

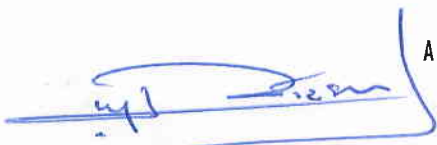
Salamanca, Gto., a 28 de Octubre del 2016.

M. EN I. J. ANTONIO ALVAREZ JAIME
COORDINADOR DE ASUNTOS ESCOLARES
P R E S E N T E.-

Por medio de la presente, se otorga autorización para proceder a los trámites de impresión, empastado de tesis y titulación al alumno (a) América Eileen Mendoza Rojas del Programa de Licenciatura en Ingeniería Mecánica y cuyo número de NUA es: 307385 del cual soy director. El título de la tesis es: Caracterización del proceso de conversión de residuos plásticos en combustible por medio de pirólisis.

Hago constar que he revisado dicho trabajo y he tenido comunicación con los dos sinodales asignados para la revisión de la tesis, por lo que no hay impedimento alguno para fijar la fecha de examen de titulación.

ATENTAMENTE


José Manuel Riesco Avila

NOMBRE Y FIRMA
DIRECTOR DE TESIS
SECRETARIO


Juan Manuel García Guendulain

NOMBRE Y FIRMA
DIRECTOR DE TESIS


Francisco Efraim Blancas

NOMBRE Y FIRMA
PRESIDENTE


Celina Vico

NOMBRE Y FIRMA
VOCAL



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

**Campus Irapuato – Salamanca
División de Ingenierías**

**Caracterización del proceso de conversión de
residuos plásticos en combustible por medio
de pirólisis**

TESIS

Que para obtener el título de:

Ingeniero Mecánico

Presenta:

América Eileen Mendoza Rojas

Directores

**Dr. José Manuel Riesco Ávila
M.I. Juan Manuel García Guendulain**

Salamanca, Gto.

Diciembre 2016

DEDICATORIA

A la memoria de mi abuelita y mi abuelito:

“Mami” y “Carlos”, sé que estarían felices por verme culminar esta etapa en mi vida.

A mi familia:

Por todo el apoyo, amor y paciencia que me han brindado en la vida y mi preparación profesional.

A Juan Manuel:

Porque desde que lo conocí ha estado para mí siempre, apoyándome. Gracias por la paciencia y el amor que me has brindado durante el tiempo que hemos estado juntos.

Agradecimientos

A *mi madre y a mi padre*, por todo el esfuerzo que han puesto en mi desarrollo personal y profesional, por la paciencia, el amor, el apoyo, por la confianza que me brindaron, y por las palabras de aliento para continuar con ánimo este camino.

A mis hermanas, *Katya y Karla*, que siempre han sido un refugio para mí, gracias por sus palabras siempre acertadas.

Al M.I. *Juan Manuel García Guendulain* por estar conmigo, por la ayuda que me brindó en la elaboración de este trabajo, por el apoyo, el amor y la paciencia que me ha tenido, por los momentos que hemos pasado juntos.

A mis amigos *Linda y Cape*, que me han acompañado largo tiempo en el camino, por los momentos que hemos pasado juntos, por sus palabras.

Al Dr. *José Manuel Riesco Ávila*, por la oportunidad de trabajar en este proyecto, por los conocimientos compartidos en el aula de clases, por la amistad brindada, por el apoyo, y el tiempo que dedicó a este trabajo y a mí.

Al Dr. *Francisco Elizalde Blancas*, que me acompañó un largo tiempo en esta etapa de desarrollo profesional, por el conocimiento brindado en las aulas de clase, por el tiempo que me dedicó, y por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, gracias también por la amistad brindada.

Al Dr. *Victor Hugo Rangel Hernández*, por la oportunidad que me dio de desarrollarme en el ámbito laboral, por los conocimientos brindados en las aulas de clase, por el apoyo, por sus palabras y la amistad brindada.

A la Dra. *Bárbara González Rolón*, por los conocimientos brindados en el aula de clase, por la atención y el tiempo que dedicó a la revisión de este trabajo.



Agradecimientos

A la *Universidad de Guanajuato*, en especial a la *División de Ingenierías Campus Irapuato-Salamanca*, por permitir forjarme profesionalmente en sus aulas, por los congresos a los que pude asistir y que dejaron en mí experiencia.

Al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)*, por la oportunidad de trabajar en este proyecto, y por el apoyo económico proporcionado.

Al *Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Guanajuato (CONCYTEG)*, por la oportunidad de participar en un *Verano de investigación*, y por el apoyo económico brindado en ese periodo.

A todos los profesores, por los conocimientos compartidos en las aulas de clase, por el tiempo y la atención dedicados al desarrollo de nosotros los estudiantes.

A todos los compañeros que compartieron las aulas de clase conmigo, por los momentos, y por el tiempo que convivimos.

A todas las personas que intervinieron en el desarrollo de este trabajo, por sus aportaciones y el tiempo dedicado.



Contenido

<i>Lista de Figuras</i>	iv
<i>Lista de Tablas</i>	vii
<i>Nomenclatura</i>	ix
Capítulo 1	
Introducción	1
1.1 Descripción del problema	3
1.2 Objetivo general	4
1.3 Objetivos particulares	4
1.4 Justificación del proyecto	5
1.5 Descripción del trabajo desarrollado	7
Capítulo 2	
Tipos de plástico y manejo de residuos	8
2.1 Definición	8
2.2 Tipos de plástico	8
2.2.1 Propiedades y características	9
2.3 Métodos de manejo de residuos	10
2.3.1 Vertederos	11
2.3.2 Reciclaje mecánico	11
2.3.3 Reciclaje biológico	12
2.3.4 Reciclaje térmico/incineración	12
2.3.5 Reciclaje químico	12
2.3.5.1 Depolimerización	13



2.3.5.2 Oxidación parcial	13
2.3.5.3 Pirólisis/craqueo	13
2.3.5.3.1 Hidrocraqueo	14
2.3.5.3.2 Craqueo térmico	14
2.3.5.3.3 Craqueo catalítico	14
2.4 Conclusiones del capítulo	14
Capítulo 3	
<i>Pirólisis</i>	15
3.1 Antecedentes	16
3.1.1 Pirólisis de PS	16
3.1.2 Pirólisis de PP	20
3.1.3 Pirólisis de LDPE	25
3.1.4 Pirólisis de HDPE	39
3.2 Conclusiones del capítulo	33
Capítulo 4	
<i>Herramientas experimentales</i>	34
4.1 Reactor pirolítico	34
4.1.1 Metodología para la obtención del líquido de hidrocarburos por medio del reactor <i>semi-batch</i>	36
4.1.1.1 Metodología de introducción de EPS al reactor	37
4.2 Calorímetro	38
4.2.1 Metodología para la obtención del PCS	40
4.3 Picnómetro	43
4.3.1 Metodología para la obtención de la densidad	43



4.4 Viscosímetro	44
4.4.1 Metodología para la obtención de viscosidad cinemática	45
4.5 Cromatógrafo	47
4.6 Conclusiones del capítulo	48
 Capítulo 5	
Análisis de resultados	49
5.1 Resultados de las pruebas con EPS	50
5.1.1 Comparaciones con resultados de la literatura: EPS	54
5.2 Resultados de las pruebas con PP	56
5.2.1 Comparaciones con resultados de la literatura: PP	61
5.3 Resultados de las pruebas con LDPE	62
5.3.1 Comparaciones con resultados de la literatura: LDPE	66
5.4 Resultados de las pruebas con HDPE	67
5.4.1 Comparaciones con resultados de la literatura: HDPE	70
5.5 Análisis termoeconómico	71
5.5.1 Aplicación del análisis termoeconómico para residuos plásticos	74
5.5.2 Eficiencia exergética	75
5.5.3 Resultados del análisis termoeconómico	76
 Capítulo 6	
Conclusiones y trabajos futuros	81
6.1 Conclusiones	81
6.2 Trabajos futuros	84



Lista de Figuras

Figura 1.1 Concentración de residuos plásticos en océanos [2]	2
Figura 2.2 Jerarquía del manejo de residuos [8]	5
Figura 2.1. Manejo de residuos plásticos [13]	10
Figura 3.1 Distribución de los productos de la pirólisis del PP a diferentes temperaturas [13]	21
Figura 3.2 Variación de alifáticos, monoaromáticos, poliaromáticos en la fracción de líquido para PP puro y PP de residuos [31]	23
Figura 3.3 Porcentaje en peso de los compuestos químicos de la fracción de líquido de la pirólisis de PP puro y PP de residuos [31]	24
Figura 3.4 Variación de los gases de la pirólisis de PP puro y PP de residuos [31]	24
Figura 3.5 Distribución de los productos de la pirólisis del LDPE a diferentes temperaturas [13]	28
Figura 4.3 Reactor para proceso de pirólisis	35
Figura 4.2 Calorímetro	38
Figura 4.3 Esquema del calorímetro [38]	39
Figura 4.4 Picnómetro	43
Figura 4.5 Viscosímetro Cannon-Fenske	44
Figura 4.6 Esquema del viscosímetro [42]	46
Figura 4.7 Esquema del cromatógrafo	47
Figura 5.1 Rampas de calentamiento de EPS a 350 °C	50
Figura 5.2 Rampas de calentamiento de EPS a 400 °C	50
Figura 5.3 Rampas de calentamiento de EPS a 450 °C	51



Figura 5.4 Rendimiento de producción de aceite de EPS	52
Figura 5.5 Aceite de hidrocarburos de EPS	52
Figura 5.6 Distribución de los productos de la pirólisis de EPS a diferentes temperaturas	53
Figura 5.7 Rampas de calentamiento de PP a 400 °C.	56
Figura 5.8 Rampas de calentamiento de PP a 450 °C.	56
Figura 5.9 Rendimiento de producción de aceite de PP	57
Figura 5.10 Aceites de hidrocarburos de PP. Muestra a 400 °C (izquierda) y a 450 °C (derecha)	58
Figura 5.11 Distribución de los productos de la pirólisis de PP a diferentes temperaturas	58
Figura 5.12 Rampas de calentamiento de LDPE a 400 °C	62
Figura 5.13 Rampas de calentamiento de LDPE a 450 °C	63
Figura 5.14 Rendimiento de producción de aceite de LDPE	63
Figura 5.15 Aceites de hidrocarburos del LDPE. Muestra a 450 °C (izquierda) y a 400 °C (derecha)	64
Figura 5.16 Distribución de los productos de la pirólisis de LDPE a diferentes temperaturas	65
Figura 5.17 Rampas de calentamiento de HDPE a 400 °C	67
Figura 5.18 Rendimiento de producción de aceite de HDPE	68
Figura 5.19 Aceite de hidrocarburos del HDPE	68
Figura 5.20 Distribución de los productos de la pirólisis de HDPE	69
Figura 5.21 Volumen de control para aplicación de balance de costo	71



Figura 5.22 Volumen de control Esquema de entradas y productos para el análisis termoeconómico. a) Equipo de pirólisis y b) Volumen de control para el sistema	72
Figura 5.23 Costo de producción a diferentes periodos de capitalización	76
Figura 5.24 Tiempo de producción para diferentes masas iniciales	77
Figura 5.25 Costo de producción del PP para diferentes capacidades del reactor	78
Figura 5.26 Costo de producción del EPS para diferentes capacidades del reactor	78
Figura 5.27 Costo de producción del EPS para diferentes capacidades del reactor	79



Lista de Tablas

Tabla 2.1 Plásticos más comunes [9-12]	9
Tabla 3.1 Ventajas y desventajas del proceso	16
Tabla 3.2 Rendimientos a productos líquidos, gaseosos y residuos sólidos de la degradación de PS [23]	17
Tabla 3.3 Resultados del cromatograma de la degradación térmica de PS a 500 °C [23]	18
Tabla 3.4 Compuestos del aceite de pirólisis de PP a 500 °C [13]	22
Tabla 3.5 Pirólisis de PP puro y PP de residuo a 600 °C [31]	23
Tabla 3.6 Tipos de compuestos del aceite de pirólisis de LDPE a distintas temperaturas [27]	25
Tabla 3.7 Compuestos del aceite de pirólisis de LDPE a distintas temperaturas [27]	26
Tabla 3.8 Compuestos poliaromáticos del aceite de pirólisis de LDPE [32]	27
Tabla 3.9 Distribución de las diferentes fracciones a diferentes temperaturas en la pirólisis de HDPE [33]	29
Tabla 3.10 Distribución de los productos del craqueo térmico [35]	32
Tabla 3.11 Hidrocarburos y su abundancia relativa en el producto líquido [35]	33
Tabla 4.1 Familias de combustibles [40]	42
Tabla 5.1 Distribución de los productos de la pirólisis de EPS a diferentes temperaturas	53
Tabla 5.2 Componentes químicos obtenidos a partir del análisis cromatográfico del aceite de hidrocarburos de EPS	54
Tabla 5.3 Propiedades del aceite de hidrocarburos de EPS	54



Tabla 5.4 Distribución de los productos de la pirólisis de PP a diferentes temperaturas	58
Tabla 5.5 Compuestos obtenidos a partir del análisis cromatográfico del aceite de hidrocarburos de PP	59
Tabla 5.6 Algunos componentes químicos obtenidos a partir del análisis cromatográfico del aceite de hidrocarburos de PP	59
Tabla 5.7 Propiedades del aceite de hidrocarburos de PP	61
Tabla 5.8 Distribución de los productos de la pirólisis de LDPE a diferentes temperaturas	64
Tabla 5.9 Propiedades del aceite de hidrocarburos de LDPE	65
Tabla 5.10 Distribución de los productos de la pirólisis de HDPE	69
Tabla 5.11 Propiedades del aceite de hidrocarburos de HDPE	69



Nomenclatura

CG	Cromatógrafo
DEFRA	Departamento de Medio Ambiente, Alimentación y Asuntos Rurales
EPS	Poliestireno expandido
FID	Detector de ionización de flama
HDPE	Polietileno de alta densidad
IEO	International Energy Outlook
LDPE	Polietileno de baja densidad
MS	Espectrómetro de masas
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
TGA	Análisis de termogravimetría

Símbolos

a, b	Constantes adimensionales para cada familia de combustibles
B	Exergía [kJ/kg]
c	Costo por unidad de energía [\$/kJ]
C_{eq}	Costo del equipo a un tamaño de interés [\\$]
C_{er}	Costo del equipo a un tamaño de referencia [\\$]
CE	Costo de adquisición y operación del equipo [\\$]
i	Tasa de interés efectivo [%]
k	Constante adimensional de calibración del viscosímetro Cannon-Fenske
m	Masa [kg]
N	Número de periodos de capitalización
P	Capital total invertido en el equipo a valor presente [\\$]



PCI	Poder calorífico inferior [kJ/kg]
PCS	Poder calorífico superior [kJ/kg]
S	Tamaño del equipo de interés [kg]
S_r	Tamaño del equipo de referencia [kg]
T	Temperatura [°C]
t	Tiempo de medición [s]
V	Volumen [m ³]

Símbolos griegos

α	Factor de escala
ϕ	Constante adimensional para gas natural y petróleo
ρ	Densidad [kg/m ³]
η_{ex}	Eficiencia exergética [%]
ν	Viscosidad cinemática [cSt]

Subíndices

1	Entrada
2	Salida
e	Electricidad
ef	Efluentes
ex	Exergía
eq	Equipo de interés
g	Gases no condensables
inf	Inferior
mw	Residuos plásticos
oil	Aceite
q	Transferencia de calor
r	Referencia
sup	Superior
w	Agua



Capítulo 1

Introducción

La industria del plástico surgió en Estados Unidos, en el año de 1860, cuando se ofreció un premio de 10 000 dólares a quien encontrara un material económico que sustituyera el marfil para hacer bolas de billar. El ganador fue Jonh Wesley Hyatt, inventor, quien hizo una bola, a la cual nombró celuloide, pero no fue sino hasta 1920 que el profesor Staudinger definió la macromolécula. En los años 40 y 50 proliferó la investigación de los polímeros y sus mecanismos de formación. En los años 60 se conoció en profundidad la estructura y las interacciones con otras sustancias que mejoraban sus propiedades, lo que llevó al rápido crecimiento de producción de este material [1], y pronto se empezó a utilizar para reemplazar otros materiales en diversos objetos.

En la actualidad, la industria de los plásticos es una de las más importantes, su producción mundial se ha incrementado en un orden de 10% por año, hasta alcanzar 299 millones de toneladas en 2013 [2]. Esto es en cierta parte debido a que se busca sustituir el metal por los productos plásticos y, por otro lado, a que son ligeros, versátiles y duraderos, con buenas propiedades y de bajo costo [3]. Hoy en día es difícil prescindir de ellos, los cuales una vez utilizados se convierten en residuos, originando serios problemas de contaminación, provocando al mismo tiempo la muerte de millones de seres vivos, terrestres y marinos (Figura 1.1).



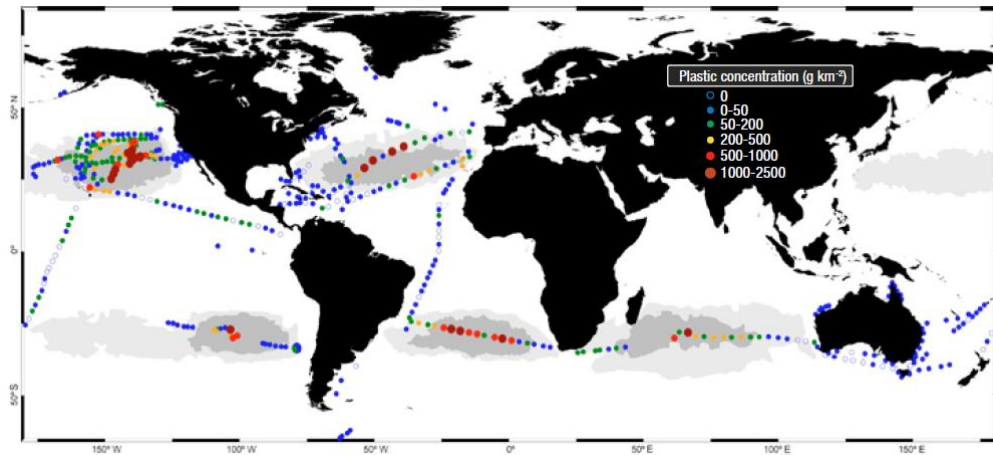


Figura 1.1 Concentración de residuos plásticos en océanos [2].

Además, no se puede olvidar que son productos derivados de restos fósiles, un recurso no renovable, del cual se busca la menor dependencia posible, debido a su inevitable agotamiento.

Debido a la necesidad de seguir utilizando plásticos y que, por otro lado, se produce un impacto considerable al medioambiente, el reciclaje es una alternativa para contribuir con la solución de estos problemas.

El reciclaje es la transformación de los residuos a través de distintos procesos, que permiten restituir su valor económico, evitando así su disposición final, siempre y cuando esta restitución favorezca un ahorro de energía y materias primas [4].

Existen dos métodos para el reciclado de plásticos: reciclaje mecánico y reciclaje químico. El reciclaje mecánico consiste en cortar las piezas de plástico en pequeños trozos para posteriormente tratarlos. Los procesos de reciclaje mecánico comienzan con las siguientes etapas: trituración, lavado, y granceado (homogenización del material y corte en pequeños trozos). Una vez terminado este proceso, la granza se funde y se le da una nueva forma al plástico, según el método utilizado, en forma de láminas, solidificándose en un molde frío, en forma de piezas huecas introduciendo aire en su interior o utilizando moldes a presión.

Por otro lado, el reciclaje químico, se basa en degradar los materiales plásticos, mediante calor o con catalizadores, hasta tal punto que se rompan las macromoléculas y queden solamente moléculas sencillas comúnmente llamadas monómeros. A partir



de estos monómeros, se podrían conseguir otros tipos de plásticos o combustibles según la técnica utilizada. Esta técnica pese a ser menos utilizada que la mecánica, es la más prometedora, ya que al obtener monómeros básicos se pueden volver a hacer plásticos de la misma calidad que los originales.

Los factores que limitan actualmente el reciclado mecánico incluyen: problemas de contaminación (por ejemplo, residuos de alimentos), los desafíos técnicos de la separación de resinas en productos de resinas mezcladas y la falta de mercados para algunos plásticos. Aunque técnicamente todos los plásticos pueden ser reciclados, las condiciones identificadas anteriormente pueden hacer la recuperación a través del reciclaje mecánico económicamente imposible. El resultado es que muchos plásticos todavía no se recuperan al final de su vida útil.

Actualmente existe una opción de gestión de los plásticos no reciclados: la conversión de residuos plásticos a cualquier materia prima química o combustible. Estas tecnologías de conversión se basan en los procesos de despolimerización y la pirólisis, respectivamente. La tecnología está presente desde hace décadas, pero existían algunos retos para hacer económicamente viable los sistemas a escala comercial. Sin embargo, la reciente inversión y la innovación en la tecnología pirolítica han creado una nueva generación de sistemas que pueden haber superado estos retos. Estos sistemas modernos se han desarrollado en Europa y Asia, con algunos años de éxito demostrado.

1.1 Descripción del problema

El uso excesivo de los productos plásticos se ha convertido en un grave problema ambiental, a nivel mundial se generan 3.8 billones de toneladas de desechos al año, de las cuales del 7 al 12% pertenecen a residuos plásticos [2]. Según la SEMARNAT [5] en 1950 una persona generaba en promedio 300 gramos de basura al día, en 2012 una persona generaba 1 kilogramo al día, un total de 52 millones de toneladas en todo México, de la cual el 6% son productos plásticos. Una de las principales causas de lo anterior es la corta vida útil de los mismos [6]. Se ha estimado que alrededor del 50% de los plásticos que se producen se destina a aplicaciones de un



solo uso, entre 20 y 25 % se emplean en la construcción y el resto en la fabricación de otros productos, como electrónicos, muebles y vehículos. En México, los estados con mayor generación de plástico son el estado de México, con 22.6%; Puebla, con 10.8%; Guanajuato, con 9.7% y Jalisco, con 9.0%.

Hoy en día existe una gran cantidad de productos plásticos en el mercado utilizándose en todo tipo de sectores (industria, agricultura, construcción, etc.), para fabricarlos, se consume alrededor del 4% del petróleo bruto, una enorme cantidad de energía eléctrica y además se emplean compuestos químicos muy contaminantes. Por otra parte, durante su elaboración se liberan al ambiente dioxinas y sustancias sumamente tóxicas que afectan la salud y contaminan el agua, aire y suelo.

El *International Energy Outlook 2016* (IEO) [7] pronostica que la energía mundial que proviene de restos fósiles que era de 90 millones de barriles por día en 2012 será hasta 100 millones en 2020, del cual los sectores de transporte e industrial contribuirán de manera significativa, donde las industrias químicas consumen gran parte de este como materia prima.

1.2 Objetivo General

El objetivo principal de este trabajo es determinar la factibilidad técnico-económica de la conversión termoquímica de residuos plásticos en hidrocarburos líquidos mediante un proceso de pirólisis y obtener las propiedades físico-químicas de dichos hidrocarburos.

1.3 Objetivos Particulares

1. Caracterización del proceso de obtención de combustible a partir de la pirólisis de residuos plásticos.
2. Determinar las características físico-químicas de dicho combustible.
3. Determinar la factibilidad técnico-económica de la conversión termoquímica de residuos plásticos en aceite combustible mediante el proceso de pirólisis.



1.4 Justificación del proyecto

Se han planteado diversas estrategias para disminuir la producción de los plásticos y así causar un menor impacto al ambiente. En la Figura 1.2 se muestran las estrategias recomendadas para la gestión de residuos sólidos, donde la posición de cada una de ellas permite que el volumen de residuos sea el mínimo al momento de su disposición.

Evitar, consiste en no adquirir artículos innecesarios, es decir, abstenerse del uso de ellos.

Reducir, implica utilizar al máximo lo que se tiene, para evitar la generación de residuos, asumiendo una mejor actitud de consumo.

Reutilizar es darle un nuevo uso al material o artículo, cuando este ya no funciona para su uso original.

Reciclar, como se mencionó anteriormente, es un procedimiento que permite recuperar el material o aprovecharlo energéticamente.

Tratamiento, antes de su disposición los residuos deben procesarse para evitar un mayor impacto al ambiente, este proceso se da dependiendo del tipo de residuo que sean, ya que pueden contener sustancias muy nocivas al medio ambiente y la salud.

La disposición es la última alternativa, se presenta una vez que el material ya no es útil, y se debe hacer adecuadamente.



Figura 2.2 Jerarquía del manejo de residuos [8].



Sin embargo, no es factible optimizar las primeras tres estrategias debido a la necesidad de seguir utilizando plásticos y al incremento acelerado en el consumo a través de los años, resultando el reciclaje como una alternativa para la solución de este problema.

Se estima que en México el 72% de los residuos sólidos se disponen en rellenos sanitarios, el 23% se encuentra en sitios no controlados (como tiraderos, calles, cuerpos de agua, bosques, selvas) y sólo el 5% se recicla, del cual el 1.2% representan los plásticos [5]. Gracias a sus características físicas y químicas, su reciclaje constituye una opción viable para disminuir el impacto en el ambiente originado por su uso. Además de evitar el agotamiento de los recursos naturales, se ahorra gran cantidad de agua y energía para obtenerlos y procesarlos, disminuyen los costos asociados al manejo de residuos, la necesidad de materias primas vírgenes y presenta una oportunidad para la generación de empleo para la población recicladora, lo cual resulta muy atractivo desde el punto de vista económico.

Por otro lado, se encuentra el problema de la enorme dependencia de combustibles que proviene de restos fósiles, la cual se ha incrementado de 77.6 millones de barriles por día en 2001 a 94.7 millones de barriles por día en 2015, y a pesar de que la IEO 2016 [7] reporta que existirá un incremento de consumo de energía renovable de 2.6% por año entre 2012 a 2040, para el 2040 se estima que todavía el 78% de la energía consumida provendrá de restos fósiles.

Hoy en día se busca desarrollar una nueva tecnología que ayude a frenar tales índices de devastación y contaminación. Una alternativa es el uso de residuos plásticos como fuente de energía para el sector de transporte, para así reducir en cierta medida el consumo de petróleo, y también como materia prima para la nueva producción de plásticos, aparte de reciclar estos residuos y disminuir su contribución a la contaminación ambiental que existe actualmente.



1.5 Descripción del trabajo desarrollado

El presente trabajo muestra el desarrollo experimental del proceso de pirólisis, llevado a cabo en un reactor cerrado tipo *semi-batch*, donde se analiza la producción de hidrocarburos líquidos a partir de residuos plásticos de poliestireno expandido (EPS, por sus siglas en inglés: *Expanded Polystyrene*), polipropileno (PP, por sus siglas en inglés: *Polypropylene*), polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés: *High-density polyethylene*) y polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés: *Low-density polyethylene*). Además, los hidrocarburos obtenidos fueron caracterizados para obtener sus propiedades físico-químicas, usando un cromatógrafo de gases *Varian CG-450*, un calorímetro *IKA Werke* modelo C2000, implementado con un sistema de enfriamiento *IKA KV 500*, un viscosímetro *Cannon-Fenske* y un picnómetro.

En el capítulo dos se mencionan algunas características y propiedades de los tipos de plástico más comunes, así como sus aplicaciones, haciendo especial énfasis en aquellos que serán analizados en el presente trabajo. También se mencionan algunos otros métodos de manejo y técnicas para la descomposición de los productos plásticos y su transformación.

Una revisión bibliográfica del proceso de pirólisis aplicada en residuos plásticos para la obtención de combustibles es presentada en el capítulo tres.

En el capítulo cuatro se describen las herramientas experimentales empleadas en el desarrollo de este trabajo y la metodología para cada una de estas.

En el capítulo cinco se presentan los resultados obtenidos de las pruebas experimentales, los resultados de los cromatogramas, y los resultados de los análisis de densidad, poder calorífico y viscosidad. En este capítulo también se presenta el análisis termoeconómico, basado en el concepto de exergía.

Las conclusiones obtenidas a través del análisis de los resultados se mencionan en el capítulo seis, y se propone el desarrollo de algunos trabajos futuros.



Capítulo 2

Tipos de plásticos y manejo de residuos

2.1 Definición

El plástico, también llamado polímero, se refiere a un grupo de átomos o moléculas con una distribución característica, formando largas cadenas moleculares unidas por enlaces químicos [9]. Estas cadenas a su vez están compuestas por unidades estructurales llamadas monómeros, que se repiten sucesivamente a lo largo de la cadena, y a partir de las cuales se sintetiza un polímero [10]. Los polímeros se clasifican de varias formas, una de ellas es de acuerdo a su comportamiento térmico, como se explica a continuación.

2.2 Tipos de plásticos

Los plásticos se clasifican principalmente en termoplásticos y termoestables. Los termoplásticos se ablandan cuando se calientan, lo cual permite su moldeo, y cuando se enfrían se endurecen, estos procesos son reversibles y pueden repetirse [3], pero es irreversible cuando la temperatura es suficientemente elevada para provocar la fundición del mismo.






Los termoestables no se ablandan con el calor, una vez conformados no pueden volverse a trabajar, son más duros que los termoplásticos, pero más frágiles.




2.2.1 Propiedades y características

Los plásticos son materiales que tienen cierta rigidez bajo carga, y se usan en aplicaciones de uso general. Algunos son muy rígidos y frágiles, otros son flexibles; también tienen aplicaciones ópticas y electrónicas. Las características de algunos tipos de plástico más comunes son presentadas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Plásticos más comunes [9-12]

Material	Sigla y número de identificación	Densidad [g/cm ³]	Temperatura de fusión [°C]	Aplicaciones
Polietileno tereftalato		1.36	265	Botellas, películas fotográficas, cintas para grabación.
Polietileno de alta densidad		0.92	137	Botellas, juguetes, vasos, bolsas, tuberías, artículos para el hogar, recubrimiento aislante para cables eléctricos.
Polietileno de baja densidad		0.96	115	Botellas, juguetes, vasos, bolsas, tuberías, artículos para el hogar, recubrimiento aislante para cables eléctricos.
Cloruro de polivinilo		1.40	212	Marcos de ventanas, tuberías, válvulas, aislamiento para alambres, techos de vinilo para auto, recubrimiento aislante para cables eléctricos.
Polipropileno		0.90	176	Botellas, juguetes, vasos, artículos para el hogar, empaques, fibras para alfombras, cuerdas, depósitos.



Poliestireno		1.06	239	Mosaico para muros, cajas para aparatos electrodomésticos, empaques, espumas aislantes.
--------------	---	------	-----	---

2.3 Métodos de manejo de residuos

El manejo integral y sustentable de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) combina métodos de recolección y procesamiento, de lo cual se derivan beneficios ambientales y optimización económica, que se logra a partir del reúso, reciclaje y tratamientos que involucran recuperación de energía, así como la disposición en los rellenos sanitarios. La Figura 2.1 muestra los diferentes métodos de manejo de plásticos descritos a continuación.

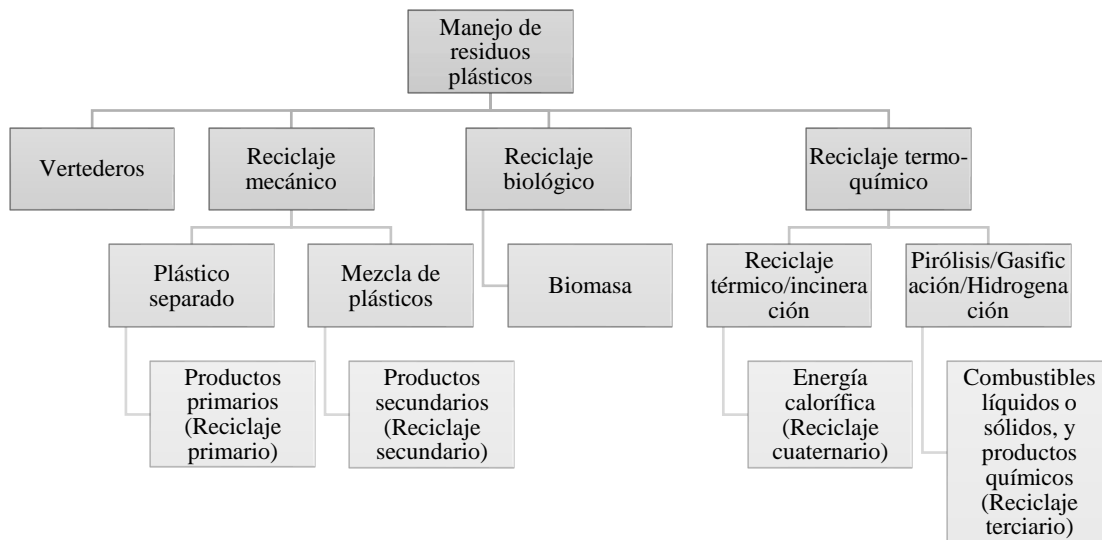


Figura 2.1. Manejo de residuos plásticos [13].



2.3.1 Vertederos

La mayor parte de los residuos plásticos son llevados a los vertederos, sin embargo, debido a las presiones legislativas se busca reducir la cantidad dispuesta en los vertederos. En Europa, el Departamento de Medio Ambiente, Alimentación y Asuntos Rurales (DEFRA por sus siglas en inglés) [14], ha establecido que en el periodo de 1995 a 2020 los residuos en los vertederos deben reducirse en un 35%, ya que tienen largos periodos de degradación, generan gases de efecto invernadero [15], y ocupan un gran volumen en relación a su peso. Por el ejemplo, el EPS tiene una densidad de 10 kg/m^3 a 35 kg/m^3 , ocupando así hasta un 30% del volumen total de los vertederos. Además, la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. ha mejorado las regulaciones federales para los vertederos mediante el uso de revestimientos, pruebas de las aguas subterráneas, que no haya fugas de residuos, y un control posterior al cierre de vertedero.

2.3.2 Reciclaje mecánico

El reciclaje mecánico es un proceso de tratamiento de residuos plásticos en el que se busca obtener un producto de la misma especie y de la misma calidad. Sin embargo, estos en ocasiones están mezclados con otros tipos de plástico y contaminados, por lo que deben ser triturados, lavados, lo cual implica un consumo enorme de energía, agua, y el empleo de sustancias tóxicas para una vida útil, posteriormente se funde y se moldea nuevamente, o se peletiza. También se emplean aditivos en la mezcla de distintos tipos de plástico para obtener un mejor producto, lo cual no es rentable ni amigable con el ambiente [16].

Actualmente, en Reino Unido se está introduciendo tecnología que ayuden a realizar este tipo de reciclaje de forma automática, utilizando diversas técnicas como fluorescencia de rayos X, infrarrojo y espectroscopía, y electrostática, pero no resulta viable ni práctico en la industria.



2.3.3 Reciclaje biológico

El reciclaje biológico surge a partir de investigaciones científicas, en las que se busca desarrollar materiales plásticos biodegradables. Sin embargo, algunos sólo son biodegradables bajo ciertas condiciones, como la exposición a la luz, ya que si sólo son enterrados en los vertederos tardan mucho más tiempo en descomponerse y en volver al ciclo de carbono. También pueden generar gases de efecto invernadero durante su degradación, y el tiempo de degradación aumenta cuando se trata de mezclas de plásticos degradables con no degradables. Estos tipos de plásticos biodegradables son mayormente usados en la industria de los alimentos.

2.3.4 Reciclaje térmico/ incineración

La incineración de residuos plásticos es un proceso de reciclaje de recuperación de energía, es de los más practicados en las ciudades sustituyendo el uso de combustibles fósiles, reduciendo así las emisiones de CO₂.

Scott G. [17], menciona que el poder calorífico del polietileno es similar al del combustible proveniente de restos fósiles y la energía térmica producida por la incineración de polietileno es del mismo orden que la utilizada en su fabricación. Sin embargo, durante su incineración se producen gases de efecto invernadero y contaminantes altamente tóxicos como dioxinas y policlorados [13].

2.3.5 Reciclaje químico

El reciclaje químico pretende convertir residuos de polímeros en monómeros originales u otros productos químicos valiosos. Estos productos son útiles como materia prima para una variedad de procesos.

Existe variedad de procesos con este fin, como los que se mencionarán a continuación [13].



2.3.5.1 Despolimerización

Billmeyer F. [18], define la despolimerización como un proceso de descomposición por etapas, en las que los plásticos se van separando en sus unidades monoméricas, que es una reacción inversa a la polimerización. Entre los procesos más destacados de depolimerización se encuentran: alcoholisis, glucólisis e hidrólisis.

Cabe mencionar que entre el 60 y 70% de los residuos plásticos contienen poliolefinas, las cuales no pueden ser depolimerizadas fácilmente por este método [13].

2.3.5.2 Oxidación parcial

También llamada gasificación, es un proceso en el cual la materia prima se convierte en gas, llevado a cabo a altas temperaturas y 25 a 30% de oxígeno, o con el uso de vapor o aire, necesario para la oxidación [19], la cantidad y calidad dependen del tipo de polímero usado.

En este proceso, la energía química de la materia prima se convierte en la energía química del gas producido; este gas puede ser utilizado en diversos procesos como combustible para motores, calderas, turbinas, celdas de combustible, etc.

2.3.5.3 Pirólisis/Craqueo

La pirólisis es un proceso de descomposición térmica de la materia en ausencia de oxígeno, en el que se rompen las cadenas de polímeros y sus productos pueden utilizarse como materia prima para otros procesos. Existen tres diferentes procesos: hidrocrqueo, craqueo térmico y craqueo catalítico [13].



2.3.5.3.1 Hidrocraqueo

Es un proceso de rompimiento de cadenas de hidrocarburos parafínicos de alto peso molecular con una adición simultánea de hidrógeno, lo cual también produce una hidrogenación de las olefinas que se generan en el rompimiento de las cadenas. Es una reacción exotérmica lenta. El hidrógeno producido también transforma los alquenos insaturados, por lo que el producto no contiene alquenos [20].

2.3.5.3.2 Craqueo térmico

Es un proceso que implica la degradación de los materiales por calentamiento en ausencia de oxígeno, y se obtiene una gama de productos muy amplia. La proporción de cada fracción y su precisa composición depende principalmente de la naturaleza de los residuos de plástico, pero también de las condiciones a las que se lleve a cabo el proceso [13].

2.3.5.3.3 Craqueo catalítico

En este proceso un catalizador es utilizado para llevar a cabo la reacción de craqueo. La presencia del catalizador reduce la temperatura y el tiempo de reacción.

Durante la reacción se produce carbón, que permanece sobre las partículas del catalizador disminuyendo su actividad [21], permitiendo así su reúso.

Es un proceso rentable para resolver el problema ambiental.

2.4 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se han presentado diversos métodos de reciclaje en busca de resolver el problema de la gran producción de basura, para así contribuir al fortalecimiento de la cultura ambientalista y el aprovechamiento sustentable de los recursos naturales.

El presente trabajo está orientado al proceso de pirólisis, el cual se describe en la siguiente sección.



Capítulo 3

Pirólisis

La pirólisis es un proceso versátil, ya que permite el tratamiento de residuos urbanos, industriales (como lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales) y partes no metálicas de los automóviles (como los neumáticos), también es otra posibilidad además de la combustión y la incineración para aprovechar el contenido energético de los residuos.

En los últimos años se ha llevado a cabo investigación y desarrollo sobre este proceso en residuos sólidos urbanos. El punto de partida es el hecho de que los plásticos están compuestos por largas cadenas poliméricas, que por acción de la temperatura se descomponen y se obtienen compuestos de cadena más corta, para así emplearse como materia prima para otros procesos químicos. Teniendo por definición que la pirólisis es la descomposición térmica en ausencia de oxígeno de la materia orgánica, y dependiendo de la alimentación y de las condiciones del proceso, especialmente por el tipo de plástico implicado, se puede obtener un espectro amplio de productos como gases, hidrocarburos condensables y residuos carbonosos. Los gases pueden ser enfriados y lavados y los aceites condensables pueden ser usados como combustible o materia prima. Castells y Velo [19] mencionan que, si los gases capturados son sometidos posteriormente a un proceso de oxidación a una temperatura mayor a 1200 °C y un tiempo de residencia superior a los dos segundos, las dioxinas y furanos (sustancias altamente contaminantes) se destruirán, teniendo como productos ya finales de todo este proceso sólo CO₂ y H₂O.



Algunos plásticos pirolizan un alto porcentaje de monómero, como el caso del EPS que se mencionará más adelante, y al final del proceso los productos deben ser tratados y valorizados

En la Tabla 3.1 se mencionan algunas ventajas y desventajas de este proceso.

Tabla 3.1 Ventajas y desventajas del proceso

Ventajas	Desventajas
Imagen negativa de la incineración	Tecnología relativamente poco experimentada
Reducción del vertido de RSU (Residuos Sólidos Urbanos)	Falta de conocimiento de estas tecnologías
Solución de alta tecnología Proceso de reciclaje	Poca optimización del proceso

3.1 Antecedentes

Diversos trabajos han sido realizados con base a la obtención de productos con alto potencial energético a través de la pirólisis de plásticos obtenidos de RSU. Por ejemplo, en Estados Unidos, El Cajón, California, fue instalado el *Occidental Flash Pyrolysis System*, no logró su principal meta, la cual era la producción de un aceite de pirólisis vendible. Sus productos finales eran aceites pirolíticos, gases, carbón y cenizas. Cerró después de apenas dos años debido a varios factores, incluyendo un alto porcentaje de humedad en el aceite pirolítico, llegando hasta el 52% de humedad, siendo que en los resultados de su planta piloto contenían apenas un 14%, lo cual provocó la disminución del poder calorífico de 21 166 kJ/kg hasta 8 374 kJ/kg.

A continuación, se presentan algunos trabajos en los que se han empleado los distintos tipos de plástico mencionados en el capítulo anterior.

3.1.1 Pirólisis de PS

Seung-Soo K. y Seungdo K. [22] degradaron térmicamente PS y PP (ver sección 3.1.2 para el PP) en un reactor tipo *batch* con inyección de nitrógeno para crear una atmósfera libre de oxígeno, a presión atmosférica.



Mediante un análisis de termogravimetría (TGA) observaron que la descomposición del PS ocurre entre 370°C y 410°C, además, observaron que no se descompone por debajo de 300°C.

En el desarrollo del proceso de pirólisis se obtuvieron productos líquidos, gaseosos y residuos sólidos. Los productos líquidos se analizaron por cromatografía con FID; donde la producción de aceite fue de aproximadamente 92.30 wt.%.

Mediante el desarrollo experimental observaron también que el PS comenzaba a degradarse a 360°C, indicando que el PS se degrada más rápidamente que el PP, por lo tanto, la degradación del PS tiene un rango más estrecho de temperaturas para la descomposición. Las temperaturas de descomposición se encuentran entre 300-500°C, y la mayor fracción se obtiene entre un rango de temperaturas de 370-460°C, obteniendo principalmente estireno en el producto líquido.

Pierella y Renzini [23] también presentan un análisis experimental de la degradación térmica del PS, desarrollado en un reactor *semi-batch* de cuarzo (diámetro de 9 mm y 300 mm de profundidad), operado a presión atmosférica, con temperaturas entre 350 a 500°C, permaneciendo a esta temperatura 20 minutos, una rampa de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente, y flujo constante de nitrógeno para una atmósfera inerte.

De acuerdo a sus resultados se puede notar que la degradación térmica comienza alrededor de los 380°C, a partir de los 400°C se obtiene la mayor producción de hidrocarburos líquidos y, a los 420°C se ha descompuesto casi por completo, obteniendo líquido de hidrocarburos, gases y residuos sólidos, como se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Rendimientos a productos líquidos, gaseosos y residuos sólidos de la degradación de PS [23].

Temperatura [°C]	Hidrocarburos líquidos [wt.%]	Residuos Sólidos [wt.%]	Hidrocarburos gaseosos [wt.%]
350	26.43	29.90	43.67
400	98.60	1.27	0.13
450	99.01	0.10	0.89
500	99.90	0.03	0.07



Señalan que a partir de los 400°C la cantidad de hidrocarburos gaseosos es escasa, y la poca cantidad de residuos sólidos indican la conversión casi completa del PS, en especial.

El líquido de hidrocarburos y gases fueron analizados en los cromatógrafos *HP5890* con FID y *GC-17A*, por último, en un espectrómetro de masas *Shimadzu QP5050*, la Tabla 3.3 muestra los resultados obtenidos del análisis cromatográfico realizado.

Tabla 3.3 Resultados del cromatograma de la degradación térmica de PS a 500°C [23].

Compuesto	Tiempo [min]
Acetona	1.690
Benceno	3.994
Tolueno	6.913
Estireno	11.121
Metilestireno	14.003

Estos resultados mostraron una amplia gama de productos de monómero de estireno en los hidrocarburos líquidos, al igual que otros autores como Zhang et al. [24], obtuvieron un rendimiento del 70 wt.% a 350°C, utilizando un reactor *semi-batch* con flujo continuo de N₂. Por otro lado, Kaminsky et al. [25], lograron el 65wt.% utilizando un reactor de lecho fluidizado a 580°C, mientras tanto De la Puente et al. [26], obtuvieron rendimientos del 75 wt.% a 550°C.

Del análisis de los productos gaseosos se observaron hidrocarburos saturados y olefinas.

Onwudili et al. [27] analizaron la pirólisis de PS y LDPE (ver sección 3.1.3) en un reactor *batch* tipo autoclave presurizado que emplea nitrógeno para crear una atmósfera inerte para llevar a cabo la pirólisis, en un rango de temperaturas desde 300 hasta 500°C, con tiempo de residencia de una hora, una rampa de calentamiento de 10°C/min y presiones de 0.8 a 4.3 MPa. La cromatografía y espectrómetro de masas fueron los métodos empleados para la obtención de los compuestos químicos presentes en los productos.



Concluyeron que el PS no logra descomponerse a temperaturas menores de 300°C, a partir de los 350°C comienza a degradarse y se obtiene un aceite de tono oscuro y altamente viscoso. La producción de carbón a esta temperatura es aproximadamente 1 wt.% y hay una pequeña producción de gases.

La producción de gases y carbón aumenta con la temperatura, por ejemplo, a 450°C la producción de carbón alcanza hasta 19.6 wt.%, mientras que a 500°C se obtiene 30.4 wt.%; la máxima producción de gases ocurre a esta temperatura (2.5 wt.%).

El aumento de la producción de carbón disminuye la producción de aceite, a 425°C se obtiene 97 wt.% de aceite, a 450°C de 80 wt.% y a 500°C 67 wt.%.

Carniti et al. [28] pirolizaron PS en un recipiente cerrado hasta 420°C, y encontraron que la producción y su composición están directamente relacionados a las condiciones del sistema cerrado, ya que esto impide que los gases volátiles salgan de este, produciendo hasta 62 wt.% de gas principalmente metano, a una temperatura de 500°C.

Los productos de aceite obtenidos están compuestos casi totalmente por aromáticos, principalmente benceno, tolueno, cumeno, estireno, etilbenceno, etc., y muy pocos compuestos alifáticos.

El aceite de hidrocarburos obtenido a 350°C está compuesto en su totalidad por aromáticos, principalmente tolueno, etilbenceno y estireno. Por ejemplo a 350°C, tolueno y etilbenceno, que eran los dos componentes con las concentraciones más altas en el aceite, se encontraban en una proporción de 8.7 wt.% y 9.5 wt.%, respectivamente. Estos dos compuestos aumentaron a 21.7 wt.% y 32.6 wt.% a 400°C, y luego aumentó gradualmente hasta alcanzar 28.4 wt.% y 36.6 wt.%, respectivamente, a 500°C.

Los aromáticos más ligeros (benceno, tolueno y etilbenceno) predominaban en los productos líquidos en todos los rangos de temperatura, aumentando su concentración en razón del incremento de la temperatura, mientras los de mayor peso molecular decrecen con el incremento de esta. El cumeno muestra una tendencia constante en todos los rangos de temperatura, el estireno, por su parte, disminuye en concentración con el aumento de temperatura, a 350°C representa el 8 wt.%, a 400°C



sólo el 1.09 wt.%. Los bajos valores de estireno obtenidos incluso a 350°C son debido a que la reacción se mantuvo durante una hora, se ha establecido que la disminución de concentración de estireno y el aumento en los niveles de etilbenceno en el aceite pueden indicar que este último se forma a partir de la hidrogenación del primero, el estireno que fácilmente podría formarse a partir de la degradación de PS se sabe que es muy reactivo y esto puede explicar que la molécula de estireno tenga bajos niveles en los aceites.

Un mayor tiempo de residencia provoca la disminución de la producción de aceite y al mismo tiempo el aumento de la producción de carbón y gases, esto coincide con los resultados obtenidos por Tiikma et al. [29] y Williams y Slaney [30].

Los productos gaseosos fueron principalmente metano, etano, eteno y propano, alrededor de 42 wt.% era metano.

Los valores de poder calorífico para los aceites obtenidos del PS fueron más bajos que los obtenidos del LDPE, como se menciona en la sección 3.1.3.

3.1.2 Pirólisis de PP

Como se mencionó anteriormente, Seung-Soo K. y Seungdo K. [22] trabajaron en la degradación térmica del PP, donde observaron que la descomposición del PP ocurre entre 400 y 460°C, obteniendo un rendimiento de producto líquido de 94.21 wt.%. Además, al igual que el PS, el PP no logra su descomposición a temperaturas por debajo de 300°C.

Sus resultados muestran que la pirolización del PP comienza alrededor de los 387°C, y al igual que el PS, las temperaturas de descomposición se encuentran entre 300-500°C, la mayor fracción de producto líquido se obtiene a temperaturas entre 370-460°C. Sin embargo, a diferencia del PS, el PP no tuvo una característica específica en los productos, en los análisis se observa que a temperaturas más bajas se obtienen hidrocarburos más ligeros. Estos resultados muestran que la disminución de la velocidad de calentamiento implica un tiempo de residencia más largo, por lo tanto, se requiere una mayor cantidad de energía para la descomposición, lo cual, a su vez, provoca el incremento de hidrocarburos ligeros.



Panda [13], pirolizó PP y LDPE (ver sección 3.1.3) en presencia y ausencia de catalizadores, en un reactor *semi-batch*, de acero y tubo de acero, de 145 mm de profundidad, 37 mm de diámetro interior y 41 mm de diámetro exterior, sellado en un extremo y el tubo de salida en el otro extremo para la obtención de los productos de reacción, y empleó temperaturas desde 400 hasta 550°C.

El reactor se calienta con ayuda de un horno eléctrico, la temperatura se mide mediante un termopar tipo K (Cr-Al) colocado en el interior del reactor, y es controlada con ayuda de un PID *Shimaden SRI*.

La composición de los aceites fue determinada con ayuda de un cromatógrafo y un espectrómetro de masas *GC-MS-QP 2010 Shimadzu*, y un espectrómetro infrarojo.

Posteriormente analizó las propiedades de las muestras de aceite bajo la norma I.S. 1448.

El análisis termogravimétrico del PP indicó que este comienza a degradarse alrededor de los 220°C hasta los 440°C.

En el desarrollo de la degradación térmica se obtuvieron como productos: líquidos de baja y alta viscosidad, cera, gases no condensables y residuos sólidos. A diferentes temperaturas los rendimientos difieren claramente, como se puede observar en la Figura 3.1.

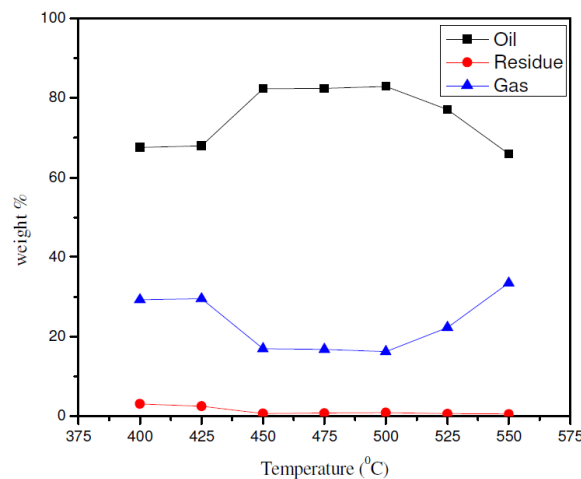


Figura 3.1 Distribución de los productos de la pirólisis del PP a diferentes temperaturas [13].

La fracción condensable (aceite) obtenido a temperaturas de 400 y 500°C fue menos viscosa que la obtenida a 475°C, donde se presentaba ya un líquido viscoso y



productos cerosos, al igual que a temperaturas más altas. El rendimiento de la fracción condensable fue alrededor de 65.2 wt.% a 400°C y aumentó hasta 82.25 wt.% a 500°C, posteriormente disminuye con el aumento de la temperatura.

Realizó un análisis cromatográfico del aceite obtenido del PP a 500°C, el resultado se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Compuestos del aceite de pirólisis de PP a 500°C [13].

Compuesto	Tiempo de retención [min]	Área [%]
2,4-Dimetil-1-Deceno	5.773	6.07
Tridecanol	9.156	10.14
1-Tridecanol	9	164.6
2-Isopropil-5-Metil-1-Heptanol	9.391	8.44
7,11-Dimetil-10-Dodeceno-1-O1	12.881	2.34
1,2,3,5-Tetraisopropilciclohexano	17.465	2.86

Posteriormente, empleó catalizadores (esto a fin de optimizar la producción de aceite), destiló el aceite obtenido e hizo el análisis para las propiedades, concluyendo que este puede ser empleado como sustituto de los combustibles fósiles, ya que los análisis muestran propiedades similares a los combustibles usados convencionalmente, logrando recuperar un 30% de producto similar a la gasolina y el otro 70% una gama de queroseno y diesel.

Los resultados muestran que el uso de catalizadores disminuye el tiempo de reacción, aumenta la producción de aceite y disminuye la viscosidad de éste.

Kiran et al. [31] pirolizaron residuos plásticos de PP de residuo y PP puro, realizando mezclas también con otros tipos de plásticos; emplearon un sistema *Gray-King Assay* modificado, el cual consiste en un reactor horizontal, de 30 mm de profundidad y 20 mm de diámetro, de cuarzo, el cual se introduce en un horno eléctrico. El reactor está conectado a un condensador para producto líquido, y una bolsa de teflón para captura de gases; opera desde temperatura ambiente hasta 600°C, con una rampa



de calentamiento de 5°C/min, y nitrógeno para crear una atmósfera inerte. Presentan distintos tipos de productos, gases no condensables, líquido y residuos.

En su trabajo señalan que en una degradación térmica más lenta se obtiene un rendimiento más alto de producto líquido. A continuación, se presenta la distribución de los productos obtenidos en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Pirólisis de PP puro y PP de residuo a 600°C [31].

Alimentación	Líquidos [wt.%]	Gases [wt.%]	Residuos [wt.%]
PP puro	76	11	13
PP residuo	71	15	143

Al mezclar el PP con PE, aumenta la cantidad de gas y residuos, disminuyendo al mismo tiempo la producción de líquido, ésta última situación también se presentó al mezclar PP con PS, concluyendo que para una producción máxima de aceite se debe mezclar una gran cantidad de PS con un pequeña de PP.

El análisis de la composición del aceite muestra compuestos alifáticos, monoaromáticos y poliaromáticos, presentándose en mayor proporción los poliaromáticos, como se puede apreciar en la Figura 3.2.

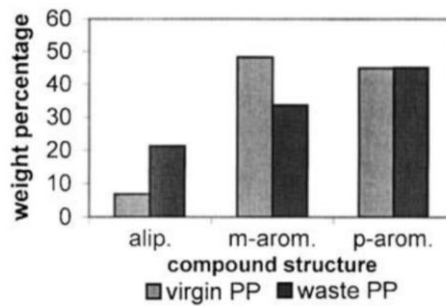


Figura 3.2 Variación de alifáticos, monoaromáticos, poliaromáticos en la fracción de líquido para PP puro y PP de residuos [31].

La fracción líquida contenía compuestos como trimetilbenceno y naftaleno, mostrando en general una distribución compleja de compuestos, como se muestra en la Figura 3.3.



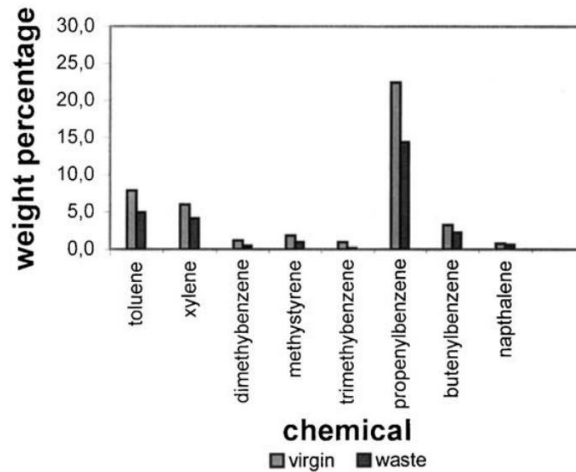


Figura 3.3 Porcentaje en peso de los compuestos químicos de la fracción de líquido de la pirólisis de PP puro y PP de residuos [31].

La producción de gas no fue más del 50 wt.%, mostrando en su composición metano, etano, propeno y butano, como se puede observar en la Figura 3.4.

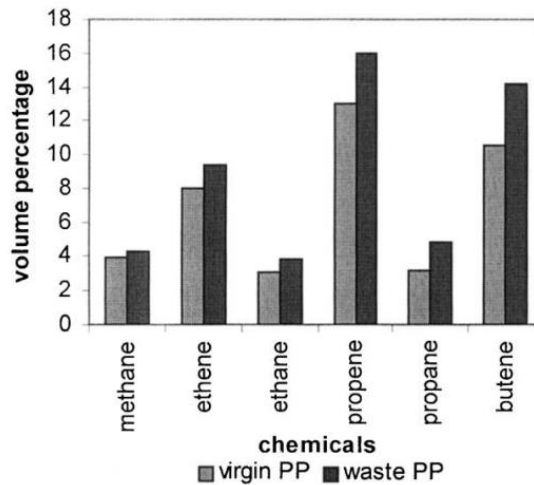


Figura 3.4 Variación de los gases de la pirólisis de PP puro y PP de residuos [31].

Los resultados muestran que la suciedad o impurezas en los residuos plásticos sí afectan en la degradación térmica, incluso en la distribución y la composición de los productos.



3.1.3 Pirólisis de LDPE

Onwudili et al. [27] también emplearon LDPE en el desarrollo de su trabajo, donde observó que a una temperatura de 350°C el LDPE sólo se derrite y se endurece, dando tan sólo 0.7 wt.% de gases; su descomposición comienza alrededor de los 400°C, donde el producto es una cera aceitosa de color café con 94.7 wt.%, la producción de aceite se da por encima de los 410°C, sin embargo, el producto principal continúa siendo la cera aceitosa, la conversión total se lleva a cabo en 425°C, donde proporciona un rendimiento de 89.5 wt.% de aceite (el cual disminuye por encima de dicha temperatura), y 10 wt.% de gases. El aceite es un producto de color café oscuro y de baja viscosidad con pocos componentes cerosos. A 450°C el rendimiento de aceite disminuye a 72.4 wt.%, mientras el carbón y gases llegaron a 25 y 1.75 wt.%, respectivamente, a 500°C no presentó formación significativa de carbón, tan sólo 15.5 wt.% y gases 47 wt.%, el resto aceite. Esto concuerda con los resultados presentados por Tiikma et al. [29], quienes analizaron el efecto de la temperatura, donde el rendimiento óptimo para la producción de aceite es aproximadamente a 450°C, informando una considerable formación de carbón a esta misma temperatura y el aumento de éste con el incremento de temperatura. En la Tabla 3.6 se presentan los tipos de compuestos obtenidos del análisis del aceite de LDPE a diferentes temperaturas, En la Tabla 3.7 se presentan algunos de los productos de mayor concentración en los aceites.

Tabla 3.6 Tipos de compuestos del aceite de pirólisis de LDPE a distintas temperaturas [27].

Tipo de compuesto	Temperaturas		
	425°C	450°C	500°C
Naftenos	2.69	5.56	1.50
Alcanos	46.2	31.7	17.8
Alquenos	12.4	13.1	3.58
Aromáticos	12.0	22.9	68.0
Desconocidos	19.1	17.9	-



Tabla 3.7 Compuestos del aceite de pirólisis de LDPE a distintas temperaturas [27].

Compuesto	Temperaturas		
	425°C	450°C	500°C
Heptano	2.26	3.16	0.46
Octano	2.45	3.78	0.19
Nonano	2.32	2.89	0.82
Decano	2.20	2.67	0.06
Undecano	2.62	2.50	0.29
Dodecano	2.56	2.02	0.05
Tridecano	2.61	1.74	0.05
Tetradecano	2.51	1.56	0.67
Pentadecano	2.51	1.35	0.51
Hexadecano	2.29	1.18	0.65
Heptadecano	2.59	0.83	0.26
Octadecano	2.48	0.79	0.32
Nonadecano	2.33	0.67	0.49
Eicosano	2.01	0.48	0.10
C ₂₁ -C ₃₀ alcanos	9.98	1.85	1.20

El análisis de la composición de los productos líquidos muestra que los hidrocarburos alifáticos son los componentes principales, pero la proporción de compuestos aromáticos aumenta a temperaturas más altas y tiempos de residencia más largos, así como la producción de productos gaseosos.

El análisis de los gases muestra gases alcanos y alquenos, como el metano, etano, propano, propeno, buteno e hidrógeno.

Posteriormente realizaron pruebas de poder calorífico en un calorímetro *Parr 6200* isoperibólico, los valores calculados para LDPE fueron 40.4 y 40.2 MJ/kg, a 450 y 500°C, respectivamente, valores similares a la gasolina y diesel.

Como se mencionó en la sección 3.1.1, el PS muestra un PC inferior al LDPE, probablemente porque los compuestos aromáticos generalmente producen menos energía de combustión que los compuestos alifáticos, presentes en el aceite de LDPE.

Ademiluyi y Akpan [32] trabajaron con LDPE en un reactor de acero, *batch*, material de revestimiento, conectado a un condensador y agua de enfriamiento.

Emplearon temperaturas desde 190 hasta 450°C para analizar su efecto en los productos. Para el análisis del aceite emplearon un cromatógrafo GC Agilent 6890N con FID y helio como gas de arrastre.



Sus resultados muestran que la producción de aceite aumenta con el incremento de la temperatura, contrario a la cantidad de cera, ésta disminuye con el aumento de la temperatura, presentando también producción de carbón en el rango de temperatura de 300 a 450°C, con un tiempo de residencia de 135 minutos.

En el rango de temperaturas de 300 a 450°C reportan 86.5 wt.%, de aceite, 0wt.% de cera, 11.56 wt.% de carbón y 1.93 wt.% de gases.

El análisis cromatográfico muestra la producción de isoparafinas, olefinas, naftalenos, pocos compuestos aromáticos, y poliaromáticos, con un perfil parecido a la gasolina C₅-C₁₀, queroseno C₁₀-C₁₆, diesel C₁₄-C₂₀, y con excelentes características de antidetonante. Aunado a una refinación, sus propiedades físicas y estructurales son similares al combustible de aviación JP-4, empleado por la fuerza aérea de los Estados Unidos. Posteriormente realizaron otro análisis cromatográfico para identificar los hidrocarburos alifáticos más pesados y poliaromáticos. En la Tabla 3.8, se presentan los resultados de este análisis.

Tabla 3.8 Compuestos poliaromáticos del aceite de pirólisis de LDPE [32].

Compuesto (poliaromáticos)	Tiempo de retención [min]	Altura [pA]	Cantidad [mg/L]
Naftaleno	6	-	< 0.1
2-Metilnaftaleno	7	-	< 0.2
Acenaftileno	9	164.6	60.16
Acenafteno	9	46.2	16.64
Fluoreno	10	74.4	26.21
Fenantreno	12	72.3	26.14
Fluoranteno	15	97.5	35.37
Pireno	16	41.9	14.65
Criseno	18	32.2	11.87
Benzo (a) Antraceno	18	10.7	4.04
Benzo (k) Fluoranteno	21	7.5	3.84
Benzo (b) Fluoranteno	21	11.5	6.41
Benzo (a) Pireno	22	3.4	2.08
Benzo (ghi) Perileno	27	3.0	2.89



Panda [13] también realizó la pirólisis para LDPE, el análisis TGA para el LDPE indicó que su degradación ocurre entre los 380 y 450°C, por lo tanto, el proceso de pirólisis se llevó a cabo en un rango de 400 y 500°C.

Los productos obtenidos en la pirólisis fueron líquidos condensables, cera, gases y residuos sólidos carbonosos. En la Figura 3.5 se muestra la distribución de los productos obtenidos.

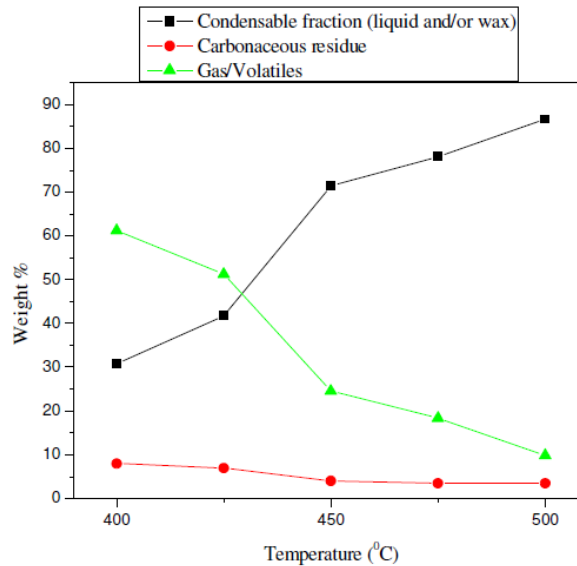


Figura 3.5 Distribución de los productos de la pirólisis del LDPE a diferentes temperaturas [13].

La cantidad de producto condensable aumenta con el aumento de la temperatura, a bajas temperaturas (400 y 450°C) el líquido es menos viscoso, y con el aumento de temperatura se vuelve más viscoso y ceroso (475 y 500°C).

A 400°C el líquido recuperado fue de 30.8 wt.%, a 450 °C de 71.45 wt.%, a 475°C de 78.1 wt.%, y por último a 500°C fue de 86.65 wt.%.

Los gases no condensables disminuyen con el incremento de temperatura, y a bajas temperaturas el tiempo de residencia aumenta, lo que provoca un aumento en la cantidad de gases.

Nuevamente Panda [13] realizó las pruebas empleando catalizadores, concluyendo que estos disminuyen el tiempo de reacción y aumentan la producción de aceite; y haciendo el análisis de la composición de este aceite se observó que consistía principalmente en olefinas y parafinas. Posteriormente se analizaron sus propiedades



físico-químicas proporcionando datos similares a una gasolina, queroseno y diesel. Concluyendo así que estos aceites pueden ser empleados como combustibles para distintos fines energéticos.

3.1.4 Pirólisis de HDPE

Kumar y Singh [33], degradaron térmicamente residuos de HDPE en una atmósfera inerte, en un rango de temperaturas de 400 a 550°C, y tiempos de residencia desde una hora hasta 6 horas, empleando un reactor *semi-batch* de acero inoxidable, con dimensiones de 145 mm de profundidad, 37 mm de diámetro interior y 41 mm de diámetro exterior, sellado en un extremo y un tubo para salida de gases en el otro extremo. El reactor se calienta mediante un horno eléctrico, la temperatura se mide con ayuda de un termopar tipo K (Cr-Al) colocado en el interior del reactor, y es controlada con ayuda de un PID.

De un análisis TGA determinó que el HDPE comienza su degradación alrededor de 390°C.

Durante la pirólisis los productos obtenidos fueron aceite, cera y gases, presentándose también una baja cantidad de residuo sólido. A continuación, se presentan los distintos productos obtenidos y su distribución en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9 Distribución de las diferentes fracciones a diferentes temperaturas en la pirólisis de HDPE [33].

Temperatura [°C]	Aceite [wt.%]	Residuos [wt.%]	Cera [wt.%]	Gases [wt.%]	Tiempo de residencia [min]
400	11.2	4.6	0	84.2	760
450	23.96	3.8	0	72.24	290
500	21.87	3	50.38	24.75	68
550	7.86	2.5	71.22	18.42	54

El producto obtenido a 400°C y 450°C fue un líquido poco viscoso. Con el aumento de temperatura la viscosidad de éste aumentó, presentando producción de cera a temperaturas de alrededor de 475°C.



La recuperación del producto condensable (cera y líquido) fue baja a bajas temperaturas (400°C), pero ésta aumentaba con el aumento de la temperatura, como se puede observar en la Tabla 3.9. Por otro lado, a temperaturas más bajas el tiempo de reacción era más largo. A altas temperaturas se presentó un bajo rendimiento del producto líquido, dando paso a la formación de una mayor cantidad de cera.

También se observó que en un tiempo de residencia de una hora la producción de aceite a 400 y 450°C era 23 y 28%, respectivamente, la cual aumentó a aproximadamente 50% con un tiempo de residencia de 4 horas, pero disminuyó al incrementar el tiempo. Se determinó entonces que 450°C era la temperatura ideal para obtener el producto líquido, ya que por encima de esta el producto es un líquido muy viscoso y existe una mayor producción de cera, siendo a 600°C sólo producto ceroso.

Concluyeron que las altas temperaturas ayudan a acelerar la reacción, provocando así la disminución del tiempo de residencia y, siendo el HDPE un polímero lineal, de largas cadenas, sin ramificación y cristalino, requiere de un mayor tiempo de residencia para su descomposición, lo cual muestra que la temperatura interviene significativamente en el rendimiento del líquido, cera, productos gaseosos, residuos y el tiempo de reacción.

El análisis químico que se realizó mediante un cromatógrafo-espectrómetro de masas *GC-MS-QP 2010 Shimadzu* y un espectrómetro infrarrojo, mostraron hidrocarburos alifáticos, principalmente alcanos y alquenos.

Del análisis de las propiedades físico-químicas reporta valores similares a los combustibles derivados del petróleo, y señalan que el intervalo de ebullición de 82-352 °C sugiere componentes tales como gasolina, queroseno y diesel.

Proaño y Crespo [34] realizaron la pirólisis de HDPE empleando un reactor *batch* de laboratorio de 1 dm³ de capacidad, a temperaturas de 300, 350 y 400°C, tiempos de residencia de 0.5, 1 y 2 horas. El reactor equipado con calentamiento eléctrico, termopar, controlador de temperatura, y un sistema para la recolección de productos, consistente de un condensador de vidrio acoplado de un extremo a la salida del reactor y por el otro a un matraz.



Para el análisis de los productos se utilizaron un par de cromatógrafos, *Varian 3700* y un *Perkin Elmer Clarus 5000*, destilador *Precision Cientific 74730*, balanza analítica *ADAM PW 124*, calorímetro *Bom Calorimeter Parr*, viscosímetro *IC A780 Cannon*, *Mufla Lindberg* con regulador de temperatura.

Por medio de un diseño estadístico empleando diferentes variables como la presión, tiempo de reacción, temperatura y rendimiento de producto líquido, se determinó el par temperatura-tiempo de reacción que favorece la producción de líquido en el proceso. Al realizar este estudio se obtuvo que las condiciones óptimas serían a 400°C y 2 horas de residencia. Sin embargo, se desarrollaron las diversas pruebas como se indicó anteriormente, con los tiempos de residencia y las diferentes temperaturas para comprobar las condiciones óptimas del proceso obtenidas en el estudio previo.

Los productos obtenidos en las distintas pruebas fueron líquido, residuos sólidos y gases.

Se observó que a temperaturas por debajo de los 300°C el producto sólo se funde. A una temperatura de 400°C y media hora de reacción el principal producto es residuo sólido (51.15 wt.%), cuando el tiempo aumenta a una y 2 horas, los productos líquidos son 66.27 y 76.72 wt.%, respectivamente, siendo este último el resultado de las condiciones óptimas, el cual representa una diferencia significativa al resto de las pruebas realizadas al intentar obtener el producto líquido, sin embargo, después de ser destilado se redujo a 32.64 wt.%.

En el análisis químico de los productos líquidos destilados se observaron carbonos desde C_{10} hasta C_{27} , tomando en cuenta que la gasolina tiene cadenas de carbonos entre C_5 y C_{10} , el queroseno C_{10} y C_{16} , y el diesel C_{14} y C_{20} , se determina que el producto obtenido contiene los compuestos antes mencionados. Algunas de las propiedades calculadas para este producto fueron: poder calorífico con un valor de 56.790 J/g, densidad (obtenida bajo la norma D1298) con un valor de 0.759 g/ml, y viscosidad (bajo la norma D445) con un valor de 0.957 cSt.

Posteriormente se realizó el análisis a los gases, observando la presencia de nitrógeno, lo cual indica presencia de aire al inicio del proceso, así mismo, la presencia de dióxido de carbono y agua indican también que ocurre un proceso de combustión dentro del reactor.



Los productos sólidos obtenidos fueron caracterizados como cenizas y carbón, indicando también este último la presencia de combustión.

Abdulkareem y Eleburuike [35], llevaron a cabo la pirólisis de HDPE en un reactor de diseño propio, de acero (12 cm de diámetro interno, y una profundidad de 22 cm), hermético, y con atmósfera inerte de nitrógeno.

Después de 50 minutos y aproximadamente 424°C, comenzó la producción de gases, a los 60 minutos, la temperatura ya era de 434°C, donde comenzó la producción de líquido (los líquidos eran recuperados en un matraz), acompañada de gases, estos eran separados con una trampa de hielo, la cual condensa todos los hidrocarburos gaseosos condensables; este proceso continuó hasta 2h y 30 min, a una temperatura de 520°C, después de lo cual finalizó la producción de gases; el residuo se presenta en forma de cera, productos similares a los reportados por Ortega et al. [36] y Gorka et al. [37]. Abdulkareem y Eleburuike[35] presentaron la siguiente distribución de productos.

Tabla 3.10 Distribución de los productos del craqueo térmico [35].

Productos	Fracción [wt.%]
Líquido	50.64
Gas	15.74
Sólido	33.62

Posteriormente realizaron el análisis del producto líquido usando un cromatógrafo y espectrómetro de masas (GC-MS), identificando los siguientes componentes.

Tabla 3.11 Hidrocarburos y su abundancia relativa en el producto líquido [35].

Hidrocarburos	Abundancia Relativa [%]	Fracción de petróleo sugerida
C ₈ -C ₉	6.46	Petrol (Gasolina)
C ₁₀ -C ₁₅	32.62	Queroseno
C ₁₆ -C ₂₅	60.92	Diesel



Los productos líquidos contenían compuestos alifáticos, una serie de parafinas y olefinas, presentándose en mayor proporción las parafinas, concluyendo que los productos líquidos obtenidos se asemejan a los productos de hidrocarburos de las refinerías, los cuales podrían ser adecuados para mezclar con estos, ya que poseen un alto potencial como materia prima, incluso para la producción de nuevos plásticos en la industria petroquímica.

3.2 Conclusiones del capítulo

Diversos trabajos encontrados en la literatura acerca del proceso de pirólisis han sido analizados en esta sección, los cuales proporcionan información para la comprensión del mismo, y explican ciertos fenómenos que se suscitan en este.

Se puede observar que la mayoría de los autores presentan principalmente cuatro productos de la pirólisis, producto líquido, productos cerosos, gases no condensables y residuos sólidos como carbón. La proporción de cada uno de dichos productos difiere entre los autores. Por otro lado, existen coincidencias entre estos trabajos, como el tipo de compuestos químicos que contienen, el rendimiento de producción de aceite y temperaturas de degradación.

Los resultados reportados por estos autores son comparados con los obtenidos en el presente trabajo, los cuales son presentados en el capítulo cinco.



Capítulo 4

Herramientas experimentales

En esta sección se describen los equipos utilizados en el desarrollo de este trabajo para la obtención del producto líquido a través de los residuos plásticos y algunas de las propiedades de mayor interés, así como la metodología utilizada en cada uno de ellos.

4.1 Reactor pirolítico

Se ha utilizado un reactor *semi-batch* para la descomposición del plástico mediante el proceso de pirólisis. El reactor consiste en un recipiente de acero inoxidable, aislado térmicamente, con un diámetro de 14 cm y 28 cm de profundidad, el cual consta de dos resistencias eléctricas para el incremento de la temperatura en el interior del mismo, así como dos termopares para el control de dicha temperatura. Este reactor está abierto en la parte superior, lo cual permite la introducción del material, y una vez tapado e iniciado el proceso este mismo orificio permite la salida de los gases producidos en la descomposición del material, el cual se encuentra conectado mediante una tubería a un cilindro de condensación donde se recupera el producto líquido, y un filtro de carbón activado para los gases no condensables, como se muestra en la Figura 4.1.



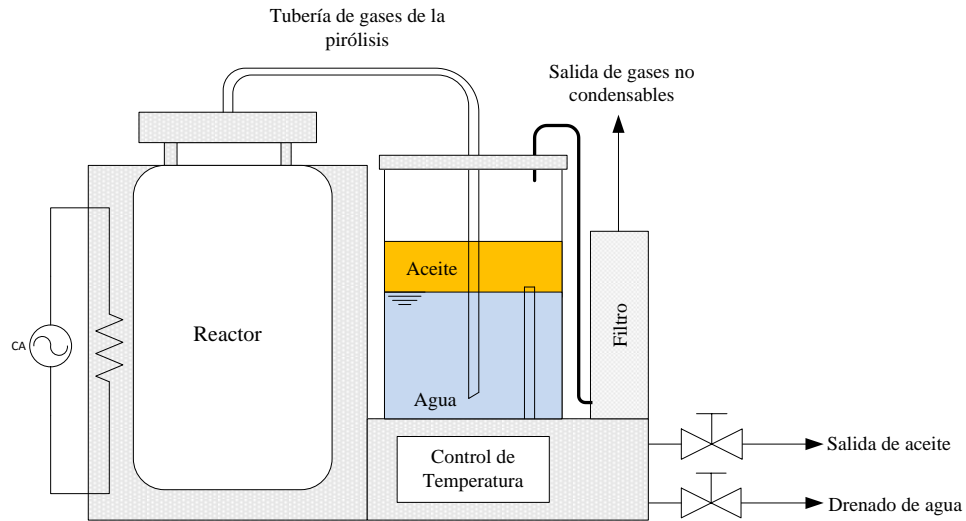


Figura 4.1 Reactor para proceso de pirólisis.

Cuando se inicia el proceso las resistencias incrementan la temperatura en el interior del reactor, provocando una disminución en la densidad del aire contenido, de esta manera este es desplazado hacia la parte superior, para posteriormente salir del reactor y pasar a través del tubo de gas hacia el cilindro de condensación, de esta manera se crea una atmósfera inerte, libre de oxígeno, necesaria para llevar a cabo la pirólisis.

Posteriormente el material dentro del reactor comienza a derretirse y fundirse, y empieza a liberar una cantidad de gases, que de igual manera que el aire, se desplazan hasta llegar al cilindro de condensación. Una vez que estos entran en contacto con el agua, ocurre un cambio de fase pasando de estado gaseoso a estado líquido, éste líquido es el aceite de hidrocarburos, que se acumula en el cilindro hasta ser drenado por medio de la válvula de aceite (Figura 4.1).

Como se mencionó anteriormente, aquellos gases no condensables pasan del cilindro de condensación hacia el filtro de carbón activado, donde se adsorben algunos componentes de estos.



4.1.1.1 Metodología para la obtención del líquido de hidrocarburos por medio del reactor *semi-batch*

1. Limpieza del reactor, de las mangueras y válvulas de drenado, los sellos, el cilindro condensador, el interior del reactor y la carcasa.
2. Ensamble de los accesorios al reactor.
3. Verificar que la válvula de drenado del agua y el aceite estén cerradas.
4. Llenado del cilindro condensador con agua, aproximadamente 2 litros, con ayuda de un embudo, posteriormente se coloca el tapón, el cual va situado en la parte superior del cilindro.
5. A continuación, se calibra la báscula con masas de pesos determinados, dando un error en la medición de ± 0.001 kg.
6. Se registra el tipo de material que será empleado en la prueba, se pesa el material y se registra la masa que se va a introducir al reactor.
7. Posteriormente se introduce el material al reactor, para el caso del EPS el proceso de introducción del material al reactor se describe más adelante.
8. Verificar que el sello de la tapa del reactor se encuentre en su lugar para poder colocarla y sellarlo, ajustando bien, y conectando la manguera del filtro a la tapa.
9. Se enciende la máquina, se fijan y se registran las temperaturas de operación.
10. En la pantalla del reactor se presiona el botón de inicio, al mismo tiempo que se da inicio al cronómetro, esto es para registrar las temperaturas a cada minuto y así obtener las rampas de calentamiento.
11. Se hacen observaciones durante todo el proceso, y se hacen drenados del producto líquido en intervalos de tiempo, enseguida se les extrae el agua con ayuda de un embudo de separación y se registran los datos.
12. Una vez que el producto deja de salir del reactor o cuando se crea conveniente se apaga el equipo y se registra la hora de finalización de la prueba.
13. Se deja enfriar el equipo para posteriormente limpiar, observar, pesar y registrar los residuos que quedan en el interior del reactor.



Si hubiese residuos de alguna otra clase también se realiza lo mencionado anteriormente.

Lo siguiente es cuantificar el agua total extraída del producto líquido durante la prueba en los intervalos de tiempo, se pesa y se registra.

Los datos registrados en el punto once nos ayudan a generar las curvas de producción en función del tiempo de operación.

Posteriormente se obtiene el poder calorífico superior, densidad, viscosidad, y finalmente, los componentes del aceite y las proporciones de estos por medio del análisis cromatográfico.

4.1.1.1 Metodología de introducción de EPS al reactor

Como se mencionó en el capítulo uno, el EPS es un material que ocupa grandes volúmenes, por este motivo, el llenado del reactor se realiza de distinta forma, como se indica a continuación.

1. En un contenedor (de masa conocida) se introduce el EPS, se pesa y se registra la cantidad de masa, enseguida se introduce al reactor.
2. Manualmente se comprime el material para que éste logre ocupar un menor volumen del reactor.
3. Se repiten los dos pasos anteriores hasta llenar el reactor con la mayor cantidad de material posible.
4. Se hacen los cálculos necesarios para conocer la masa total que se logró introducir al reactor, se toma registro y se reanuda el proceso a partir del punto 8 de la sección 4.1.1.



4.2 Calorímetro

El calorímetro ayuda a determinar el poder calorífico de sustancias líquidas o sólidas. En este trabajo se emplea un calorímetro marca IKA modelo C 2000 (*véase Figura 4.2*), implementado con un sistema de enfriamiento IKA KV 600. El calorímetro consta de un panel de control, denominado unidad de operación y visualización del sistema, un controlador con celda de medición y un vaso de descomposición. El sistema puede trabajar en modo isoperibólico y dinámico, permite llevar a cabo el proceso según las normas: DIN 51900, BS 1016 T5, ISO 1928, ASTM D4809, ASTM D5865, ASTM D5468 [38].

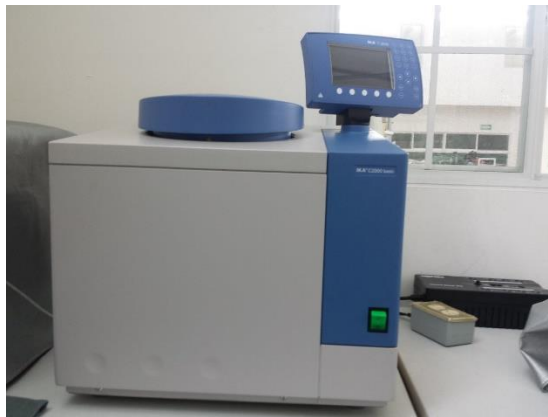


Figura 4.2 Calorímetro.

La determinación del PCS (Poder Calorífico Superior) implica la combustión de la muestra bajo ciertas condiciones, esto ocurre en la celda de medición, equipada con:

- Cámara de agua como aislante.
- Agitador, para ayudar a distribuir uniformemente el calor.
- Sistema calefactor.
- Sensor de temperatura.
- Aparato de llenado de oxígeno.



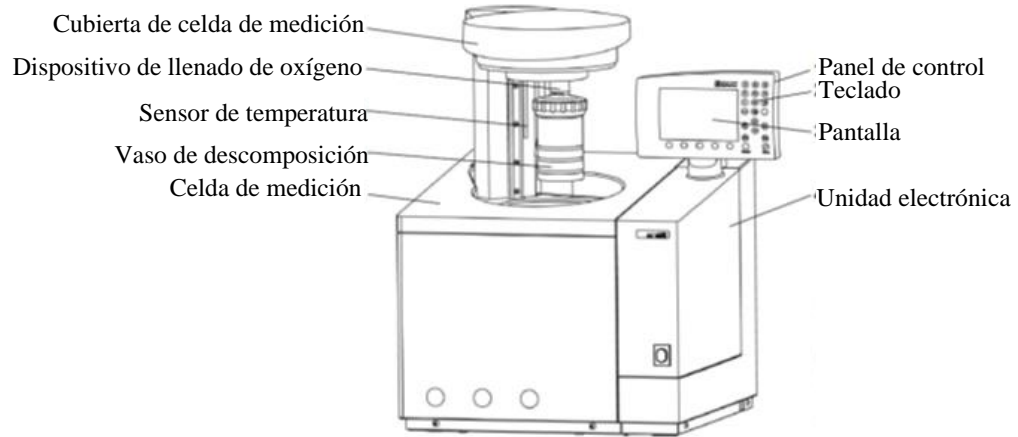


Figura 4.3 Esquema del calorímetro [38].

El proceso inicia cuando la celda de medición se cierra y automáticamente sumerge el vaso de descomposición (el cual contiene la muestra a analizar), en la cámara de agua. Posteriormente se inyecta oxígeno al vaso de descomposición con ayuda del sistema de llenado, al mismo tiempo el agua se calienta hasta la temperatura establecida (25 o 30°C, dependiendo del método seleccionado), mientras que el agitador ayuda a mantener una temperatura uniforme en la cámara de agua. Enseguida se inicia la combustión de la muestra, se mide el incremento de temperatura en la cámara de agua y se determina el PCS.

Al final del proceso el agua de la cámara es drenada y enfriada por medio del sistema de refrigeración, posteriormente se abre la celda de medición y el vaso de medición puede ser extraído para colocar una nueva muestra.

Para aumentar la eficiencia de la combustión se inyecta oxígeno puro (99.95%), y la presión máxima dentro de la cápsula debe ser de aproximadamente 30 bar, sin sobrepasar esta.

Se requiere que la combustión ocurra bajo las condiciones establecidas en las normas, las cuales se basan en las siguientes suposiciones:

- Dependiendo el método elegido, isoperibólico a 25°C, isoperibólico a 30°C, dinámico a 25°C o dinámico a 30°C, se supondrá 25 o 30°C la temperatura inicial del combustible.



- El agua contenida inicialmente en el combustible y la que se forma debido a la presencia de hidrógeno en la muestra después de la combustión se supondrá en estado líquido.
- No ocurre oxidación del nitrógeno.
- Se pueden formar residuos sólidos.

Los ensayos de laboratorio se realizaron en modo de operación isoperibólica. El método isoperibólico para la determinación del PCS, se basa en la suposición de que la cámara del calorímetro se mantiene a temperatura constante. El calor generado en la combustión de la muestra eleva la temperatura del contenedor y de la bomba, y el pequeño flujo de calor, entre el contenedor y su entorno, es registrado por el microprocesador que determina continuamente el efecto de cualquier intercambio de calor y aplica la corrección adecuada continuamente.

El método dinámico sigue la operación isoperibólica habitual, pero utilizando una curva con la cual el microprocesador compara continuamente el incremento de temperatura con una curva base, de esta forma efectúa una extrapolación y obtiene la temperatura final sin esperar a alcanzarla. Esta técnica puede reducir el tiempo necesario para el ensayo a la mitad, pero la exactitud de los resultados es ligeramente menor [39].

A continuación, se explica el procedimiento para obtener el PCS de la sustancia.

4.2.1 Metodología para la obtención del PCS

1. Encender el calorímetro y su sistema de refrigeración.
2. Cargar el calorímetro con oxígeno a una presión no mayor a 30 bar.
3. Encender el alimentador de agua.
4. En la pantalla del calorímetro se elige el método a utilizar para la obtención del PCS, para este trabajo se utilizó el método dinámico.
5. Tomar el crisol donde será colocada la muestra y registrar su masa con ayuda de una balanza analítica.



6. Tarar la balanza con el crisol sobre ella.
7. Con ayuda de una pipeta se toma una pequeña muestra líquida a analizar para colocarla dentro del crisol, teniendo cuidado de no derramar nada sobre la placa de la balanza, sin colocar más de 1 gramo de muestra, y registrar la cantidad de masa de la misma.
8. Verter una diminuta gota de agua al vaso de descomposición.
9. Registrar en la pantalla del calorímetro la información necesaria para el proceso.
10. El crisol se coloca dentro del vaso de descomposición junto un hilo de algodón atado a un filamento por el que se hace pasar una corriente eléctrica para dar inicio a la combustión, las puntas del hilo deben estar en contacto con la muestra líquida.
11. Se cierra el recipiente y se coloca en el calorímetro para dar inicio al proceso descrito anteriormente.

Durante el proceso se llevan a cabo dos tipos de pruebas, las cuales son mostradas por medio de gráficas en la pantalla de la bomba.

a) Prueba Preliminar.

El termómetro del equipo comienza a registrar los cambios de temperatura. Una vez que se haya alcanzado el equilibrio térmico entre los distintos componentes del sistema, se enciende el agitador del refrigerante, y es registrada por el termómetro la temperatura del agua en la bomba. Esto se hace hasta que la temperatura se estabilice o hasta que los cambios de temperatura se hagan constantes.

b) Prueba Principal.

Una vez logrado lo anterior, se conectan eléctricamente los electrodos del calorímetro, en este momento el hilo de algodón colocado en el filamento es quemando completamente (este se torna incandescente) junto con el combustible. El calor liberado por el combustible se absorbe por el agua contenida en la cámara. Todo esto se realiza adiabáticamente para evitar fuga de calor que afecte el proceso.

En este momento la temperatura comienza a subir rápidamente, y las lecturas de temperatura siguen tomándose hasta que se estabilice.



Debido a que los gases producidos durante la combustión al final se encuentran a temperaturas bastante bajas y a que el ensayo se lleva a cabo a alta presión, la mayor parte del agua presente en los productos se condensa, por lo cual el poder calorífico PC que se estará determinando es el poder calorífico superior (PCS). Como no es posible medir en el laboratorio la cantidad de agua presente después de la combustión, el cálculo experimental del poder calorífico inferior del combustible no es posible determinarlo de manera directa por lo que se utilizó el método que se describe a continuación.

Para el cálculo del valor del PCI, una vez obtenido el PCS puede estimarse aplicando la formula establecida por Rosin, donde a y b son constantes para cada familia de combustibles (ver Tabla 4.1).

$$PCI = a * PCS - b \quad (4.1)$$

Tabla 4.1 Familias de combustibles [40].

Tipo de combustible [°C]	PCS [kJ/kg]	PCI [kg/m ³]
Residuo vegetal	12560 a 20934	$1.045*PCS-2302.74$
Fibra textil	20934 a 27214	$1.045*PCS-2093.39$
Carbón vegetal	25121 a 27214	$0.954*PCS+460.54$
Lignito	< 20934	$1.045*PCS-2302.74$
Hulla	< 35588	$0.954*PCS+460.54$
Antracita	< 31401	$1.00*PCS-753.62$
Fuel-oil	39775 a 48148	$0.75*PCS+8373.59$
Gasóleo	39775 a 48148	$0.75*PCS+8373.59$

Los aceites de hidrocarburos obtenidos en este trabajo pertenecen a la familia de los Fuel-oil, por lo tanto, la ecuación empleada para hacer los cálculos es:

$$PCI = 0,75 * PCS + 8373.59 \quad (4.2)$$



4.3 Picnómetro

Un picnómetro ha sido utilizado para medir la densidad de cada muestra líquida, siendo este uno de los métodos más exactos de acuerdo a Brown y Sallee [41].

El picnómetro consiste en un recipiente de vidrio, como se puede observar en la Figura 4.4, del cual el volumen es conocido con gran precisión.



Figura 4.4 Picnómetro.

Para determinar la densidad se necesita una medición de masa y una de volumen, definiéndose la densidad como:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.3)$$

Donde el volumen corresponde al volumen de calibración del picnómetro y será constante para todas las mediciones que se realizarán en la siguiente metodología para obtener las densidades de cada sustancia.

4.3.1 Metodología para la obtención de la densidad

El procedimiento experimental para determinar la densidad de cada una de las muestras fue el siguiente:



1. Se limpia cuidadosamente el picnómetro con acetona y se enjuaga con agua destilada. Se seca interiormente utilizando una corriente de aire y exteriormente con un paño.
2. Se determina la masa del picnómetro vacío al inicio de cada medición con una balanza analítica, se toma registro y se tara la balanza.
3. A continuación se llena el picnómetro con la muestra líquida, evitando la formación de burbujas de aire, se colocan las tapas y se pesa, se toma registro.
4. Sustituyendo datos en la Ecuación 4.3 se determinan las densidades.

Los datos obtenidos son presentados en el siguiente capítulo.

4.4 Viscosímetro

Para determinar la viscosidad de las muestras es empleado un viscosímetro tipo Cannon-Fenske, como el que se puede observar en la Figura 4.5, basado en la norma ASTM D 445 y D 2515. El viscosímetro consta de un conducto capilar de vidrio donde se introduce el fluido y se desplaza a través de este como se describe más adelante.



Figura 4.5 Viscosímetro Cannon-Fenske.



Para conocer su técnica se estudia el movimiento del fluido, el cual es gobernado por la ecuación de Hagen-Poiseuille, la cual describe la relación entre el caudal de fluido y las fuentes que lo originan, como la diferencia de presión, fuerza gravitacional y la fuerza viscosa.

Las viscosidades de las distintas muestras se determinan siguiendo el siguiente método:

4.4.1 Metodología para la obtención de viscosidad cinemática

1. Limpiar perfectamente el viscosímetro antes de comenzar con el procedimiento.
2. Calentar una cantidad de agua, en este caso una resistencia eléctrica fue utilizada para llevar la temperatura del agua hasta 40°C , como se especifica en el manual de usuario [42]. Nota: se recomienda que la temperatura del agua sea un poco mayor a la deseada, para que las mediciones se realicen a 40°C .
3. Llenar un recipiente con el agua a la temperatura de medición deseada y verificarla con ayuda del termómetro.
4. Colocar el viscosímetro en posición vertical, y por medio de la pipeta graduada de 50 ml se introduce en su rama ancha (tubo de ventilación, vea la Figura 4.6) de 15 a 20 ml del líquido a ensayar (este líquido será introducido a condiciones ambientales).

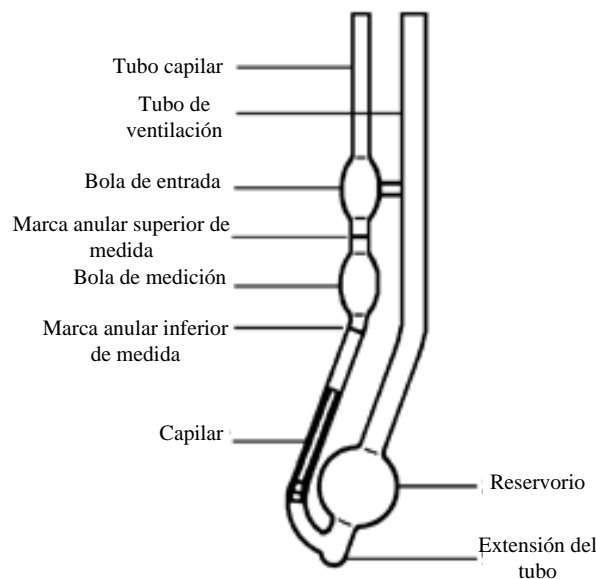


Figura 4.6 Esquema del viscosímetro [42].

5. Colocar el viscosímetro dentro del agua apoyándose con el soporte universal y las pinzas, verificando que el viscosímetro quede completamente vertical y el nivel del agua se encuentre por encima de la bola de entrada (Figura 4.6).
6. Espere el tiempo necesario hasta que el viscosímetro y su contenido alcancen la temperatura del agua.
7. Los tiempos de escurrimientos se miden de la siguiente forma:
Succionar el líquido por el tubo capilar con ayuda de la perilla, hasta que el nivel de líquido esté aproximadamente 1.5 cm por encima de la marca grabada entre ambos bulbos. Se libera el líquido y se registra el tiempo que el menisco del líquido tarda en pasar desde la marca graduada superior hasta la inferior, con la ayuda del cronómetro. Se repite este punto hasta que la diferencia entre cada una de las mediciones de una misma muestra sea mínima.
8. Para efectuar repeticiones no hay que desmontar ni limpiar el viscosímetro, solo hay que repetir la operación número 7.
9. La viscosidad cinemática se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$v = kt \quad (4.4)$$

donde $k \rightarrow$ es la constante del viscosímetro, dada en el certificado de calibración del instrumento, y $t \rightarrow$ es el tiempo obtenido en la medición.

Los resultados obtenidos se presentan en el siguiente capítulo.



4.5 Cromatógrafo

El cromatógrafo es un equipo empleado para identificar los distintos compuestos químicos en una mezcla, permitiendo cuantificar y cualificar cada uno de estos.

Los principales componentes de un cromatógrafo son:

- Tanque de gas de arrastre.
- Reguladores de presión.
- Filtros de oxígeno y humedad.
- Inyector (con sistema para control de temperatura).
- Columna cromatográfica (la cual se encuentra en el interior del horno).
- Detector (con sistema para control de temperatura).
- Sistema receptor, procesador y de almacenamiento de información (computadora) [43].

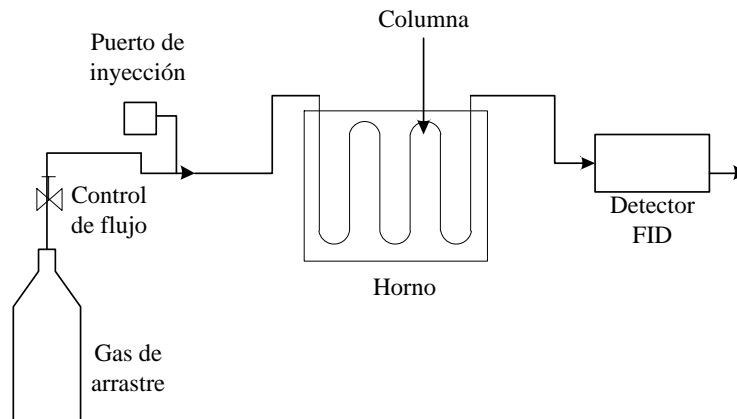


Figura 4.7 Esquema del cromatógrafo.



La columna contiene dos fases, una fase móvil y una estacionaria, la fase móvil es el disolvente que desciende a través de la columna, el cual puede ser líquido o gas, la fase estacionaria es un líquido viscoso contenido en las paredes de un tubo capilar o enlazado a las partículas sólidas empaquetadas en la columna; en este proceso la muestra es inyectada en la columna y desplazada con ayuda de la fase móvil (gas inerte como He, N₂, H₂, etc.) a través de esta, donde los componentes interactúan en distinta forma a distintas velocidades con la fase estacionaria y se van separando, posteriormente pasan por el detector de ionización de flama (FID), que incinera la muestra y genera una señal dependiendo de la concentración y del tipo de compuesto, esta señal se transmite a una computadora, donde el software (en este caso Galaxie SW ®) convierte esta señal a un cromatograma, el cual es una gráfica de la concentración de los solutos contra tiempo o volumen.

Para este trabajo se emplea un cromatógrafo Varian 450-GC Biodiesel, con inyector y columna capilar, detector de ionización de flama e hidrógeno como gas de arrastre.

Para este análisis se necesita crear un método, el cual está basado en el trabajo realizado por Onwudili et al. [27].

Teniendo el método sólo resta inyectar la muestra en la columna del cromatógrafo y esperar a que se cumpla el proceso de separar los tiempos establecidos por dicho método, los resultados se muestran en el siguiente capítulo.

4.6 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se han descrito las diferentes herramientas y la metodología empleada en cada una para el desarrollo de este trabajo, es importante conocer y saber cómo se utilizan los instrumentos de laboratorio, esto para evitar dañarlos y se pueda trabajar adecuadamente, y así no interfieran con nuestros análisis y resultados.

Los resultados son presentados en el siguiente capítulo.



Capítulo 5

Análisis de resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo del presente trabajo. Las pruebas experimentales se realizaron empleando un rango de temperaturas desde 300°C hasta 450°C, con intervalos de 50°C, es decir, a 300°C, 350°C, 400°C y 450°C, para cada uno de los materiales descritos en el capítulo dos (EPS, PP, LDPE, HDPE). Los resultados obtenidos para cada uno de los materiales se presentan a continuación.

Se obtuvieron las rampas de calentamiento para cada material en cada intervalo de temperatura, esto con ayuda de los termopares del reactor para observar si la rampa es constante y determinar aproximadamente a qué temperaturas se presentan ciertos fenómenos y para la caracterización del proceso.

Una vez obtenidas las muestras del líquido de hidrocarburos se realizaron el análisis cromatográfico, obtención de la densidad, poder calorífico y viscosidad, para cada una de éstas.

Cabe mencionar que durante el proceso hubo producción de agua, una pequeña cantidad es el agua contenida en la atmósfera inicial dentro del reactor, y la otra parte varía, dependiendo del material.



5.1 Resultados de las pruebas con EPS

Se realizaron pruebas desde 300 a 450°C, sin embargo, las pruebas mostraron que el EPS no logró descomponerse a una temperatura de 300°C, por lo que se procedió a trabajar únicamente con 350, 400 y 450°C. Todas las pruebas se realizaron en un tiempo de residencia de 90 minutos (1h 30min).

En las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3, se presentan las rampas de calentamiento obtenidas para temperaturas de 350, 400 y 450°C, respectivamente.

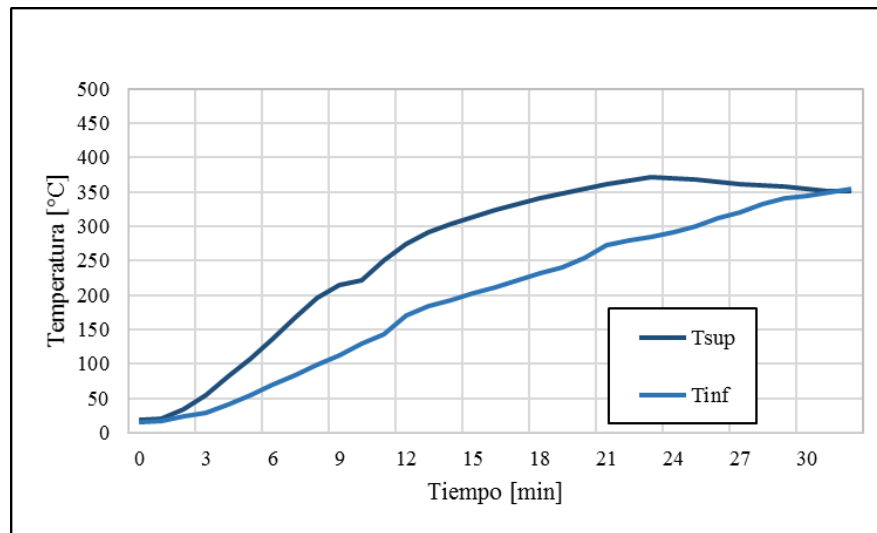


Figura 5.1 Rampas de calentamiento de EPS a 350°C.

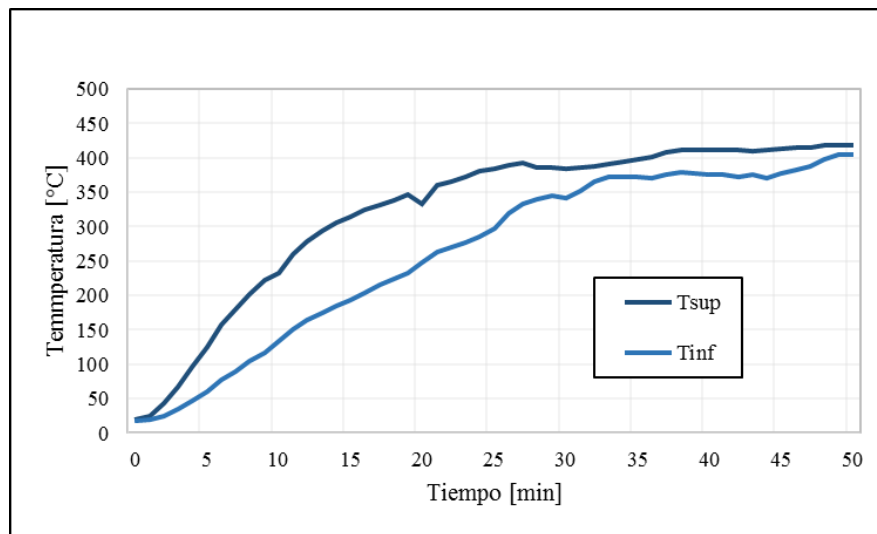


Figura 5.2 Rampas de calentamiento de EPS a 400°C.



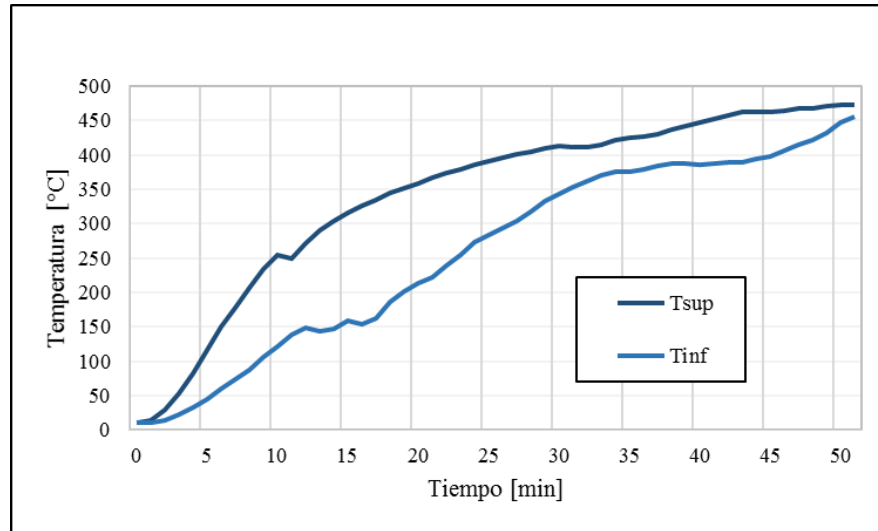


Figura 5.3 Rampas de calentamiento de EPS a 450°C.

De las figuras anteriores se puede apreciar que las rampas de calentamiento no presentan un comportamiento lineal; y a partir de los 30 minutos y a una temperatura de aproximadamente 350°C, la pendiente para los tres casos tiende a cero, que es el tiempo aproximado en el que comienza a degradarse el EPS y a mostrar la producción de gases y aceite en el cilindro condensador. También se puede observar que, en la Figura 5.1, alrededor de los 33 minutos se alcanza la temperatura de trabajo establecida (350°C); en la Figura 5.2, alrededor de los 50 minutos; y en la Figura 5.3, aproximadamente a los 53 min.

En la Figura 5.4 se presentan las curvas de rendimiento de aceite a las distintas temperaturas de operación.



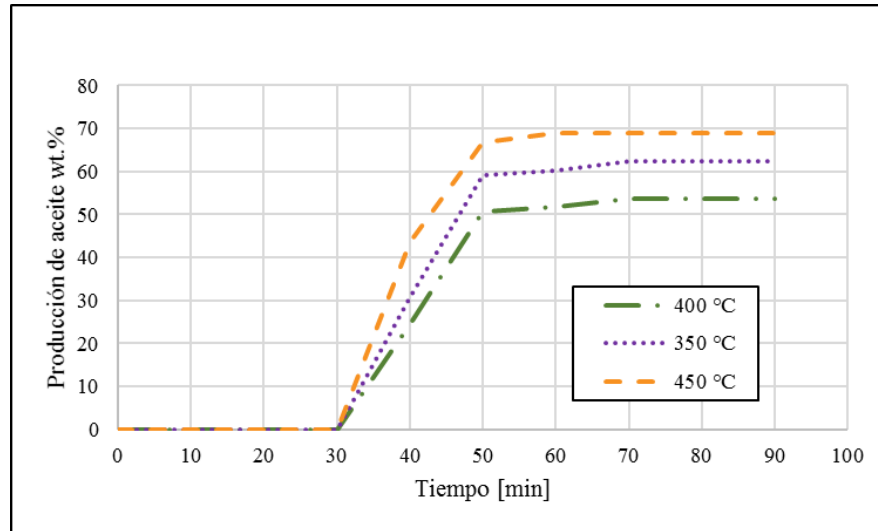


Figura 5.4 Rendimiento de producción de aceite de EPS.

Como se mencionó anteriormente, a los 30 minutos comienza a degradarse este material y producir el líquido de hidrocarburos y gases no condensables. Dentro del rango de temperaturas analizadas, la mayor producción de aceite se obtiene a una temperatura de 450°C, dando cerca del 70 wt.%; por el contrario, a una temperatura de 400°C se obtiene la menor proporción. También se puede apreciar que, para los tres casos, en el intervalo de 30-50 minutos es donde ocurre casi toda la obtención del líquido; y 60 minutos es el tiempo de operación suficiente para este material.

El líquido obtenido en las pruebas a diferentes temperaturas tiene el mismo aspecto, color café oscuro y viscoso, como se puede observar en la Figura 5.5.



Figura 5.5 Aceite de hidrocarburos de EPS.

Durante el proceso también se produce agua, gases no condensables y residuos; en el caso del EPS las muestras contienen alrededor de 30 wt.% de agua, del cual 0.014



kilogramos es agua contenida en la atmósfera inicial del cilindro, y los residuos sólidos obtenidos son tipo carbonosos. A continuación, en la Tabla 5.1 se puede observar la distribución de estos productos para las distintas temperaturas de trabajo.

Tabla 5.1 Distribución de los productos de la pirólisis de EPS a diferentes temperaturas

Temperatura [°C]	Aceite [wt.%]	Residuo Sólido [wt.%]	Agua [wt.%]	Gases no condensables [wt.%]
350	62.0	1.3	20.2	16.5
400	53.7	2.0	22.6	21.7
450	69.0	5.0	15	11

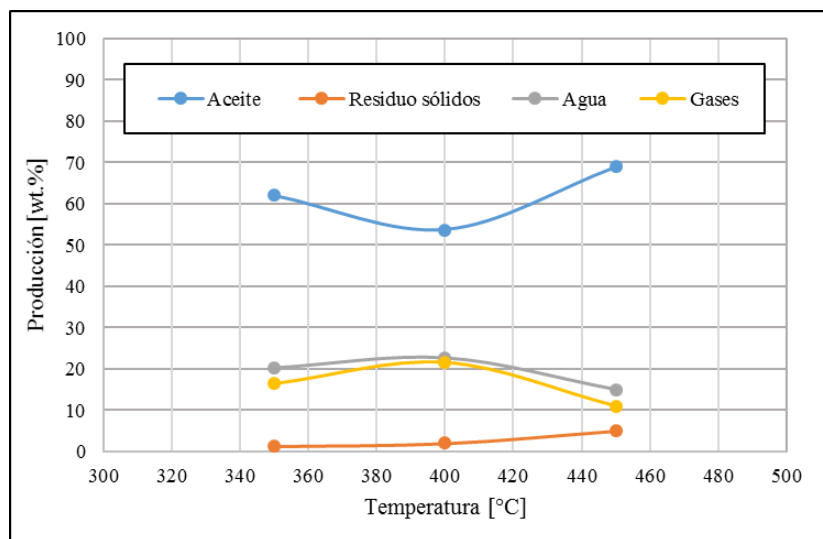


Figura 5.6 Distribución de los productos de la pirólisis de EPS a diferentes temperaturas.

En la Figura 5.6 se observan los productos obtenidos a diferentes temperaturas de operación, y se puede notar que la producción de residuos sólidos es baja, y aumenta con el incremento de la temperatura. Por otro lado, la producción de aceite, agua y gases, no muestran una tendencia específica con la temperatura.

En el análisis cromatográfico se lograron identificar algunos compuestos, como el benceno, tolueno, estireno, etilbenceno y cumeno, presentándose el estireno en mayor proporción (Tabla 5.2).



Tabla 5.2 Componentes químicos obtenidos a partir del análisis cromatográfico del aceite de hidrocarburos de EPS

Compuesto	Tiempo de retención [min]	Porcentaje en peso de composición [wt.%]
Benceno	10.54	1.14
Tolueno	12.42	4.84
Etilbenceno	14.42	7.10
Estireno	15.03	60.30
Cumeno	15.80	0.88
No identificados	-	25.74

Posteriormente se hizo el análisis de las propiedades físico-químicas de las muestras, las cuales son presentadas en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Propiedades del aceite de hidrocarburos de EPS

Temperatura [°C]	Poder calorífico superior [kJ/kg]	Poder calorífico inferior [kJ/kg]	Densidad [kg/m ³]	Viscosidad cinemática [cSt]
350	41743.00	39680.84	914.67	1.7885
400	41717.00	39661.34	922.37	1.6836
450	41430.67	39446.59	926.84	2.0095

De la Tabla 5.3 se observa que, con el aumento de la temperatura, el aceite se torna más denso, por el contrario, el poder calorífico, tanto superior como inferior son mayores a más bajas temperaturas; mientras que la viscosidad no presenta alguna tendencia con respecto a la temperatura, obteniéndose a 450°C la muestra más viscosa.

5.1.1 Comparaciones con resultados de la literatura: EPS

Al igual que en la literatura revisada, la pirólisis del PS presenta la producción de líquido de hidrocarburos, residuos sólidos, como carbón, y gases no condensables, sin embargo, ninguno de ellos menciona humedad o producción de agua en el proceso, como se ha obtenido en el presente trabajo.



Al igual que Seung Soo y Seungdo [22], y Onwudili et al. [27] el material no se descompone por debajo de los 300°C, y una producción de líquido se observa a partir de 350°C, donde comienza a degradarse el material según Onwudili et al. [27].

El rendimiento de la producción de líquido respecto a la temperatura difiere con la literatura revisada, Pierella y Renzini [23] muestran un aumento de la producción de aceite con el aumento de la temperatura, contrario a Onwudili et al. [27], donde la producción del líquido disminuye con el aumento de la temperatura, mientras que en el presente trabajo no muestra ninguna tendencia con la temperatura.

Onwudili et al. [27] también mencionan en su trabajo que a 350°C se produce alrededor de 1 wt.% de carbón, y la cantidad de carbón y gases aumenta con la temperatura, esto concuerda con algunos resultados del presente trabajo, por ejemplo, a 350°C se muestra una producción de residuo sólido (carbón) de 1.3%, y éste aumenta con el incremento de la temperatura; por otro lado, la cantidad de gases no presenta una tendencia específica con la temperatura, al igual que los resultados de Pierella y Renzini [23].

El análisis cromatográfico del presente trabajo muestra que para el caso del EPS la proporción de líquido obtenido está compuesta en su mayoría por estireno, tolueno, benceno, etilbenceno, lo cual coincide con los resultados obtenidos por los autores antes mencionados.

Onwudili et al. [27] mencionan que se obtiene un líquido de tono oscuro y altamente viscoso, al igual que el producto obtenido en el presente trabajo.

Las diferencias en los resultados pueden deberse a las distintas condiciones de trabajo, por ejemplo, la rampa de calentamiento constante, la presión, el tipo de reactor etc.



5.2 Resultados de las pruebas con PP

El polipropileno no logró producir aceite de hidrocarburos a temperaturas de 300 y 350°C, por lo tanto, sólo se desarrollaron pruebas a 400 y 450°C. Las rampas de calentamiento se muestran en las Figuras 5.7 y 5.8.

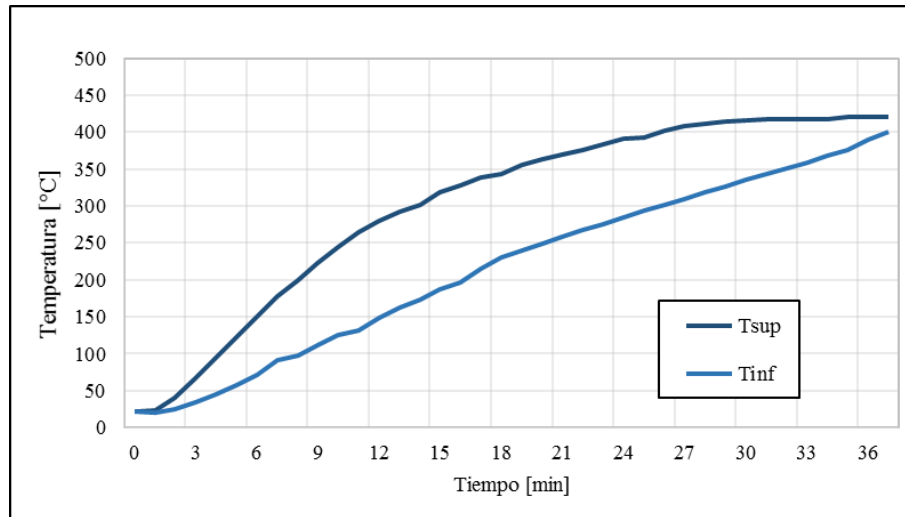


Figura 5.7 Rampas de calentamiento de PP a 400°C.

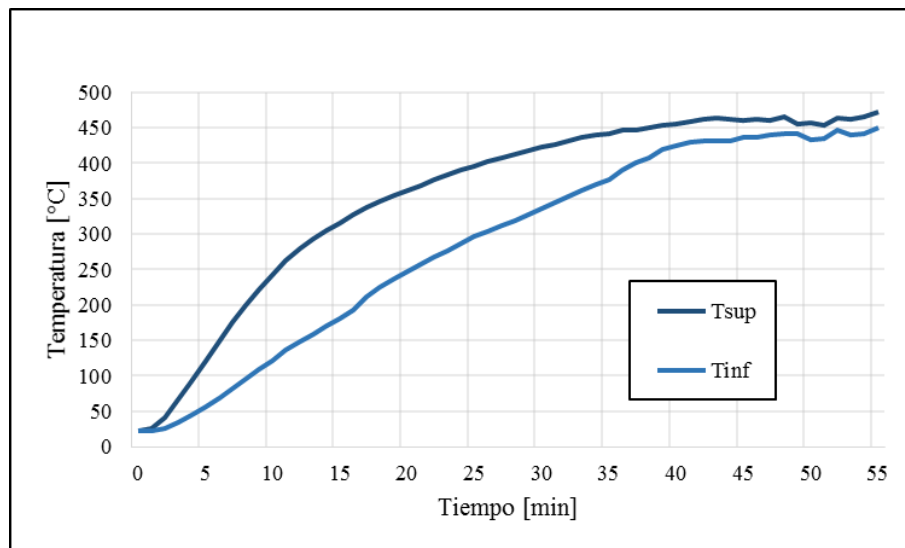


Figura 5.8 Rampas de calentamiento de PP a 450°C.



De las Figuras 5.7 y 5.8 se observa que la temperatura de operación para pruebas a 40°C se alcanza alrededor de los 37 min; y para pruebas a 450°C, alrededor de los 56 min; también se observa que las rampas de calentamiento no presentan un comportamiento lineal.

En el desarrollo de las pruebas se observa que la producción de aceite comienza alrededor de los 35 min y a una temperatura de aproximadamente 370°C, como se puede observar en la Figura 5.9 y las rampas de calentamiento para ambos casos.

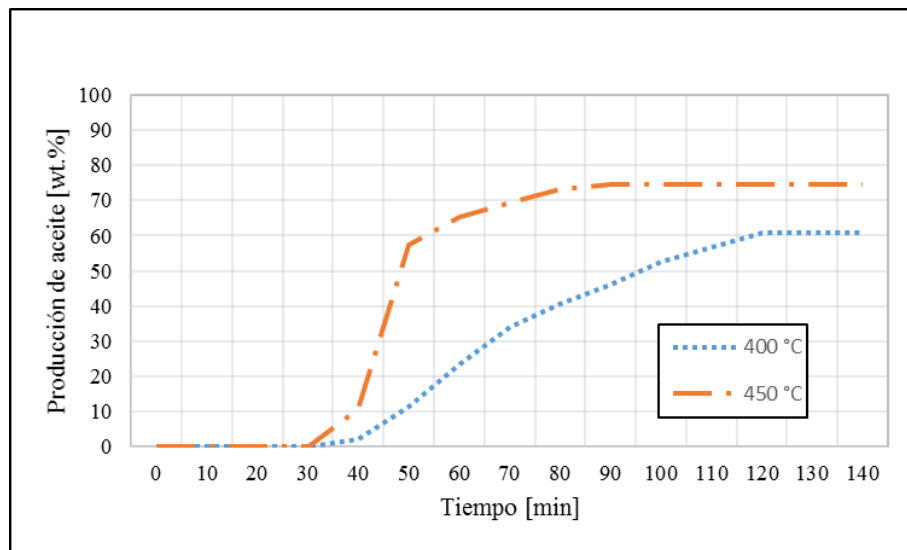


Figura 5.9 Rendimiento de producción de aceite de PP.

La producción final de líquido en las pruebas a 400°C es apenas 60 wt.% de la masa inicial, en un tiempo de residencia de 2 horas; por otro lado, se obtiene una mayor producción a una temperatura de 450°C y en un tiempo menor de residencia.

En las pruebas a 400°C se obtiene un líquido de color dorado, en el que se distinguen dos fases, una fase cerosa que se queda en el fondo, y una fase líquida, poco viscosa. En las pruebas a 450°C el líquido tiene un color café, y luce más viscoso que la muestra a 400°C (ver Figura 5.10). Estas muestras también contienen una cantidad de agua, una parte producida durante el proceso, y otra parte del agua contenida en la atmósfera inicial dentro del reactor.





Figura 5.10 Aceites de hidrocarburos de PP. Muestra a 400°C (izquierda) y a 450°C (derecha).

Para este material los residuos se presentan de dos formas, cera y líquido viscoso, en proporción como se puede apreciar en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4 Distribución de los productos de la pirólisis de PP a diferentes temperaturas

Temperatura [°C]	Aceite [wt.%]	Residuos Cera/Líquido [wt.%]	Agua [wt.%]	Gases no condensables [wt.%]
400	60.6	8.0/13.7	13.2	4.5
450	74.6	6.6/5.3	13.3	0.2

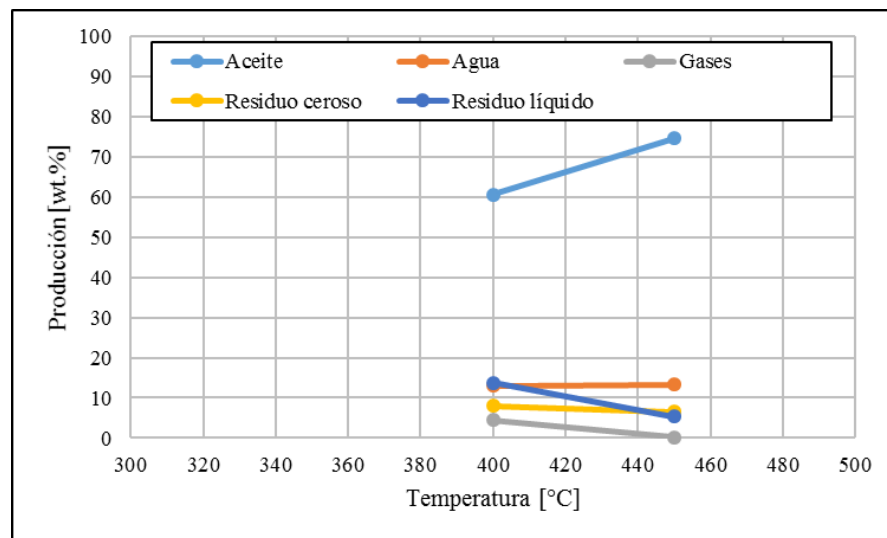


Figura 5.11 Distribución de los productos de la pirólisis de PP a diferentes temperaturas.

De la Figura 5.11 se puede observar un incremento en la producción de aceite con el aumento de la temperatura, contrario a la cantidad de residuo líquido, cera y



gases, los cuales disminuyen con el aumento de temperatura. Por su parte, la producción de agua y cera muestran una tendencia constante en las distintas temperaturas de trabajo.

Posteriormente se analizaron en el cromatógrafo las muestras obtenidas de la pirólisis de este material. En la Tabla 5.5 se muestran los distintos grupos de compuestos identificados en la muestra de aceite, mientras que en la Tabla 5.6 se muestran los compuestos químicos de cada grupo.

Tabla 5.5 Compuestos obtenidos a partir del análisis cromatográfico del aceite de hidrocarburos de PP

Grupo de compuestos	[wt. %]	[vol. %]	[mol%]
Aromáticos	12.968	11.470	13.166
Parafinas-I	12.225	13.500	14.544
Naftas	27.235	26.858	29.414
Olefinas	0.677	0.743	0.678
Parafinas	1.525	1.624	1.449
No identificados	45.369	45.805	40.749

Tabla 5.6 Algunos componentes químicos obtenidos a partir del análisis cromatográfico del aceite de hidrocarburos de PP

Compuesto	Tiempo de retención [min]	[wt. %]	[vol. %]	[mol%]
Aromáticos				
Benceno	20.891	0.443	0.390	0.751
Tolueno	37.549	0.181	0.162	0.260
p-Xileno	60.543	0.165	0.148	0.205
o-Xileno	65.887	0.121	0.106	0.150
i-Propilbenceno	72.715	0.367	0.329	0.403
i-Butilbenceno	84.865	0.346	0.314	0.341
sec-Butilbenceno	85.231	0.217	0.195	0.214
1-Metil-4-i-Propilbenceno	86.915	0.928	0.838	0.915
1,2-Dimetil-4-Etilbenceno	93.392	0.165	0.146	0.162
1-Metil-4-t-Butilbenceno	95.070	0.233	0.212	0.208
1-Metil-1-n-Butilbenceno	96.564	0.137	0.119	0.123
4-Metilindano	98.928	0.520	0.452	0.520
1-Metil-3-n-Butilbenceno	99.495	0.453	0.394	0.404



1-t-Butil-3,5-Dimetilbenceno	101.916	0.366	0.318	0.298
I-Parafinas				
i-Pentano	10.416	0.082	0.102	0.150
3-Metilpentano	15.211	3.975	4.631	6.101
3-Etilpentano	25.516	0.175	0.194	0.231
2,3,4-Trimetilpentano	36.569	0.131	0.142	0.152
2,3-Dimetilhexano	38.467	0.120	0.130	0.138
2-Metilheptano	39.994	2.069	2.294	2.396
3-Metil-3-Etilheptano	40.351	0.125	0.136	0.145
2,2,5-Trimetilhexano	43.224	0.161	0.176	0.166
2,4,4-Trimetilhexano	48.272	0.470	0.492	0.485
4-Metiloctano	63.028	0.131	0.141	0.135
2-Metiloctano	63.460	0.597	0.647	0.615
3-Metiloctano	64.815	0.221	0.237	0.228
2,3-Dimetiloctano	79.588	0.245	0.257	0.228
2-Metilnonano	80.915	0.125	0.133	0.116
Naftas				
Ciclopentano	14.038	0.763	0.792	1.439
1t,3-Dimetilciclopentano	25.122	0.152	0.157	0.204
3t-Etilmetilciclopentano	44.035	0.188	0.190	0.222
1t,2-Dimetilciclohexano	45.361	0.147	0.146	0.173
1c,2-Dimetilciclohexano	52.004	0.343	0.333	0.404
1,1,4-Trimetilciclohexano	53.288	1.048	1.050	1.098
1,1,3-Trimetilciclohexano	56.933	22.631	22.252	23.709
1c,2t,4t-Trimetilciclohexano	58.597	0.114	0.113	0.120
1,1-Metiletilciclohexano	71.186	0.118	0.113	0.123
Olefinas				
Nonano-1	68.489	0.249	0.282	0.260
Decano-1	84.120	0.259	0.270	0.244
Parafinas				
n-Pentano	11.038	0.149	0.184	0.273
n-Nonano	70.737	0.145	0.156	0.149
n-Decano	85.501	0.323	0.343	0.301
n-Undecano	96.142	0.234	0.244	0.198
n-Dodecano	104.810	0.180	0.185	0.140
n-Tetradecano	112.802	0.381	0.387	0.254



De las tablas anteriores se puede observar que las naftas son los compuestos principales en el aceite, presentándose el 1,1,3-Trimetilciclohexano como principal componente. Posterior a este análisis, se obtuvieron las propiedades físico-químicas de las muestras a cada temperatura (ver Tabla 5.7).

Tabla 5.7 Propiedades del aceite de hidrocarburos de PP

Temperatura [°C]	Poder calorífico superior [kJ/kg]	Poder calorífico inferior [kJ/kg]	Densidad [kg/m ³]	Viscosidad cinemática [cSt]
400	42751.00	40436.84	749.73	1.6869
450	43214.00	40783.34	765.38	5.1696

De estos resultados se observa que la muestra a 450°C tiene un poder calorífico mayor que la muestra a 400°C, sin embargo, el aceite obtenido a esta temperatura presenta una alta viscosidad, un poder calorífico y densidad ligeramente mayores.

5.2.1 Comparaciones con resultados de la literatura: PP

Seung-Soo y Seungdo [22] también realizaron la pirólisis de PP, coincidiendo con el presente trabajo al afirmar que el PP no logra descomponerse a 300°C. Estos autores, al igual que Panda [13], determinaron que las temperaturas de inicio de la descomposición térmica de este material son 387 y 220°C, respectivamente; en el presente trabajo se obtuvo que la temperatura de inicio de la descomposición es de alrededor de los 360°C.

Panda [13], reporta en el desarrollo de la pirólisis productos como: líquidos de alta y baja viscosidad, cera, y gases no condensables, al igual que el presente trabajo, sin embargo, no reporta producción de agua ni residuos líquidos, sino, por el contrario, residuos sólidos. Este autor también muestra que a una temperatura de 450°C se obtiene una mayor producción de aceite que a 400°C, 80 wt.% aproximadamente, y 65.2 wt.%, respectivamente, resultados muy similares a los obtenidos en este trabajo para el PP, mientras que Seung-Soo y Seungdo [22] obtienen producción de líquido de hidrocarburos de hasta 92.3 wt.%.



La producción de gases y residuos disminuyen con el aumento de la temperatura, resultado que también coincide con los reportados por Panda [13].

En el análisis cromatográfico de Panda [13] no se muestran componentes similares a los reportados en este capítulo para la muestra de PP, esto puede deberse a que el análisis cromatográfico de la muestra de Panda [13], es una muestra obtenida a 500°C, y como mencionan Seung-Soo y Seungdo [22], el PP no muestra una tendencia específica de los componentes químicos en las muestras obtenidas a distintas temperaturas.

5.3 Resultados de las pruebas con LDPE

Este material, al igual que el PP, no logró descomponerse a 300 ni 350°C, a estas temperaturas el material sólo se derrite; por lo tanto, se realizaron pruebas a temperaturas de 400 y 450°C.

Las rampas de calentamiento obtenidas en el desarrollo del proceso son presentadas en las Figuras 5.12 y 5.13.

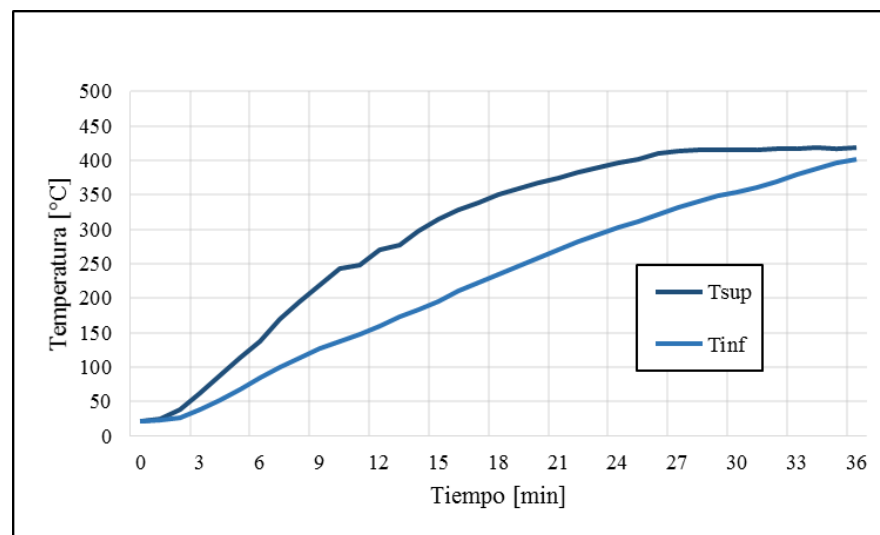


Figura 5.12 Rampas de calentamiento de LDPE a 400°C.



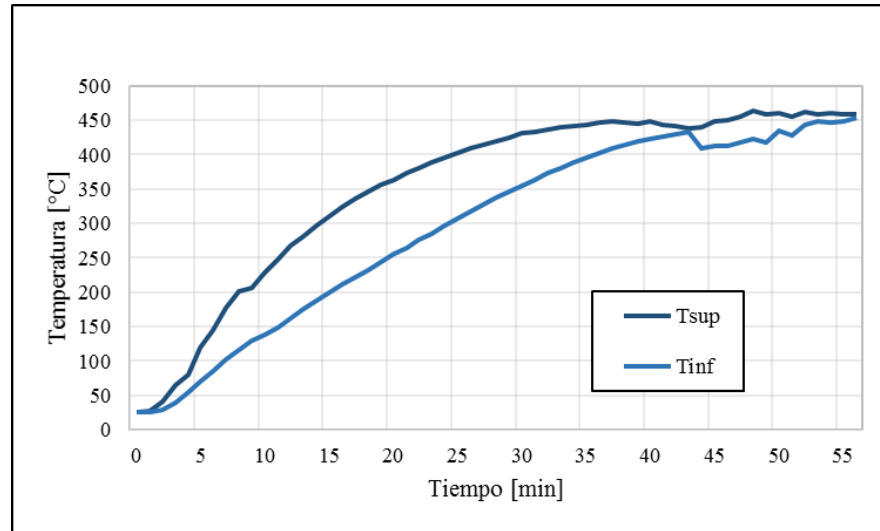


Figura 5.13 Rampas de calentamiento de LDPE a 450°C.

Para pruebas a 400°C la temperatura de operación se alcanza alrededor de los 36 minutos, como se puede observar en la Figura 5.12; en las pruebas a 450°C se alcanza 20 minutos más tarde, es decir, a los 56 minutos.

En la Figura 5.13 se puede observar que poco después de los 40 minutos ocurre una disminución en la temperatura, esto puede deberse a que el material comienza a descomponerse y producir el aceite, tal como indica la curva de rendimiento a la temperatura de 450°C en la Figura 5.14.

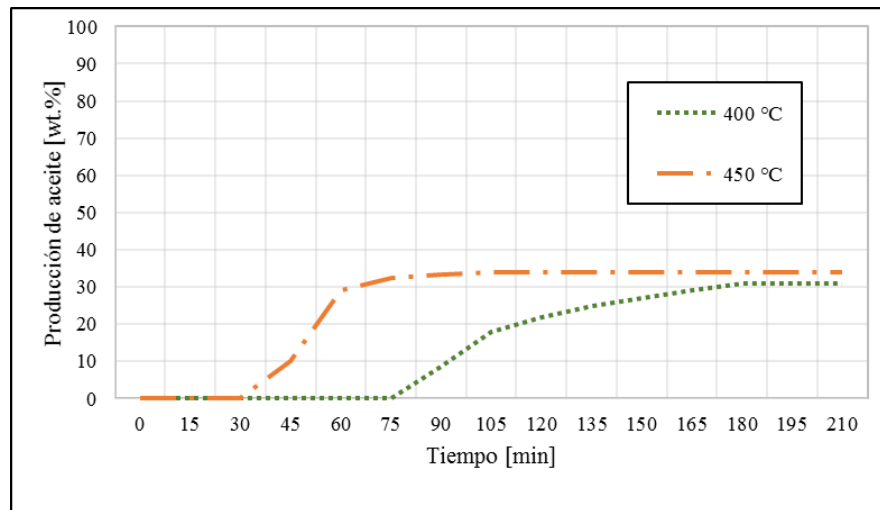


Figura 5.14 Rendimiento de producción de aceite de LDPE.



En la Figura 5.14 se puede apreciar, que a las distintas temperaturas de operación se obtiene un rendimiento de la producción de aceite muy similar, sin embargo, a una temperatura de 450°C, el líquido se obtiene en un tiempo de residencia considerablemente más corto.

El aceite obtenido a 400°C es poco viscoso, tiene un aspecto muy parecido a la muestra obtenida a 400°C con PP (ver Figura 5.15), pero su color es más oscuro que la mencionada anteriormente, y la fase cerosa es más abundante, en cambio, la muestra obtenida a 450°C es muy viscosa, como se muestra más adelante en el análisis de las propiedades físico-químicas.



Figura 5.15 Aceites de hidrocarburos del LDPE. Muestra a 450°C (izquierda) y a 400°C (derecha).

Los residuos obtenidos de la pirólisis de este material son carbón y cera, en proporciones como se indica en la Tabla 5.8, y al igual que en las pruebas con los materiales anteriores se presenta una cantidad de agua en las muestras.

Tabla 5.8 Distribución de los productos de la pirólisis de LDPE a diferentes temperaturas

Temperatura [°C]	Aceite [wt.%]	Residuos Cera/Sólido [wt.%]	Agua [wt.%]	Gases no condensables [wt.%]
400	31.0	9.0/37.0	16.0	7.0
450	34.0	7.0/38.0	10.0	11.0



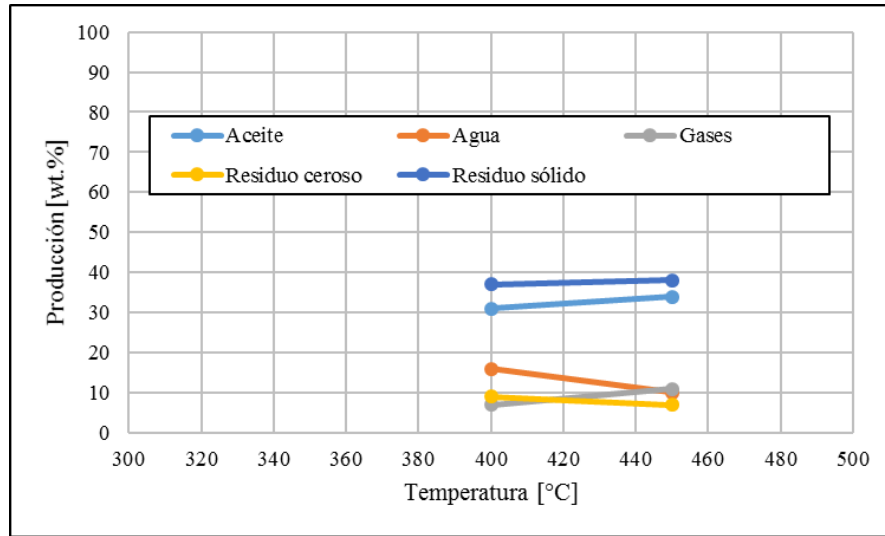


Figura 5.16 Distribución de los productos de la pirólisis de LDPE a diferentes temperaturas.

Como se puede observar en la Figura 5.16, ninguno de los productos varía considerablemente con el aumento de la temperatura, sin embargo, la producción de aceite, residuo sólido y la cantidad de gases, aumentan con el aumento de la temperatura, contrario a la producción de agua y residuo ceroso.

En la Tabla 5.9 se presentan las propiedades físico-químicas analizadas de cada una de las muestras obtenidas a distinta temperatura.

Tabla 5.9 Propiedades del aceite de hidrocarburos de LDPE

Temperatura [°C]	Poder calorífico superior [kJ/kg]	Poder calorífico inferior [kJ/kg]	Densidad [kg/m ³]	Viscosidad cinemática [cSt]
400	39936.00	38325.59	766.30	2.2763
450	40796.00	38970.59	784.89	3.0034

De la tabla anterior se puede observar que las propiedades aumentan ligeramente con el aumento de la temperatura en el proceso, cabe señalar que la densidad y viscosidad presentan un valor relativamente alto.



5.3.1 Comparaciones con resultados de la literatura: LDPE

En todos los trabajos revisados en el capítulo tres sobre la pirólisis del LDPE, reportan la producción de líquido de hidrocarburos, gases no condensables, residuos sólidos tipo carbonosos, y cera, tal como se puede observar en los resultados antes mencionados en este capítulo.

Panda [13] menciona que el LDPE comienza a degradarse alrededor de los 380°C, y el rendimiento del producto líquido aumenta con el aumento de la temperatura. En el presente trabajo se muestra que el LDPE comienza a degradarse entre 350 y 400°C; y la producción de líquido también incrementa cuando existe un incremento de temperatura, como menciona este mismo autor, lo cual también coincide con lo mencionado por Ademiliuyi y Akpan [32], señalando que esto provoca la disminución de cera, resultado también observado en este capítulo.

Panda [13] reporta una producción de aceite de 30.8 wt.% a 400°C, mientras que a 450°C fue de 71.45 wt.%. Onwudili et al. [27], obtienen el mayor rendimiento (89.5 wt.%) a una temperatura de 425°C, posterior a ésta el rendimiento de aceite comienza a disminuir; a una temperatura de 450°C, el aceite disminuye hasta 72.4 wt.%. Por otro lado, Ademiluyi y Akpan [32] reportan 86.5 wt.% de aceite, 0 wt.% de cera, 11.56 wt.% de carbón y 1.93 wt.% gases. El rendimiento de producto líquido reportado a 400°C en el presente trabajo se asemeja al resultado reportado por Panda [13].

Onwudili et al. [27], mencionan que el aceite es un líquido de tono café oscuro y de baja viscosidad. Panda [13] dice que a más bajas temperaturas el líquido es menos viscoso, y se vuelve más viscoso con el aumento de la temperatura, al igual que lo que ocurre en los resultados mostrados en el presente trabajo. Por su parte Ademiluyi y Akpan [32], reportan una densidad del producto de alrededor de 750 kg/m³ y una viscosidad de 5.33 cSt; la densidad del producto obtenido en el desarrollo del presente trabajo es poco más alta que la mencionada, mientras que la viscosidad muestra un valor más bajo que éste.

Panda [13] también señala que la cantidad de gases disminuye con el aumento de temperatura, y a menores temperaturas de operación el tiempo de residencia



aumenta, tal como se pudo observar en los resultados del presente trabajo, sin embargo, la cantidad de gases reportada en el presente trabajo a mayores temperaturas aumenta, no disminuye, como señala el autor antes mencionado.

5.4 Resultados de las pruebas con HDPE

Inicialmente se realizó una prueba a 350°C, pero el material sólo se derrite y se convierte en una placa dura y plástica, no hubo producción de aceite, sólo una poca cantidad de gases, por lo tanto, a 300°C el material tampoco lograría descomponerse para poder producir el aceite de hidrocarburos. En las pruebas a 450°C durante el proceso se produce un aceite de hidrocarburos, pero posteriormente se convierte en cera al alcanzar la temperatura ambiente. A 400°C sí se logró obtener el aceite de hidrocarburos.

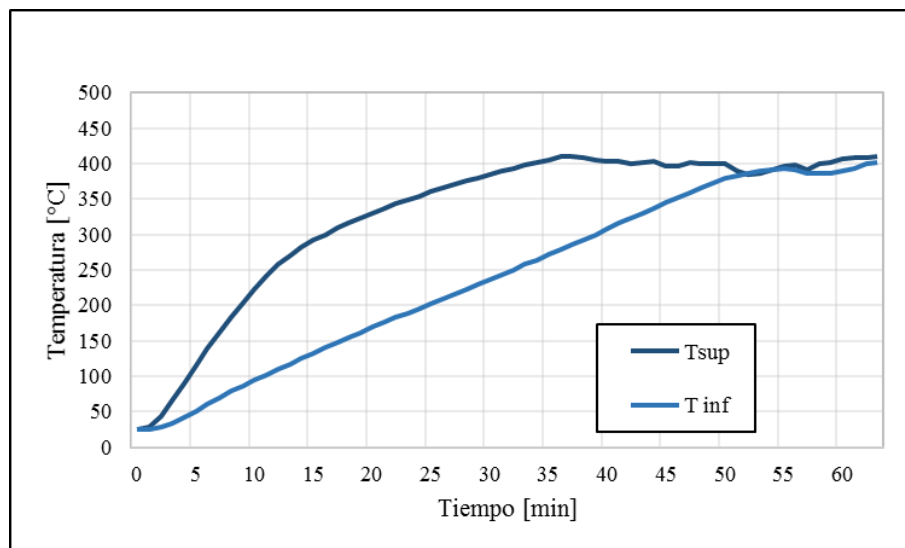


Figura 5.17 Rampas de calentamiento de HDPE a 400°C.

Como se puede observar de la Figura 5.17, el tiempo que toma alcanzar la temperatura de trabajo establecida es aproximadamente 63 minutos; también se puede observar que alrededor de los 50 minutos hay una disminución en la temperatura, esto se debe a que a partir de los 50 minutos comienza a producirse el aceite de hidrocarburos como se puede apreciar en la Figura 5.18.



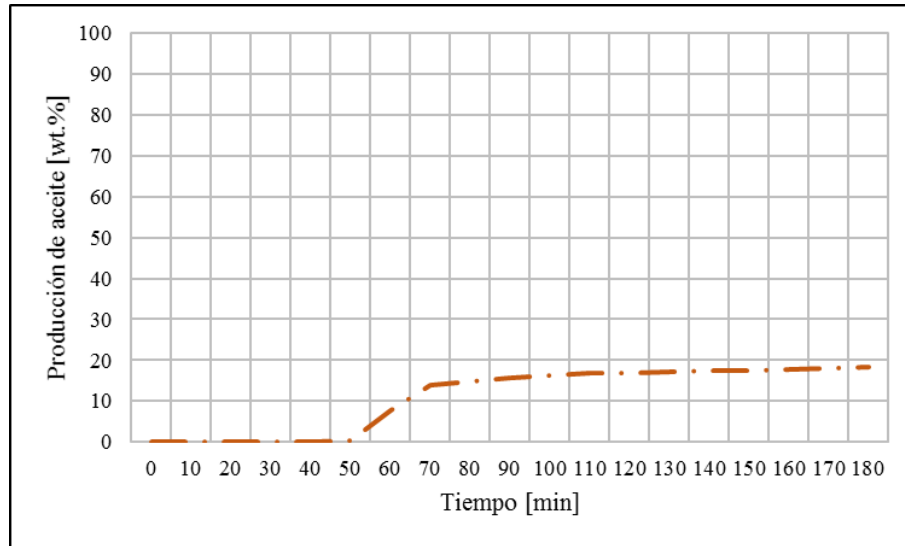


Figura 5.18 Rendimiento de producción de aceite de HDPE.

En la Figura 5.18 se observa que el rendimiento de producción de aceite de este material es muy bajo, aunado a que el tiempo de residencia es largo.

El material obtenido tiene el aspecto como se muestra en la Figura 5.19, es de color café oscuro y no tiene apariencia muy viscosa.



Figura 5.19 Aceite de hidrocarburos del HDPE.

Este material al igual que el LDPE, presenta dos tipos de residuos, cera y sólidos. En la Tabla 5.10 se muestra la distribución de los productos obtenidos de la pirólisis de este material.



Tabla 5.10 Distribución de los productos de la pirólisis de HDPE

Temperatura [°C]	Aceite [wt. %]	Residuos Cera/Sólidos [wt. %]	Agua [wt. %]	Gases no condensables [wt. %]
400	18.2	6.0/66.0	8.0	1.8

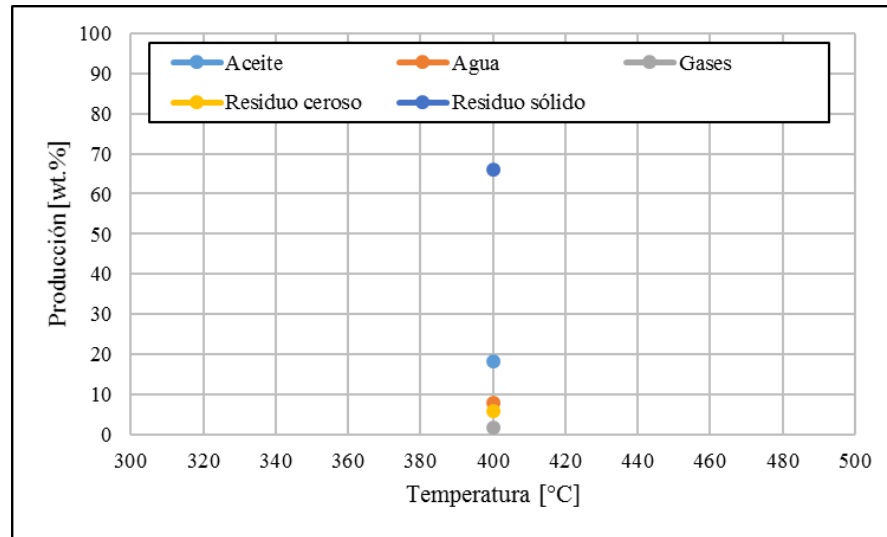


Figura 5.20 Distribución de los productos de la pirólisis de HDPE.

De la Tabla 5.10 se puede observar que una gran cantidad de masa no logra descomponerse, obteniéndose residuos sólidos; y el resto de los productos presenta bajos niveles.

Posteriormente se analizaron algunas propiedades del aceite obtenido de este material, presentando los datos de la Tabla 5.11.

Tabla 5.11 Propiedades del aceite de hidrocarburos de HDPE

Temperatura [°C]	Poder calorífico superior [kJ/kg]	Poder calorífico inferior [kJ/kg]	Densidad [kg/m ³]	Viscosidad cinemática [cSt]
400	43465.00	40972.34	756.88	2.0180

Como se mencionó anteriormente, la viscosidad del aceite obtenido de este material no es muy alta, al igual que su densidad, por otro lado, el poder calorífico muestra un alto valor.



5.4.1 Comparaciones con resultados de la literatura: HDPE

Abdulkareem y Eleburuike [35], mencionan en su trabajo que la producción de líquido comienza alrededor de los 60 minutos, valor cercano a lo reportado anteriormente en este capítulo; y señalan que los residuos obtenidos del proceso de pirólisis de HDPE son cera, sin embargo, en el presente trabajo se reportan dos tipos de residuos sólidos y cerosos.

En el trabajo desarrollado por Kumar y Singh [33] los productos reportados fueron, aceite, cera, gases y residuos sólidos; también reportan que con el aumento de la temperatura el líquido de hidrocarburos obtenido se vuelve más viscoso, presentando también bajas producciones de líquido y cera, señalando que, a una temperatura de 400°C, la producción de aceite fue de sólo 23%, todos estos resultados concuerdan en gran medida con el presente trabajo. Por otro lado, presentan una baja producción de residuos sólidos, contrario al resultado mostrado anteriormente en este capítulo, donde se reportan altos niveles de este producto. Estos autores también señalan la producción de cera, pero sólo por encima de 450°C, mientras que el presente trabajo a 450°C ya se puede observar la presencia de cera.

Proaño y Crespo [34] determinaron que las condiciones óptimas para obtener la mayor producción de aceite era a 400°C y 2 horas de residencia, resultado que se asemeja a lo observado en los resultados del presente trabajo, obteniendo una producción de aceite de 18.2 wt.%, mientras que estos autores reportan 32.64 wt.% después de la destilación. Las propiedades obtenidas por estos autores no coinciden con las obtenidas en el presente trabajo, ya que el poder calorífico reportado es muy elevado (56 709 J/g), y presentan una baja viscosidad (0.957 cSt), por otro lado, la densidad (0.759 g/ml) presenta un valor muy similar al mencionado anteriormente en este capítulo.

Proaño y Crespo [34] también mencionan la presencia de agua en las muestras obtenidas, indicando la presencia de carbón, y dióxido de carbono en los gases colectados, lo cual indica combustión al inicio del proceso de pirólisis; en el presente trabajo no se analizaron los gases, pero en los residuos y en las muestras líquidas obtenidas se observa la presencia de agua.



Existen diferencias en los resultados del presente trabajo y la literatura, debido a los distintos tiempos de residencia, así como el tipo de reactor empleado.

5.5 Análisis termoeconómico

Un análisis termoeconómico basado en el uso del concepto de exergía, aplicado al reactor de pirólisis tipo *semi-batch* mostrado en la Figura 4.1 ha sido realizado para determinar el costo de producción de aceite de hidrocarburos.

El análisis termoeconómico permite determinar los costos de producción basado en la calidad de los procesos de conversión de la energía por el uso de un criterio racional de distribución de costos [44,45]. La Figura 5.21 representa un esquema para la aplicación de un balance de costos mediante un análisis termoeconómico.

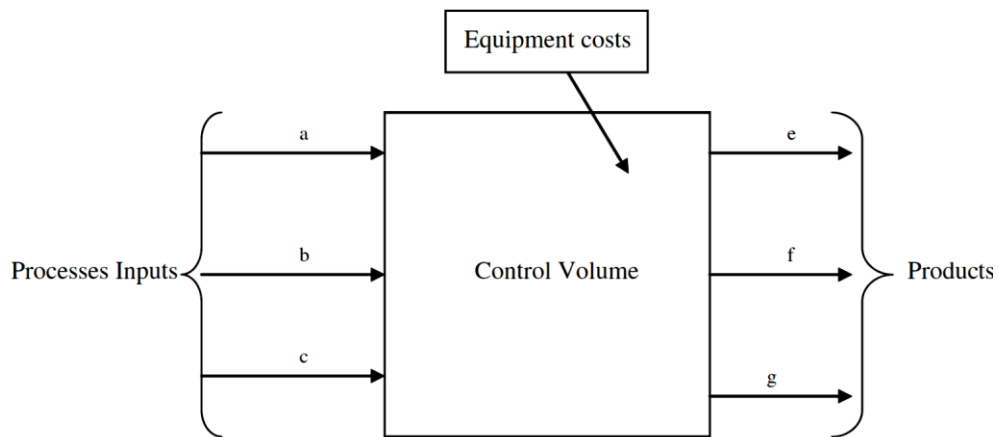
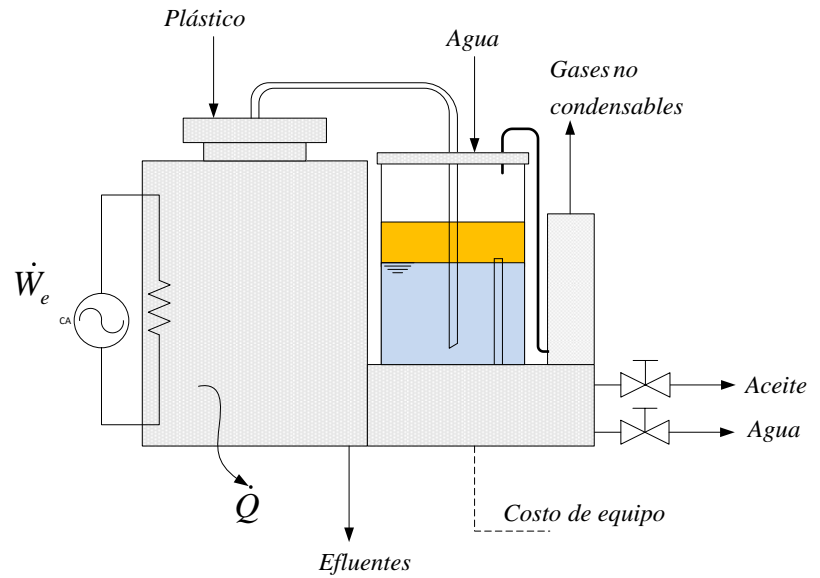


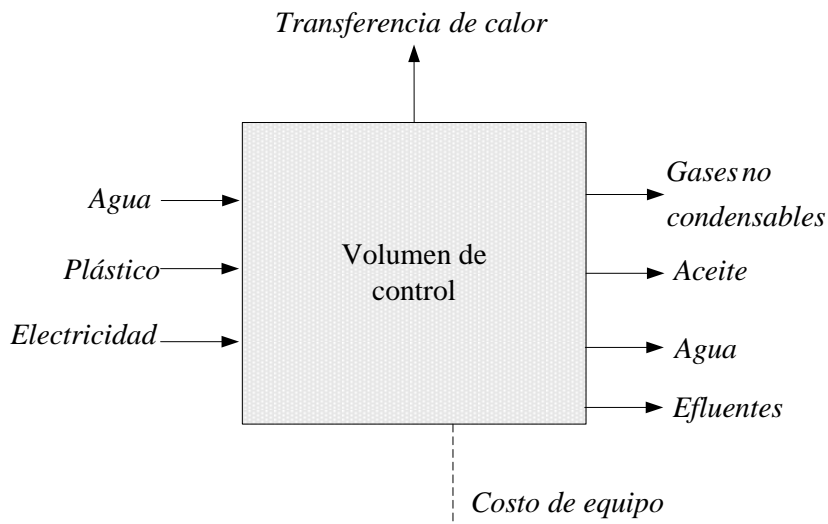
Figura 5.21 Volumen de control para aplicación de balance de costo [46].

La Figura 5.22 a) muestra las entradas y productos obtenidos a través del proceso de pirólisis; mientras la Figura 5.22 b) muestra el volumen de control correspondiente al mismo sistema.





a)



b)

Figura 5.22 Volumen de control esquema de entradas y productos para el análisis termoeconómico. a) Equipo de pirólisis y b) Volumen de control para el sistema.

Para el volumen de control mostrado en la Figura 5.22 b) el balance de costo está representado por la Ecuación (5.1)

$$c_{w,1}B_{w,1} + c_{mw}B_{mw} + c_eB_e + CE = c_{oil}B_{oil} + c_gB_g + c_{w,2}B_{w,2} + c_{ef}B_{ef} + c_qB_q \quad (5.1)$$



donde c , representa el costo por unidad de energía, B representa la exergía y CE representa el costo asociado con la adquisición y operación del equipo; los subíndices w , e , mw , oil , g , ef y q , corresponden a agua, electricidad, residuos plásticos, aceite, gases no condensables, efluentes y transferencia de calor, respectivamente.

Para este análisis las siguientes consideraciones fueron asumidas:

- El agua a la entrada y en los productos se encuentran en las mismas condiciones de temperatura y presión, por lo que:

$$c_w (B_{w,1} - B_{w,2}) = 0$$

- Los efluentes, así como el calor disipado y los gases no condensables no son aprovechados en otro proceso (desperdicios), por lo tanto:

$$c_g = c_{ef} = c_q = 0$$

- Los residuos plásticos no tienen costo alguno.

$$c_{mw} = 0$$

Con lo anterior, y despejando para obtener el costo de producción de aceite, la expresión (5.1) toma la siguiente forma:

$$c_{oil} = \frac{c_e B_e + CE}{B_{oil}} \quad (5.2)$$

El parámetro CE puede ser determinado mediante la recuperación de capital de inversión para la adquisición del reactor mostrado anteriormente, el cual está representado por la Ecuación (5.3) [47].

$$CE = P \left[\frac{i(1+i)^N}{(1+i)^N - 1} \right] \quad (5.3)$$



donde i representa la tasa de interés efectivo, N el número de periodos de capitalización, y P es el capital total invertido en el equipo a valor presente. Para este caso los costos de operación y mantenimiento no han sido tomados en cuenta.

5.5.1 Aplicación del análisis termoeconómico para residuos plásticos

Para este análisis, se han considerado los casos de mayor producción de hidrocarburos líquidos. En los resultados de este capítulo se muestra que los dos materiales de mayor producción son poliestireno expandido (EPS) y polipropileno (PP) con un rendimiento máximo de 69 wt.% y 74.6 wt.%, respectivamente.

Los resultados obtenidos en los experimentos desarrollados y presentados en este capítulo pueden ser utilizados como parámetros de entrada para el desarrollo del análisis de costo.

Para el caso de estudio del polipropileno (PP) se presentan los siguientes parámetros:

- Masa de residuo plástico: 1.018 kg.
- Potencia eléctrica consumida por el equipo: 1.8 kW.
- Tiempo de operación: 90 min.
- Volumen de agua utilizado durante el proceso: 0.002 m³.
- Masa de agua obtenida durante el proceso: 0.132 kg.
- Masa de aceite obtenida: 0.611 kg.
- Masa de gases no condensables: 0.085 kg.
- Masa de efluentes: 0.19 kg.
- Costo de la energía eléctrica [48]: 0.956 \$/kWh.

Para el caso del poliestireno expandido (EPS), los siguientes parámetros han sido considerados.

- Masa de desecho plástico: 0.251 kg.



- Potencia eléctrica consumida por el equipo: 1.8 kW.
- Tiempo de operación: 60 min.
- Volumen de agua utilizado durante el proceso: 0.002 m³.
- Masa de agua obtenida durante el proceso: 0.064 kg.
- Masa de aceite obtenida: 0.172 kg.
- Masa de gases no condensables: 0.011 kg.
- Masa de efluentes: 0.004 kg.
- Costo de la energía eléctrica [48]: 0.956 \$/kWh.

5.5.2 Eficiencia exergética

Además de determinar el costo de la producción de aceite a través del proceso de pirólisis, un análisis de eficiencia exergética puede ser determinado; de acuerdo a la definición de eficiencia exergética para un proceso químico propuesta por Szagut et al. [49], se tiene que:

$$\eta_{ex} = \frac{\text{Exergía util de los productos}}{\text{Exergía de alimentación}} = \frac{B_{oil}}{B_{mw} + B_e} \quad (5.4)$$

En este caso, la exergía útil se encuentra representada por la exergía del producto líquido obtenido en el proceso, mientras que la exergía de alimentación está dada por los residuos plásticos y la potencia eléctrica consumida.

De acuerdo a Laner et al. [50] la exergía de los residuos plásticos tiene un valor aproximado de 44 MJ/kg, mientras que la exergía del aceite obtenido puede ser determinada por la siguiente expresión:

$$B_{oil} = \phi \cdot m_{oil} PCI \quad (5.5)$$

donde ϕ toma valores de 1.04 para gas natural [51] y 1.08 para petróleo [52].



5.5.3 Resultados del análisis termoeconómico

Con la información anterior, los resultados obtenidos para el costo de producción para diferentes periodos de capitalización y una tasa de interés del 10% son representados en la Figura 5.23 para el caso del PP y EPS.

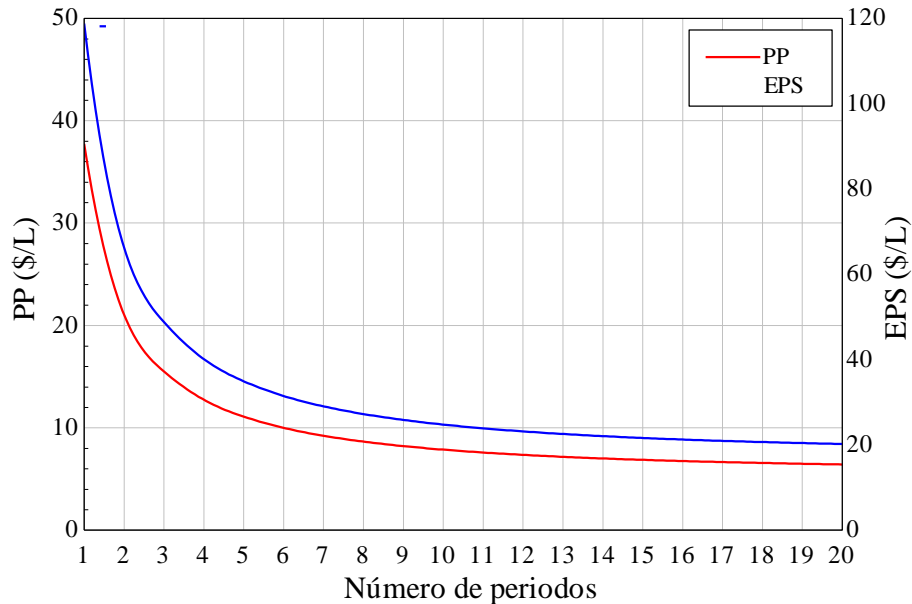


Figura 5.23 Costo de producción a diferentes periodos de capitalización.

Para el caso del EPS se tiene un costo de producción para 5 años de capitalización de 35.02 \$/L y 11.08 \$/L para el PP. La diferencia entre ambos productos se debe a que la baja densidad del EPS no permite que se introduzca una mayor cantidad del material, donde la máxima cantidad suministrada al equipo fue de aproximadamente 250 g, mientras que para el caso del PP se ha suministrado 1018 g, además, el fabricante recomienda que la máxima cantidad que se puede suministrar al reactor debe ser entre 700 a 1000 g.

De acuerdo a la Figura 5.23, para el caso del EPS los precios superan considerablemente el valor del combustóleo, el cual se encuentra en aproximadamente 10 \$/L, mientras que, para el PP, con un periodo de capitalización mayor a 10 años se puede tener un producto con una ganancia de aproximadamente 2 \$/L.

A simple vista el análisis puede mostrar que no puede ser factible producir de combustible a partir de la pirólisis. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que el equipo



utilizado es de baja capacidad y no se puede hablar con propiedad de una factibilidad económica.

Por lo anterior, se ha desarrollado un análisis considerando la fabricación o adquisición de un equipo de mayor capacidad. Para ello, se ha utilizado la Ecuación (5.6), la cual representa el costo del equipo de un volumen mayor al utilizado en el presente trabajo [46].

$$C_{eq} = C_r \left(\frac{S}{S_r} \right)^\alpha \tag{5.6}$$

donde C_r es el costo del equipo a un tamaño de referencia, C_{eq} , es el costo a un tamaño de interés, S_r es el tamaño del equipo de referencia, S es el tamaño del equipo de interés y α es el factor de escala, el cual para este caso toma un valor de 0.6.

La Figura 5.24 muestra el tiempo de producción que se necesita con respecto a la masa inicial en el reactor utilizado en este trabajo, tanto para el EPS como el PP. Existe un comportamiento independiente del valor de la masa para ambos materiales, para el caso del EPS se tiene de 60 minutos mientras que para el PP el proceso se lleva a cabo en aproximadamente 90 minutos.

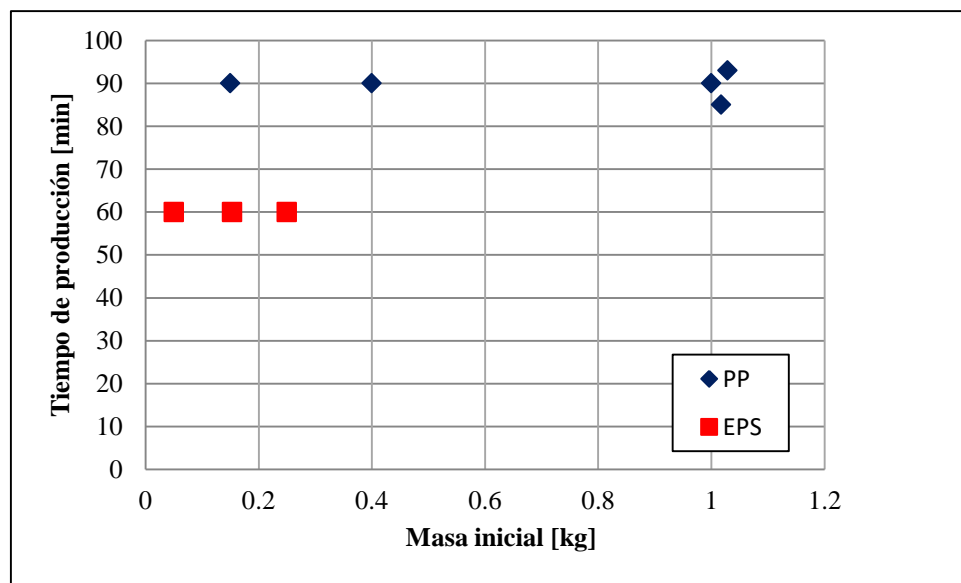


Figura 5.24 Tiempo de producción para diferentes masas iniciales.



Con esta información, se ha realizado un nuevo análisis de estimación considerando un reactor con capacidad de 2, 3 y 4 kg, y en un tiempo de producción de 60 y 90 minutos para el EPS y PP, respectivamente.

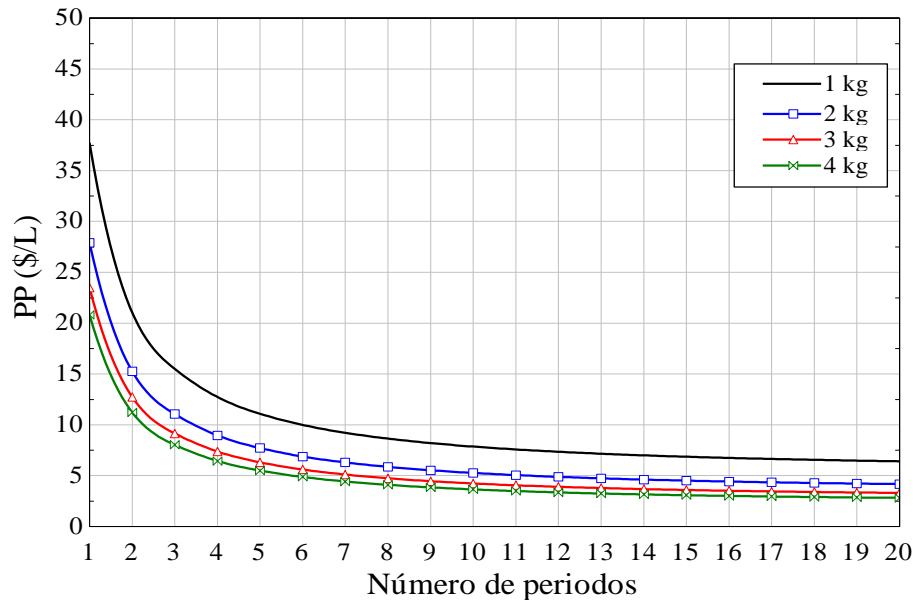


Figura 5.25 Costo de producción del PP para diferentes capacidades del reactor.

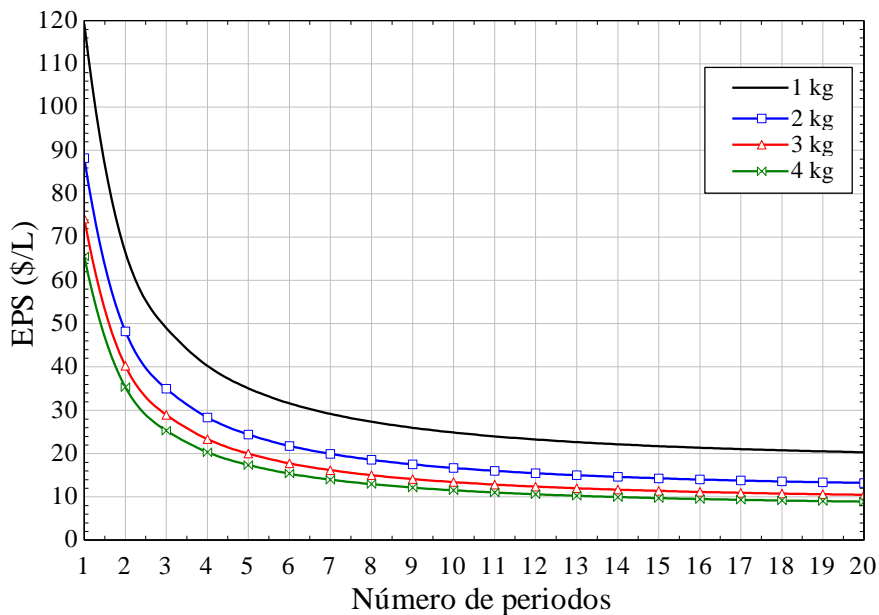


Figura 5.26 Costo de producción del EPS para diferentes capacidades del reactor.



Las Figuras 5.25 muestra el costo de producción para el PP, donde se puede notar que para un reactor de aproximadamente una capacidad de 3 y 4 kg (3y 4 veces la capacidad del reactor utilizado en este trabajo) se tiene un costo ligeramente menor al del combustóleo, en un periodo de capitalización igual. a 3 años; y para un periodo de 5 años se tiene una ganancia de 3 y 4 \$/L, respectivamente.

Para el caso del EPS, en un periodo de capitalización de 5 años, el costo de producción sigue siendo considerablemente más elevado que el combustóleo, como se muestra en la Figura 5.26. Sin embargo, de acuerdo a los análisis mostrados en la Tabla 5.2 de esta sección, el 60% de la producción es estireno, por lo que, tomando esta consideración se ha obtenido la Figura 5.26, la cual muestra el costo de producción de estireno, considerando un costo de destilación aproximado de 10 \$/L.

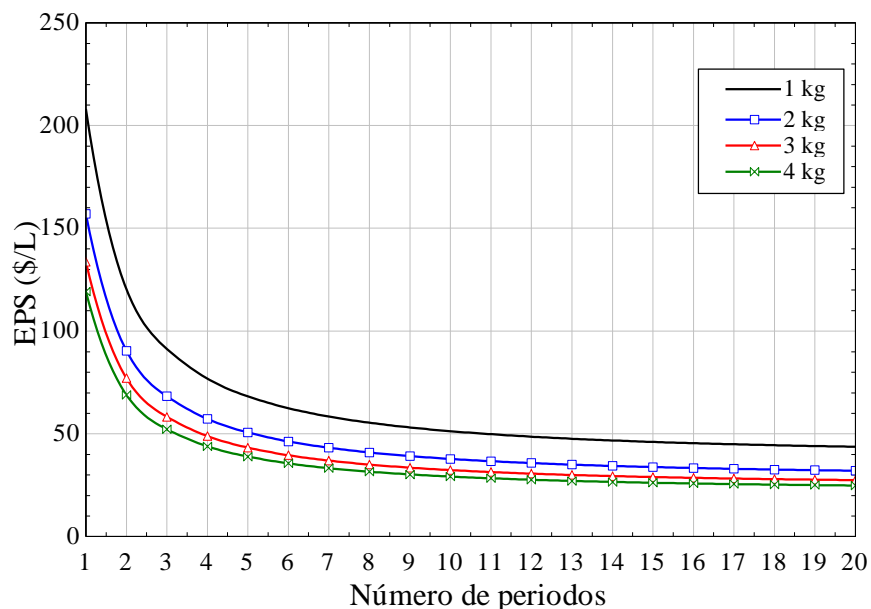


Figura 5.27 Costo de producción del EPS para diferentes capacidades del reactor.

Se sabe que actualmente el monómero de estireno tiene un valor en el mercado de 9 a 45 dólares/L, por lo tanto, la producción de monómero de estireno a partir de la pirolisis de polipropileno presenta un gran potencial para comercialización.



Tabla 5.11 Eficiencia exergética para distintas capacidades del reactor

Capacidad máxima del reactor	Eficiencia exergética [%]			
	1 kg	2 kg	3 kg	4 kg
PP	55.37	60.78	62.83	63.91
EPS	42.71	52.40	56.69	59.11

La Tabla 5.11 muestra la eficiencia exergética obtenida para los dos materiales analizados en esta sección para diferentes capacidades del reactor. A pesar que el rendimiento de ambos materiales (EPS y PP) es muy similar, una mayor eficiencia exergética es obtenida en el PP debido a su alto poder calorífico, y a que se puede suministrar una mayor cantidad de materia prima al reactor.

Los valores reportados en la Tabla 5.11 pueden incrementarse al aprovechar los gases producidos en el proceso de pirólisis, así como los efluentes, los cuales podrían tener un potencial energético.



Capítulo 6

Conclusiones y trabajos futuros

6.1 Conclusiones

El proceso de pirólisis permite el reciclaje químico de residuos plásticos, los cuales se sabe, presentan enorme impacto ambiental. En este trabajo se ha llevado a cabo la caracterización del proceso de pirólisis desarrollado mediante un equipo experimental para la recuperación de hidrocarburos líquidos y su factibilidad económica. Las principales conclusiones se presentan a continuación.

- Para la obtención de hidrocarburos líquidos de cualquier tipo de material en un reactor tipo *semi-batch*, la temperatura no debe ser menor a 350°C.
- Las temperaturas óptimas de operación para obtener la mayor producción de aceite de cada uno de los materiales analizados, son:

Para EPS: 450°C

Para PP: 450°C

Para LDPE: 450°C

Para HDPE: 400°C

- Una mayor obtención de líquido de hidrocarburos con mezclas de los primeros tres materiales se obtendrá con una temperatura de trabajo óptima de 450°C.
- Los mayores rendimientos de producción de líquido de hidrocarburos se obtienen de la pirolización de los materiales EPS y PP.



- Para la producción de aceite a partir del EPS a una temperatura de 400°C se tiene una menor producción que a 350°C, esto se debe a que hay mayor cantidad de gases no condensables a 400°C, como se puede observar en la Tabla 5.1.
- El producto obtenido a partir de la pirólisis del EPS contiene principalmente estireno, el cual es el monómero que se emplea en la polimerización para producir este tipo de plástico, así el EPS vuelve a su forma inicial completando así el ciclo de reciclaje.
- Con base al análisis cromatográfico, se determina que el aceite obtenido de la pirólisis de EPS no puede ser empleado como combustible, debido a sus componentes químicos, los cuales tienen propiedades de solvente, por lo tanto, dañaría un motor de combustión interna. Sin embargo, un proceso de destilación puede ser utilizado para la recuperación de estireno.
- En el proceso de pirólisis del EPS es donde se produce la mayor cantidad de agua y gases, en comparación con los otros tres materiales empleados.
- En los resultados de las pruebas experimentales con PP y LDPE se observa que a elevadas temperaturas de operación se requiere un menor tiempo de residencia. El tiempo de residencia es un parámetro importante ya que determina la factibilidad económica de producción de hidrocarburos líquidos al compararlos con hidrocarburos comerciales.
- Los residuos líquidos de PP remanentes en el fondo del reactor, indican que quizá haya componentes que no logran vaporizarse a las temperaturas empleadas, se necesitan temperaturas más altas para lograr convertir estos compuestos a gas, y a su vez en hidrocarburos líquidos.
- El HDPE es el material que presenta los poderes caloríficos más altos, y la producción de residuos sólidos más alta. Sin embargo, el rendimiento de producción es mucho más bajo comparado con el PP y EPS.
- Para fines de producción de líquido de hidrocarburos no se recomienda emplear polietileno de alta ni baja densidad, debido al bajo rendimiento de producción.



- El proceso de pirólisis permite una alta tasa de reciclaje en algunos casos.
- Es recomendable que el plástico sea triturado, ya que reduce el espacio utilizado y si se compacta se logra introducir una mayor cantidad de material. Otra razón es porque entre más fino sea el tamaño del triturado proporcionará un incremento a la velocidad de reacción ya que aumenta la superficie de contacto y esto reducirá el tiempo de reacción y por lo tanto de residencia.
- Debido al requerimiento de la ausencia de aire, las entradas y salidas del reactor deben estar perfectamente hermetizadas, esto evita la salida de gases, y olores durante el proceso; por otro lado, la introducción de oxígeno podría provocar un proceso de combustión, el cual afecta en la producción de aceite de hidrocarburos.
- Pocos trabajos en la literatura mencionan la producción de agua en el proceso, o humedad en las muestras, sin embargo, la mayoría menciona la producción de residuos sólidos tipo carbonosos, y como se menciona en los capítulos anteriores, esto indica la existencia de un proceso de combustión dentro del reactor, debido a pequeñas fracciones de aire remanentes en el mismo, del cual se produce agua.
- Es importante que el líquido de hidrocarburos esté libre de humedad, ya que esto reduce el poder calorífico de la sustancia.
- La pirólisis desde un punto de vista químico es un proceso muy complejo, donde intervienen muchos factores como lo pueden ser: la estructura y composición de la materia usada, la tecnología que se esté usando, la temperatura y presión, la velocidad con la que se calienta la materia, el tiempo de residencia, la velocidad y temperatura de enfriamiento; por lo que es difícil determinar con certeza qué fenómenos se producen dentro del reactor, por estas razones los resultados en las literatura difieren entre sí y difieren con algunos de los resultados del presente trabajo.
- Un análisis termoeconómico simple del proceso de pirólisis ha sido realizado. Los resultados han demostrado que es económicamente factible el uso de PP



para la obtención de un combustible sustituto del combustóleo si un reactor de mayor capacidad es utilizado para el proceso de pirolisis (3 y/o 4 kg), obteniendo una ganancia mínima de 3 \$/L aproximadamente para un periodo de capitalización de 5 años.

- Para el caso del EPS, el análisis demuestra que podría ser factible para la obtención de monómero de estireno, se ha considerado un costo de destilación de 10 \$/L y ha sido comparado con el costo del monómero de estireno en el mercado de 9 a 45 dólares/L. Los resultados muestran la factibilidad económica de la recuperación del estireno a partir del EPS.
- La mayoría de los autores citados en el presente trabajo, afirma que el aceite obtenido de estos materiales puede emplearse como sustituto de los combustibles convencionales, haciendo comparaciones con las características de los obtenidos y los ya empleados comúnmente.
- Es importante reconocer el grave problema de la generación de residuos plásticos y buscar soluciones.

6.2 Trabajos futuros

- Estudio de cinética química para una mejor comprensión del mecanismo de pirólisis.
- Empleo de otros tipos de plásticos y realizar mezclas de estos en las pruebas experimentales.
- Tratamiento de las aguas residuales del cilindro del condensador.
- La caracterización y valorización del estireno obtenido a partir del EPS, como producto solvente para la industria, o como se mencionó antes, como materia prima para volver a producir productos plásticos, señalando que estos serán recuperados nuevamente para volver a iniciar el ciclo de vida de los plásticos.
- Emplear catalizadores para aumentar el rendimiento de las reacciones, en especial en el caso del HDPE y LDPE, ya que los rendimientos de producto líquido son muy bajos.



- Diseñar un reactor que permita una fácil limpieza del mismo y de todos los accesorios, que resista mayores temperaturas que las empleadas en el presente trabajo, con mayor instrumentación, como un manómetro para indicar la presión durante todo el proceso, un control para la rampa de calentamiento, un sistema de enfriamiento para pruebas continuas o en tal caso un reactor de alimentación constante, un mejor aislamiento del reactor para evitar pérdidas de calor, adaptación para operación con una fuente de energía no convencional o energía residual de algún otro proceso.
- Diseño de una torre de destilación para la recuperación de diésel, gasolina y queroseno del aceite de hidrocarburos obtenidos, preferentemente adaptada al reactor pirolítico y alimentada con una fuente de energía no convencional o energía residual de algún otro proceso.
- Análisis cromatográfico de los gases colectados en el proceso para determinar los componentes químicos de estos, y de esta manera ser tratados y valorizados.
- Análisis para la caracterización, tratamiento y valorización de los residuos sólidos obtenidos.
- Análisis para la caracterización, tratamiento y valorización de la cera; por ejemplo, Onwudili et al. [27] mencionan en su trabajo que la cera se podría utilizar como cera de parafina o procesarla para extraer algunos de los componentes beneficiosos para la industria, también podría ser mejorada para producir fracciones más ligeras de combustible o hidrógeno gasificado para que sea más comercialmente beneficioso.
- Un desarrollo del análisis termoeconómico más completo es necesario para un proceso de pirólisis más eficiente, y para los gases producidos durante el proceso. Se requiere además del desarrollo termoeconómico del proceso de destilación para obtener un análisis más completo de la producción tanto de monómero de estireno como de combustibles convencionales tales como gasolina y diésel.



Referencias

- [1] Castells E. y Jurado L. (2012). Los plásticos residuales y sus posibilidades de valoración. Madrid: Díaz de Santos.
- [2] Steiner A. y Newman D. (2015). Global Waste Management Outlook. 19/08/2016, de United Nations Environment Programme (UNEP) Sitio web: http://www.unep.org/ietc/Portals/136/Publications/Waste%20Management/GWMO%20report/GWMO_report.pdf.
- [3] Cornish L. (1997). El ABC de los plásticos. Universidad Iberoamericana.
- [4] El reciclaje de los plásticos. 14/09/2016, de Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) Sitio web: <http://www.anipac.com/reciclajeplasticosuam.pdf>.
- [5] (2012). Los residuos sólidos. 14/09/2016, de Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) Sitio web: http://www.semarnat.gob.mx/sites/default/files/documentos/educacionambiental/publicaciones/expo_residuos_solidos.pdf
- [6] Hopewell J., Dvorak R., and Kosior E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci., Vol.364, Issue 1526, p.2115–2126.
- [7] (2016). International Energy Outlook 2016. 14/08/2016, de U.S. Energy Information Administration Sitio web: [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf).
- [8] (2013). Jerarquización de la gestión integral de residuos sólidos. 14/09/2016, de CEGESTI Sitio web:



http://www.cegesti.org/exitoempresarial/publicaciones/publicacion_230_0804_13_es.pdf.

- [9] Askeland R., Fulay P., Wright J. (2011). Ciencia e ingeniería de materiales. México: CENGAGE Learning.
- [10] Callister D. (2009). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. México: Limusa.
- [11] Schmid S. (2002). Fundamentos de manufactura ingeniería y tecnología. México: Prentice-Hall.
- [12] Groover M. (1997). Fundamentos de manufactura moderna: Materiales, procesos y sistemas. México: Prentice-Hall.
- [13] Panda K. (2011). Studies on process optimization for production of liquid fuels from waste plastics. Rourkela: Department of Chemical Engineering National Institute of Technology.
- [14] (2000). Waste Strategy 2000 for England and Wales. Department for Environment, Food and Rural Affairs (DEFRA).
- [15] Garforth A., Ali S., Hernández J., y Akah A. (2004). Feedstock Recycling of Polymer Wastes. Current Opinion in Solid State & Materials Science, Vol.8, Issue 6, p.419-425.
- [16] La Mantia F. (2002). Handbook of plastics recycling. iSmithers Rapra Publishing.
- [17] Scott G. (2000). Green polymers. Polymer degradation and stability, ELSEVIER, Vol.68, Issue 1, p.1-7.
- [18] Billmeyer F.W. (2004). Ciencia de los polímeros. España: Reverté.
- [19] Castells E. y Velo E. (2012). Tratamiento y valorización energética de los residuos. Madrid: Díaz de Santos.



- [20] Vian A. (2006). Introducción a la química industrial. España: Reverté.
- [21] Gary J. y Handwerk G. (1980). Refino de petróleo: Tecnología y economía. España: Reverté.
- [22] Seung-Soo K. y Seungdo K. (2004). Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. Chemical Engineering Journal, ELSEVIER, Vol.98, p.53-60.
- [23] Pierella L. y Renzini M. (2007). Degradación térmica y catalítica de poliestireno, Estudios de caracterización del reactivo, productos y catalizadores. Congreso SAM/CONAMET 2007, p 529-1534.
- [24] Zhang Z., Hirose T., Nishio S., Morioka Y., Azuma N., Ueno A., Ohkita H., Okada M. (1995). Chemical Recycling of Waste Polystyrene Acids and Bases into Styrene over Solid. Industrial Engineering Chemistry Research, Vol.34, p.4514-4519.
- [25] Kaminsky W. (1991). Recycling of polymeric materials by pyrolysis. Macromolecular Chemistry, Macromol. Symp. Vol.48, p.381.
- [26] De la Puente, Arandes J., Sedran U. (1997). Recycled Plastics in FCC Feedstocks: Specific Contributions. Industrial & Engineering Chemical Research, Vol.36, p.4530-4534.
- [27] Onwudili J., Insura N., Williams P. (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. Journal of analytical and applied pyrolysis, ELSEVIER, Vol.86, p.293-303.
- [28] Carniti P., Beltrame P., Armada M., Gervasini A., Audisio G. (1991). Polystyrene thermodegradation. Ind. Eng. Chem. Res, Vol.30, p.1624–1629.



- [29] Tiikma L., Tamvelius H., Luik L. (2007). Coprocessing of heavy shale oil with polyethylene waste. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, ELSEVIER, Vol.79, Issues 1-2, p.191-195.
- [30] Williams P. y Slaney E. (2007). Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling*, ELSEVIER, Vol.51, Issue 4, p.754–769.
- [31] Kiran N., Ekinçi E., Snape C. (2003). Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene. *Waste Management*, ELSEVIER, Vol.24, p.173-181.
- [32] Ademiluyi A. y Akpan C. (2007). Preliminary evaluation of fuel oil produced from pyrolysis of waste water sachets. *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, Vol.11, Issue 3, p.127-131.
- [33] Kumar S y Singh R. (2011). Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol.28, Issue 4, p.659–667.
- [34] Proaño O. y Crespo S. (2009). Obtención de combustibles a partir de residuos plásticos. *Revista politécnica, Departamento de Ingeniería Química*. Vol.30, Issue 1, p.137-144.
- [35] Abdulkareem S. y Eleburuiké N. (2016). Pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) waste products into useful fuels. 06/09/2016, de Academia.edu Sitio web:
https://www.academia.edu/4428578/PYROLYSIS_OF_HIGH_DENSITY_POLYETHYLENE_HDPE_WASTE_PRODUCTS_INTO_USEFUL_FUELS.
- [36] Ortega, D., Norena, L., Aguilar, J., Hernandez, I. and Ramirez, V. (2006). Recycling of Plastic Materials Employing Zeolite and MCM-41 Materials. *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, Vol.5, Issue 3, p.189-195.



- [37] Gorke, E., Gartzten, L., Roberto, A., Martin, O., and Javier, B. (2007). Catalytic Pyrolysis of High Density Polyethylene on a HZSM-5 Zeolite Catalyst in a Conical Spouted Bed Reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol.5.
- [38] IKA. (2007). Operating Instructions Calorimeter System C 2000. USA.
- [39] Suarez J., Castro R., Masada F. (1999). Evaluación del poder calorífico superior en biomasa. *Invest. Agr. Sist. Recur. For*, Vol.8.
- [40] E.T.S. de Ingenieros Industriales. (2015). Tecnología de la combustión. 02/08/2016, de Universidad de Valladolid. Dpto. Ingeniería Energética y Fluidomecánica Sitio web: <http://docplayer.es/11241137-Calculos-de-combustion-de-un-producto-combustible-cuando-se-desconoce-su-composicion-diagramas.html>.
- [41] Brown G. y Sallee E. (1977). *Química Cuantitativa*. España: Reverté.
- [42] International Research Glassware. (1991). Instructions for the use of the Cannon-Fenske routine viscometer. USA.
- [43] Barquero M. (2006). *Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases*. Costa Rica: Universidad de Costa Rica (UCR).
- [44] Gaggioli R. (1983). Efficiency and costing. *ACS Symposium Series* 235.
- [45] Tsatsaronis G. (1993). Thermo-economic analysis and optimization of energy systems. *Prog Energ Combust*, ELSEVIER, Vol.19, Issue 3, p.227–257.
- [46] Oliveira Jr S. (2013). *Exergy: Production, cost and renewability*. London: Springer.
- [47] Sullivan W., Wicks E., Luxhoj J. (2003) *Ingeniería económica*. México: Prentice-Hall.
- [48] 14/09/2016, de Comisión Federal de Electricidad (CFE) Sitio web: http://app.cfe.gob.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/Tarifas/Tarifas_casa.asp?Tarifa=DACTAR1&anio=2016.



-
- [49] Szargut J, David R., Steward F. (1988). Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes. New York: Hemisphere Publishing.
- [50] Laner D., Rechberger H., De Soete W., De Meester S., Astrup T. (2015). Resource recovery from residual household waste: An application of exergy flow analysis and exergetic life cycle assessment. Waste Management, Vol.46, p.653-667.
- [51] Kotas T. (1995). The exergy method of thermal plant analysis. USA: Krieger Publishing Company.
- [52] Rivero R., Rendón C., Monroy L. (1999). The exergy of crude oil mixtures and petroleum fractions: calculation and application. Int J Thermodynamics, Vol.2, p.115–123.

