



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

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

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

PRESENTA:
I.Q. LUIS ENRIQUE RAMOS ALONSO

DIRECTOR DE TESIS:
DRA. MARÍA GUADALUPE CÁRDENAS GALINDO



SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P., AGOSTO 2020

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

Agradecimiento al apoyo recibido de los proyectos:

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



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

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

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

PRESENTA:

I.Q. LUIS ENRIQUE RAMOS ALONSO

SINODALES:

DRA. MARÍA GUADALUPE
CÁRDENAS GALINDO

DRA. ALMA GABRIELA
PALESTINO ESCOBEDO

DRA. GLORIA JANNETH
LÓPEZ MERCADO

DR. BRENT EDWARD HANDY

DR. ANTONIO ARAGÓN PIÑA



SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P., AGOSTO 2020

Resumen

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

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

Abstract

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

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

Dedicatorias

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

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

Agradecimientos

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

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

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

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

Apoyo Técnico

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

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

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

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

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

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

Índice General

Resumen	iii
Abstract	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos.....	vi
Apoyo Técnico	vii
Índice General.....	viii
Índice de Figuras	xii
Índice de Tablas	xviii
Lista de abreviaturas principales	xxi
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Definición de pirólisis.....	4
Capítulo 2 Antecedentes	6
2.1 Especificaciones de los combustibles de transporte	6
2.2 Productos pirólisis térmica de poliolefinas	7
2.3 Productos en pirólisis catalítica de poliolefinas	8
2.4 Propiedades físico-químicas de los catalizadores utilizados en la pirólisis de poliolefinas	9
2.5 Temperaturas de operación.....	12
2.6 Reactores más adecuados en pirólisis de poliolefinas.....	14
2.7 Gas inerte de arrastre	18
2.8 Producción de combustibles mediante pirólisis catalítica de poliolefinas	19
2.9 Producción de compuestos monoaromáticos mediante pirólisis catalítica de poliolefinas	21
2.10 Producción de alcanos lineales y ramificados mediante pirólisis catalítica de poliolefinas	23
2.11 Productos de co-pirólisis catalítica de poliolefinas con biomásas.....	25
Capítulo 3 Justificación, Hipótesis y Objetivos	27
3.1 Justificación	27

3.2 Hipótesis	28
3.3 Objetivo General.....	29
3.4 Objetivos Particulares.....	29
Capítulo 4 Materiales y Métodos	30
4.1 Materiales utilizados.....	30
4.2 Pretratamiento de muestras de poliolefinas.....	32
4.2.1 Determinación de cenizas totales	32
4.2.2 Análisis termogravimétrico	33
4.3 Preparación de catalizadores	33
4.3.1 Proceso de jerarquización de zeolitas	33
4.3.2 Síntesis esponja celular mesoestructurada modificada con aluminio	35
4.3.3 Proceso de Impregnación de níquel.....	36
4.4 Caracterización de catalizadores.....	38
4.4.1 Fisisorción de nitrógeno	38
4.4.2 Microscopía electrónica de transmisión y microanálisis de energía dispersa	42
4.4.3 Difracción de rayos X (XRD).	42
4.4.4 Dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS)	43
4.4.5 Espectrometría de luz infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	45
4.4.6 Desorción de piridina acoplada con FTIR	47
4.5 Pirólisis catalítica	49
4.6 Análisis de productos de pirólisis térmicas y catalíticas.....	53
Capítulo 5 Caracterización de aluminosilicatos sintetizados y modificados	55
5.1 Caracterización morfológica de materiales tipo esponjas celulares mesoestructuradas	55
5.1.1 Análisis de morfología en esponjas celulares mesoestructuradas.....	64
5.2 Caracterización de acidez de materiales tipo esponjas celulares mesoestructuradas	67
5.2.1 Análisis de acidez de materiales tipo esponjas celulares mesoestructuradas	68

5.3 Caracterización de morfología en zeolitas HZSM5 e HY comerciales y modificadas	70
5.3.1 Análisis de morfología en Zeolitas HZSM5 e HY microporosas y jerárquicas	78
5.4 Caracterización de acidez en zeolitas HZSM5 e HY microporosas y jerárquicas	80
5.4.1 Análisis de acidez en zeolitas HZSM5 e HY microporosas y jerárquicas.	82
Capítulo 6 Resultados en pirólisis térmicas y catalíticas de poliolefinas con bagazo de agave tequilero	85
6.1 Selección de parámetros de operación	87
6.1.1 Temperatura de operación.....	87
6.1.2 Flujo volumétrico de gas acarreador	89
6.1.3 Cantidad de catalizador	93
6.2 Rendimientos y caracterización de aceites de pirólisis catalíticas de PP	94
6.2.1 Análisis de rendimientos y calidad de aceites en pirólisis catalíticas de PP	102
6.3 Rendimientos y caracterización de aceites de co-pirólisis catalítica de polipropileno con bagazo de agave tequilero	108
6.3.1 Análisis de rendimientos y calidad de aceite en pirólisis catalíticas de polipropileno con bagazo de agave tequilero	115
6.4 Rendimientos y caracterización de aceites de pirólisis catalítica de mezcla de poliolefinas con bagazo de agave tequilero.....	117
6.4.1 Análisis de rendimientos y calidad de aceite en pirólisis catalíticas de mezclas de poliolefinas y bagazo de agave tequilero	120
Capítulo 7 Conclusiones	125
Apéndice 1. Fundamento teórico en técnicas de caracterización	128
1.1 Análisis Termogravimétrico.....	128
1.2 Fisisorción de nitrógeno	129
1.2.1 Método BET para el cálculo del área superficial total	130
1.2.2 Método “t” para el cálculo del área externa.....	132
1.2.3 Método BJH para el cálculo de la distribución de poro	134
1.2.4 Factor de jerarquización	134

1.3 Microscopía electrónica de transmisión.....	135
1.3.1 Microanálisis de energía dispersa	136
1.4 Difracción de rayos X.....	137
1.5 Espectrometría de luz infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	138
Apéndice 2. Resultandos complementarios en caracterización de aluminosilicatos	141
2.1 Micrografías TEM de los diferentes aluminosilicatos sintetizados y modificados	141
2.2 Espectros Infrarrojo de aluminosilicatos sintetizados con piridina adsorbida...	144
Apéndice 3. Análisis de aceites de pirólisis mediante espectrometría de luz infrarroja	147
Apéndice 4. Resultados TGA de bagazo de agave tequilero puro y en mezcla con poliolefinas	161
Referencias	165

Índice de Figuras

Figura 1.1 Distribución de la demanda actual de plástico dependiendo (a) de su aplicación y (b) del tipo de polímero (López et al. 2017).	1
Figura 2.1 Análisis termogravimétrico de PS, PE y PP (Miandad et al. 2017).	13
Figura 2.2 Sistema de reacción de dos etapas (Wong et al. 2015).	14
Figura 2.3 Esquema e instrumentación de reactor de horno tornillo (Czajczyńska et al. 2017).	15
Figura 2.4 Esquema reactor cónico de lecho de chorro (Czajczyńska et al. 2017)..	16
Figura 2.5 Esquema reactor de lecho fluidizado (López et al. 2017).....	17
Figura 2.6 Esquema para la obtención de los productos principales en una mezcla para uso como combustible de transporte.....	21
Figura 4.1 Productos hechos a base de poliolefinas.	32
Figura 4.2 Procedimiento para la jerarquización de zeolitas.	34
Figura 4.3 Representación procedimiento de jerarquización de zeolitas.	34
Figura 4.4 Procedimiento para la síntesis de AIMCF	35
Figura 4.5 Representación gráfica proceso de síntesis de AIMCF (Song et al. 2017).	36
Figura 4.6 Procedimiento para la impregnación de níquel	37
Figura 4.7 Esquema equipo de Fisisorción.	41
Figura 4.8 Patrón de dispersión a ángulos bajos de una MCF y su correspondiente ajuste a la dispersión de esferas uniformes de radio R (Schmidt-winkel et al. 2000).	45
Figura 4.9 Unidades de construcción secundarias (SBU) presentes en estructuras de zeolitas (Mozgawa et al. 2011).....	46
Figura 4.10 Equipo reactor semicontinuo de lecho fijo construido en casa.	49
Figura 4.11 A) Celda portamuestra y embolo B) Celda portamuestra y embolo embonados C) Muestra dentro de portamuestra D) Lecho de catalizador sobre portamuestra.	50

Figura 4.12 Portamuestra montado en tubo reactor A) antes de la pirólisis. B) durante la pirólisis.....	52
Figura 4.13 Equipo de destilación simple.....	53
Figura 5.1 Isotermas de adsorción de nitrógeno materiales MCF.....	55
Figura 5.2 Distribución diámetro de poro método BJH para materiales MCF, desorción.	57
Figura 5.3 Patrones de dispersión de rayos X a ángulos bajos de esponjas celulares mesoestructuradas.....	58
Figura 5.4 Micrografías HRTEM en muestra MCF.....	59
Figura 5.5 Micrografías HRTEM en muestra AIMCF.....	59
Figura 5.6 Micrografías HRTEM en muestra AIMCF/10Ni.....	60
Figura 5.7 Micrografía STEM con análisis EDS para muestra AIMCF/10Ni.....	61
Figura 5.8 Derecha: esquema de los poros esféricos interconectados tipo fondo de botella característicos de materiales MCF. Izquierda: esquema de la sección transversal de la estructura exhibida por materiales MCF. Las áreas sombreadas en gris representan la sílice, las matrices circulares representan las celdas esféricas (ver círculo) y las áreas negras dentro de las celdas representan las ventanas (Gracia et al. 2018; Schmidt-winkel et al. 2000).....	62
Figura 5.9 Proceso de formación de partículas metálicas pequeñas, altamente resistentes a la sinterización, para una muestra de aluminosilicato impregnada con níquel por el método de deposición-precipitación (Burattin et al. 2000).....	63
Figura 5.10 Patrón XRD de muestra AIMCF/10Ni.....	64
Figura 5.11 Espectros Infrarrojo con termodesorción de piridina muestra AIMCF. ..	67
Figura 5.12 Espectros Infrarrojo con termodesorción de piridina muestra AIMCF/10Ni	68
Figura 5.13 Estimación cualitativa de cantidad de sitios ácidos presentes en aluminosilicatos mesoporosos A) tipo Lewis B) tipo Brønsted.	69
Figura 5.14 Isotermas de adsorción de nitrógeno en zeolitas HY.....	70

Figura 5.15 Isotermas de adsorción de nitrógeno en zeolitas HZSM5	70
Figura 5.16 Distribución diámetro de poro método BJH para materiales HZSM5, desorción.....	72
Figura 5.17 Distribución diámetro de poro método BJH para materiales HY, desorción.	72
Figura 5.18 Difracción de rayos X materiales HZSM5.....	73
Figura 5.19 Difracción de rayos X materiales HY.....	73
Figura 5.20 Espectros Infrarrojo de muestras zeolitas tipo HZSM5.	74
Figura 5.21 Espectros Infrarrojo de muestras zeolitas tipo HY.....	75
Figura 5.22 Micrográficas HRTEM muestra HYJ/10Ni.....	76
Figura 5.23 Micrografía STEM con análisis EDS para muestra HYJ/10Ni	77
Figura 5.24 Espectros Infrarrojo con termodesorción de piridina en zeolitas tipo HZSM5.	81
Figura 5.25 Espectros Infrarrojo con termodesorción de piridina en zeolitas tipo HY.	82
Figura 5.26 Estimación cualitativa de cantidad de sitios ácidos presentes en zeolitas tipo HZSM5 e HY A) tipo Lewis B) tipo Brønsted.	83
Figura 6.1 a) ceras sobre el tubo reactor producto de la pirólisis térmica de PP b) ceras recolectadas de la pirólisis térmica de PP c) muestra de aceites condensables en pirólisis catalítica de PP.	86
Figura 6.2 Catalizadores después de pirólisis catalítica de PP a) MCF b) AIMCF c) HZSM5 (CBV5020) d) HY (CBV720).....	86
Figura 6.3 Perfiles de descomposición de poliolefinas con rampa de calentamiento de 50°C/min.	87
Figura 6.4 Espectro ATR-IR de compuestos ligeros de pirólisis térmica de PP	96
Figura 6.5 Espectros ATR-IR de compuestos ligeros de pirólisis catalítica de PP... ..	98
Figura 6.6 Espectros ATR-IR de compuestos pesados de pirólisis catalítica de PP.	99
Figura 6.7 Gráficas de barras de rendimientos globales en las pirólisis catalíticas de PP.	103

Figura 6.8 Intensidades relativas de bandas de absorción características de olefinas en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados	104
Figura 6.9 Intensidades relativas de bandas de absorción características de aromáticos en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados	105
Figura 6.10 Espectro ATR-IR de muestra de pirólisis térmica de Bagazo de Agave Tequilero a 450°C	110
Figura 6.11 Espectros ATR-IR de compuestos ligeros en pirólisis catalítica de PP con BAT.	112
Figura 6.12 Espectros ATR-IR de compuestos pesados de pirólisis catalítica de PP con BAT.	113
Figura 6.13 Gráficas de barras de rendimientos globales en pirólisis y co-pirólisis catalíticas de PP con BAT	115
Figura 6.14 Espectros ATR-IR de compuestos de pirólisis catalítica de mezcla de poliolefinas con BAT.....	119
Figura 6.15 Gráficas de barras de rendimientos globales en pirólisis catalíticas de mezclas de poliolefinas con BAT.	120
Figura 6.16 Intensidades relativas de bandas de absorción características de olefinas en compuestos de las pirólisis catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT.	123
Figura 6.17 Intensidades relativas de bandas de absorción características del grupo metileno (CH ₂) en compuestos de pirólisis catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT.....	124
Figura 6.18 Intensidades relativas de bandas de absorción asociada a vibraciones de anillos de cicloalcanos (968 cm ⁻¹) en compuestos de las pirólisis catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT.	124
Figura A1.1 Proceso de adsorción de adsorativo sobre un adsorbente poroso (Torres, 2019).	130

Figura A1.2 Factor jerárquico para diferentes nanomateriales(Rivera Cedillo & Cárdenas Galindo, 2018).	135
Figura A1.3 Relación entre la distancia interplanar y los parámetros de red en cada estructura cristalina.	138
Figura A2.1 Micrografías HRTEM muestra MCF.....	141
Figura A2.2 Micrografías HRTEM muestra AIMCF.....	142
Figura A2.3 Micrografías HRTEM muestra AIMCF/10Ni.	143
Figura A2.4 Espectros infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HZSM5 comercial con piridina adsorbida.....	144
Figura A2.5 Espectros infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HZSM5J con piridina adsorbida.	144
Figura A2.6 Espectros infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HZSM5J/10Ni con piridina adsorbida.....	145
Figura A2.7 Espectros infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HY comercial con piridina adsorbida.....	145
Figura A2.8 Espectros infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HYJ con piridina adsorbida	146
Figura A2.9 Espectros infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HYJ/10Ni con piridina adsorbida	146
Figura A3.1 Espectros ATR-IR de algunos reactivos de alta pureza.....	149
Figura A3.2 Espectros ATR-IR de muestras de diésel y gasolinas.	149
Figura A3.3 Intensidades relativas de bandas de absorción características de isoalcanos en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados	150
Figura A3.4 Intensidades relativas de bandas de absorción asociada a vibraciones de anillos de cicloalcanos (968 cm^{-1}) en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados.....	151
Figura A3.5 Intensidades relativas de bandas de absorción características del grupo metileno (CH_2) en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A)Ligeros B) Pesados.....	152

Figura A4.1 Perfil de descomposición de BAT con rampa de calentamiento de 10°C/min.....	161
Figura A4.2 Perfil de descomposición de BAT con rampa de calentamiento de 50°C/min.....	162
Figura A4.3 Perfil de descomposición de mezcla de PP con BAT al 50% en peso con rampa de calentamiento de 50°C/min.....	163
Figura A4.4 Perfil de descomposición de mezcla conformada por 40% en peso de PP, 35% de LDPE, 20% de HDPE y 5% de BAT con rampa de calentamiento de 50°C/min.....	164

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Relación entre clases de hidrocarburos y propiedades de combustible diésel (Chevron, 1998).....	7
Tabla 2.2 Catalizadores utilizados en pirólisis catalítica de poliolefinas (López et al. 2017).	9
Tabla 2.3 Ventajas/desventajas entre alimentar el catalizador “En mezcla” y “Por separado” (López et al. 2017; Kunwar et al. 2016).....	12
Tabla 2.4 Principales propiedades de los productos líquidos de la hidroreformación de LDPE (Escola et al. 2014).	18
Tabla 2.5 Condiciones de operación utilizadas para la obtención de un rendimiento alto hacia compuestos n-alcanos (Manos et al. 2000).	24
Tabla 2.6 Condiciones de operación utilizadas para la obtención de un rendimiento alto hacia compuestos isoalcanos(Escola et al. 2014).	24
Tabla 4.1 Lista de reactivos utilizados durante esta investigación	30
Tabla 5.1 Propiedades texturales materiales MCF. *S _{BET} : área BET, S _t : área externa, HF: factor jerárquico	56
Tabla 5.2 Propiedades texturales de zeolitas tipo HZSM5 e HY. *S _{BET} : área BET, S _t : área externa, HF: factor jerárquico.....	71
Tabla 6.1 Cenizas totales de muestras de poliolefinas	88
Tabla 6.2 Rendimientos en pirólisis térmica de PP a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: tiempo de reacción de 30 minutos, flujo de N ₂ de 50mL/min y calentamiento directo.	89
Tabla 6.3 Rendimientos en pirólisis catalítica de PP a diferentes flujos volumétricos. Condiciones de operación: se utiliza HY como catalizador, tiempo de reacción de 30 minutos, temperatura de 550°C, Rel. P/C de 10 y calentamiento directo.	90
Tabla 6.4 Rendimientos en pirólisis catalítica de PP a diferentes relaciones plástico/catalizador. Condiciones de operación: se utiliza HY como	

catalizador, tiempo de reacción de 30 minutos, temperatura de 450°C, flujo de N_2 de 100mL/min y calentamiento directo.....	93
Tabla 6.5 Rendimientos globales a carbón, gases, ceras, aceite, ligeros y pesados en las pirólisis catalíticas de PP. Condiciones de operación: tiempo de reacción de 30 minutos, temperatura de 450°C, Rel. P/C de 20, flujo de N_2 de 100mL/min y calentamiento directo.	94
Tabla 6.6 Rendimientos globales en pirólisis y co-pirólisis catalíticas de PP, BAT y PP con BAT en mezcla. Condiciones de operación: tiempo de reacción 30 minutos, temperatura 450°C, Rel. P/C de 20, flujo de N_2 100mL/min y calentamiento directo.	109
Tabla 6.7 Rendimientos globales en pirólisis térmica y catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT. Condiciones de operación: tiempo de reacción de 30 minutos, temperatura de 450°C, flujo de N_2 de 100mL/min, calentamiento directo, para las pirólisis catalíticas con la tercia de catalizadores tipo zeolita HY se utilizó una Rel. Plástico/Catalizador de 20 y para las pirólisis catalíticas con HZSM5 y AIMCF con AIMCF/10Ni se llevaron a cabo con una Rel. Plástico/Catalizador de 10.	118
Tabla A1.1 Parámetros para el modelo Harkins-Jura.....	133
Tabla A3.1 Rangos de frecuencias teóricos para vibraciones características de algunas moléculas de hidrocarburos y compuestos oxigenados mediante ATR-IR.	147
Tabla A3.2 Comparación de bandas de absorción identificadas en espectros ATR-IR de compuestos ligeros de pirólisis catalítica de PP.....	153
Tabla A3.3 Comparación de bandas de absorción identificadas en espectros ATR-IR de compuestos pesados de pirólisis catalítica de PP.....	154
Tabla A3.4 Comparación de bandas de absorción identificadas en espectros ATR-IR de compuestos ligeros de pirólisis catalítica de PP con BAT	155
Tabla A3.5 Comparación de bandas de absorción identificadas en espectros ATR-IR de compuestos pesados de pirólisis catalítica de PP con BAT	157

Tabla A3.6 Comparación de bandas de absorción identificadas en espectros ATR-IR de muestras de pirólisis catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT.	159
---	-----

Lista de abreviaturas principales

PP: Polipropileno

PE: Polietileno

LDPE: Polietileno de Baja Densidad

HDPE: Polietileno de Alta Densidad

BAT: Bagazo de Agave Tequilero

MCF: Esponja Celular Mesoestructurada

AlMCF: Esponja Celular Mesoestructurada modificada con Aluminio

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

HY: Zeolita Comercial Sintética HY

HYJ: Zeolita HY Jerárquica

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

HZSM5: Zeolita Comercial Sintética HZSM5

HZSM5J: Zeolita HZSM5 Jerárquica

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

U.A.: Unidades Arbitrarias

SBU: Unidades de Construcción Secundarias

SAXS: Dispersión de rayos X en ángulos bajos

XRD: Difracción de rayos X en ángulos amplios

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión

FTIR: Espectrometría de Luz Infrarroja con Transformada de Fourier

Rel. P/C: Relación plástico/catalizador.

Capítulo 1 Introducción

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

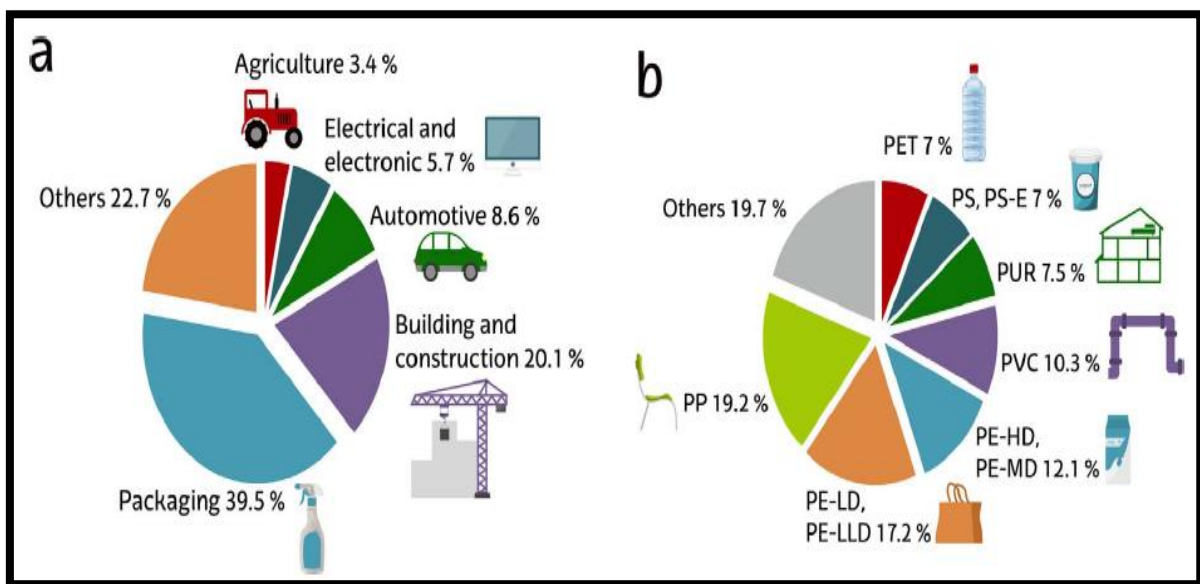


Figura 1.1 Distribución de la demanda actual de plástico dependiendo (a) de su aplicación y (b) del tipo de polímero (López et al. 2017).

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

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

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

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

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

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

1.1 Definición de pirólisis

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

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

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

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

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

Capítulo 2 Antecedentes

2.1 Especificaciones de los combustibles de transporte

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

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

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

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

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

2.2 Productos pirólisis térmica de poliolefinas

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

- 1) Con altas temperaturas entre los 800°C y 900°C se obtienen principalmente alcanos y olefinas ligeros con longitud de cadena entre uno y cuatro carbonos. Si lo que se está buscando es optimizar el rendimiento a olefinas entonces el tiempo de residencia debe ser muy corto (menor a 600 ms), de no ser así una parte de las olefinas se convierten en alcanos.
- 2) Con temperaturas medianas entre los 600°C y 800°C se obtienen mezclas también con alcanos y olefinas con longitud de cadena entre uno y cuatro carbonos. Pero adicionalmente las mezclas también contienen compuestos aromáticos policíclicos (PAHs), compuestos monoaromáticos y ceras (hidrocarburos con longitud de cadena mayor a veinte carbonos).
- 3) Con bajas temperaturas entre los 400°C y 500°C, así como tiempos de residencia cortos se obtienen rendimientos mayores al 80% en peso hacia la producción de ceras ligeras (hidrocarburos con longitud de cadena entre veinte y treinta y seis carbonos) y de ceras pesadas (hidrocarburos con longitud de cadena mayor a treinta y seis carbonos).

2.3 Productos en pirólisis catalítica de poliolefinas

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

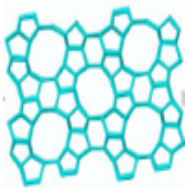
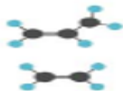
A temperaturas menores de 600°C si cambian los productos, convirtiendo las ceras pesadas en una mezcla de hidrocarburos con longitud de cadena en el rango de

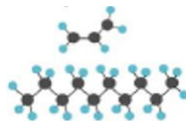
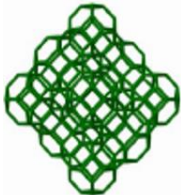
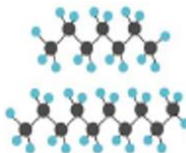
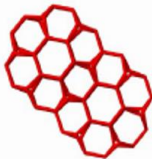
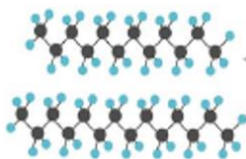
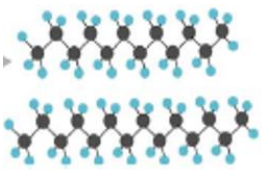
gasolina (entre cinco y doce carbonos) y diésel (entre trece y veintidós carbonos). En la revisión realizada por Escola et al. (2014) se presenta una clasificación alternativa, clasificando los productos obtenidos como gases de combustión (longitud de cadena entre uno y cuatro carbonos), gasolina (longitud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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.5 Temperaturas de operación

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

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

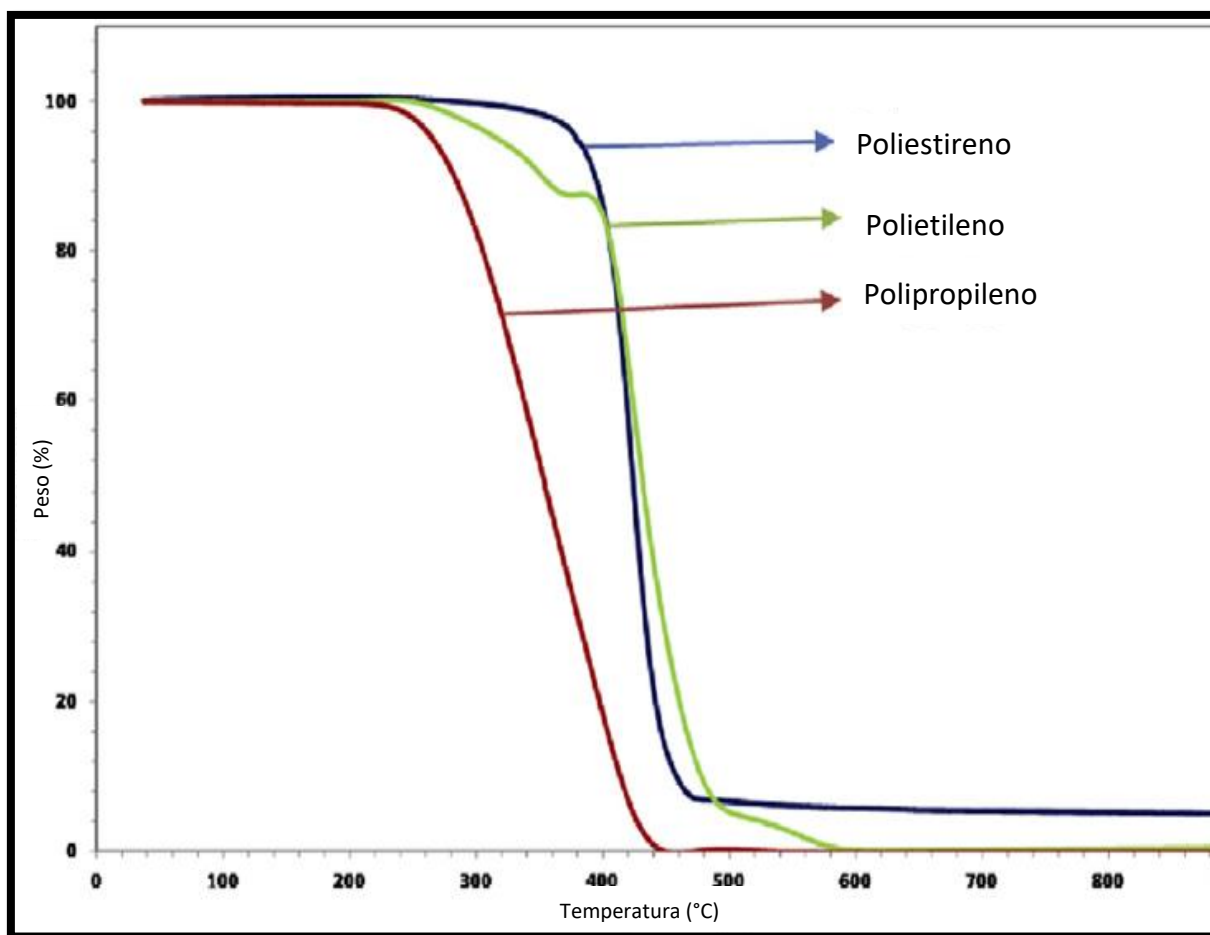


Figura 2.1 Análisis termogravimétrico (TGA) de PS, PE y PP (Miandad et al. 2017).

2.6 Reactores más adecuados en pirólisis de poliolefinas

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

1.- Sistema de reacción en dos etapas:

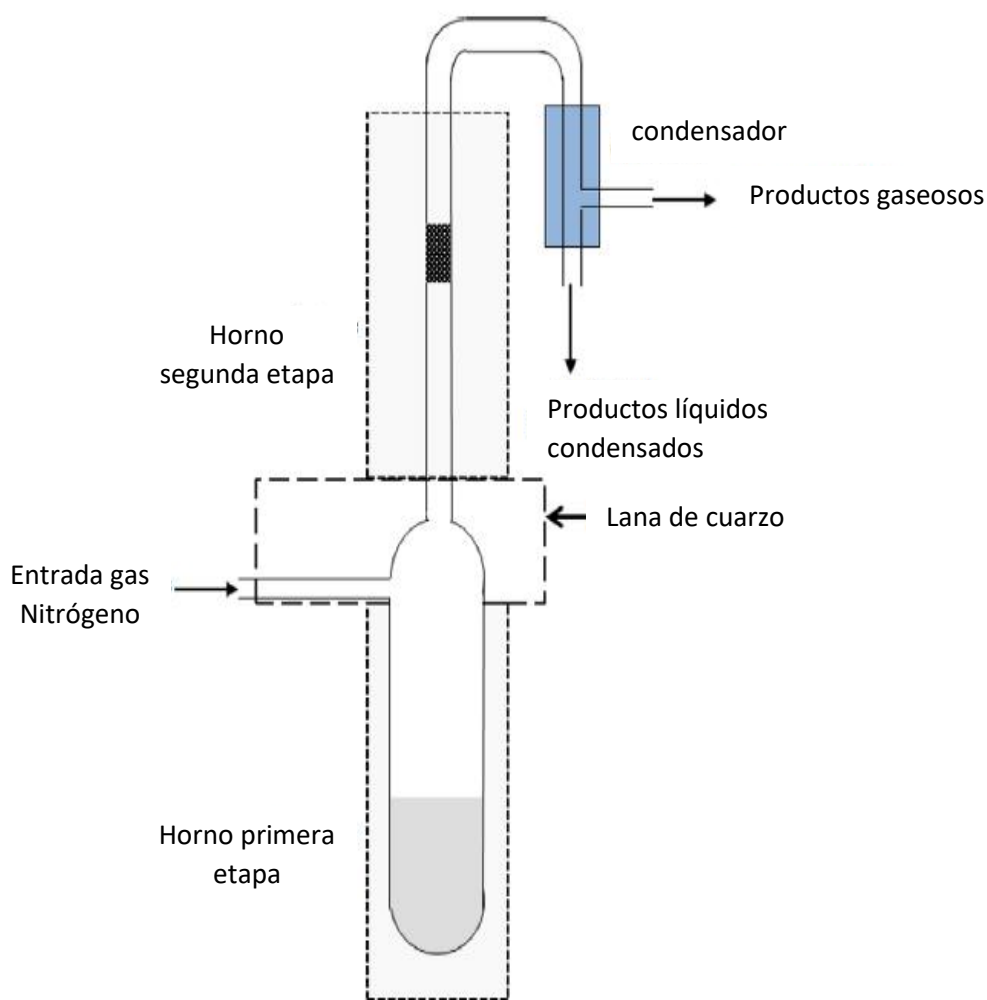


Figura 2.2 Sistema de reacción de dos etapas (Wong et al. 2015).

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

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

2.- Reactor de horno tornillo:

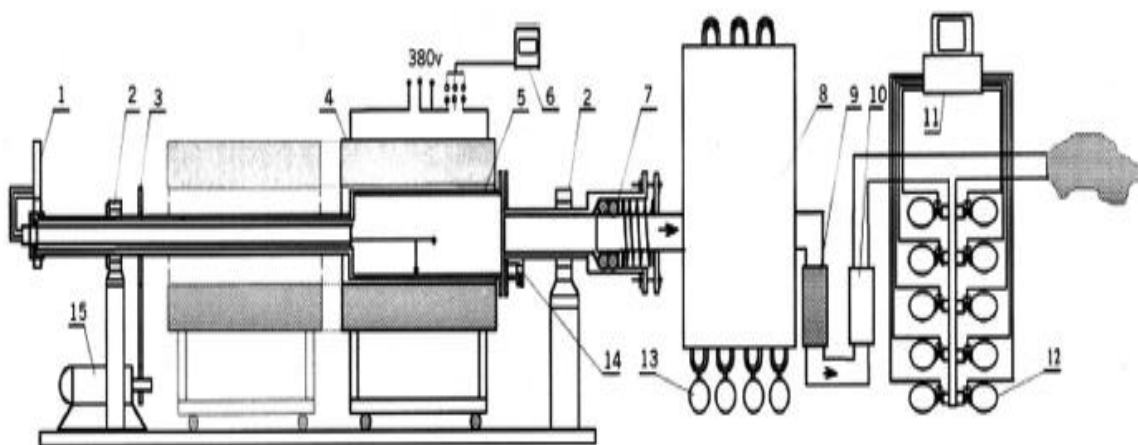


Figura 2.3 Esquema e instrumentación de reactor de horno tornillo (Czajczyńska et al. 2017). 1) termómetro; 2) soporte; 3) engranajes; 4) horno eléctrico; 5) tambor rotatorio; 6) controlador de temperatura; 7) sello; 8) condensador; 9) filtro; 10) medidor de flujo; 11) computadora; 12) dispositivo de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

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

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

3.- Reactor cónico de lecho de chorro:

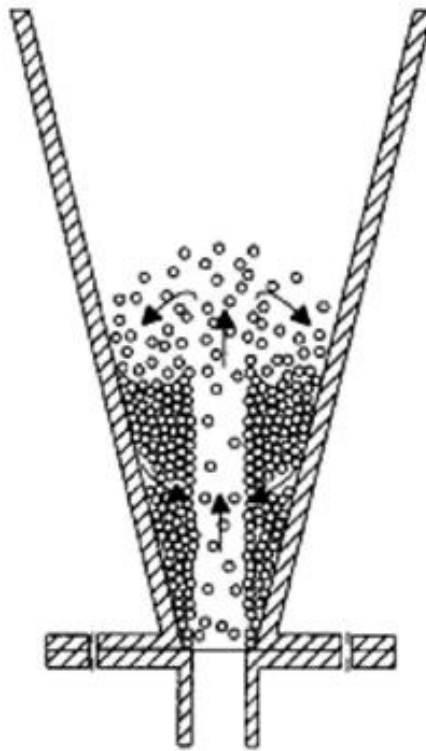


Figura 2.4 Esquema reactor cónico de lecho de chorro (Czajczyńska et al. 2017).

4.- Reactor de lecho fluidizado:

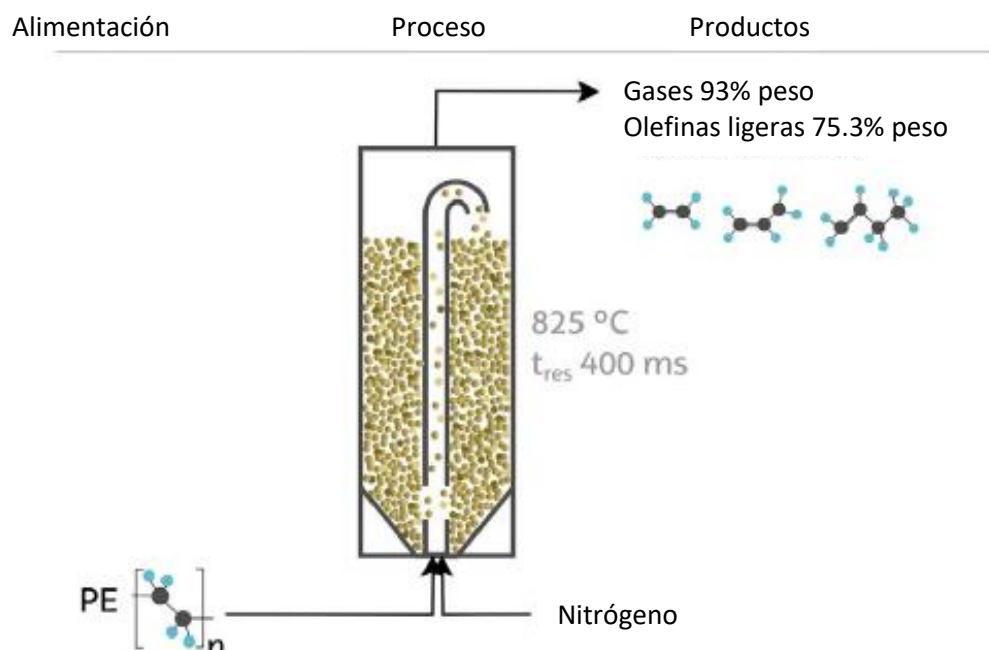


Figura 2.5 Esquema reactor de lecho fluidizado (López et al. 2017).

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

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

2.7 Gas inerte de arrastre

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

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

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

a Medido por HPLC. b Obtenido por análisis Piona.

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

2.8 Producción de combustibles mediante pirólisis catalítica de poliolefinas

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

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

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

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

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

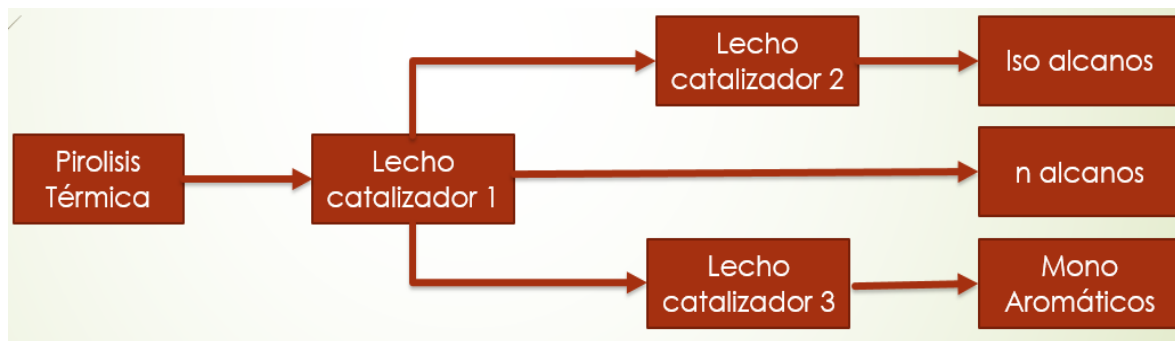


Figura 2.6 Esquema para la obtención de los productos principales en una mezcla para uso como combustible de transporte.

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

2.9 Producción de compuestos monoaromáticos mediante pirólisis catalítica de poliolefinas

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

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

Respecto a la acidez de los materiales catalíticos ni en la investigación de Nishino et al. (2018) ni en la de Akubo et al. (2017) se reporta la acidez de los catalizadores que utilizan. Los valores que se pueden tomar como referencia para comparar la acidez que se necesita serían los reportadas por Escola et al. (2014), cuya investigación está enfocada en la producción de isoalcanos y reportan una acidez total de 0.101 mmol $\text{NH}_3/\text{g cat.}$ Así como la investigación realizada por Olazar et al. (2009) en donde se utiliza un catalizador FCC con un pretratamiento de vapor a 816°C por 8 horas cuya acidez total es de 0.598 mmol $\text{NH}_3/\text{g cat.}$ y obtienen rendimientos hacia compuestos aromáticos de 50.4% en peso pero de los cuales 21% es de monoaromáticos y 29% de compuestos poliaromáticos (PAHs).

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

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

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

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

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

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

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

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

2.11 Productos de co-pirólisis catalítica de poliolefinas con biomasas

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

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

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

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

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

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

Capítulo 3 Justificación, Hipótesis y Objetivos

3.1 Justificación

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

3.2 Hipótesis

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

3.3 Objetivo General

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

3.4 Objetivos Particulares

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

Capítulo 4 Materiales y Métodos

4.1 Materiales utilizados

En la Tabla 4.1 se encuentran los reactivos que se utilizaron durante esta investigación, tanto para la síntesis de catalizadores como para los experimentos de pirólisis catalíticas.

Tabla 4.1 Lista de reactivos utilizados durante esta investigación.

Número	Substancia	Aplicación	Descripción	Procedencia
1	Poliolefinas	Pirólisis Catalítica	Muestras de polipropileno y polietilenos de alta y baja densidad	Bolsas típicas de basura marca REYMA
2	Bagazo de Agave Tequilero		Muestra de bagazo de agave tequilero malla 50	Secado y pulverizado en nuestro laboratorio.
3	Nitrógeno		Nitrógeno gaseoso de alta pureza, pureza > 99.997%	INFRA / PRAXAIR
4	CBV720		Zeolita sintética HY microporosa	Zeolyst
5	CBV5020		Zeolita sintética HZSM5 microporosa	Zeolyst
6	Nitrato de níquel hexahidratado	Impregnación de Níquel	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Complexometría EDTA 94.5-105.5%	Sigma Aldrich
7	Urea		CH_4N_2O Pureza > 99.9%	SHELTON SCIENTIFIC.
8	Ácido nítrico		HNO_3 en agua Concentración 65.8%	J.T.BAKER

Número	Substancia	Aplicación	Descripción	Procedencia
9	Glicerol	Jerarquización de la zeolita.	$C_3H_8O_3$ Pureza > 99.5%	Sigma Aldrich
10	3-(Fenilamina) propil trimetoxysilano (PHAPTMS)		$C_6H_5NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ Forma líquida	Sigma Aldrich
11	Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH)		$(CH_3CH_2CH_2)_4N(OH)$ Solución en agua 1.0 Molar	Sigma Aldrich
12	PEG-PPG-PEG, Pluronic® P-123	Síntesis de catalizador tipo esponja mesocelular de sílice	Copolímero en tres bloques de poli (etilen glicol)-poli (propilen glicol)-poli (etilen glicol) Peso molecular promedio en número (Mn) ~5,800	Sigma Aldrich
13	Ácido clorhídrico		HCl en agua Concentración 36.5-38.0%	J.T.BAKER
14	Tetraetilo ortosilicato (TEOS)		$C_8H_{20}O_4Si$ Pureza > 99.5% Trazas metálicas < 20.0 ppm	Sigma Aldrich
15	Mesitileno (TMB)		1,3,5-trimetil benceno Líquido, pureza > 98.0%	Sigma Aldrich
16	Isopropóxido de aluminio (IAI)		$Al[OCH(CH_3)_2]_3$ Isopropóxido de aluminio pureza $\geq$ 99.99% trazas metálicas	Sigma Aldrich
17	Alcohol isopropílico		2-Propanol Pureza > 99.96%	J.T.BAKER

4.2 Pretratamiento de muestras de poliolefinas

Las muestras de poliolefinas consisten en bolsas de empaque manufacturadas con polipropileno, polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad. Las muestras utilizadas se compraron nuevas de la marca REYMA pero podrían encontrarse fácilmente en los residuos domésticos comunes. En la Figura 4.1 se puede observar una muestra de estos productos.



Figura 4.1 Productos hechos a base de poliolefinas.

4.2.1 Determinación de cenizas totales

La determinación del porcentaje de contenido inorgánico (cenizas totales) se realizó mediante una diferencia de pesos entre una muestra de poliolefinas y sus cenizas tras ser calcinada. El procedimiento consistió en colocar las muestras de poliolefinas en crisoles y pesarlas, posteriormente se mantuvieron las muestras en estufa durante 2 horas a 100 °C, después se pusieron las muestras en mufla a temperatura de 600°C y se dejaron en estas condiciones por 12 horas, al finalizar este periodo de tiempo todas las muestras colocadas perdieron su contenido orgánico quedando un polvo blanco en cada crisol, finalmente se pesó en la balanza este polvo. A continuación, se presenta la ecuación utilizada para la determinación de cenizas:

$$\% \text{Cenizas} = \left(\frac{\text{Peso}_{\text{Crisol} + \text{muestra de poliolefina}_{\text{después de calcinación}}} - \text{Peso}_{\text{Crisol}}}{\text{Peso}_{\text{muestra de poliolefina}_{\text{antes de calcinación}}}} \right) * 100$$

4.2.2 Análisis termogravimétrico

Esta técnica se empleó para corroborar las temperaturas de descomposición de las muestras de poliolefinas. Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo Q500 TA Instruments. En donde se colocaron 5 mg de muestra en la celdilla del equipo. Posteriormente, se programó el experimento a una velocidad de calentamiento de $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde una temperatura de 40°C hasta 600°C , utilizando un flujo de nitrógeno de 100 mL min^{-1} . El fundamento teórico para esta técnica se encuentra en la sección 1.1 del Apéndice 1.

4.3 Preparación de catalizadores

4.3.1 Proceso de jerarquización de zeolitas

El método para la jerarquización fue tomado de Rivera Cedillo & Cárdenas Galindo, (2018). Consiste en la despolimerización parcial de los cristales originales de una zeolita microporosa mediante disolución en glicerol, para posteriormente llevar a cabo una recristalización agregando agua, hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) y 3-(fenilamina)propil trimetoxysilano (PHAPTMS). La descripción completa de este proceso se encuentra en la Figura 4.2 y las relaciones molares utilizadas fueron $\text{SiO}_2/\text{Glicerol}/\text{Agua}/\text{PHAPTMS}/\text{TPAOH}/\text{Agua} : 1.0/8.25/0.58/0.12/0.10/5.79$.

En la Figura 4.3 se encuentra la representación gráfica de este proceso. En dicha representación se trata de evidenciar que el objetivo principal de este proceso es convertir las nano partículas cristalinas originales de la zeolita, en partículas conformadas por cristales de zeolitas más pequeños (semillas) con espacio inter-cristalino entre ellos en el rango mesoporoso (mesoporosidad inter-cristalina). Además, el agua sirve para llevar a cabo reacciones de hidrólisis en los nuevos cristales fragmentados y así darles la acidez necesaria para hacerlos más reactivos. El TPAOH sirve como agente director de estructura para conservar la estructura original de los microporos. Y el PHAPTMS sirve como agente silanizante para inhibir

la nucleación de los nuevos cristales formados y evitar la aglomeración de los mismos durante el paso de la cristalización hidrotérmico.

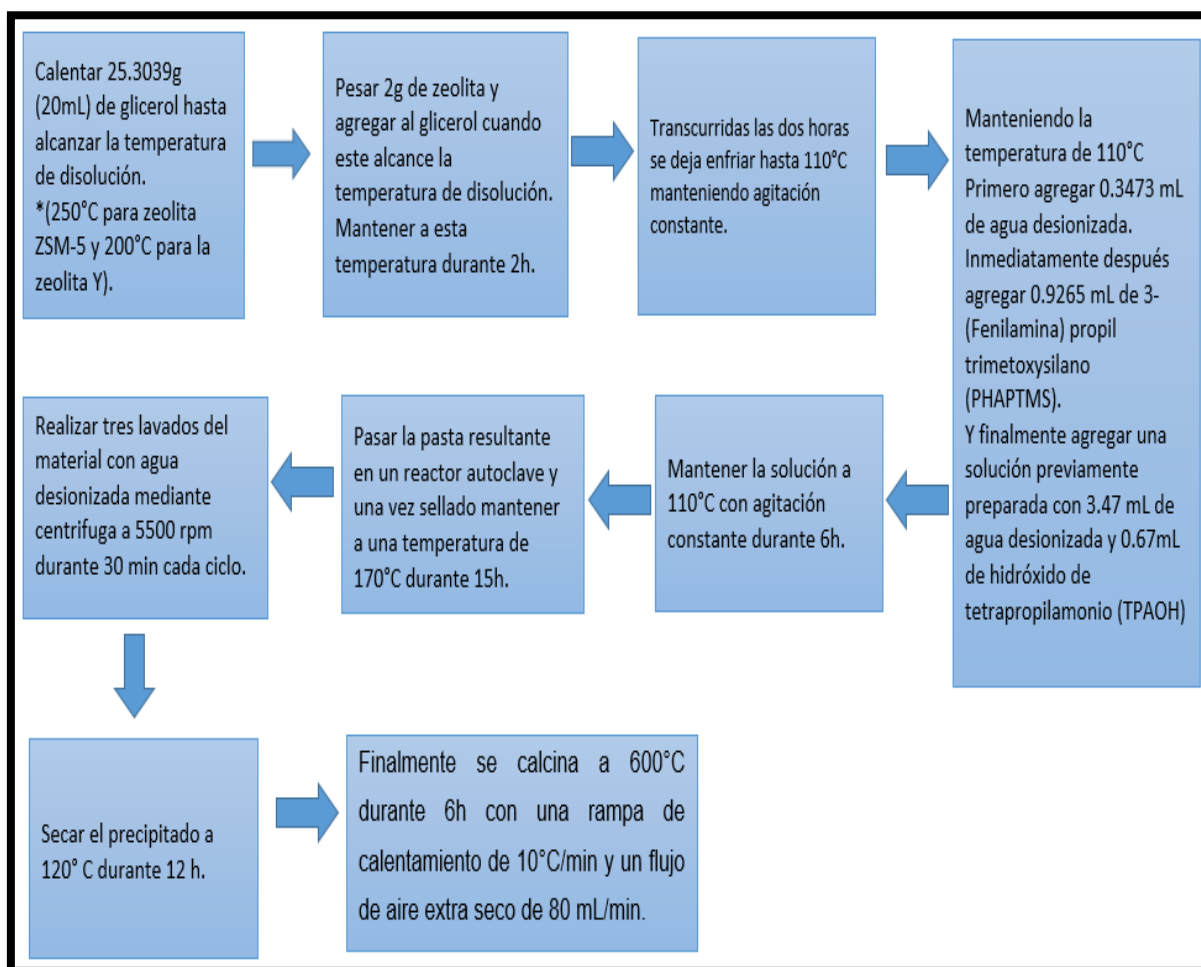


Figura 4.2 Procedimiento para la jerarquización de zeolitas.

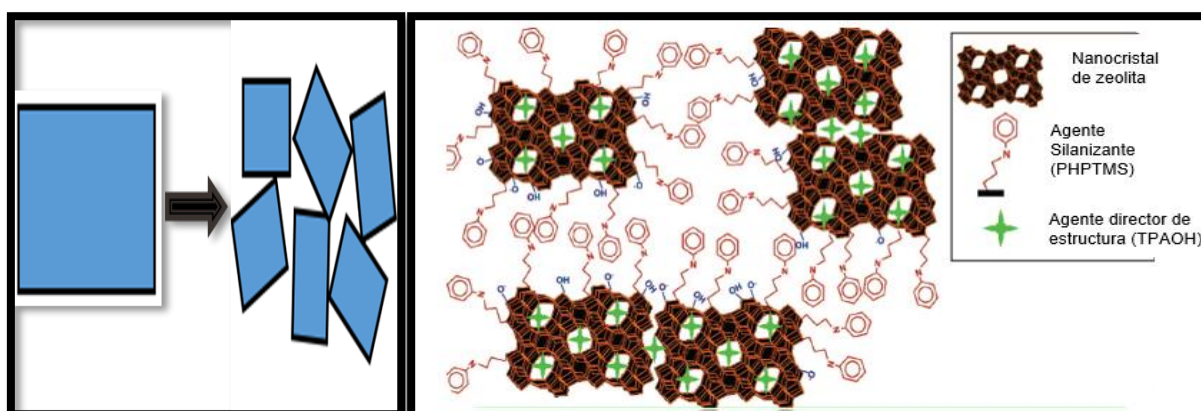


Figura 4.3 Representación procedimiento de jerarquización de zeolitas.

4.3.2 Síntesis esponja celular mesoestructurada modificada con aluminio

El procedimiento para la preparación de la esponja celular mesoestructurada modificada con aluminio (AIMCF) se describe en la Figura 4.4, consiste en disolver un copolímero de polietilen-polipropilen glicol (P123) en una solución acuosa de ácido clorhídrico (HCl), posteriormente agregar 1,3,5-trimetil benceno (TMB), tetraetilo ortosilicato (TEOS) e isopropóxido de aluminio (IAI). El método de síntesis del material MCF se tomó de la investigación presentada por Schmidt-winkel et al. (2000) y la adición directa de aluminio se realizó tomando en cuenta el proceso descrito por Kumaran et al. (2008). Las relaciones másicas utilizadas fueron P123/TMB/TEOS/HCl/Agua/(IAI): 1.0/0.75/2.2/2.2/35.4/0.21 (Si/Al: 10.4) y se establecieron pensando en obtener un material con área superficial alrededor de 900 m²/g.

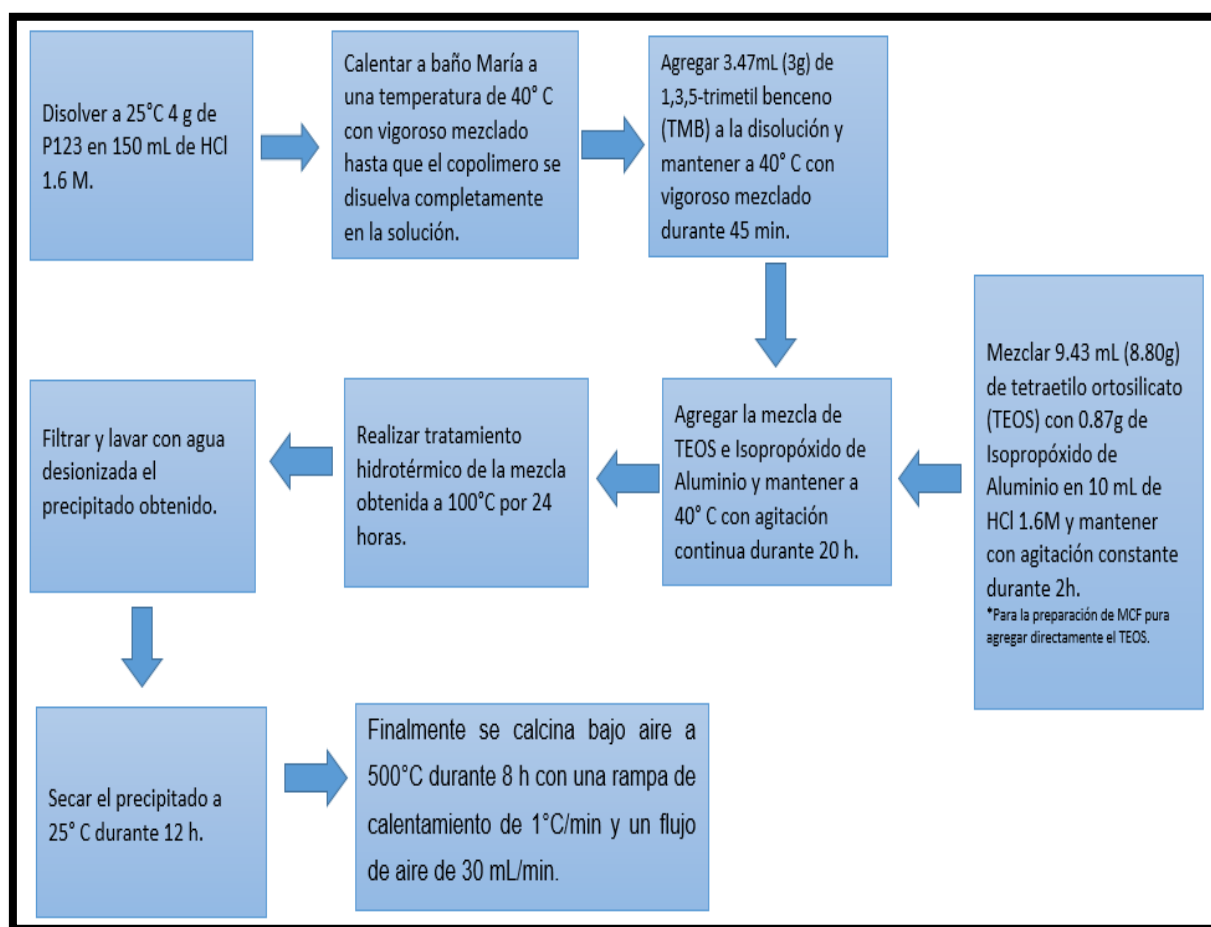


Figura 4.4 Procedimiento para la síntesis de AIMCF.

La representación gráfica de este proceso se encuentra en la Figura 4.5 y se describe a continuación: el HCl sirve para disolver las macromoléculas del copolímero P123, las cuales sirven como base orgánica para la estructura del material. El TMB que es completamente insoluble en agua y con afinidad química a las moléculas del P123 sirve como agente emulsificante para la formación de micelas dentro de la solución y obtener así la porosidad esférica que se está buscando. El TEOS es la fuente de silicio y el IAl la fuente de aluminio.

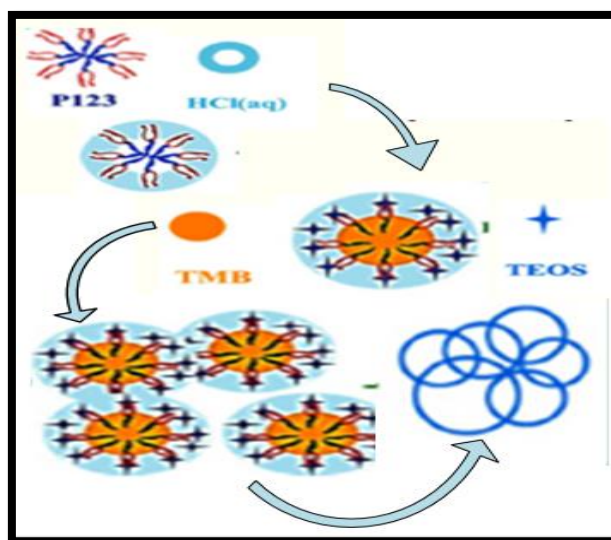


Figura 4.5 Representación gráfica proceso de síntesis de AIMCF (Song et al. 2017).

4.3.3 Proceso de Impregnación de níquel

La impregnación de níquel se realizó mediante el método de deposición-precipitación (DP) descrito por Burattin et al. (2000), el cual consiste en precipitar una fase de níquel (II) sobre el soporte a partir de una solución de nitrato de níquel hexahidratado en medio básico creado mediante urea. El procedimiento se describe en la Figura 4.6 y las concentraciones se fijaron tomando en cuenta una impregnación de 10% en peso de níquel respecto al soporte y fueron: $7.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ zeolita, $0.42 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ urea, $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ácido nítrico y $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Durante la impregnación de níquel se forman principalmente dos fases: 1) un apilamiento de capas brucíticas de hidróxidos de níquel y 2) capas arcillosas de níquel llamadas filosilicatos de níquel 1:1, las cuales exhiben una estructura en capas que consisten en una brucita tipo hoja que contiene níquel en coordinación octaédrica y una hoja que contiene unidades tetraédricas de SiO_4 enlazadas.

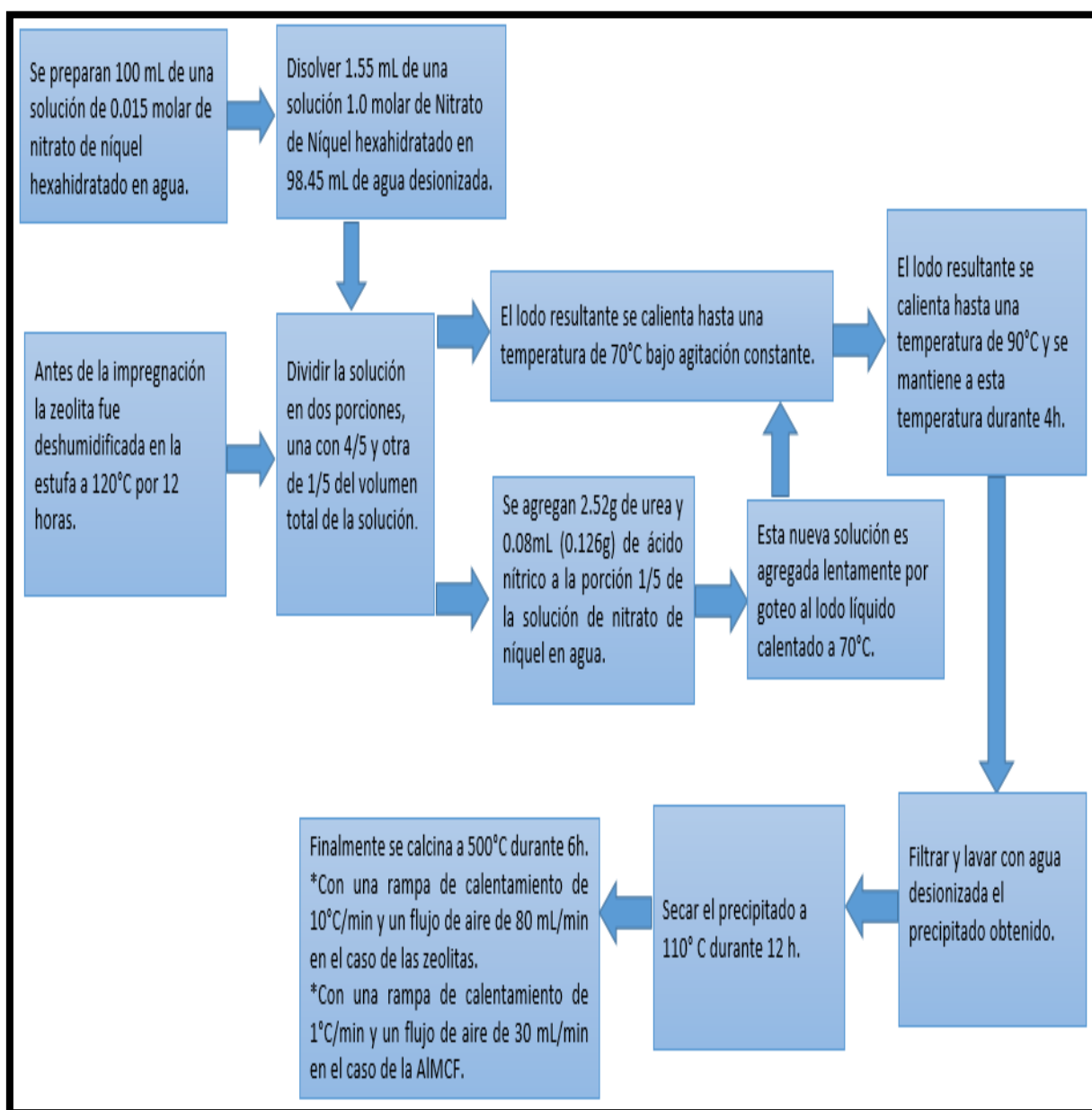


Figura 4.6 Procedimiento para la impregnación de Níquel.

Se llevó a cabo el proceso únicamente hasta la parte de la calcinación porque la fase activa que se está buscando para la reacción de interés es el óxido de níquel. El método de impregnación y condiciones utilizadas fueron seleccionadas con la intención de obtener la mayor cantidad de fases cristalinas de filosilicatos de níquel 1:1 previo a la calcinación, debido a que estos funcionan como puntos de anclaje para el óxido de níquel y presentan una mayor interacción con la superficie del soporte (aluminosilicatos) evitando la migración y aglomeración de las partículas de óxidos de níquel (Barton et al. 2017; Louis et al. 1993).

4.4 Caracterización de catalizadores

4.4.1 Fisisorción de nitrógeno

En este estudio se empleó la fisisorción de nitrógeno para obtener la isoterma de adsorción con cada material y a partir de la información proporcionada por ésta, obtener propiedades texturales como el área superficial, la distribución de tamaño de diámetro de poro y el volumen total. El cálculo del área superficial se realizó mediante el método BET (área total del material) y el método “t” (área externa). La distribución del tamaño de poro se calculó mediante el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) y el diámetro con mayor cantidad de volumen de nitrógeno adsorbido en la gráfica de distribución de poro utilizando los datos de desorción se tomó como el diámetro característico del material. El volumen de microporos se obtiene a partir de la información del área externa (método “t”), el volumen total se toma como el volumen de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0.95 y el volumen de mesoporos se tomó como la diferencia entre el volumen total y el volumen de microporos. Una descripción más detallada del fundamento teórico de esta técnica y el cálculo de las propiedades texturales se encuentra en la sección 1.2 del Apéndice 1.

Para los experimentos de fisisorción de nitrógeno se empleó un aparato diseñado y construido en “casa” equipado con manómetros capacitivos de precisión (Baratron MKS Instruments Inc.). El procedimiento consistió en una serie de expansiones en la zona de análisis a temperatura ambiente y temperatura de adsorción, con suficiente

tiempo de adsorción para que se llegara al equilibrio termodinámico en cada dosificación de gas. A continuación, se presenta una descripción más detallada del procedimiento tomando en cuenta el esquema del equipo descrito en la Figura 4.7

1. Preparación de la muestra: utilizando un embudo se agregó a la celda de trabajo, la cantidad de material a analizar. La cantidad mínima que se puede usar debe contener al menos un 10% del área superficial del material a analizar (generalmente 0.2 gramos).
2. Se creó vacío en el equipo por zonas: se cerraron todas las válvulas desde VC-1 hasta VC-8, verificando que desde VS-2 hasta VS-7 estuvieran cerradas (por default siempre deben de estar cerradas). Se prendió la bomba mecánica para generar el vacío en la esfera E-1. Se abrió la válvula VS-7 y la bomba creó vacío en la nueva sección de la línea. Posteriormente se abrió secuencialmente VC-8, VC-6, VC-4, VC-3, VC-2 y VC-1. Finalmente se abrió la válvula VA, pero muy lentamente para no arrastrar la muestra de la celda.
3. Se realizó el pretratamiento a la muestra: se calentó la muestra para que liberara todo lo que pudiera tener adsorbido. Se montó la celda de trabajo dentro del horno y se calentó a la temperatura de interés durante tres horas.
4. Para asegurarse de que los poros del material estuvieran completamente vacíos, después del pretratamiento se realizó una prueba de desorción en donde el incremento de presión al cerrar la válvula VC-3 no debía de ser mayor a 1 micrómetro de mercurio por minuto (1 militorr por minuto).
 - En caso de que la muestra lo requiera se deja al vacío durante toda una noche a la temperatura final de pretratamiento.
5. Prueba de volúmenes muertos: a temperatura ambiente se le agregó una cierta dosis de presión a la sección de análisis y se esperó a que se llegara a la presión de equilibrio.
 - Se sacó la celda de la muestra del horno y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Se cerraron completamente las válvulas VC-1, VC-8 y VS-7. Se abrió alguna de las válvulas VS-2 a VS-6 para agregar Nitrógeno a la línea.

Posteriormente se abrió la válvula VC-8 para agregar la dosis de nitrógeno correspondiente y se cerró la válvula. Posteriormente se abrió la válvula VC-1 para agregar la dosis a la muestra. Y se esperó a que el sistema llegara a la presión de equilibrio y registrar el valor. Se repitió el proceso anterior cinco veces con dosis de 60, 80, 100, 120 y 140Torr.

6. Posteriormente se cerraron completamente las válvulas VA, VC-1 y VC-8 y se abrió la válvula VS-7 para volver a generar vacío en la línea. Cuando se alcanzó el vacío en toda la línea se volvió a abrir las válvulas VA, VC-1 y VC-8 para generar vacío sobre la muestra.
7. Cuando la muestra volvió a estar completamente desorbida, se puso la celda de la muestra en nitrógeno líquido y se esperó a que se estabilizara la presión en el sistema.
8. Se apuntó la presión inicial, se cerraron las válvulas VC-1, VC-8 y VS-7 y se abrió ligeramente alguna de las válvulas VS-2 a VS-6 para agregar nitrógeno a la línea.
9. A temperatura de adsorción (77 K) se agregaron las dosis de nitrógeno (siguiendo el mismo procedimiento que en la prueba de volúmenes muertos). Se esperó a que se llegara al equilibrio y se registraron las presiones de equilibrio.
 - Se aseguró de obtener al menos cinco datos en la región de presión de equilibrio entre 0.05 y 0.35 para poder llevar a cabo una buena estimación del área superficial del material.
 - Se revisaba constantemente el nivel de nitrógeno sobre la celda de la muestra para evitar variaciones en la presión.
 - Se dosificaba nitrógeno líquido después de una medición de equilibrio para evitar la variación de la presión durante la lectura.
10. Para la desorción se fue disminuyendo la presión de 10 en 10 o máximo de 20 en 20 Torr., si es la primera vez que se analizaba el material. Una vez que se conocía el material se podía ir disminuyendo un poco más.

11. Al finalizar la etapa de desorción se abrieron las válvulas VA, VC-1, VC-3, VC-8 para desorber completamente la muestra. Finalmente se cerró VS-7, se apagó la bomba mecánica y se abrió la válvula VS-1 para que la esfera E-1 se pusiera a presión atmosférica.

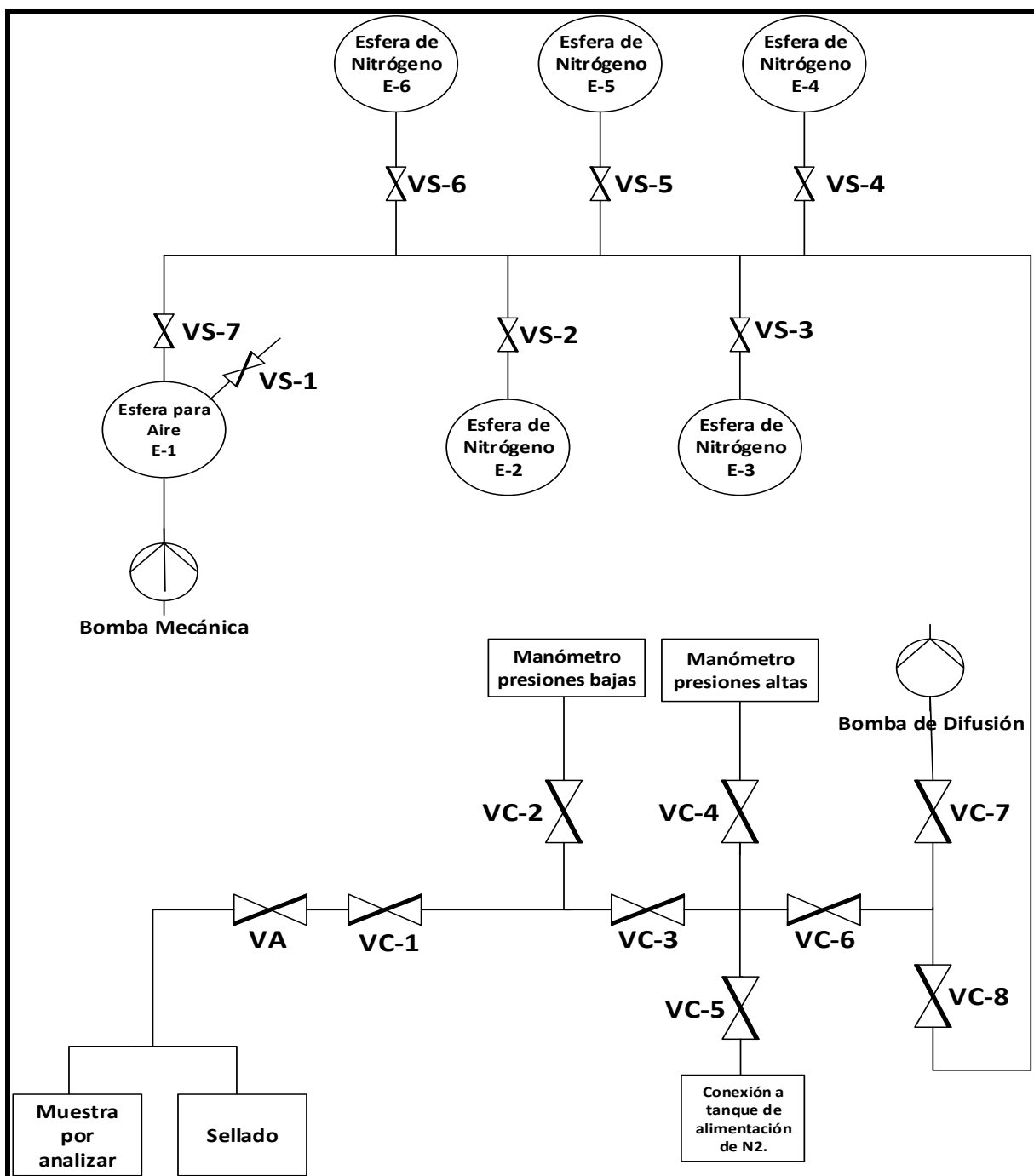


Figura 4.7 Esquema equipo de Fisorción.

4.4.2 Microscopía electrónica de transmisión y microanálisis de energía dispersa

En este trabajo se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para visualizar la estructura cristalina y porosidad de los materiales sintetizados, así como darles seguimiento a las fases de níquel impregnadas sobre los soportes y realizar mediciones puntuales en la concentración de los átomos de interés presentes en la muestra mediante microanálisis de energía dispersa. Para esto se empleó un microscopio JEOL JEM-2100 HRTEM operando a 200kV equipado con un detector X-Max 80 T. Una descripción más detallada del fundamento teórico de estas técnicas se encuentra en la sección 1.3 del Apéndice 1.

El procedimiento que se utilizó para la preparación de las muestras se describe a continuación:

1. En un vial eppendorf se colocaron entre 0.003 y 0.004 gramos de muestra, se diluyeron en 1 mL de etanol y se sonicó la solución durante 10 minutos.
2. Se tomó 0.1 mL de la solución recién sonicada y se diluyó en otro mililitro de etanol para posteriormente sonicar esta nueva solución durante 10 minutos.
3. Se tomaron dos alícuotas de 15 micro litros para impregnar la rejilla porta muestra para el equipo TEM (se impregnó una alícuota de cada lado de la rejilla).

4.4.3 Difracción de rayos X (XRD).

Esta técnica se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes en los aluminosilicatos sintetizados y modificados en este trabajo, así como para darle un seguimiento a las fases cristalinas de níquel que se formaron tras la impregnación y calcinación de níquel sobre la superficie de los materiales soporte. Las condiciones de trabajo seleccionadas fueron: rango de 2θ desde 4 hasta 70 grados, stepsize de 0.02, tiempo por paso de 0.08 segundos y una duración del análisis de 5 minutos. Estas condiciones de trabajo fueron seleccionadas debido a que se trata de un análisis cualitativo. La comparación de los espectros que se obtuvieron de las muestras se

analizaron mediante el software EVA para identificar la estructura cristalina de la muestra. Una descripción más detallada del fundamento teórico de esta técnica se encuentra en la sección 1.4 del Apéndice 1.

4.4.4 Dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS)

Los materiales mesoporosos del tipo esponja celular mesoestructurada (MCF, AIMCF y AIMCF/10Ni) se analizaron mediante dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS por sus siglas en inglés) con la finalidad de corroborar que se están obteniendo materiales con una porosidad esférica ordenada de tamaño uniforme e interconectada. Para este análisis se empleó un equipo de dispersión de rayos X en ángulos bajos y ángulos amplios (SWAXS, por sus siglas en inglés) modelo SAXSess mc2 de la marca Anton Paar. Las condiciones experimentales y de análisis de los datos se reportan a continuación: Porta muestras: TCStage 350 (Portamuestras para sólidos); Temperatura: temperatura ambiente; Rango de medición: $0.12 \text{ nm}^{-1} < q < 4 \text{ nm}^{-1}$ ($0.16^\circ < 2q < 5.6^\circ$); Detector: placa de Imagen (2 dimensiones); Colimación: línea ($\approx 2 \text{ cm}$); Software procesador de imagen: Saxsquant 2.0D; Software para análisis en 1D: Saxsquant 2.0; Correcciones: corriente oscura, background, normalización (intensidad de rayos-X transmitidos), desmearing, suavizado.

En los apéndices de su tesis de doctorado Socolovsky (2001) explica que la dispersión de rayos X a bajos ángulos, es una técnica basada en analizar la dispersión de rayos X producida por un material al paso de un haz incidente, a ángulos muy cercanos a cero. La radiación electromagnética incidente interactúa con los electrones en una muestra y una parte de ellos emitirá radiación coherente. Donde las ondas interfieren constructivamente se tendrá un máximo, que es lo que se detecta, este máximo de intensidad estará en la dirección de 2θ (siendo θ el ángulo de incidencia).

Cualquier evento de dispersión está caracterizado por una ley recíproca entre tamaño de partícula y ángulo de dispersión, es decir que a medida que el diámetro de poro

disminuye la posición de los máximos de intensidad se desplazan hacia valores más altos de 2θ . Y la forma de la curva de dispersión puede ser calculada si se conoce la forma del ente dispersante. Sin embargo, cuando se trata con materiales reales se debe considerar que el ente dispersante está inmerso en otro. Es por eso que la densidad electrónica que genera la curva de dispersión es la diferencia entre las densidades de los dos medios. Si no existiese diferencia entre las densidades, no se tendría dispersión. En los sistemas muy diluidos el análisis es sencillo, ya que las intensidades producidas por cada ente dispersante simplemente se suman. Pero en el caso donde los sistemas presentan heterogeneidades, o son más densos (como es el caso de las MCF). El problema es que se tiene que deducir la forma, tamaño, masa y densidad electrónica de un sistema a partir de una curva de dispersión. Para ello se debe de proponer un modelo que pueda describir al sistema y que su curva de dispersión coincida con la obtenida experimentalmente.

En la investigación tomada como referencia para sintetizar los materiales MCF se menciona que para estos materiales los máximos en intensidades de dispersión no se pueden adjudicar a ningún plano, grupo espacial o ningún modelo de difracción laminar (Schmidt-winkel et al. 2000). Pero como se puede ver en la Figura 4.8, la información de dispersión de rayos X de estos materiales coincide de muy buena manera con la dispersión simulada por esferas uniformes mono dispersas (celdas esféricas) de diámetro D, no siendo así el caso con la dispersión simulada para esferas no uniformes poli-dispersas.

La fórmula para la simulación de dispersión de esferas uniformes es:

$$I(t)=\Phi^2(t)=9*\left(\frac{\sin(t)-t\cos(t)}{t^3}\right)^2 \quad \text{con } t = sR \quad \text{y} \quad |s| = \frac{4\pi\sin(\theta)}{\lambda}$$

Donde I es la intensidad de dispersión, R es el radio de la esfera, θ es el ángulo de incidencia y λ es la longitud de onda de la fuente emisora de electrones.

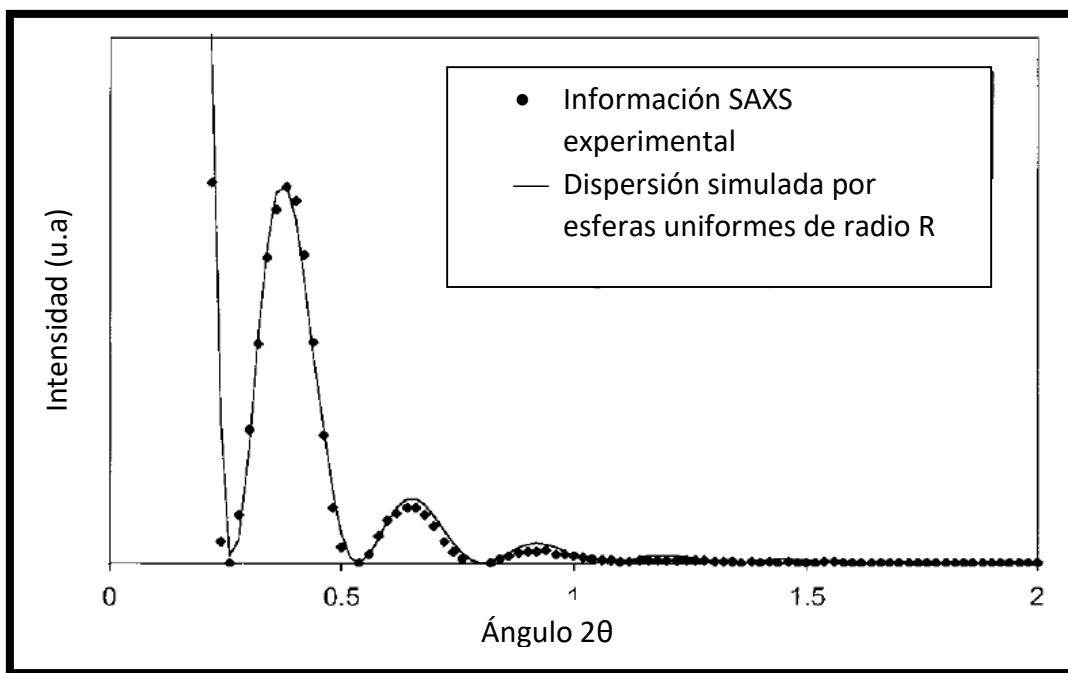


Figura 4.8 Patrón de dispersión a ángulos bajos de una MCF y su correspondiente ajuste a la dispersión de esferas uniformes de radio R (Schmidt-winkel et al. 2000).

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

Las zeolitas son un grupo de aluminosilicatos con una específica y altamente diferenciada estructura que contiene huecos. Las unidades de construcción primaria de zeolitas (PBU, por sus siglas en inglés) son tetraedros de silicio y aluminio unidos por puentes de oxígeno, los cuales se unen para formar las llamadas unidades de construcción secundarias (SBU, por sus siglas en inglés). Estas unidades de construcción secundarias se combinan entre sí para formar una estructura caracterizada por la presencia de canales y cámaras en diferentes formas, que determinan el tipo de estructura que se tiene en el material y este es denotado por un código de tres letras, por ejemplo, MFI en el caso de la zeolita HZSM5 y FAU en el caso de la zeolita HY (AUERBACH et al. 2003; Mozgawa et al. 2011). En la Figura 4.9 se encuentran algunas de las SBU más comunes en las zeolitas naturales.

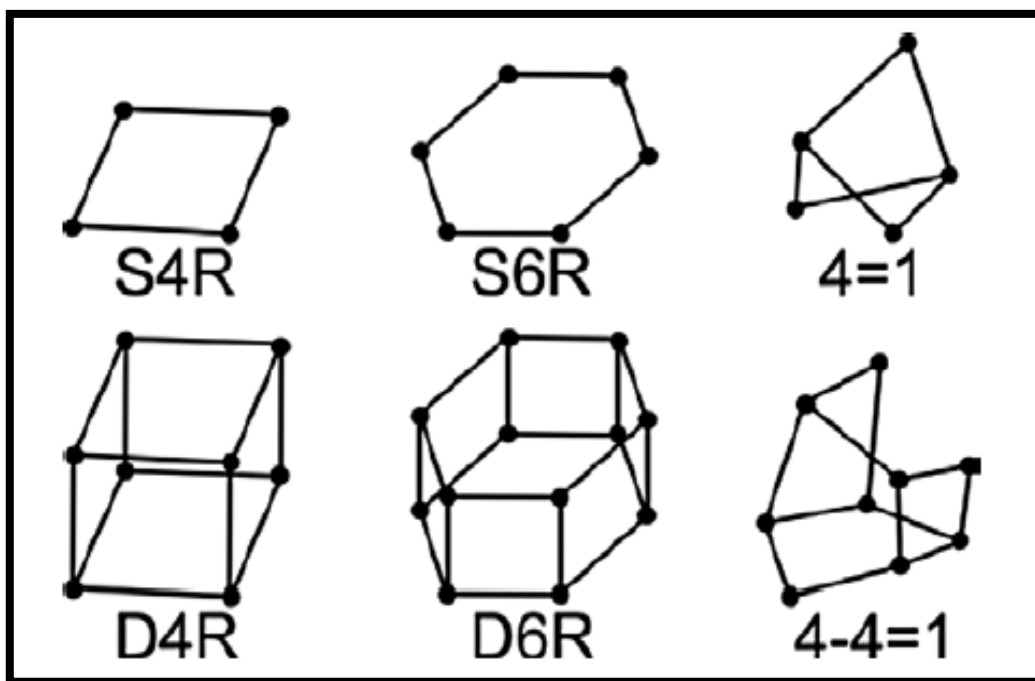


Figura 4.9 Unidades de construcción secundarias (SBU) presentes en estructuras de zeolitas (Mozgawa et al. 2011).

En un espectro infrarrojo en el rango de 1400 cm^{-1} a 400 cm^{-1} se generan bandas características de estas SBU por lo que podría utilizarse para identificar la estructura de una zeolita. Sin embargo, hay que tener cuidado al utilizar esta clasificación debido a que una misma estructura puede tener más de una SBU en su estructura.

Diferentes autores mencionan que la intensidad de la banda alrededor de 550 cm^{-1} del espectro infrarrojo puede utilizarse como un indicador de la cristalinidad de una zeolita de estructura tipo MFI (HZSM5) (Geidel, 2003; Malagón et al. 2007; Shukla & Pandya, 1989). Dicha banda es característica de la vibración de una SBU de dos anillos de cinco miembros (D5R) característica de este material. De igual manera para zeolitas con estructura tipo FAU (HY) la banda alrededor de 580 cm^{-1} correspondiente a la vibración de una SBU de dos anillos de seis miembros (D6R), puede utilizarse como un indicador de la cristalinidad de estos materiales (Junior et al. 1998; Mozgawa et al. 2011).

Adicionalmente para corroborar el grado de cristalinidad en los aluminosilicatos utilizados en este trabajo, las muestras se analizaron mediante FTIR en modo de análisis de transmisión. Se utilizó la técnica de pastillas de KBr, en donde se diluyó 1% en peso de muestra en KBr para formar la pastilla que se analizó. Para ello se empleó un espectrómetro FTIR (BRUKER VECTOR 22) acoplado a una celda de transmisión. Los espectros fueron tomados con 4 min^{-1} de resolución utilizando 50 barridos en un rango de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} en modo de absorbancia. Una descripción más detallada del fundamento teórico de esta técnica se encuentra en la sección 1.5 del Apéndice 1.

4.4.6 Desorción de piridina acoplada con FTIR

Los aluminosilicatos utilizados en este trabajo pueden presentar acidez tipo Brønsted (donante de protones) debido a que al sustituir átomos de aluminio dentro de la red cristalina del óxido de silicio se produce una carga negativa que es compensada por protones. También se puede tener acidez tipo Lewis (átomos metálicos insaturados electrónicamente) debido a la presencia de oxihidróxidos de aluminio extra red del óxido de silicio. Mediante un análisis de espectrometría con luz infrarroja, existen diferentes moléculas cuyo proceso de adsorción y desorción sobre el material, sirve para caracterizar la acidez de dicho material. Las que se utilizan más comúnmente son monóxido de carbono (base débil) y piridina (base fuerte). Estas bases forman enlaces con los sitios ácidos del material generando bandas vibracionales, características de estos enlaces en el espectro infrarrojo. Para determinar la fuerza de acidez de estos sitios ácidos, se llevan a cabo varios experimentos de termodesorción acoplado con el infrarrojo y se mide la intensidad de estas bandas a diferentes temperaturas, conforme aumenta la temperatura estas bandas van disminuyendo y entre más fuerte sea el sitio ácido, mayor será la temperatura necesaria para que ocurra la desorción de la base utilizada.

Para determinar el tipo de acidez presente en los materiales catalíticos utilizados para este trabajo, se empleó la técnica de adsorción de piridina ex situ acoplada a un espectrómetro FTIR (BRUKER VECTOR 22) equipado con una celda de reflectancia difusa (Harrick Praying Mantis®) la cual tiene una capacidad de calentamiento hasta de 500°C y se encuentra acoplada para alimentar un flujo de gas de 80 mL*min⁻¹. Las muestras fueron diluidas hasta 10% en peso en KBr, expuestas a 0.1 mL de piridina durante 24 horas a temperatura ambiente para posteriormente llevar a cabo la toma de los espectros de luz infrarroja conforme se aumentaba la temperatura de desorción. Los espectros fueron tomados con 4 min⁻¹ de resolución utilizando 150 barridos en un rango de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ en modo de absorbancia.

A continuación, se describe con mayor detalle la metodología experimental:

1. Se utilizó como línea base el espectro de KBr a temperatura ambiente, después de calentar hasta 150°C, para eliminar cualquier posible humedad en el material de referencia.
2. Se preparó la muestra pesando 0.18 g de KBr, se le agregó la muestra a analizar hasta alcanzar un peso de 0.2 g en la mezcla. Posteriormente la mezcla se colocó dentro de una caja Petri, en el otro extremo se colocó un pedazo de algodón impregnado con 0.1 mL de piridina. Se cierra la caja Petri y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 hrs.
3. Se colocó en la celda ambiental de desorción del equipo FTIR aproximadamente 100 mg de muestra impregnada con piridina a temperatura ambiente.
4. Bajo un flujo de nitrógeno de 80 mL*min⁻¹ se calentó la muestra hasta 400°C. Se colectaron los espectros de la muestra con piridina adsorbida con barrido a temperatura ambiente, 100, 200, 300 y 400°C.
5. Posteriormente se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y se colecta un último espectro a temperatura ambiente.

4.5 Pirólisis catalítica

En la Figura 4.10 se puede observar el reactor semicontinuo de lecho fijo construido en casa que se utilizó para llevar a cabo las reacciones de pirólisis catalítica de las poliolefinas. Los componentes principales del equipo son la válvula de alimentación de gas de fluidización, un “Tubo Reactor” de acero inoxidable en donde se lleva a cabo la reacción, una celda portamuestra, horno “Microtherm Partido” marca Mellen que alcanza temperaturas de hasta 1250°C con velocidades de calentamiento de hasta 30°C/min mediante un controlador PS105, un “Condensador 1” completamente de acero inoxidable, un “Condensador 2” echo de polipropileno y finalmente un sistema de muestreo de gases del tipo “Espacio de Cabeza Estático” con extracción mediante jeringa y salida hacia la campana de extracción.

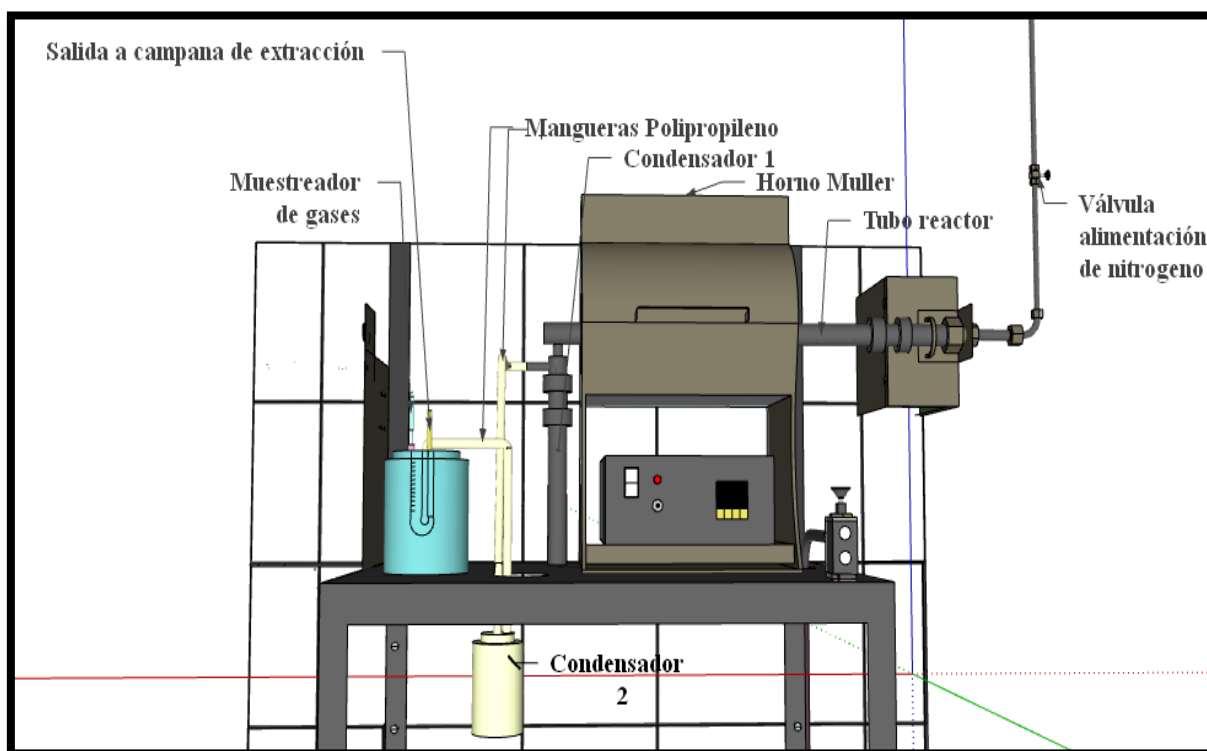


Figura 4.10 Equipo reactor semicontinuo de lecho fijo construido en casa.

La celda portamuestra se puede observar en la Figura 4.11A, consiste en un cilindro de acero inoxidable que embona de manera concéntrica dentro del tubo reactor, un

extremo de la celda está abierto mientras que el otro extremo esta sellado, a tres cuartos del círculo del cilindro se encuentra una placa perforada de acero inoxidable y sobre esta placa se encuentra una doble capa de malla de acero inoxidable.

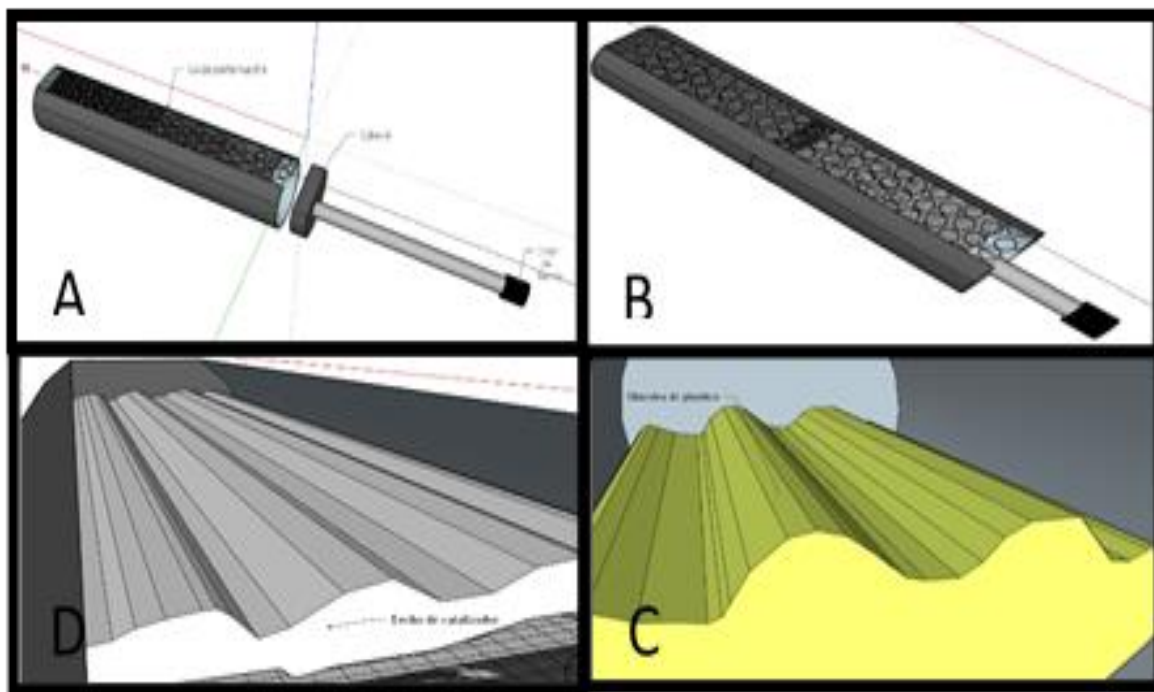


Figura 4.11 A) Celda portamuestra y embolo. B) Celda portamuestra y embolo embonados. C) Muestra dentro de portamuestra. D) Lecho de catalizador sobre portamuestra.

El procedimiento de experimentación se describe a continuación:

- Montaje de la muestra: se pesó la cantidad de muestra que se va a pirolizar, se introdujo dentro de la celda portamuestra y mediante el embolo se empujó la muestra hasta el fondo de la celda portamuestra, quedando de manera similar a las Figuras 4.11B y 4.11C.

El embolo consiste en un tubo de acero unido en un extremo a un cabezal que embona de manera ajustada a la celda portamuestra y en el otro extremo a un imán de ferrita. El cabezal tiene la función de impedir el paso de gas de pirólisis en dirección longitudinal y asegurar que el gas de pirólisis se mueva en dirección transversal para que pase a través del lecho de catalizador.

- Montaje del catalizador: el catalizador que se utilizó se puso a secar a 80°C durante una noche antes de ser utilizado, se pesó la cantidad de catalizador a usar en el experimento y se colocó sobre la malla fina de acero inoxidable de tal forma que quedara como en la Figura 4.11D sobre la muestra de poliolefina.
- Montaje de celda portamuestra en equipo: se montó la celda portamuestra con el embolo sobre el tubo reactor a un centímetro de distancia de la conexión que conecta al tubo reactor con el tubo de la entrada de gas acarreador. De esta manera como se puede observar en la Figura 4.12A la punta del portamuestra quedaba a doce centímetros de distancia del centro del horno.
- Se conectaron las demás partes de las conexiones del equipo: el condensador 1, el condensador 2 y el sistema de muestreo de gases. Se sellaron todas las conexiones, se hizo pasar un flujo de 100 mL/min de nitrógeno, se revisaron y corrigieron las posibles fugas y se dejó purgar con el flujo de nitrógeno durante al menos 20 minutos para asegurarse de crear la atmosfera inerte.
- Se inició la rampa de calentamiento hasta la temperatura de operación, se fijó el flujo de gas de nitrógeno que se iba a utilizar para el experimento y los condensadores se pusieron dentro de baños de hielos con sal.
- Una vez que se alcanzó la temperatura de operación, mediante un imán de ferrita externo se movió la celda portamuestra dentro del tubo reactor (debido a la fuerza del campo electromagnético creado entre el imán interno del embolo y el imán externo), hasta que la muestra y el lecho de catalizador quedaron en el centro del horno (Figura 4.12B).
- Ya con la muestra en el centro del horno, se mantuvo el horno a la temperatura de operación durante todo el experimento y se tomaron muestras de gases cada cinco minutos.

Con una temperatura de 600°C en el centro del horno, se realizaron mediciones de temperatura a diferentes distancias del centro del horno para asegurarse que la muestra y el catalizador se mantengan a la temperatura de operación, así como para asegurarse que durante la etapa de calentamiento del horno la muestra no se caliente

a una temperatura en que se empieza a degradar la muestra. En el centro del horno la temperatura se mantiene en un rango de $\pm 9^{\circ}\text{C}$ en la zona donde se encuentra la muestra y durante la etapa de calentamiento la muestra alcanzaría una temperatura promedio de 250°C (menor al comienzo de la degradación térmica de las poliolefinas).

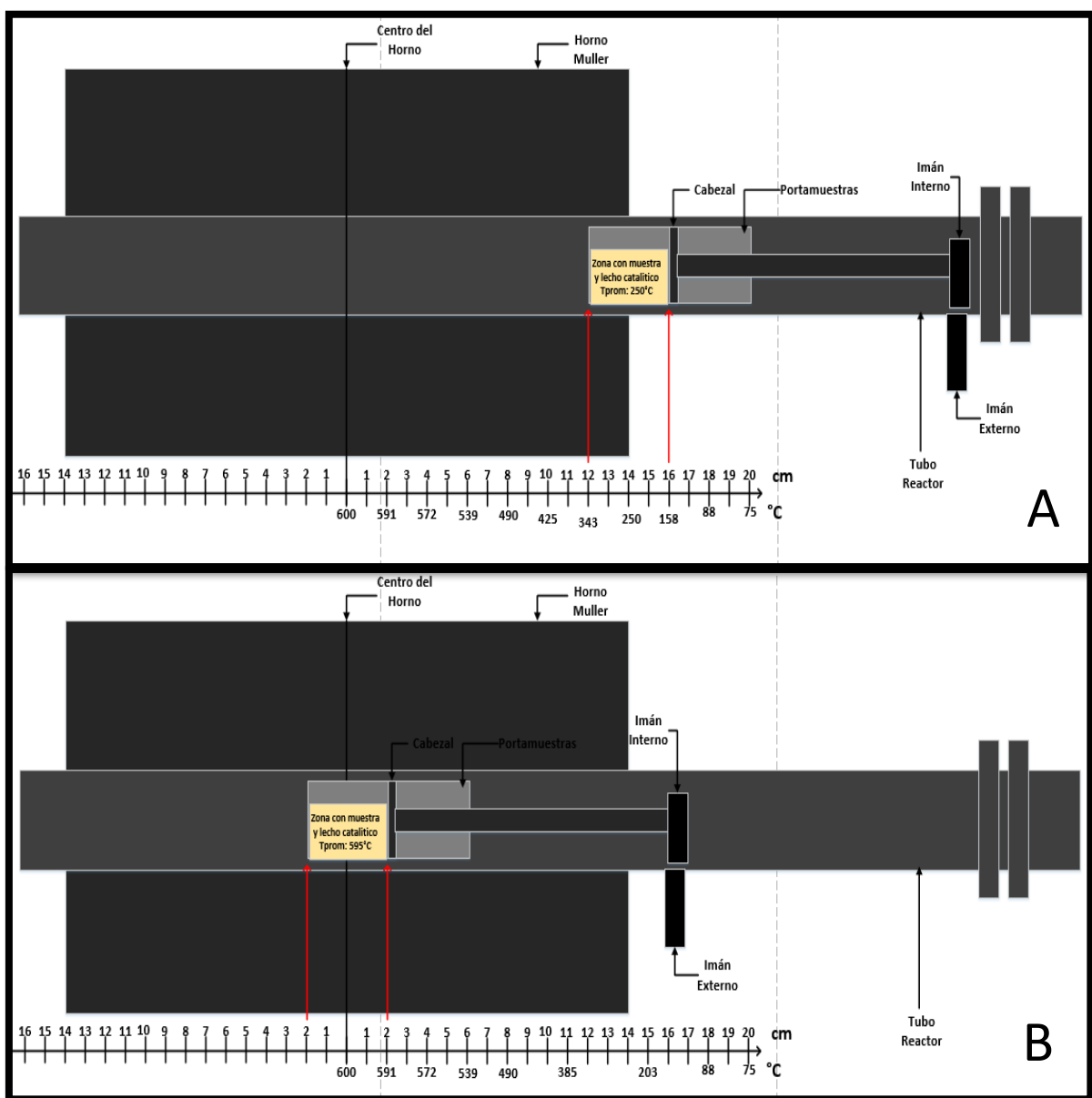


Figura 4.12 Portamuestra montado en tubo reactor A) antes de la pirólisis. B) durante la pirólisis.

4.6 Análisis de productos de pirólisis térmicas y catalíticas

Cada muestra de aceite de pirólisis que se obtuvo, se sometió a un proceso de destilación en donde se separaron dos fases: la primera consistió en la fracción de aceite que se evaporó y re-condensó llamada compuestos “Ligeros” y la otra parte que no se evaporó se le llamó compuestos “Pesados”. La destilación se llevó a cabo utilizando un equipo pequeño de destilación simple (Figura 4.13).

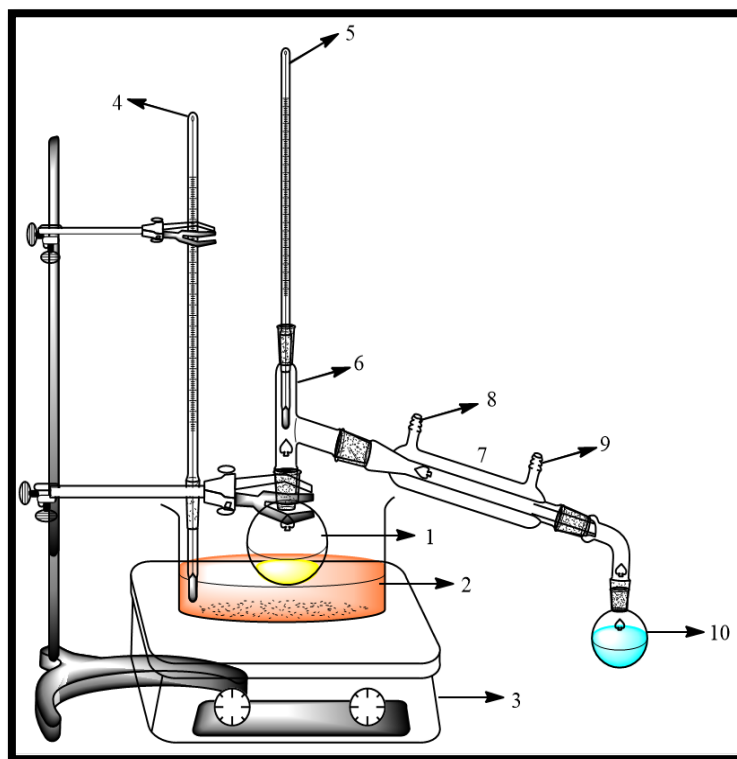


Figura 4.13 Equipo de destilación simple. 1: matraz de fondo redondo para muestra de aceite; 2: baño de arena; 3: parrilla de calentamiento; 4: termómetro para temperatura de arena; 5: termómetro para temperatura destilados; 6: cabeza de destilación; 7: condensador; 8: salida agua de enfriamiento; 9: entrada agua de enfriamiento; 10: matraz de recepción de destilados.

Cada destilación consistía en colocar la muestra de aceite de pirólisis en un matraz de fondo redondo, el cual estaba asentado sobre un baño de arena. Dicho baño de arena se calentaba hasta una temperatura de 220°C (temperatura máxima de ebullición de la gasolina) mediante una parrilla de calentamiento. Una vez alcanzada esta temperatura en el baño de arena, se controlaba manualmente la parrilla para mantener

un intervalo de temperatura constante de $220 \pm 10^\circ\text{C}$ durante un periodo de 60 minutos. Los vapores provenientes de la muestra caliente subían a través de la cabeza de destilación y re-condensaban en el condensador para finalmente ser recolectados en el matraz de recepción de destilados. Las fracciones de compuestos ligeros y pesados se obtuvieron mediante la medición de peso en los matraces de muestra de aceite y recepción de destilados, antes y después del proceso de destilación.

Todas las muestras de compuestos ligeros y pesados se analizaron mediante espectrometría de luz infrarroja y adicionalmente con fines de comparar la calidad de estas muestras, también se analizaron muestras comerciales de combustibles de transporte (Diésel, Gasolina Magna y Gasolina Premium marca PEMEX). Dicho análisis se llevó a cabo en un espectrómetro FTIR (BRUKER VECTOR 22) equipado con un accesorio de reflexión atenuada (ATR). Las muestras líquidas se colocaron directamente sobre el accesorio ATR a temperatura ambiente. Los espectros fueron tomados con 4 min^{-1} de resolución utilizando 150 barridos para obtener primeramente un blanco en un rango de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} en modo de transmisión. Y posteriormente se tomó el espectro de las muestras bajo estas mismas condiciones excepto que con 50 barridos. La interpretación de los espectros se llevó a cabo utilizando la Tabla A3.1 de frecuencias de absorción fundamentales (también llamadas grupos de frecuencias) que se encuentra en el Apéndice 3, preparadas con la información presentada por (Coates, 2000; Larkin, 2011; Socrates, 2001) para los hidrocarburos de interés y algunos compuestos oxigenados. Una descripción más completa del fundamento teórico de esta técnica se encuentra en la sección 1.5 del Apéndice 1.

Capítulo 5 Caracterización de aluminosilicatos sintetizados y modificados

En las primeras dos secciones de este capítulo se encuentran los resultados que corresponden a las caracterizaciones de los materiales mesoporosos. Posteriormente en la tercer y cuarta sección se encuentran los resultados de las caracterizaciones correspondientes a las zeolitas HZSM5 e HY comerciales y modificadas.

5.1 Caracterización morfológica de materiales tipo esponjas celulares mesoestructuradas

En la Figura 5.1 se muestran las isothermas de adsorción de nitrógeno de los tres materiales de tipo esponja celular mesoestructurada MCF, AIMCF y AIMCF/10Ni.

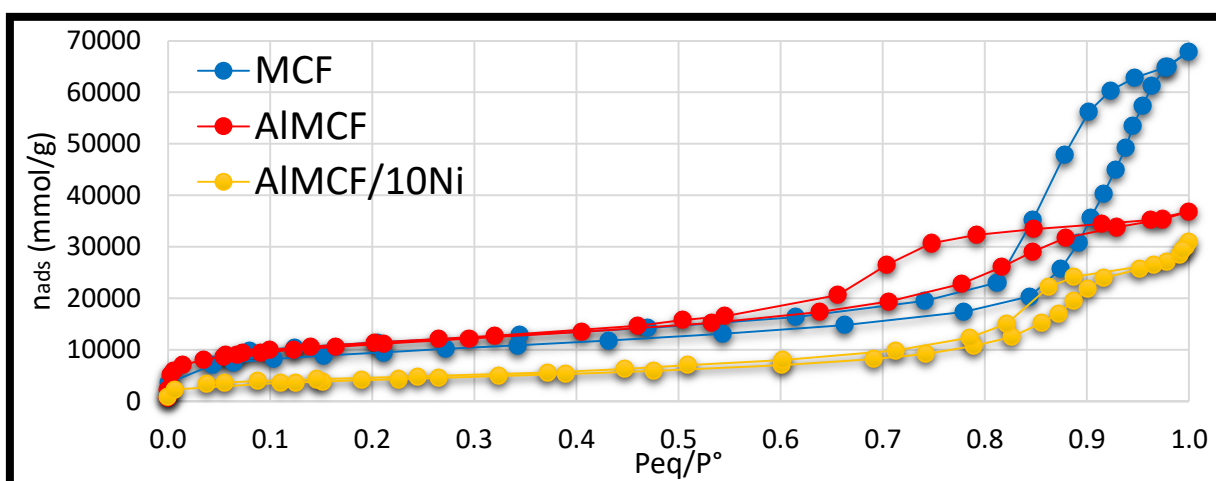


Figura 5.1 Isothermas de adsorción de nitrógeno materiales MCF.

* n_{ads} : moles adsorbidos.

La isoterma del material MCF concuerda con las isothermas reportadas previamente para este tipo de materiales, la cual de acuerdo con la clasificación dada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés), consiste en una isoterma tipo-IVa con una larga histéresis tipo H1 (Schmidt et al. 2000; Song et al. 2017). En este tipo de isoterma primero se aprecia la formación de la monocapa en presiones relativas (P_{eq}/P°) menores a 0.35, posteriormente a presiones relativas entre 0.35 y hasta 0.8 se visualiza la formación de multicapas para finalmente dar paso a

una pronunciada condensación capilar en presiones relativas entre 0.8 y 0.95. La histéresis tipo H1 es característica de materiales mesoporos con diámetros de poro grandes, que presentan redes de poro del tipo “fondo de botella” en donde el ancho del cuello del poro es similar al ancho de la cavidad del poro (Thommes et al. 2015). Tras la incorporación del aluminio en la estructura de la MCF (AIMCF) su isoterma de adsorción se mantiene con una isoterma tipo-IVa pero su histéresis cambia a una tipo H2b. Este tipo de histéresis es característica de materiales en donde los efectos de la red de poros aún son importantes durante la evaporación capilar debido al bloqueo de poros por cavitación. Este tipo de histéresis se ha observado por ejemplo en MCFs después de tratamiento hidrotermal (Thommes et al. 2015). Después de la incorporación del níquel sobre la superficie del material AIMCF (AIMCF/10Ni), en la Figura 5.1 se puede apreciar que se obtuvo una isoterma de adsorción tipo II con una histéresis tipo H4. En este tipo de isoterma únicamente se aprecia la formación de la monocapa seguida de formación de multicapas. La histéresis tipo H4 es característica de materiales con diámetro de poro en el límite micro-mesoporosos.

En la Tabla 5.1 se encuentran los resultados de las propiedades texturales en los tres materiales.

Tabla 5.1 Propiedades texturales materiales MCF.
**S_{BET}: área BET, S_t: área externa, HF: factor jerárquico.*

Propiedades Texturales	MCF	AIMCF	AIMCF/10Ni
S_{BET} m^2/g	735.0	879.2	333.3
S_t m^2/g	732.0	859.5	311.5
V_{micro} cm^3/g	0.00	0.01	0.01
V_{total} cm^3/g	1.99	1.23	0.94
V_{meso} cm^3/g	1.99	1.22	0.93
DP_{Des} nm	12.5	6.7	13.5

Así mismo, en la Figura 5.2 se encuentran las distribuciones de tamaño de poro calculadas mediante el método BJH.

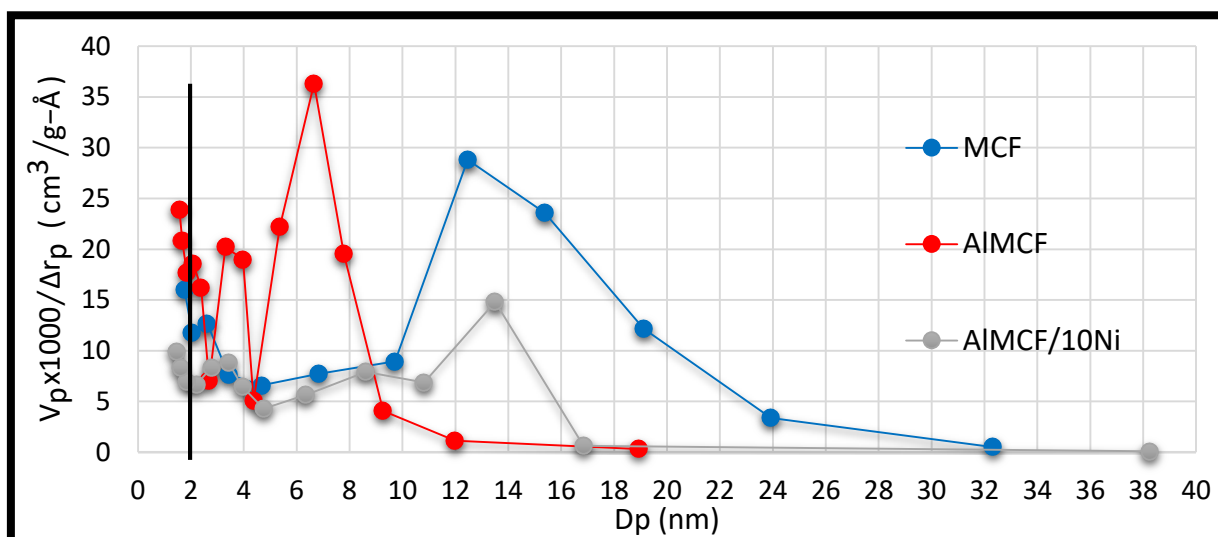


Figura 5.2 Distribución diámetro de poro método BJH para materiales MCF, desorción.

Los resultados de la Tabla 5.1 indican que en primera instancia se sintetizó un material mesoporoso con elevada área superficial ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$) y diámetro de poro mayor a los 10 nanómetros. Tras la incorporación del aluminio se obtuvo un material (AIMCF) de igual forma mesoporoso, con un aumento del área total del material, pero con una disminución en el volumen de mesoporos y del diámetro de poro. En cambio, tras la incorporación del níquel sobre la superficie del material AIMCF se aprecia tanto una disminución en el área total del material, como en el volumen de mesoporos del material. En la Figura 5.2 se observa que la muestra AIMCF conserva la cantidad de poros, pero estos disminuyen en tamaño con respecto al de los poros de la MCF. Después de que dicho material se impregnó con níquel se observa que los mesoporos originales de la AIMCF desaparecen significativamente y a la vez se genera una cantidad adicional de mesoporos de mayor tamaño.

En la Figura 5.3 se muestra el patrón de SAXS (Intensidad de Dispersión relativa vs Angulo de incidencia 2θ) de las tres muestras en estudio, adicionalmente también se encuentra graficado el difractograma calculado para una dispersión simulada por

esferas uniformes de diámetro de poro de 8 nm. En esta figura se observa primeramente que la muestra etiquetada como MCF (línea anaranjada) muestra dos señales muy marcadas en $2\theta \approx 0.38^\circ$ y $2\theta \approx 0.66^\circ$, que están asociadas a la estructura porosa esférica ordenada de las esponjas celulares mesoestructuradas (Liu et al. 2006; Schmidt et al. 2000). Por otra parte, la muestra AIMCF (línea verde) muestra una banda más ancha que la de la MCF sin modificación, además de un pequeño desplazamiento a valores más altos de “ 2θ ” ($2\theta \approx 0.46^\circ$ y $2\theta \approx 0.73^\circ$, respectivamente). Finalmente, para la muestra AIMCF/10Ni (línea azul), el patrón de SAXS no muestra una señal importante asociada a la estructura porosa de la MCF, por lo que es posible que con esta modificación se pierda totalmente el ordenamiento esférico de la MCF.

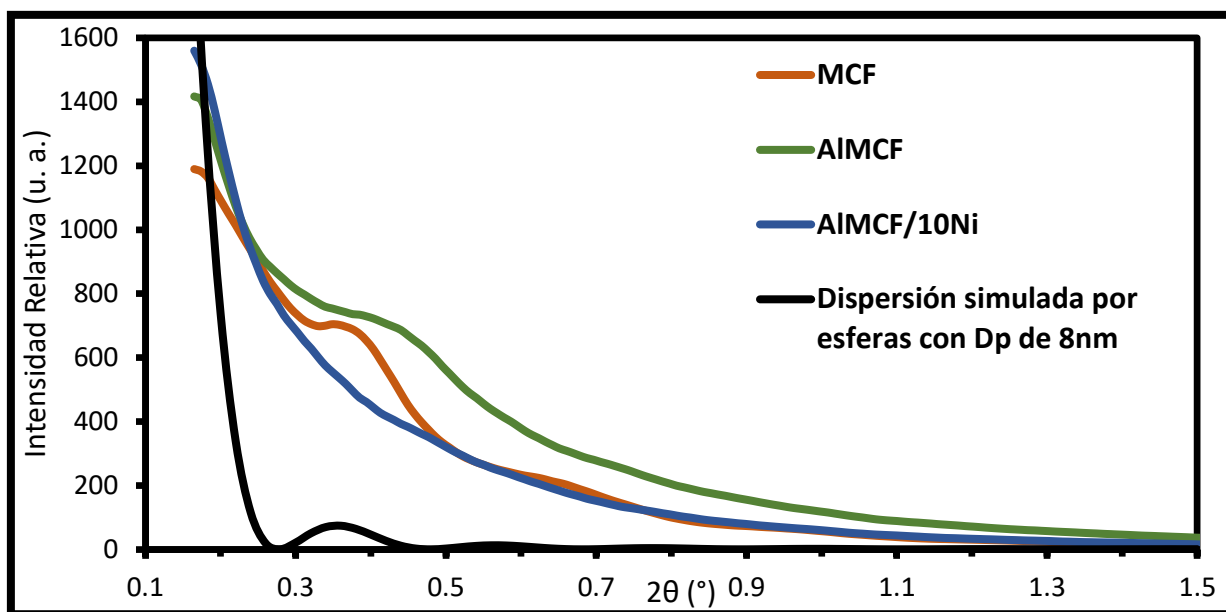


Figura 5.3 Patrones de dispersión de rayos X a ángulos bajos de esponjas celulares mesoestructuradas.

En las Figuras 5.4 a 5.7 se encuentran algunas de las micrografías que se obtuvieron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para las tres muestras en estudio. Adicionalmente, con la finalidad de lograr apreciar por completo la morfología de los materiales. Una serie de fotografías complementarias a diferentes escalas se encuentran en la sección 2.1 del Apéndice 2.

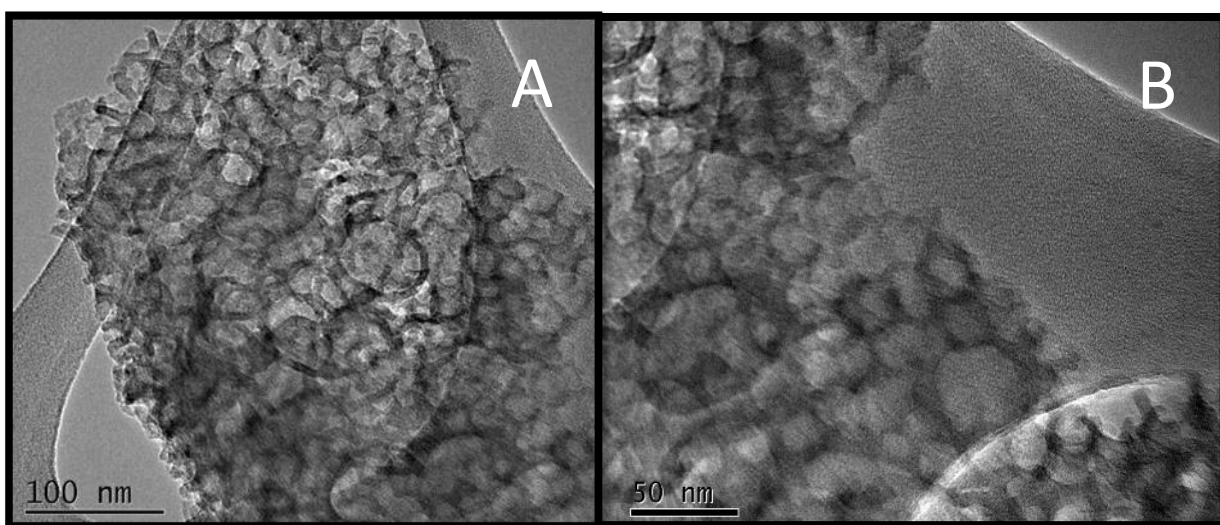


Figura 5.4 Micrografías HRTEM en muestra MCF.

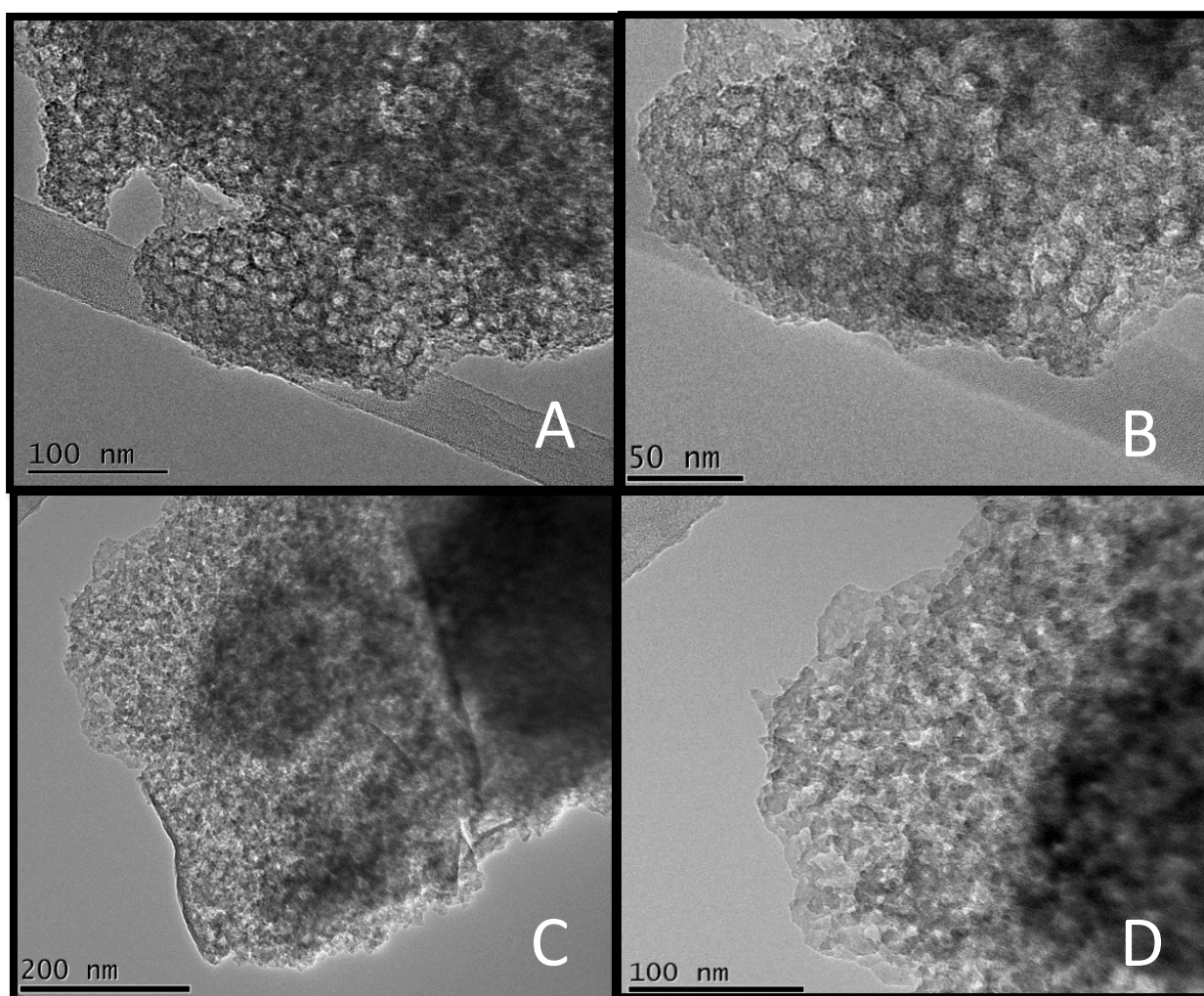


Figura 5.5 Micrografías HRTEM en muestra AIMCF.

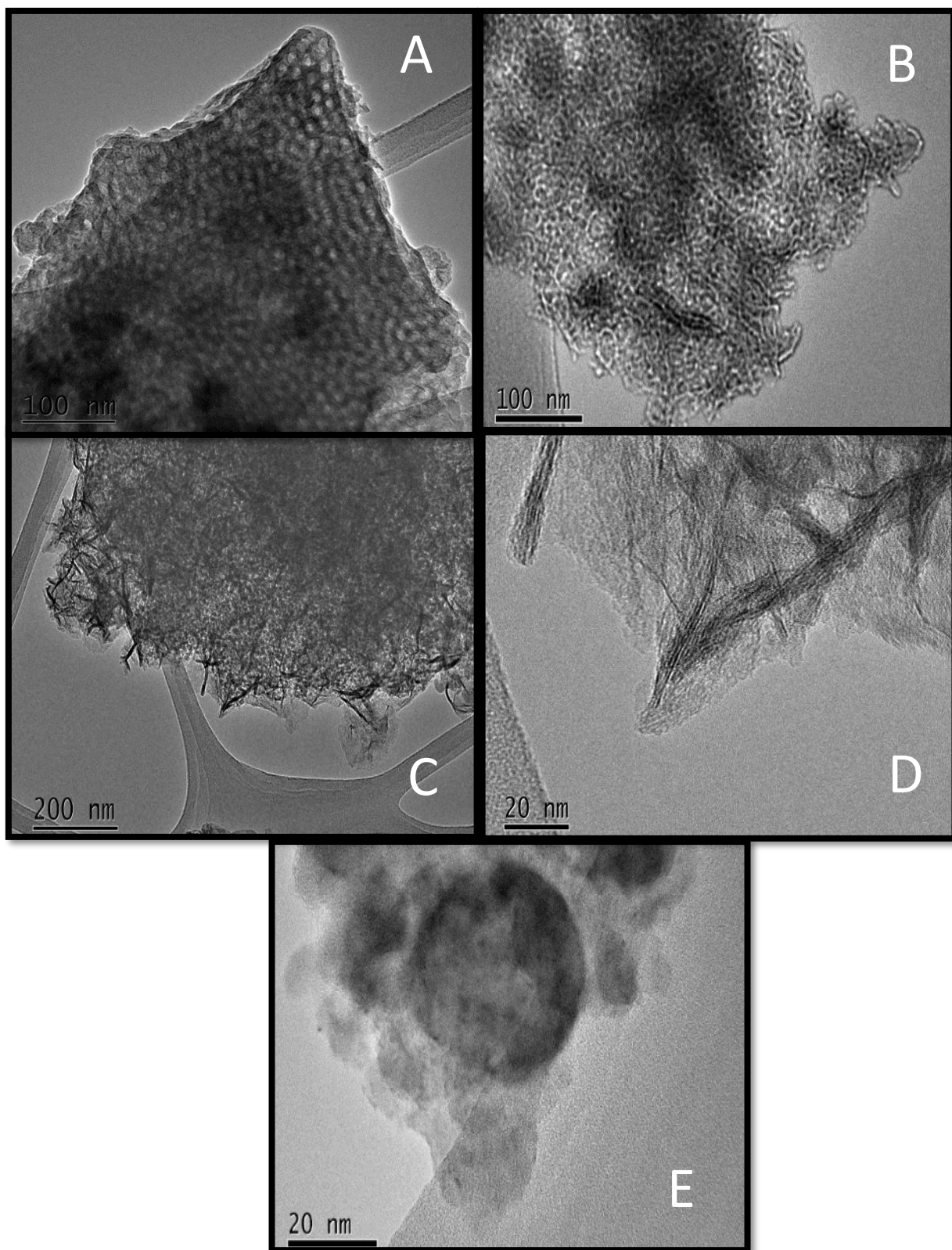


Figura 5.6 Micrografías HRTEM en muestra AIMCF/10Ni.

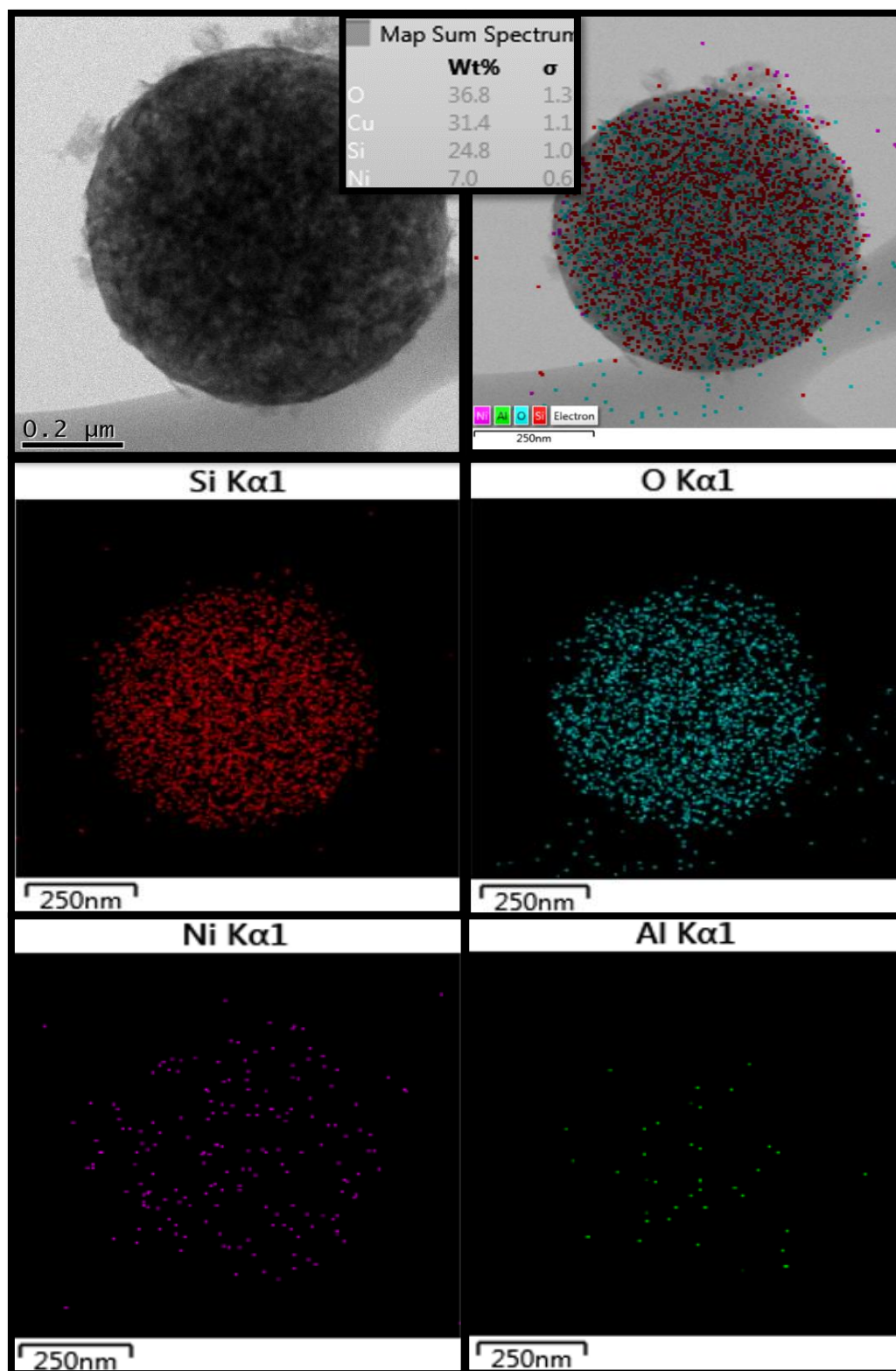


Figura 5.7 Micrografía STEM con análisis EDS para muestra AIMCF/10Ni.

Las micrografías TEM correspondientes a la muestra MCF (Figura 5.4) indican que en este caso se obtuvo un material MCF con la porosidad esférica que se buscaba (ver Figura 5.8) sin embargo, se observa que esta porosidad se encuentra ligeramente desordenada y con variaciones en los diámetros de poro. Esto es contrario a lo que se observa en la referencia de donde se tomó el procedimiento de síntesis, en donde obtuvieron un material con porosidad esférica altamente ordenado y diámetro de poro constante (Schmidt-winkel et al. 2000). El ligero desorden de la porosidad del material se atribuye a posibles variaciones en el control de la temperatura y/o agitación durante el proceso de síntesis.

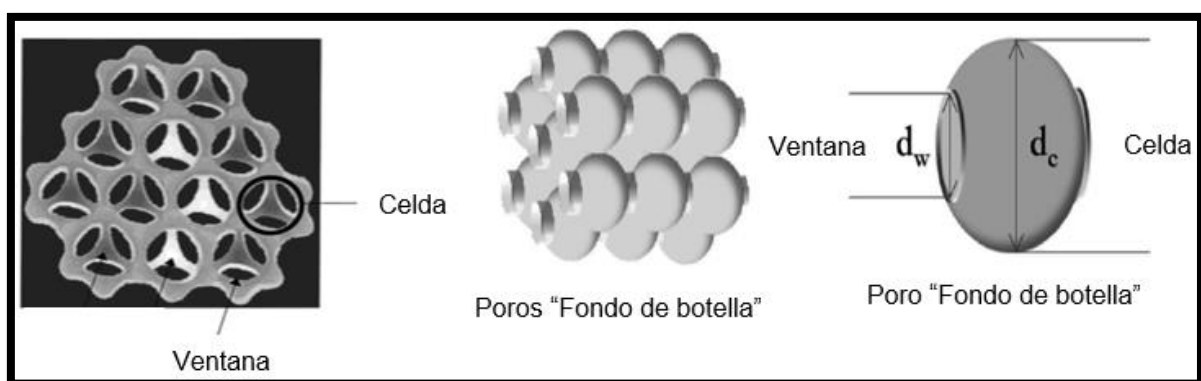


Figura 5.8 Derecha: esquema de los poros esféricos interconectados tipo fondo de botella característicos de materiales MCF. Izquierda: esquema de la sección transversal de la estructura exhibida por materiales MCF. Las áreas sombreadas en gris representan la sílice, las matrices circulares representan las celdas esféricas (ver círculo) y las áreas negras dentro de las celdas representan las ventanas (Gracia et al. 2018; Schmidt-winkel et al. 2000).

Respecto a los materiales AIMCF y AIMCF/10Ni se observaron partes de las muestras con porosidad esférica ordenada y tamaño de poro uniforme (Figuras 5.5A-B y 5.6A). Sin embargo, en estos dos materiales también se observan partes con mesoporosidad no esférica (Figuras 5.5C-D y 5.6B). Además, en la Figura 5.6E se puede observar cómo tras la impregnación de níquel, parte de este metal se está depositando sobre los mesoporos esféricos de la muestra AIMCF/10Ni. Finalmente, en la Figura 5.6C se puede ver que una parte de la muestra AIMCF/10Ni contiene porosidad esférica y no esférica, pero además se observa una capa adicional por encima, la cual podría ser

atribuible al níquel impregnado sobre el material. Al acercarnos un poco más a esta sección de muestra (Figura 5.6D) incluso se pueden observar los planos cristalinos de las capas arcillosas de los filosilicatos de níquel impregnados sobre el material. En la Figura 5.9 se encuentra una representación gráfica de las capas arcillosas de los filosilicatos de níquel a los que se hace referencia en la Figura 5.6D. La Figura 5.7 confirma mediante microanálisis de energía dispersa (EDS), la elevada dispersión de níquel y aluminio sobre toda la superficie de la muestra AIMCF/10Ni.

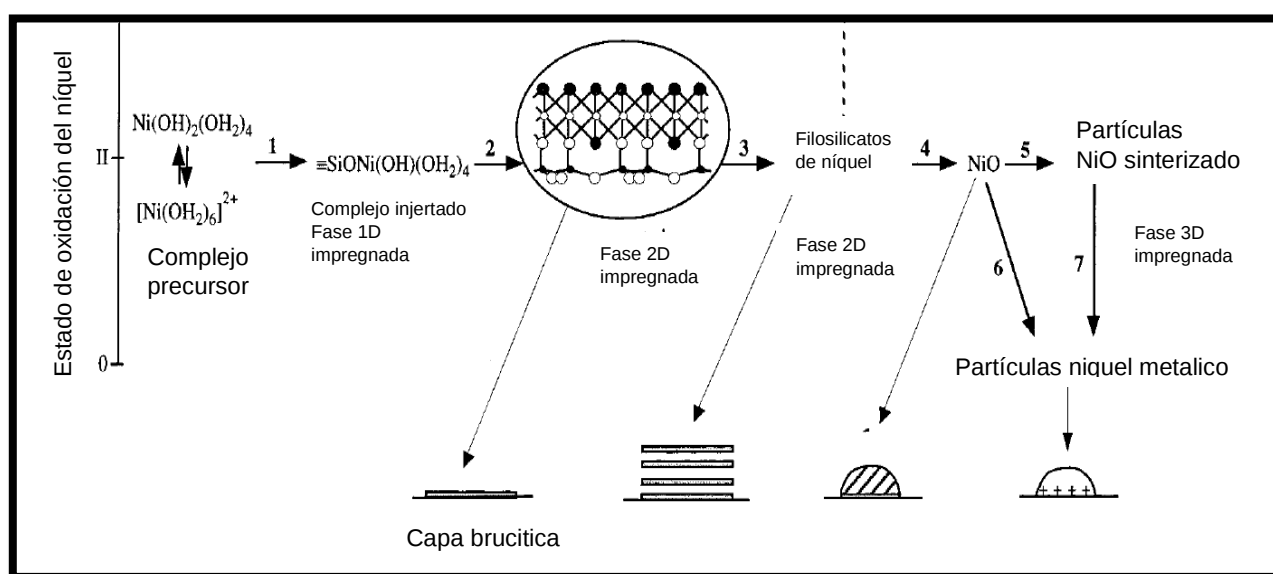


Figura 5.9 Proceso de formación de partículas metálicas pequeñas, altamente resistentes a la sinterización, para una muestra de aluminosilicato impregnada con níquel por el método de deposición-precipitación (Burattin et al. 2000).

En la Figura 5.10 se encuentra el difractograma a ángulos altos de la muestra AIMCF/10Ni, en donde no se identifica ningún pico de difracción característico de algún plano cristalino. Resultado esperado acorde a lo que se menciona previamente en la literatura de este material, de donde se sabe que es un material amorfo (Schmidt et al. 2000). Sin embargo, debido a la cantidad de níquel impregnada (10% en peso SiO_2/Ni) se esperaban encontrar reflexiones características para el óxido de níquel o alguna otra fase cristalina formada entre el níquel impregnado y el aluminosilicato. Se identificaron dos campanas de dispersión adicionales a la campana característica de

la sílice amorfa (alrededor de 2θ : 23°), la primera alrededor de 2θ de 34° y la otra alrededor de 61° . Dichas dispersiones corresponden a la dispersión de rayos X generadas por fases arcillosas altamente dispersas de filosilicatos de níquel (Hermida et al. 2013).

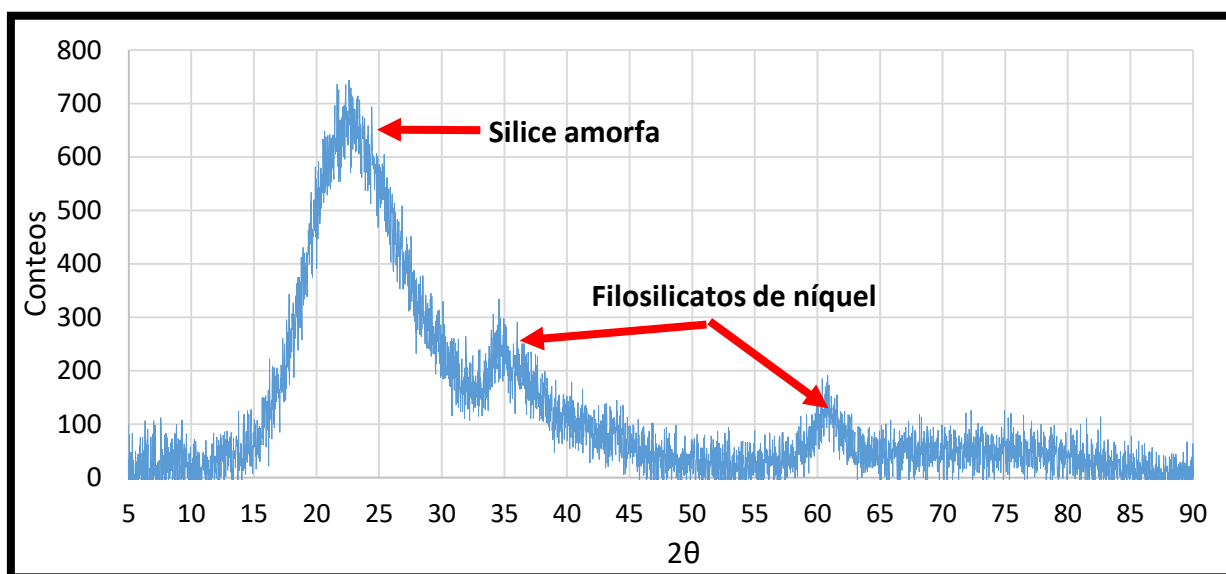


Figura 5.10 Patrón XRD de muestra AIMCF/10Ni.

5.1.1 Análisis de morfología en esponjas celulares mesoestructuradas

El cambio principal en la isoterma de adsorción del material AIMCF con respecto a la de la MCF, es una considerable disminución en el total de moles adsorbidos de nitrógeno (Figura 5.1). Este cambio se debe a la disminución en el diámetro de poro característico del material a pesar de que también se observa un aumento del área total del material. La disminución en el tamaño de poro podría llevar a pensar que el aluminio no se incorporó en la estructura y que se depositó sobre la superficie del mismo (Baca et al. 2008; Song et al. 2017). Sin embargo, esto conllevaría a que también disminuyera al área superficial (contrario a los resultados que se observan en la Tabla 5.1). El aumento en el área superficial, la dispersión del aluminio sobre el material que se observa mediante TEM/EDS (Figura 5.7) y la acidez encontrada en el material mediante FTIR (Figura 5.11) indican que el aluminio efectivamente se está

incorporando en la estructura del material (Kumaran et al. 2008; Yue et al. 1999). La disminución en el tamaño de poro se podría atribuir a que la cantidad de agente emulsificante (TMB) se mantiene constante mientras que la cantidad de átomos disponibles para la estructura final del material (Si y Al) aumenta. Es decir, hay una menor cantidad de agente emulsificante en la mezcla de síntesis, siendo esta relación directamente proporcional al diámetro de poro del material (Schmidt et al. 2000). Esta aseveración se comprueba al observar las micrografías tomadas mediante TEM para la muestra MCF (Figuras 5.4A-B) en donde se observa que se obtuvo principalmente una porosidad esférica ligeramente desordenada y con diámetros de poro variable. En cambio, para los materiales AIMCF y AIMCF/10Ni una parte de la muestra contiene porosidad esférica altamente ordenada (Figuras 5.5A-B y 5.6A) pero además otra parte consiste en porosidad tubular desordenada (Figuras 5.6E), este tipo de porosidad explican tanto el aumento de área superficial como la disminución en el tamaño de poros. Cabe mencionar que con estas micrografías también se corrobora la elevada dispersión en el diámetro de poro que se observa para el material MCF (Figura 5.4), así como la dispersión más estrecha en el diámetro de poro del material AIMCF (Figura 5.5A).

El patrón de SAXS de la muestra MCF (Figura 5.3) muestra dos señales asociadas a la estructura porosa esférica ordenada de las esponjas celulares mesoestructuradas, muy similar a los reportados previamente por Liu et al. (2006). Sin embargo, el comportamiento observado en esta muestra indica que se encuentra relativamente ordenado (como también se observó mediante TEM en la Figura 5.4, debido a que las señales de dispersión se muestran de forma ancha. En contraste con el patrón reportado por Schmidt et al. (2000), en donde obtienen señales de dispersión más intensas y angostas, esto debido a que en esta publicación obtuvieron un material altamente ordenado y con diámetros de poro constante. En el caso del material AIMCF muestra bandas de dispersión más anchas que las de la MCF, así como un ligero desplazamiento a valores más altos de 2θ . Este comportamiento puede ser atribuido a que los poros de esta muestra son ligeramente más pequeños y a que puede haber

una modificación respecto de la estructura porosa de la MCF. Nuevamente la modificación de estructura porosa se observó en las micrografías de las Figuras 5.5C-D y 5.6B; y además la disminución del diámetro de poro concuerda con lo observado en los resultados de fisisorción de nitrógeno.

En los resultados de la esponja celular impregnada con níquel (AIMCF/10Ni) se puede ver una disminución tanto de área superficial como del volumen de mesoporos y la distribución del diámetro de poro (Tabla 5.1 y Figura 5.2). Estos cambios se pueden atribuir a la deposición de las moléculas de óxido de níquel o alguna otra fase cristalina del níquel sobre los mesoporos del aluminosilicato. La aseveración anterior se confirma mediante la micrografía TEM de la Figura 5.6E en donde se observa el taponamiento de los mesoporos esféricos con compuestos de níquel. Debido a este taponamiento se está perdiendo la porosidad esférica del material y por ello en el patrón SAXS de esta muestra no es posible observar ninguna banda de dispersión. La ausencia de picos de difracción característicos del óxido de níquel en la Figura 5.10, puede atribuirse a que no todo el níquel impregnado se encuentra como óxido de níquel. Sino que una parte se encuentra como fases cristalinas arcillosas de filosilicatos de níquel 1:1 (Ni-serpentina, Ni-lizardita, Ni-antigorita) o filosilicatos de níquel 2:1 (Ni-talco o willemseita) los cuales tampoco se alcanzan a identificar como picos de difracción por rayos X pero si como campanas de dispersión como las que se observan en la Figura 5.10, debido a la alta dispersión de estos sobre el material soporte la cual se pudo corroborar mediante un microanálisis de energía dispersa (Figura 5.7), resultados similares respecto a las campanas de dispersión de los filosilicatos de níquel se pueden encontrar en la publicación presentada por Chen et al. (2016).

5.2 Caracterización de acidez de materiales tipo esponjas celulares mesoestructuradas

Como ya se mencionó anteriormente los aluminosilicatos estudiados en este trabajo pueden presentar acidez tipo Brønsted y Lewis. En la Figura 5.11 se encuentran los espectros infrarrojos con termodesorción de piridina a diferentes temperaturas de la muestra AIMCF, de igual forma en la Figura 5.12 se encuentran los espectros de la muestra AIMCF/10Ni. En la Figura 5.11 se puede observar que la muestra AIMCF a 25°C presenta dos bandas de adsorción (1459 cm^{-1} y 1600 cm^{-1}) correspondientes a sitios ácidos tipo Lewis. También es posible identificar bandas de adsorción (1510 cm^{-1} , 1525 cm^{-1} , 1542 cm^{-1} y 1637 cm^{-1}) correspondientes a sitios ácidos tipo Brønsted (Zaki et al. 2001; Song et al. 2017; A. S. Al-Dughaiter et al. 2014). Tras la impregnación de níquel en la muestra AIMCF/10Ni (Figura 5.12) también se observa la banda de adsorción correspondiente a sitios Lewis (1448 cm^{-1}), así mismo las bandas de adsorción correspondientes a sitios ácidos tipo Brønsted, sin embargo, este tipo de acidez disminuye en esta muestra dado que únicamente se observan dos bandas (1560 cm^{-1} y 1510 cm^{-1}) de menor intensidad que en la muestra AIMCF.

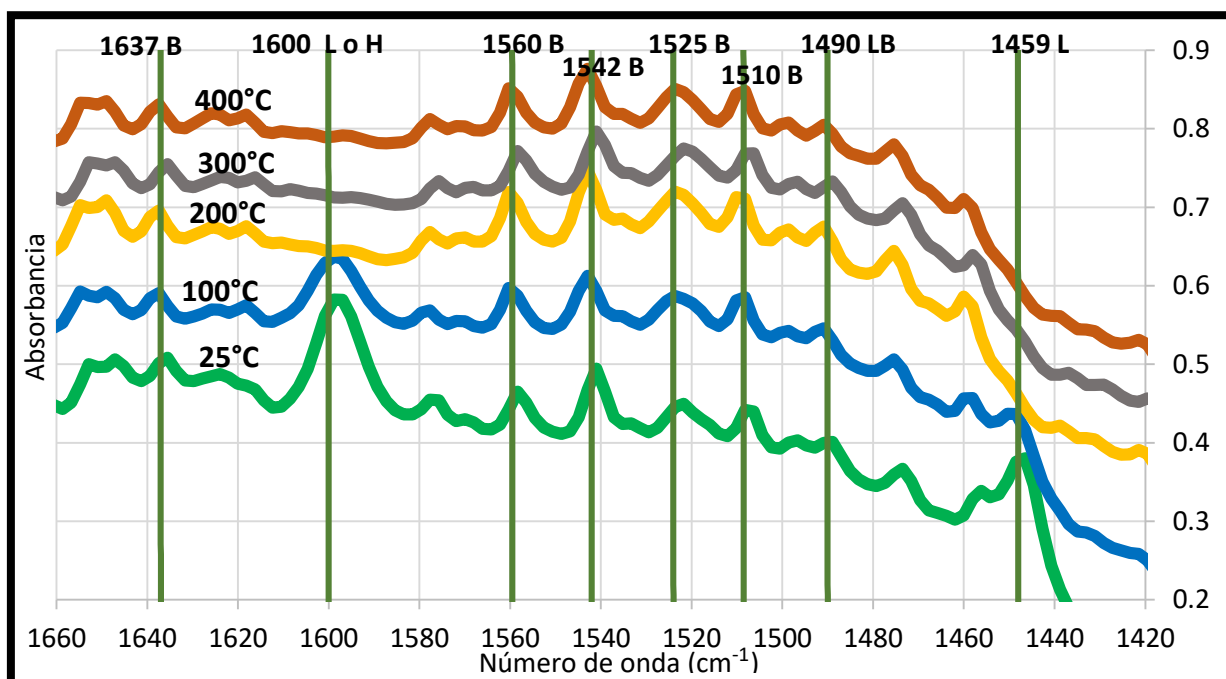


Figura 5.11 Espectros Infrarrojo con termodesorción de piridina muestra AIMCF.

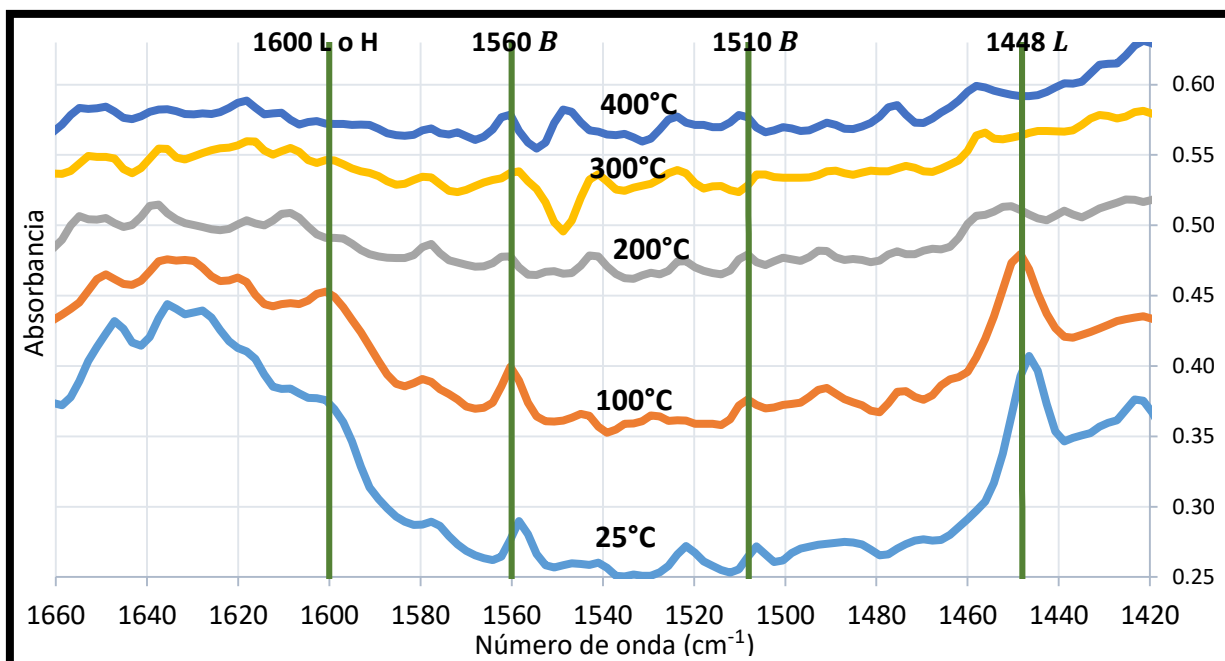


Figura 5.12 Espectros Infrarrojo con termodesorción de piridina muestra AIMCF/10Ni.

5.2.1 Análisis de acidez de materiales tipo esponjas celulares mesoestructuradas

La caracterización mediante espectrometría de luz infrarroja acoplada con desorción de piridina permitió identificar las bandas de adsorción de piridina correspondientes a sitios Brønsted y Lewis para las muestras AIMCF y AIMCF/10Ni. Con la finalidad de darse una idea respecto a la cantidad de sitios ácidos presentes en las muestras, se graficaron las intensidades relativas de las bandas de adsorción correspondientes a cada tipo de sitios ácidos presentes en el espectro infrarrojo de las muestras a 25°C con piridina adsorbida (antes de comenzar la termodesorción). La Intensidad relativa se consideró como la suma de intensidades máximas de las bandas de los sitios ácidos (Lewis o Brønsted) menos las intensidades donde comienzan las bandas de dichos sitios ácidos. En la Figura 5.13A se encuentra la gráfica correspondiente para sitios ácidos tipo Lewis y en la 5.13B para sitios tipo Brønsted. Es importante mencionar que lo ideal hubiese sido determinar la cantidad de sitios ácidos de forma cuantitativa mediante otra técnica de mayor precisión como por ejemplo microcalorimetría de adsorción de amoníaco, o termo desorción programada de amoníaco o la misma espectrometría de luz infrarroja con termodesorción de piridina, pero acoplada con una

micro balanza. Sin embargo, no fue posible realizar este tipo de caracterización y la estimación presentada a continuación es únicamente cualitativa. Es decir, es posible asegurar que muestra presento mayor o menor acidez ya sea Lewis o Brønsted.

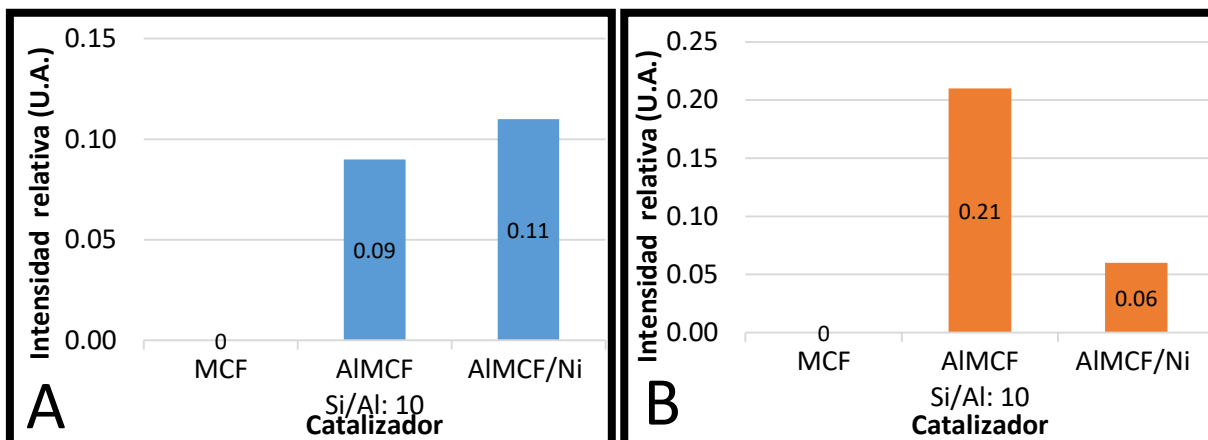


Figura 5.13 Estimación cualitativa de cantidad de sitios ácidos presentes en aluminosilicatos mesoporosos A) Tipo Lewis B) Tipo Brønsted. *Intensidad relativa: suma de Intensidades máximas de las bandas de sitios ácidos - Intensidad donde comienzan las bandas de dichos sitios ácidos. **Relaciones Si/Al molares.

Cabe mencionar que el análisis experimental para la muestra MCF no se realizó, pero de la bibliografía se sabe que los silicatos no presentan ningún tipo de acidez, es por esto que en las Figuras 5.13A y B, se reporta como acidez de cero en ambos casos. En la gráfica 5.13A se puede ver que la cantidad de sitios ácidos tipo Lewis aumentan ligeramente tras la impregnación de níquel, dichos sitios ácidos son sitios débiles ya que en ambos casos (en AIMCF y AIMCF/10Ni) sus respectivas bandas de adsorción desaparecieron con temperaturas menores a 200°C. En cambio, en la Figura 5.13B se puede ver que los sitios Brønsted disminuyeron notablemente tras la impregnación de níquel ya que su respectiva intensidad relativa disminuye más de dos tercios en comparación a la intensidad de la muestra sin níquel. Estos sitios ácidos tipo Brønsted se puede decir que son fuertes porque incluso a 400°C, las bandas de adsorción características de estos sitios aún se conservan con la misma intensidad. Es decir, tras la impregnación de níquel se está obteniendo un material con mayor cantidad de sitios ácidos débiles tipo Lewis, pero a la vez de menor cantidad de sitios ácidos fuertes tipo Brønsted.

5.3 Caracterización de morfología en zeolitas HZSM5 e HY comerciales y modificadas

Se realizaron los experimentos de fisisorción de nitrógeno para las zeolitas comerciales (HZSM5 y HY), con el proceso de jerarquización (HZSM5J y HYJ) y tras el proceso de impregnación de níquel (HZSM5J/10Ni y HYJ/10Ni). En todos los casos se obtuvo una isoterma tipo II con histéresis tipo H4 característica de materiales en el límite micro-mesoporoso (Figuras 5.14 y 5.15). Sin embargo, tras el proceso de impregnación de níquel se obtuvo un incremento en el volumen de nitrógeno adsorbido, así como una histéresis mucho más pronunciada producto del aumento en los mesoporos de los materiales impregnados con níquel.

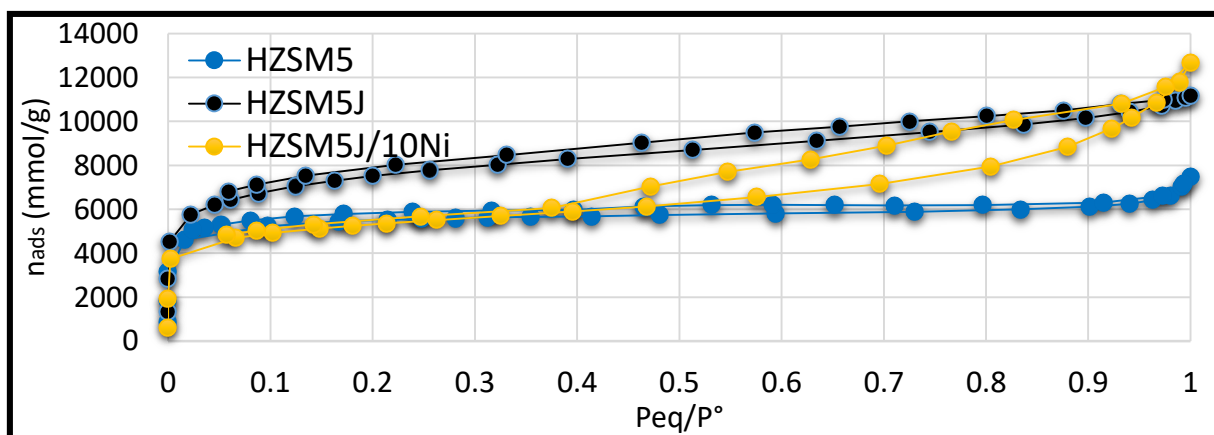


Figura 5.14 Isotermas de adsorción de nitrógeno en zeolitas HY.

* n_{ads} : moles adsorbidos.

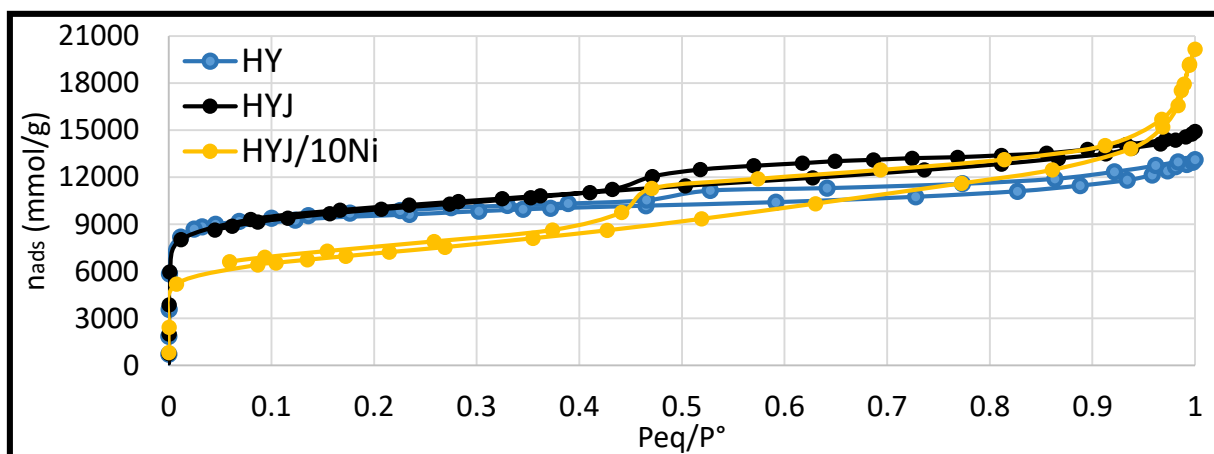


Figura 5.15 Isotermas de adsorción de nitrógeno en zeolitas HZSM5.

* n_{ads} : moles adsorbidos.

En las Tabla 5.2 se presentan los resultados de las propiedades texturales de las muestras HZSM5 y HY. Al revisar esta tabla se puede ver como en las zeolitas HZSM5J y HYJ comparadas con las zeolitas comerciales, se produce un incremento tanto en el área superficial como en el volumen de mesoporos, además de una disminución en el volumen de microporos y un incremento en el factor jerárquico. Tras la impregnación del níquel sobre las zeolitas jerárquicas, se puede apreciar una pérdida en el área superficial del material y además un incremento en el volumen de mesoporos. Estos resultados son atribuibles al taponamiento y/o destrucción de microporos y a la formación de mesoporos a partir de las fases impregnadas de níquel.

Tabla 5.2 Propiedades texturales de zeolitas tipo HZSM5 e HY.
**S_{BET}: área BET, S_t: área externa, HF: factor jerárquico.*

Propiedades Texturales	HZSM5	HZSM5J	HZSM5J/10Ni	HY	HYJ	HYJ/10Ni
S_{BET} m^2/g	374.4	563.5	406.8	644.4	684.4	544.1
S_t m^2/g	66.3	287.2	179.0	160.0	350.4	311.1
V_{micro} cm^3/g	0.16	0.13	0.10	0.26	0.19	0.11
V_{total} cm^3/g	0.22	0.36	0.38	0.42	0.49	0.53
V_{meso} cm^3/g	0.06	0.23	0.27	0.16	0.30	0.42
DP_{Des} nm	1.3	1.6	3.5	1.3	3.7	3.4
HF:	0.13	0.19	0.12	0.15	0.20	0.12

En las Figuras 5.16 y 5.17 se encuentran la distribución de poro calculada mediante el método BJH para los materiales HZSM5 y HY respectivamente. En ambos casos se puede ver cómo es que, para los materiales jerárquicos respecto a las zeolitas originales, se aumenta la concentración de los diámetros de poros en el rango mesoporoso a costa de una disminución de los mismos en el rango microporoso. De igual forma en ambos casos (HZSM5 y HY) para los materiales impregnados con

níquel se puede ver cómo es que aumenta la concentración de los diámetros de poro en el rango mesoporoso.

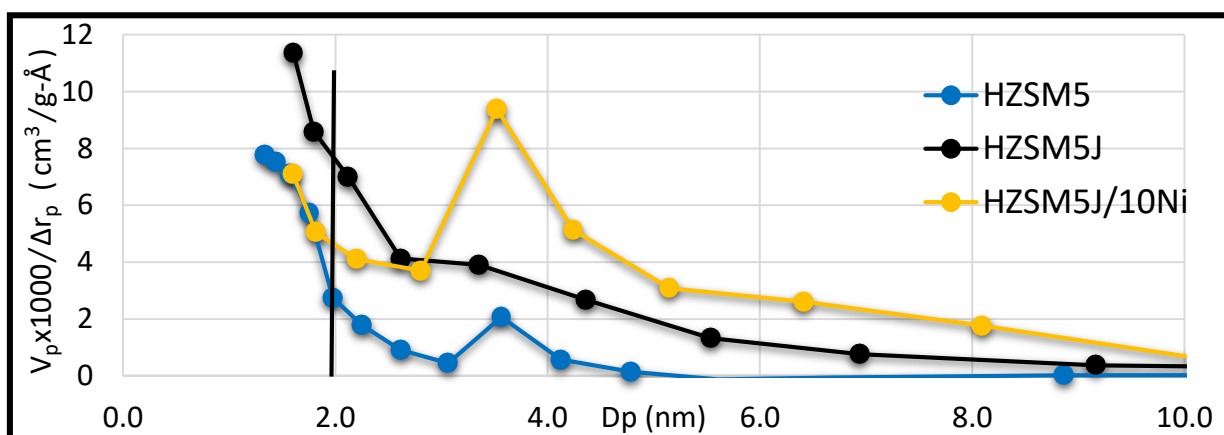


Figura 5.16 Distribución diámetro de poro método BJH para materiales HZSM5, desorción.

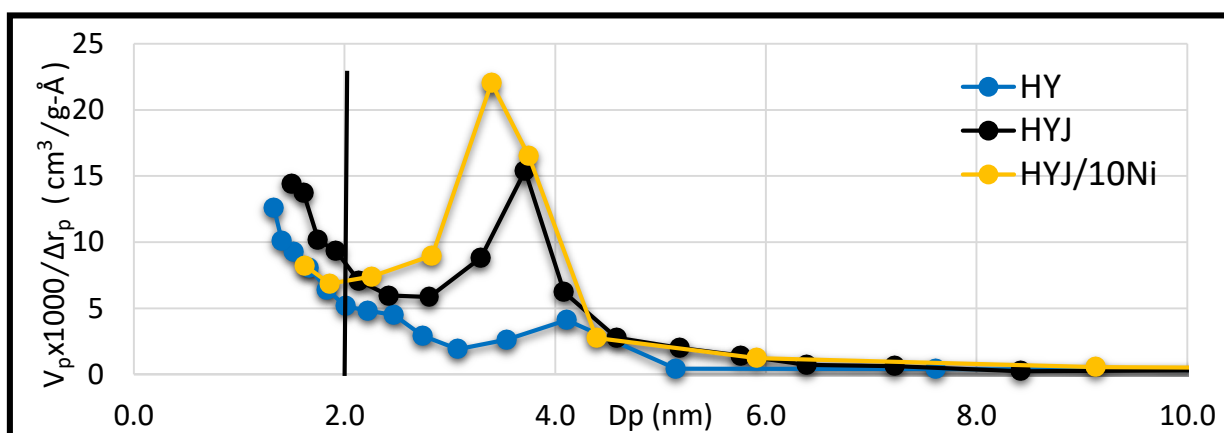


Figura 5.17 Distribución diámetro de poro método BJH para materiales HY, desorción.

En los difractogramas de rayos X de las muestras de zeolita HZSM5 (Figura 5.18), se identifican los picos de difracción principales en los ángulos 2θ : 7.90, 8.82, 23.01 y 23.87 que corresponden a los planos cristalinos (0 1 1); (0 2 0); (4 3 1) y (3 0 3) respectivamente. Estos planos corresponden a los de una zeolita HZSM5 sintética (PDF 01-070-4743) corroborando la presencia y conservación de esta fase cristalina tras los procesos de jerarquización e impregnación de níquel. En el caso de la muestra impregnada con níquel no es posible identificar los picos de difracción característicos del óxido de níquel debido a la alta dispersión de níquel sobre la superficie del aluminosilicato.

De igual manera se realizó el análisis por rayos X de la muestra jerarquizada e impregnada con níquel de la zeolita HY (Figura 5.19) para corroborar que se está conservando la estructura cristalina original de la zeolita. En ambos casos los principales picos de difracción coinciden con los de una zeolita Y sintética (PDF-00-055-0760) y aparecen en los ángulos 2θ : 6.8, 10.3, 12., 15.9 y 24.0 que corresponden a los planos (1 1 1); (2 2 0); (3 1 1); (4 4 0) y (5 3 3) respectivamente. Sin embargo, contrario a lo que se observa para las zeolitas HZSM5 (Figura 5.18), en este caso las intensidades de estos picos de difracción disminuyen en intensidad, lo cual indica que se está perdiendo parte de la cristalinidad del material tras el proceso de impregnación de níquel.

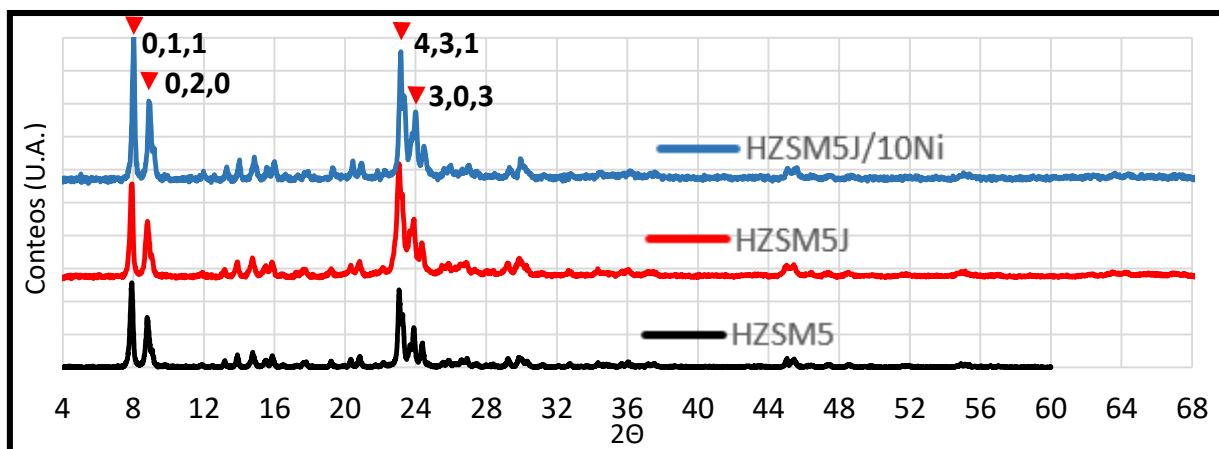


Figura 5.18 Difracción de rayos X materiales HZSM5.

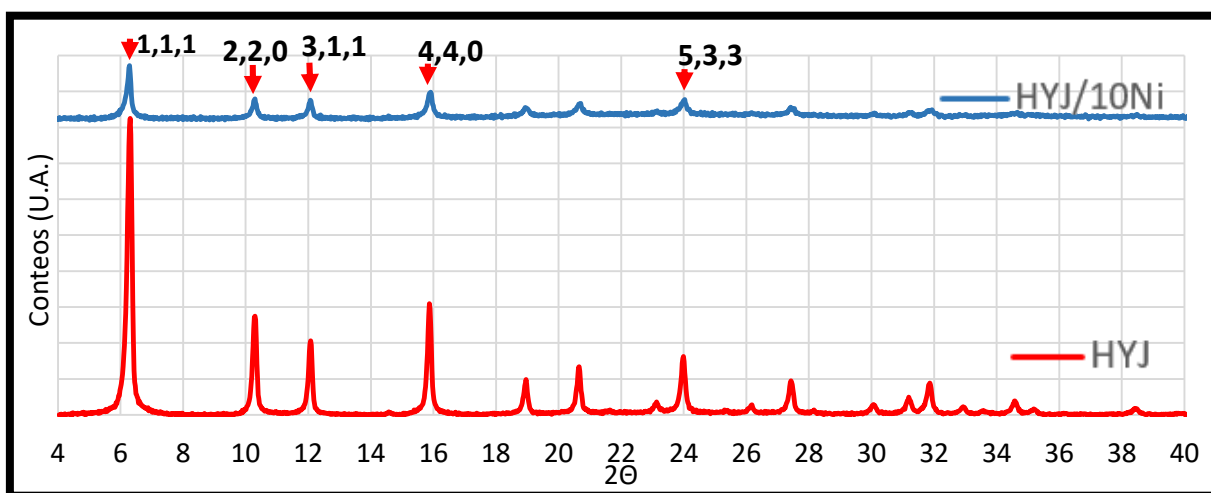


Figura 5.19 Difracción de rayos X materiales HY.

En las Figuras 5.20 y 5.21 se observan los espectros infrarrojos de las zeolitas HZSM5 y HY respectivamente, en un rango de 1400 cm^{-1} a 400 cm^{-1} en donde se puede corroborar que se está conservando la cristalinidad de las muestras HZSM5 ya que la banda a 550 cm^{-1} se conserva con la misma intensidad, recordando que esta banda es característica de la vibración de una SBU de dos anillos de cinco miembros (D5R) característica de las zeolitas HZSM5. Pero en el caso de la zeolita HY se confirma que a pesar de que, aunque se conserva la estructura cristalina de las faujasitas en las tres muestras, también se aprecia que se está perdiendo cristalinidad al ver como disminuye la intensidad de la banda alrededor de la banda a 600 cm^{-1} , tanto en el proceso de jerarquización como en el proceso de impregnación de níquel. Dicha banda a 600 cm^{-1} es correspondiente a la vibración de una SBU de dos anillos de seis miembros, utilizada como un indicador de cristalinidad en estructuras tipo FAU.

Basándose en los resultados observados en ambas técnicas de caracterización (difracción de rayos X y espectrometría de luz infrarroja), en ambos casos (modificación de HZSM5 y HY) no se está llevando a cabo la formación de alguna otra fase cristalina al observar las mismas bandas tanto para los materiales base, los jerárquicos y los jerárquicos impregnados con níquel.

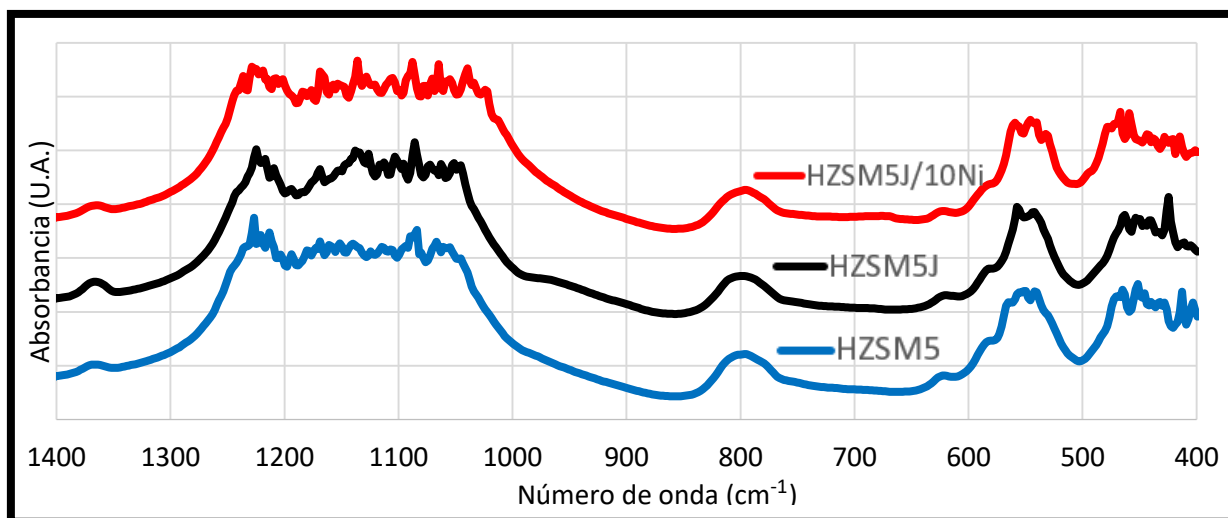


Figura 5.20 Espectros Infrarrojo de muestras zeolitas tipo HZSM5.

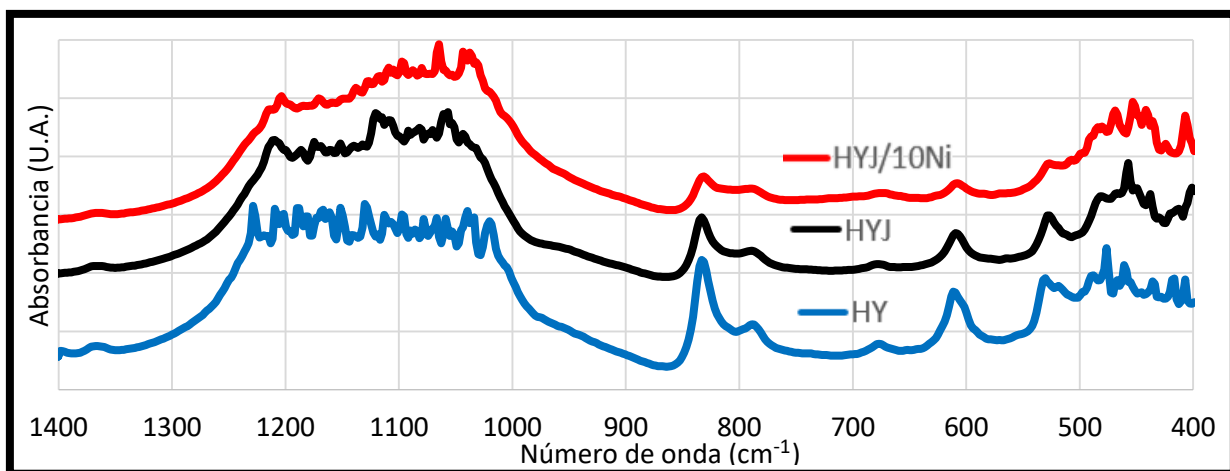


Figura 5.21 Espectros Infrarrojo de muestras zeolitas tipo HY.

En las Figuras 5.22 y 5.23 se encuentran algunas de las micrografías que se obtuvieron mediante HRTEM de la muestra HYJ/10Ni. Adicionalmente las micrografías correspondientes a las zeolitas tipo HZSM5 se pueden encontrar en la sección 2.1 del Apéndice 2.

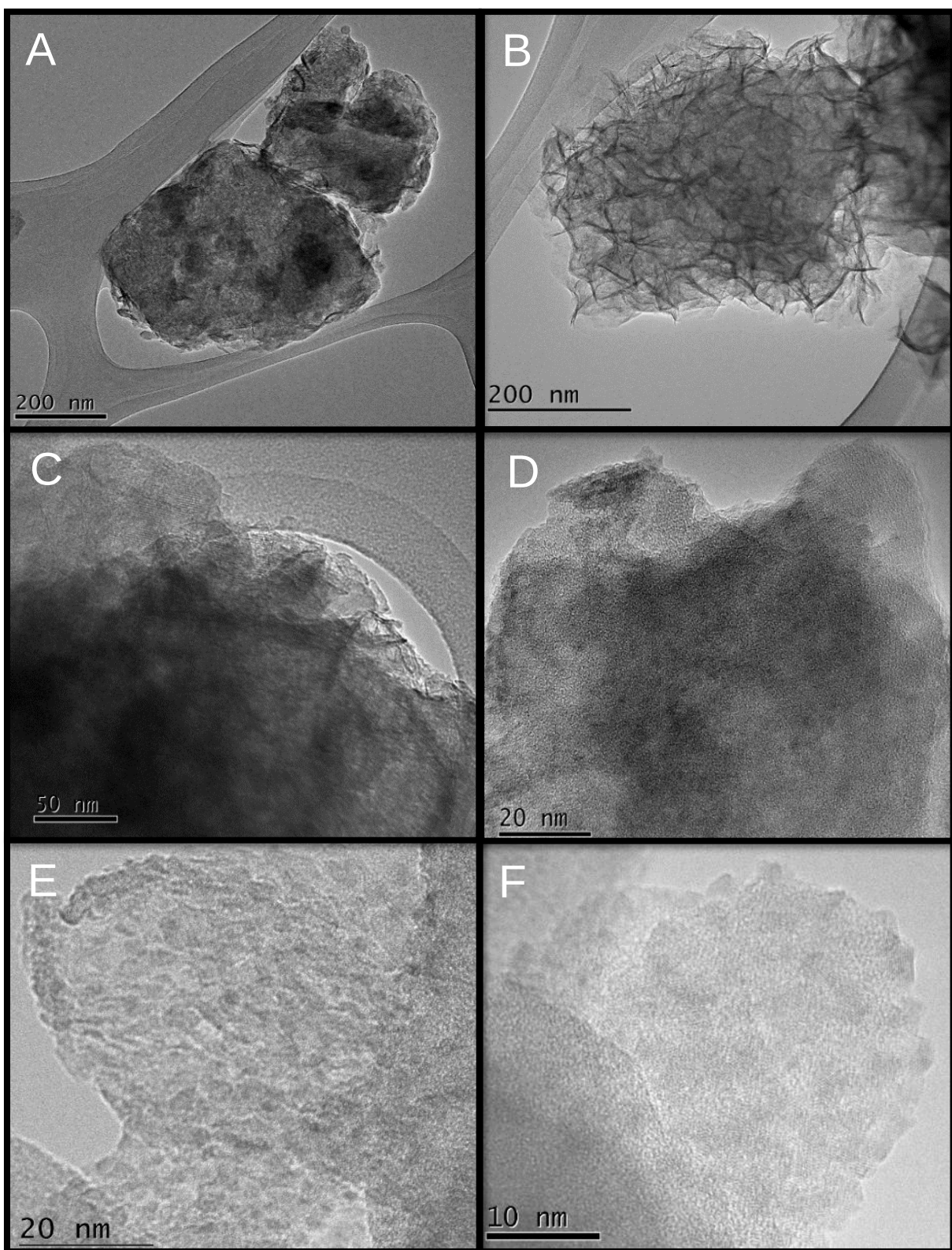


Figura 5.22 Micrografías HRTEM muestra HYJ/10Ni

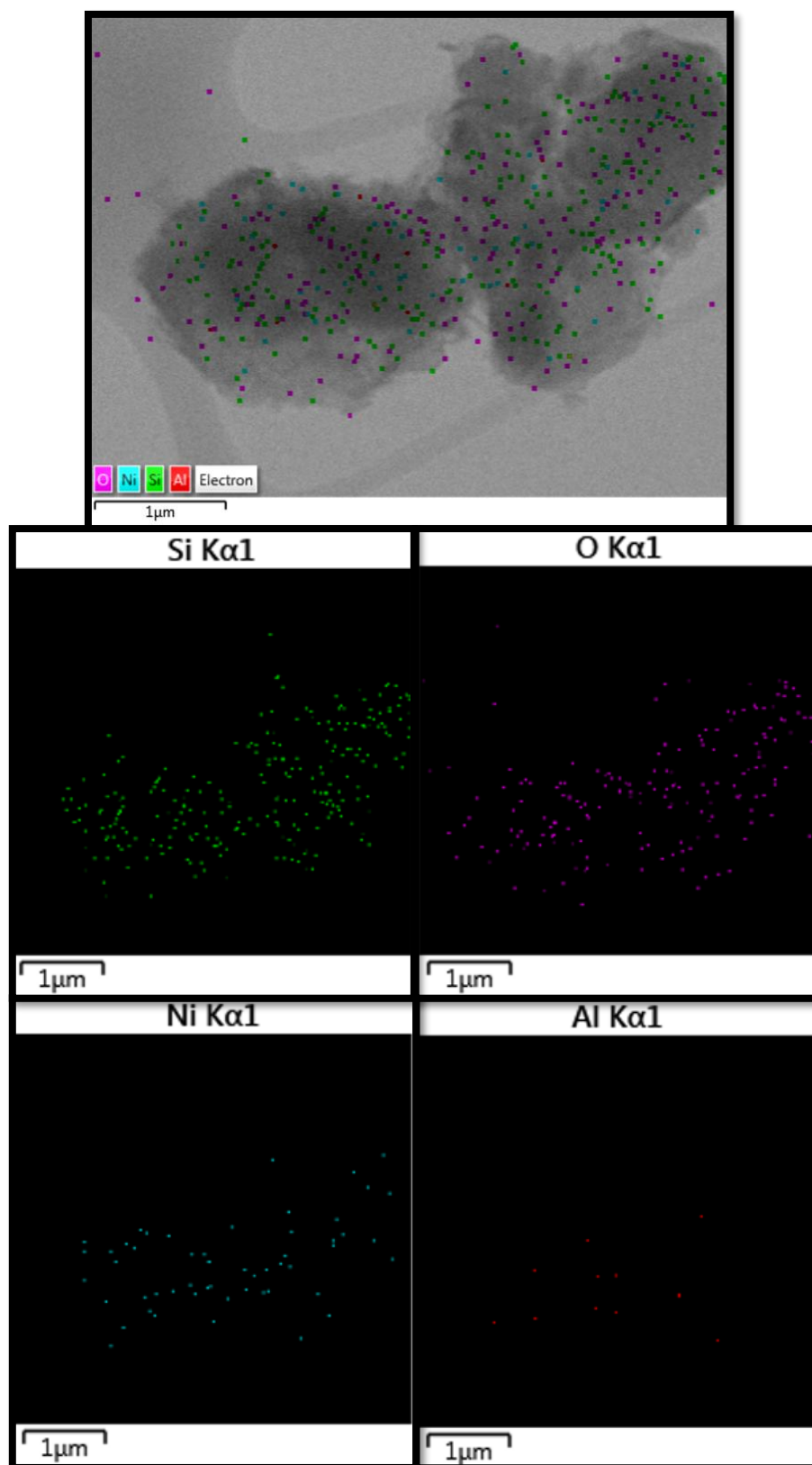


Figura 5.23 Micrografía STEM con análisis EDS para muestra HYJ/10Ni.

Con la Figura 5.22A se observa que la zeolita tipo HY original está formada por nano cristales completamente cristalinos, grandes de hasta 600 nm. Sin embargo, para los materiales HYJ y HYJ/10Ni en la Figura 5.22B se observa que se pueden encontrar partículas de hasta 400 nm formadas por aglomerados de partículas de tamaño inferior. Dichas partículas están conformadas por secciones todavía completamente cristalinas (Figura 5.22C), secciones de material amorfo en donde no se visualiza ningún plano cristalino (Figura 5.22D) y secciones de aglomerados de unidades cristalinas ultra pequeñas de tamaños incluso inferiores a 10 nm (Figuras 5.22E-F). En la Figura 5.23 se corrobora la dispersión de níquel sobre las partículas de las muestras HYJ/10Ni. En esta figura se observa que los átomos de níquel se encuentran distribuidos por toda la partícula de los aluminosilicatos y no se encuentran aglomerados en una sola sección de las partículas. En el caso de las zeolitas tipo HZSM5 con las micrografías se esperaba ver que el material original también está formado por nanos cristales completamente cristalinos y que las muestras de HZSM5J y HZSM5J/10Ni consisten en partículas que están formadas por aglomerados de unidades cristalinas ultra pequeñas también de tamaños incluso inferiores a 10 nm.

5.3.1 Análisis de morfología en Zeolitas HZSM5 e HY microporosas y jerárquicas

El aumento del área superficial y volumen de mesoporos, así como la disminución en el volumen de microporos que se observó en las zeolitas jerárquicas (Tabla 5.2), demuestran que se llevó a cabo de forma exitosa la creación de mesoporosidad inter-cristalina (jerarquización) en estos materiales. La aseveración anterior se respalda con el incremento en el cálculo del factor jerárquico, así como las micrografías obtenidas mediante TEM para la muestra HYJ/10Ni (Figura 5.22). En donde es posible visualizar que una parte de esta muestra está conformada por partículas formadas a partir de la aglomeración de nano cristales ultra pequeños de tamaños inferiores a 10 nm. Sin embargo, en este caso se obtuvo una parte de la morfología que se buscaba, pero otra parte quedó en fase amorfa (Figura 5.22D), así como otra fase de partículas totalmente

cristalinas, pero de menor tamaño a las partículas de la zeolita original (Figuras 5.22B-C). Esta fase amorfa observada mediante TEM, así como la pérdida de acidez tipo Lewis que se obtuvo en el material HYJ (Figura 5.25) indican una posible desaluminización en la zeolita HY tras las modificaciones de jerarquización e impregnación de níquel. Es por esto que en los difractogramas de rayos de X de las muestras HZSM5 (Figura 5.18) así como en sus respectivos espectros infrarrojos (Figura 5.20), se puede ver que en los tres casos se conservan las intensidades de los picos característicos de difracción y absorción de la fase cristalina es decir se está conservando la estructura cristalina original de los materiales. Pero en el caso de las zeolitas HY (Figuras 5.19 y 5.21) no es así ya que sus respectivas bandas características de cristalinidad disminuyen tanto tras el proceso de jerarquización como tras la impregnación de níquel. En este último proceso es posible que la pérdida de cristalinidad se deba a un efecto de lixiviación sobre el material durante la etapa de agitación a temperatura constante ya que en el caso de la HYJ las nano unidades cristalinas estaban unidas entre sí por una fase aparentemente amorfa (Figura 5.22F) es decir no estaban tan fuertemente unidas entre sí como sería el caso de la HZSM5J ya que de acuerdo con Serrano et al. (2006) se esperaría que en esta muestra los nano cristales adyacentes exhiban un significativo grado de entrecruzamiento. Estando por lo tanto más fuertemente unidas entre sí y resistiendo así el posible efecto de lixiviación (pérdida de cristalinidad) que se observó en el caso de la HYJ.

Para las zeolitas jerárquicas impregnadas con níquel (HZSM5J/10Ni y HYJ/10Ni), en la Tabla 5.2 se puede ver que en ambos casos se tiene una disminución del factor jerárquico, la disminución de dicho factor se debe principalmente a la disminución del volumen de microporos que se tiene en estos materiales en comparación con sus respectivas muestras originales. Recordando que el cálculo del factor jerárquico es un equilibrio entre el volumen relativo de microporos y el área de superficie de mesoporos relativa:

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

En el caso de los materiales microporosos (como es el caso de las zeolitas comerciales) es bien sabido que el cálculo del área superficial mediante el método BET es sobrestimado de forma sobrada, en comparación con el resultado del área externa calculado mediante el método “t”. Es decir, en el caso de materiales microporosos el término ($A_{\text{ext}}/A_{\text{BET}}$) tiende a valores muy bajos, manteniendo así valores bajos del factor jerárquico. En el caso de los materiales mesoporosos el valor del factor jerárquico también tiende a valores muy bajos, pero en este caso se debe principalmente a que en estos materiales el volumen de microporos tiende a cero. Como se corroboró en esta misma investigación con los materiales mesoporosos de tipo esponjas celulares mesoestructuradas (Tabla 5.1). En nuestro caso en las zeolitas jerárquicas impregnados con níquel se está pasando de materiales originalmente microporosos a un material mayormente mesoporoso en donde el volumen de microporos está disminuyendo y a la vez el volumen de mesoporosos está aumentando por lo que el término ($V_{\text{microporos}}/V_{\text{total}}$) va tendiendo ahora a cero y por esto disminuye el factor jerárquico en estos materiales.

5.4 Caracterización de acidez en zeolitas HZSM5 e HY microporosas y jerárquicas

En la Figura 5.24 se muestran los espectros infrarrojos de las tres muestras de zeolita tipo HZSM5 con adsorción de piridina a 25 y 500°C. Así mismo en la Figura 5.25 se encuentran los espectros infrarrojos de las zeolitas tipo HY con piridina adsorbida a 25 y 400°C (el resto de los espectros infrarrojos a las diferentes temperaturas intermedias de desorción se encuentran en las Figuras A2.4-A2.9 del Apéndice 2).

En la Figura 5.24 se puede observar que los tres materiales HZSM5 presentan dos bandas de adsorción (alrededor 1459 cm^{-1} y 1600 cm^{-1}) correspondientes a sitios ácidos débiles tipo Lewis, incluso a 500°C aún conservan ligeramente la banda de adsorción a 1459 cm^{-1} . También es posible identificar bandas de adsorción (1510 cm^{-1} , 1542 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} y 1637 cm^{-1}) características de sitios ácidos tipo Brønsted los cuales siguen conservando su respectiva intensidad hasta los 500°C. Así mismo la intensidad de la banda de adsorción a 1490 cm^{-1} corresponde a una combinación de

sitios ácidos tipo Lewis y Brønsted, se observa cómo esta banda disminuye pero no desaparece por completo a 500°C (Zaki et al. 2001; Song et al. 2017; Al-Dughaiter et al. 2014).

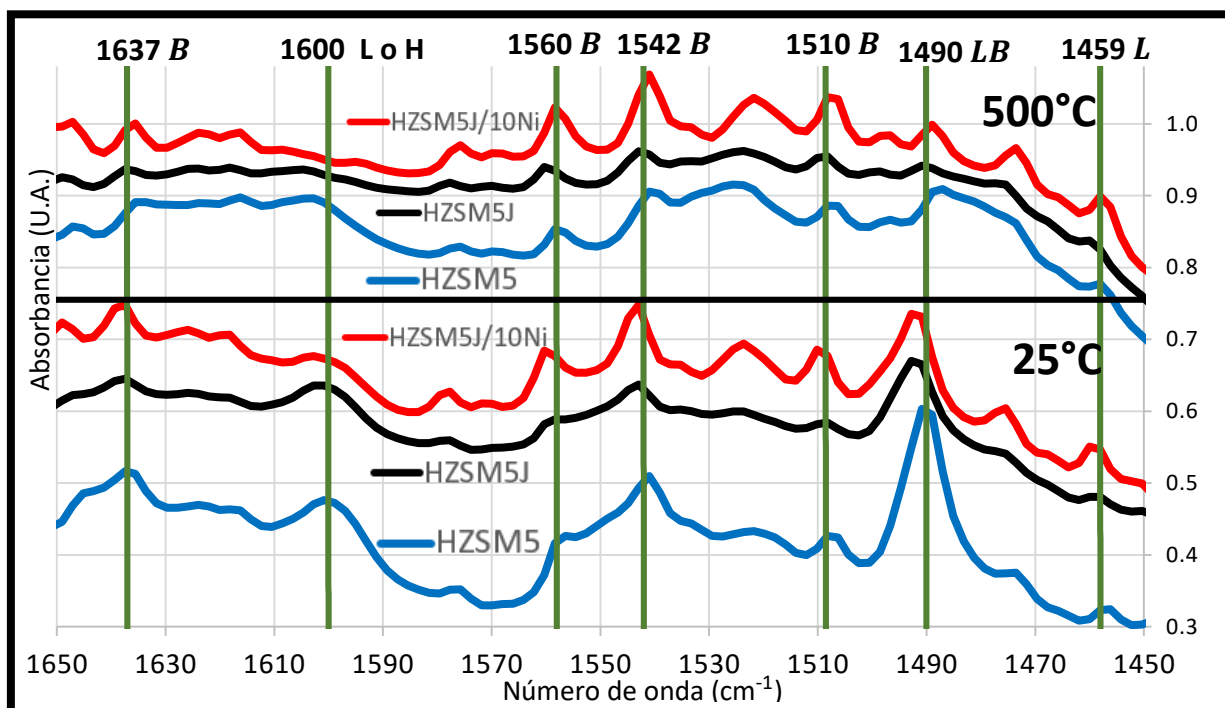


Figura 5.24 Espectros Infrarrojo con termodesorción de piridina en zeolitas tipo HZSM5.

En el caso de los materiales tipo HY en la Figura 5.25 se puede ver que en estos casos también se encuentran bandas de adsorción correspondientes a los sitios ácidos débiles tipo Lewis alrededor de 1446 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} las cuales a 400°C han desaparecido por completo. En las Figuras A2.4 a A2.9 del apéndice 2, se corrobora que incluso a 200°C estas bandas también ya han desaparecido completamente. En cambio, para los sitios ácidos tipo Brønsted solo se identifica una banda de adsorción muy poco intensa alrededor de 1548 cm^{-1} , dicha banda a 400°C aún se alcanza a identificar pero de igual forma muy tenuemente. Así mismo también se identifica claramente a 25°C la banda alrededor de 1490 cm^{-1} correspondiente a la combinación de sitios ácidos tipo Lewis y Brønsted, y al igual que las bandas de sitios tipo Lewis esta banda aparece con mayor intensidad a 25°C pero a 400°C la intensidad de esta banda disminuye casi por completo.

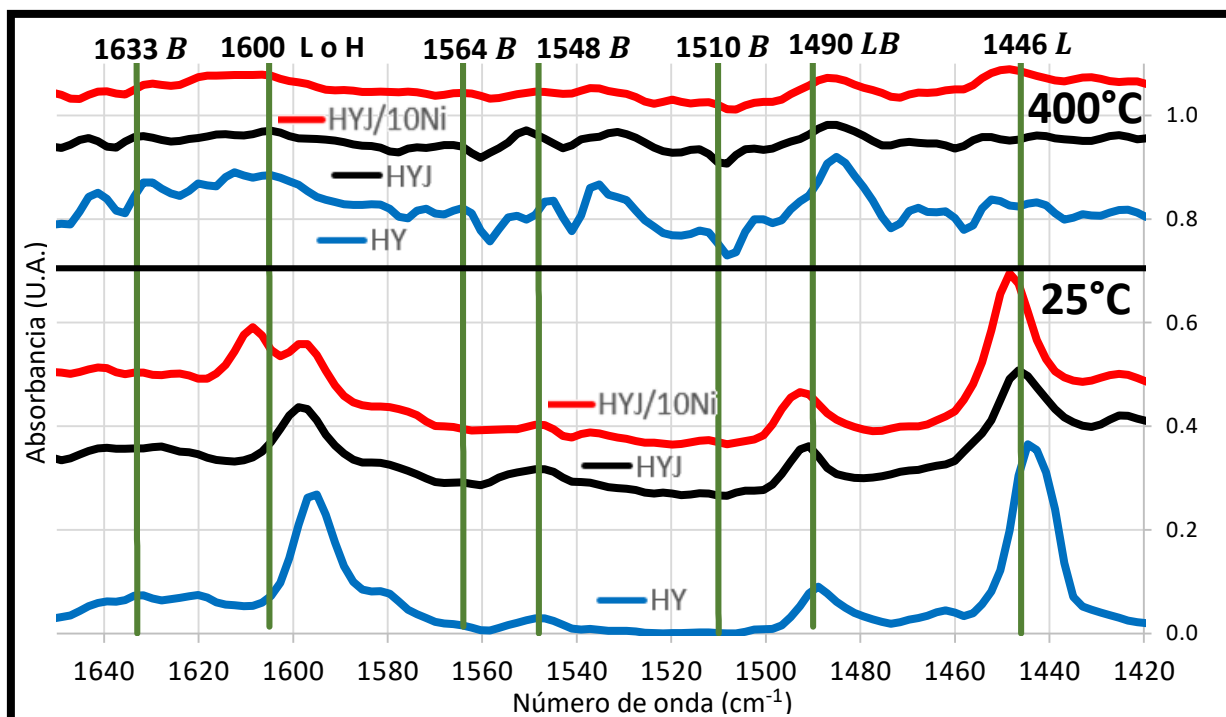


Figura 5.25 Espectros Infrarrojo con termodesorción de piridina en zeolitas tipo HY.

5.4.1 Análisis de acidez en zeolitas HZSM5 e HY microporosas y jerárquicas.

De igual forma que en los materiales mesoporosos, con la finalidad de comparar la cantidad de sitios ácidos presentes en cada muestra, se graficaron las intensidades relativas de las bandas de adsorción correspondientes a cada tipo de sitios ácidos presentes en el espectro infrarrojo de las muestras a 25°C con piridina adsorbida (antes de comenzar la termodesorción). La intensidad relativa se consideró como la suma de intensidades máximas de las bandas de los sitios ácidos (Lewis o Brønsted) menos las intensidades donde comienzan las bandas de dichos sitios ácidos. En la Figura 5.26A se encuentra la gráfica correspondiente para sitios ácidos tipo Lewis y en la 5.26B para sitios tipo Brønsted.

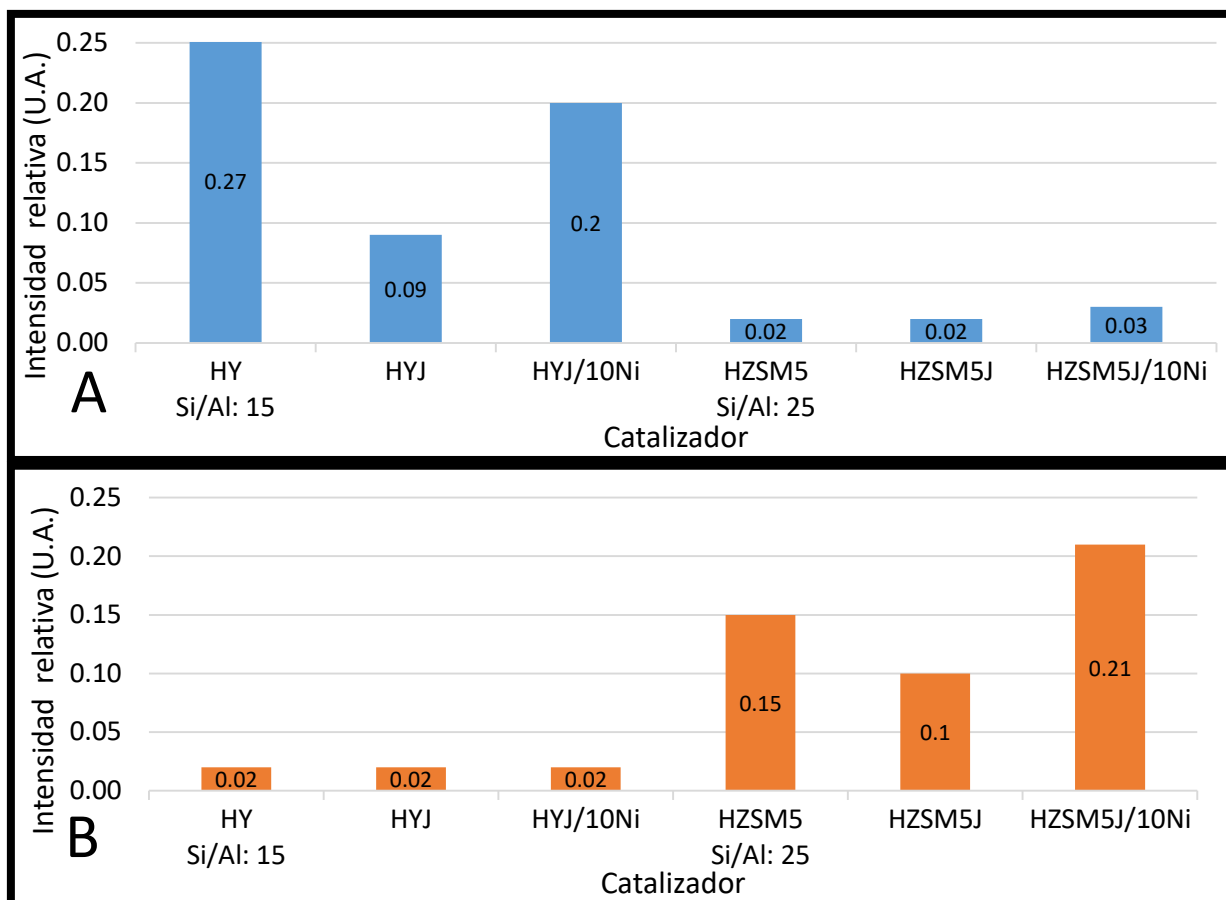


Figura 5.26 Estimación cualitativa de cantidad de sitios ácidos presentes en zeolitas tipo HZSM5 e HY A) Tipo Lewis B) Tipo Brønsted. *Intensidad relativa: suma de Intensidades máximas de las bandas de sitios ácidos - Intensidad donde comienzan las bandas de dichos sitios ácidos. **Relaciones Si/Al molares.

En la Figura 5.26 se puede ver que la tercia de zeolitas tipo HZSM5 presentan mayor acidez tipo Brønsted y menor acidez tipo Lewis con respecto a las zeolitas HY. De hecho, debido a las intensidades relativas de las bandas de adsorción se podría decir que la tercia de zeolitas tipo HZSM5 presentan únicamente acidez tipo Brønsted y la tercia de zeolitas HY únicamente acidez tipo Lewis. La acidez tipo Brønsted de las zeolitas HZSM5 es una acidez fuerte ya que dichas bandas de adsorción se conservan incluso a 500°C y en el caso de la acidez tipo Lewis de las zeolitas HY es una acidez débil ya que a temperaturas menores de 200°C dichas bandas de adsorción han desaparecido (ver Figuras A2.4 a A2.9 del apéndice 2). Con estas observaciones se

puede decir que en general las zeolitas tipo HZSM5 presentan una mayor fuerza ácida en comparación con las zeolitas tipo HY. Este hecho concuerda con lo que ha reportado previamente Janotka et al. (2008) en donde analizan un lote de cada una de estas dos muestras comerciales (HY-CBV720 y HZSM5-CBV5020) mediante termo desorción programada de amoníaco (TPDA). En esta investigación reportan que la zeolita HZSM5 tiene una acidez total de 0.68 mmol/g de NH_3 mientras la HY tiene una acidez de 0.56 mmol/g. También se observa que, en ambos casos, se está perdiendo ligeramente la acidez de las zeolitas originales tras los procesos de jerarquización (Brønsted en el caso de la HZSM5 y Lewis para la HY). Pero a la vez aumenta la acidez en ambos casos tras los procesos de impregnación de níquel.

Capítulo 6 Resultados en pirólisis térmicas y catalíticas de poliolefinas con bagazo de agave tequilero

En la primera sección de este capítulo se encuentran los resultados en los que se basó la selección de parámetros de operación. Posteriormente en la segunda sección del capítulo se presentan los resultados de rendimientos y calidad de aceites provenientes de las pirólisis catalíticas de polipropileno (PP). En la tercera sección se encuentran los resultados de las co-pirólisis catalíticas de PP con bagazo de agave tequilero (BAT) y finalmente en la cuarta sección los resultados correspondientes a las pirólisis catalíticas de una mezcla de PP, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) y BAT.

A continuación, se describen los productos que se obtuvieron directamente de los procesos de pirólisis térmica y catalítica en el reactor semicontinuo de lecho fijo: la fracción de aceite consiste en la muestra líquida que se recuperó en los condensadores 1 y 2 del equipo, las ceras se constituyen de la muestra de sólidos que se recuperaron del “tubo reactor” (ver Figura 4.12), el carbón consiste en el material sólido que se depositó sobre la superficie del catalizador después del experimento (en los casos de pirólisis catalítica) y la fracción de gases se determinó por diferencia de pesos. El rendimiento hacia aceite se obtuvo mediante diferencias de peso de los condensadores 1 y 2 del equipo (antes y después de cada experimento). Sin embargo, en el caso de las ceras, como se puede ver en la Figura 6.1A, estas quedaban adheridas al tubo reactor, el cual es demasiado grande como para poder ser pesado en la balanza analítica disponible en el laboratorio y por este motivo las ceras no se pudieron recuperar ni cuantificar adecuadamente. Similarmente, tampoco se pudo cuantificar de manera exacta el rendimiento a carbón, debido a que durante cada experimento se perdía algo de muestra de carbón. Es por esto que los rendimientos hacia aceites se expresan de manera exacta mientras que para el resto de los productos se expresan como valores mayores o menores a determinada cantidad. En las Figuras 6.1 y 6.2 se muestran algunos ejemplos de estos productos.

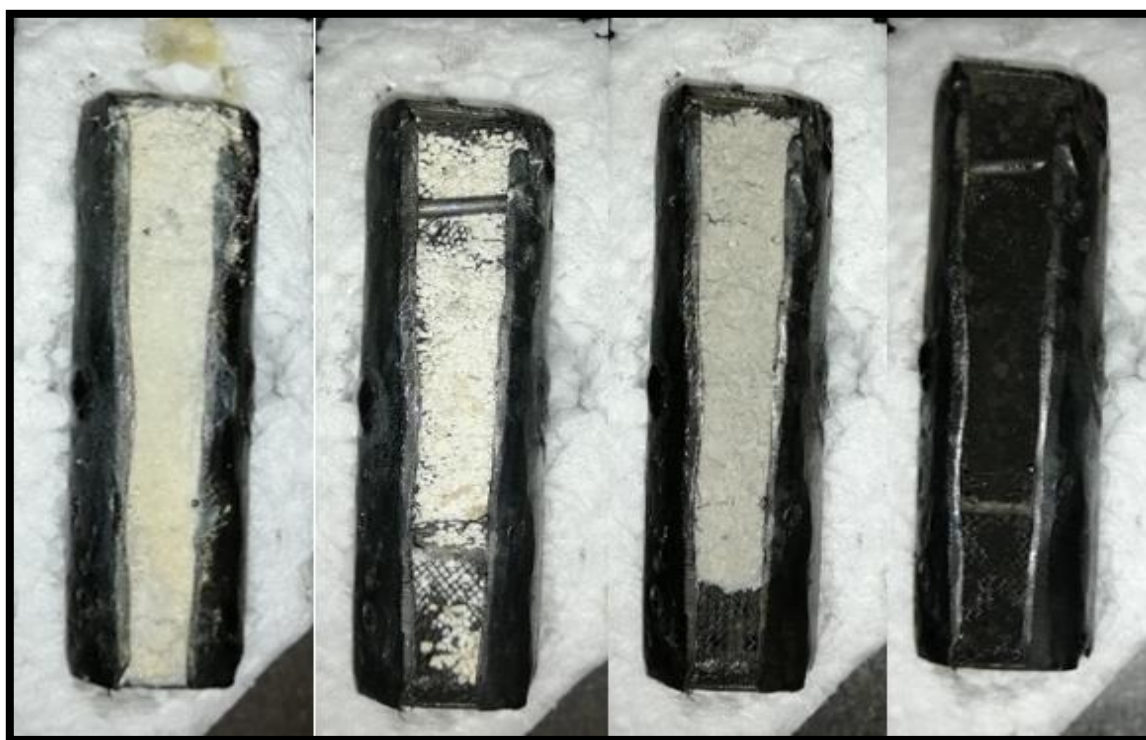


A)

B)

C)

Figura 6.1 A) Ceras sobre el tubo reactor producto de la pirólisis térmica de PP B) Ceras recolectadas de la pirólisis térmica de PP C) Muestra de aceites condensables en pirólisis catalítica de PP.



A)

B)

C)

D)

Figura 6.2 Catalizadores después de pirólisis catalítica de PP A) MCF B) AIMCF C) HZSM5 (CBV5020) D) HY (CBV720).

6.1 Selección de parámetros de operación

Con la finalidad de encontrar las condiciones de operación adecuadas (temperatura de operación, flujo volumétrico de gas acarreador, cantidad de catalizador), en primera instancia se realizaron una serie de pruebas de pirólisis utilizando únicamente como reactivo PP y como catalizador zeolita HY comercial (CBV720).

6.1.1 Temperatura de operación

En la Figura 6.3 se encuentran los perfiles de descomposición de las poliolefinas utilizando una rampa de calentamiento de 50°C/min. En estas gráficas se observa un evento único de descomposición en cada poliolefina, corroborando la pureza polimérica de las muestras. En el caso del HDPE quedó alrededor de un 10% en peso sin descomponerse. Este resultado coincide con el que se obtuvo mediante la determinación de cenizas totales de las poliolefinas (Tabla 6.1) en donde se puede ver que tanto el LDPE como el PP prácticamente no contienen cenizas mientras que para el HDPE se obtuvieron alrededor de 9% en peso de cenizas.

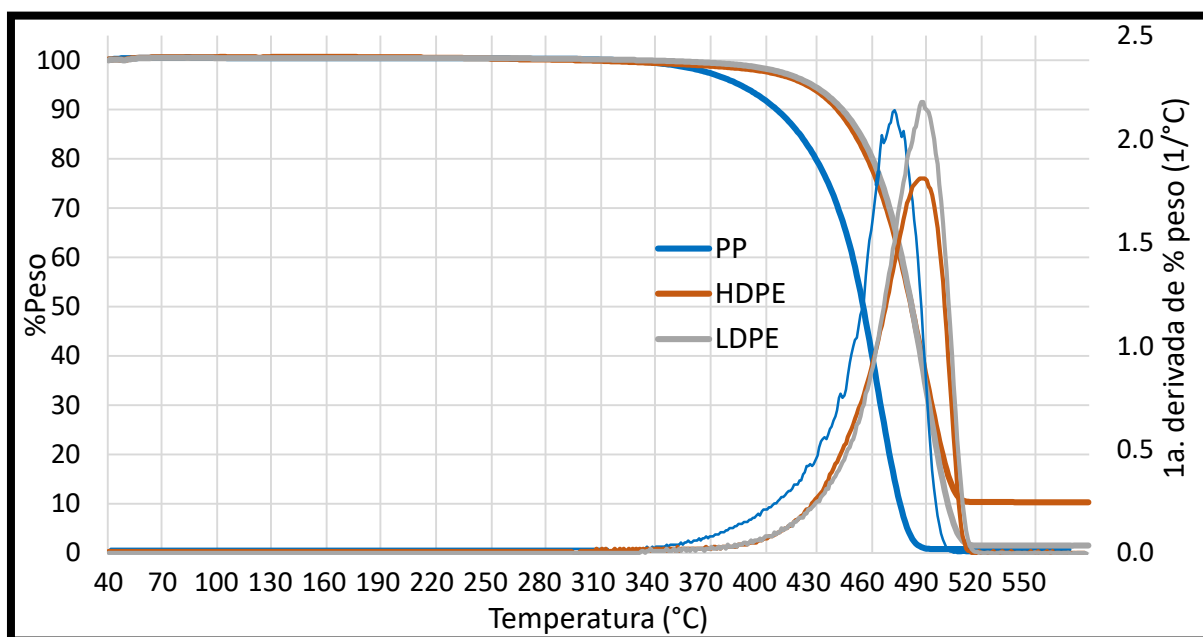


Figura 6.3 Perfiles de descomposición de poliolefinas con rampa de calentamiento de 50°C/min.

Tabla 6.1 Cenizas totales de muestras de poliolefinas.

Muestra	Cenizas totales % peso
PP	0.1
LDPE	0.7
HDPE	8.8

En la Figura 6.3 también se encuentran graficadas la primera derivada del peso respecto a la temperatura en las cuales se ve que en las tres muestras el evento de descomposición empieza y termina alrededor de los 350°C y 520°C respectivamente con un máximo a 495°C para los polietilenos y 480°C para el PP. Dichos eventos de descomposición abarcan un rango de temperaturas más estrecho que en los reportados previamente por Miandad et al. (2017) para estos polímeros con una rampa de calentamiento de 10°C/min. En donde la degradación comienza en temperaturas más bajas (alrededor de los 250°C), más sin embargo en ambos casos (con velocidad de calentamiento de 10°C y 50°C) coincide en que la degradación total se da en temperaturas menores a 520°C.

Esto indica que con una velocidad de calentamiento de 50°C/min, la temperatura mínima en la que se podría llevar a cabo los experimentos es de 350°C debido a que nuestro sistema de reacción es “ex situ”, es decir en primera instancia se lleva a cabo la reacción de pirólisis térmica y posteriormente los gases de la pirólisis térmica pasan a través del lecho catalítico. Sin embargo, la velocidad de descomposición a 350°C sería demasiado pequeña por lo que el tiempo de reacción que se necesitaría a esta temperatura sería demasiado prolongado. En nuestro reactor de pirólisis el calentamiento de la muestra polimérica es directo hasta la temperatura de operación (es decir, velocidad de calentamiento mucho mayor a 50°C/min) por lo que se realizaron pruebas de pirólisis térmica sin catalizador para PP a 350°C, 450°C y 550°C, para corroborar la conversión que se tendría con un tiempo de reacción estándar de 30 minutos. En la Tabla 6.2 se muestran los resultados de conversión y rendimientos hacia cada uno los productos de esta tercia de experimentos.

Tabla 6.2 Rendimientos en pirólisis térmica de PP a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: tiempo de reacción de 30 minutos, flujo de N₂ de 50mL/min y calentamiento directo.

Temperatura °C	Aceite % peso	Carbón % peso	Gases % peso	Ceras % peso	Conversión % peso
350	0.1	0	< 11	> 2.7	13.8
450	21.6	0	< 22.5	> 56.0	100
550	7.9	0	< 68.9	> 15.1	100

Se seleccionó una temperatura de operación de 450°C debido a que como se corrobora en los resultados de la Tabla 6.2, con esta temperatura de operación es seguro obtener un 100% de conversión utilizando el tiempo de reacción que se ha establecido. Por otra parte, se tiene reportado que con temperaturas mayores a 500°C comienzan a producirse compuestos aromáticos en la pirólisis térmica de poliolefinas (Kunwar et al. 2016; López et al. 2017). Como los objetivos de este estudio son evaluar la capacidad de los materiales sintetizados para craquear las ceras provenientes de las pirólisis térmicas y aumentar la producción catalítica de aromáticos, se decidió utilizar una temperatura de operación menor a 500°C, para que los resultados que se obtengan respecto a la producción de aromáticos se deban exclusivamente a las propiedades de los catalizadores. En el Apéndice 4 se pueden encontrar los perfiles de descomposición de BAT puro, así como de BAT en mezcla al 50% en peso con PP y en mezcla al 5% con PP, HDPE y LDPE. Con dichos perfiles de descomposición se corroboró que la temperatura de operación seleccionada también es adecuada para degradar por completo los polímeros presentes en la biomasa BAT.

6.1.2 Flujo volumétrico de gas acarreador

Con la finalidad de definir el mejor flujo volumétrico al cual llevar a cabo los experimentos de pirólisis catalítica, se realizaron una serie de pruebas de pirólisis catalítica a diferentes flujos volumétricos de gas acarreador (50mL/min, 100 mL/min y 200mL/min), utilizando una temperatura de operación estándar de 550°C, 5 g de PP y

0.5 g de zeolita HY comercial (CBV720), es decir una relación plástico/catalizador (Rel. P/C) igual a 10. En la Tabla 6.3 se encuentran los resultados de los rendimientos obtenidos para estos experimentos.

Tabla 6.3 Rendimientos en pirólisis catalítica de PP a diferentes flujos volumétricos. Condiciones de operación: se utiliza HY como catalizador, tiempo de reacción de 30 minutos, temperatura de 550°C, Rel. P/C de 10 y calentamiento directo.

Flujo N ₂ mL/min	Aceite % peso	Carbón % peso	Gases % peso	Ceras % peso
50	> 68.2	> -0.0	< 31.8	0
100	64.5	> -0.1	< 35.9	0
200	56.2	> -0.4	< 43.9	0

Utilizando un flujo volumétrico de 50 mL/min se observa el mayor rendimiento hacia la fracción de aceite (> 68.2%) lo cual llevaría a pensar que este sería el mejor flujo volumétrico. Sin embargo, también hay que tomar en cuenta que, para este experimento en particular, se observó que el “tubo reactor” quedó impregnado con una parte del aceite en la sección del “tubo reactor” fuera del horno de calentamiento (fracción que no se pudo cuantificar por eso se reporta como “mayor a 68.2”). Esto lleva a pensar que el transporte convectivo de los gases de pirólisis no es suficiente utilizando un flujo de 50 mL/min, es decir, los gases producto de la pirólisis catalítica se están quedando estancados dentro del “tubo reactor” antes de poder pasar a la sección del “condensador 1” del equipo, generando así la acumulación de estos productos dentro del tubo reactor y fomentando a que se lleve a cabo un craqueo térmico adicional de estos productos al aumentar el tiempo espacial dentro de la zona de reacción (zona caliente).

Además, debido a que dentro de la partícula de catalizador el transporte de masa convectivo se considera como nulo porque no hay un gradiente de presión, el proceso de difusión a través del lecho se rige únicamente por la ley de Fick para materiales porosos, en donde la difusión es directamente proporcional al gradiente de concentración del gas que se está difundiendo, es decir, que al aumentar la

concentración del gas “A” al final del camino de difusión (extremo del lecho catalítico) se disminuye el gradiente de concentración y por ende el flujo de este gas por difusión a través del lecho catalítico, llevando a que los gases permanezcan dentro del lecho catalítico el tiempo suficiente para que continúen reaccionando hasta la formación de coque (desactivación del catalizador).

Ley de Fick para materiales porosos:

$$J_{AZ} = -D_{ef} \frac{dC_A}{dZ}; \quad D_{ef} = \frac{\epsilon_p * D_{AB}}{\tau_p}$$

en donde J_{AZ} es el flujo molecular de masa de A en dirección Z, D_{ef} la difusividad efectiva, C_A la concentración de A, Z la dirección de difusión del gas, ϵ_p fracción hueca de la partícula, τ_p tortuosidad de la partícula y D_{AB} difusividad del gas A en el gas B.

La desactivación de los catalizadores no se pudo cuantificar de manera exacta u objetiva debido a que en todos los casos se tuvieron pérdidas de catalizador al final del experimento, causadas por dificultades técnicas asociadas al equipo. Sin embargo, este aumento en la formación de coque se puede observar con la tendencia de que a medida que se aumenta la velocidad de flujo se disminuye la cantidad de catalizador recuperado al final del experimento. Cabe mencionar que, en los tres casos, el catalizador al inicio del experimento era totalmente blanco y al final de los mismos el catalizador quedó totalmente negro de igual forma que en la Figura 6.2D.

Cuando se aumentó el flujo volumétrico hasta 200 mL/min se observó que disminuyó el rendimiento hacia aceite y se aumentó el rendimiento hacia gases. Resultado que no se esperaba, debido a que se disminuye el tiempo espacial de los gases de pirólisis dentro de la zona de reacción (zona caliente) y por lo tanto debería darse la formación de productos de mayor longitud de cadena. Sin embargo, esta disminución en el rendimiento hacia aceite se podría explicar por medio de la termodinámica del sistema, al recordar los fundamentos del equilibrio vapor líquido para una mezcla multi componentes. La cual se describe mediante la Ley de Raoult y dice que para que un

componente de la mezcla pueda condensar, su respectiva presión parcial en la fase vapor debe ser mayor o igual a la presión de saturación del mismo componente puro a la temperatura de condensación del sistema de condensación del equipo. Conforme aumente o disminuya la presión parcial del componente, va a ir aumentando o disminuyendo la cantidad de condensado en la fase líquida.

Ley de Raoult:

$$y_i P = x_i P^{Sat}_i$$

en donde P es la presión de la fase vapor, y_i la fracción mol del componente i en la fase vapor, x_i la fracción mol del componente i en la fase líquida y P^{Sat}_i la presión de saturación del componente i (Smith et al. 1996 - capítulo 10).

Cuando se utilizó un flujo volumétrico de 200 mL/min se aumentó cuatro veces la cantidad de volumen de nitrógeno disponible en el sistema, en comparación con un flujo de 50 mL/min, es decir, la presión parcial de los gases de pirólisis fue cuatro veces más pequeña con estas condiciones. Y en ambos casos la presión de saturación de los componentes puros fue la misma (porque se utilizó la misma temperatura de condensación). De esta manera se explica que al aumentar el flujo volumétrico del experimento de igual forma se aumenta la dificultad para condensar los productos en el sistema de condensación.

Cuando se utilizó un flujo de 100 mL/min se obtuvo un rendimiento hacia aceite de 65% en peso, cercano al que se obtuvo al usar un flujo de 50 mL/min pero en esta ocasión no se visualizó una parte del aceite impregnado sobre el tubo reactor. Para los experimentos con el resto de los catalizadores, se seleccionó utilizar un flujo de 100 mL/min debido a que se considera que con este flujo se mantiene un punto intermedio entre las dificultades que se tienen con un flujo de 50 mL/min (dificultades de difusión y convección de los gases de pirólisis) y las que se tienen con un flujo de 200 mL/min (dificultades de condensación de los productos).

6.1.3 Cantidad de catalizador

Manteniendo una temperatura de 450°C y un flujo volumétrico de gas acarreador de 100 mL/min se realizaron una serie de pruebas de pirólisis catalítica utilizando 5 g de PP y diferentes relaciones plástico/catalizador (Rel. P/C). En la Tabla 6.4 se encuentran los rendimientos de estos experimentos.

Tabla 6.4 Rendimientos en pirólisis catalítica de PP a diferentes relaciones plástico/catalizador. Condiciones de operación: se utiliza HY como catalizador, tiempo de reacción de 30 minutos, temperatura de 450°C, flujo de N₂ de 100mL/min y calentamiento directo.

Rel. P/C	Aceite % peso	Carbón % peso	Gases % peso	Ceras % peso
5/0.5 = 10	62.3	> 0.5	< 37.2	0
5/0.25 = 20	62.4	> 0.6	< 37.0	0
5/0.17 = 30	66.3	> 0.0	< 29.3	> 4.3

Un catalizador debe generar ya sea un incremento en el rendimiento o selectividad hacia un producto en específico, o generar condiciones de operación más rentables económicamente (de menor consumo de tiempo o energía). Hasta este momento se había utilizado una Rel.P/C de diez, con base en las cantidades que se habían utilizado previamente en la literatura para reacciones de pirólisis catalíticas de poliolefinas (Kassargy et al. 2018; Lin et al. 2012). Esta cantidad de catalizador había cumplido con el objetivo de craquear catalíticamente las ceras de pirólisis térmica a una fracción líquida o gaseosa. Sin embargo, entre menos cantidad de catalizador se utilice para lograr el mismo objetivo, es mejor. Es por esto que se realizaron pruebas con menor cantidad de catalizador para encontrar el punto en que ya no se cumpliera el objetivo de convertir las ceras de pirólisis térmica en aceite o gases.

En la Tabla 6.4 se puede corroborar que con una Rel. P/C de veinte todavía se están convirtiendo todas las ceras en productos más ligeros y se mantienen rendimientos casi idénticos a los utilizados con una Rel. P/C de diez. Pero ya con una Rel. P/C de 30 se observa que no todas las ceras se están degradando a moléculas de menor

tamaño y a pesar de que el rendimiento hacia aceite es mayor, seguramente son moléculas de longitud de cadena más elevado a diésel pesado (>C30). En este caso se seleccionó una Rel. P/C de veinte para los experimentos con el resto de catalizadores, porque con esta cantidad de catalizador aún se mantiene la capacidad de craqueo catalítico al mantener el rendimiento a ceras en cero. Se decidió no seguir buscando un punto intermedio Rel. P/C entre 20 y 30 porque no sabemos si esta cantidad de catalizador es suficiente para el resto de los catalizadores. Se tendría que hacer este tipo de pruebas con cada uno de los materiales sintetizados para saber la cantidad conveniente de catalizador en cada caso.

6.2 Rendimientos y caracterización de aceites de pirólisis catalíticas de PP

Una vez que se seleccionaron los parámetros de operación, se realizó una prueba de pirólisis catalítica de PP con los catalizadores sintetizados y modificados. Con las esponjas celulares mesoestructuradas (MCF, AIMCF, AIMCF/10Ni), las zeolitas sintéticas tipo HY (HY, HYJ, HYJ/10Ni) y las zeolitas sintéticas tipo HZSM5 (HZSM5, HZSM5J, HZSM5J/10Ni). En la Tabla 6.5 se muestran los resultados de rendimientos globales de carbón, gases, ceras y aceite para esta serie de experimentos.

Tabla 6.5 Rendimientos globales a carbón, gases, ceras, aceite, ligeros y pesados en las pirólisis catalíticas de PP. Condiciones de operación: tiempo de reacción de 30 minutos, temperatura de 450°C, Rel. P/C de 20, flujo de N₂ de 100mL/min y calentamiento directo.

Catalizador	Carbón % peso	Gases % peso	Ceras % peso	Aceite % peso	Fase Ligeros % peso	Fase Pesados % peso
Sin cat.	0.0	< 22.5	> 53.2	24.3	13.9	10.4
HZSM5 Base	> 0.0	< 60.9	> 3.0	36.7	17.1	19.6
HZSM5J	> 0.05	< 55.1	> 3.0	41.8	10.7	31.2
HZSM5J/10Ni	> 0.13	< 43.8	> 8.2	47.8	10.7	37.1
HY Base	> 0.59	< 37.0	0.0	62.4	15.2	47.1
HYJ	> 0.71	< 34.0	> 3.6	61.6	26.4	35.3
HYJ/10Ni	> 0.35	< 32.4	0.0	67.3	26.6	40.7
MCF	> 0.84	< 26.2	> 11.6	61.3	6.6	54.7
AIMCF	> 0.39	< 9.4	> 28.7	61.5	15.9	45.6
AIMCF/10Ni	> 1.26	< 15.3	> 21.0	62.4	14.3	48.2

Adicionalmente, como se ha mencionado previamente, cada muestra de aceite se separó en dos fases mediante destilación simple: “Ligeros” y “Pesados”. En la Tabla 6.5 también se encuentran los rendimientos globales que se obtuvieron hacia estas dos fracciones. En esta tabla se puede observar que con la tercia de zeolitas tipo HZSM5 hubo un mayor craqueo catalítico ya que se obtuvieron los mayores rendimientos hacia gases a pesar de que también se logró identificar bajos rendimientos a ceras. En cambio, con los catalizadores de zeolitas tipo HY se observaron los mayores rendimientos hacia aceites (mayores al 60% en peso en los tres casos). Finalmente, la tercia de catalizadores tipo esponja celular mesoestructurada fueron los que mayores rendimientos presentaron hacia la fracción de ceras, así como de aceites pesados, es decir, hubo un menor craqueo catalítico con estos catalizadores. Respecto a la formación de coque se puede ver que en estos materiales fue en donde se depositó la mayor cantidad. Sin embargo, esto no quiere decir que esta cantidad de coque depositada haya sido suficiente como para bloquear los canales del material, ya que visualmente en estos catalizadores es donde se aprecia en menor medida la formación de coque (ver Figura 6.2).

Cada una de las fases de compuestos ligeros y pesados de los aceites de pirólisis se analizaron mediante espectrometría de luz infrarroja, este análisis identifica los enlaces químicos presentes en una molécula al producir un espectro de absorción infrarroja, permitiendo identificar bandas de absorción asociadas a diferentes grupos funcionales de hidrocarburos (alcanos, alquenos, aromáticos, cicloalcanos e isoalcanos) y comparar cualitativamente la calidad de cada una de estas muestras. En la Figura 6.4 se encuentra el espectro infrarrojo de la muestra de compuestos ligeros que se obtuvo en la pirólisis térmica de PP a 450°C. Analizando este espectro se puede ver que a unas frecuencias de 2956 cm^{-1} y 2871 cm^{-1} se encuentran las bandas de absorción correspondientes a los estiramientos asimétricos y simétricos respectivamente del enlace C-H del grupo metilo (CH_3). También alrededor de 2912 cm^{-1} y 2842 cm^{-1} se encuentran las bandas de absorción de los estiramientos asimétricos y simétricos del enlace C-H del grupo metileno (CH_2). De igual forma a 1456 cm^{-1} y 1377 cm^{-1} se ven

claramente las bandas correspondientes al doblamiento asimétrico y simétrico del enlace C-H del grupo metilo. Las apariciones de estas seis bandas indican que en la muestra analizada se encuentra al menos una fracción de compuestos alifáticos saturados (alcanos) o compuestos que contienen al menos un fragmento o centro alifático saturado. A 738 cm^{-1} también aparece una banda de menor intensidad la cual puede ser atribuible a vibraciones de balanceo del grupo metileno $[-(\text{CH}_2)_{n=2}-]$. En los casos en que se tengan compuestos alifáticos saturados con mayor longitud de cadena, aparecerá una nueva banda de absorción a 721 cm^{-1} la cual va a ser correspondiente a las mismas vibraciones de balanceo del grupo metileno pero con longitud de cadena mayor a tres $[-(\text{CH}_2)_{n\geq 3}-]$. Esto está comprobado ya que esta banda aparece claramente en el espectro ATR que se obtuvo de la muestra de diésel (Figura A3.2) y n-Decano puro (Figura A3.1). De acuerdo con Coates (2000) la aparición de esta banda es característica de compuestos alifáticos saturados con longitud de cadena larga y se intensifica conforme aumenta la longitud de cadena de los compuestos.

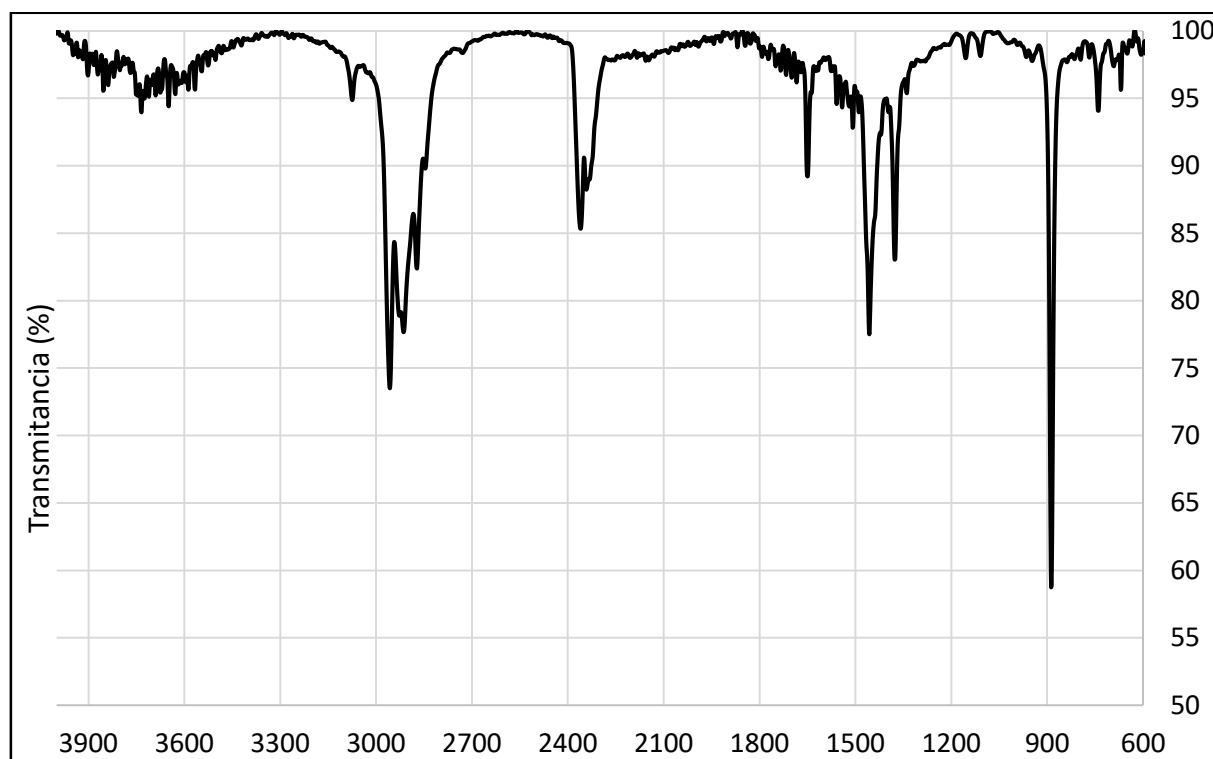


Figura 6.4 Espectro ATR-IR de compuestos ligeros de pirólisis térmica de PP.

A una frecuencia de 887 cm^{-1} aparece la banda de absorción más intensa en el espectro de la muestra, la cual corresponde a la vibración del doblamiento fuera del plano del enlace C-H en el grupo vinilideno ($\text{C}=\text{CH}_2$), vibración característica de alquenos 1,1-disustituídos. Adicionalmente para este mismo grupo, alrededor de 968 cm^{-1} y 3075 cm^{-1} son visibles dos bandas que se pueden atribuir al doblamiento fuera del plano del enlace C-H en moléculas de alquenos trans posicionados y al estiramiento de este mismo enlace en alquenos. Así mismo alrededor de 1649 cm^{-1} se encuentra una banda de absorción que se puede atribuir al estiramiento del grupo alquénico ($\text{C}=\text{C}$). Con este conjunto de bandas de absorción se corrobora la existencia de compuestos alifáticos insaturados (olefinas) en la muestra.

Hablando de la calidad de las muestras, se sabe que estos compuestos (alquenos) podrían contribuir positivamente en algunas propiedades de la mezcla (Chevron, 2009; Miskolczi et al. 2009). Pero este tipo de compuestos también están seriamente restringidos por regulaciones medioambientales (Board, 2012; BOARD, 2010). Por lo que uno de los puntos de criterio de mayor relevancia respecto a la calidad de las muestras es la disminución de las intensidades relativas de estas bandas (menor presencia de alquenos en la muestra). Cabe mencionar que en las muestras de diésel y gasolina comerciales (Figura A3.2) no se identificó ninguna de estas bandas de absorción o ninguna otra característica para alquenos, corroborando que estas muestras no contienen este tipo de compuestos y cumplen en este sentido con las regulaciones medioambientales. Sin embargo, en el resto de las muestras de pirólisis catalíticas sí estaban presentes estas bandas de alquenos (887 cm^{-1} , 968 cm^{-1} , 1649 cm^{-1} y 3075 cm^{-1}), aunque en cada caso siempre disminuyendo en menor o mayor medida las intensidades relativas de dichas bandas.

En las Figuras 6.5 y 6.6 se encuentran todos los espectros IR de los compuestos ligeros y pesados que se obtuvieron de las pirólisis catalíticas de PP con todos los catalizadores. Adicionalmente, en la Tabla A3.2 del apéndice 3 se encuentra un resumen de las principales bandas de absorción que se identificaron en estas muestras, así como el enlace y el grupo funcional al que se atribuye cada banda.

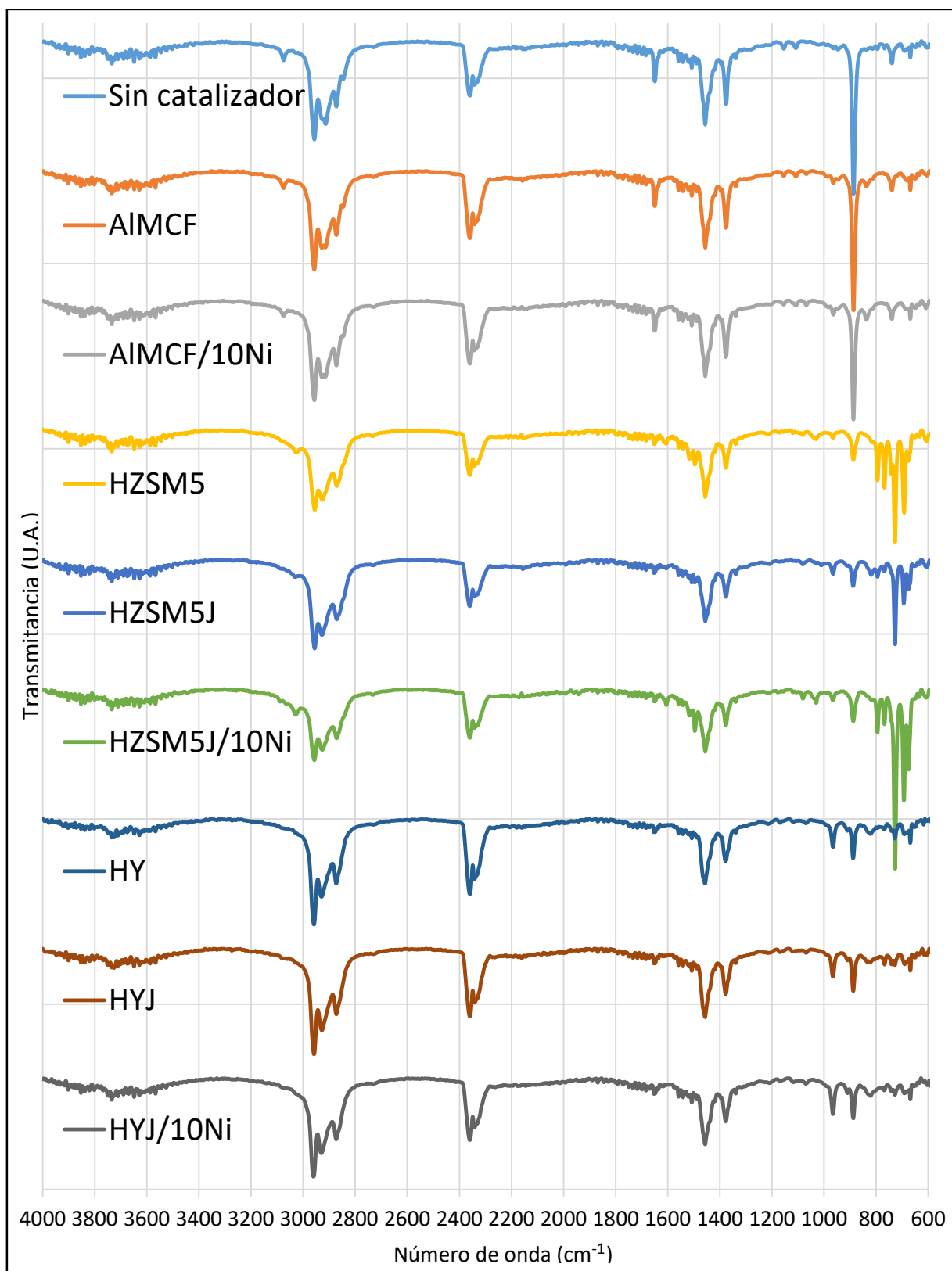


Figura 6.5 Espectros ATR-IR de compuestos ligeros de pirólisis catalítica de PP.

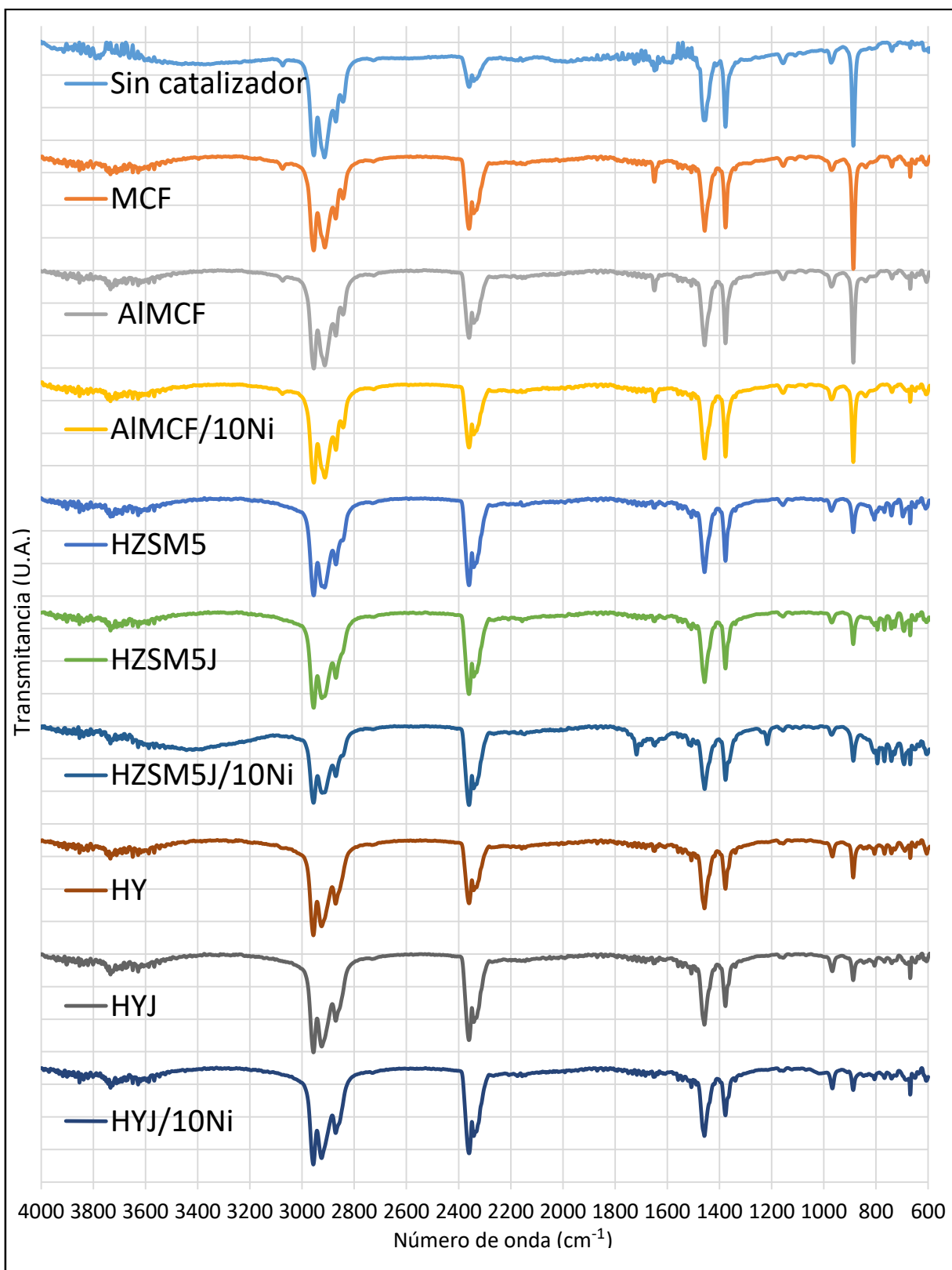


Figura 6.6 Espectros ATR-IR de compuestos pesados de pirólisis catalítica de PP.

Analizando a mayor detalle la comparación entre los espectros infrarrojos de compuestos ligeros de las muestras de pirólisis sin catalizador y con los catalizadores AIMCF y AIMCF/10Ni (Figura 6.5), se observa que los espectros son muy parecidos pero es posible visualizar que en ambos casos disminuye ligeramente la intensidad relativa de las bandas a 2915 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} y 738 cm^{-1} las cuales se asocian con vibraciones del grupo metileno. Así como también disminuyen ligeramente las bandas a 1440 cm^{-1} y 1377 cm^{-1} asociadas al doblamiento del enlace CH del grupo metilo. La disminución de estas bandas podría llevar a pensar que en estos casos las muestras contienen una mayor cantidad de moléculas de menor longitud y además se incrementan las moléculas no lineales. También se ve que aparece en ambos casos un par de bandas adicionales a 1066 cm^{-1} y 837 cm^{-1} las cuales se podrían atribuir a vibraciones de meneo del enlace CH_2 en radicales ciclo propil y a doblamiento fuera del plano del enlace CH en alquenos tri sustituidos respectivamente (Socrates, 2001).

De igual forma al analizar los compuestos ligeros de las muestras HZSM5, HZSM5J y HZSM5J/Ni (Figuras 6.5), se observa que la banda a 2845 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico del enlace CH en el grupo metileno desapareció. Además, la banda a 2915 cm^{-1} correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace CH en este mismo grupo funcional también disminuyó en las tres muestras, lo cual indica una menor presencia de este grupo en la muestra. Adicionalmente las bandas a 2956 cm^{-1} y 2871 cm^{-1} (correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos del enlace CH en el grupo metilo) también disminuyeron. Estos cambios recién mencionados fueron más evidentes en la muestra HZSM5J/10Ni seguida de la muestra HZSM5 y menos evidentes para la muestra HZSM5J. E indican una disminución en la longitud de cadena de las moléculas, sin embargo también se puede observar que la banda a 738 cm^{-1} aumenta en el caso de las muestras HZSM5 y HZSM5J/Ni pero disminuye muy ligeramente para HZSM5J. Se puede considerar que en estos casos la longitud de cadena de estas muestras es mayor a la de la muestra sin catalizador, pero las moléculas están pasando de ser alcanos y alquenos lineales a moléculas con un menor fragmento de centro alifático. La identificación de compuestos isoalcanos en la

mezcla fue posible gracias a las divisiones que se identificaron en las bandas alrededor de 1456 cm^{-1} y 1377 cm^{-1} , las cuales son indicativas de las ramificaciones de las cadenas (Coates, 2000). Estas divisiones (bandas a 1365 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} y 1461 cm^{-1}) corresponden al grupo funcional metilo en forma ramificada ya sea como dimetil, trimetil o terbutil. Cabe mencionar que estas bandas recién mencionadas se identificaron claramente y con gran intensidad en las muestras de gasolina magna y premium (Figura A3.2). En el caso de los compuestos aromáticos se visualizan claramente las bandas de absorción características del estiramiento del anillo aromático (alrededor de 1606 cm^{-1} y 1496 cm^{-1}) y también se distingue claramente una banda alrededor de 3028 cm^{-1} la cual se atribuye al estiramiento del enlace CH en compuestos aromáticos. Adicionalmente aparecen nuevas bandas de absorción correspondientes al doblamiento en el plano (en el rango $1225\text{-}950\text{ cm}^{-1}$) y fuera del plano (en el rango $900\text{-}670\text{ cm}^{-1}$) del enlace CH en compuestos aromáticos. Estas últimas bandas mencionadas son las de mayor intensidad en los espectros de compuestos aromáticos, y la cantidad y posición de bandas que aparezcan en estas dos regiones caracterizan las posiciones sustituidas del anillo bencénico (Socrates, 2001). Por ejemplo, las bandas intensas a 665 cm^{-1} y 1033 cm^{-1} que se alcanzan a apreciar en la muestra HZSM5 son características del benceno, las intensas bandas a 695 cm^{-1} , 727 cm^{-1} , 1029 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} que se aprecian en las tres muestras son características de aromáticos mono sustituidos como es el caso del tolueno. Es posible asegurar que las bandas recién mencionadas corresponden a benceno y aromáticos mono sustituidos debido a que se han analizado muestras puras de benceno y tolueno (Figura A3.1), sin embargo el resto de las nuevas bandas que también entran dentro de estos rangos (675 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 767 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 817 cm^{-1} , 1118 cm^{-1} y 1210 cm^{-1}) sin lugar a dudas se pueden atribuir al resto de las sustituciones aromáticas (bi, di, trisustituidos, etc.). Es importante señalar que estas mismas bandas características de compuestos aromáticos también se identificaron claramente para las muestras analizadas de diésel y gasolinas magna y premium (Figura A3.2).

En el caso de las muestras obtenidas con HY, HYJ y HYJ/10Ni tanto en los compuestos ligeros (Figura 6.5) como en los compuestos pesados (Figura 6.6), también desaparece la banda a 2845 cm^{-1} que como ya se mencionó anteriormente podría indicar que las moléculas están pasando de ser alcanos y alquenos lineales a moléculas con un menor fragmento de centro alifático saturado. Además, al igual que con la tercia de muestras HZSM5 también es posible identificar las bandas de adsorción características de compuestos de alcanos ramificados (1365 cm^{-1} , 1390 cm^{-1}). En el caso de las bandas características de compuestos aromáticos, las bandas correspondientes a estiramientos del anillo aromático (1495 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} y 3028 cm^{-1}) no se alcanzan a identificar sin embargo en el rango de $900\text{--}670\text{ cm}^{-1}$, es posible encontrar algunas bandas de poca intensidad. Dichas bandas coinciden en frecuencia con las encontradas previamente en las muestras HZSM5, de diésel y gasolinas, por lo que se puede decir que estas muestras también contienen una pequeña fracción de compuestos aromáticos. Adicionalmente se observa que en las muestras obtenidas con esta tercia de catalizadores HY la banda a 966 cm^{-1} (asociada previamente con alquenos) se mantiene igual en el caso de los compuestos pesados y para los compuestos ligeros aumenta en lugar de disminuir (como lo hacen el resto de las bandas características de alquenos). El incremento de esta banda podría explicarse al asociar esta banda con la vibración de anillos en cicloalcanos (Sócrates, 2001).

6.2.1 Análisis de rendimientos y calidad de aceites en pirólisis catalíticas de PP

Los rendimientos presentados en la Tabla 6.5 se pueden visualizar de manera gráfica en la Figura 6.7. En el eje X del gráfico se han añadido algunas de las propiedades más importantes de cada catalizador, esto con la finalidad de identificar correctamente las propiedades que tuvieron un efecto significativo en los rendimientos y calidad de los aceites obtenidos.

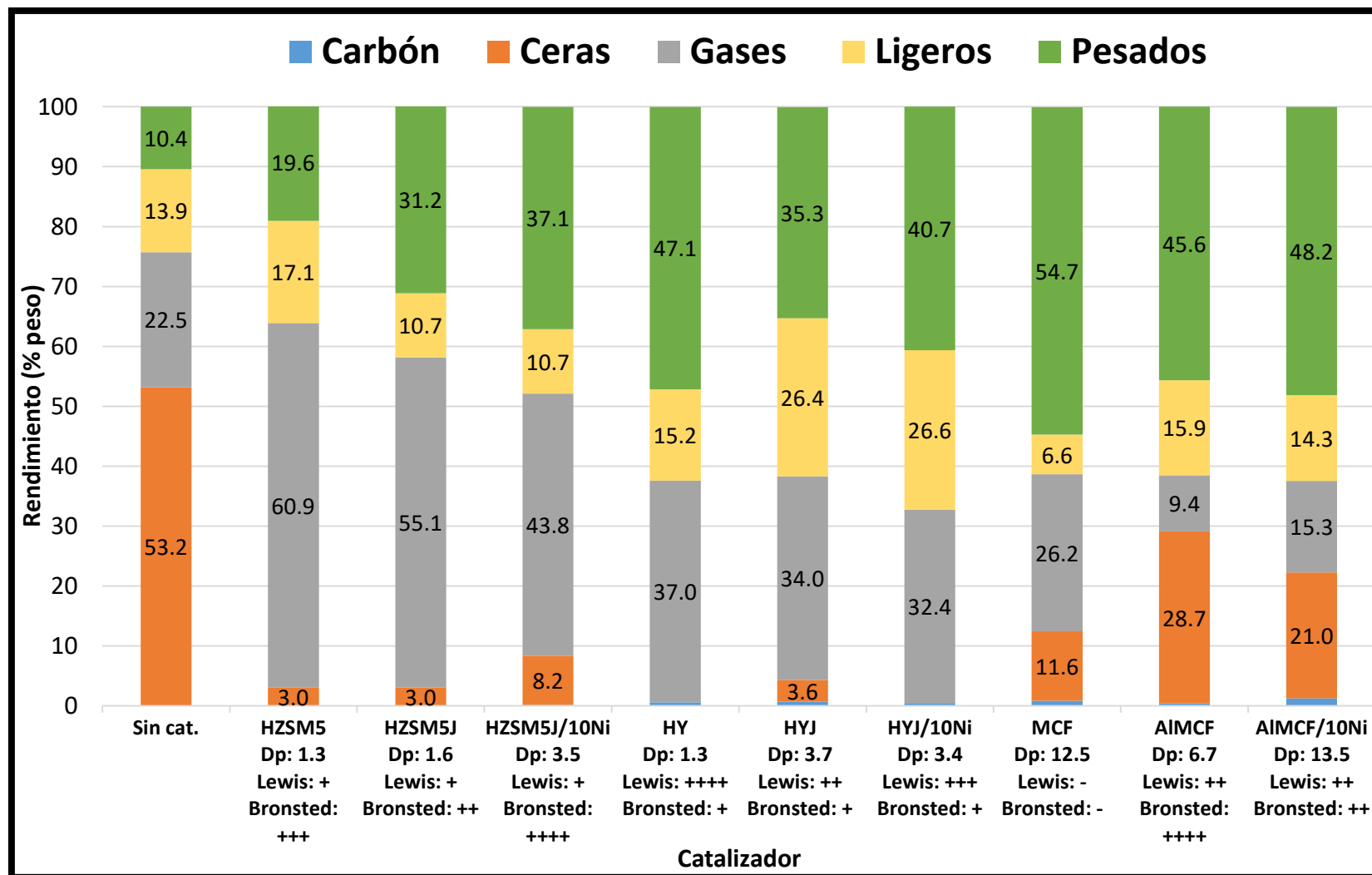


Figura 6.7 Gráficas de barras de rendimientos globales en las pirólisis catalíticas de PP. Dp: diámetro de poro (nm); * S_{BET} : área BET (m^2/g); Lewis: acidez tipo Lewis; Brønsted: acidez tipo Brønsted (- Nula, + Baja, ++ Mediana, +++ Alta, ++++ Más alta).

Adicionalmente, con las gráficas presentadas en las Figuras 6.8 y 6.9 se pueden comparar las intensidades relativas de las bandas características de aromáticos y olefinas para las diferentes muestras de compuestos ligeros y pesados. Gráficas similares para compuestos isoalcanos y cicloalcanos se encuentran en el Apéndice 3.

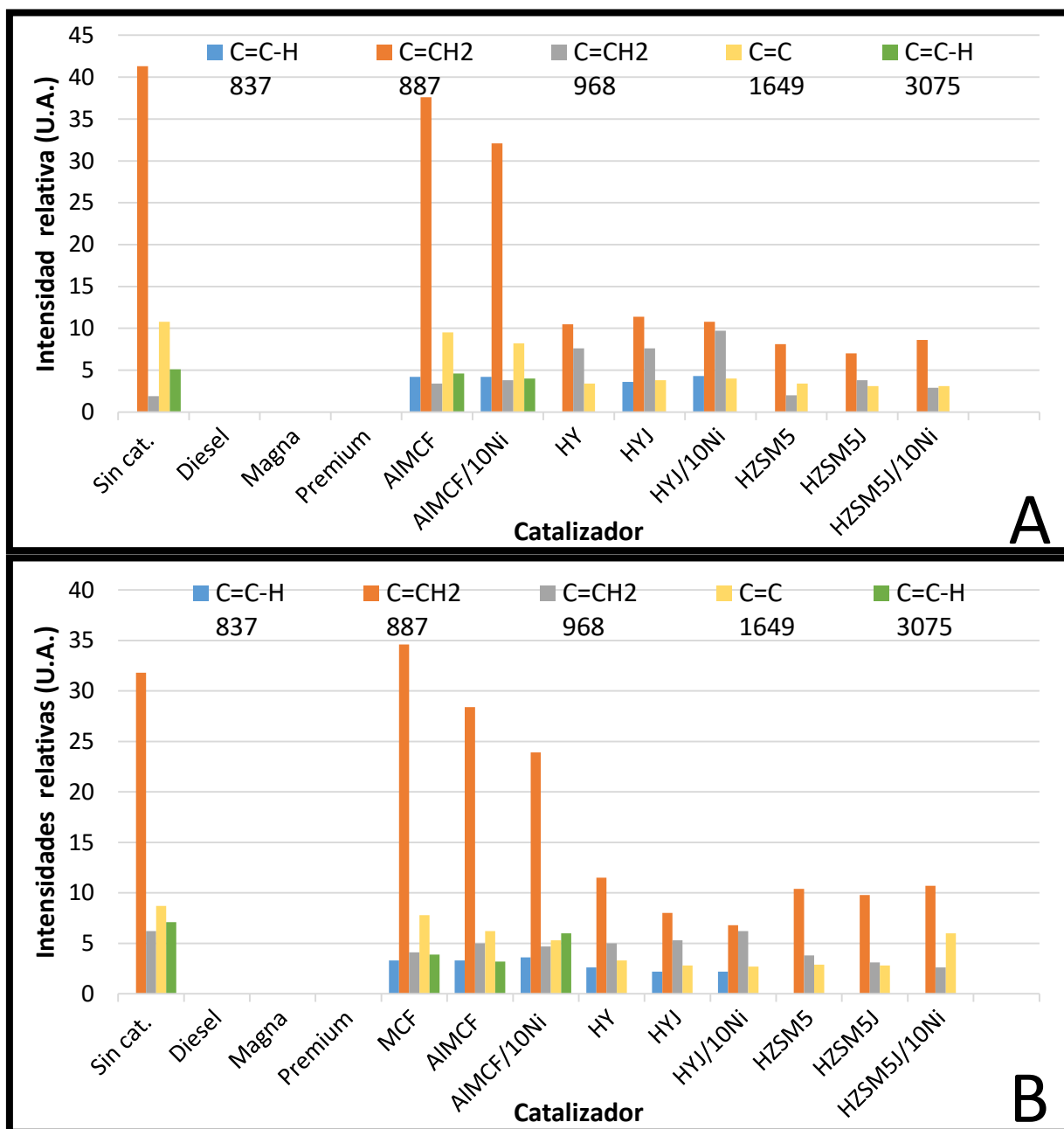


Figura 6.8 Intensidades relativas de bandas de absorción características de olefinas en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados. * Intensidad relativa: 100 - % transmitancia de la banda de absorción.

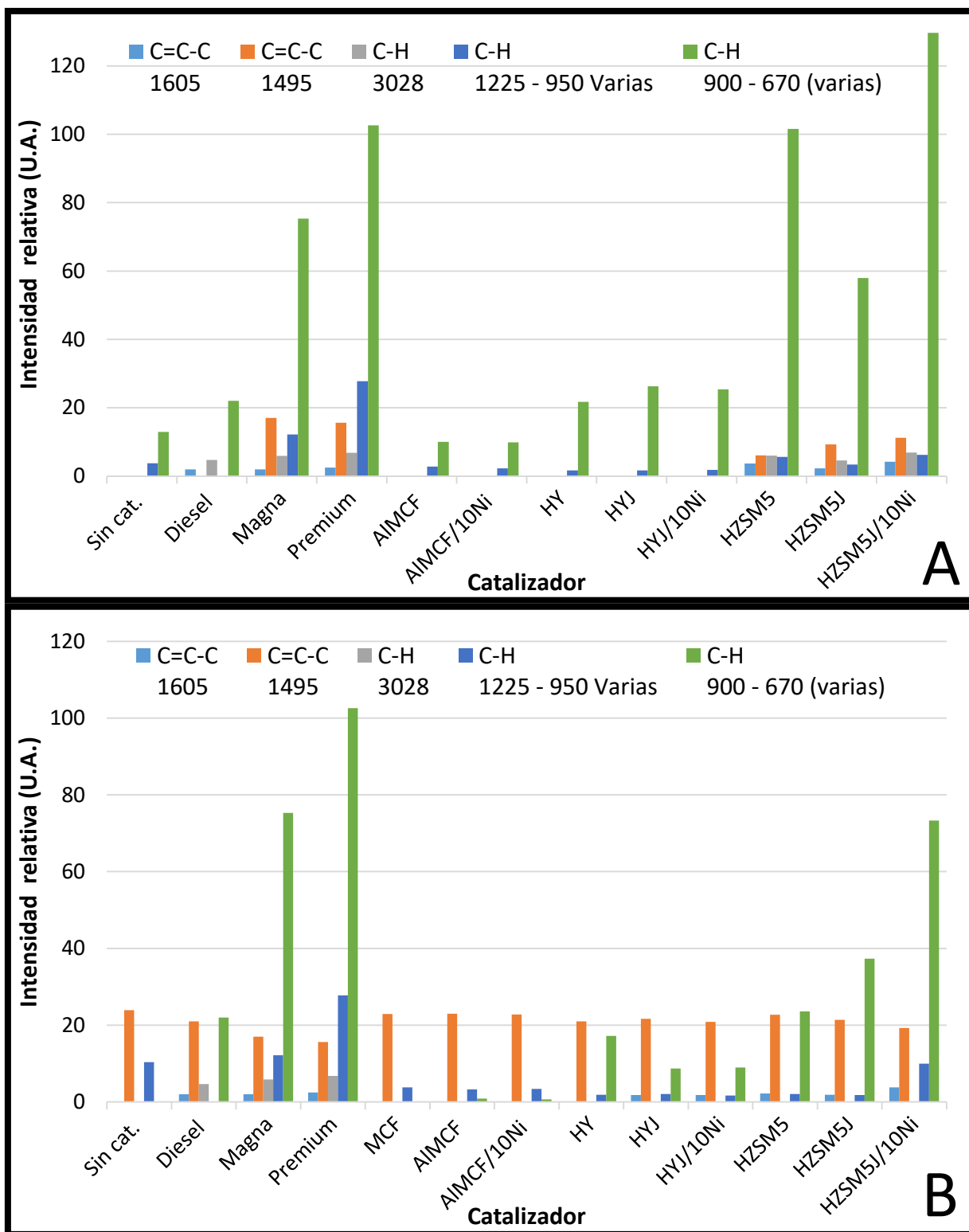


Figura 6.9 Intensidades relativas de bandas de absorción características de aromáticos en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados. *Intensidad relativa: 100 - % transmitancia de la banda de absorción.

Como ya se mencionó anteriormente, la tercia de catalizadores tipo esponja celular mesoestructurada fueron los que presentaron menor actividad catalítica, ya que se observan altos rendimientos a ceras, en la Figura 6.7 se puede apreciar de mejor manera esta situación. Estos rendimientos son un indicativo de que en estos catalizadores no se llevó a cabo el craqueo catalítico suficiente como para romper las macromoléculas en el rango de longitud de cadena adecuado. Adicionalmente la calidad del aceite tanto en los compuestos ligeros como en los pesados son los de menor calidad debido a que como se observa en la Figura 6.8, la concentración olefinas es muy elevada. Dado que el material AIMCF es uno de los catalizadores que presenta mayor acidez tipo Brønsted y además también presenta acidez Lewis, la baja actividad catalítica de estos catalizadores se atribuye a la mesoporosidad de estos materiales.

La tercia de catalizadores HZSM5 tuvieron el efecto contrario al de los aluminosilicatos mesoporosos, ya que se tuvo un efecto de craqueo catalítico excesivo, llevando a obtener los mayores rendimientos hacia gases (ver Figura 6.7). Estos rendimientos concuerdan con los presentados previamente en la revisión de Serrano et al. (2012), en donde reportan que varias investigaciones mencionan un alto rendimiento a gases en zeolitas HZSM5 y atribuyen este alto craqueo catalítico al bajo tamaño de los microporos y la selectividad de forma dada por esta zeolita, con su estructura microporosa en forma de canales rectos intersectados formados por anillos de diez miembros sinusoidales. En esta investigación no se pueden atribuir los altos rendimientos a gases al diámetro de los poros, ya que son muy similares e incluso superiores a los de la tercia de zeolitas tipo HY. En este caso estos altos rendimientos a gases se atribuyen tanto a la selectividad de forma de las zeolitas HZSM5 como a la mayor fuerza ácida de estos materiales ya que como se puede ver en la Figura 6.7 estos materiales presentan una mayor cantidad de sitios ácidos tipo Brønsted en comparación con sus muestras homólogas tipo HY las cuales presentan mayor cantidad de sitios ácidos tipo Lewis, los cuales son de menor fuerza ácida. La fracción de compuestos ligeros que se obtuvo de estas pirólisis (con la tercia de catalizadores

tipo HZSM5) fueron los aceites de mejor calidad en esta serie de experimentos ya que fue en donde se visualizó el mayor descenso de bandas de absorción características de los alquenos (Figura 6.8), se identificaron con mayor intensidad las bandas de absorción características de compuestos aromáticos (Figura 6.9) e incluso es posible identificar bandas características de ramificaciones de alcanos (Figura A3.3). Por lo tanto, estas muestras en particular podrían ser candidatas para un análisis a mayor profundidad debido a que su espectro infrarrojo se asemeja más al de las gasolinas comerciales. Los compuestos ligeros de la HZSM5J/10Ni son los que presentaron de forma más intensa las bandas características de compuestos aromáticos y además en esta muestra en particular se depositó sobre el catalizador la mayor cantidad de coque de los tres catalizadores tipo HZSM5 (Tabla 6.5), corroborando de esta manera que el níquel fomenta las reacciones de deshidrogenación.

Con la tercia de catalizadores de zeolitas tipo HY se obtuvieron los mayores rendimientos hacia aceites, la mayor parte de estos aceites se componen de compuestos pesados con longitud de cadena adecuados como para poder ser utilizados como sustituto de diésel. También es importante señalar el incremento a ceras y decremento a gases que se observó con el material HYJ en comparación con los resultados con HY, ya que esto indica un decremento en la actividad de craqueo de este material. Contrario a lo que se esperaría con lo reportado previamente en la literatura para materiales jerárquicos. Dichos resultados podrían explicarse con la pérdida de acidez que se observa en el material HYJ producto de la desaluminización que se observó para este material. Respecto a la calidad de estos aceites se ve que en ambos tipos de compuestos (ligeros y pesados) las bandas características de alquenos disminuyen muy considerablemente, sin embargo, en ambos casos la cantidad de compuestos aromáticos va de muy baja a inexistente. Como ya se discutió en la sección anterior del capítulo, en estos casos las olefinas aparentemente se están transformando en n-alcanos y cicloalcanos. Previamente en la literatura utilizando zeolitas tipo HY reportaron los mayores rendimientos hacia compuestos aromáticos. Por ejemplo, en la investigación realizada por Bagri & Williams (2002) reportaron que

durante la pirólisis de LDPE en un sistema de dos reactores de lecho fijo a 500°C, una zeolita HY produjo concentraciones mucho más altas de hidrocarburos monoaromáticos e hidrocarburos policíclicos aromáticos en comparación con una zeolita HZSM5. En dicha investigación atribuyen esta alta selectividad a compuestos aromáticos debido a la acidez de la zeolita HY (en este caso mayor que para la HZSM5) y a la selectividad de forma de la zeolita HY dado que esta exhibe un tamaño de poro selectivo más grande que la zeolita HZSM5 por lo que permite que moléculas más grandes ingresen al catalizador y se lleven a cabo las reacciones de aromatización catalítica. Sin embargo, en nuestro caso no se observa un alto rendimiento hacia este tipo de compuestos al utilizar la tercia de catalizadores tipo zeolita HY. Esto se debe probablemente a dos factores: la temperatura de operación (450°C) y la fuerza ácida, la cual en este caso no fue la suficiente como para promover las reacciones necesarias de re-oligomerización, ciclación y deshidrogenación (caso que sí ocurrió con los materiales tipo HZSM5). Es decir que en caso de haber utilizado una temperatura de 550°C en lugar de 450°C probablemente la cantidad de compuestos aromáticos se hubiera favorecido en mayor medida en la zeolita HY debido a la selectividad de forma.

Debido a las bajas concentraciones de alquenos y a que la longitud de cadena de las moléculas son las adecuadas (mayor rendimiento a aceite), tanto las muestras de compuestos ligeros como de compuestos pesados obtenidos de las pirólisis con la tercia de zeolitas tipo HY, sí que podrían combinarse con mezclas de gasolinas y diésel comerciales para que pudieran ser utilizadas comercialmente. Es por estos motivos que para las siguientes secciones de este trabajo se decidió por seguir analizando únicamente la tercia de catalizadores de zeolitas tipo HY.

6.3 Rendimientos y caracterización de aceites de co-pirólisis catalítica de polipropileno con bagazo de agave tequilero

Con la tercia de catalizadores de zeolitas tipo HY se procedió a realizar pruebas de co-pirólisis catalítica con mezclas al 50% en peso de PP con BAT. En la Tabla 6.6 se muestran los rendimientos globales hacia los productos principales de las pirólisis

térmicas y catalíticas de polipropileno, bagazo de agave y polipropileno en mezcla al 50% en peso con bagazo de agave tequilero.

Tabla 6.6 Rendimientos globales en pirólisis y co-pirólisis catalíticas de PP, BAT y PP con BAT en mezcla. Condiciones de operación: tiempo de reacción 30 minutos, temperatura 450°C, Rel. P/C de 20, flujo de N₂ 100mL/min y calentamiento directo.

Muestra / Catalizador	Carbón % peso	Gases % peso	Ceras % peso	Aceite % peso	Fase Pesados % peso	Fase Ligeros % peso	Ligeros No polar % peso	Ligeros Polar % peso
PP/Sin cat.	0.0	<22.5	>53.2	24.3	10.4	13.9		
BAT/Sin cat.	> 32.1	<27.0	0.0	40.9	38.4	2.5		
PP-BAT/ Sin cat.	> 16.5	<34.6	>3.2	45.7	29.7	16.0		
PP-BAT/HY	> 16.7	<27.9	0.0	55.4	13.7	41.7	26.5	15.2
PP-BAT/HYJ	> 16.8	<35.9	0.0	47.3	13.2	34.1	21.9	12.2
PP-BAT/ HYJ/10Ni	> 15.6	<31.4	0.0	53.0	16.8	36.2	25.7	10.5

Como se puede ver en la Tabla 6.6, la pirólisis térmica del polipropileno genera ceras como producto principal mientras que la pirólisis térmica del bagazo de agave genera un mayor rendimiento a un aceite oscuro constituido principalmente por compuestos pesados. Cuando se llevó a cabo la co-pirólisis de estos dos materiales se observó un efecto sinérgico de craqueo en las moléculas de polipropileno ya que las ceras que se obtuvieron, disminuyeron considerablemente y el rendimiento hacia gases y aceites aumentó. Cuando se llevaron a cabo las co-pirólisis catalíticas de PP con BAT en los tres casos se eliminó por completo el rendimiento a ceras, el rendimiento a carbón permaneció constante y el rendimiento a aceites aumento en mayor medida con la zeolita HY seguida del catalizador HYJ/10Ni y en menor medida para el material HY. Es importante mencionar que con las co-pirólisis catalíticas, la muestra de compuestos ligeros del aceite se dividió en dos fases inmiscibles entre ellas, llamando a una parte “Ligeros No polar” y a la otra parte “Ligeros Polar”.

De igual forma que con los aceites de las pirólisis catalíticas de PP, la muestra de aceite de la pirólisis térmica del bagazo de agave tequilero, así como cada una de las fases de ligeros polares, ligeros no polares y pesados de los aceites de las co-pirólisis se analizaron mediante espectrometría de luz infrarroja. En la Figura 6.10 se puede ver el espectro infrarrojo de la muestra que se obtuvo en la pirólisis térmica de bagazo de agave tequilero a 450°C.

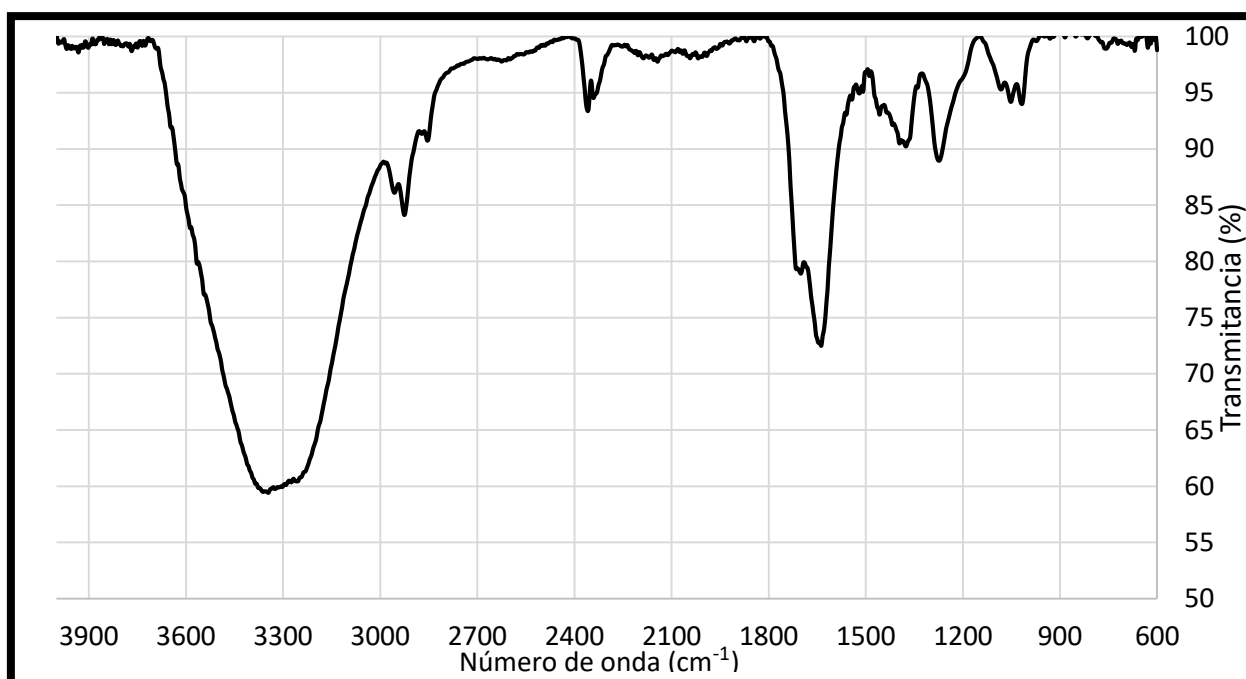


Figura 6.10 Espectro ATR-IR de muestra de pirólisis térmica de Bagazo de Agave Tequilero a 450°C.

Analizando este espectro ATR se pueden encontrar con menor intensidad las mismas bandas de absorción que ya se identificaron previamente en la sección anterior (2956 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} , 2912 cm^{-1} , 2842 cm^{-1} y 1377 cm^{-1}) características de movimientos del enlace CH en los grupos metilo (CH_3) y metileno (CH_2), las cuales están asociadas a una fracción de compuestos alifáticos saturados en la muestra. Adicionalmente se encuentra una banda de absorción muy ancha que abarca desde los 3000 cm^{-1} a 3650 cm^{-1} esta banda de adsorción es característica del conjunto de vibraciones OH asociadas a moléculas de agua o alcoholes. Otra banda de absorción claramente definida se encuentra alrededor de 1274 cm^{-1} la cual es característica del doblamiento

en el plano del enlace OH asociado con alcoholes primarios. De igual forma las bandas de absorción que aparecen alrededor de 1380 cm^{-1} se pueden asociar con doblamientos del enlace OH asociados con moléculas de alcoholes terciarios o fenoles. En esta familia de muestras también se puede notar un incremento en las intensidades de las bandas alrededor de 1018 cm^{-1} , 1053 cm^{-1} y 1084 cm^{-1} , dicho incremento puede ser atribuible a estiramientos del enlace CO en alcoholes. Finalmente, el conjunto de bandas de absorción que se encuentran entre 1600 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} son un indicativo de grupos funcionales de acetona, ácidos carboxílicos y acetonas conjugadas.

Adicionalmente a las nuevas bandas de absorción correspondientes a compuestos oxigenados que se han encontrado en esta muestra, también se puede notar la ausencia de las bandas de absorción asociadas a alquenos, aromáticos, isoalcanos o cicloalcanos, por lo que se puede decir, que la muestra se compone principalmente de hidrocarburos oxigenados con longitud de cadena no tan elevado o al menos no se compone de cadenas lineales tan largas. De acuerdo con lo reportado previamente por Rivera Cedillo & Cárdenas Galindo (2018), algunos ejemplos de las moléculas que se podrían tener serían: acetaldehído, 2-furanona, butadieno, acetona, ácido acético, ciclopentadieno, furano, benceno, 2-metil furano, 3-metil furano, tolueno, furfural, furfuril alcohol, xileno, etilbenceno, catecol, 2-metil furoato, 5-hidroximetilfurfural, indeno, naftaleno, entre otros. Es importante señalar que en esta lista se encuentran moléculas de alquenos y aromáticos, por lo que la ausencia de las bandas de absorción características a estos enlaces indica que probablemente no es posible identificarlas mediante FTIR debido a la baja concentración de los mismos.

En las Figuras 6.11 y 6.12 se encuentran todos los espectros ATR-IR de los compuestos ligeros y pesados de las co-pirólisis térmica de PP con BAT y catalíticas. Adicionalmente, en las Tablas A3.4 y A3.5 del Apéndice 3 se encuentra el resumen de las principales bandas de absorción que se identificaron en estas muestras.

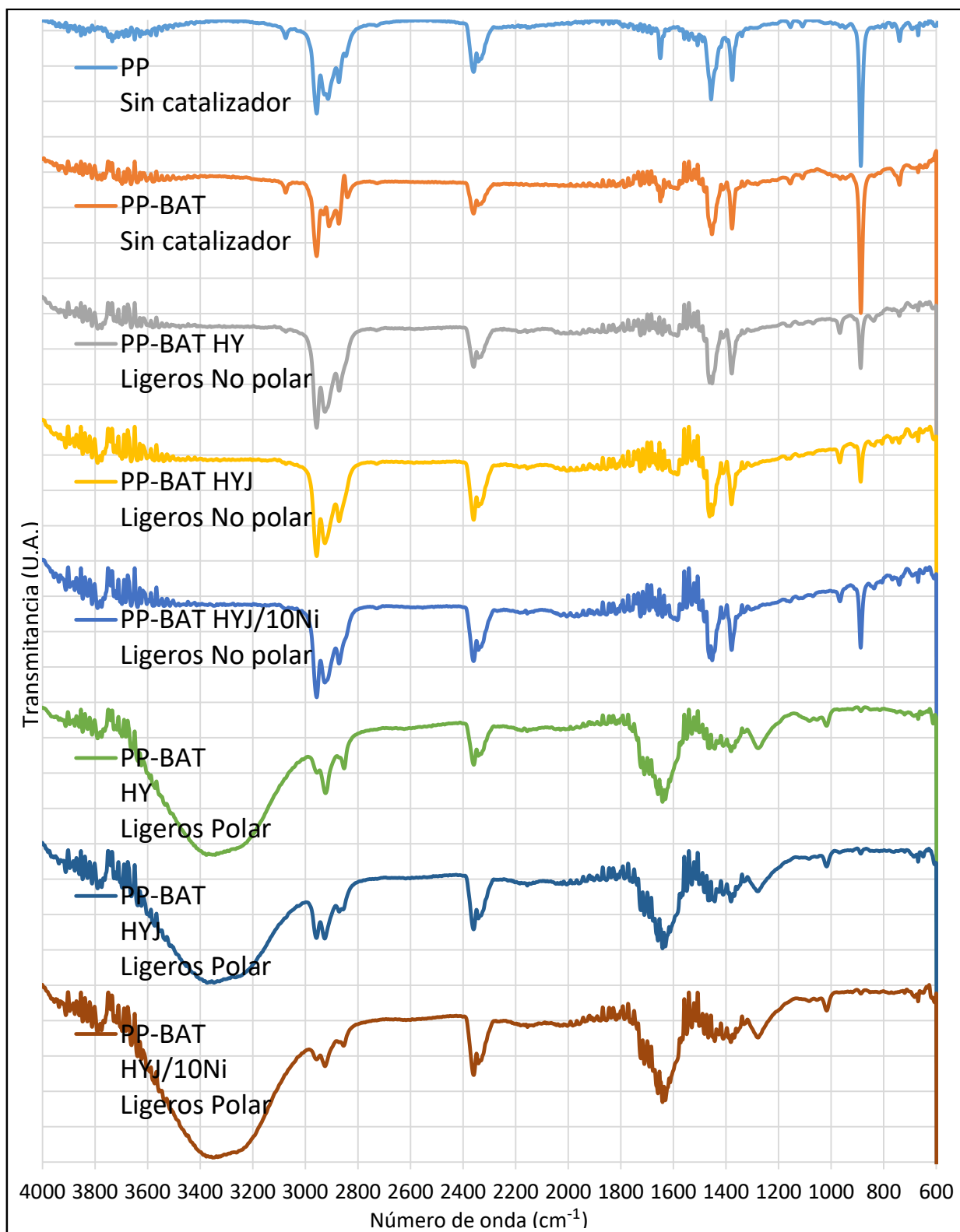


Figura 6.11 Espectros ATR-IR de compuestos ligeros en pirólisis catalítica de PP con BAT.

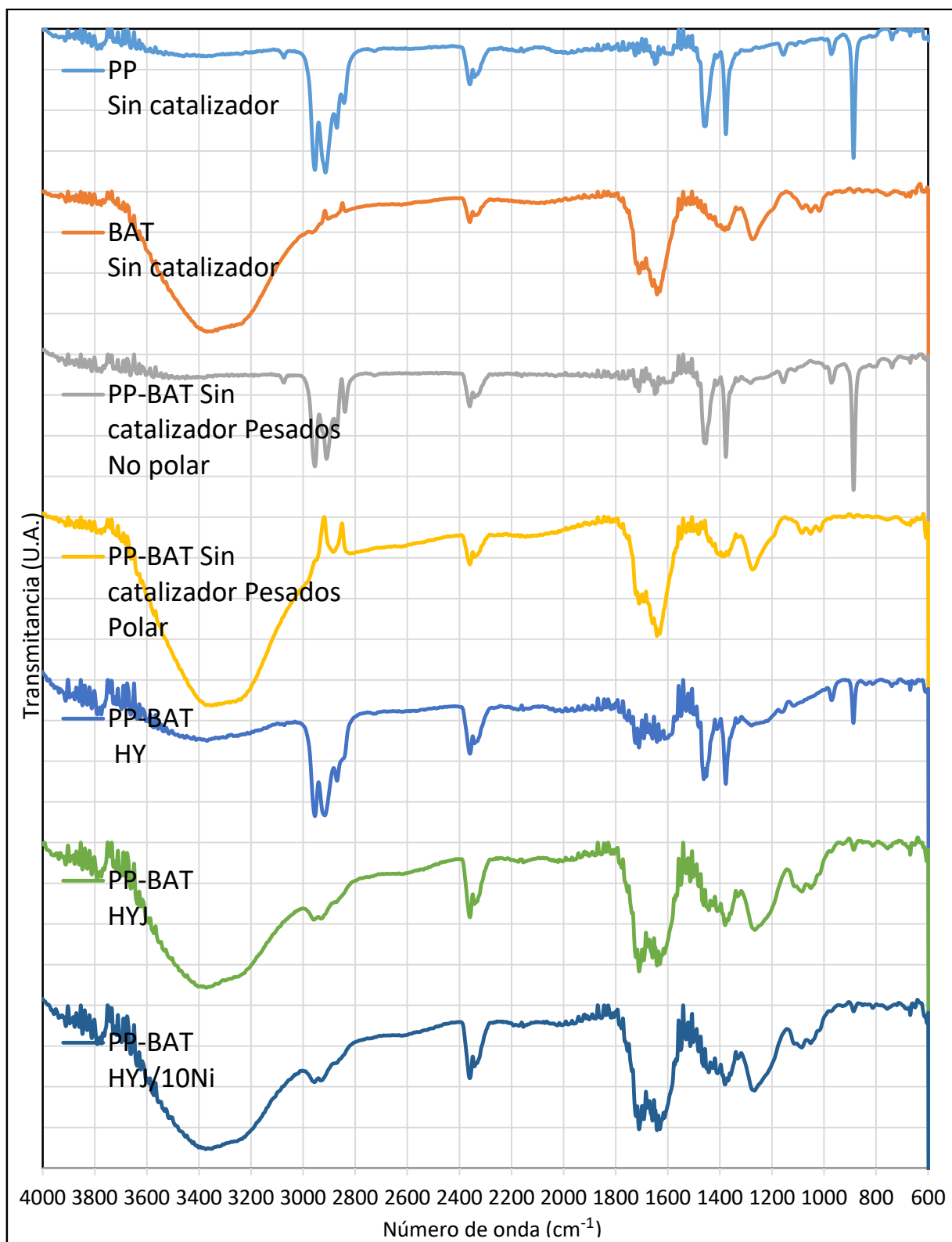


Figura 6.12 Espectros ATR-IR de compuestos pesados de pirólisis catalítica de PP con BAT.

La fracción de compuestos ligeros proveniente de la co-pirólisis térmica de PP con BAT (Figura 6.11) consistía en hidrocarburos no polares, específicamente alquenos ya que las bandas de absorción asociadas a este tipo de compuestos (3075 cm^{-1} , 1649 cm^{-1} , 887 cm^{-1}) se identificaron claramente en el espectro. No así las bandas características de otro tipo de compuestos como cicloalcanos, isoalcanos o aromáticos. En cambio, la muestra de compuestos pesados se dividió en dos fases inmiscibles entre ellas (Figura 6.12), una parte se nombró “Pesados No polar” debido a que el espectro ATR de esta muestra coincide con el de la muestra de PP sin catalizador y la otra parte se nombró “Pesados Polar” ya que en su respectivo espectro ATR-IR se identifican las mismas bandas de absorción que en el espectro de la muestra de pirólisis térmica de BAT. Cabe mencionar que el hecho de obtener dos fases inmiscibles en las co-pirólisis de biomasa con poliolefinas también ha sido reportado previamente por Paradela et al. (2009). Cuando se llevaron a cabo las co-pirólisis catalíticas, sucedió un fenómeno similar, pero en la fracción de compuestos ligeros.

Los espectros ATR-IR de las muestras “Ligeros No polares” con los tres catalizadores (HY, HYJ y HYJ/10Ni) se ven muy similares (Figura 6.11). En los tres espectros se pueden ver como las bandas asociadas a alquenos disminuyen e incluso la banda a 1649 cm^{-1} desaparece. En estos tres espectros también se observa que (al igual que en las pirólisis catalíticas de PP con esta tercia de catalizadores) las moléculas están pasando de ser alquenos lineales a moléculas con un menor fragmento de centro alifático como cicloalcanos o aromáticos; ya que la banda a 2845 cm^{-1} correspondiente al grupo metileno desaparece mientras que la banda alrededor de 966 cm^{-1} asociada en este caso a cicloalcanos aparece claramente. Respecto a los compuestos aromáticos las bandas correspondientes a estiramientos del anillo aromático (1495 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} y 3028 cm^{-1}) no se encuentran sin embargo en el rango de $900\text{--}670\text{ cm}^{-1}$, es posible encontrar algunas bandas de baja intensidad que podrían indicar una concentración baja de aromáticos. Las tres muestras de “Ligeros Polares” también se ven muy similares con estos tres catalizadores identificando los mismos enlaces que

en la muestra de pirólisis térmica de BAT (Figura 6.10) y casi con las mismas intensidades en las tres muestras. Respecto a los compuestos “Pesados” (Figura 6.12) se observa que las muestras provenientes de las co-pirólisis catalíticas con HYJ y HYJ/10Ni son muestras oxigenadas (polares), en ambos casos los espectros se ven idénticos. Por otro lado, la muestra con HY es principalmente no polar (mezcla de alquenos) pero en su espectro ATR-IR también es posible identificar algunos grupos funcionales polares ($3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, 1710 cm^{-1} y 1631 cm^{-1}).

6.3.1 Análisis de rendimientos y calidad de aceite en pirólisis catalíticas de polipropileno con bagazo de agave tequilero

De igual forma que con los resultados de las pirólisis de PP, en la Figura 6.13 se pueden visualizar de manera gráfica los rendimientos presentados en la Tabla 6.6

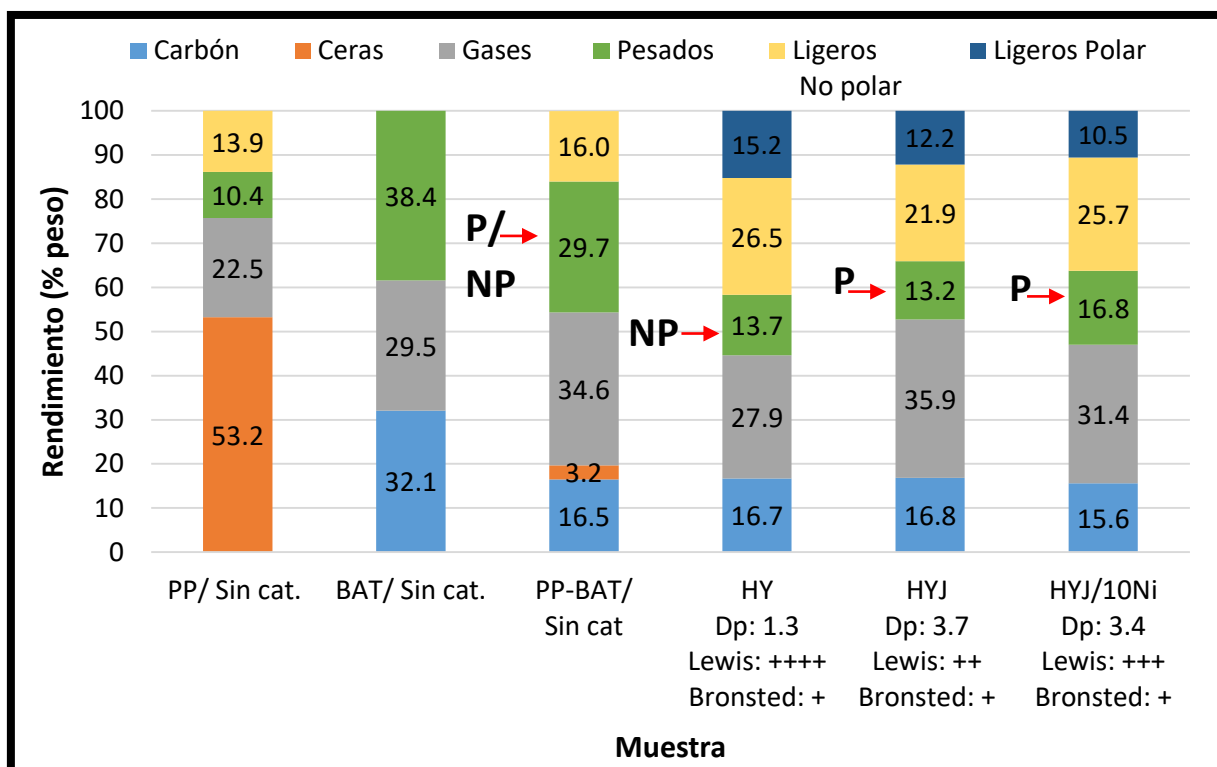


Figura 6.13 Gráficas de barras de rendimientos globales en pirólisis y co-pirólisis catalíticas de PP con BAT. *P: polares; NP: no polares; Dp: diámetro de poro (nm); S_{BET} : área BET (m^2/g); Lewis: acidez tipo Lewis; Brønsted: acidez tipo Brønsted (-Nula, + Baja, ++ Mediana, +++ Alta, +++++ Más alta).

En la Figura 6.13 se puede apreciar de mejor manera que cuando se llevó a cabo la co-pirólisis térmica de PP con BAT se tuvo un efecto sinérgico de craqueo en las moléculas de polipropileno ya que las ceras disminuyeron considerablemente y el rendimiento hacia gases y aceites aumentó. Este efecto ya se ha reportado previamente en la co-pirólisis térmica de poliolefinas con biomasas y se atribuye principalmente a un efecto donador de hidrógeno por parte de las poliolefinas (Czajczyńska et al. 2017; López et al. 2017). Un ejemplo específico de esta situación es presentada por Paradela et al. (2009) en donde estudian el efecto de la cantidad de biomasa inicial (en este caso pino) en la reacción de co-pirólisis térmica con una mezcla de PE, PP y poliestireno en un reactor autoclave a 400°C con un tiempo de reacción de 15 minutos. Los resultados de esta investigación indicaron que el mínimo rendimiento a líquido se obtuvo en la pirólisis de pino y conforme aumentaba la cantidad de poliolefinas en la mezcla inicial aumentaba el rendimiento a aceite. El rendimiento alto a líquido en lugar de ceras que obtienen en esta investigación se explica con la diferencia de tiempo de reacción en donde en nuestro caso el tiempo espacial de los productos de pirólisis dentro del reactor es de segundos mientras que en el de ellos son 15 minutos. No se aprecia un efecto sinérgico positivo similar en el rendimiento hacia carbón debido a que en este caso también se ve que se está disminuyendo el rendimiento a carbón, pero de manera linealmente proporcional a la cantidad que se disminuye de BAT en la mezcla inicial.

Respecto a las co-pirólisis catalíticas de PP con BAT es importante señalar que contrario a lo observado en las pirólisis catalíticas de PP, cuando se utilizó el catalizador HYJ en esta ocasión disminuyó ligeramente el rendimiento de aceite a costa de un aumento en el rendimiento a gases indicando un aumento en la actividad de craqueo de este catalizador. Esto ocurrió probablemente debido a que la acidez de este material en este caso es suficiente para fomentar las reacciones de craqueo bajo este ambiente de moléculas con oxígeno o también al camino de difusión más accesible para las macromoléculas a través de la mesoporidad inter-cristalina creada en el material HYJ la cual se puede apreciar en la Figura 6.13 al ver el incremento del

diámetro de poro de este catalizador. Cuando se utilizó el catalizador impregnado con níquel se observa que se vuelve a incrementar el rendimiento a aceite, es decir, tras la impregnación de níquel el catalizador pierde actividad catalítica probablemente debido a una desactivación más rápida por las reacciones de deshidrogenación que se presentan en este material. También es importante señalar que la capacidad de desoxigenación del catalizador HY se perdió tras ambas modificaciones (jerarquización e impregnación con níquel) ya que en el caso de los compuestos pesados de la muestra HY son principalmente de naturaleza no polar mientras que en el caso de los compuestos pesados de las muestras HYJ y HYJ/10Ni son polares. Una vez más la disminución de la fuerza ácida podría ser la explicación de esta pérdida de actividad catalítica.

6.4 Rendimientos y caracterización de aceites de pirólisis catalítica de mezcla de poliolefinas con bagazo de agave tequilero

Por último, se realizaron pruebas de pirólisis catalítica de muestras con 40% en peso de PP, 35% de LDPE, 20% de HDPE y 5% de BAT. Para esta última parte se utilizó la misma tercia de catalizadores de zeolita tipo HY, pero adicionalmente se realizó un par de pruebas con HZSM5 comercial y una mezcla con las mismas proporciones en peso de AIMCF con AIMCF/10Ni. En la Tabla 6.7 se muestran los rendimientos hacia los productos principales en esta serie de experimentos. En esta tabla se observa que para la pirólisis térmica los productos principales que se obtienen son ceras y gases. Para las pirólisis catalíticas utilizando la tercia de catalizadores tipo zeolitas HY se puede ver que disminuye el rendimiento a ceras con valores menores al 20% y aumenta considerablemente el rendimiento a aceite en los tres casos. Para los experimentos de pirólisis utilizando HZSM5 comercial y la mezcla de AIMCF con AIMCF/10Ni, se decidió utilizar el doble de catalizador debido a que como se vio con la tercia de catalizadores tipo HY en esta ocasión la Rel. P/C de 20 no fue la adecuada para craquear suficientemente las macromoléculas. Los resultados que se observan en la tabla muestran que se obtuvo la misma tendencia que ya se había visto previamente durante las pirólisis catalíticas de PP. Es decir, en la pirólisis catalítica

con AIMCF y AIMCF/10Ni se obtuvo el mayor rendimiento a ceras de esta serie de experimentos (rendimiento mayor a 33%) y en el caso de la HZSM5 comercial se corroboró que la selectividad de forma y fuerza ácida de este material genera principalmente gases (rendimiento mayor a 63%).

*Tabla 6.7 Rendimientos globales en pirólisis térmica y catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT. Condiciones de operación: tiempo de reacción de 30 minutos, temperatura de 450°C, flujo de N₂ de 100mL/min, calentamiento directo, para las pirólisis catalíticas con la tercia de catalizadores tipo zeolita HY se utilizó una Rel. Plástico/Catalizador de 20 y para las pirólisis catalíticas con HZSM5 y AIMCF con AIMCF/10Ni se llevaron a cabo con una Rel. Plástico/Catalizador de 10. *ND: dato no disponible.*

Catalizador	Carbón % peso	Gases % peso	Ceras % peso	Aceite % peso	Fase Ligeros % peso	Fase Pesados % peso
Sin cat.	> 4.8	< 42.1	> 48.9	4.3	0.0	4.3
HY	> 2.9	< 19.2	> 14.3	63.7	4.4	59.3
HYJ	> 3.3	< 28.3	> 9.3	59.1	8.0	51.1
HYJ/10Ni	> 2.2	< 23.0	> 18.5	56.2	11.9	44.3
50% AIMCF con 50% AIMCF/10Ni	> 10.3	< 15.9	> 32.7	41.2	3.2	38.0
HZSM5	> 0.1	< 63.2	> 1.8	34.8	ND	ND

En la Figura 6.14 se encuentran los espectros ATR-IR de los compuestos que se obtuvieron de esta serie de experimentos. Así mismo en la Tabla A3.6 del Apéndice 3 se presentan las bandas de absorción que se identificaron en estas muestras. En el espectro ATR de la muestra de aceite de la pirólisis térmica de la mezcla de poliolefinas se pueden identificar las mismas bandas de absorción que ya se identificaron previamente (2956 cm⁻¹, 2871 cm⁻¹, 2912 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹, 1454 cm⁻¹ y 1377 cm⁻¹) características de grupos metilo y metileno, como ya se ha mencionado, dichas bandas indican que la muestra contiene moléculas con al menos una fracción de centro alifático. En la muestra de pirólisis térmica no se han podido identificar las bandas de absorción asociadas a compuestos de isoalcanos (1390 cm⁻¹, 1365 cm⁻¹ y 1066 cm⁻¹) ni tampoco de compuestos aromáticos (3028 cm⁻¹, 1605 cm⁻¹, 1495 cm⁻¹). Las bandas

que si se identifican claramente son las bandas características de alquenos (3075 cm^{-1} , 1641 cm^{-1} , 887 cm^{-1}), por lo que se puede decir que al igual que en la pirólisis térmica de PP la pirólisis térmica de poliolefinas produce una mezcla constituida principalmente por moléculas de alquenos. Otra característica importante de este espectro es que se identifica claramente la banda a 721 cm^{-1} , como ya se mencionó anteriormente esta banda es atribuible a vibraciones de balanceo del grupo metileno en moléculas de alifáticos saturados con longitud de cadena larga y se intensifica conforme aumenta la longitud de cadena de los compuestos.

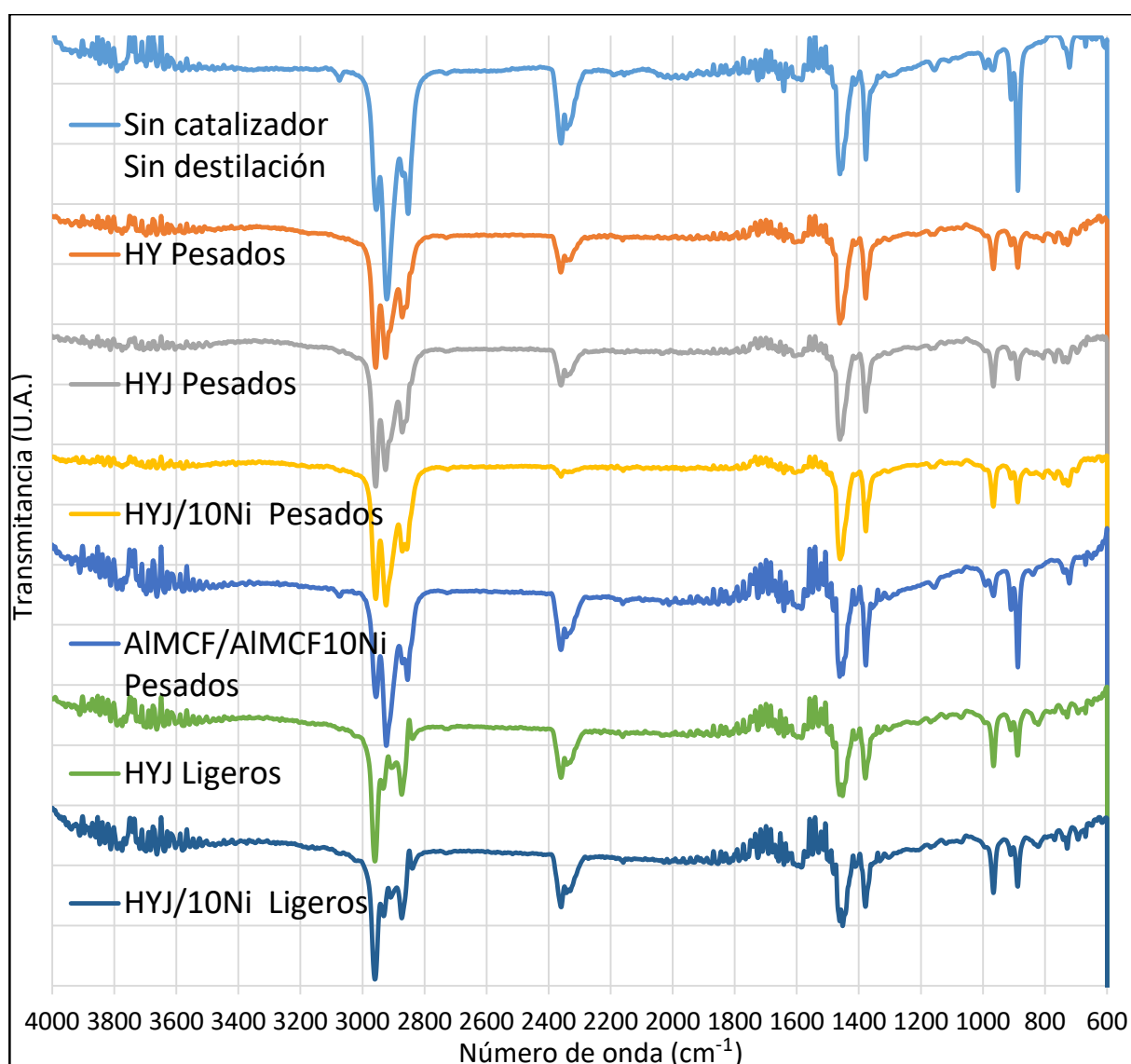


Figura 6.14 Espectros ATR-IR de compuestos de pirólisis catalítica de mezcla de poliolefinas con BAT.

6.4.1 Análisis de rendimientos y calidad de aceite en pirólisis catalíticas de mezclas de poliolefinas y bagazo de agave tequilero

De igual forma que con los resultados de las pirólisis de PP, en la Figura 6.15 se pueden visualizar de manera gráfica los rendimientos presentados en la Tabla 6.7.

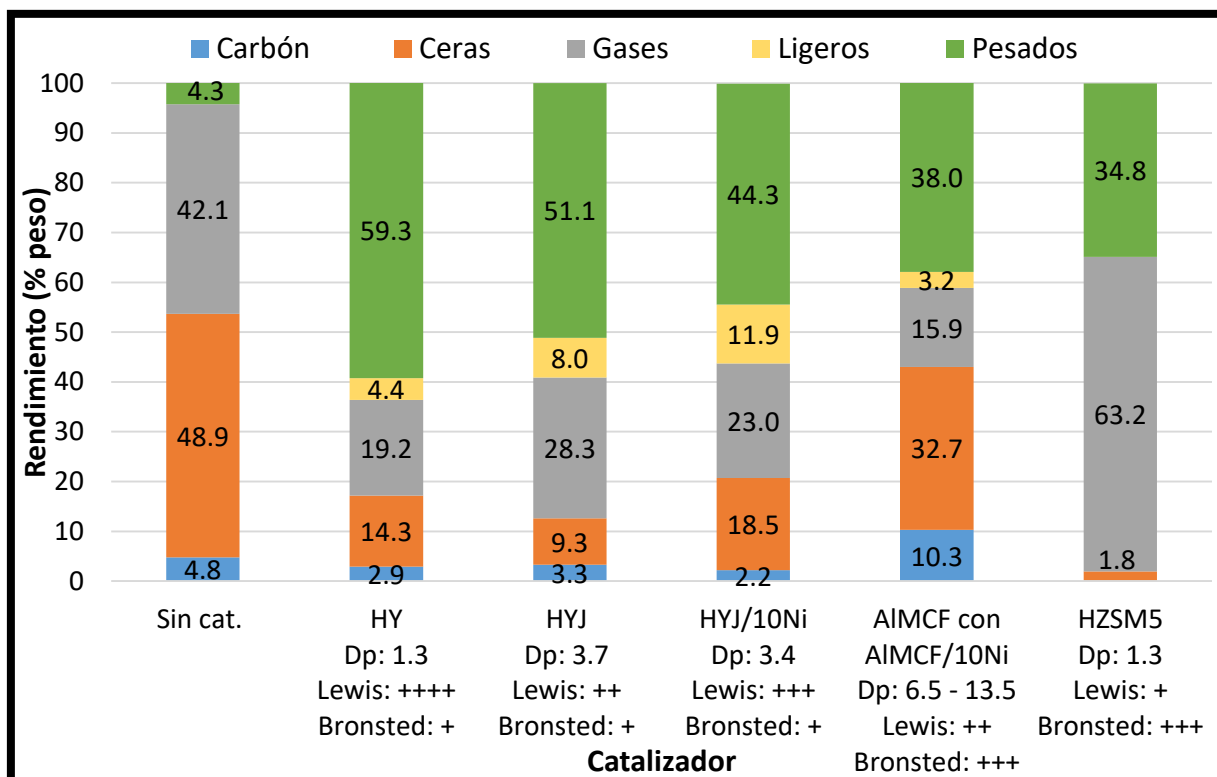


Figura 6.15 Gráficas de barras de rendimientos globales en pirólisis catalíticas de mezclas de poliolefinas con BAT. *Dp: diámetro de poro (nm); S_{BET} : área BET (m^2/g); Lewis: acidez tipo Lewis; Brønsted: acidez tipo Brønsted (- Nula, + Baja, ++ Mediana, +++ Alta, ++++ Más alta).

Con esta figura se puede ver que en la pirólisis térmica de esta mezcla las ceras constituyen alrededor del 50% en peso, este porcentaje es similar al que se obtiene en la pirólisis térmica de PP (53.2% ver Figura 6.7) pero el rendimiento a gases aumenta considerablemente a costa de una disminución en el rendimiento de aceite. La ligera disminución en el rendimiento a ceras es consistente con lo que ha reportado previamente Arabiourrutia et al. (2012) en donde observan que las pirólisis térmicas de LDPE y

HDPE generan un ligero menor rendimiento a ceras que en la pirólisis de PP. Así mismo el incremento en el rendimiento a gases es consistente con la información presentada la revisión de López et al. (2017), en donde diversos autores reportan que bajo las mismas condiciones de operación observan un mayor rendimiento a gases en pirólisis térmicas de PE en comparación con PP. Esta diferencia de rendimientos es debido a la diferencia en las estructuras esqueléticas entre estas poliolefinas, ya que la presencia de ramificaciones en la estructura esquelética del PP genera la formación de carbocationes terciarios los cuales son más estables térmicamente (Ahmad et al. 2014; Serrano et al. 2012).

Para las pirólisis catalíticas utilizando la tercia de catalizadores tipo zeolitas HY se observa el efecto de craqueo catalítico por parte de los catalizadores al disminuir los rendimientos a ceras, sin embargo, la cantidad de catalizador en cada prueba no fue la adecuada como para craquear suficientemente todas las macromoléculas de las poliolefinas. También es posible ver que en los tres casos disminuye el rendimiento a gases y aumenta el rendimiento a aceite, esto se podría explicar debido al camino de difusión a través de los microporos del lecho catalítico que ahora tienen que atravesar las moléculas de gas. Dentro de este lecho catalítico las moléculas de gas tienen las condiciones adecuadas (tiempo y sitios ácidos) para que se lleven a cabo reacciones de re-oligomerización.

Como se puede observar en la Figura 6.15, la pirólisis catalítica utilizando zeolita HY comercial es la que mayor rendimiento dio hacia el principal producto de interés (aceite). La versión jerárquica de este material (HYJ) disminuye ligeramente el rendimiento a aceite y ceras a costa de un aumento en el rendimiento a gases. Esto podría explicarse debido al camino de difusión más accesible que se creó con la mesoporidad inter-cristalina de este material. Es decir, existe un camino de difusión más accesible y corto, por lo tanto, menor tiempo para que se lleven a cabo las reacciones de re-oligomerización de los gases. Cabe mencionar que no se encontraron investigaciones relacionadas con zeolitas tipo HY jerárquicas utilizadas en reacciones de pirólisis de poliolefinas por lo que no es posible comparar nuestros resultados. La

pirólisis catalítica con HYJ/10Ni fue la de mayor rendimiento a ceras y menor rendimiento a aceites en las pirólisis catalíticas utilizando esta tercia de catalizadores. Sin embargo, el rendimiento a aceite es todavía mucho mayor y el rendimiento a gases menor comparado con el que se observa en la pirólisis térmica de la mezcla. Esta situación podría llevar a pensar que el catalizador HYJ/10Ni se está desactivando primero (comparado con los resultados con los catalizadores HY y HYJ) taponeando así los accesos de salida dentro de la estructura porosa del material. Sin embargo, las moléculas de gases provenientes de la pirólisis térmica del material aún tendrían que difundirse a través del lecho catalítico inactivo dando así mayor tiempo de reacción a estos gases y dar pie a una oligomerización térmica de los mismos. El rendimiento menor hacia carbón que se observa en este material se podría deber a la menor área o volumen superficial que se observa en las propiedades texturales de este material (Tabla 5.3), comparado con el que se observa para la HY y HYJ. Esto también explicaría porque el rendimiento a carbón es mayor para la HYJ.

Respecto a la calidad de las muestras de compuestos ligeros y pesados obtenidos a partir de las pirólisis catalíticas con la tercia de zeolitas tipo HY. En la Figura 6.14 a simple vista se puede ver que los espectros ATR-IR de las muestras de compuestos pesados son muy similares entre sí. En las tres muestras se observa que las intensidades relativas de las bandas características de alquenos disminuyen considerablemente, en la Figura 6.16 se aprecian mejor estas disminuciones de intensidades relativas. Adicionalmente en ninguna de las tres muestras fue posible identificar bandas asociadas a isoalcanos o compuestos aromáticos. Sin embargo, al igual que en la pirólisis catalítica de PP con esta misma tercia de catalizadores, también se observa que la banda a 2854 cm^{-1} disminuye considerablemente (ver Figura 6.17) lo que podría indicar que las moléculas están pasando de ser alcanos y alquenos lineales a moléculas con un menor fragmento de centro alifático. Y además se puede ver que la banda a 966 cm^{-1} aumenta en lugar de disminuir (ver Figura 6.18), lo cual como ya se mencionó con anterioridad podría explicarse al asociar esta banda con la vibración de anillos en cicloalcanos.

Los espectros ATR-IR de las muestras de compuestos ligeros solo fue posible obtenerlos para las muestras de las pirólisis con HYJ y HYJ/10Ni, ya que en el caso de la pirólisis con HY la muestra de compuestos ligeros fue tan pequeña que no fue posible analizarla. Respecto a estas muestras, sus espectros ATR-IR son prácticamente idénticos, en ambos espectros las bandas a 2925 cm^{-1} y 2845 cm^{-1} (correspondientes a los estiramientos asimétricos y simétricos del enlace C-H del grupo metileno) disminuyen considerablemente (ver Figura 6.17), indicando con certeza que las moléculas están pasando de ser lineales a moléculas con un menor fragmento de centro alifático. Y de igual forma que en sus muestras homólogas de compuestos pesados, no se identifican bandas de absorción que se puedan asociar con compuestos aromáticos o isoalcanos, las bandas asociadas a alquenos disminuyen considerablemente (ver Figura 6.16). Finalmente, la banda a 966 cm^{-1} aumenta en lugar de disminuir, tanto que en esta ocasión esta banda es incluso más intensa que la banda a 887 cm^{-1} de los alquenos (ver Figura 6.18).

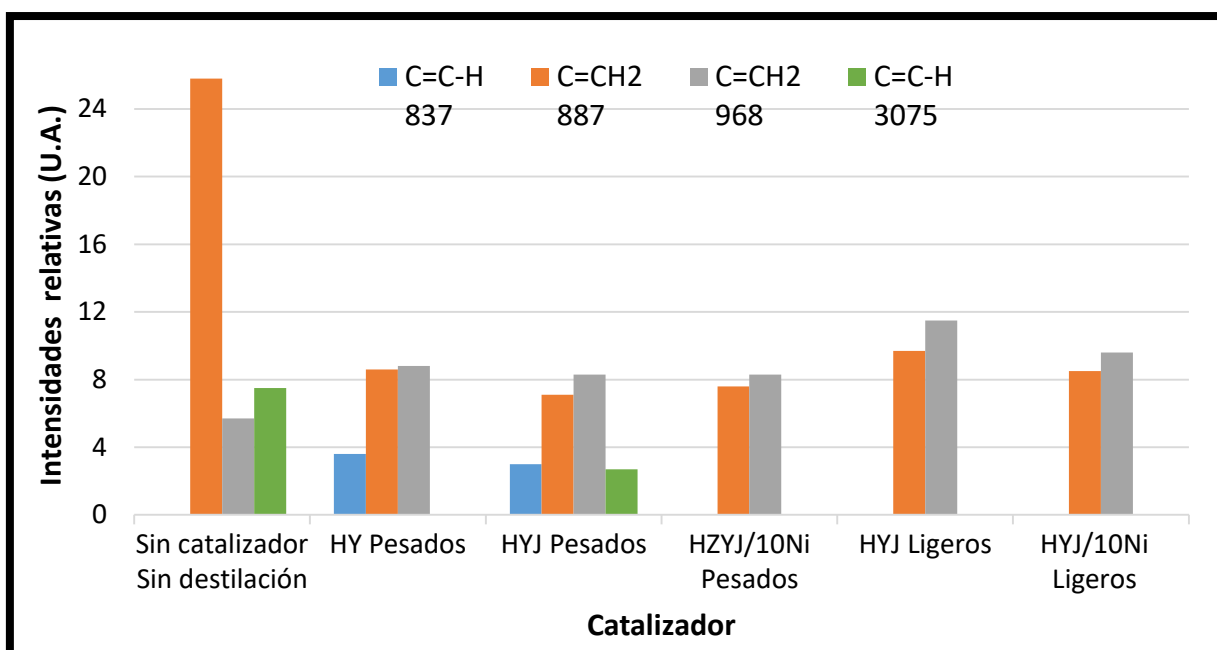


Figura 6.16 Intensidades relativas de bandas de absorción características de olefinas en compuestos de las pirólisis catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT.
* Intensidad relativa: $100 - \% \text{ transmitancia de la banda de absorción}$.

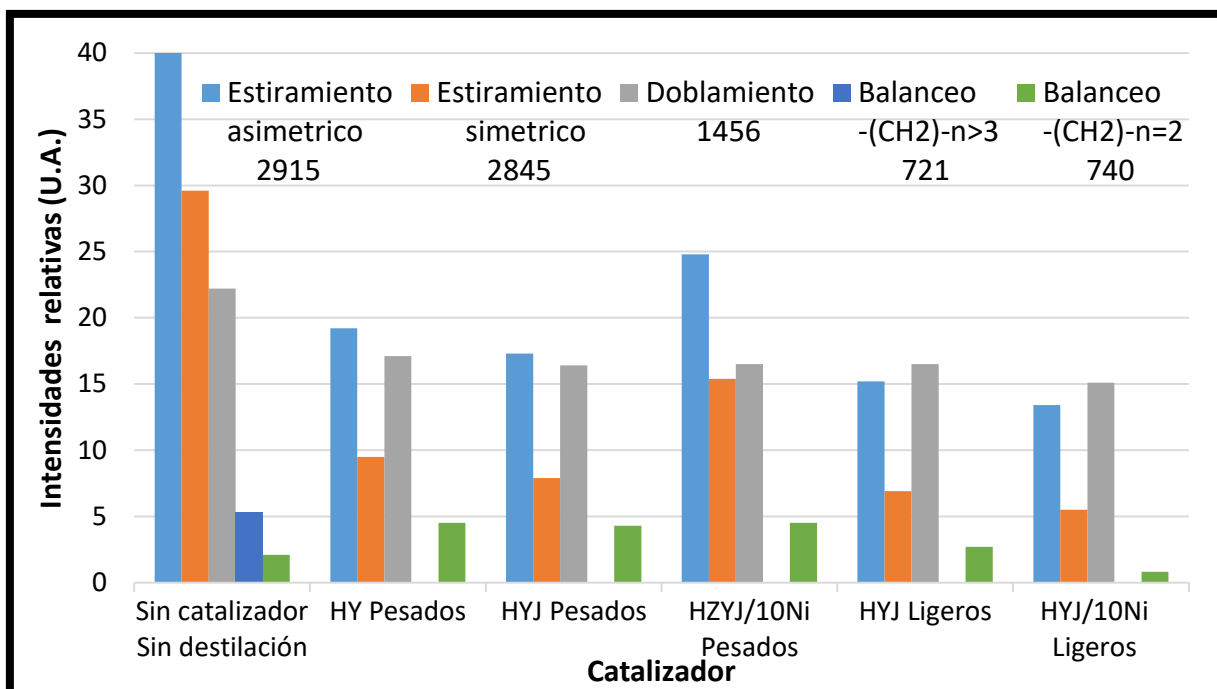


Figura 6.17 Intensidades relativas de bandas de absorción características del grupo metileno en compuestos de pirólisis catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT. * Intensidad relativa: 100 - % transmitancia de la banda de absorción.

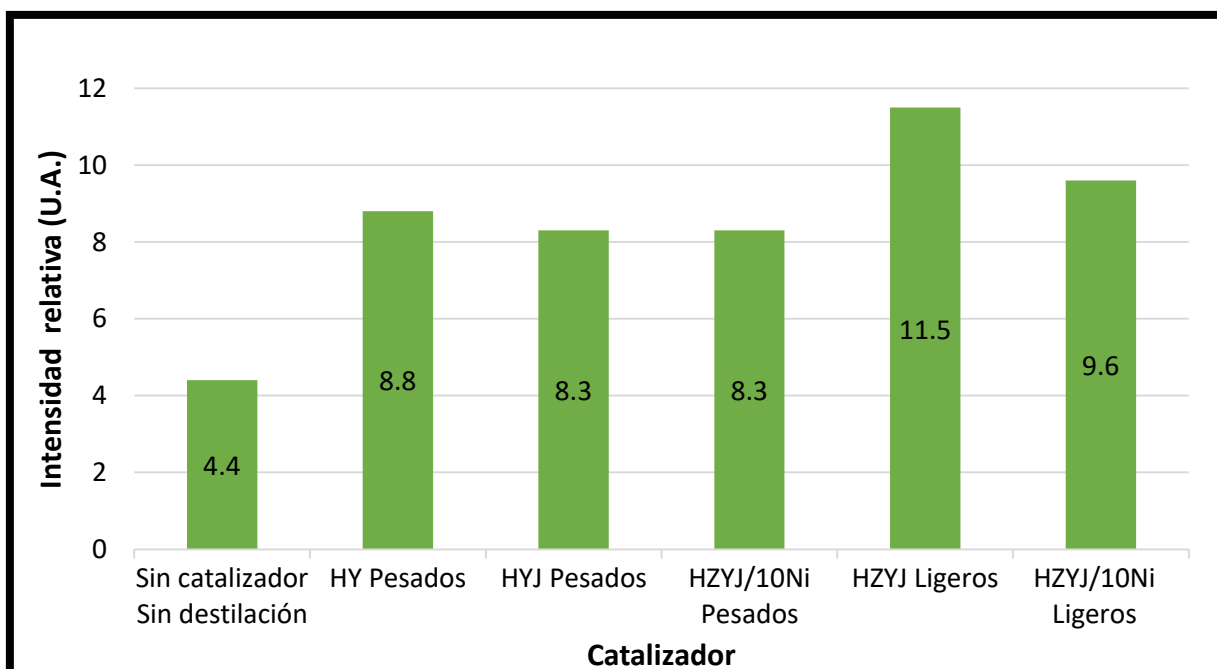


Figura 6.18 Intensidades relativas de bandas de absorción asociada a vibraciones de anillos de cicloalcanos (968 cm^{-1}) en compuestos de las pirólisis catalíticas de mezcla de poliolefinas con BAT. * Intensidad relativa: 100 - % transmitancia de la banda de absorción.

Capítulo 7 Conclusiones

En este trabajo se lograron modificar zeolitas sintéticas microporosas con estructura tipo MFI (HZSM5) y FAU (HY), para obtener zeolitas jerárquicas que mantuvieron sus estructuras cristalinas originales. El factor jerárquico aumentó de 0.13 a 0.19 en el caso de la zeolita HZSM5 y de 0.15 a 0.20 para la zeolita HY. La cristalinidad de la zeolita HZSM5 se conservó completamente y parcialmente en el caso de la zeolita HY. De manera cualitativa se logró identificar que disminuyen los sitios ácidos tipo Brønsted y tipo Lewis de las zeolitas originales.

Adicionalmente se sintetizó un aluminosilicato amorfo y mesoporoso con porosidad esférica ordenada (AIMCF), con elevada área superficial ($>800 \text{ m}^2/\text{g}$) y distribución de tamaño de poro uniforme en un rango entre 3 y 10 nm. Se logró determinar de forma cualitativa (mediante termodesorción de piridina acoplada con FTIR) el tipo de sitios presentes en el material, que fueron sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis.

Estos materiales sintetizados y modificados se impregnaron con 10% en peso de níquel en forma de óxido de níquel y filosilicatos de níquel. El níquel impregnado se observó altamente disperso en los materiales mediante TEM/EDS. Tras la impregnación de níquel en el material mesoporoso AIMCF (AIMCF/10Ni), se observó una pérdida de sitios ácidos, área superficial y tamaño de poro, posiblemente debido al taponamiento de mesoporos con fases cristalinas de níquel. En el caso de las zeolitas jerárquicas impregnadas con níquel se observó que se conservaron los sitios ácidos, sin embargo, sí hubo cambios en las propiedades texturales de los materiales ya que en ambos casos (HZSM5J/10Ni y HYJ/10Ni) disminuyó la cantidad de microporos y se aumentó la cantidad de mesoporos.

Se realizaron las reacciones de pirólisis térmica y catalítica con poliolefinas, revelando que la acidez de los aluminosilicatos promueve las reacciones de craqueo en las

macromoléculas de poliolefinas, y en menor medida para los materiales mesoporosos (AIMCF y AIMCF/Ni) en comparación con los materiales microporosos y jerárquicos. Se realizaron las reacciones de co-pirólisis térmica y catalítica de poliolefinas con una biomasa (bagazo de agave tequilero). La adición de esta biomasa en cantidades equivalentes (50%) en la pirólisis de PP generó como producto principal un aceite constituido por dos fases inmiscibles entre sí, una de las fases se constituye principalmente por compuestos oxigenados y la otra fase se constituye únicamente por moléculas de hidrocarburos. Cuando la concentración inicial de biomasa se disminuye a un 5% en peso en la pirólisis con una mezcla de poliolefinas, se obtuvo un aceite de una sola fase y no se identificó la existencia de compuestos oxigenados mediante FTIR.

La selectividad de forma y fuerza ácida de los tres materiales HZSM5 generan principalmente gases, así como el mayor rendimiento hacia compuestos aromáticos durante sus pirólisis catalíticas. Caso diferente para las zeolitas HY en donde se mostraron los mayores rendimientos a aceites, pero con baja producción de compuestos aromáticos. En ambos casos se observa una mayor actividad catalítica de las zeolitas jerárquicas en comparación con sus muestras microporosas mediante la transformación de alquenos en otro tipo de hidrocarburos. Respecto a la desoxigenación del aceite, no se observó una reducción significativa en la cantidad de compuestos oxigenados en ninguna de las co-pirólisis de poliolefinas con bagazo de agave tequilero.

La impregnación de níquel en las zeolitas jerárquicas, revela que en estos casos se promueven las reacciones de deshidrogenación al observar la máxima producción de compuestos aromáticos en el caso de la zeolita HZSM5, así como un incremento en la formación de coque sobre la superficie de ambas zeolitas jerárquicas.

La versión comercial de la zeolita HY fue la que generó los mayores rendimientos hacia el principal producto de interés (aceite). Además, de acuerdo al análisis mediante

FTIR, la calidad de los aceites provenientes de las pirólisis catalíticas con los tres catalizadores (HY, HYJ y HYJ/10Ni), son muy similares entre si ya que se componen principalmente de hidrocarburos n-alcanos y cicloalcanos. Esa composición química es favorable para realizar mezclas con diésel comercial para mantener o mejorar las propiedades necesarias del diésel y así pudiesen ser utilizadas como combustible de transporte, pero no así en mezclas con gasolinas comerciales. En este sentido la muestra obtenida con el catalizador HY también es la más favorable ya que se compone principalmente de compuestos con longitud de cadena adecuado como para poder ser utilizados en mezcla con diésel (59.3% en peso global).

Apéndice 1. Fundamento teórico en técnicas de caracterización

1.1 Análisis Termogravimétrico

La termogravimetría (TG por sus siglas en inglés) mide la variación del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y del tiempo en una atmósfera controlada (puede ser aire, O_2 , N_2 , H_2 o Ar). En el análisis termogravimétrico a través de la curva de variación de peso (TGA) y su primera derivada (DTGA) se evalúa la pérdida de peso de una muestra cuando ésta es sometida a una rampa de calentamiento, generalmente hasta su temperatura de descomposición. La mayor parte de las curvas TGA presentan pérdida de peso cuyo origen está en reacciones químicas (descomposición, combustión, reducción de óxidos metálicos) y transformaciones físicas (evaporación, vaporización, sublimación, desorción, desecación), aunque excepcionalmente se pueden producir ganancias de peso (reacción con componentes gaseosos del gas de purga con formación de compuestos no volátiles, adsorción de productos gaseosos en las muestras).

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

1.2 Fisisorción de nitrógeno

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

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

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

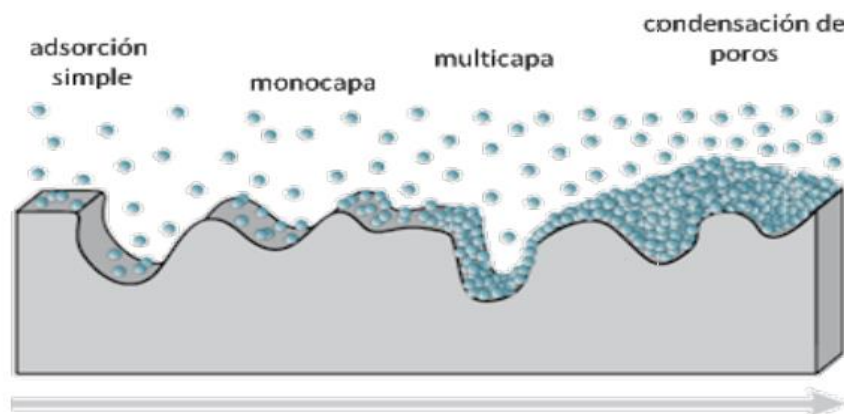


Figura A1.1 Proceso de adsorción de adsorbativo sobre un adsorbente poroso (Torres, 2019).

1.2.1 Método BET para el cálculo del área superficial total

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

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

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

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

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

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

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

1.2.2 Método “t” para el cálculo del área externa

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2.3 Método BJH para el cálculo de la distribución de poro

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

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

1.2.4 Factor de jerarquización

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

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

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

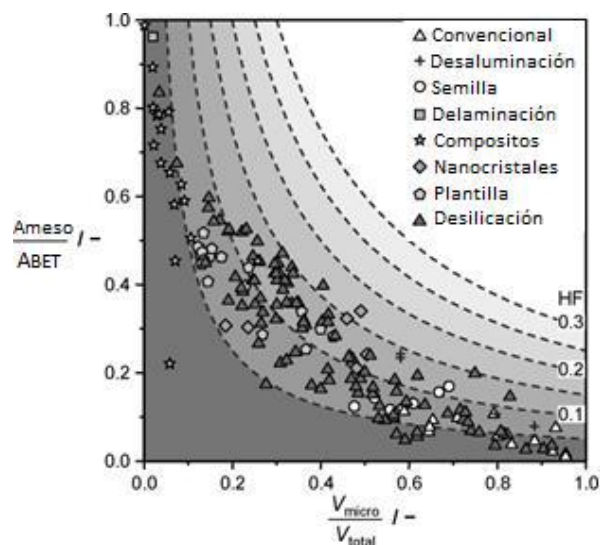


Figura A1.2 Factor jerárquico para diferentes nanomateriales (Rivera Cedillo & Cárdenas Galindo, 2018).

1.3 Microscopía electrónica de transmisión

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

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

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

1.3.1 Microanálisis de energía dispersa

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

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

1.4 Difracción de rayos X

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Apéndice 2. Resultandos complementarios en caracterización de aluminosilicatos

2.1 Micrografías TEM de los diferentes aluminosilicatos sintetizados y modificados

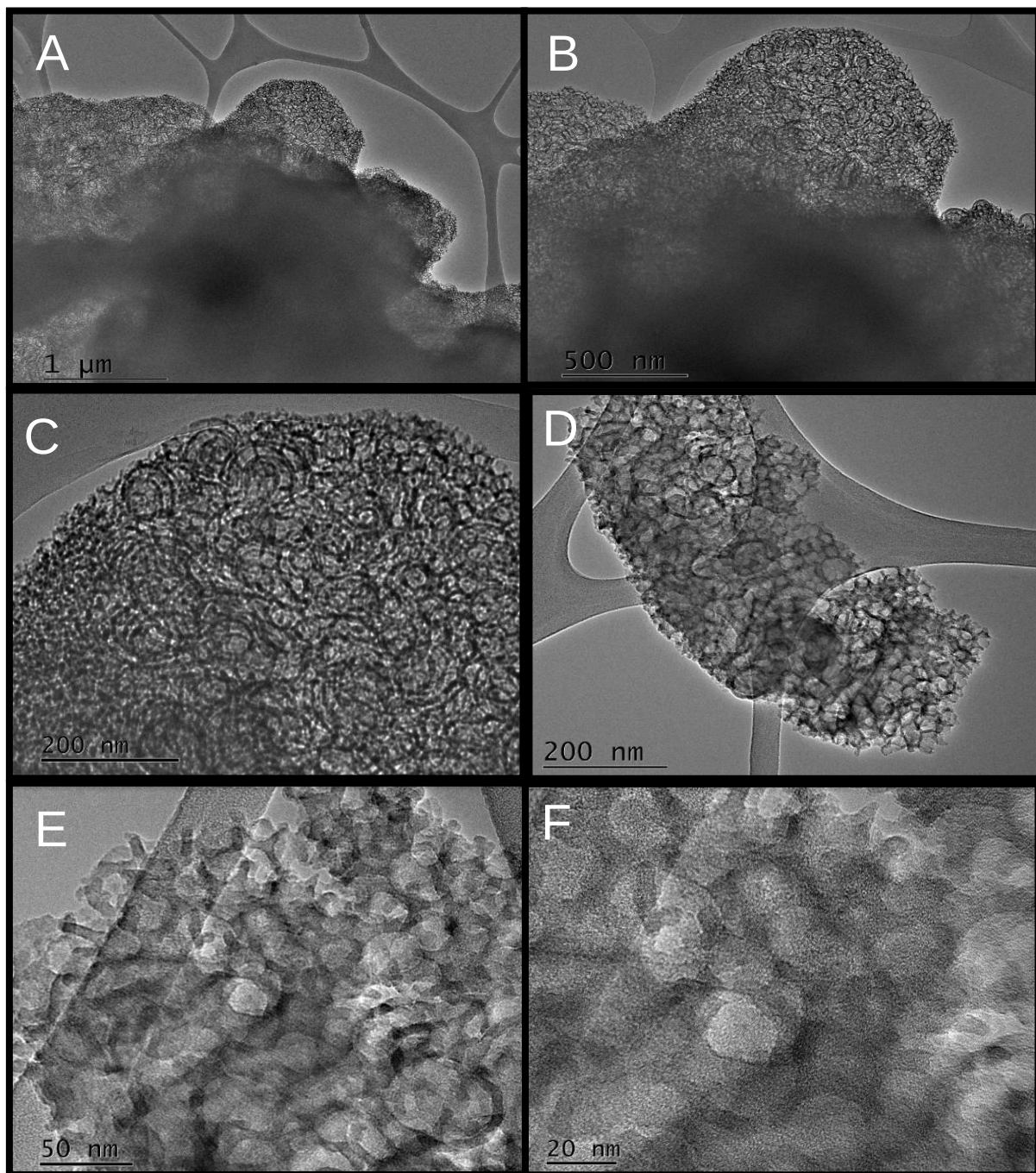


Figura A2.1 Micrografías HRTEM muestra MCF.

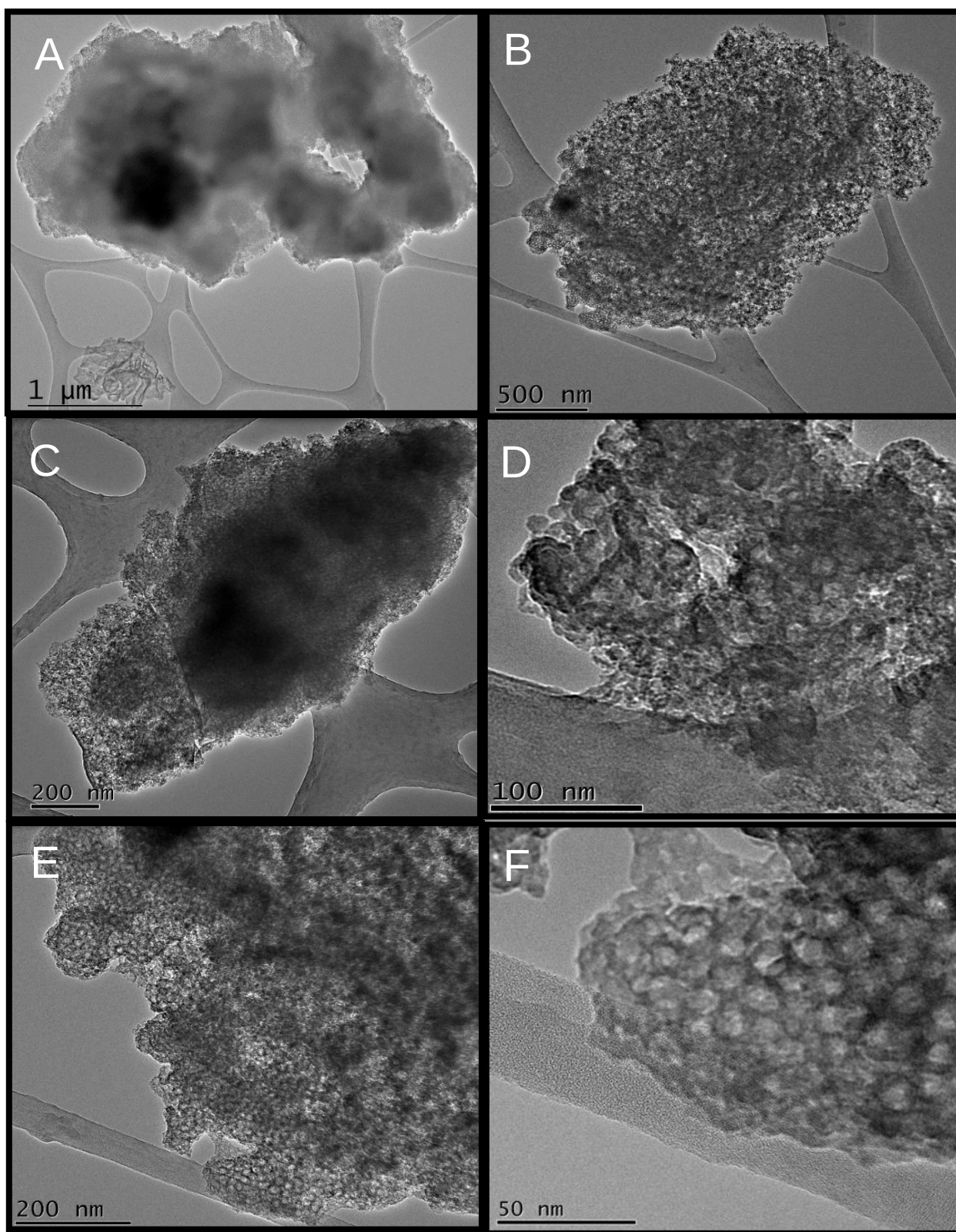


Figura A2.2 Micrografías HRTEM muestra AIMCF.

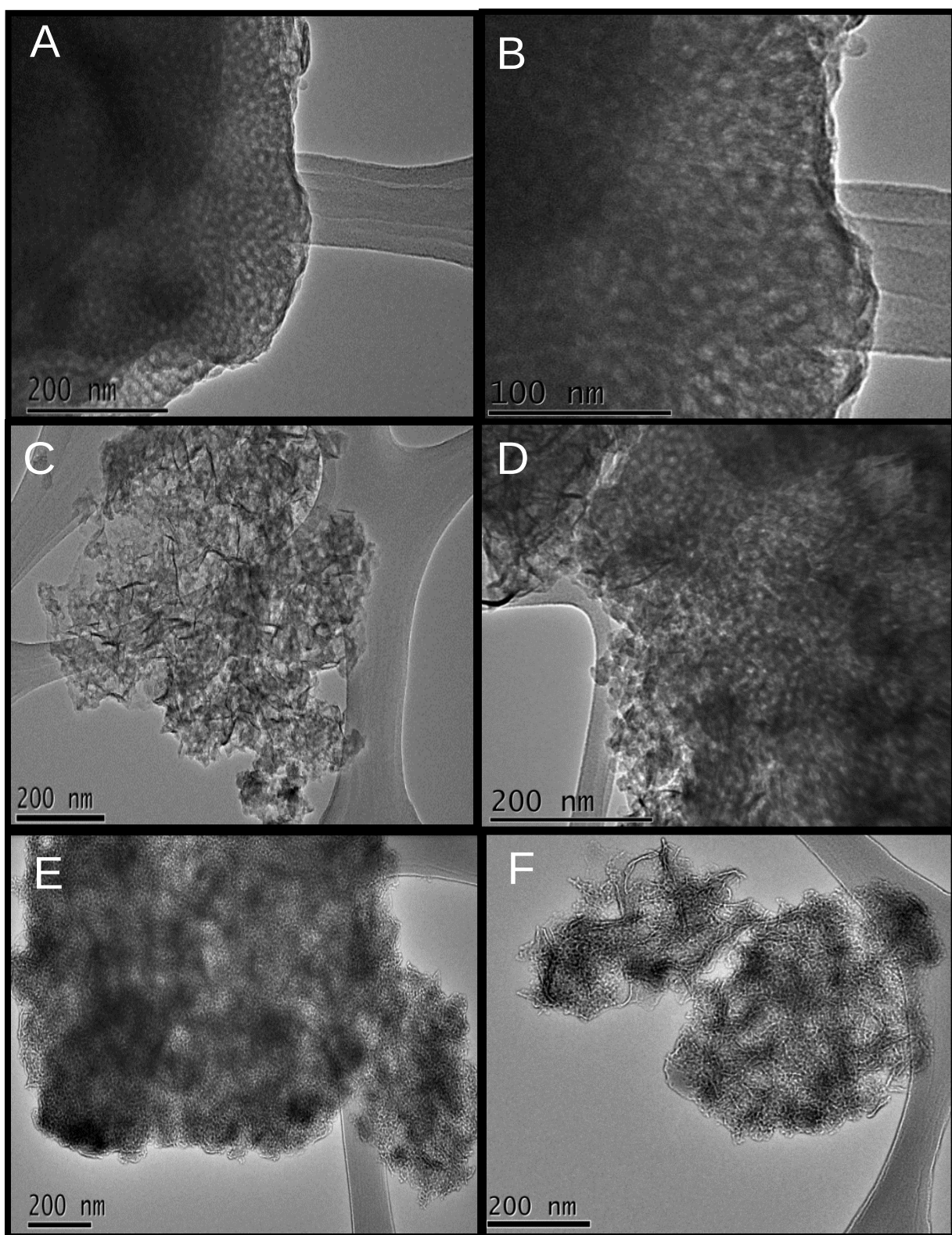


Figura A2.3 Micrografías HRTEM muestra AIMCF/10Ni.

2.2 Espectros Infrarrojo de aluminosilicatos sintetizados con piridina adsorbida

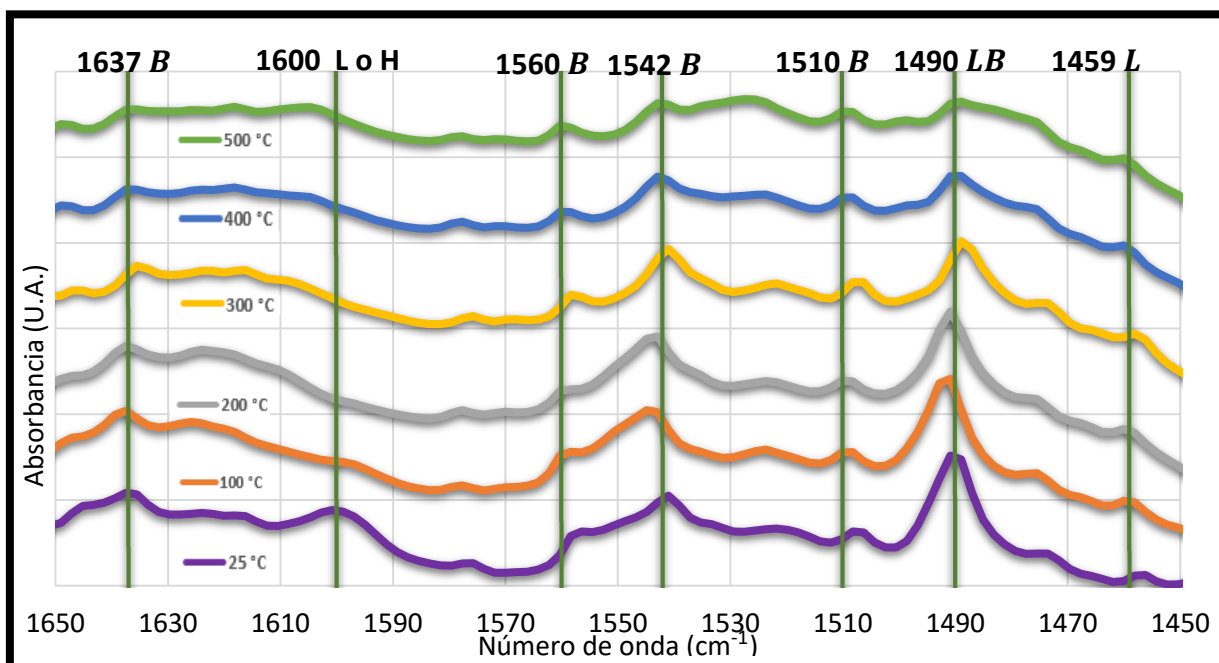


Figura A2.4 Espectros Infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HZSM5 comercial con piridina adsorbida.

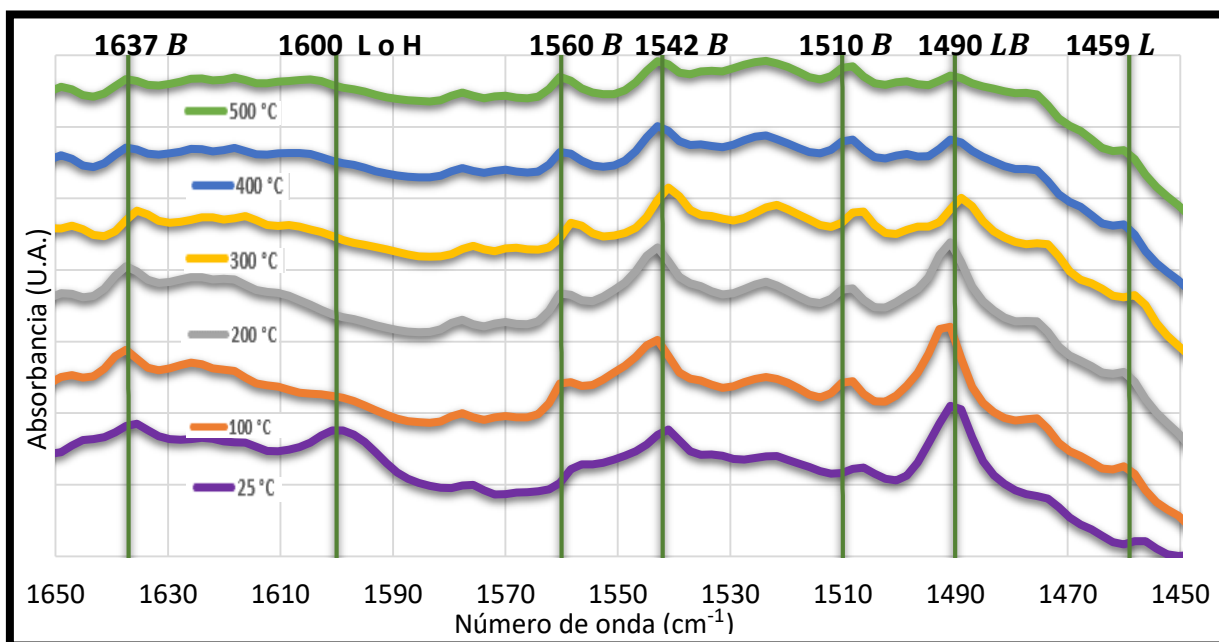


Figura A2.5 Espectros Infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HZSM5J con piridina adsorbida.

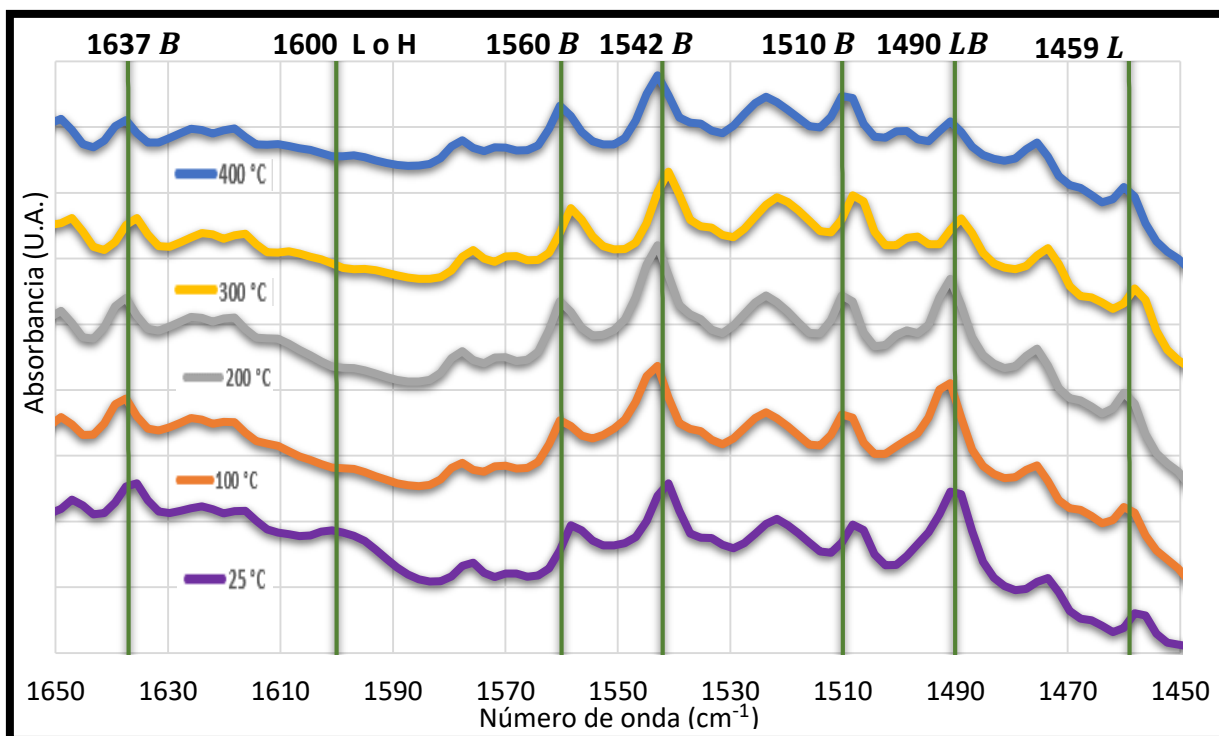


Figura A2.6 Espectros Infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HZSM5J/10Ni con piridina adsorbida.

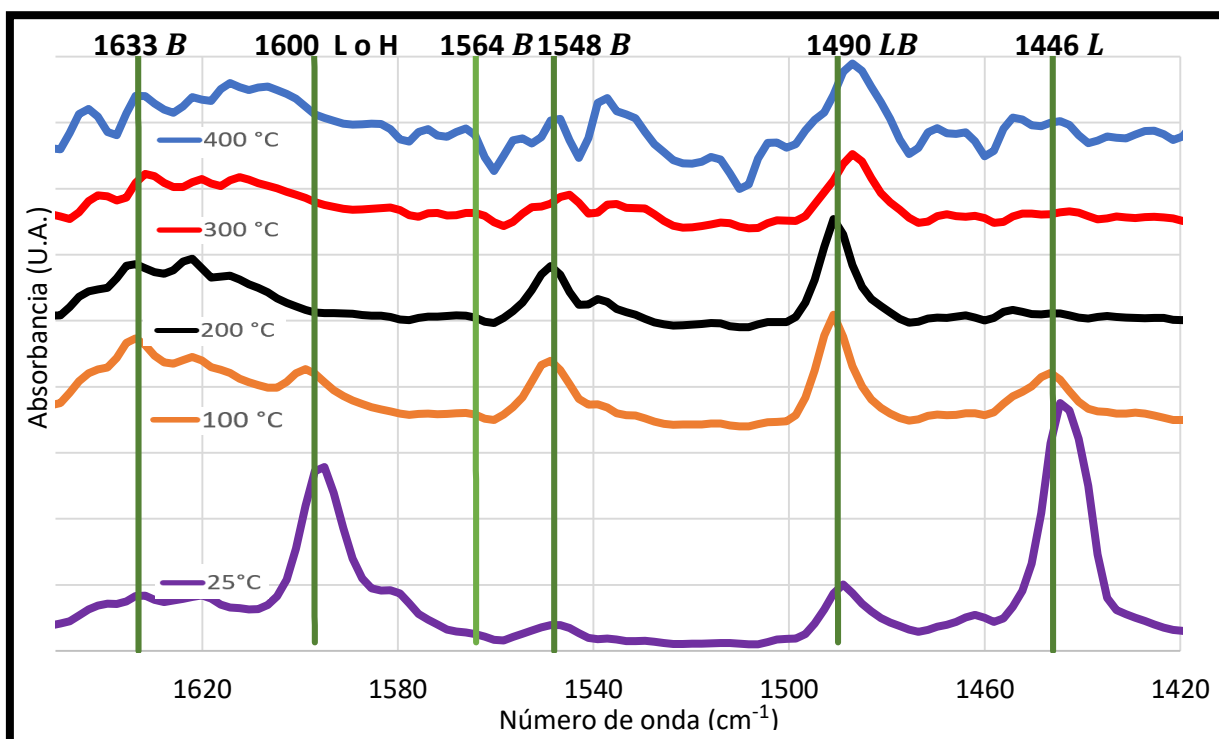


Figura A2.7 Espectros Infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HY comercial con piridina adsorbida.

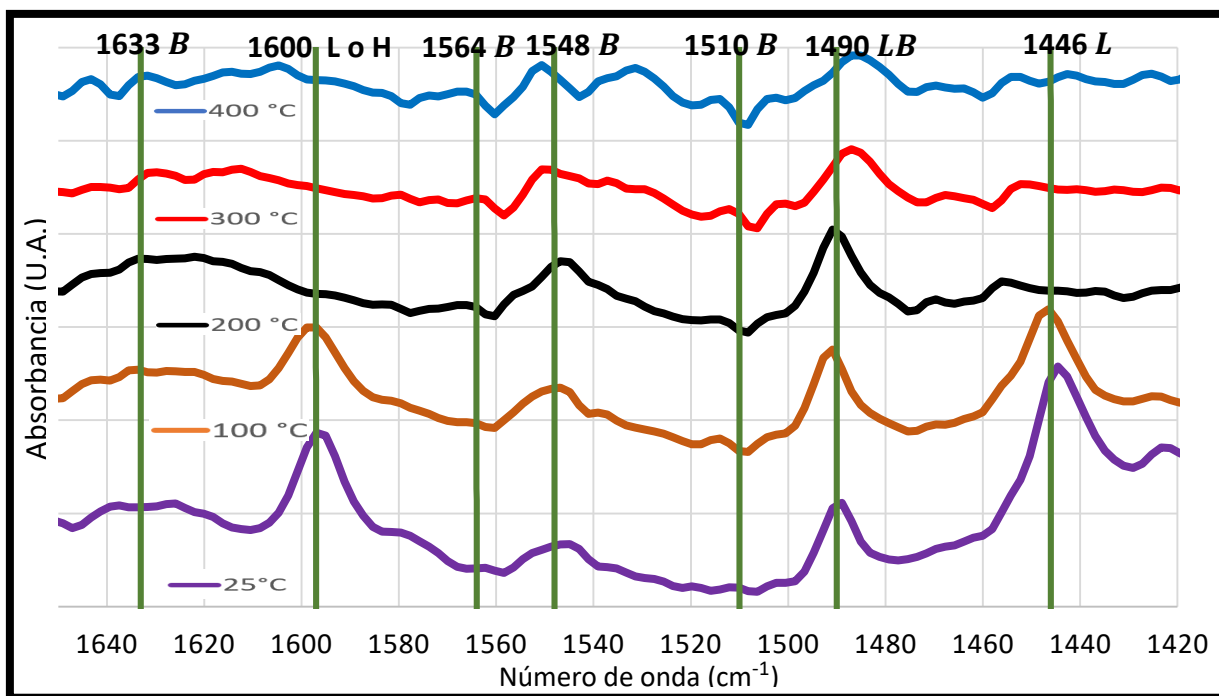


Figura A2.8 Espectros Infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HYJ con piridina adsorbida.

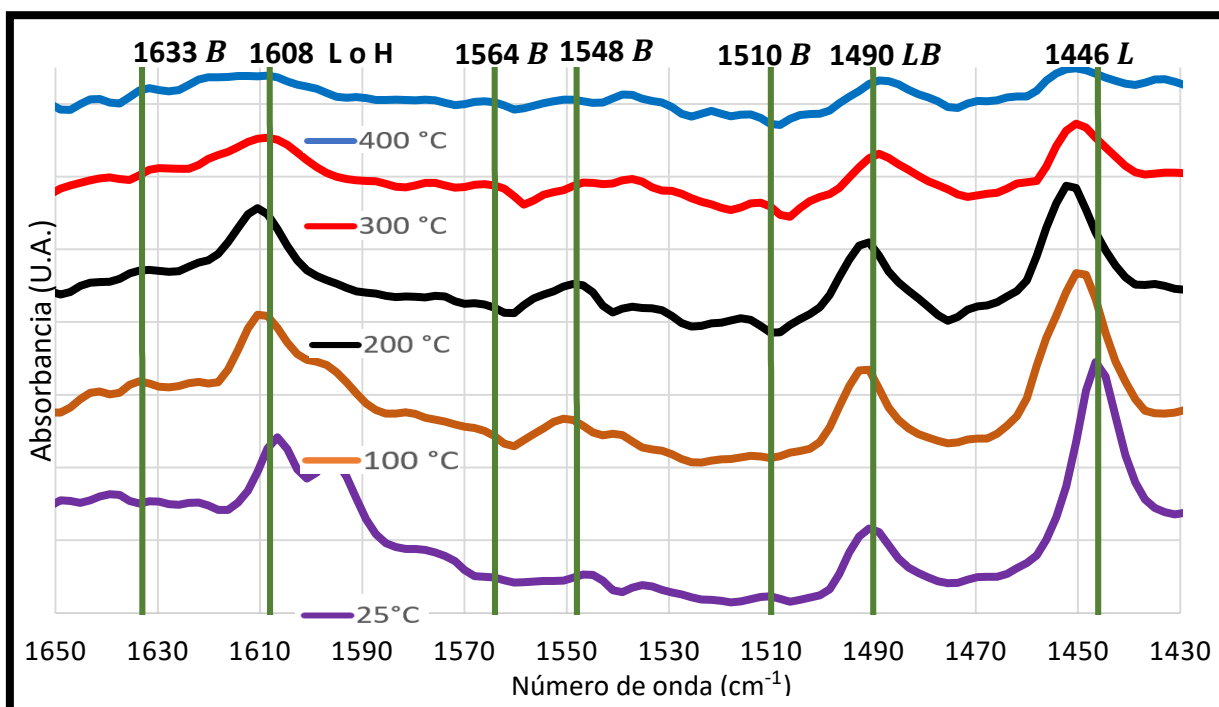


Figura A2.9 Espectros Infrarrojo a diferentes temperaturas de desorción en muestra HYJ/10Ni con piridina adsorbida.

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

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

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

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

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

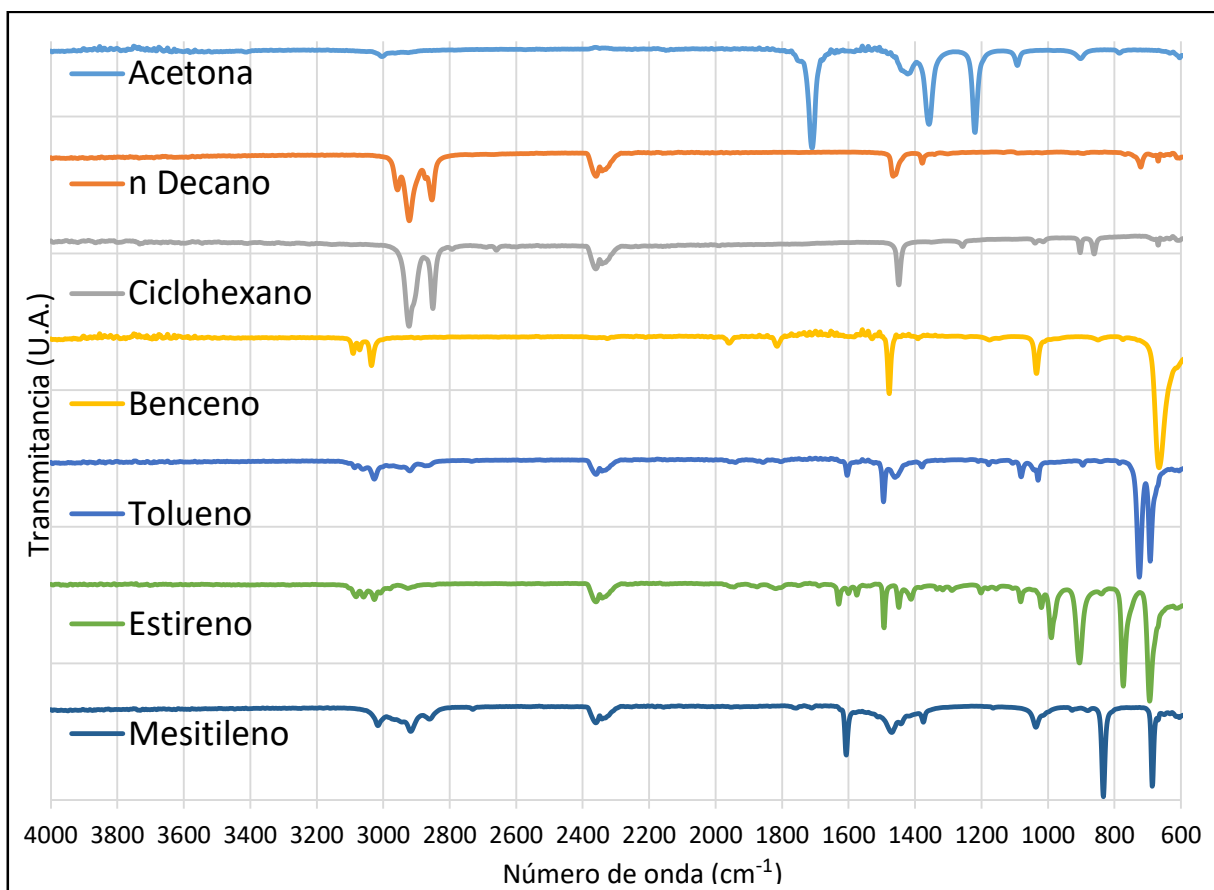


Figura A3.1 Espectros ATR-IR de algunos reactivos de alta pureza.

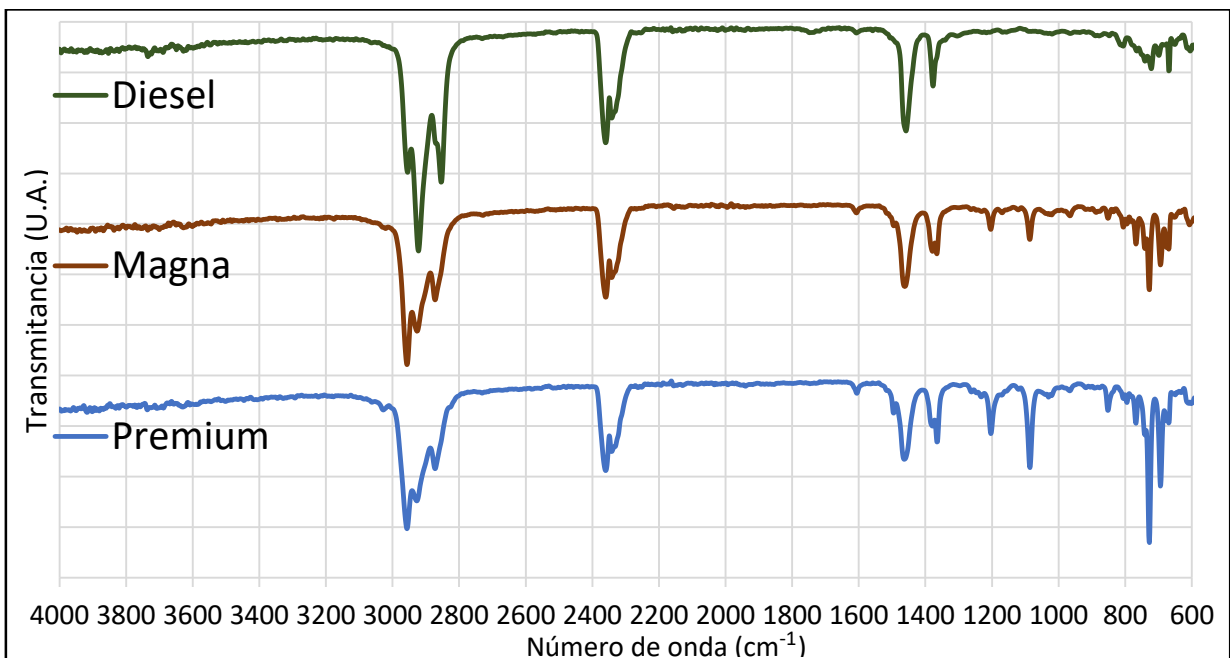


Figura A3.2 Espectros ATR-IR de muestras de diésel y gasolinas.

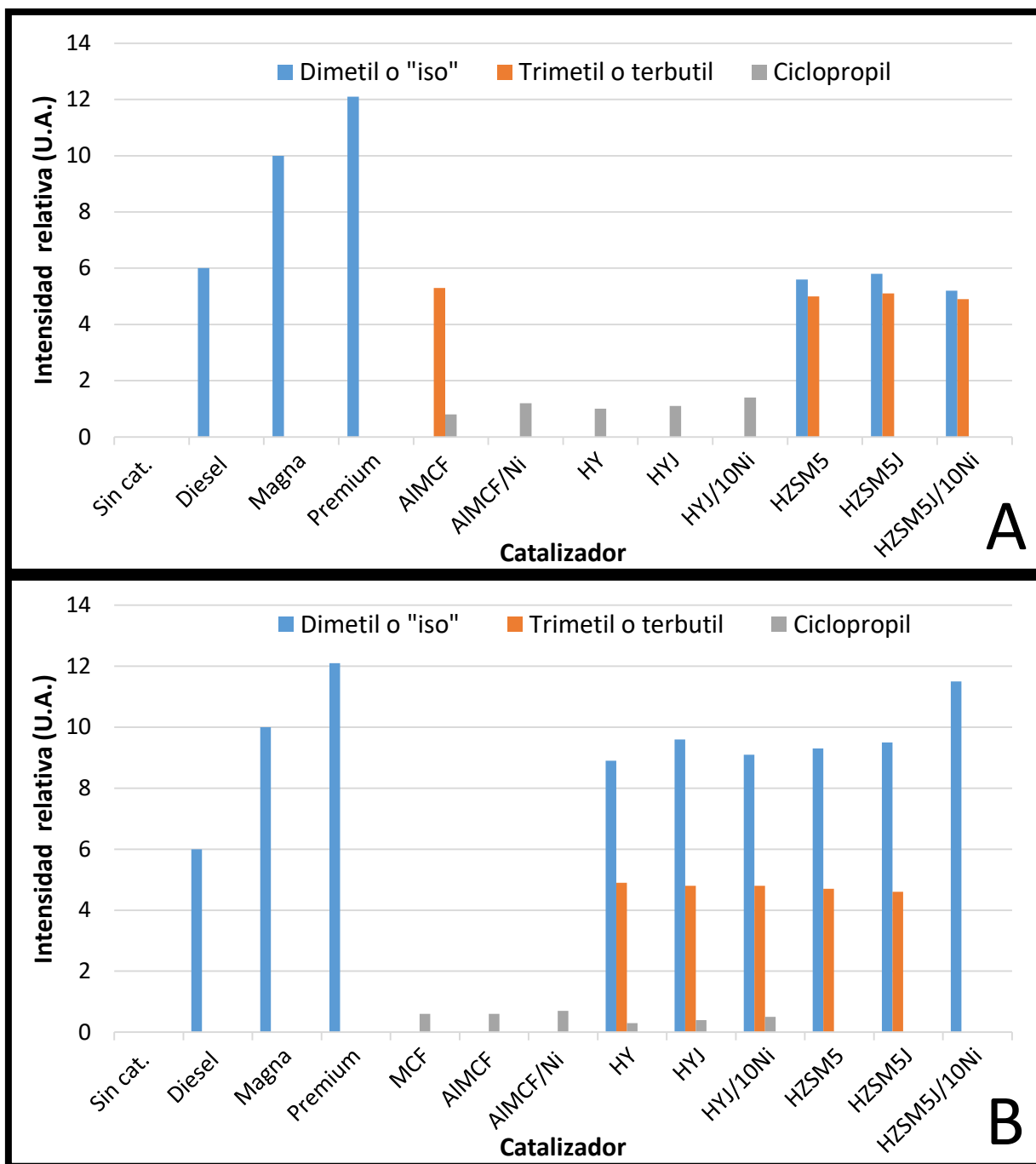


Figura A3.3 Intensidades relativas de bandas de absorción características de isoalcanos en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados.
 * Intensidad relativa: 100 - % transmitancia de la banda de absorción.

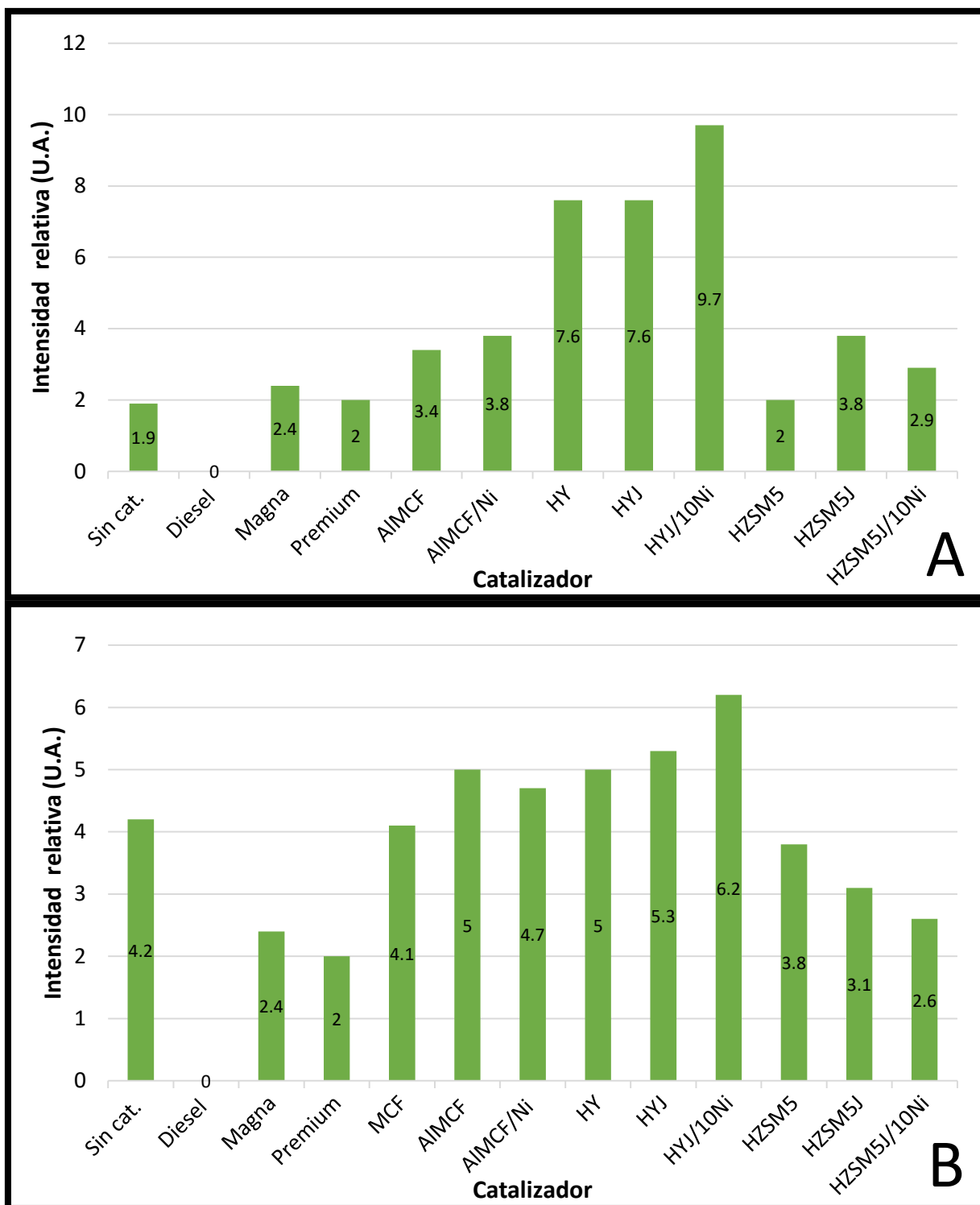


Figura A3.4 Intensidades relativas de bandas de absorción asociada a vibraciones de anillos de cicloalcanos (968 cm^{-1}) en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados. * Intensidad relativa: $100 - \% \text{ transmitancia de la banda de absorción}$

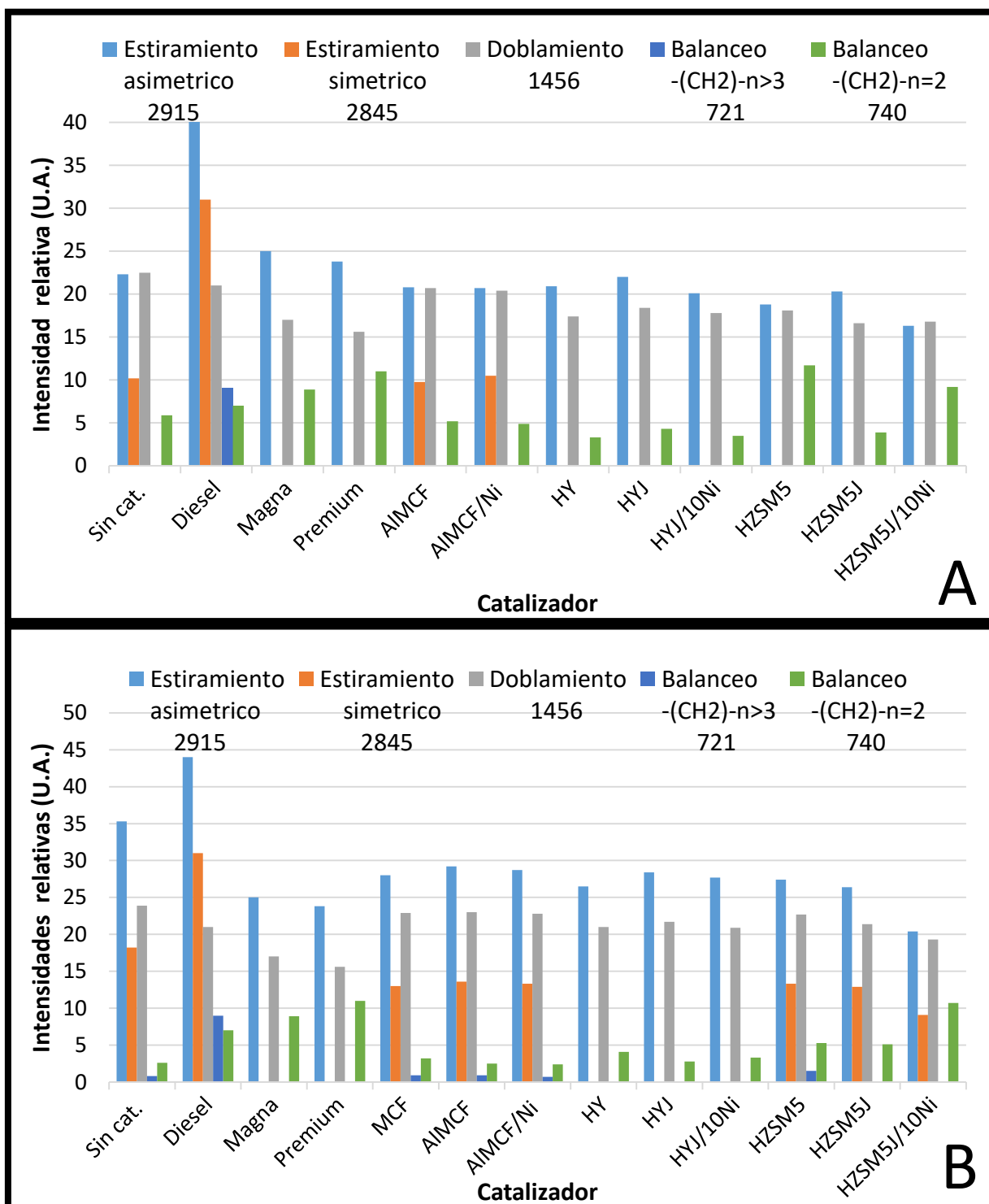


Figura A3.5 Intensidades relativas de bandas de absorción características del grupo metileno (CH_2) en compuestos de las pirólisis catalíticas de PP A) Ligeros B) Pesados.
 * Intensidad relativa: 100 - % transmitancia de la banda de absorción

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Apéndice 4. Resultados TGA de bagazo de agave tequilero puro y en mezcla con poliolefinas

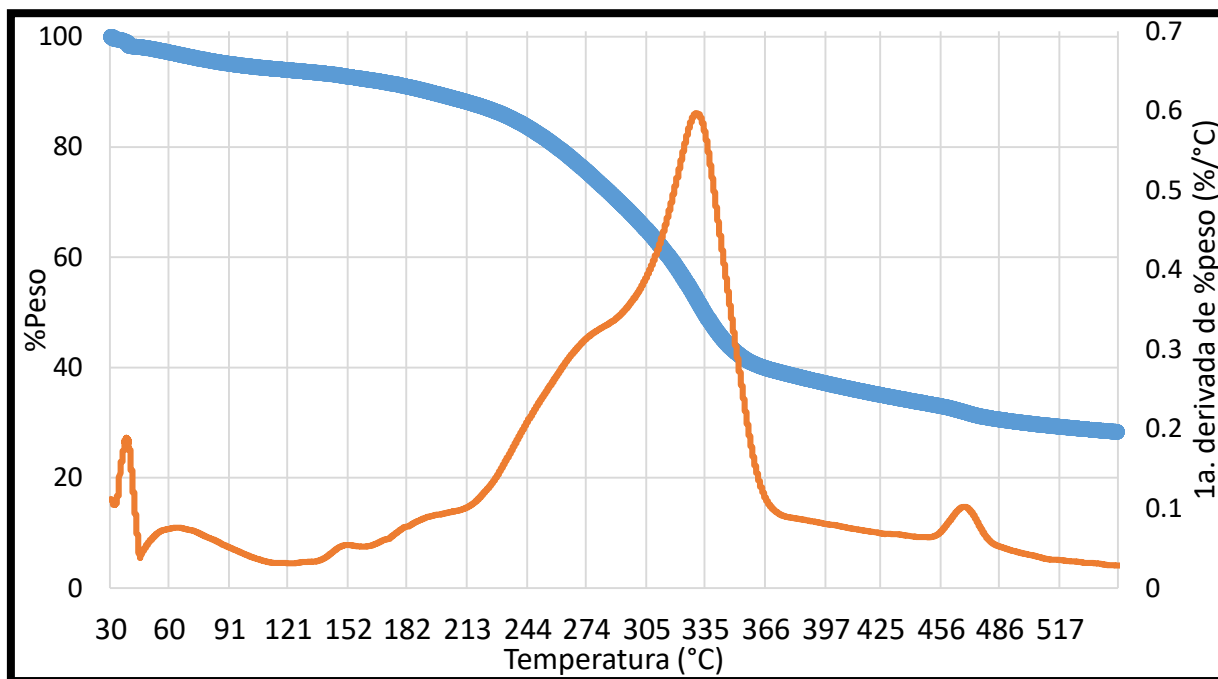


Figura 4.1 Perfil de descomposición de BAT con rampa de calentamiento de 10°C/min. Línea azul: % Peso; Línea anaranjada: 1a. derivada de %peso.

En la Figura 4.1 se encuentra el perfil de descomposición con una rampa de calentamiento de 10°C/min para la muestra de Bagazo de Agave Tequilero, en dicha figura primero se observa una pequeña pérdida de peso en el rango de 45°C a 90°C que se atribuye a la pérdida de humedad. En seguida, alrededor de 150°C se observa el comienzo de una gran pérdida de masa causada por el traslape de descomposición de los tres biopolímeros característicos de la biomasa lignocelulósica, alrededor de 270°C se alcanza a identificar un máximo atribuido a la descomposición de hemicelulosa, posteriormente se identifica otro máximo de mayor intensidad alrededor de 335°C el cual es atribuible a la descomposición de celulosa. Además, se observa un último pico con un máximo en 470°C atribuido a una reticulación de carbón a partir de restos de lignina. En la tesis de Rivera Cedillo & Cárdenas Galindo (2018) explican de mejor manera y con más detalle la atribución de los eventos de descomposición recién mencionados.

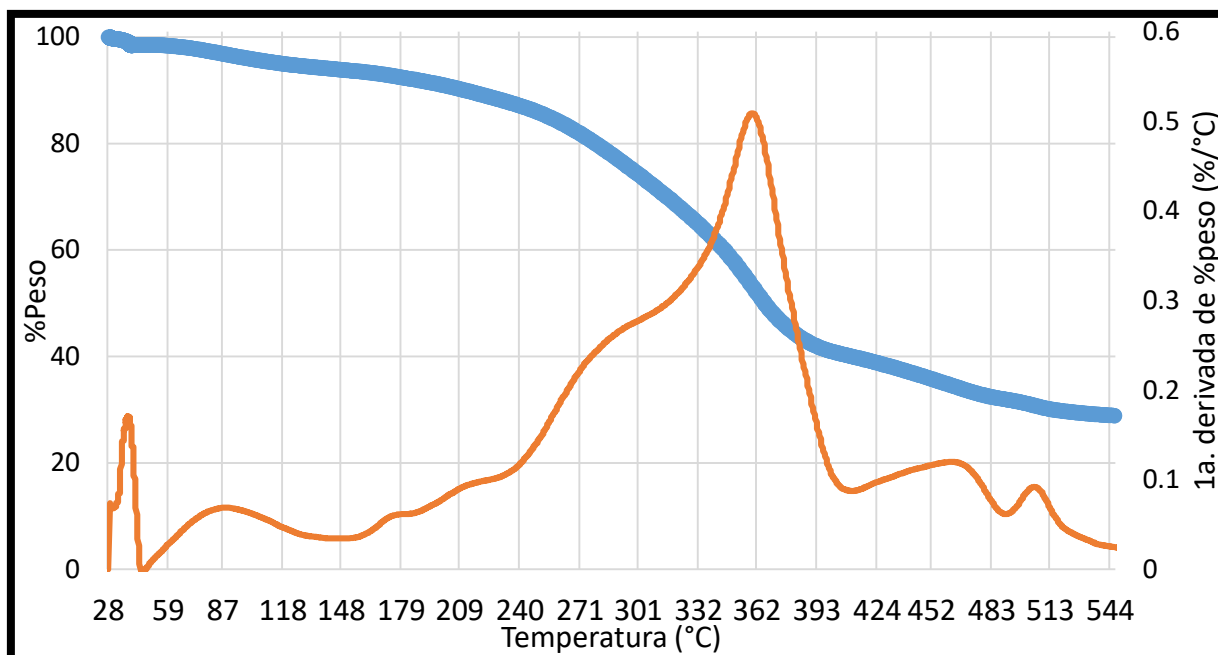


Figura 4.2 Perfil de descomposición de BAT con rampa de calentamiento de 50°C/min. Línea azul: % Peso; Línea anaranjada: 1a. derivada de %peso.

Cuando se aumentó la velocidad de calentamiento de 10 a 50°C/min (Figura 4.2) se observó que el pico característico de la descomposición de cada biopolímero presente en la biomasa se desplaza a valores mayores de temperatura y en este caso fue posible identificar más claramente el pico asociado a la descomposición de lignina cuyo máximo se identifica alrededor de 470°C (Rivera Cedillo & Cárdenas Galindo, 2018). Esto no quiere decir que se requieran mayores temperaturas para degradar dichos biopolímeros, más bien se debe al menor tiempo de degradación que se tiene con esta velocidad de calentamiento (como se corrobora con la Tabla 6.2 y Figura 6.3 para el caso del PP). Esto quiere decir que tanto el pico de la descomposición de la lignina como el pico atribuido a la carbonización de lignina cuya intensidad máxima se observa a 510°C, no generan un conflicto con la temperatura de operación estándar que se seleccionó para realizar las pruebas de pirólisis (450°C) con un tiempo de reacción de 30 minutos, ya que como se ve en la Figura 4.1 dicho evento de carbonización comienza alrededor de 450°C cuando se realiza el experimento a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

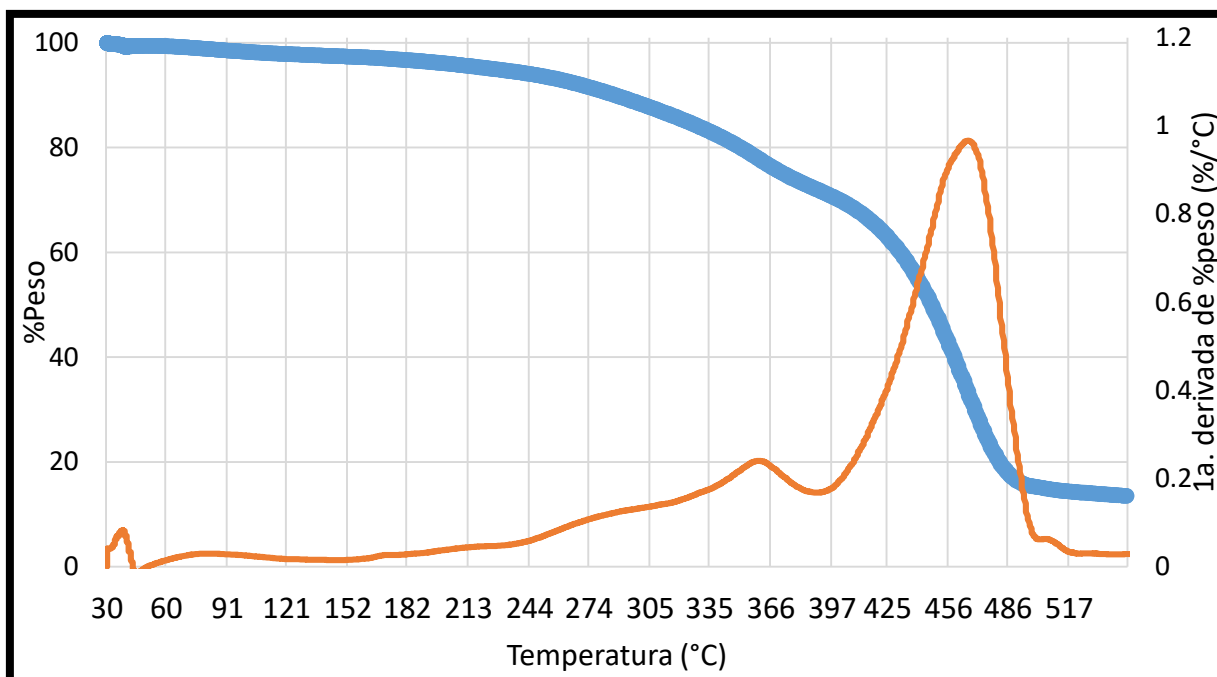


Figura 4.3 Perfil de descomposición de mezcla de PP con BAT al 50% en peso con rampa de calentamiento de 50°C/min. Línea azul: % Peso; Línea anaranjada: 1a. derivada de %peso.

En la Figura 4.3 se puede ver que una concentración alta de BAT en mezcla con una poliolefina, tiene una alta influencia en el perfil de descomposición de la mezcla ya que se ve que esta comienza a degradarse desde los 150°C y se alcanza a identificar un primer máximo alrededor de 275°C (atribuido a hemicelulosa), un segundo de mayor intensidad alrededor de 370°C (atribuido a celulosa), posteriormente el pico de mayor intensidad alrededor de 470°C (atribuido a PP) y finalmente alrededor de 510°C aún es posible a identificar un pequeño evento de pérdida de peso (atribuido a lignina).

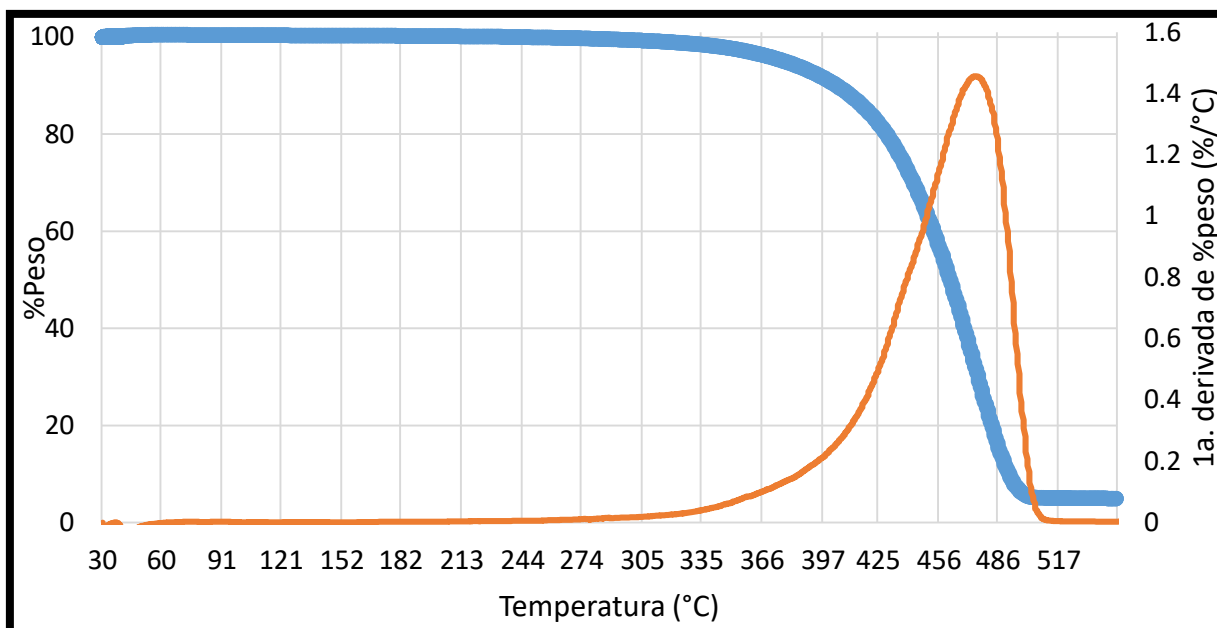


Figura 4.4 Perfil de descomposición de mezcla conformada por 40% en peso de PP, 35% de LDPE, 20% de HDPE y 5% de BAT con rampa de calentamiento de 50°C/min. Línea azul: % Peso; Línea anaranjada: 1a. derivada de %peso.

En cambio, cuando la concentración de BAT es pequeña como en la mezcla de la Figura 4.4, es posible ver que dicha biomasa no tiene ningún efecto significativo en el perfil de descomposición ya que solo se observa un evento único de descomposición con máxima intensidad alrededor de 480°C. Dicho evento de descomposición está conformado por los eventos de descomposición de las tres poliolefinas los cuales como se puede observar en la Figura 6.3 se solapan entre si dentro de un rango de temperatura de 350°C a 510°C con un máximo a 495°C para los polietilenos y 480°C para el PP.

Referencias

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

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

doi:10.1039/c4dt00399c

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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