



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD UTILIZANDO CATALIZADORES DE FCC

Presenta:

GONZALA MARICELA SÁNCHEZ SÁNCHEZ

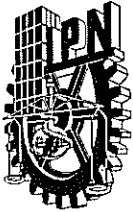
Directores de Tesis:

**DR. JINAN WANG
DIRECTOR INTERNO
IPN-ESIQIE**

**DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO
DIRECTOR EXTERNO
UAM-A**

México, D.F. Noviembre de 2013





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 11:00 horas del día 23 del mes de Octubre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

“Degradación catalítica de polietileno de baja densidad utilizando catalizadores de FCC”.

Presentada por el alumno:

SÁNCHEZ
Apellido paterno

SÁNCHEZ
Apellido materno

GONZALA MARICELA
Nombre(s)

Con registro:

B	1	1	1	2	6	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. JIN AN WANG

DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO

DR. SERGIO ODIN FLORES VALLE

DRA. SILVIA PATRICIA PAREDES CARRERA

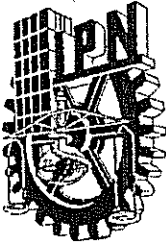
DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

DR. IVÁN ALEJANDRO CORDOVA REYES

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

DR. ROGELIO SOTELO BOYAS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 7 del mes de noviembre del año 2013, la que suscribe Gonzala Maricela Sánchez Sánchez alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, con número de registro B111267, adscrita a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Dr. JinAn Wang y Dra. Julia Aguilar Pliego y cede los derechos del trabajo titulado Degradación catalítica de polietileno de baja densidad utilizando catalizadores de FCC, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones jinan.wang@yahoo.com y marisanchezmx@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Gonzala Maricela Sánchez Sánchez

A Mariana y Arturo

A mis padres y hermanos

Gracias por su amor, apoyo

y su confianza

Agradecimientos

A la Sección de Posgrado e Investigación de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (SEPI-ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional por el apoyo brindado.

Al comité revisor por el tiempo dedicado para la revisión de la tesis, así como sus sugerencias y recomendaciones para mejorar este trabajo. Al Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez, Dr. Sergio Odín Flores Valle, Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera, Dr. Iván Alejandro Córdova y a los directores de tesis al Dr. JinAn Wang y Dra. Julia Aguilar Pliego por los conocimientos transmitidos, y la confianza que me brindaron durante este tiempo; y también al proyecto SIP-20130640 que ayudó a la realización de este trabajo.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, por el apoyo y las facilidades prestadas para el desarrollo experimental de este trabajo, en especial al Dr. Francisco Hernández Beltrán, Dr. Roberto García de León y a M. en C. Andrea Rodríguez; por su generosidad y apoyo; así como a las aportaciones y sugerencias que hicieron mis compañeros M. en C. Virgilio Ramírez Hernández y M. en C. J. David Ortega Jiménez.

Además un agradecimiento especial a la Dra. Julia Aguilar Pliego que gracias a su confianza y entusiasmo me ha guiado en este tema de tesis, así también el apoyo de la Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco que aportó la infraestructura de sus laboratorios para el trabajo de caracterización de los materiales utilizados en este trabajo.

Contenido

Lista de Figuras.....	I
Lista de Tablas	III
Abstract.....	IV
Resumen	V
Objetivos	VII
Introducción	1
Capítulo I	3
Antecedentes	3
1.1 La problemática de los residuos plásticos	3
1.2 Generalidades de los plásticos	4
1.3 Residuos sólidos urbanos.....	5
1.4 Reciclado de residuos plásticos	7
Capítulo II.....	11
Estado del Arte	11
2.1 Opciones de reciclado terciario.	11
2.2 Degradación catalítica de hidrocarburos	14
2.2.1 Mecanismo de degradación catalítica	15
2.3 Proceso FCC.	17
2.4 Catalizador FCC.	20
2.4.1 Estructura de la zeolita Y	21
2.4.2 Propiedades y características de la zeolita Y.....	22
2.5 Catalizador de equilibrio.....	24
Capítulo III.....	26
Experimentación	26
3.1 Caracterización de catalizadores.....	26
3.1.1 Difracción de Rayos X, DRX	26
3.1.2 Desorción a Temperatura Programada, TPD	26
3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido, MEB	27

3.1.4 Dispersión de Energías de Rayos X, XEDS	27
3.2 Evaluación catalítica	28
3.2.1 Descripción de la Unidad ACE-R y condiciones de operación	29
3.2.2 Análisis de los productos de reacción: equipos analíticos periféricos	31
Capítulo IV	37
Resultados	37
4.1 Caracterización de los materiales empleados en la experimentación	37
4.1.1 Cargas empleadas	37
4.1.2 Catalizadores empleados	38
4.2 Actividad catalítica	46
4.3 Distribución de los productos obtenidos	47
4.4 Análisis PIONA	51
4.5 Mecanismo de degradación catalítica	58
Conclusiones	60
Bibliografía	62
Anexos	65

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Distribución de Residuos Sólidos Urbanos generados en México 2011</i>	6
<i>Figura 2: Volumen de Residuos Sólidos Urbanos generados en México 2000-2011</i>	6
<i>Figura 3: Esquema del reciclado mecánico</i>	8
<i>Figura 4: Esquema del reciclado secundario.</i>	8
<i>Figura 5: Esquema del reciclado terciario</i>	9
<i>Figura 6: Tipos de reciclado</i>	9
<i>Figura 7: Esquema de una unidad de FCC</i>	18
<i>Figura 8: Ciclo del catalizador en el proceso de FCC</i>	20
<i>Figura 9. Estructura tetraédrica</i>	21
<i>Figura 10. Estructura y dimensiones de la zeolita</i>	21
<i>Figura 11. Diagrama simplificado del sistema experimental ACE modelo R.</i>	30
<i>Figura 12: Difractogramas de las muestras catalizador fresco(1) , HDT(2) y ECAT(3)</i>	41
<i>Figura 13: Resultados del análisis de TPD de NH₃ catalizador fresco(1) , HDT(2) y ECAT(3)</i>	43
<i>Figura 14: MEB y EDX del catalizador ECAT y HDT respectivamente.</i>	45
<i>Figura 15: Niveles de conversión de los sistemas gasóleo y mezcla (gasóleo-LDPE) con respecto a la relación C/O a 520°C</i>	46
<i>Figura 16: Rendimientos obtenidos de gas seco con respecto a la relación C/O a 520°C</i>	47
<i>Figura 17: Rendimientos obtenidos de GLP con respecto a la relación C/O a 520°C</i>	48
<i>Figura 18: Rendimientos obtenidos de H₂ con respecto a la relación C/O a 520°C</i>	48
<i>Figura 19: Rendimientos obtenidos de gasolina con respecto a la relación C/O a 520°C</i>	49
<i>Figura 20: Rendimientos obtenidos de ACL con respecto a la relación C/O a 520°C</i>	50
<i>Figura 21: Rendimientos obtenidos de ACP con respecto a la relación C/O a 520°C</i>	50
<i>Figura 22: Rendimientos obtenidos de coque con respecto a la relación C/O a 520°C</i>	51
<i>Figura 23: Esquema de las muestras etiquetadas para el análisis PIONA al 75% de conversión</i>	52

<i>Figura 24: Rendimientos (%peso) de hidrocarburos en la gasolina por número de Carbono de las muestras interpoladas a una conversión del 75%</i>	54
<i>Figura 25: Rendimiento de parafinas al 75% de conversión en función del número de carbonos.</i>	55
<i>Figura 26: Rendimiento de isoparafinas al 75% de conversión en función del número de carbonos</i>	56
<i>Figura 27: Rendimiento de olefinas al 75% de conversión en función del número de carbonos</i>	56
<i>Figura 28: Rendimientos de naftenos y aromáticos al 75% de conversión en función del número de carbonos</i>	57

Lista de Tablas

<i>Tabla 1. Ventajas e inconvenientes de los diferentes tipos de reciclado</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 2: Intervalos de concentración de estándares para la calibración del GC de refinería</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 3: Condiciones de operación en la unidad ACE-R</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 4: Caracterización fisicoquímica de la carga</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 5: Propiedades de los catalizadores empleados en la experimentación.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 6: Resultados del análisis de TPD de NH₃ catalizador fresco(1) , HDT(2) y ECAT(3)</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 7: Rendimientos (%peso) de familias de hidrocarburos en la gasolina por número de Carbono de las muestras interpoladas a una conversión del 75%</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 8: Rendimientos (%peso) de hidrocarburos en la gasolina por número de Carbono de las muestras interpoladas a una conversión del 75%</i>	<i>54</i>

Abstract

Mexico's new solid waste law took effect on August 19, 2010. It bans businesses from giving away non-biodegradable plastic waste like plastic bags. The present investigation focuses on the development of a new catalytic approach to simultaneously produce refinery oil fraction fuels and to reduce visual pollutant of waste plastics by employing a catalytic process with strong acid catalysts. The rating system used is a micro-fluidized bed reactor called ACE-R (Advanced Catalytic Research Evaluation Model), in the Laboratory of Microactivity in the Mexican Petroleum Institute (IMP). For validation, experiments were performed in the micro-reaction unit using two kinds of catalysts: equilibrium FCC catalyst (ECAT) and hydrothermally deactivated catalyst. The experimentation was carried out by modifying the injection time promptly at 150, 100 and 75s to adjust the values of the catalyst/oil ratio (C/O) at 3.0, 4.5 and 6.0 respectively, using the same catalyst sample throughout the test. The catalyst mass 9.0g and the oil feed rate 1.2g/min were kept constant in all tests.

The catalytic cracking of the low density polyethylene (LDPE) dissolved in oil was tested and the distribution of the products like dry gas, LPG, gasoline, cyclic light oil, cyclic heavy oil, and coke obtained at 520°C and 460°C at various catalyst/oil ratios were investigated and determined. With this assessment protocol, the LDPE conversion over the catalysts varied from 69.7wt% to 80.2wt%. The catalytic activity may relate to surface acidity of the catalyst. The composition of liquid products obtained at a conversion 75% was made using PIONA test. Liquid product analysis consists of high olefin composition in gasoline fractions with ECAT catalyst, compounds between C₆ and C₇ are an important contribution to the selectivity of the products obtained. It has been proven that it is possible to obtain fuels using LDPE waste as precursor with the technical approach shown in this work.

Resumen

Tomando en cuenta que los desechos de productos plásticos es de gran preocupación a nivel mundial, investigaciones recientes se han enfocado en nuevas tecnologías de reciclaje de este tipo de residuos. Gran parte de las investigaciones actuales están centradas en el reciclado terciario de polímeros, que permitan la recuperación de materias primas o la producción de otros compuestos de uso final o intermediario. En muchos casos se obtienen mezclas de hidrocarburos de diversa complejidad que pueden utilizarse como combustibles.

El desarrollo de esta investigación se centra en la evaluación de la desintegración catalítica del LDPE disuelto en gasóleo (Carga Típica Tula) y la distribución de los productos gas seco, GLP, gasolina, Aceite Cíclico Ligero, Aceite Cíclico Pesado y Coque obtenidos a 520°C y 460°C a diferentes relaciones catalizador/carga.

El sistema de evaluación utilizado es un micro-reactor de lecho fluidizado denominado ACE-R (*Advanced Catalytic Evaluation Research Model*), gracias al apoyo del Laboratorio de Microactividad del Instituto Mexicano del Petróleo, IMP. Para su validación se llevaron a cabo experimentos en la unidad de microreacción, utilizando dos catalizadores: un catalizador de equilibrio y un catalizador desactivado hidrotérmicamente.

El procedimiento de evaluación empleado en la experimentación, consistió en modificar el tiempo de inyección puntualmente en 150, 100 y 75s, para ajustar los valores de la relación catalizador/aceite (C/O) a 3.0, 4.5 y 6.0 respectivamente usando la misma muestra de catalizador durante toda la prueba para lo cual fue necesario someter el catalizador empleado a una regeneración in situ. Tanto la masa del catalizador como la velocidad de alimentación del gasóleo se mantuvieron constantes en todas las pruebas siendo el valor de 9.0g y 1.2g/min respectivamente. Con este protocolo de evaluación se obtienen altos niveles de conversión del 69.7% peso hasta el 80.2% peso.

Además en muestras cuya conversión es cercana al 75% se realizó la prueba de PIONA para un análisis más detallado del producto líquido. El análisis del producto líquido reporta una mayor composición de olefinas en la gasolina obtenida en la degradación de la mezcla LDPE-gasóleo con el ECAT, los compuestos entre C₅ y C₆ presentaron mayor selectividad.

Objetivos

General

- Estudiar el efecto de los catalizadores de FCC (de equilibrio y desactivado hidrotérmicamente) en la degradación de polietileno de baja densidad (LDPE) para obtener moléculas pequeñas de alcanos y alquenos que se puedan emplear en la elaboración de combustibles.

Específicos

- Evaluar catalizadores de FCC comerciales en la desintegración catalítica de LDPE. Comparar la actividad catalítica entre los catalizadores de equilibrio gastados provenientes de FCC.
- Analizar la formación de coque sobre los catalizadores y el efecto a la desactivación.
- Estudiar el efecto del tiempo de reacción sobre la actividad, selectividad y distribución de productos.
- Analizar la factibilidad de la incorporación de LDPE, como parte de una alimentación usual en el proceso de FCC para someterlos a un proceso de reciclado terciario generador de combustibles.

Introducción

Los avances en investigación y desarrollo tecnológico han convertido a los plásticos en uno de los materiales más versátiles, ligeros y eficientes en el aprovechamiento de los recursos. La inmensa mayoría de los plásticos se obtienen a partir de materias primas derivadas de productos petroquímicos, co-productos del petróleo o del gas natural.

El proceso de desarrollo que se ha presentado en México a partir de la segunda mitad del Siglo XX, ha derivado en un importante crecimiento económico, que ha estado acompañado de un rápido proceso de urbanización, de una dinámica de industrialización y del crecimiento del sector servicios. Estos beneficios del crecimiento económico han estado asociados con una creciente demanda de materias primas y de bienes y servicios, así como de mayores niveles de consumo de la población. Así mismo, este crecimiento también ha generado una serie de problemas tales como el incremento en la generación y la gestión inadecuada de los residuos.

Se estima que en México, cada habitante genera alrededor de 900g de residuos al día, generación que va desde 400g en zonas rurales, hasta cerca de 1.5kg en zonas metropolitanas. De esta forma, se calcula que en el país se producen cerca de 100,800 toneladas de “basura” al día, lo que significa cerca de 37 millones de toneladas de residuos al año. El país genera más o menos 94 mil 800 toneladas diarias de residuos sólidos urbanos, es decir, 34.6 millones de toneladas al año.

Derivado de lo anterior y considerando los problemas que enfrentamos en México relacionados con la generación y manejo de la “basura”, el Gobierno Federal, a través de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) elaboró el “Programa Nacional para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (PNPGIR) 2008 – 2012”.
[www.semarnat.mx]

Como objetivos específicos, el PNPGIR pretende: lograr la participación activa de todos los sectores de la sociedad en la reducción de la generación, la separación en la fuente y el manejo ambiental de los residuos, mediante la capacitación y la educación ambiental; la reducción de la cantidad de residuos que se destinan a disposición final llevando a cabo la reutilización, el reciclaje, el compostaje, la valorización y la recuperación energética, bajo el principio de las 3Rs (reducir, reutilizar y reciclar); e integrar las iniciativas de la sociedad civil, de las empresas y de los diferentes sectores de la sociedad, con la acción de los distintos órdenes de gobierno, a fin de generar las sinergias que permitan mejores resultados en la gestión integral de los residuos.

Cuando se habla de tratamiento de los residuos plásticos, las opciones que existen son las mismas que para el resto de residuos, y están basadas en la aplicación de las tres erres, en este contexto, los diferentes tipos de reciclado de plásticos, que se estudiarán con detalle posteriormente, toman una importancia fundamental.

Tomando en cuenta que los plásticos constituyen aproximadamente el 11%[\[www.inegi.gob\]](http://www.inegi.gob) de los residuos sólidos totales generados en el país. En este trabajo planteamos el estudio de la degradación de polietileno de baja densidad (LDPE) disuelto en una gasóleo, carga típica de refinería, para su degradación catalítica utilizando materiales zeolíticos comerciales que son los catalizadores de craqueo catalítico, estudiar la distribución de los productos obtenidos, y el efecto que tiene la mezcla de gasóleo-plástico en el proceso de degradación catalítica.

Capítulo I

Antecedentes

1.1 La Problemática ambiental de los residuos plásticos

Desde 1970, la producción de plásticos en el mundo ha crecido drásticamente, debido a su bajo costo y la enorme variedad de aplicaciones que presentan, los plásticos juegan un papel crucial en cada uno de los aspectos de la vida cotidiana, incorporando avances tecnológicos y mejorando la calidad de vida.

Está claro que todo consumo genera un residuo. Los plásticos representan un recurso muy valioso y apreciado como para convertirse en productos de desecho y ser tirados directamente a la basura. Sin embargo, actualmente muchos de estos residuos acaban en vertederos, cuando realmente se podrían aprovechar como materias primas de nuevos materiales (reciclado) o como fuentes de energía (valorización energética).

Dependiendo de sus características, los residuos se clasifican en: a) sólidos urbanos, principalmente originados en las viviendas, oficinas, jardines y comercios; b) peligrosos, por representar alto riesgo para la salud y el medio ambiente, y c) de manejo especial, generados en procesos productivos que no reúnen las características de peligrosos o de residuos sólidos urbanos, tales como: residuos generados por las actividades pesqueras, agrícolas, ganaderas, los provenientes de aguas residuales, desechos de tiendas departamentales, residuos de la construcción, residuos de la industria informática, de productos electrónicos y de vehículos automotores. [De la Puente, G.]

1.2 Generalidades de los plásticos

El término polímero proviene del griego *poly*: muchos y *meros*: parte o segmento; son macromoléculas (cadenas muy largas de masa molecular generalmente de 10,000 a 1,000,000) obtenidas por la combinación repetida de moléculas no saturadas o con grupos funcionales (monómeros). Cuando un polímero fluye y puede ser moldeado se denomina plástico y se clasifica en Termoplástico (materiales reciclables) y Termoestable (son infusibles e insolubles en solventes, sólo se pueden reciclar por métodos primarios).

Hasta 1912 todos estos materiales eran sustancias que existían en la naturaleza y a partir de 1924 se desarrollaron los plásticos sintéticos (el poliuretano y el policarbonato en 1941, la “baquelita” y el polietileno en 1942, y los silicones, los epóxicos y polipropileno en 1952) [Fuentes, S.].

El plástico que se utilizará en la degradación es el polietileno, por lo que se hará una revisión breve de sus características.

Polietileno

En la actualidad se conocen cuatro tipos de polietilenos, que varían en su peso molecular y en su densidad.

- Polietileno de alta densidad (HDPE), es un material termoplástico parcialmente amorfo y parcialmente cristalino, su densidad oscila entre 0.960 y 0.965g/mL. Se utiliza en la fabricación de juguetes, botellas y gabinetes de radio y televisión.
- Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), es una especie de copolímero de etileno/ α -olefinas, que tiene una estructura molecular lineal, este material es un termoplástico duro y resistente que consiste en un esqueleto lineal con ramificaciones laterales cortas, se usa en recubrimientos y artículos moldeados.

- Polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE), es un material termoplástico con propiedades similares a las del HDPE , sin embargo, su peso molecular extremadamente alto le proporciona una resistencia al impacto y excelentes propiedades mecánicas.
- El polietileno de baja densidad (LDPE), es un homopolímero termoplástico amorfo de cadena larga altamente ramificada con una densidad entre 0.915 a 0.925g/mL y masa molecular alrededor de 4×10^6 g/mol. Se obtiene mediante polimerización por crecimiento en cadena utilizando un iniciador y como monómero bifuncional al etileno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Se emplea para hacer bolsas y como aislante eléctrico [www.matweb.com]

1.3 Residuos sólidos urbanos

México ocupa uno de los primeros lugares en la generación de residuos sólidos de América Latina. La producción per cápita varía de acuerdo con la zona geográfica y con el grado de desarrollo. La generación de residuos sólidos urbanos continúa aumentando. Mientras que en 2000 se producían 30.7 millones de toneladas, en 2009 aumentó a 38.3, lo que implica un incremento de casi un millón de toneladas por año.

En 2011, residuos orgánicos como los restos de comida, de jardines y otros materiales similares representan poco más del 52.4% del total de desechos urbanos. Mientras que otro tipo de residuos, entre los que se encuentran los residuos finos y los pañales desechables, redujeron su participación de 18% en 2000 a 12.1% en 2009. El papel y el cartón integran el 13.8% de los residuos; el vidrio representa el 5.8% y los metales el 3.4%. La distribución se muestra en la Figura 1.

La generación de residuos inorgánicos, como los plásticos, ha aumentado considerablemente en los últimos ocho años: mientras en el año 2000 sólo representaban el 4.4% de los residuos sólidos urbanos, en 2011 han incrementado su participación al 10.8 por ciento. La gráfica correspondiente se muestra en la Figura 2.

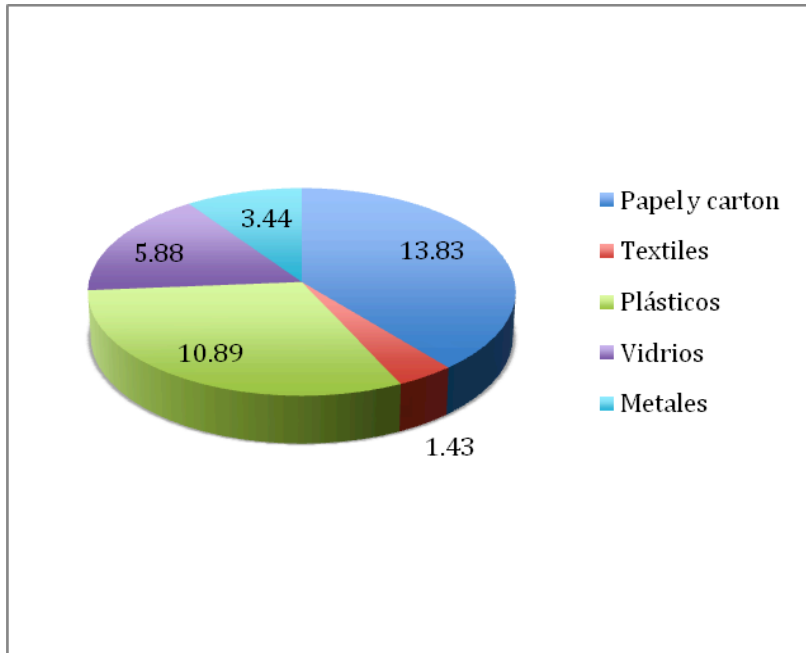


Figura 1: Distribución de Residuos Sólidos Urbanos generados en México 2011*

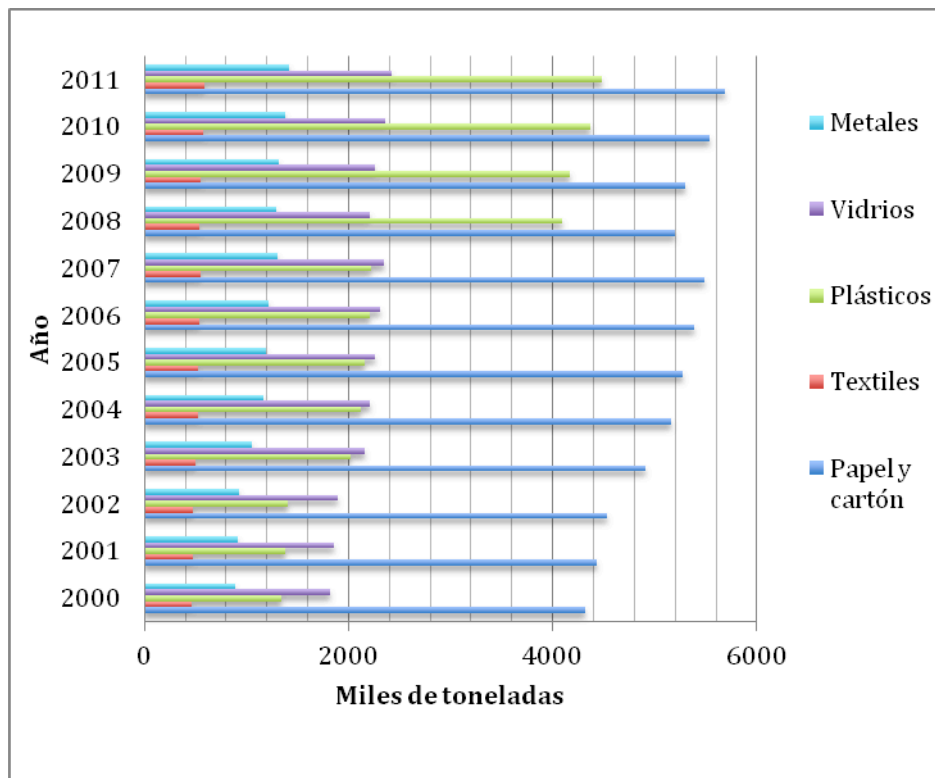


Figura 2: Volumen de Residuos Sólidos Urbanos generados en México 2000-2011*

[* Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática, Estadísticas Ambientales, Residuos. www.inegi.gob.mx, febrero del 2012]

1.4 Reciclado de residuos plásticos

Por reciclaje se entiende el aprovechamiento de las materias útiles que aparecen habitualmente en las basuras [Kunii, O. et al.].

Desde el punto de vista ambiental podríamos decir, en términos generales, que obtener productos a partir de material reciclado tiene numerosas ventajas. La utilización de subproductos valorizados o materiales reciclados durante el proceso de elaboración de nuevos productos puede resultar en la reducción de costos, ya que en general se requerirá de un menor consumo de energía, menor cantidad de agua y en general, menor cantidad de recursos naturales en dicho proceso, comparado con la fabricación de productos con base en materias primas “vírgenes”.

Además, separar los residuos y canalizarlos a su debido reciclado, reduce en forma importante el volumen de residuos que entrarían en contacto directo con el ambiente o que serían colocados en los sitios de disposición final. De igual manera, su debida separación simplifica la recolección, el transporte y su posterior aprovechamiento.

Para el aprovechamiento de estos de los residuos plásticos existen diferentes opciones de reciclaje, que se pueden clasificar en cuatro categorías [Manos, G. et al.].

- Relleno de sitios, que presenta graves problemas ambientales debido a la alta inercia de estos materiales y a la baja relación peso-volumen de los mismos.
- Reprocesado directo o mecánico (reciclado primario), que implica la molienda, fusión y reprocesamiento normal. Presenta la desventaja, en general, de que la calidad del plástico resultante es menor y la opción se limita a una pequeña proporción de los desechos plásticos totales (aproximadamente un 20%). En la Figura 3 se esquematiza este proceso.



Figura 3: Esquema del reciclado mecánico

- Combustión (reciclado secundario). Aunque tiene la ventaja de poder aprovechar el elevado calor de combustión de los polímeros, presenta serios problemas de contaminación, dada la emisión de gases muy nocivos. La proporción de desechos reciclados por esta vía es ciertamente reducida y tiende a ser abandonada. En la Figura 4, se esquematiza este método.

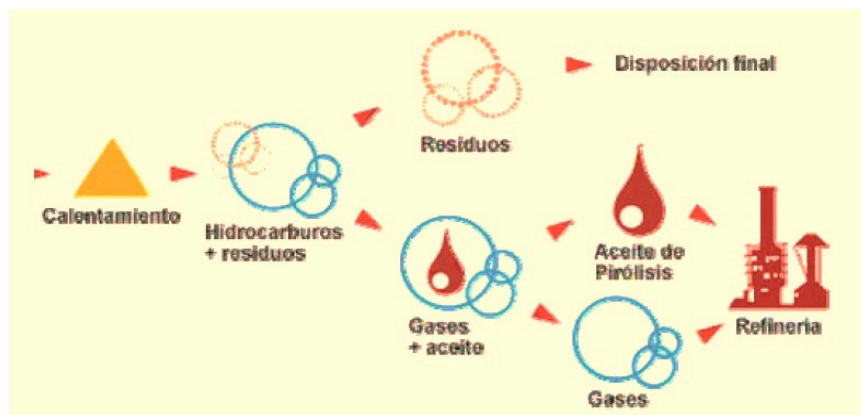


Figura 4: Esquema del reciclado secundario

- Reciclado terciario implica la transformación de los residuos plásticos a compuestos químicos, o la recuperación de los monómeros originales, o la producción de combustibles de alto valor, tal como se discute en este trabajo. Esta última alternativa se presenta como muy interesante, ya que podría incorporarse a la operación estándar de una refinería sin requerir nuevos procesos ni adecuaciones especiales. En la Figura 5 se esquematiza este proceso.

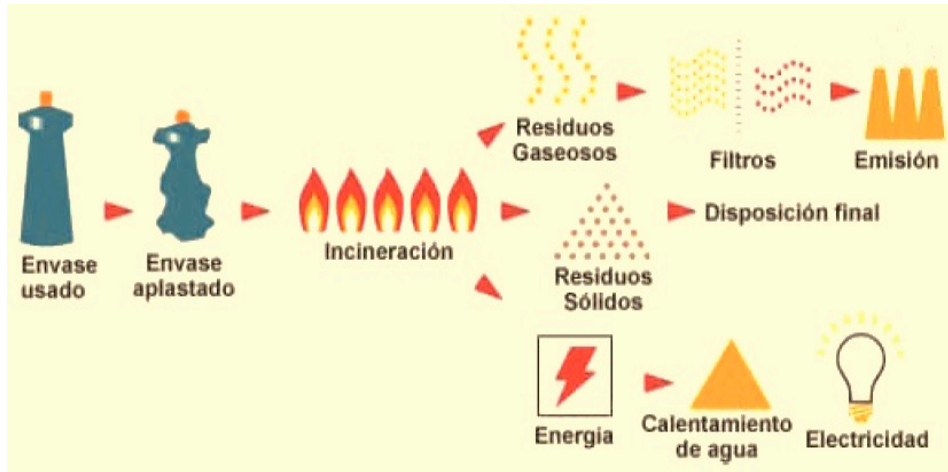


Figura 5: Esquema del reciclado terciario

En la siguiente Figura 6 se presentan las tres vertientes principales en el reciclado.



Figura 6: Tipos de reciclado

La siguiente Tabla 1 presenta un resumen de los tipos de reciclado, así como sus ventajas e inconvenientes.

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes de los diferentes tipos de reciclado

Reciclado	Ventajas	Incovenientes
Mecánico	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Procesos e instalaciones sencillas 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesidad de separación • Sólo se puede aplicar a plásticos termoestables • El material resultante es de menor calidad • Poca demanda en el mercado
Recuperación energética	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Es posible obtener energía ➤ Posibilidad de ubicación cerca de ciudades ➤ Bajo costo de tratamientos 	<ul style="list-style-type: none"> • Gran inversión inicial • Necesidad de depuración de gases • Costos de mantenimiento elevados si no existe recuperación energética • Se generan cenizas
Químico	<ul style="list-style-type: none"> ➤ No es necesaria la separación de los distintos plásticos 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesita temperaturas muy elevadas (proceso muy endotérmico) • A estas temperaturas se pueden formar dioxinas y furanos • Se obtienen un amplio abanico de productos

Capítulo II

Estado del Arte

2.1 Opciones de reciclado terciarios

El reciclado químico puede realizarse mediante diferentes procesos, como la pirólisis (térmica y catalítica), la hidrogenación y la gasificación. Estos procesos representan alternativas de recuperación de los residuos plásticos que se encuentran actualmente en fase de desarrollo. Las instalaciones de reciclado químico que están operativas a nivel comercial se encuentran sobre todo en Alemania. [Kaminsky, W. et al.].

La conversión térmico-catalítica de diferentes plásticos, principalmente polietileno y polipropileno ha sido estudiada sobre distintos tipos de catalizadores y bajo distintas condiciones de operación. En lo que respecta a poliolefinas, la técnica más usada consiste en contactar el plástico con el catalizador en un ambiente cerrado, calentarlo hasta la temperatura de reacción y dejarlo de ese modo durante un determinado tiempo de contacto mientras un gas portador arrastra los productos en estado gaseoso para ser recolectados, separados y analizados.

Aguado y colaboradores, estudiaron la degradación catalítica de polietileno de baja y alta densidad y polipropileno usando como catalizadores zeolita ZSM-5, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y un aluminosilicato mesoporoso MCM-41. El plástico fue mezclado con el catalizador y craqueado en un reactor batch a presión atmosférica y 400°C durante 30min. Observaron que a esa temperatura el craqueo térmico de los polímeros es despreciable. En el caso de los polietilenos, el catalizador más activo fue la zeolita ZSM-5 con conversiones cercanas al 100%, continuando el catalizador mesoporoso MCM-41 y por último la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Concluyeron que contrariamente a lo que esperaban (mayor reacción del polietileno a medida

que aumenta la posibilidad de difusión del reactivo en el catalizador), el factor determinante sería la acidez del sólido. En lo que respecta a la distribución de productos, la zeolita ZSM-5 genera una alta proporción de productos gaseosos ricos en olefinas; contrariamente, sobre el MCM-41 y la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, la fracción más importante corresponde al rango $\text{C}_5\text{-C}_{22}$ sugiriendo que lo determinante en este caso es la porosidad del sólido. En lo que respecta al polipropileno, el orden de actividad se modifica notablemente, siendo el catalizador más activo el MCM-41 y presentando la zeolita ZSM-5 valores de conversión cercanos a los obtenidos en el craqueo térmico. La distribución de productos es similar a la obtenida en la degradación del polipropileno [Aguado, J. et al.].

Manos y colaboradores, estudiaron la degradación catalítica de polietileno de alta y baja densidad y polipropileno a 400°C sobre una zeolita Y ultraestable con relaciones másicas polímero:catalizador de 2:1 y tiempos de reacción de 160 min. Utilizaron un reactor semi-batch en el cual el plástico y el catalizador fueron mezclados íntimamente. Comparando experimentos termogravimétricos realizados para los polímeros con y sin catalizador, observaron que la presencia de este último disminuye drásticamente la temperatura de degradación de los plásticos, la cual es completa en todos los casos a 390°C . Para todos los polímeros estudiados, los productos principales corresponden al rango $\text{C}_3\text{-C}_{15}$, principalmente alcanos, siendo las cantidades de isoparafinas mayores que las correspondientes a sus isómeros normales. Las diferencias radican en una mayor proporción de aromáticos en el caso del polipropileno, y un mayor porcentaje de olefinas en el caso del polietileno de alta densidad, indicando que las ramificaciones favorecen la formación de hidrocarburos saturados [Manos, G. et al.].

El grupo de investigación de Arandes, estudiaron el craqueo de polipropileno, poliestireno y poliestireno-polibutadieno disueltos en aceite de reciclado ligero sobre un catalizador comercial de FCC utilizando un reactor Simulador de Riser [Arandes, J. et al.].

En el año del 2004 D. P Serrano y colaboradores estudiaron la degradación catalítica y térmica de LDPE mezclado con aceite lubricante en un reactor continuo provisto con dos zonas de reacción operando a 450 y 500°C . Con Al-MCM-41 obtuvieron una menor

conversión respecto a la degradación de LDPE puro (29.6 % y 40.7 %, respectivamente) debido al envenenamiento de los sitios ácidos del catalizador con azufre contenido en el aceite lubricante, además, el Al-MCM-41 formó principalmente C₅-C₁₂ (65% selectividad). Con la degradación térmica obtuvieron una conversión cercana al 90 %, C₁-C₄₄ [Serrano, D. et. al.]. Por su parte, G. de la Puente y colaboradores en el 2002, investigaron la degradación a 500 °C de LDPE disuelto en tolueno utilizando catalizadores comerciales de FCC en un reactor simulador Riser de laboratorio, entre sus resultados observaron que el polímero contribuye al incremento de productos en el rango de las gasolinas (C₅-C₁₂) con alto contenido de aromáticos y que los productos C₄-C₅ saturados fueron principalmente iso-alcenos [De la Puente, G. et al.].

Choi y colaboradores han estudiado LDPE, HDPE utilizando Al-SBA-16 y SBA-16, en un reactor Batch a 430°C, observaron mayor selectividad en productos líquidos en el rango de la gasolina C₆-C₁₂ en el catalizador más ácido Al-SBA-16 (mecanismo de carbocationes debido a una β-escisión). Mientras que en el catalizador SBA la distribución de productos es amplia desde C₅ a C₂₄ [Choi, S et al.].

Se ha reportado que la degradación térmica del LDPE y PP produce principalmente estructuras parafínicas; el PET, estructuras aromáticas; en un reactor tubular a temperaturas de 400, 500, 600 y 700°C [Ilkay, C. et al.].

Para la degradación de LDPE, HDPE, PS y PP, Lee y colaboradores estudiaron catalizadores gastados de FCC a 400°C, en un sistema con reactor semi-batch con agitación, encontrando para LDPE: Aumento en la producción de olefinas (Mecanismo de beta escisión de hidrocarburos lineales) en el producto líquido con los catalizadores de FCC en comparación con la pirólisis(50%) y aromáticos(reacción estérica en el microporo del catalizador) y un aumento en los productos en el rango de C₆ a C₁₀. Aumento en la distribución de hidrocarburos ligeros menores a C₂₀. [Lee, K. et al.]. Para la degradación de PE y ZSM-2, Covarrubias y colaboradores estudiaron la degradación en sistema de reacción similar al anterior obteniendo alta selectividad a propileno y C₄, además disminución de la temperatura de degradación hasta en 80°C[Covarrubias, C. et al.].

Otra alternativa que se ha estudiado es utilizando zeolitas naturales como la clinoptilolita, en la degradación termocatalítica de LDPE en un sistema con reactor Batch, a 410°C; se observa que con clinoptilolita fresca se obtienen productos con menor peso molecular, relaciones de alcanos/alquenos bajas, se inhibe la formación de ciclohidrocarburos. Mientras que los depósitos de carbón en la clinoptilolita reutilizada, produce un aumento en la relación de hidrocarburos saturados/insaturados, aunque no tiene efecto significativo en la temperatura de reacción así como en la composición de la fase de los productos de reacción [Tomaszewska, K. et al.]. También se han utilizado catalizadores sílica/alúmina para la degradación PE, PP, PS en un reactor de flujo continuo a 420°C, 360°C y 380°C respectivamente [Murata, K. et al.].

2.2 Degradación catalítica de hidrocarburos

En la desintegración catalítica se llevan a cabo simultáneamente muchas reacciones. La desintegración ocurre por el rompimiento de enlaces C-C en los hidrocarburos, acompañada de otras reacciones como la isomerización y condensación. Estas reacciones se realizan a través de la formación de carbocationes (iones de hidrocarburos cargados positivamente). En la desintegración de hidrocarburos parafínicos se considera generalmente que los iones carbenio son productos intermedios que se descomponen por medio de la fisión beta, en olefinas y en iones carbenio más pequeños [Scherzer, J. et al].

En general las reacciones que se llevan a cabo son:

- a) Descomposición de alcanos para dar alquenos y alcanos más pequeños.
- b) Descomposición de alquenos que producen alquenos más pequeños.
- c) Desalquilación de alquilaromáticos
- d) Descomposición del grupo alquilo de una molécula alquilaromática.
- e) Descomposición de ciclo-alcanos que producen alquenos.

Simultáneamente ocurren reacciones secundarias que generan productos con un elevado índice de octano o forman productos no deseados como el coque:

- f) Transferencia de hidrógeno (reacción exotérmica)

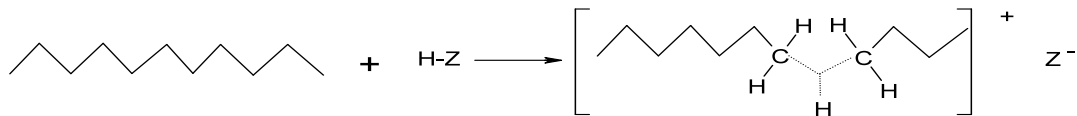
- g) Isomerización
- h) Transferencia del grupo alquilo
- i) Cicloadición
- j) Desproporción de olefinas de bajo peso molecular

La composición final de los productos depende de las velocidades relativas de cada una de estas reacciones competitivas, las cuales son determinadas por el tipo de sitios ácidos implicados en cada reacción y por la naturaleza del carbocatión formado. Paralelamente a las reacciones catalíticas se llevan a cabo reacciones de tipo térmico que preferentemente generan hidrocarburos ligeros constituyentes del gas seco (C_1 y C_2 's).

2.2.1 Mecanismo de degradación catalítica

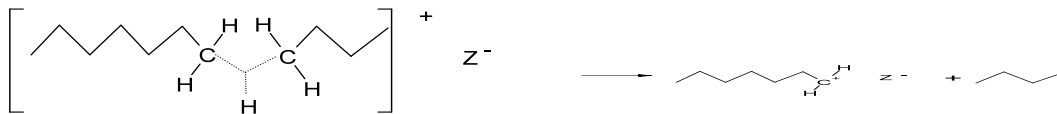
El mecanismo de desintegración involucra la adición de un protón a una molécula saturada [Martens, J. et al.]. Las diferentes etapas se describen a continuación:

- a) La protonación de un alcano produce la formación de un ion alquilcarbonio.



Reacción-1

- b) El ion alquilcarbonio puede ser transformado a un ion alquilcarbenio más pequeño, por la sustracción de una molécula eléctricamente neutra (un alcano o hidrógeno molecular), una reacción llamada desintegración protolítica.



Reacción-2

c) Transferencia de hidrógeno.



Reacción-3

d) Isomerización esquelética vía el ion H-cicloproponio (ciclopropano con esquina protonada)



Reacción-4

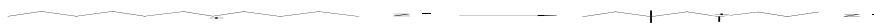
e) Transferencia bimolecular del hidruro



Reacción-5



f) Isomerización y escisión β



Reacción-6



Reacción-7

g) Terminación por desprotonación.



Reacción-8

La estabilidad de los iones alquilcarbenio depende de los efectos inductivos de los sustituyentes de los átomos de carbono cargados positivamente. La estabilidad de los iones alquilcarbenio disminuye en el orden siguiente:

- Terciario (tres sustituyentes alquilo)
- Secundario (dos sustituyentes alquilo)
- Primario(un sustituyente alquilo)
- Cación metilo(no tiene sustituyentes alquilo)

Los productos de mayor valor son los que provienen de iones carbenio terciarios. Durante la desintegración catalítica se deposita coque en el catalizador que le provoca la pérdida de actividad. El catalizador pierde alrededor del 90% de su actividad en un segundo, por efecto del coque [Kieboom, A. et al.].

2.3 Proceso FCC

La desintegración catalítica de gasóleos en lecho fluidizado (FCC, del inglés: “*Fluid Cracking Catalytic*”) es un proceso importante de la refinación del petróleo, porque de ella se obtienen gasolinas a partir de cortes pesados del petróleo de bajo valor comercial. Este proceso emplea un catalizador zeolítico en reactores de lecho fluidizado y la calidad de las gasolinas depende directamente del comportamiento del catalizador y de la calidad de la carga.

El FCC es un proceso de gran versatilidad, dado que las unidades pueden ser operadas de diversas formas, y su optimización se refuerza por el hecho de que al procesarse volúmenes tan importantes, pequeñas mejoras en las conversiones o en la calidad de los productos, o en el mejor aprovechamiento de recursos, producen fuertes beneficios económicos. Un claro ejemplo de esto sería la incorporación, aunque sea en cantidades muy pequeñas, de plásticos de desecho a las alimentaciones usuales de FCC, que podría aumentar la producción de gasolina sin afectar de manera significativa la calidad de la misma. El proceso tiene una operación cíclica, donde las partículas del catalizador, de un tamaño promedio de 70 μ m, circulan entre un reactor de lecho fluidizado de transporte, diluido, denominado riser, donde se desactivan por deposición carbonosa en el reducido tiempo de contacto con los hidrocarburos reactivos (típicamente menor a 10s), y un regenerador donde el coque es quemado. El calor generado, transportado por el catalizador, se utiliza para sostener las

reacciones de craqueo, que son endotérmicas. El inventario de catalizador varía de acuerdo a la capacidad de la unidad, pero generalmente es de alrededor de 250ton. El regenerador es un lecho fluidizado denso, con tiempos de residencia muy superiores a los del riser, y con condiciones muy severas para el catalizador (temperaturas superiores a 700°C, presencia de vapor de agua). El catalizador regresa regenerado al reactor para enfrentar nuevamente a la carga, y reiniciar así el ciclo [Biswas, J. et al.]. Debido a esto, el catalizador sufre fuertes cambios desde su estado original hasta alcanzar el que se denomina estado de “equilibrio”.

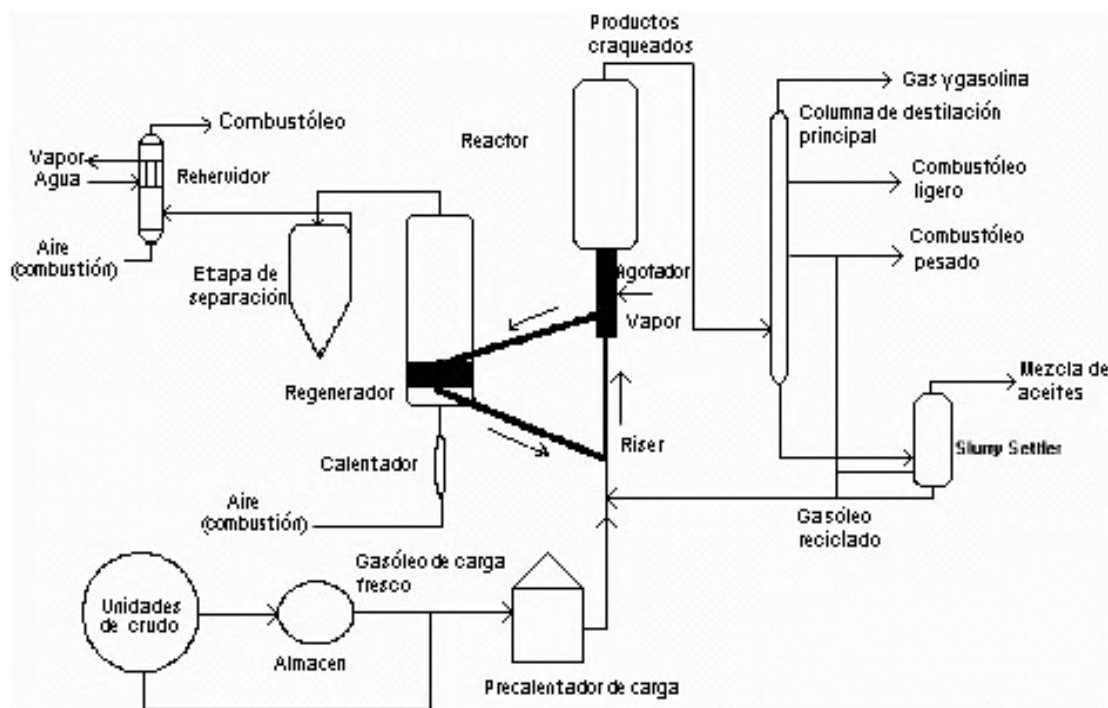


Figura 7: Esquema de una unidad de FCC

Los principales productos del proceso son: gas seco (hidrógeno, metano, etano y eteno); gas licuado (propano, propeno, butano y buteno); gasolina (C₅-C₁₂); aceite cíclico ligero y la carga no convertida o residuo. Posteriormente el catalizador pasa a través de una zona de agotamiento, en donde se pone en contacto con vapor de agua a contracorriente para eliminar los hidrocarburos adsorbidos. Después, el catalizador se transporta al regenerador (ver Figura 8), donde por combustión se quema el carbón y pequeñas cantidades de hidrógeno presentes como hidrocarburos, con lo cual se recupera la actividad inicial de este catalizador. El regenerador consiste de un lecho fluidizado denso y una zona de fase diluida. En el lecho fluidizado se llevan a cabo las reacciones de combustión, las cuales son altamente exotérmicas

por lo que se originan temperaturas entre 675°C a 760°C. Los tiempos típicos de residencia en el regenerador van de 5 a 15 minutos. En esta etapa se generan gases que son emitidos al medio ambiente como CO, CO₂ y H₂O además de SO_x y NO_x. Los productos de combustión junto con el catalizador regenerado pasan a la fase diluida del regenerador donde, mediante ciclones, el catalizador es separado y enviado al riser donde se pone nuevamente en contacto con la carga para iniciar un nuevo ciclo.

El calor generado durante la regeneración del catalizador proporciona el calor requerido para llevar a cabo las reacciones de desintegración, las cuales son de naturaleza endotérmica, con lo cual se mantiene el balance de calor de la unidad de FCC. La regeneración del catalizador se lleva a cabo en dos formas combustión parcial o combustión completa esta depende del tipo de unidad que se utiliza. En la combustión completa, el coque se quema totalmente, lo cual trae como consecuencia temperaturas altas en el regenerador (700°C-750°C), no obstante con este tipo de combustión se reduce de manera importante la cantidad de coque en el catalizador.

En comparación con la combustión parcial, la combustión total mantiene una mayor relación aire-coque. En la sección de fraccionamiento se encuentran otras plantas como lo son la planta de gas, la cual cuenta con las unidades de agotamiento des-etanizadoras, des-butanizadoras y despropanizadoras, así como sistemas de lavado. Una mayor discusión del proceso de desintegración catalítica, se puede encontrar en la literatura [Sadeghbeigi, R.].

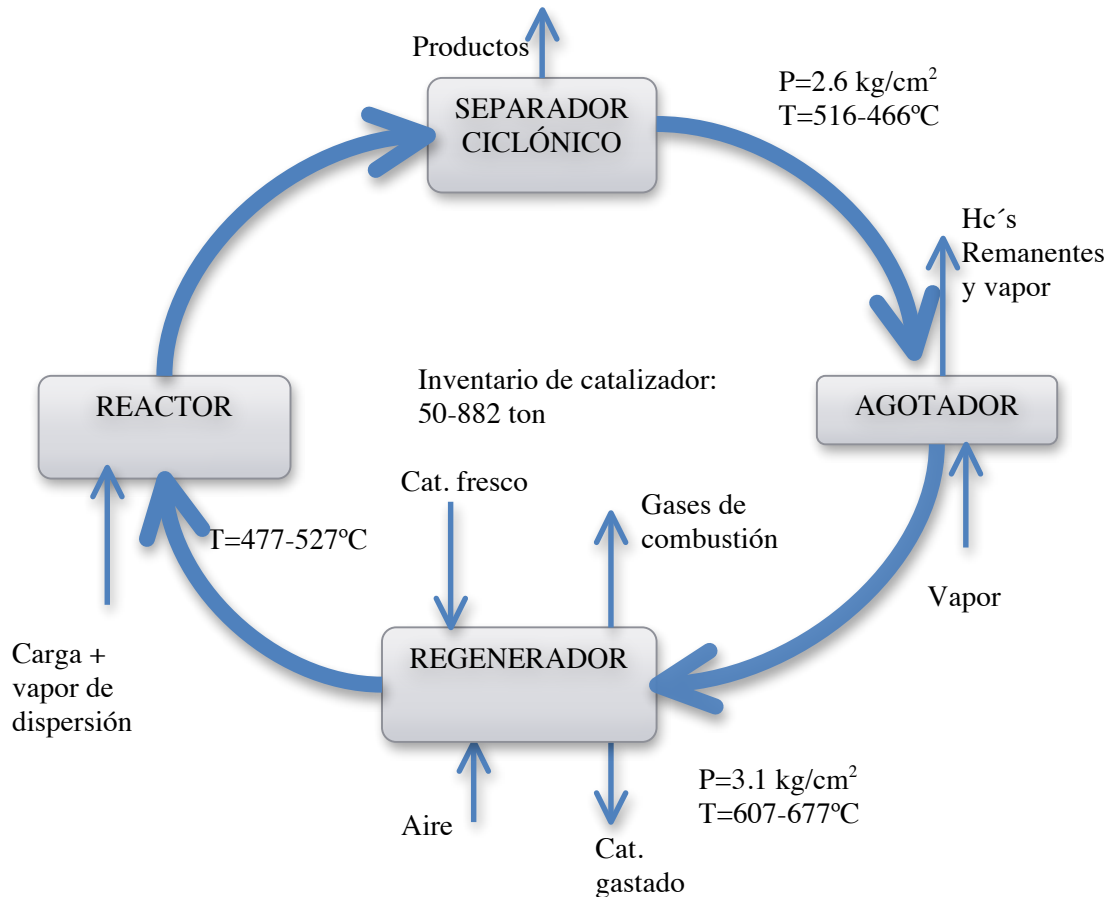


Figura 8: Ciclo del catalizador en el proceso de FCC

3.4 Catalizador FCC

Los catalizadores de FCC son partículas en forma de microesferas con un diámetro promedio de partícula entre 60 micrones. Los principales componentes son la zeolita (faujasita tipo Y) y la matriz, generalmente activa, aunque también están constituidos por tierras raras, sodio y otros aditivos. Los catalizadores de FCC se diseñan para cubrir requerimientos específicos tales como maximización de gasolinas o la capacidad de desintegrar residuos, etc. Las propiedades catalíticas del catalizador dependen de la naturaleza y composición de la zeolita y de la matriz. Las propiedades más importantes de un catalizador son: el tamaño de poro, la acidez, la estabilidad térmica e hidrotérmica y la resistencia al envenenamiento por metales.

3.4.1 Estructura de la zeolita Y

La zeolita Y ó faujasita es el componente clave en los catalizadores de desintegración catalítica, ya que proporciona la mayor actividad y selectividad de productos, aproximadamente constituye del 10 al 40% en peso del catalizador. La estructura de las zeolitas es una red tridimensional constituida por tetraedros con O^{2-} y Si^{4+} y Al^{+3} en las posiciones centradas tal como se muestra en el esquema de la Figura 9. La relación Si^{4+}/Al^{+3} de la estructura de cada zeolita determina la carga de la red. El diámetro de poro de las zeolitas empleadas actualmente en el proceso industrial es de aproximadamente 0.74nm tal como se muestra en la Figura 10. Las moléculas de hidrocarburos cuyos diámetros cinéticos son mayores a 8 a 10Å difícilmente alcanzarán a reaccionar en la zeolita debido a su carácter microporoso [Corma, A. et al.].

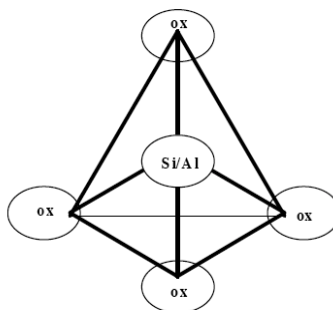


Figura 9. Estructura tetraédrica de las zeolitas.

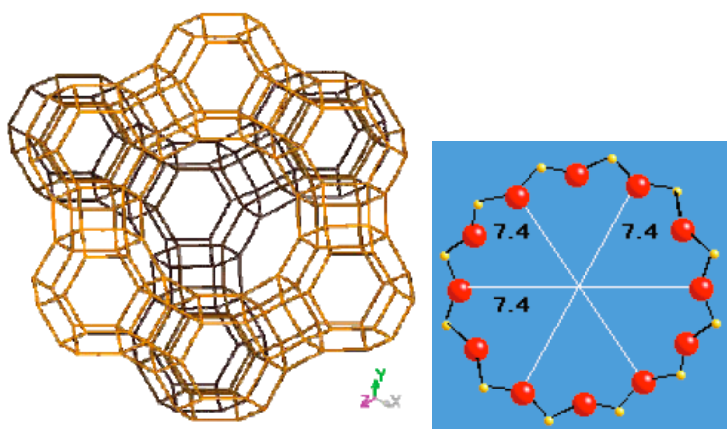


Figura 10. Estructura y dimensiones de la zeolita Y

3.4.2 Propiedades y características de la zeolita Y

Los parámetros más importantes en la estructura de la zeolita son: el tamaño de celda (25.0 y 24.18Å), dependiendo de la relación Si/Al de la estructura cristalina, y el nivel de tierras raras [Plutt, J. et al.].

a) Tamaño de celda (UCS por sus siglas en inglés *Unit Cell Size*) es la distancia entre las repeticiones de celda que forman la estructura de la zeolita. Los átomos de aluminio cargados negativamente son fuentes de sitios activos en la zeolita mientras que los átomos de silicio no poseen actividad.

b) Nivel de tierras raras: Las tierras raras sirven como un puente para estabilizar los átomos de aluminio en la estructura de la zeolita, es decir previenen que el aluminio sea disgregado de la estructura de la zeolita cuando el catalizador es sometido a elevadas temperaturas en el regenerador. Las tierras raras incrementan la actividad y selectividad de las zeolitas, sin embargo también son promotoras de reacciones de transferencia de hidrógeno lo cual origina pérdida en los niveles de octano de las gasolinas. Estas son intercambiadas en las zeolitas para modificar la estabilidad y actividad, éstas proporcionan al catalizador mayor estabilidad térmica e hidrotérmica y constituyen aproximadamente del 2 al 5 % del peso de catalizador. Las tierras raras más empleadas comercialmente son: Lantano, Neodimio, Praseodimio y Cerio.

Las características más importantes de la zeolita son el tamaño de poro, la acidez (densidad de sitios activos la cual es 5 veces mayor al de la matriz), la estabilidad térmica e hidrotérmica, la resistencia al envenenamiento por metales y la tendencia a minimizar el depósito de coque [Avidan, A. et al.].

c) Matriz

La matriz es un componente no zeolítico, que constituye del 60 al 90 % en peso del catalizador y consiste de una arcilla (sílice-aluminatos) o una mezcla de éstas, que puede ser sílice, alúmina o sílice-alúmina. Sus principales funciones son:

- Soportar el material activo (zeolita)
- Proporcionar el tamaño de partícula y el tipo de catalizador, adecuados para la fluidización.
- Minimizar la atrición y la pérdida de zeolita.
- Proporcionar un medio de transferencia de calor.
- Adsorber los materiales contaminantes que envenenan la zeolita los cuales están presentes en las cargas de alimentación como el vanadio y el nitrógeno.
- Su estructura y tamaño de poro determinan la accesibilidad a la zeolita. Por ejemplo, si el catalizador tiene poros demasiado pequeños, pueden existir limitaciones difusionales que provocarían una disminución en la rapidez de reacción.

Los sitios activos en la matriz presentan menos actividad y selectividad desintegradora que los sitios de zeolita, sin embargo la matriz activa tiene como propósito mejorar la desintegración de fondos, ya que es capaz de desintegrar moléculas muy grandes que son incapaces de entrar a los pequeños poros de zeolita.

d) Aditivos: Los principales aditivos empleados comercialmente son:

- Aditivos de octano a base de ZSM-5
- Promotores de combustión a base de platino y paladio
- Promotores de oxidación para reducir SO_x; los más empleados son los óxidos de magnesio y calcio.
- Pasivadores de metales: Antimonio
- Desintegradores de fondos.

3.5 Catalizador de equilibrio

El catalizador que circula en la unidad de FCC (mezcla de catalizador regenerado y nuevo) se llama catalizador de equilibrio (Ecat, del inglés “*Equilibrium Catalyst*”), consiste de una mezcla de partículas con diferente grado de desactivación o envejecimiento. En cambio, en los catalizadores nuevos, llamados comúnmente “frescos”, todas las partículas tienen gran actividad catalítica (alta desintegración que produce gran cantidad de coque y gas).

La pérdida de actividad por causas químicas puede clasificarse en dos tipos:

a) Desactivación reversible: Este tipo de desactivación ocurre rápidamente durante el proceso de desintegración, cuando un material carbonáceo, denominado coque se deposita sobre la superficie del catalizador, bloqueando los poros y disminuyendo el acceso a los sitios ácidos (inhibición y auto-envenenamiento). Este tipo de desactivación es reversible ya que el coque se quema en el regenerador restaurando parcialmente la actividad a un nivel lo suficientemente alto para poder llevar a cabo las reacciones de desintegración.

b) Desactivación irreversible: Esta desactivación es más lenta que la desactivación reversible. La mayor pérdida de actividad irreversible es por desactivación térmica e hidrotérmica de los componentes y de la zeolita. Esta desactivación ocurre cuando existe un sobrecalentamiento en el regenerador. Además, la presencia de vapor de agua durante la regeneración acelera considerablemente la dealuminización y destrucción de la zeolita. También ocurre aunque en menor proporción desactivación irreversible debida al envenenamiento por metales tales como níquel, vanadio y sodio, los cuales están presentes en las cargas de alimentación y tienden a adsorberse en el catalizador durante la reacción. Debido a la naturaleza deshidrogenante del níquel se produce la conversión de los componentes de la gasolina hacia coque e hidrógeno. Este efecto puede ser anulado al añadir pasivadores comerciales a la carga de alimentación.

Para mantener una actividad catalítica constante y recuperar las pérdidas de actividad por desactivación irreversible, es necesario añadir continuamente catalizador fresco a la unidad.

Por lo regular se agrega entre 1 y 5% del total del inventario del catalizador por día, en unidades que operan con cargas con altas concentraciones de metales.

Las propiedades físicas principales del catalizador de equilibrio son:

a) Área superficial: Bajo las condiciones de desactivación hidrotérmica, la estructura zeolítica se destruye con lo cual se reduce el área superficial, mientras que en la matriz este efecto es menor. Sin embargo el colapso de pequeños poros incrementa el tamaño de los mesoporos con lo que se afecta el área superficial de la matriz.

b) Densidad de partícula: Esta se incrementa debido a los efectos térmicos e hidrotérmicos que ocurren en la unidad, así como a la acumulación de metales contaminantes.

c) Volumen de poro: En este caso la desactivación térmica disminuye el volumen de los microporos, ya que estos se colapsan hacia la formación de poros de mayor tamaño.

d) Distribución de tamaño de partícula: Éste es un importante indicador de las características de fluidización, del funcionamiento de los ciclones y de la resistencia a la atrición.

Los catalizadores de equilibrio obtenidos de la planta industrial son los más empleados en estudios de cinética debido a que se conoce la estadística del comportamiento catalítico industrial, sin embargo es común en este tipo de estudios, y principalmente en aquellos donde son probadas nuevas formulaciones de catalizadores, utilizar catalizadores sometidos a procedimientos de desactivación artificial. La manera más común de desactivar artificialmente es mediante un tratamiento con vapor de agua, (10% al 100%) a altas temperaturas (Ej. 700°C a 850°C) en periodos de tiempo de 4 hasta 24hr o bien hasta alcanzar una actividad del catalizador semejante a la de un catalizador de equilibrio. Si bien con este tratamiento se alcanzan valores de actividad equivalentes a los catalizadores de equilibrio, estos no tienen las mismas concentraciones de metales puesto que no han estado en contacto con las cargas que contaminan el catalizador, sin embargo, para sustituir este efecto los catalizadores desactivados hidrotérmicamente a nivel laboratorio son sometidos a métodos de impregnación de metales; el más común es el método de Mitchell [Mitchell, B.R.].

Capítulo III

Experimentación

3.1 Caracterización de catalizadores

3.1.1 Difracción de rayos X, DRX

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas penetrantes producidas bombardeando una placa metálica regularmente de cobre (Cu) con electrones de alta velocidad que provocan la transición de electrones excitados de los átomos del material de un nivel de alta energía a un nivel de baja energía. Los electrones frenados por la placa metálica emiten un espectro continuo de fondo y sobrepuesto a éste existen dos señales: la Cu K_{α} y la Cu K_{β} . El registro del espectro difractado se puede realizar en un Difractómetro de polvo el cual gráfica las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación. Así, la difracción de rayos X es la dispersión de fotones de rayos X por los átomos en una red periódica; la distancia d entre planos de un cristal puede ser determinada mediante la ley de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$, midiendo los ángulos de difracción bajo los cuales un rayo X de longitud de onda λ tiene interferencia constructiva. El difractograma consiste de picos distribuidos en función de los valores angulares 2θ que corresponden a las reflexiones que representan.

3.1.2 Desorción a Temperatura Programada, TPD

Esta técnica es utilizada para determinar la acidez de los sitios activos presentes en la superficie del catalizador. Durante el análisis se adsorben especies básicas (piridina o amoníaco) y la temperatura se relaciona con la fuerza ácida: a mayor temperatura de desorción mayor es la fuerza ácida.

3.1.3 Microscopía electrónica de barrido, MEB

Esta técnica consiste, principalmente, en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra a estudiar y, mediante un detector apropiado, registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones x, y; de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla, con la que se puede obtener una microfotografía de la muestra estudiada.

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente entre 5 y 30 KeV.

3.1.4 Dispersión de Energías de Rayos X, EDS

En el microscopio electrónico de barrido (MEB) se utilizan muestras relativamente gruesas (en comparación con el MET), por lo que normalmente el haz de electrones va a transformar toda su energía en el interior de la muestra en un volumen de interacción que, como vimos, va a depender del tamaño y aceleración del haz electrónico y de la composición atómica de la muestra.

Al utilizar un haz electrónico de bajo kilovoltaje, el MEB no puede excitar las líneas K de los elementos con mayor número atómico, teniendo que recurrir a las líneas L y M antes que el MET. Esto es un pequeño handicap para el análisis cuantitativo en el MEB, ya que los modelos experimentales de cálculo para las líneas L y M no son tan precisos como los de las líneas K. Por otra parte, al ser menos agresivo con la muestra, permite analizar materiales sensibles que serían rápidamente degradados en el MET.

La gran ventaja del MEB es que se pueden analizar muestras sin apenas preparación (para análisis cualitativo), y si es lo suficientemente pequeña para entrar en la cámara de vacío, se puede realizar el análisis sin necesidad de alterar su estado físico en forma alguna.

3.2 Evaluación catalítica

Para la evaluación del FCC en laboratorio, se han utilizado diferentes diseños de reactores que deben afrontar distintas restricciones experimentales, no sólo por factores propios del FCC, sino también por las características intrínsecas del catalizador. Algunos de éstos son: *i)* el tipo de contacto entre catalizador y reactivo, *ii)* la composición de las alimentaciones, usualmente muy compleja, *iii)* la competencia entre adsorción y reacción, *iv)* los efectos difusivos, y *v)* la rápida desactivación. Estos aspectos tienen una importante influencia sobre la interpretación y/o extrapolación de los resultados experimentales.

En la actualidad, los laboratorios involucrados en actividades en el área de FCC, han desarrollado sus propias técnicas experimentales, incluso combinando resultados de diferentes tipos de reactores, con las ventajas y desventajas que cada uno de ellos implica.

Los reactores de lecho fijo convencionales han sido ampliamente utilizados para estudios de FCC. Las principales ventajas relativas de este tipo de reactores residen en su bajo costo y simplicidad. Sin embargo, son obvias las dificultades para reproducir las condiciones reales del proceso de craqueo. El principal ejemplo de utilización de este tipo de reactores en aspectos relacionados al FCC es la técnica conocida como test de microactividad, MAT (definida en ASTM D 3907-87).

Algunas de las limitaciones más importantes del reactor de lecho fijo tipo MAT son [Sedran, U.] largos tiempos de contacto entre catalizador e hidrocarburos, no representativos de las condiciones de operación de las unidades industriales; generación de perfiles de temperatura y de concentración de coque en función del tiempo y la posición; y resultados que representan un valor promediado en el tiempo, dado que el reactor es operado en estado no estacionario y los productos son recogidos a lo largo de toda la experiencia.

Otro tipo de reactores también utilizados para estudios de FCC, son los de lecho fluidizado confinado, con flujo de reactivos. En este tipo de reactor, la fluidización del lecho se consigue con la ayuda de un gas inerte, mientras que los reactivos son alimentados continuamente durante cierto período de tiempo. Los reactores de lecho fluidizado de laboratorio son adecuados por las pequeñas cantidades de reactivos y catalizador que consumen, con la ventaja de producir un intenso mezclado del lecho, lográndose un excelente control de la temperatura del mismo y un régimen de operación isotérmico. Al igual que para otras configuraciones con flujo de reactivos, los resultados obtenidos serán valores promediados en el tiempo. Si se compara el modelo de flujo con el de un riser industrial, factores tales como una alta dispersión axial, la densidad del lecho y tiempos de contacto más largos pueden complicar el análisis de datos e incluso enmascarar algunos resultados.

En particular, en este trabajo para la evaluación de la degradación catalítica de la mezcla gasóleo-LDPE se evalúa en una unidad ACE-R (*Advanced Cracking Evaluation- Research*) diseñada por Xytel, que incluye un reactor de lecho fluidizado, la cual es propiedad del laboratorio de microactividad del IMP.

La unidad ACE-R usa un proceso sofisticado para emular una unidad comercial de FCC, emplea una operación cíclica en el reactor, para simular la unidad comercial. La alimentación, el nitrógeno, aire y gas reductor (opcional) son suministrados durante la experimentación en forma análoga a la operación en una unidad comercial de FCC.

3.2.1 Descripción de la Unidad ACE-R y condiciones de operación

El Laboratorio de Microrreacción de la Gerencia de Catalizadores del IMP, en su área de Microactividad FCC cuenta con unidades automatizadas en las cuales pueden ser efectuadas pruebas a catalizadores, aditivos, cargas e inclusive estudios de variables de operación. Una de las unidades tiene un reactor de lecho fluido confinado, y la otra de lecho fijo. Para el desarrollo de este trabajo, se recurrió a la unidad de lecho fijo confinado denominada comercialmente como unidad ACE-R, construida por la Cía. Xytel Corp. El esquema de esta unidad puede ser visto en la Figura 11.

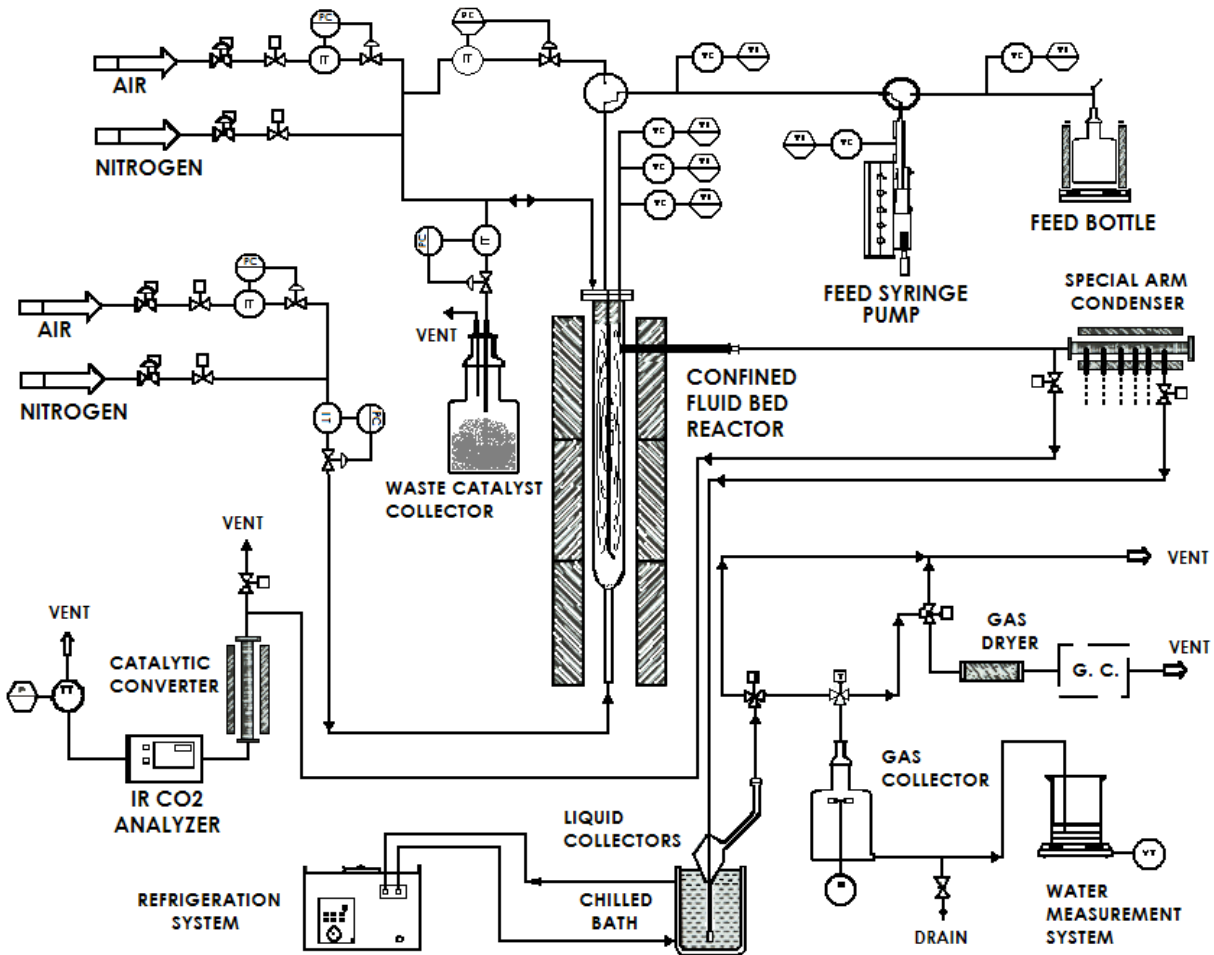


Figura 11: Diagrama simplificado del sistema experimental ACE modelo R

La unidad ACE-R tiene un reactor de lecho fluido que opera en forma isotérmica e isobárica la cual utiliza gas nitrógeno para suspender el lecho catalítico. Un experimento típico en esta unidad consiste en tres etapas: inyección/reacción, agotamiento y regeneración. La carga que se inyecta mediante una bomba de engranes se dispersa con nitrógeno y se vaporiza en su trayecto hacia la sección inferior del reactor donde se libera por el inyector. Los vapores de carga ascienden por el reactor y entran en contacto con el catalizador para llevar a cabo la reacción y por consiguiente generándose los productos respectivos. Posteriormente a la etapa de inyección/reacción, el catalizador se somete a una etapa de agotamiento con nitrógeno para remover los hidrocarburos ocluidos en el catalizador después de la reacción. El producto gaseoso de la reacción se acumula y cuantifica en términos volumétricos en un recipiente mediante desplazamiento de agua a temperatura ambiente y presión atmosférica.

El producto líquido formado se recupera en un colector de vidrio a una temperatura por debajo de los -10°C en un baño de condensación. El coque depositado sobre el catalizador agotado se quema dentro del reactor en atmósfera de aire.

3.2.2 Análisis de los productos de reacción: equipos analíticos periféricos

Como ya se mencionó, los productos de reacción de desintegración obtenidos en la unidad ACE-R son de tres tipos: gaseosos, líquidos y sólidos. Los dos primeros fueron analizados por cromatografía de gases, en tanto que el último, el coque en el catalizador agotado, fue cuantificado por espectroscopía de infrarrojo (IR).

Producto gaseoso

Para la cuantificación molar del producto gaseoso (gas seco y gas LP) se utilizó un Cromatógrafo de Gases HP Mod 6890 (CG-HP-6890), equipado con dos detectores: un TCD (detector de conductividad térmica) y un FID (detector de ionización de flama). Este sistema cuenta con 6 columnas y 4 válvulas multipuertos para efectuar la separación de los componentes. Este cromatógrafo al igual que los otros dos que serán mencionados más adelante, son controlados por una estación de trabajo conocida como *Chemstation* provista por *Agilent Technologies*.

El equipamiento adicional del GC y las condiciones generales de operación se mencionan a continuación.

Condiciones de análisis:

- Columna principal: GR-capilar fase alúmina plot, 50m de longitud, 0.320 mm de diámetro interno y 5 micras de espesor de película. Utilizando helio como gas de arrastre a un flujo

de 8.8 ml/min. Separa hidrocarburos desde propano hasta hidrocarburos de 6 carbonos o más (C₆+).

- Detector de ionización de flama (FID): isotérmico a 250 °C, 450 ml/min de aire, 40 ml/min de hidrógeno y 25 ml/min de nitrógeno.
- Detector conductividad térmica (TCD): temperatura de filamento 200°C, 7 ml/min de helio utilizado como gas de complemento.
- Horno: Temperatura inicial de 40°C por 10 minutos, rampa de temperatura de 15°C/min hasta 180°C, permaneciendo 14 min.
- Volumen de gas inyectado: 400 µL.
- Calibración del cromatógrafo: para la calibración del cromatógrafo se necesitan estándares cuya concentración se encuentre entre los niveles de concentración del producto gaseoso que se obtiene durante la reacción, para la calibración se utilizaron con 3 estándares, donde el intervalo de concentración que se maneja puede revisarse en la Tabla 2.
- El método de análisis empleado fue el de Gases de Refinería UOP-539-97. UOP (*Universal Oil Petroleum*)

Producto líquido

El producto líquido de la reacción está compuesto por nafta: 35-221°C, aceite cíclico ligero (ACL): 221-343°C y aceite cíclico pesado (ACP): 343°C+; es sometido básicamente a dos tipos de análisis: destilación simulada de carbono, y análisis detallado de hidrocarburos o análisis PIONA éste último aplicable sólo a la fracción gasolina.

Tabla 2: Intervalos de concentración de estándares para la calibración del GC de refinería

Compuesto	Concentración (%mol)
Hidrogeno	0.2 - 5.99
Dióxido de Carbono	0.597
Etileno	0.295
Etano	0.3050
Nitrógeno	59.99-92.484
Metano	0.657-1.799
Propano	0.296-3.007
Propileno	1.51-4.305
Isobutano	0.752-2.9
n-Butano	0.7-1.003
Trans-Buteno-2	0.394-0.701
n-Buteno	0.3-0.996
Isobutileno	0.4070-1.001
Cis-2-Buteno	0.298-0.999
Isopentano	0.599-2.697
Pentano	0.701-0.999
1-3-Butadieno	0.99-3.007
3-metil-1Buteno	0.02-.599
Trans-2Penteno	0.11-0.873
2metil-2Buteno	0.02-0.6
Penteno	0.02-0.6
2metil-1buteno	0.02-0.599
Cis-2- penteno	0.029-0.774
Hexano	0.02-1.5

Destilación simulada de carbono del producto líquido o crudo sintético

Para determinar la distribución de puntos de ebullición de carbono, en el producto líquido de la reacción, se utilizó un GC-HP-6890, equipado con un detector de ionización de flama FID. Adicionalmente este GC está equipado con inyector automático HP serie 7673 con automuestreador.

- Columna: Megaboro con Fase de BPX-1 (metil silicona), de 10 m de longitud, 0.53 mm de diámetro interno y 2.65 micras de espesor de fase, utilizando helio como gas de arrastre a un flujo de 15.0 ml/min
- Detector de ionización de flama (FID): isotérmico a 370°C, 450 ml/min de aire, 40 ml/min de hidrógeno y 15 ml/min de nitrógeno
- Horno: Temperatura inicial de 40°C y final de 350°C, rampa de temperatura de 15°C/min hasta 180°C, permaneciendo 14 min.

- Volumen inyectado: $0.2\mu\text{L}$
- Estándares utilizados: Se utiliza un estándar de puntos de ebullición de n-parafinas de C_5 (35°C) a C_{44} (545°C), disuelto en bisulfuro de carbono, con la idea de establecer una relación entre tiempos de retención y puntos de ebullición. Adicionalmente se utiliza un gasóleo de referencia constituido por porcentajes fijos de Gasolina, ACL y ACP, cuyos cortes deben ser reproducidos con cierto nivel de tolerancia, por el cromatógrafo. El estándar y el gasóleo fueron provistos por la *Cía Separation Systems, Inc.*
- Método Empleado: ASTM-D-2887

Análisis PIONA de la gasolina contenida en el producto líquido

El análisis detallado de hidrocarburos de la fracción gasolina del producto líquido de la reacción fue realizado en un GC-HP-6890 equipado con un detector FID, con un inyector *split/splitless*, automuestreador HP serie 7673 y un prefraccionador (que elimina del análisis compuestos que tengan un punto de ebullición mayor a 225°C). Las condiciones de operación básicas utilizadas fueron las siguientes:

- Columna: Capilar DB-Petro de 100m de longitud, 0.251mm de diámetro interno y $0.5\mu\text{m}$ de espesor de película. Se utiliza helio como gas de arrastre con un flujo de 10ml/min.
- Horno: Rampas de calentamiento: 35°C de temperatura inicial (13min), a 45°C con $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (15min), a 60°C con $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (15min), a 220°C con $2^\circ\text{C}/\text{min}$ (5min).
- Detector FID, isotérmico a 350°C , 450ml/min de aire, 40ml/min de hidrógeno y 10 ml/min de nitrógeno como gas de complemento.
- Volumen de inyección: $0.20\mu\text{L}$
- Estándares: (a) Muestra de gasolina patrón conteniendo hidrocarburos conocidos (Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos) desde C_5 a C_{13} diluidos en bisulfuro de carbono, y (b) Muestra de picos de referencia de n-parafinas $n\text{C}_5$ a $n\text{C}_{13}$ diluidos en bisulfuro de carbono, ambas obtenida de la *Cía. Separation Systems*.

Determinación de coque

La cuantificación del coque en el catalizador agotado igualmente es efectuada “en línea”, mediante su combustión con un flujo constante de aire. El analizador empleado es un LECO VIA-500 equipado con un detector de IR, selectivo al CO₂ formado durante la combustión del coque. Una integración numérica del volumen diferencial de CO₂ cuantificado en el equipo arroja indirectamente el contenido de coque del catalizador.

La calibración de este equipo se lleva a cabo mediante un estándar certificado con 20% volumen de CO₂ en N₂. Adicionalmente se efectúa una segunda calibración del sistema de regeneración: el reactor, convertidor catalítico y detector de CO₂, esto se realiza efectuando un ciclo de regeneración en el reactor con un catalizador agotado con una concentración de carbón conocida.

En la Tabla 3 se presentan las condiciones de evaluación para la degradación del gasóleo y la mezcla gasóleo-LDPE para este trabajo.

Tabla 3: Condiciones de operación en la unidad ACE-R

Temperatura reacción, (°C)	460 y 520	460 y 520	460 y 520
Tiempo de reacción, (s)	150	100	75
Relación Catalizador/Oil, (g/g)	3	4.5	6
Peso de catalizador, (g)	9	9	9
Flujo de carga, (g/min)	1.2	1.2	1.2

El procedimiento empleado en el programa experimental consistió en modificar la relación catalizador/aceite (ecuación 1) mediante cambios en el tiempo de inyección de la carga (tiempo de reacción), con lo cual se modifica la masa total de gasóleo alimentado.

$$\frac{C}{O} = \frac{\text{masa de catalizador}}{\text{flujo de la carga} * \text{tiempo de inyección}} [=] \frac{g}{\frac{g}{s} * s} \quad \text{Ecuación 1}$$

Tanto la masa del catalizador como la velocidad de flujo másico de la carga, se mantienen constantes. Esto corresponde a tener cambios en la conversión como función de las variaciones en el tiempo de inyección de la carga, las cuales a su vez generan diferentes relaciones catalizador/carga para cada tiempo de inyección.

Capítulo IV

Resultados

4.1 Caracterización de los materiales empleados en la experimentación

4.1.1 Cargas empleadas

El gasóleo utilizado en el programa experimental, fue codificada como carga Típica la cual corresponde a una mezcla de gasóleos usados como carga de alimentación a la unidad FCC-I de la refinería Miguel Hidalgo en Tula, Hidalgo. La tabla 4 muestra su caracterización.

La segunda carga es una mezcla de gasóleo-LDPE disuelto en un 2.5% peso para su comparación.

Tabla 4: Caracterización fisicoquímica de la carga*

Propiedades	Unidades	Carga típica Tula 98
°API		22.94
P.E. 20/4 °C	°C	0.9162
Peso molecular	g/gmol	387
Temperatura de anilina	°K	353
Índice de refracción	0/20	1.5130
CCR	%peso	0.11
K Factor (UOP)		11.75
Destilación ASTM-D1160		
TIE, %vol	°K	500
5/10	°K	595/634
30/50	°K	681/705
70/90	°K	729/767
TFE	°K	812
TPE	°K	707
Impurezas		
Nitrógeno total	ppm	1441
Nitrógeno básico	ppm	400
Níquel	ppm	0.1
Vanadio	ppm	0.73
Sodio	ppm	0.38
Hierro	ppm	2.36
Cobre	ppm	<0.02
Azufre	%peso	2.03
Distribución de carbonos		
Carbono en:		
Aromáticos	%peso	22.5
Nafténicos	%peso	17.0
Parafínicos	%peso	60.5
Hidrógeno	%peso	12.6

* Información proporcionada por el Instituto Mexicano del Petróleo

4.1.2 Catalizadores empleados

El programa experimental se lleva a cabo con dos catalizadores: un catalizador de equilibrio y un catalizador desactivado hidrotérmicamente, que son referidos como ECAT y HDT respectivamente.

El catalizador HDT , desactivado hidrotérmicamente en el laboratorio, con 100% de vapor de agua, a una temperatura de 788°C, durante 6 horas, finalizando con un secado para eliminar la humedad a una temperatura de 160°C por cuatro horas. Este tipo de desactivación permite simular la desactivación del catalizador por el efecto de las temperaturas en la unidad industrial, de tal manera que el catalizador alcanza las características texturales y una actividad cercana al catalizador de equilibrio. En ambos casos las condiciones hidrotérmicas a las que el catalizador esta sujeto, destruyen la estructura de la zeolita, y reducen el área superficial sin embargo el efecto hidrotérmico es menor en el área superficial de la matriz, no obstante ésta se ve afectada por el colapso de microporos formando poros de mayor tamaño.

Además, como se observa en la Tabla 5, el catalizador HDT, no contiene metales contaminantes por lo que se podrá analizar el efecto de los metales sobre las selectividades y rendimientos de productos en las reacciones de desintegración así como en la desactivación del catalizador.

*Tabla 5: Propiedades de los catalizadores empleados en la experimentación**

Propiedades	Unidades	ECAT: Catalizador de equilibrio	HDT: Catalizador desactivado hidrotérmicamente
Área superficial	m ² /g	160	186
Área de zeolita	m ² /g	119	142
Área de matriz	m ² /g	41	44
Relación zeolita/matriz	m ² /m ²	2.9	3.2
Volumen de poros	cm ³ /g	0.1	0.2
D _{poro} promedio	Å	36.4	46.3
Tamaño de celda unitaria	Å	24.2	24.2
Metales	ppm		
V		2500	0.0
Fe		5166	0.0
Na		2648	0.0
Ni		379	0.0
Ca		1589	0.0
Cu		<20	0.0
RE ₂ O ₃	%peso	1.22	1.55
Al ₂ O ₃	%peso	31.9	33.58

* Información proporcionada por el Instituto Mexicano del Petróleo

Entre las propiedades de los catalizadores se encuentra el área superficial, la cual puede ser tratada como una medida indirecta de la actividad catalítica. El área superficial es la suma de las áreas superficiales de la matriz y de la zeolita. Como se puede observar en la Tabla 5, el catalizador HDT, presenta mayor área superficial aproximadamente 16% mayor que el ECAT, además la relación zeolita/matriz es 10% mayor, con lo cual se espera una mayor actividad.

Por otro lado las tierras raras en los catalizadores de FCC sirven como puentes estabilizadores de los átomos de aluminio en la estructura zeolítica, con lo cual se promueven las reacciones de transferencia de hidrógeno. Las tierras raras mejoran la estabilidad hidrotérmica de la zeolita, así como la actividad catalítica incrementando la selectividad hacia gasolina. Nuevamente el catalizador HDT presenta un mayor porcentaje de tierras raras, por lo que se espera una mayor estabilidad térmica, así como un rendimiento mayor de gasolinas. La distribución de poros nos da información con respecto a la actividad del catalizador. El diámetro de poro promedio es mayor en el HDT lo que hace suponer una mejor difusión intrapartícula de las moléculas grandes debido al mayor volumen de poros que en el ECAT.

La principal diferencia entre ambos catalizadores es la presencia de metales, en el caso del catalizador HDT no existen metales, por no haber sido sometido a ninguna impregnación artificial de metales contaminantes. Algunos contaminantes como vanadio, níquel y sodio, modifican la actividad y selectividad del catalizador debido al envenenamiento de sitios ácidos además de su relativa reactividad a las reacciones de deshidrogenación.

Otros metales como el hierro se depositan rápidamente en la superficie del catalizador, causando sinterizado de la superficie, disminuyendo la accesibilidad de las moléculas de la carga que no alcanzan los sitios activos del catalizador, por lo que las reacciones de desintegración no se llevan a cabo selectivamente. Este efecto se ve incrementado cuando otros metales como el sodio se encuentra presente. Por otro lado, se ha encontrado que altas concentraciones de calcio en las cargas disminuyen la conversión.

Difracción de rayos X

El análisis de cada uno de los materiales empleados se realizó en un difractómetro utilizado para el análisis de RX, fue un difractómetro marca Philips X'Pert, que consta de un generador, con una tensión de 40 kV e intensidad de haz de 25 mA, y de un goniómetro con una amplitud de barrido de 4 a 80° (2 Theta). Se identificó al catalizador fresco y al ECAT como catalizadores tipo zeolita faujasita sintética.

La Figura 12 muestra la fase característica del catalizador de los catalizadores HDT y ECAT comparados con el catalizador fresco. Como se puede observar, el patrón de difracción del catalizador de ECAT presenta una disminución en la intensidad de los picos con respecto al HDT como consecuencia de la pérdida de cristalinidad, causada, entre otras cosas, por la acumulación de coque sobre la superficie.

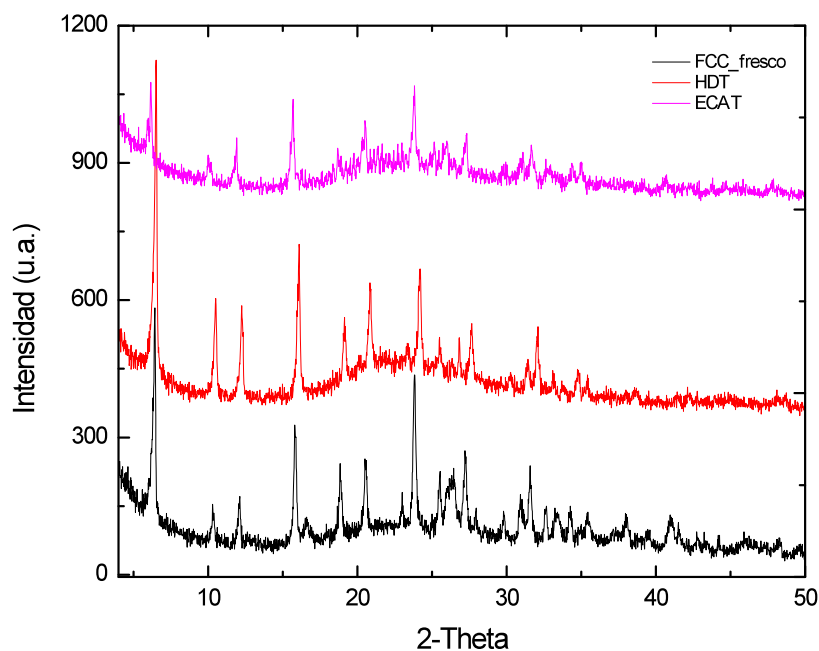


Figura 12: Difractogramas de las muestras catalizador fresco(1) , HDT(2) y ECAT(3)

Desorción a Temperatura Programada

La cuantificación de la acidez total de los catalizadores estudiados se realizó desorbiendo NH_3 en un equipo marca BELCAT-B, la Figura 13 y Tabla 6 muestran los resultados obtenidos. Como se puede observar el catalizador que presenta mayor acidez es el fresco, mientras que el de acidez menor es el ECAT.

El procedimiento fue el siguiente:

Pre-tratamiento:

Se coloca una masa aproximada de 200 mg de las diferentes muestras y se someten a un pretratamiento con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 350°C con un flujo de He de $50\text{ cm}^3/\text{min}$, manteniéndose así durante 3 horas, pasado ese tiempo, la temperatura se disminuye lo más rápido posible hasta llegar a 50°C y se mantiene así durante 10 minutos.

Adsorción:

Transcurrido el tiempo de pretratamiento a 50°C , se cambia el flujo de He por NH_3 (5% NH_3/He , $50\text{cm}^3/\text{min}$) y se mantiene durante 30 minutos. Posteriormente a 50°C se hace pasar nuevamente He ($50\text{cm}^3/\text{min}$) por 10min.

Desorción:

Finalmente la muestra se somete a desorción a temperatura programada TPD, con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 800°C con flujo de He de $30\text{cm}^3/\text{min}$ y un tiempo de estabilización de 20min. Posteriormente la muestra se deja enfriar sin control con lo que concluye el análisis.

Con respecto a las unidades del gráfico, el equipo Belcat-B cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD) para monitorear las especies desorbidas de las muestras y son las unidades del TCD en μV lo que se obtiene respecto a los incrementos programados de temperatura, con lo que se puede construir el gráfico y observar a qué temperatura hubo una señal mayor de conductividad respecto a la del He que es el gas de referencia, producto de la

desorción de especies previamente adsorbidas en la muestra y con ello determinar la fuerza del sitio, en este caso ácido, que presenta el material.

Por otra parte, para poder determinar la cantidad de sitios ácidos y poder expresarlos en mmol/g haciendo referencia a la cantidad de amoníaco desorbido a las diferentes temperaturas, se realizó una calibración en el equipo y el software permite determinar el área bajo la curva y expresar las unidades de área en mmol de amoniaco desorbidas por gramo de muestra.

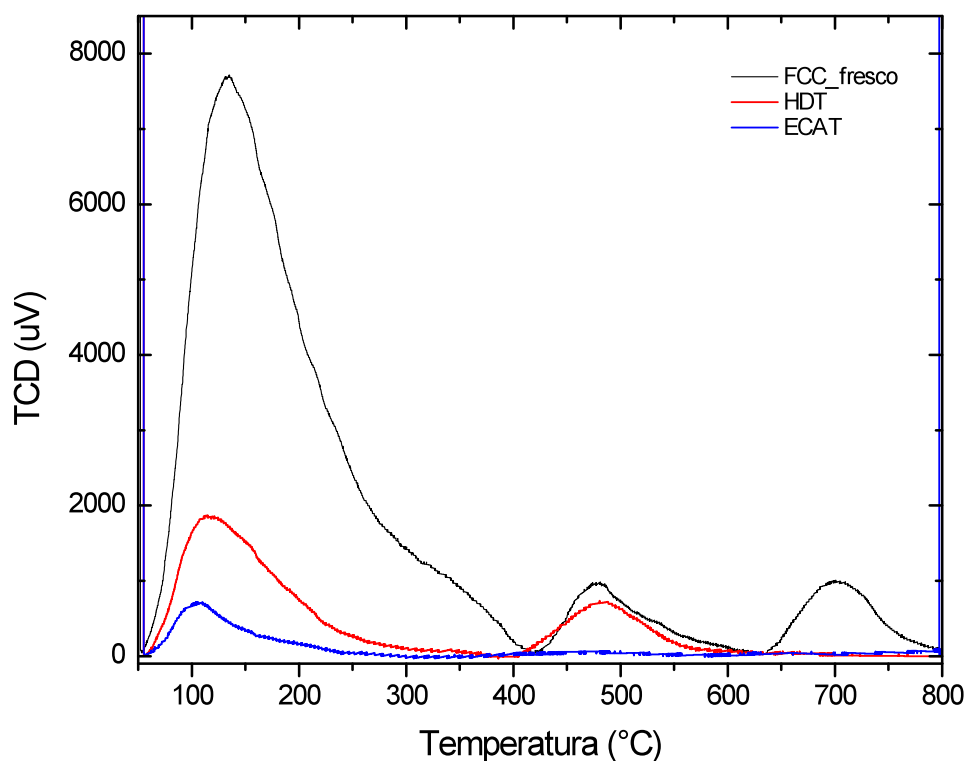


Figura 13: Resultados del análisis de TPD de NH₃ catalizador fresco(1) , HDT(2) y ECAT(3)

Se puede observar que en el catalizador de FCC fresco se presentan tres tipos de acidez, de acuerdo al número de picos del termograma, esto nos indica sitios ácidos diferentes, ya que es un catalizador fresco y sería el más activo de los tres. El catalizador HDT es el que presenta mayor acidez, por lo tanto, mayor densidad de sitios ácidos; en comparación con el catalizador

ECAT que sólo presenta una fuerza ácida baja. En la tabla 6 se muestran los resultados de éste análisis.

Tabla 6: Resultados del análisis de TPD de NH₃ catalizador fresco(1) , HDT(2) y ECAT(3)

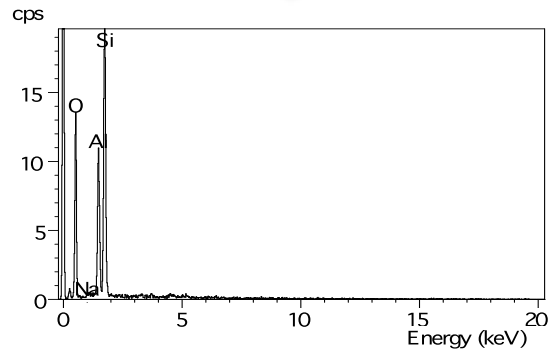
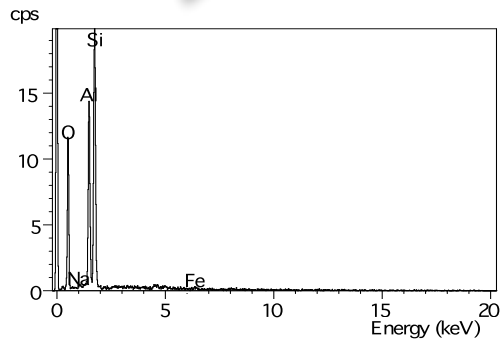
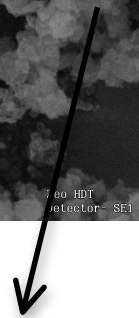
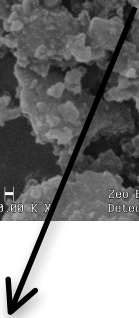
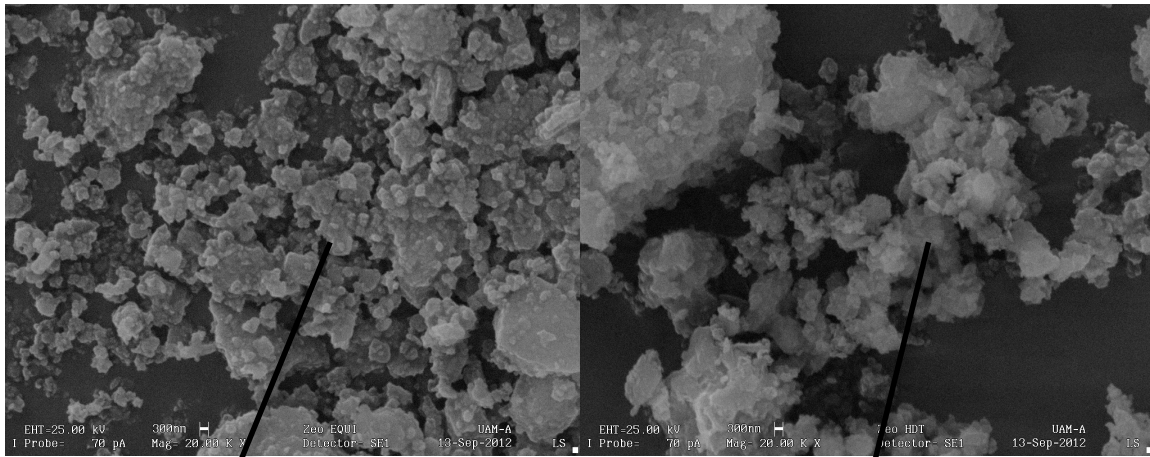
Fuerza Ácida		
Catalizador fresco (1)		
Temperatura (°C)	Acidez mmol NH ₃ g ⁻¹	Fuerza ácida
130	1.8603	baja
480	0.0914	media
700	0.0912	alta
HDT (2)		
120	0.2138	baja
480	0.0736	media
ECAT (3)		
110	0.08003	baja

MEB y EDX en microscopía de barrido

Los análisis se hicieron sobre cinta de carbón, a una I probe=700 y ETH=25 KV con una ampliación de 2KX, esto para EDS. El equipo se llama Leo 440.

Los EDS se llevaron a cabo con el equipo Isis de Oxford, con el programa link isis. Las micrografías se llevaron a cabo con electrones secundarios.

Con este análisis semicuantitativo se determina la relación Si/Al, parámetro fundamental en los catalizadores de FCC zeolíticos. Esta relación es mayor en el HDT que en el ECAT, esto puede ser consecuencia de la desaluminización que sufre el catalizador en la reacción de desintegración.



Elmt	% Elemento
O	69.75
Na	0.46
Al	11.24
Si	18.37
Fe	0.19

Elmt	% Elemento
O	61.21
Na	0.59
Al	12.3
Si	25.9

Figura 14: MEB y EDX del catalizador ECAT y HDT respectivamente

4.2 Actividad Catalítica

Es importante destacar, que los rendimientos de productos que se presentan en esta sección, son “rendimientos promedio” con respecto a la relación C/O, y están dados como el porcentaje en peso de cada producto o reactivo con respecto al peso de la carga alimentada. Para fines prácticos en las siguientes gráficas se presenta la conversión y los rendimientos de productos en función de la relación C/O.

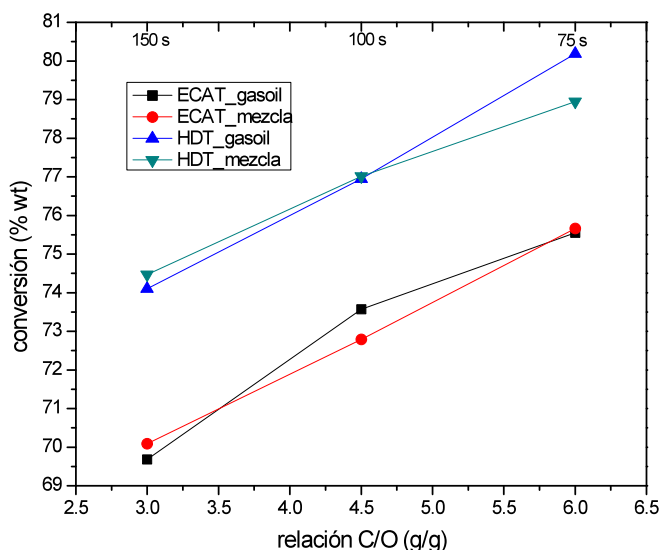


Figura 15: Niveles de conversión de los sistemas gasóleo y mezcla (gasóleo-LDPE) con respecto a la relación C/O a 520°C

Como se observa en la figura 15, es evidente que al aumentar la relación C/O, la conversión aumenta de manera importante, la cual ocurre principalmente como resultado del depósito de coque sobre éste, misma que se va incrementando con el la relación C/O. Es decir, conforme la relación C/O aumenta, la carga disminuye, así, al aumentar la relación C/O, el catalizador es más activo, lo que provoca un mayor nivel de conversión.

De acuerdo a la comparación de propiedades de los catalizadores (relación zeolita/matriz, distribución de tamaños de poros, contenido de tierras raras), se presenta una mayor actividad del catalizador HDT, la cual se hace evidente en los mayores niveles de conversión alcanzados

Además el ECAT tiene una menor actividad debido a que de inicio, éste tiene una menor área superficial. Sin embargo, el mayor impacto en la diferencia de conversiones entre ambos catalizadores, es la ausencia de metales en el catalizador HDT la cual hace de éste, un catalizador más activo y selectivo. De manera inversa, los metales en el ECAT ocasionan desactivación, la cual ocurre por dos mecanismos, la neutralización de sitios ácidos y la pérdida de éstos por el colapso de la estructura cristalina de la zeolita.

4.3 Distribución de los productos obtenidos

Productos gaseosos

En las figuras 16 a 18 se presentan los rendimientos obtenidos para gas seco, GLP e hidrógeno.

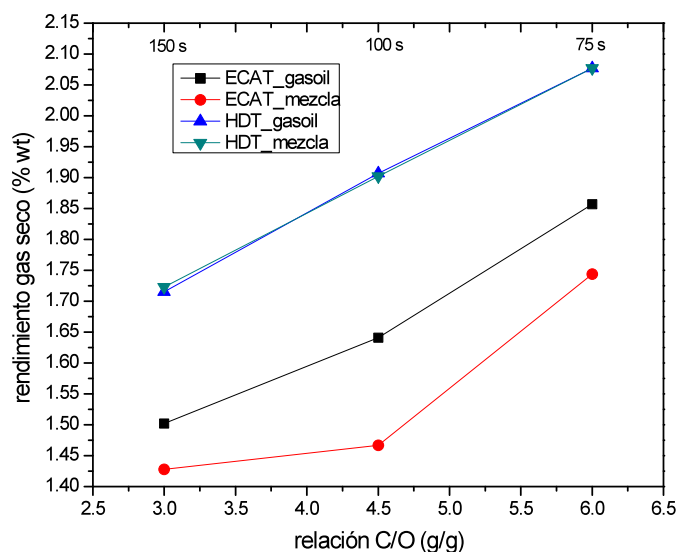


Figura 16: Rendimientos obtenidos de gas seco con respecto a la relación C/O a 520°C

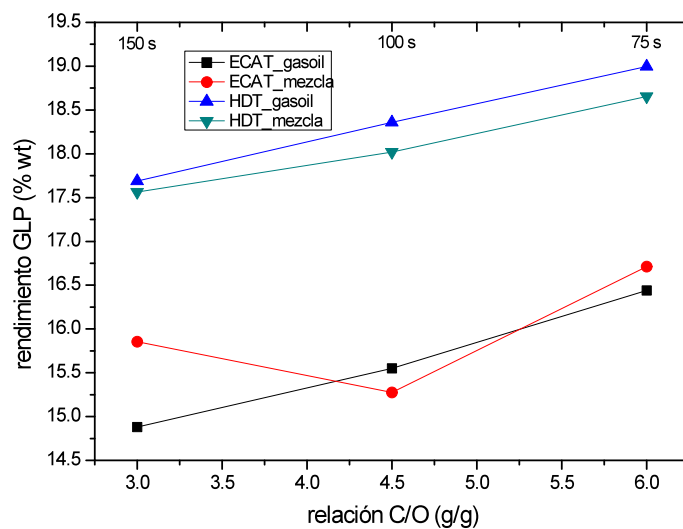


Figura 17: Rendimientos obtenidos de GLP con respecto a la relación C/O a 520°C

Con el catalizador HDT se tienen los menores rendimientos de GLP y de gas seco, por otro lado en la Figura 18 se observa, que con el catalizador de equilibrio se alcanzan rendimientos de hidrógeno tres veces mayores a los alcanzados con el catalizador desactivado hidrotérmicamente.

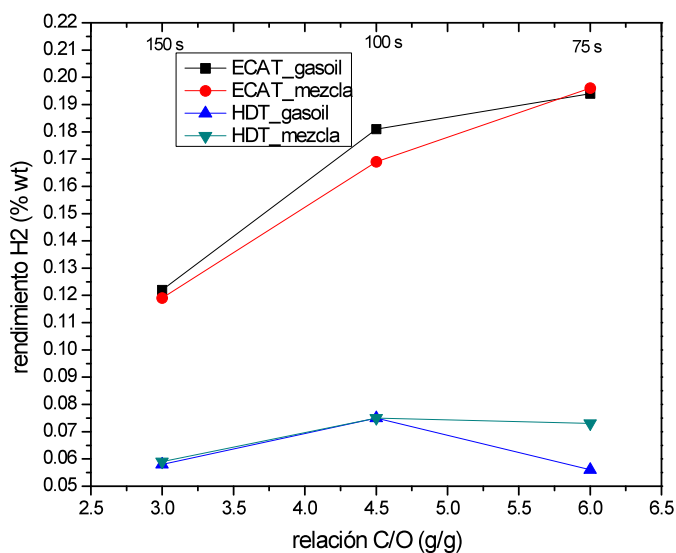


Figura 18: Rendimientos obtenidos de H₂ con respecto al tiempo a 520°C

De acuerdo a la comparación de las propiedades de ambos catalizadores, la principal diferencia radica en el contenido metálico. Como se ha comentado, los metales promueven las reacciones de deshidrogenación y de condensación, las que a su vez generan una mayor cantidad de gas seco esencialmente hidrógeno el cual es removido de los hidrocarburos estables. De acuerdo a la Figura 16 y 17, la mayor producción de gas seco y GLP se alcanza con el catalizador HDT, sin embargo, con este catalizador la producción de hidrógeno es casi tres veces menor que la cantidad generada por el catalizador de equilibrio.

Producto líquido

En las figuras 19 a 21 se presentan los rendimientos obtenidos a gasolina, ACL y HCO.

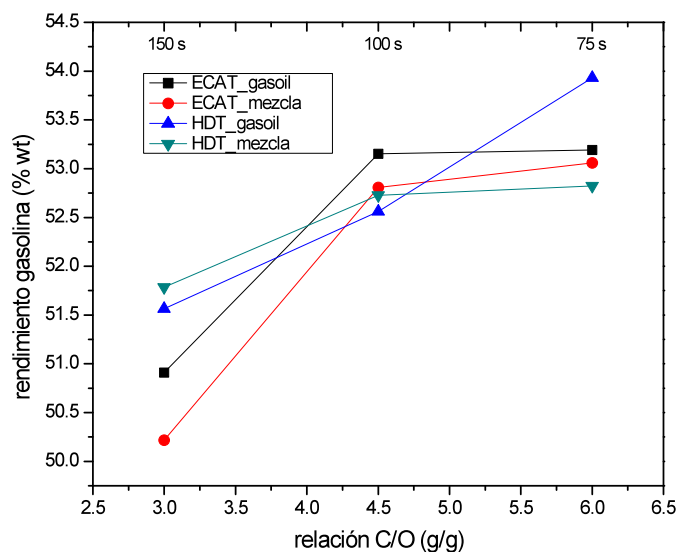


Figura 19: Rendimientos obtenidos de gasolina con respecto a la relación C/O a 520°C

Para el caso de la gasolina los menores rendimientos de están asociados con el catalizador ECAT, sin embargo es importante destacar que con el HDT y el gasóleo se alcanza un máximo en el rendimiento de gasolina aproximadamente a los 75 segundos de reacción.

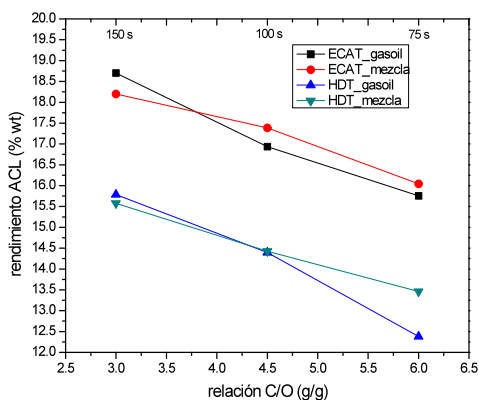


Figura 20: Rendimientos obtenidos de ACL con respecto a la relación C/O a 520°C

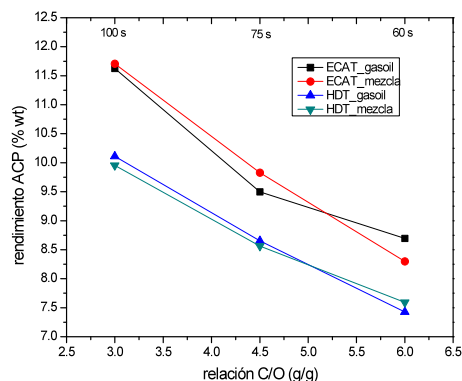


Figura 21: Rendimientos obtenidos de ACP con respecto a la relación C/O a 520°C

Se observa que con el catalizador HDT se consiguen menores rendimientos de ACL y ACP que con el catalizador ECAT. Este resultado está asociado con la actividad del catalizador, la mayor actividad del catalizador HDT, que permite que compuestos pesados como ACL y ACP también contribuyan en la producción de compuestos de menor peso molecular, como lo son los que forman la gasolina. Se observa que entre menor es el rendimiento de ACL y ACP, mayor es el rendimiento de gasolina, así entonces, en el máximo de producción de gasolina que fue a una relación C/O de 6.0 (75 s), se obtienen los mínimos en la producción de ACL y ACP.

Coque

Es importante destacar que el rendimiento de coque disminuye con el tiempo, como consecuencia de una menor conversión debida a una mayor desactivación del catalizador al incrementarse el tiempo de contacto, es decir, la carga estará en contacto con un catalizador cada vez más desactivado conforme se incremente la relación C/O y por lo tanto, el gasóleo no reaccionará con la misma facilidad que al inicio de la desintegración. En la figura 22 se presenta el rendimiento a coque obtenido.

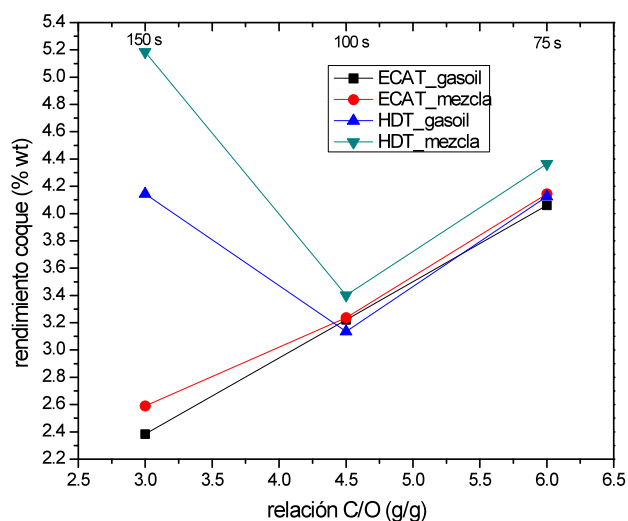


Figura 22: Rendimientos obtenidos de coque con respecto a la relación C/O a 520°C

En esta gráfica podemos observar que en el catalizador ECAT, a mayor relación C/O se produce mayor cantidad de coque. Mientras que en el catalizador HDT se observa un mínimo en el rendimiento a coque a un tiempo de 100s que es justo cuando es mayor la selectividad a productos gaseosos. El HDT presenta mayor rendimiento a coque con respecto al ECAT, este comportamiento se puede atribuir a la mayor acidez de este catalizador.

Se observa también que para el ECAT el comportamiento en la producción de coque es diferente, a mayor relación C/O el coque aumenta, podemos explicar este comportamiento al hecho de que este material posee mayor cantidad de metales que promueven las reacciones de deshidrogenación y condensación.

4.4 Análisis PIONA

Para el análisis de PIONA se realiza el siguiente diseño de experimentos, tomando en cuenta que la interpolación se realizará a una conversión del 75%, se toman dos muestras representativas de cada corrida de los experimentos en la unidad ACE-R, con conversiones menores y mayores del 75%.

De cada par de muestras se lleva a cabo la interpolación al 75% de conversión para entonces comparar los resultados obtenidos con ambos catalizadores con sus respectivas muestras de gasóleo y la mezcla gasóleo-polímero.

La figura 23 esquematiza la forma como se etiquetan las muestras en la unidad de evaluación para este análisis. Los resultados de la interpolación correspondiente, se presenta en la sección de Anexos.

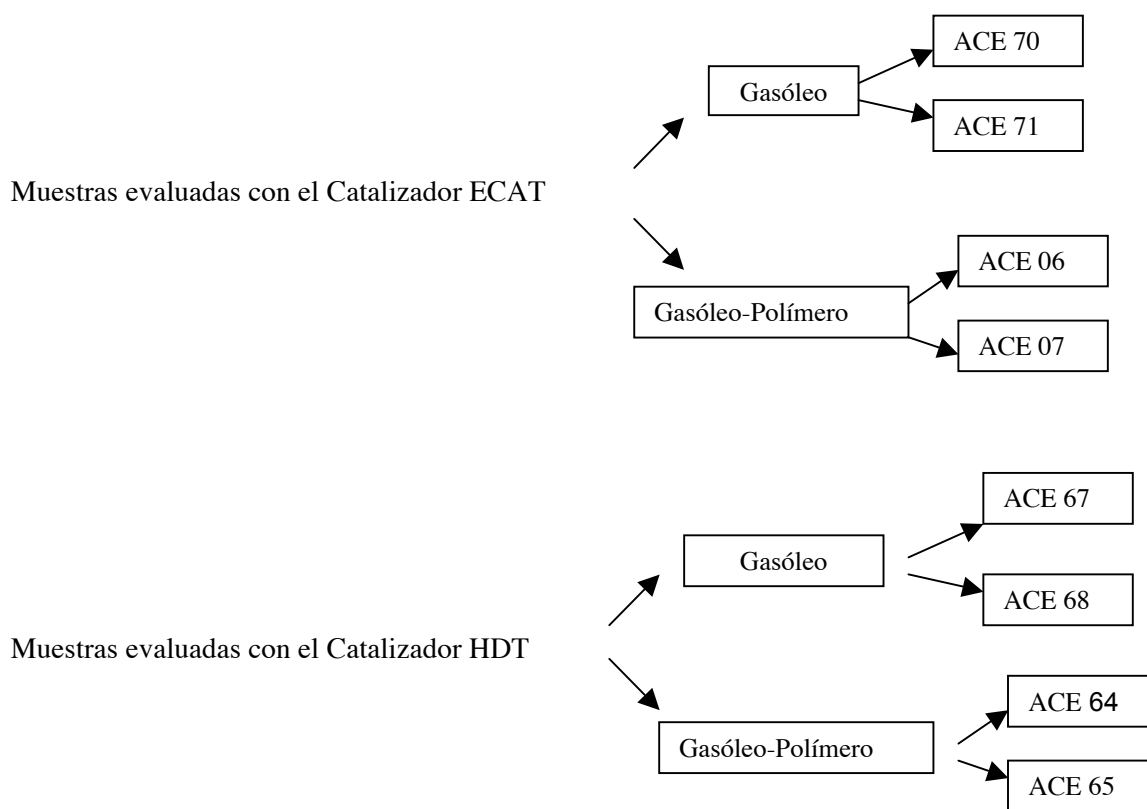


Figura 23: Esquema de las muestras etiquetadas para el análisis PIONA al 75% de conversión

Los resultados obtenidos en el análisis PIONA de las muestras seleccionadas se presentan en las siguientes tablas y sus respectivas gráficas se presentan en las Figuras 24-28.

Tabla 7: Rendimientos (%peso) de familias de hidrocarburos en la gasolina por número de Carbono de las muestras interpoladas a una conversión del 75%

GRUPO	No. Carbono	ECAT_gasóleo	ECATmezcla	HDT_gasóleo	HDTmezcla
Parafinas	5	0.551	0.527	0.614	0.617
	6	1.455	1.295	1.341	1.336
	7	0.239	0.259	0.235	0.233
	8	0.174	0.186	0.165	0.163
	9	0.095	0.086	0.095	0.092
	10	0.097	0.076	0.094	0.091
	11	0.107	0.081	0.102	0.099
	12	0.107	0.089	0.101	0.099
	13	0.117	0.091	0.099	0.100
Isoparafinas	5	6.356	5.598	6.480	6.755
	6	2.508	2.881	3.005	3.003
	7	2.305	2.555	2.420	2.433
	8	1.719	1.900	1.679	1.687
	9	0.972	1.068	0.905	0.910
	10	0.495	0.540	0.469	0.482
	11	0.195	0.204	0.184	0.183
	12	0.339	0.354	0.311	0.307
	13	0.111	0.103	0.111	0.111
Olefinas	4	0.022	0.038	0.020	0.034
	5	8.282	7.859	7.524	7.621
	6	1.465	1.777	1.293	1.302
	7	1.283	1.530	1.076	1.090
	8	0.293	0.348	0.237	0.245
	9	0.149	0.174	0.126	0.127
	10	0.041	0.034	0.039	0.037
Naftenos	5	0.022	0.024	0.029	0.028
	6	0.619	0.659	0.686	0.655
	7	1.101	1.171	1.127	1.071
	8	0.840	0.921	0.773	0.760
	9	0.486	0.513	0.444	0.439
	10	0.078	0.081	0.070	0.073
	11	0.027	0.030	0.026	0.026
Aromáticos	6	0.274	0.282	0.227	0.307
	7	1.811	1.804	1.593	1.975
	8	3.723	3.741	3.179	3.945
	9	3.862	3.880	2.931	3.863
	10	3.406	3.523	2.433	3.232
	11	0.654	0.668	0.451	0.615
	12	0.842	0.790	0.591	0.804
% Rendimiento a gasolina		52.952	53.134	51.936	47.995

Tabla 8: Rendimientos (%peso) de hidrocarburos en la gasolina por número de Carbono de las muestras interpoladas a una conversión del 75%

No. Carbono	ECAT_gasóleo	ECATmezcla	HDT_gasóleo	HDTmezcla
C1	0.593	0.561	0.563	0.569
C2	1.013	0.930	1.138	1.129
C3	5.485	5.335	5.805	5.853
C4	10.135	10.246	11.381	11.063
C5	15.211	14.008	14.647	15.021
C6	6.323	6.894	6.551	6.603
C7	6.739	7.319	6.451	6.802
C8	6.749	7.096	6.032	6.800
C9	5.564	5.721	4.500	5.432
C10	4.116	4.254	3.106	3.916
C11	0.983	0.983	0.763	0.922
C12	1.288	1.234	1.002	1.209

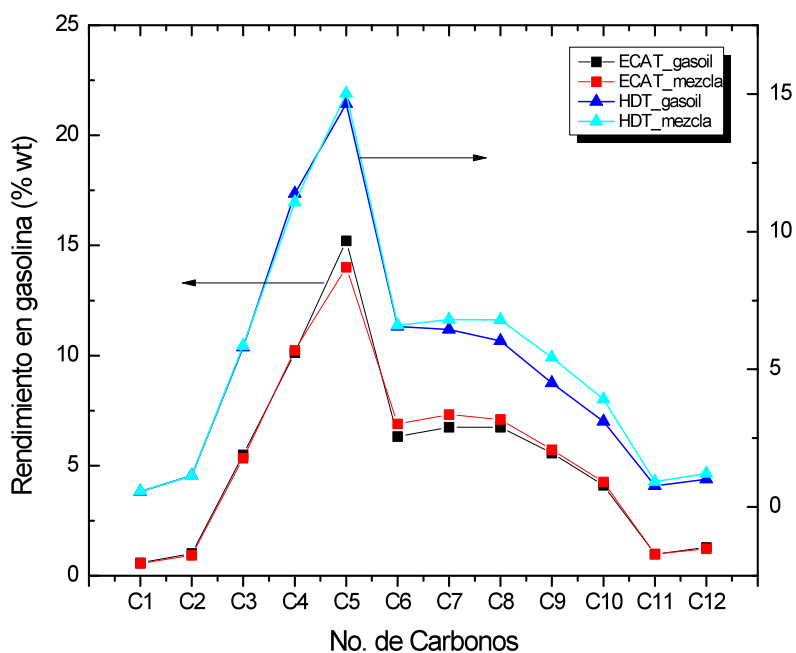


Figura 24: Rendimientos (%peso) de hidrocarburos en la gasolina por número de Carbono de las muestras interpoladas a una conversión del 75%

Como podemos observar, el comportamiento en la distribución de hidrocarburos en la interpolación al 75% de conversión es muy similar, se presenta un pico máximo en la producción de C_5 , para ambas cargas y ambos catalizadores, es decir, la selectividad de los catalizadores es mayoritariamente a estos hidrocarburos.

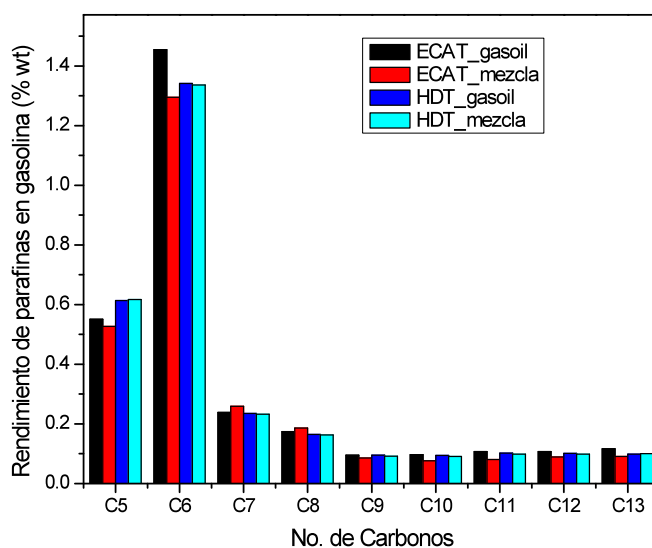


Figura 25: Rendimiento de parafinas al 75% de conversión en función del número de carbonos

Se observa que más del 50% del rendimiento total de parafinas se produce con hexano, cabe hacer notar que el comportamiento es similar para ambas muestras, aunque se presenta un rendimiento máximo de hexano utilizando el catalizador ECAT en la desintegración de gasóleo. En el rendimiento a parafinas, ambos catalizadores son más selectivos a los hidrocarburos de cadena corta C_5 y C_6 .

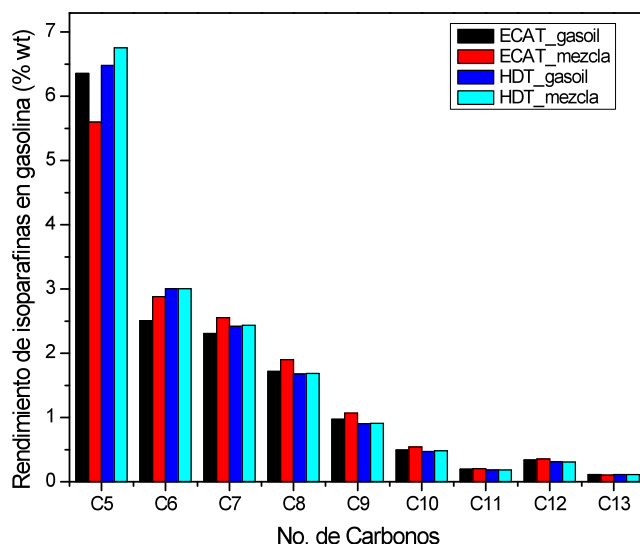


Figura 26: Rendimiento de isoparafinas al 75% de conversión en función del número de carbonos

Se observa un mayor rendimiento de isoparafinas en el rango de C_5 a C_7 , un dato interesante, es el rendimiento máximo de isoparafinas C_5 obtenido con el catalizador HDT con la mezcla gasóleo-LDPE. El comportamiento del rendimiento de isoparafinas en el rango de C_8 a C_{13} se observa con una tendencia similar para ambos catalizadores en el craqueo del gasóleo y de la mezcla. Se observa que el HDT es más selectivo a la isomerización de C_5 .

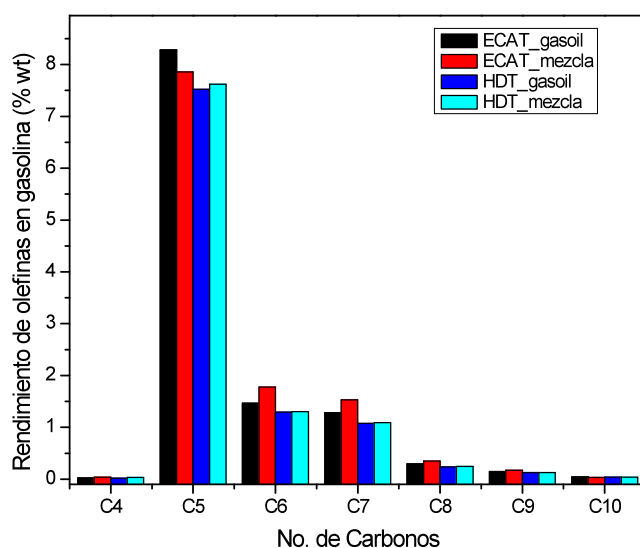


Figura 27: Rendimiento de olefinas al 75% de conversión en función del número de carbonos

El mayor rendimiento de olefinas es para compuestos de C_5 , se observa que en la desintegración catalítica de la mezcla gasóleo-LDPE con catalizador ECAT presenta mayor selectividad a olefinas de C_6 y C_7 , mientras que en olefinas de C_5 el rendimiento es similar al obtenido en la reacción de gasóleo sin polímero. Se observa que el catalizador ECAT en general es más selectivo a olefinas de cadena corta C_5 mayoritariamente.

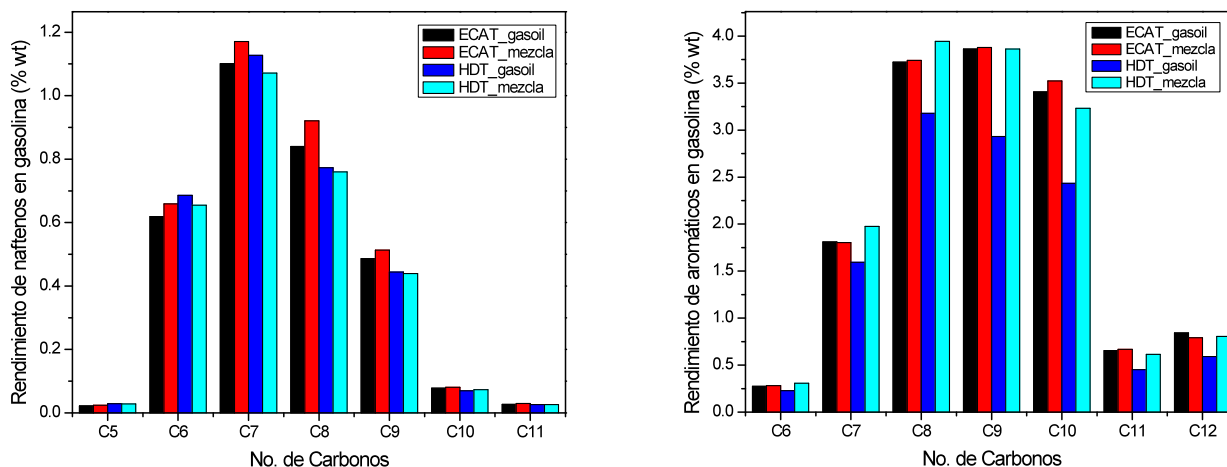


Figura 28: Rendimientos de naftenos y aromáticos al 75% de conversión en función del número de carbonos

En la gráfica de rendimiento de naftenos se observa una mayor selectividad de el catalizador ECAT y HDT con la mezcla de LDPE a hidrocarburos de C_7 a C_9 , esto nos indica el efecto diferente que tienen la mezcla a la distribución de naftenos. Se observa que el mayor rendimiento de compuestos aromáticos se produce en el rango de C_7 a C_{10} , mostrando una tendencia similar de los catalizadores fuera de este rango. Es importante observar el comportamiento del catalizador HDT con la mezcla del gasóleo-LDPE es menos selectivo a la producción de aromáticos en la distribución en general, mientras que la mezcla con el ECAT presenta una distribución similar que con el gasóleo.

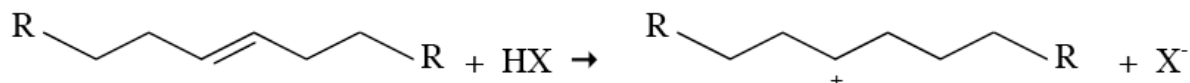
4.5 Mecanismo de degradación catalítica

El mecanismo de degradación catalítica de plásticos es similar a un mecanismo iónico, que involucra diferentes tipos de reacciones elementales. Este mecanismo puede ser descrito a través de las diferentes etapas que se muestran a continuación.

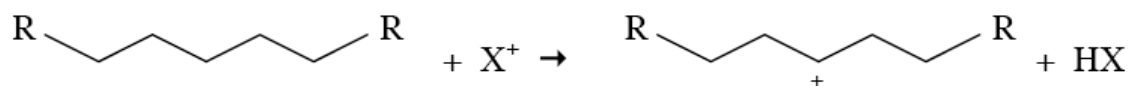
D) Iniciación: en este proceso, el primer paso tiene lugar en la superficie de la zeolita. Las macromoléculas del polímero reaccionan en los sitios activos de la superficie externa de los cristales del catalizador debido a que presentan un tamaño demasiado grande como para penetrar en los canales del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

En este primer paso, pueden tener lugar dos reacciones: la abstracción de un hidruro de la molécula de polímero debido a la acción de los sitios ácidos de Lewis, o bien la adición de un protón a los enlaces carbono-carbono de la molécula por la acción de los centros ácidos de Brönsted. Esta reacción puede tener lugar preferentemente sobre defectos de la cadena del polímero, como es el caso de enlaces olefínicos.

a) Adición de un protón



b) Abstracción de un hidruro



Los iones generados de este modo pueden estabilizarse mediante reacciones de transferencia de hidrógeno, isomerización, etc. o bien una rotura en posición β respecto a la carga positiva, dando lugar a una olefina y un nuevo compuesto iónico.

c) Transferencia de hidrógeno



II) Propagación: los productos obtenidos de la rotura inicial reducen su longitud a través de sucesivos ataques por parte de los centros ácidos del catalizador o de cadenas iónicas, conduciendo a un oligómero de menor tamaño (aproximadamente C_{30} - C_{80}). Estos fragmentos del polímero, se difunden hacia el interior de la zeolita y continúan reaccionando en los centros ácidos internos mediante reacciones secundarias, dando lugar a cadenas más ligeras que provocan la formación de una fracción gaseosa por un lado y una fracción líquida por otro.

Las principales reacciones en la etapa de propagación son:

d) Isomerización esquelética



e) Isomerización y escisión β



III) Terminación por desprotonación:



Conclusiones

En la evaluación de los catalizadores estudiados en la reacción de desintegración del LDPE fueron activos, los catalizadores al ser analizados en sus propiedades texturales, muestran una mayor área superficial, volumen de poro y diámetro de poro en el catalizador HDT debido al aumento en la mesoporosidad, por el tratamiento térmico al que se sometió, por consecuencia, el catalizador HDT fue más activo, ya que hubo una mejor difusión intrapartícula de las moléculas grandes debido al mayor volumen de poros que en el ECAT.

Del análisis de los resultados, se observó que el catalizador HDT presentó mayor actividad y selectividad a gasolina; mientras que el ECAT reportó una mayor selectividad a olefinas presentes en la fracción líquida obtenida, como consecuencia también de la estabilidad hidrotérmica de la zeolita en el catalizador HDT producto de la presencia de tierras raras. En la degradación catalítica del LDPE se obtuvo valores de conversión total del 70 al 81% peso y la distribución de los productos principales muestra que del 50 al 54% peso de los productos fueron gasolina, mientras que el 15 al 19% peso perteneció al corte de GLP, y el 12 al 18% peso fue al corte de ACL.

En el análisis detallado del corte de gasolina, se observa una distribución de los hidrocarburos similar, los hidrocarburos mayoritarios que se producen son: olefinas isoparafinas C_5 en un 15% y 12% respectivamente, mientras que los aromáticos de C_8 a C_{10} en un 20%; las parafinas C_6 sólo 3% y los naftenos C_7 en un 2%. Así como se observó que en la mezcla de gasóleo-LDPE con el catalizador HDT hubo un aumento del 2.5% en la producción de aromáticos C_8 a C_{10} .

Al analizar la producción de coque, se observa que el HDT a mayor tiempo de reacción produce mayor cantidad de coque, es decir, presenta mayor actividad; ya que tiene mayor acidez que el ECAT, así también este comportamiento se puede atribuir a las propiedades

texturales como el tamaño de poro mayor en el catalizador HDT que influye con la mayor producción de coque. Aunque el comportamiento en la producción de coque para el catalizador ECAT es diferente, a mayor tiempo de reacción el coque disminuye, podemos atribuir este comportamiento al hecho de que este material posee mayor cantidad de metales que promueven las reacciones de deshidrogenación y condensación.

Considerando que los desechos plásticos en la actualidad es un problema global, puede evaluarse el hecho de mezclar estos desechos en una carga típica del proceso de FCC y aprovechar la tecnología existente en nuestro país, para evaluar esta alternativa de reciclaje en la cual se puede obtener un beneficio energético en la obtención de hidrocarburos provenientes del proceso.

En un trabajo futuro se propone aumentar la concentración de LDPE en la mezcla con gasóleo para estudiar el efecto que tiene en el proceso de FCC, utilizando inclusive catalizadores de equilibrio; así como, estudiar otros polímeros de igual naturaleza al LDPE o una mezcla de ellos.

Bibliografía

- Aguado J., Sotelo L., Serrano D.P., Calles J.A., and Escola J.M., Catalytic Conversion of Polyolefin's into Liquid fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and Amorphous SiO₂-Al₂O₃, *Energy and Fuels*, 11, (1997), 1225-1231, American Chemical Society.
- Arandes J.M., Abajo I., Lopez-Valerio D., Fernandez I., Azkoiti J.M., Olazar M., and Bilbao J., Transformation of Several Plastic Wastes into Fuels by Catalytic Cracking, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, (1997), 4523-5429, American Chemical Society.
- Avidan, A.A., Edwards, M. y Owen, H., Fluid Catalytic Cracking- Past and Future Challenges, *Reviews in Chemical Engineering*, Mobil Research and Development Corporation, vol. 6, no. 1, (1990), p.1-71.
- Biswas, J. y Maxwell, E., "Recent Process and Catalyst-Related Developments in Fluid Catalytic Cracking", *Applied Catalysis* vol. 63, (1990), p.197-258.
- Choi S.J., Park Y.-K., Jeong K.-E., Kim T.-W., Chae H.-J., Park S.-H., Jeon J.-K., Kim S.-S., Catalytic degradation of polyethylene over SBA-16, *Korean J. Chem. Eng.*, 27(5), (2010), p.1446-1451.
- Corma, A. y Wojciechowski, B.W., The chemistry of Catalytic Cracking, *Catalysis Review Science Engineering*, vol. 27, no. 1, (1985), p. 29-149.
- Covarrubias, C., Gracia, F., Palza, H., Catalytic degradation of polyethylene using nanosized ZSM-2 zeolite, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 384(1-2), (2010), p.186-191.
- De la Puente G., Klocker C., Sedran., Conversion of waste plastics into fuels Recycling Polyethylene in FCC, *Applied Catalysis B: Environmental* 36, (2002), p.279-285.
- Directorio de Centros de Acopio de Materiales Provenientes de Residuos en México (2010). [http:// www.semarnat.gob.mx](http://www.semarnat.gob.mx)

- Ilkay, C., Sinag, A., Yumak, T., Suat, U., Zarife, M., Muammer, Canel., Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET, *Polym. Bull.*, 64, (2010), p.817–834.
- Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática, Estadísticas Ambientales, Residuos. www.inegi.gob.mx, febrero del 2012.
- Kaminsky W., Olefins from polyolefin's and mixed plastics by pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 32, (1995), p.19-27.
- Kieboom, A., Moulijn J., Sheldon R. y Van Leeuwen P., “Catalysis: An Integrated Approach”, 2nd Revised and Enlarged Edition, *Studies In Surface Science and Catalysis 123*, Editor Elsevier, Van Santen R., Van Leewen P., Moulijn J y Averill B., (1999), Chapter 2, p.29-80.
- Kunii, F. y Levenspiel, O., “Fluidization Engineering”, Wiley, New york, 1977.
- Lee K.-H., Shin D.-H., A comparative study of liquid product on non-catalytic and catalytic degradation of waste plastics using spent FCC catalyst, *Korean J. Chem. Eng.*, 23(2), (2006), p.209-215.
- Lin, H.-T., Huang, M.-S., Luo, J.-W., Lin, L.-H., Lee, C.-M. , Ou, K.-L., Hydrocarbon fuels produced by catalytic pyrolysis of hospital plastic wastes in a fluidizing cracking process, *Fuel Processing Technology*, Vol. 91(11), (2010), p.1355-1363.
- Manos G., Vertsonis K., Garforth A., Dwyer J., (1997), in: *Proceedings of the 1997 Jubilee Research Event, ICHemE*, p.1193.
- Martens, J. y Jacobs P., *Studies In Surface Science and Catalysis 137*, Editor: Elsevier Science B.V., H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P. A. Jacobs and J.C. Jansen, (2001), Chapter 14, p.633-670.
- Mitchell, B. R., *Metal Contamination of Cracking Catalysts. 1. Synthetic Metals Deposition on Fresh Catalysts*, *Industrial Engineering Chemical Products Research Development*, vol. 19, no. 2, (1980), p.209-213.

- Murata, K., Brebu, M., Sakata, Y., The effect of silica–alumina catalysts on degradation of polyolefins by a continuous flow reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, (2010), p.30–38.
- Plutt, J. y Smith, J., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, (1980), p. 4704.
- Sadeghbeigi, R., *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, Gulf Publishing Company, (1995).
- Scherzer, J., *Studies in surface Science and catalysis*, vol. 76, (1993), Chapter 5, p.145-221.
- Sedran, U.A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, (1994), p.36, 405.
- Sergio Fuentes, Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa, <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/072/htm>, (2004).
- Serrano, D.P., Aguado J. M., Orsi R., Feedstock recycling of agriculture plastic film waste by catalytic cracking, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, (2004) p.257.
- The Online materials database. <http://www.matweb.com>, mayo del 2012.
- Tomaszewska, K., KalŁuzna-C. J., Józwiak, W., Thermo-catalytic degradation of low density polyethylene over clinoptilolite - The effect of carbon residue deposition, *Polimery/Polymers*, Vol. 55(3), (2010), p. 222-226.

ANEXO 1

Resultados preliminares

En este apartado se muestran los resultados obtenidos a 460°C, para el gasóleo de referencia y la mezcla gasóleo-LDPE; utilizando el catalizador ECAT a diferentes tiempos de reacción, estos resultados sólo fueron pruebas preliminares para conocer el comportamiento de la carga a esta temperatura de reacción.

Tabla de los resultados obtenidos en la evaluación a 460°C

Corrida No.	457	458	459	460	501	502	503	504
Nombre del catalizador	ECAT	ECAT	ECAT	ECAT	ECAT	ECAT	ECAT	ECAT
Identificación de la carga	GASOLEO	GASOLEO	GASOLEO	GASOLEO	MEZCLA	MEZCLA	MEZCLA	MEZCLA
Temperatura reacción, °C	460.0	460.0	460.0	460.0	460.0	460.0	460.0	460.0
Tiempo reacción, s	150	100	75	60	150	100	75	60
Tiempo agot. catalizador, s	350	350	350	350	350	350	350	350
Tiempo agot. liquido, s	1050	700	525	420	1050	700	525	420
Posición inyector, pulg	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125
Relación C/O, g/g	3	4.5	6	7.5	3.0	4.5	6.0	7.5
Conversion, % peso	53.345	57.295	61.264	64.353	53.24	57.20	61.65	67.56
Peso de catalizador, g	9	9	9	9	9.00	9.00	9.00	9.00
Flujo de carga, g/min	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Peso de producto liquido, g	2.7263	1.7339	1.2368	0.9604	2.7374	1.7547	1.2386	0.9149
Peso total de gas (con N2)	2.967	2.064	1.598	1.323	2.9942	2.0661	1.6078	1.3678
RENDIMIENTOS, % peso:								
Coque	2.472	3.237	3.997	4.659	2.552	3.324	4.185	5.024
Gas seco	0.473	0.583	0.685	0.768	0.503	0.583	0.696	0.855
Hidrogeno	0.059	0.103	0.111	0.114	0.080	0.111	0.122	0.075
H2S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Metano	0.072	0.100	0.130	0.157	0.076	0.096	0.130	0.165
Etano	0.127	0.146	0.170	0.189	0.128	0.147	0.171	0.215
Etileno	0.215	0.233	0.274	0.309	0.220	0.228	0.273	0.400
Propano	0.447	0.432	0.505	0.560	0.448	0.433	0.516	0.831
Propileno	1.934	2.094	2.346	2.513	2.017	2.148	2.436	2.921
n-Butano	0.459	0.459	0.537	0.593	0.463	0.460	0.544	0.839
Isobutano	2.490	2.558	2.954	3.235	2.548	2.603	3.043	4.305
C4 Olefinas	2.444	2.653	2.904	3.031	2.601	2.754	3.007	3.202
1-Buteno	0.535	0.581	0.644	0.676	0.567	0.600	0.666	0.737
Isobutileno	0.536	0.569	0.606	0.622	0.592	0.611	0.648	0.651
c-2-Buteno	0.570	0.623	0.680	0.705	0.585	0.623	0.676	0.687
t-2-Buteno	0.800	0.873	0.964	1.014	0.852	0.912	1.006	1.114
Butadieno	0.004	0.007	0.010	0.014	0.005	0.007	0.010	0.013
Gasolina	42.626	45.278	47.336	48.993	42.104	44.899	47.220	49.584
LCO	25.766	25.484	23.955	22.914	26.078	25.856	24.296	21.241
HCO	20.888	17.221	14.781	12.733	20.685	16.941	14.058	11.198
TOTAL	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
GLP	7.774	8.196	9.247	9.933	8.077	8.398	9.546	12.098
C3s	2.380	2.526	2.851	3.073	2.466	2.580	2.951	3.751
C3=/C3s	0.812	0.829	0.823	0.818	0.818	0.832	0.825	0.779
C4s	5.394	5.670	6.396	6.860	5.612	5.817	6.594	8.346
C4=/C4s	0.453	0.468	0.454	0.442	0.464	0.473	0.456	0.384
C5+ en Gas	6.325	7.286	7.866	8.666	6.653	7.598	8.248	9.824
K	1.143	1.342	1.582	1.805	1.138	1.337	1.607	2.083
Delta coque	2.162	2.413	2.527	2.581	2.242	2.487	2.604	2.412
LCO/HCO	1.234	1.480	1.621	1.800	1.261	1.526	1.728	1.897
Selectiv. Fondos	0.552	0.597	0.618	0.643	0.558	0.604	0.633	0.655
Rel. iC4=/iC4	0.2151	0.2224	0.2053	0.1924	0.2322	0.2348	0.2130	0.1511
Olef GLP	0.5632	0.5791	0.5678	0.5582	0.5718	0.5837	0.5702	0.5061
Rel. C3=/C4=	0.7911	0.7892	0.8078	0.8290	0.7756	0.7798	0.8100	0.9120
Rel. H2/CH4	0.817	1.031	0.851	0.725	1.059	1.155	0.941	0.456

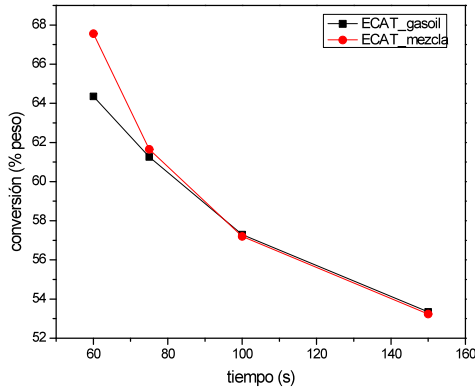


Figura a: Niveles de conversión de los sistemas gasóleo y mezcla (gasóleo-LDPE) con respecto al tiempo de reacción a 460°C

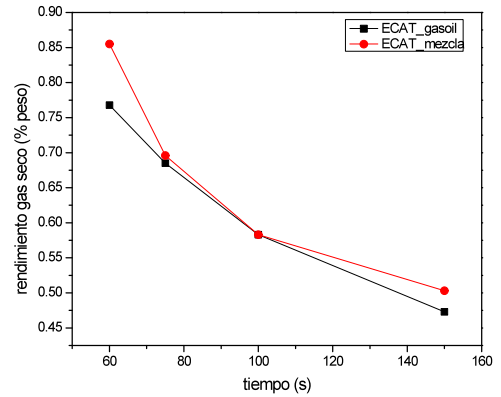


Figura d: Rendimientos obtenidos de gas seco con respecto al tiempo a 460°C

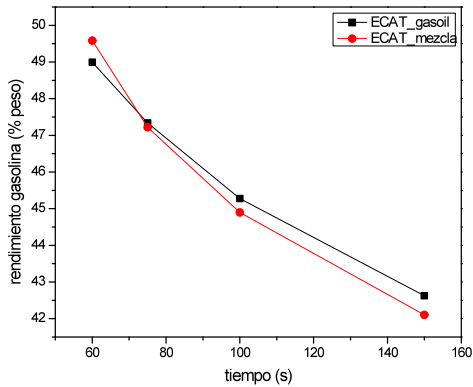


Figura b : Rendimientos obtenidos de gasolina con respecto al tiempo a 460°C

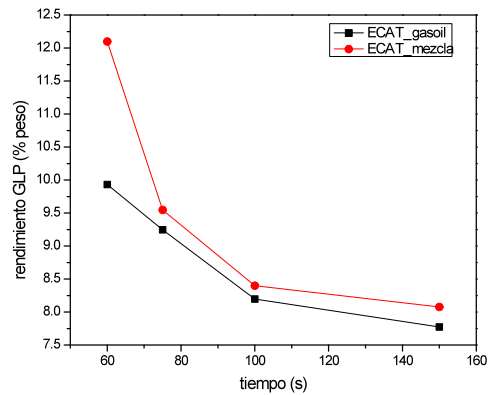


Figura e: Rendimientos obtenidos de GLP con respecto al tiempo a 460°C

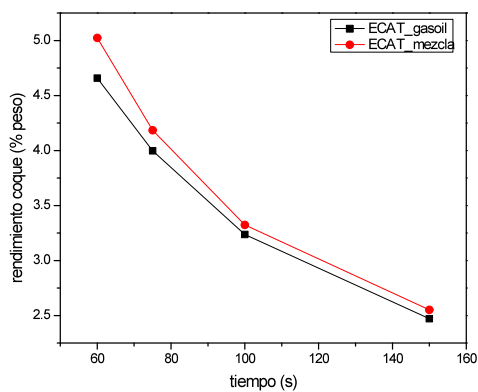


Figura c : Rendimientos obtenidos de coque con respecto al tiempo a 460°C

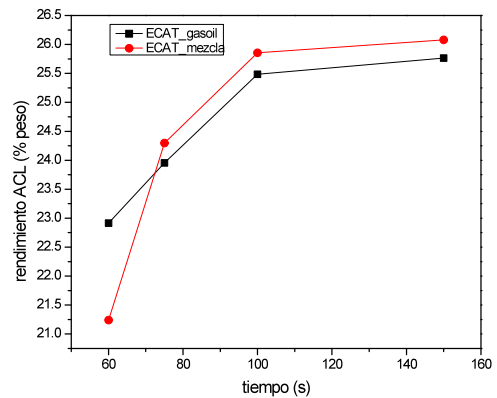


Figura f: Rendimientos obtenidos de ACL con respecto al tiempo a 460°C

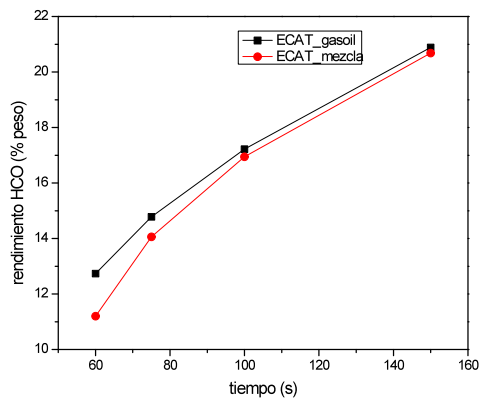


Figura g: Rendimientos obtenidos de HCO con respecto al tiempo a 460°C

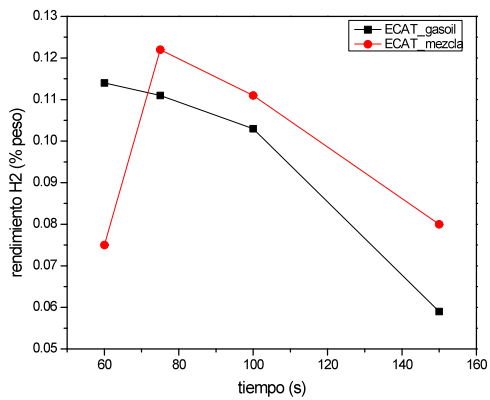


Figura h: Rendimientos obtenidos de H₂ con respecto al tiempo a 460°C

ANEXO 2

Resultados a 520°C

En este apartado se muestran los resultados obtenidos a 520°C, para el gasóleo de referencia y la mezcla gasóleo-LDPE; utilizando los dos catalizadores HDT y ECAT que fueron utilizados en este trabajo.

Tabla de los resultados obtenidos en la evaluación a 520°C

Corrida No.	69	70	71	5	6	7	67	68	72	64	65	66
Nombre del catalizador	ECAT	ECAT	ECAT	ECAT	ECAT	ECAT	HDT	HDT	HDT	HDT	HDT	HDT
Identificación de la carga	GASÓLEO	GASÓLEO	GASÓLEO	MEZCLA	MEZCLA	MEZCLA	GASÓLEO	GASÓLEO	GASÓLEO	MEZCLA	MEZCLA	MEZCLA
Temperatura reaccion, °C	520.0	520.0	520.0	520.0	520.0	520.0	520.0	520.0	520.0	520.0	520.0	520.0
Tiempo reacción, s	150.0	100.0	75.0	150	100.0	75.0	150.0	100.0	75.0	150.0	100.0	75.0
Tiempo agot. catalizador, s	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350
Tiempo agot. liquido, s	1050	700	525	1050	700	525	1050	700	525	1050	700	525
Posicion inyector, pulg	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125	1.125
Relacion C/O, g/g	3.0	4.5	6.0	3.0	4.5	6.0	3.0	4.5	6.0	3.0	4.5	6.0
Conversion, %peso	69.68	73.57	75.55	70.09	72.79	75.66	74.10	76.95	80.19	74.47	77.01	78.95
Peso de catalizador, g	9.000	9.000	9.000	9.00	9.000	9.000	9.000	9.000	9.00	9.000	9.000	9.000
Flujo de carga, g/min	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Peso de producto liquido, g	2.1537	1.3388	0.9067	2.2316	1.5648	1.0426	2.0582	1.2439	0.8439	1.9973	1.2922	0.8861
Peso total de gas (con N2)	3.4932	2.4077	1.8565	3.4912	2.4106	1.8676	3.6205	2.4846	1.9833	3.5901	2.4875	1.9294
RENDIMIENTOS, %peso:												
Coque	2.384	3.221	4.060	2.590	3.237	4.144	3.136	4.126	5.185	3.402	4.364	5.393
Gas seco	1.502	1.641	1.857	1.428	1.467	1.744	1.715	1.907	2.077	1.723	1.902	2.077
Hidrogeno	0.122	0.181	0.194	0.119	0.169	0.196	0.058	0.075	0.056	0.059	0.075	0.073
H2S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Metano	0.476	0.536	0.616	0.457	0.480	0.585	0.550	0.625	0.677	0.553	0.632	0.705
Etano	0.393	0.381	0.446	0.373	0.342	0.413	0.447	0.476	0.494	0.448	0.476	0.502
Etileno	0.511	0.543	0.601	0.480	0.477	0.550	0.660	0.731	0.851	0.663	0.721	0.797
Propano	0.969	0.978	1.085	0.935	0.866	0.986	1.430	1.510	1.857	1.447	1.477	1.622
Propileno	4.058	4.195	4.518	4.140	4.040	4.477	4.238	4.592	4.580	4.350	4.590	4.836
n-Butano	0.898	0.925	1.017	0.874	0.827	0.930	1.251	1.350	1.517	1.264	1.324	1.421
Isobutano	3.871	4.014	4.434	3.812	3.649	4.112	5.068	5.565	6.317	5.162	5.473	5.922
C4 Olefinas	4.671	4.691	4.877	5.295	5.058	5.416	4.950	4.711	4.376	4.558	4.564	4.361
1-Buteno	1.176	1.202	1.256	1.219	1.184	1.273	1.139	1.189	1.119	1.169	1.196	1.206
Isobutileno	1.284	1.254	1.293	1.369	1.283	1.358	1.099	1.137	1.101	1.137	1.157	1.196
c-2-Buteno	0.600	0.565	0.574	1.045	0.964	1.034	1.147	0.725	0.605	0.651	0.542	0.259
t-2-Buteno	1.603	1.662	1.742	1.655	1.618	1.738	1.560	1.650	1.539	1.593	1.657	1.687
Butadieno	0.008	0.009	0.012	0.008	0.009	0.014	0.007	0.009	0.013	0.008	0.011	0.014
Gasolina	50.910	53.153	53.191	50.217	52.807	53.059	51.564	52.560	53.932	51.785	52.727	52.822
LCO	18.701	16.937	15.756	18.201	17.386	16.043	15.785	14.394	12.381	15.575	14.425	13.462
HCO	11.624	9.497	8.694	11.708	9.827	8.299	10.111	8.654	7.427	9.954	8.562	7.592
Ligeros en gasolina	0.413	0.748	0.509	0.798	0.835	0.790	0.753	0.631	0.352	0.780	0.592	0.492
TOTAL	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
GLP	14.879	15.551	16.441	15.855	15.275	16.712	17.690	18.359	18.998	17.562	18.020	18.654
C3s	5.027	5.173	5.604	5.076	4.906	5.463	5.668	6.102	6.436	5.797	6.067	6.458
C3=/C3s	0.807	0.811	0.806	0.816	0.824	0.820	0.748	0.753	0.712	0.750	0.757	0.749
C4s	9.440	9.630	10.328	9.981	9.533	10.459	11.269	11.625	12.210	10.984	11.361	11.704
C4=/C4s	0.495	0.487	0.472	0.531	0.531	0.518	0.439	0.405	0.358	0.415	0.402	0.373
C5+ en Gas	14.955	16.816	18.124	13.786	14.710	15.460	15.657	17.349	21.824	16.380	17.150	19.008
K	2.298	2.783	3.090	2.343	2.675	3.108	2.862	3.339	4.048	2.917	3.350	3.750
Delta coque	1.038	1.157	1.314	1.105	1.210	1.333	1.096	1.236	1.281	1.166	1.303	1.438
LCO/HCO	1.609	1.783	1.812	1.555	1.769	1.933	1.561	1.663	1.667	1.565	1.685	1.773
Selectiv. Fondos	0.617	0.641	0.644	0.609	0.639	0.659	0.610	0.625	0.625	0.610	0.628	0.639
Rel. iC4=/iC4	0.3318	0.3123	0.2917	0.3591	0.3516	0.3301	0.2168	0.2044	0.1743	0.2203	0.2115	0.2019
Olef GLP	0.5866	0.5714	0.5715	0.5951	0.5956	0.5920	0.5194	0.5067	0.4714	0.5073	0.5080	0.4930
Rel. C3=/C4=	0.8687	0.8943	0.9265	0.7818	0.7989	0.8266	0.8561	0.9749	1.0465	0.9543	1.0058	1.1088
Rel. H2/CH4	0.256	0.338	0.315	0.260	0.352	0.335	0.106	0.121	0.083	0.106	0.118	0.104

