J. (2007). New synthesis technique of supported ZSM-5 using organo-alumino-silicic gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100, 70–76.
doi:10.1016/j.micromeso.2006.09.043
- Schmidt-winkel, P., Lukens, W. W., Yang, P., Margolese, D. I., Lettow, J. S., Ying, J. Y., & Stucky, G. D. (2000). Microemulsion Templating of Siliceous

- Mesostructured Cellular Foams with Well-Defined Ultralarge Mesopores. *Chemistry of Materials*, 12(3), 686–696. doi:10.1021/cm991097v
- Schmidt-winkel, P., Lukens, W. W., Zhao, D., Yang, P., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1999). Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows. *Journal of the American Chemical Society*, 121(1), 254–255 doi:10.1021/ja983218i
- Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2006). *El medio ambiente en México 2005: En resumen*. México: SEMARNAT.
- Serrano, D. P., Aguado, J., & Escola, J. M. (2012). Developing Advanced Catalysts for the Conversion of Polyolefinic Waste Plastics into Fuels and Chemicals. *ACS Catalysis*, 2, 1924-1941. doi:10.1021/cs3003403
- Serrano, D. P., Aguado, J., Escola, J. M., & Garagorri, E. (2001). Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58–59, 789–801. doi:10.1016/S0165-2370(00)00153-4
- Serrano, D. P., Aguado, J., Escola, J. M., Rodríguez, J. M., & Peral, A. (2006). Hierarchical zeolites with enhanced textural and catalytic properties synthesized from organofunctionalized seeds. *Chemistry of Materials*, 18(10), 2462–2464. doi:10.1021/cm060080r
- Shukla, D. B., & Pandya, V. P. (1989). Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolites by Infrared Spectroscopy, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 44, 147–154.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbot, M. M. (1996). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química (5ª ed.)*. (359-407). México: McGraw-Hill.
- Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies (3a. ed.)*. England: John Wiley & Sons.
- Song, S., Yang, X., Wang, B., Zhou, X., Duan, A., Chi, K., Zhao, Z., Xu, C., Chen, Z., & Li, J. (2017). Al-modified mesocellular silica foam as a superior catalyst support for dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Chinese Journal of Catalysis*, 38, 1347–1359. doi:10.1016/S1872-2067(17)62867-5

- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117
- Torres, S. A. G. (Noviembre 2019). Adsorción, Área específica y Porosidad Aproximación Macroscópica En J. G. Pacheco (Presidencia). VII Congreso Internacional y XVI Congreso Mexicano de Catálisis. Congreso llevado a cabo en UJAT, Villahermosa, Tabasco.
- Williams, P. T., & Slaney, E. (2007). Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling*, 51, 754–769. doi:10.1016/j.resconrec.2006.12.002
- Wong, S. L., Ngadi, N., Abdullah, T. A. T., & Inuwa, I. M. (2015). Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1167–1180. doi:10.1016/j.rser.2015.04.063
- Xue, Y., Zhou, S., Brown, R. C., Kelkar, A., & Bai, X. (2015). Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor, *Fuel*, 156, 40–46. doi:10.1016/j.fuel.2015.04.033
- Zhang, H., Nie, J., Xiao, R., Jin, B., Dong, C., & Xiao, G. (2014). Catalytic Co-pyrolysis of Biomass and Different Plastics (Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene) To Improve Hydrocarbon Yield in a Fluidized-Bed Reactor. *Energy Fuels*, 28, 1940-1947. doi:10.1021/ef4019299
- Zhang, X., Lei, H., Zhu, L., Zhu, X., Qian, M., Yadavalli, G., Yan, D., Wu, J., & Chen, S. (2016). Optimizing carbon efficiency of jet fuel range alkanes from cellulose co-fed with polyethylene via catalytically combined processes. *Bioresource Technology*, 214, 45–54. doi:10.1016/j.biortech.2016.04.086