

A review of the interaction of natural and synthetic zeolites in the pyrolysis of plastics

Una revisión de la interacción de las zeolitas naturales y sintéticas en la pirólisis de plásticos

Jonathan Almirón, MSc¹, Angel Valencia-Huaman, Br¹, Sandro Fuentes-Mamani, Br¹ and Luis Mamani-De La Cruz, Br¹
¹ Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú, jalmiron@unsa.edu.pe, avalenciah@unsa.edu.pe, sfuentesm@unsa.edu.pe, lmamani.del@unsa.edu.pe

Abstract- Zeolites are very complex aluminosilicate structures that, thanks to their composition, provide selectivity to pyrolytic processes, being well known as acid catalysts, despite the fact that natural zeolites have impurities, their work can be compared with synthetic ones (ZSM5 and HUSY), which very often present more optimal results, this is due to presenting larger BET surfaces, reaching 870 m²/g and a pore size of 27 Å, supported by the reaction conditions that optimize the pyrolysis process (temperature, time, reactor and catalyst). Most of the research is carried out on thermoplastic polymers or a mixed variant of these, for the production of liquid oils, gases and coal. Obtaining mostly styrene, toluene, alkylbenzenes, naphthalenes, olefins that differ in the amount of carbon and bonds presented. Even natural catalysts such as HX and Barro Rojo, which obtained 44% and 39.8% of oils, respectively, in contrast to the synthetic zeolites HZSM-5 and HUSY, which reached an efficiency of 70% and 69.9% in oils, respectively, with variable times of 30 - 90 min, temperatures of 450 °C on average and evaluated in semi-discontinuous reactors in its majority, reaching the conclusion that the acids (H+) and the surface area and type of zeolite grant a large part of the performance for the production of desired raw materials.

Keywords-Zeolites, Pyrolysis, Polymers, Thermoplastics, Catalysts.

Resumen-Las zeolitas son estructuras aluminosilicadas muy complejas que gracias a su composición otorgan selectividad a los procesos pirólíticos, siendo muy conocidos como catalizadores ácidos, pese a que las zeolitas naturales presentan impurezas su trabajo puede compararse con las sintéticas (ZSM5 y HUSY), que muy a menudo presentan resultados más óptimos, esto se debe a presentar superficies BET más grandes, llegando a 870 m²/g y un tamaño de poro 27 Å, apoyados de las condiciones de reacción que optimizan el proceso de pirólisis (temperatura, tiempo, reactor y el catalizador). La mayoría de las investigaciones se realizan en polímeros termoplásticos o una variante mixta de estos, para la producción de aceites líquidos, gases y carbón. Obteniéndose en su mayoría estireno, tolueno, alquibencenos, naftalenos, olefinas que defieren en cantidad de carbón y enlaces presentados. Incluso catalizadores naturales como el HX y Barro Rojo que obtuvo un 44% y 39.8% de aceites respectivamente, en contraste a las zeolitas sintéticas HZSM-5 y HUSY que llegaron a una eficiencia del 70% y 69.9% en aceites respectivamente, con tiempos variables de 30 - 90 min, temperaturas de 450°C en promedio y evaluado en reactores semidiscontinuos en su mayoría, llegando a la

conclusión de que la acidez (H+) y el área superficial y tipo de zeolita otorga gran parte del rendimiento para la producción de materias primas deseadas.

Palabras clave-Zeolitas, Pirólisis, Polímeros, Termoplásticos, Catalizadores.

I. INTRODUCCIÓN

Los plásticos son uno de los materiales esenciales en la vida del hombre cumpliendo un papel vital en la mejora de las actividades desarrolladas por el hombre. Estos materiales son ampliamente usados dentro de muchos sectores como la automotriz, construcción, comercio, electrónica, salud, debido a sus características favorables de bajo costo, bajo peso y buenas propiedades mecánicas. La demanda de plásticos se ha incrementado en los últimos años y también la generación de residuos plásticos debido al crecimiento de la población mundial. La pandemia de COVID-19 ha llevado al uso generalizado de artículos desechables de un solo uso como los plásticos. Según un informe del Banco Mundial, en el 2016 se generó 242 millones de toneladas de desechos plásticos a nivel mundial siendo generado principalmente por tres regiones, Asia Oriental y el Pacífico con 57 Millones, Europa y Asia central con 45 millones y Norteamérica con 35 millones de toneladas [1]. Este incremento en los residuos plásticos junto a la dificultad de su descarte conlleva a un grave desafío ecológico. Para abordar esta problemática, el método de reciclaje es considerada una de las alternativas para gestionar los residuos plásticos.

Ciertamente el reciclaje de plásticos tiene limitaciones en el proceso de clasificación ya que requiere de una labor intensa, genera contaminación de aguas [2], y tiene un alto costo [3]. Dado que en los últimos años se ha visto una alta demanda de plásticos, la reducción de combustibles fósiles, carbón y gas ha ganado el interés de la comunidad científica para buscar nuevas alternativas energéticas para cubrir la creciente demanda de energía. Algunas de las nuevas alternativas incluyen la energía eólica, geotérmica, hidroeléctrica y solar. Recientemente otra de las alternativas como fuente energética es la conversión de energía a partir de los residuos, lo cual resulta ser una forma inteligente debido a que se saca un beneficio a partir de un problema como en este caso el manejo de residuos.

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2022.1.1.606>

ISBN: 978-628-95207-0-5 ISSN: 2414-6390

La conversión de plásticos a componentes con valor energético es posible debido a que estos son derivados del petróleo. En consecuencia, la pirólisis es un proceso de degradación térmica que convierte las moléculas de polímeros de una cadena larga en moléculas más sencillas a través de la aplicación calor y presión [4] en una atmosfera sin oxígeno, este proceso se puede considerar como una opción para minimizar los desechos plásticos. En este proceso interactúa zeolitas que ayudan a mejorar los subproductos generados. La presente revisión pretende dar a conocer la interacción que se genera por la aplicación de zeolitas naturales y sintéticas en el proceso de pirolisis.

II. CARACTERISTICAS DELAS ZEOLITAS

Las zeolitas naturales podemos encontrarlas en el ambiente, tras procesos de formación sedimentaria, volcánicas o metamórficas, que son en su mayoría estructuras complejas de aluminio-silicato, con una alta composición de metales como Na, Ca, K, Mg, Fe, [5] distribuidas a nivel mundial como en Indonesia, Arabia Saudita, Corea, Nueva Zelanda entre otros países.

Una alta concentración de metales vuelve impura a la zeolita natural, de ahí la necesidad de activarlas correctamente para disminuir estas impurezas [6] y buscar una buena actividad catalítica [7][8] que según el estudio realizado por Santos A. et al 2019, una alta relación de Si/Al le otorga características hidrofóbicas y lipofílicas que ayudan a la estabilidad térmica de la zeolita, otorgándole a la zeolita poros más abiertos, y estas facilitan el acceso de las cadenas largas de los polímeros, buscando llegar a los puntos activos internos de la zeolita [1]. Con ello se sostiene que las características claves para que las zeolitas trabajen eficazmente en la pirolisis es el área superficial, acidez y el tamaño del poro de la zeolita [9][10], obteniendo más reacciones o selectividad para formación de moléculas, no obstante no toda zeolita encontrada en el ambiente tendrá las características optimas de trabajo, por tal motivo es necesario darle un tratamiento químico o térmico que le otorga mayor funcionalidad catalítica [8][11], como las zeolitas sintéticas que son catalizadores ácidos solidos que poseen una alta Área Superficial Específica obtenido por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), cuyo valor en zeolitas sintéticas se encuentra entre los 500 a 600 m²/g [12].

Se conoce que la mayoría de investigaciones trabaja con las zeolitas Y y ZSM5, zeolitas sintéticas que poseen un tamaño medio de poro entre 5 - 8 Å, los estudios de Na 2006, Santos 2019 y Colantonio 2020, trabajaron con zeolitas tipo Y, USY y HUSY, que presentaron superficies BET de 870, 643 y 780 m²/g respectivamente, que relacionado directamente con el tamaño de poro, aumenta la cantidad de reacciones de degradación del polímero en comparación con las zeolita ZSM-5 trabajadas por Park 1999, Lopez 2011, Santos 2019 y Colantonio 2020, que trabajaron con superficies BET de 383, 412, 360 y 310 m²/g respectivamente, que al poseer áreas más

pequeñas, las reacciones catalíticas que se producen propician la formación de moléculas grandes y ramificación de cadenas.

A diferencia de las zeolitas naturales y las que llevan procesos de activación con tratamiento hidrotérmico presentan características menores en estructura y funcionamiento en comparación con las sintéticas. En los estudios realizados por Park 1999, Lopez 2011, Miandad y Rehan 2017, Cocchi 2020; las zeolitas trabajadas propias del lugar donde fueron encontradas, se establecieron Superficies BET entre 4,3 - 498 m²/g y tamaño medio de poro entre 8 - 22.8 Å, con estructuras amorfas, un volumen promedio de 0.073 cm³/g y presentaron rendimientos muy favorables a pesar de presentar impurezas en las zeolitas trabajadas.

En la Tabla I se presentan algunas características de las zeolitas comúnmente usadas en la pirolisis catalítica.

Tabla I. Características morfológicas de zeolitas

Zeolita	Tamaño Poro (Å)	Area S. (BET) (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Si/Al	Referencias
NZ	22.8	154	-	4.37	[25]
Barro Rojo	No uniforme	27.54	0.009	2.8	[3]
KSA	8.34	3.21	0.012	9.2	[20]
NX	7.3	498	0.274	1.12	[1]
Y	7.4	870	-	3.29	[12]
USY	-	643	0.18	2.8	[4]
HUSY	8	780	-	30	[13]
HZSM5	27	383	-	26.4	[25]
ZSM5	-	412.1	0.1	-	[3]
HZSM5	-	360	0.14	41	[4]
HZSM5	5.8	310	-	1500	[13]

III. PROCESO DE PIRÓLISIS

La pirólisis es el proceso de degradación térmica de las moléculas de cadena larga en moléculas más pequeñas mediante la aplicación de calor y en ausencia de oxígeno [13]. Lo que caracteriza a la pirólisis catalítica es el uso de catalizadores como metales, complejos micro-mesoporosos y zeolitas [13]. Teniendo como principales productos el aceite, el gas y el carbón. Además, es un proceso flexible ya que los parámetros pueden manipularse para optimizar resultados.

Efecto de temperatura

Al aumentar la temperatura en el proceso de pirólisis hay mayor vibración de las partículas, es por ello, que es un parámetro importante en el craqueo de polímeros. Esto ocurre cuando la energía inducida por la fuerza de Van der Waals a lo largo de las cadenas del polímero es mayor que la entalpía del enlace C-C en la cadena, lo que resulta en la ruptura de la cadena de carbono [14].

Efecto de tiempo de residencia

El tiempo de residencia es el tiempo que el producto se encuentra en el reactor. Un mayor tiempo de residencia

aumenta la conversión, por lo que se obtiene un producto más estable térmicamente [15]. Sin embargo, la temperatura tiene un efecto mayor que el tiempo de residencia [16].

Efecto de reactor

El tipo de reactores tiene un impacto importante en la mezcla de los plásticos y los catalizadores. El reactor discontinuo es un sistema cerrado sin entrada o salida mientras se lleva a cabo la reacción por lo que se puede dejar el reactor durante un tiempo prolongado. Por el contrario, un reactor semicontinuo permite la adición de reactivos y la eliminación del producto al mismo tiempo. Algunos investigadores prefieren utilizar estos reactores a escala de laboratorio debido a su diseño más sencillo y la capacidad de controlar los parámetros de funcionamiento fácilmente [13].

Efecto de catalizador

El catalizador acelera la reacción química y permite obtener productos de gran interés comercial que tienen una gran demanda en la industria petroquímica [17]. Por lo tanto, el catalizador reduce la temperatura óptima requerida y esto es

muy crucial ya que el proceso de pirólisis requiere alta energía que dificulta su aplicación comercial, además permite reducir costos.

En resumen, la pirólisis se lleva a cabo en un reactor semi-discontinuo o continuo a una temperatura y tiempo determinado. El reactor puede ser un tubo de cuarzo cerrado, de ciertas dimensiones y puede ser calentado utilizando un horno eléctrico externo. Se determina la cantidad de muestra a pirolizar, se mezcla con el catalizador a ciertas cantidades, se coloca en el reactor bajo una corriente de N₂, antes del experimento. El reactor cargado con la muestra se coloca en el horno una vez que se alcanza la temperatura deseada. Los vapores se condensan a 0-20°C en las trampas frías que pueden consistir en una solución acuosa de NaCl, para garantizar la condensación de los vapores más calientes producidos. Los gases no condensados se recogen en una bolsa de muestra de gas para su análisis. En la Tabla II se muestra un resumen de la metodología aplicada en diferentes estudios.

Tabla II: Condiciones del proceso de pirólisis

ZEOLITA	TIPO	MATERIAL DE PIRÓLISIS		MEZCLA (plástico:zeolita) %w	TIPO DE REACTOR	PARÁMETROS		OBSERVACIONES	Ref.
		PLÁSTICO	COMPOSICIÓN %w			T °C	TIEMPO (min)		
NaX	sintética	PE y PP	PE(92-95)% PP(3-5)%	2	Semi-discontinuo	450	30	Zeolita sintetizada de ceniza volante	[1]
HX	sintética	PE y PP	PE(92-95)% PP(3-5)%	2	Semi-discontinuo	450	30	Zeolita sintetizada de ceniza volante	[1]
ZSM-5	sintética	PE, PP, PS, poli(terefalato de etileno) y poli(cloruro de vinilo)	40 % de PE, 35 % de PP, 18 % de PE 4 % de poli(terefalato de etileno) y 3 % de poli(cloruro de vinilo).	10	Semi-lote	450,50 0	30	-	[3]
HZSM-5	sintética	PE y PP	PE 50% PP 50%	20	Semi-discontinuo	400	15	Actúan mejor que USY a esas condiciones para producir gas	[4]
HZSM-5	sintética	PE, PP, PS y PET	45 % PE, 30% PP, 20 % PS, 5 % PET	3	Semi-discontinuo	450	90	Actúa mejor con PS	[13]
USY	sintética	PE y PP	PE 50% PP 50%	20	Semi-discontinuo	450	30	Actúan mejor que HZSM-5 a esas condiciones para producir líquido	[4]
HUSY	sintética	PE, PP, PS y PET	45 % PE, 30% PP, 20 % PS, 5 % PET	3	Semi-discontinuo	650	90	Actúa mejor con PE y PP	[13]
Barro rojo	Natural	PE, PP, PS, poli(terefalato de etileno) y poli(cloruro de vinilo)	40 % de PE, 35 % de PP, 18 % de PE 4 % de poli(terefalato de etileno) y 3 % de poli(cloruro de vinilo).	10	Semi-lote	500	30	No actúa a temperaturas menores de 450°C	[3]

IV. CARACTERÍSTICAS DE LOS DIFERENTES PLÁSTICOS USADOS.

De acuerdo con las propiedades físicas de los plásticos, tenemos a los termoplásticos; estos no sufren un cambio estructural tras ser sometidos al calor, y pueden ser moldeados varias veces; y los termoestables, después de su fabricación ya no pueden ser moldeados debido a que pierden su condición estructural [15][18]. Con ello se sabe que los materiales plásticos que usamos día a día son termoplásticos, y dentro de estos tenemos al polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), polietileno de tereftalato (PET), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), nylon, teflón, etc., que tiene usos comunes y conocidos [19], siendo los tres primero los plásticos más usados en temas de pirolisis. [20][21].

Por ejemplo, el polietileno tereftalato, es un polímero termoplástico muy utilizado mundialmente en envasado y embalaje de productos y alimentos que gracias a su gran estabilidad térmica y baja densidad es capaz de transportarlos óptimamente [22]. Pese a ello, siempre existirá una fracción rechazada conformada por diferentes materiales plásticos y no plásticos que no pudieron ser separados físicamente para procesos de reciclaje físico y/o químico, [13] que en algunos casos llegan a representar al 40-50% procedentes de instalaciones encargadas de recuperar plástico (residuos plásticos mixtos) y que en muchos casos aplicar una técnica de separación sobre estos residuos mixtos puede no ser considerada económicamente viable o incluso causar un daño al ambiente [17].

Es por tal motivo que la mayoría de las investigaciones buscan darles una mejor utilidad a estos plásticos mediante procesos de transformación de polímeros complejos a monómeros simples, esto implica una ruptura de su estructura por medio de la temperatura (craqueo térmico) o muy conocido como reciclaje terciario, aunque en la actualidad este proceso es ayudado por insumos catalíticos (zeolitas) [23][24] que mejoran su producción tras obtener monómeros más puros y con menor consumo de energías.

Ya que en la actualidad se conoce cada tipo de material plástico en todas sus variedades poliméricas (PET, HDPE, LDPE, PVC, PP, PS, etc.) y se conoce que cada una difiere en su composición estructural, y que dentro de sus propiedades más características tenemos cuatro que son las más relevantes para su estudio; estos son: la humedad, el carbón fijo, materiales volátiles y contenido de cenizas. Tomando a estos dos últimos como los principales factores que influyen en el rendimiento de la pirolisis en términos de la formación de aceites líquidos [17].

V. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

La pirolisis del plástico produce materias en forma de aceites, gases y carbón. La proporción de estos depende en gran medida de los parámetros como temperatura, presión y velocidad de calentamiento. Estos productos pueden

caracterizarse física y químicamente. Algunos de estos se detallan a continuación.

En el trabajo de Cocchi et al. 2020, el catalizador HX tuvo un rendimiento porcentual de pirolisis de los desechos plásticos residuales de 44 % aceites, 7.2% alquitrán, 31% gases y 17.3% carbón, mientras que el catalizador NaX de 18% aceites, 21% alquitrán, 42% gases y 19.8% carbón. Dentro de los aceites, se detectó la distribución porcentual según el número de átomos de carbono de los compuestos. Para HX se observó una distribución de C6-C9 de 70%, C10-C13 de 24%, C14-C22 de 5% y C23-C27 de 1%, siendo el pico en C7. Mientras para NaX se observó una distribución de C6-C9 de 25%, C10-C13 de 44%, C14-C22 de 27% y C23-C27 de 3%, siendo el pico en C10. Según el análisis de cromatograma de HX muestra una amplia gama de Isómeros, parafinas lineales y ramificadas, olefinas, compuestos cíclicos y aromáticos presentes en aceites que fluyeron en tiempos de retención inferiores a 5 minutos. Los valores de concentración de algunos monoaromáticos en aceites fueron Benceno 2.4 mg/L, tolueno 1.3 mg/L, etil-benceno 1.36 mg/L y m+p-xileno 0.46 mg/L. Para el NaX fueron tolueno 0.2 mg/L, etil-benceno 0.85 mg/L y m+p-xileno 0.2 mg/L.

La composición del producto de gases se determinó mediante cromatografía de gases con detector de conductividad térmica, donde HX obtuvo una composición volumétrica de H₂ de 30%, CO de 5%, CO₂ de 17%, CH₄ de 8%, C₂H₄ de 6%, C₂H₆ de 8%, C₃H₆ de 22% y C₃H₈ de 4.2%. Mientras para NaX alcanzó en H₂ de 24%, CO de 2.4%, CO₂ de 7.8%, CH₄ de 15%, C₂H₄ de 16%, C₂H₆ de 18.2%, C₃H₆ de 10.5% y C₃H₈ de 8%.

Por otro lado A. López et al. 2011, indico que la pirolisis catalítica de residuos plásticos se llevó en presencia de ZSM-5, obtuvo productos líquidos en 39.8%, gases 58.4% y sólidos de 1.8%. Mientras que para el Barro Rojo (catalizador natural) alcanzó en líquidos 57%; gases 41.3% y sólidos 1.7%. La composición del producto líquido se determinó mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, donde los principales componentes generado por ZSM-5 fueron estireno, tolueno, xileno y etil heptano. Por otro lado, los principales componentes generados con el barro rojo fue el estireno, tolueno, etil benceno y el α -metil estireno.

Los principales componentes de gases al usar ZSM-5 fueron compuestos formados por número de carbonos entre C3-C4 de 50.7%, C5-C6 de 15.5%, eteno 11.1%, metano 10.6% y etano 8.6%. Mientras que cuando se hizo uso del barro rojo los compuestos fueron C3-C4 de 41.5%, eteno 17.3%, metano 14.1%, etano 12.4% y CO₂ de 7.5%.

Otro de los catalizadores con buenos rendimientos en degradación de plásticos es USY. Según los resultados de Santos et al. 2019, en la degradación de desecho de polipropileno y polietileno, el catalizador USY alcanzó un buen rendimiento, logrando producir líquidos en un 69.9%, gases 25% y sólidos 5.1%. Santos también hizo uso del catalizador HZSM-5 que comparado al anterior tuvo

resultados menos atractivos. Los productos líquidos de este trabajo fueron sometidos a un análisis cromatógrafo donde los principales componentes fueron alquibencenos, naftaleno, y olefinas. La pirólisis catalítica con HZSM-5 produjo más alquibenceno, aproximadamente un 91%, mientras que con USY se produjo más olefinas, aproximadamente un 98%.

La degradación de una mezcla sintética de plástico de embalaje de desecho real, compuesto por polipropileno, polietileno, poliestireno y polietileno tereftalato a través de pirólisis catalítica con el catalizador HUSY y HZSM-5, exhibieron un buen efecto de craqueo según Colantonio et al. 2019. El catalizador HZSM-5 tuvo un buen efecto de degradación en la mezcla de los plásticos en condiciones de temperatura y tiempo de residencia en horno de pirólisis de 450 °C y 90 minutos, obteniendo resultados expresado en peso porcentual de 70% en aceites, 28.9% gases y tan solo 0.19% en carbón, mientras que el catalizador HUSY alcanzó en condiciones de temperatura y tiempo de residencia 650 °C y 90 minutos de 66% en aceites, 31.8% en gases y 2.2% de carbón. La diferencia entre los resultados de ambos catalizadores radica en que el catalizador HUSY alcanza a obtener un 64.7% en aceites ligeros, mientras que el catalizador HZSM-5 un 55%. Las concentraciones obtenidas con el catalizador HZSM-5 a 450°C fueron estireno 15%, Tolueno 4% y etilbenceno 1%, mientras que con HUSY se obtuvo Benceno 7.5%, Tolueno 7%, Etilbenceno 6% y m/p-Xileno 1%.

Las concentraciones volumétricas de gases generados por HZSM-5 fue 37.8% de CO₂, 23% de C₂H₆, 25.7% de CO, 12.3% de C₂H₄ y 11.2% de CH₄. Por otro lado, HUSY a 650 °C fue 28.5% de CH₄, 28,2% de CO₂, 16.7% de CO, 14.8% de C₂H₆ y 11.8% de C₂H₄.

VI. COMPARACIÓN ENTRE TIPO DE ZEOLITAS

Los mejores resultados en la producción de aceites y gases haciendo uso de las zeolitas, sigue el siguiente orden de mayor a menor, HZSM-5, ZSM-5, Barro rojo, HUSY, USY, NaX. Esto puede deberse a características de la misma zeolita tipo ZSM-5, ya que, en los estudios analizados, casi todos trabajan a una misma temperatura de 450°C, tiempo de residencia de 30 minutos y con plásticos del tipo PP y PE, por lo que no se podría decir que hay influencia de estos parámetros. La zeolita X ya sea protonada o no, no alcanza a obtener la misma producción de aceites y gases que las demás zeolitas. Una explicación podría ser que las zeolitas X presentan menor superficie BET que las USY, ZSM-5 y de sus formas protonadas, lo que indicaría que a mayor área superficial mayor producción.

También se observa que las zeolitas ZSM-5 protonadas tienen mejores resultados que las zeolitas USY protonadas, de igual manera en sus formas básicas, las zeolitas ZSM-5 también tienen mejores resultados que las zeolitas USY. En un mismo estudio la HZSM-5 y HUSY son aplicadas para la

pirólisis de los mismos tipos de plásticos y con el mismo tiempo de residencia (90 min), donde los mejores resultados son obtenidos con el HZSM-5, incluso aplicando mayor temperatura en la pirólisis con la zeolita HUSY. Por otro lado, se observa que a una misma temperatura de pirólisis 450°C con zeolitas USY se pueden obtener mejores resultados que las zeolitas ZSM-5, pero esto puede deberse a que, en ese estudio realizado, el tiempo de residencia fue 15 minutos menor en ZSM-5 que en USY. Esto indicaría que habría mayor producción de gases y líquidos en la pirólisis de plásticos con el uso de zeolitas tipo ZSM-5.

VII. COMPARACIÓN ENTRE ZEOLITAS BÁSICAS Y PROTONADAS

En la comparación entre zeolitas del mismo tipo, por un lado, las de carácter básico y por otro las de carácter ácido, es claro observar que hay mejores resultados con las zeolitas acidificadas con H⁺. Al comparar las zeolitas NaX con HX, se obtiene mayor producción en aceites y gases con esta última. Lo mismo se observa al comparar la ZSM-5 con la HZSM-5 y la USY con la HUSY. Sin embargo, se puede observar que se obtiene mayor producción con la ZSM-5 sin protonar que con la USY incluso estando protonada a una misma temperatura a 500°C de reacción y en menos tiempo de residencia. En términos del producto que se quiere obtener, se observa una mayor producción de aceite cuando se usan zeolitas básicas y mayor producción de gases con las zeolitas acidificadas.

VIII. DISCUSIÓN

La eficiencia de los catalizadores se puede evaluar en base a los resultados obtenidos en el proceso de pirólisis, enfocándonos en los productos potencialmente aprovechables. Según la Tabla 3, los catalizadores con mejor proporción de productos líquidos (aceites) fue USY (66.9w%), seguidos de HUSY (64.7w%), Barro rojo (57w%) y HZSM-5 (55w%). Este resultado puede deberse principalmente a dos aspectos; área superficial y la característica ácida del catalizador. A mayor área superficial mayor puntos de interacción con las moléculas poliméricas. El carácter ácido también es determinante en el craqueo de polímeros a través de interacciones de puentes de hidrogeno y fuerzas de Van der Waals. El catalizador USY y HUSY son los que presentan mayor área superficial y esto se ve reflejada en sus productos con mayor proporción de aceites y gases. HUSY y HZSM-5 pueden deber sus resultados principalmente a su carácter ácido y a su mayor tiempo de residencia (90min). El catalizador natural (barro rojo) presenta sitios ácidos débiles y fuertes por lo que presenta mejores resultados comparado al catalizador ZSM-5 trabajando ambos a una temperatura de 500°C, pero a 440°C, ZSM-5 alcanza un resultado similar a la obtenida por zeolita natural a 500°C, con una proporción de 56.9% de líquidos, 40.4% de gases y 3.2% de sólidos. Esta

Tabla 3: Productos obtenidos en el proceso de pirólisis

Tipo de Zeolita	Tipo de plástico	Tiempo de residencia (min)	Temperatura de proceso	Productos obtenidos	Ref,
NaX	PE y PP	30	450	Aceites: 18 w%; Gases: 42 w%; Carbón: 19.8 w%; Alquitrán: 21 w%.	[1]
HX	PE y PP	30	450	Aceites: 44 w%; Gases: 31 w%; Carbón: 17.3 w%; Alquitrán: 7.2 w%.	[1]
ZSM-5	PE, PP, PS, poli(terefalato de etileno) y poli(cloruro de vinilo)	30	500	Líquidos: 39.8 w%; Gases: 58.4 w%; Sólidos: 1.8 w%	[3]
HZSM-5	PE y PP	15	450	Líquidos: 16.5 w%; Gases: 36.7 w%; Sólidos: 46.8 w%	[4]
HZSM-5	PE, PP, PS y PET	90	450	Aceite Ligero: 55 w%; Aceite Pesado: 15.9 w%; Gases: 28.9 w%; Carbón: 0.19 w%;	[13]
USY	PE y PP	30	450	Líquidos: 69.9 w%; Gases: 25 w%; Sólidos: 5.1 w%	[4]
HUSY	PE, PP, PS y PET	90	650	Aceite Ligero: 64.7 w%; Aceite Pesado: 1.3 w%; Gases: 31.8 w%; Carbón: 2.2 w%;	[13]
Barro rojo	PE, PP, PS, poli(terefalato de etileno) y poli(cloruro de vinilo)	30	500	Líquidos: 57 w%; Gases: 41.3 w%; Sólidos: 1.7 w%	[3]

comparación entre ZSM-5 y el barro rojo resulta importante desde el punto de vista en ahorro energético y en consecuencia en una reducción de costos.

IX. CONCLUSIÓN

- Se obtiene mayor producción de aceites y gases al hacer uso de las zeolitas del tipo ZSM-5 en su forma básica o en su forma acida HZSM-5.
- El área superficial de las zeolitas puede influir de cierta manera en los productos de la pirólisis, ya que se observó que a mayor área superficial presentada en la zeolita HUSY la producción también es mucho mayor.
- El carácter ácido de las zeolitas permite obtener mayor producción de gases y en términos de producción total, se obtiene menos productos sólidos que si se usan las zeolitas sin protonar.

X. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa mediante el Contrato N°IBA-IB-39-2020-UNSA por su financiamiento en esta investigación.

XI. REFERENCIAS

- [1] M. Cocchi, D. De Angelis, L. Mazzeo, P. Nardozi, V. Piemonte, R. Tuffi y S. Vecchio Cipriotti, «Catalytic Pyrolysis of a residual plastic waste using zeolites produce by coal fly ash,» *Catalysts*, vol. 10, n° 1113, pp. 1 - 17, 2020.
- [2] Y. Nam, S. Kim, J. Lee, S. Kim y S. Chung, «A study

on the Application of Fly Ash Derived Zeolite Materials for Pyrolysis of Polypropylene (II),» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. X, n° 5, pp. 788 - 793, 2004.

- [3] A. Lopez, I. De Marco, B. Caballero, M. Laresgoiti, A. Adrados y A. Aranzabal, «Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysis: ZSM-5 zeolite and Red Mud,» *Applies Catalysis B: Environmental*, vol. 104, n° 3-4, pp. 211 - 219, 2011.
- [4] B. Santos, D. Almeida, M. Marquez y C. Henriques, «Degradation of Polypropylene and Polyethylene Wastes over HZSM-5 and USY Zeolites,» *Catalysis Letters*, vol. 149, pp. 798 - 812, 2019.
- [5] A. Nizami, O. Ouda, M. Rehan, A. El Maghraby, A. Hassanpour, S. Kumar y I. Ismail, «The potencial of Saudi Arabian natural zeolites in energy recovery,» *Energy*, vol. 108, pp. 162 - 171, 2016.
- [6] A. Marcilla, M. Beltran y R. Navarro, «Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in batch reactor under dynamic conditions,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 86, n° 1 - 2, pp. 78 - 86, 2009.
- [7] A. Santoso, S. Sumari, U. Urfa Zakiyya y A. Tiara Nur, «Methyl Ester Synthesis of Crude Palm Oil Off Grade Using the K20/Al2O3 Catalysis and its potencial as Biodiesel,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 515, n° 012042, 2019.
- [8] M. Rehan, R. Miandad, M. Barakat, I. Ismail, T. Almeelbi, J. Gardy, A. Hassanpour, M. Khan, A. Demirbas y A. Nizami, «Effect of zeolite catalysts on pyrolysis liquid oil,» *Intemational Biodeterioration and*

- Biodegradation*, vol. 119, pp. 162 - 175, 2017.
- [9] A. Nizami, G. Mohanakrishna, U. Mishra y D. Pant, «Biofuels: Production and Future perspectives,» *Trends and Sustainability Criteria for the Liquids Biofuels*, pp. 59 - 95, 2016.
- [10] S. Lee, J. Yoon, J. Kim y D. Park, «Catalytic degradation of polystyrene over natural clinoptilolite zeolite,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 74, n° 2, pp. 297 - 305, 2001.
- [11] W. Sriningsih, M. Gardy, W. Trisunaryanti, A. Triyono y L. Falah, «Fuel production from LDPE plastic waste over Natural Zeolite Supported Ni, Ni-Mo, Co and Co-Mo Metals,» *Procedia Environmental Sciences*, vol. 20, pp. 215 - 224, 2014.
- [12] J. Na, B.-h. Jeong, S. Chung y S. Kim, «Pyrolysis of low-density polyethylene using syntetic catalysts produce from fly ash,» *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 8, n° 2, pp. 126 - 132, 2006.
- [13] S. Colantonio, L. Cafiero, D. De Angelis, N. Ippolito, R. Tuffi y S. Vecchio Cipriotti, «Thermal and catalytic pyrolysis of a synthetic mixture representative of backpacking plastics residue,» *Frontier of Chemical Science and Engineering*, vol. 14, pp. 288 - 303, 2020.
- [14] A. Dermibas, «Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 97 - 102, 2004.
- [15] A. Santoso, I. Sumari, N. Safiri, A. Wijaya y D. Putri, «Activation of zeolite from malang as catalyst for plastic waste conversion to fuel,» *Key Engineering Materials*, vol. 851, pp. 211 - 219, 2020.
- [16] S. Nuryosuwito, S. Sudjito, W. Wijayanti y N. Hadimi, «Natural zeolite study as a catalyst: A case study of pyrolysis of polyethene terephthalate (PET) waste into liquid fuel,» *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1517, n° 1, 2020.
- [17] A. Panda, R. Singh y D. Mishar, «Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, n° 1, pp. 233 - 248, 2010.
- [18] N. Patni, P. Shah, S. Agarwal y P. Singhal, «Alternate strategies for conversion of waste plastic to fuels,» *Energy*, vol. 2013, 2013.
- [19] Nuryosuwito, S. Soeparman, W. Wijayanti y M. Sasongko, «Pengaruh Campuran Sampah Plastik dengan Katalis Alam terhadap Hasil Produk Pyrolysis,» *Journal Rekayasa*, vol. 9, n° 2, pp. 85 - 91, 2018.
- [20] R. Miandad, M. Rehan, O. Ouda, M. Khan, K. Shahzad, I. Ismail y A. Nizami, «Waste-to-hydrogen energy in saudi arabia: Challenges and perspectives,» *Biohydrogen Production: Sustainability of Current Technology and Future Perspective*, pp. 237 - 252, 2016.
- [21] P. Williams y R. Bagri, «Hydrocarbon gases and soils from the recycling of polystyrene waste by catalytic pyrolysis,» *International Journal of Energy Research*, vol. 28, n° 1, pp. 31 - 44, 2004.
- [22] N. Kiran, E. Ekinici y C. Snape, «Recycling of plastic wastes via pyrolysis,» *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 29, n° 4, pp. 273 - 283, 2000.
- [23] A. Demirbas, M. Baluabaid, M. Kabli y W. Ahmad, «Diesel fuel from waste lubricating oil by pyrolytic distillation,» *Petroleum Science and Technology*, vol. 33, n° 2, pp. 129 - 138, 2015.
- [24] J. Jamradloedluk y C. Lertsatitthanaorn, «Characterization and utilization of char derived from fast pyrolysis of plastic wastes,» *Advanced Materials Research*, pp. 849 - 853, 2014.
- [25] D. Park, E. Hwang, J. Kim, J. Choi, Y. Kim y H. Woo, «Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 65, n° 2, pp. 193 - 198, 1999.