



REVALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS URBANOS MEDIANTE PIRÓLISIS: ESTUDIO TERMODINÁMICO, EXPERIMENTACIÓN, APLICACIÓN Y USOS

Paúl Palmay Paredes

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



REVALORIZACI3N ENERG3TICA DE RESIDUOS PL3STICOS URBANOS MEDIANTE PIR3LISIS: ESTUDIO TERMODIN3MICO, EXPERIMENTACI3N, APLICACI3N Y USOS

PA3L PALMAY PAREDES



TESIS DOCTORAL
2022

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
REVALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS URBANOS MEDIANTE PIRÓLISIS: ESTUDIO TERMODINÁMICO,
EXPERIMENTACIÓN, APLICACIÓN Y USOS
Paúl Palmay Paredes

PAÚL PALMAY PAREDES

**REVALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE
RESIDUOS PLÁSTICOS URBANOS MEDIANTE
PIRÓLISIS: ESTUDIO TERMODINÁMICO,
EXPERIMENTACIÓN, APLICACIÓN Y USOS**

TESIS DOCTORAL

Dirigida por

Joan Carles Bruno y Alberto Coronas
Departament d'Enginyeria Mecànica



UNIVERSITAT ROVIRA i VIRGILI

Tarragona, Julio 2022

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
REVALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS URBANOS MEDIANTE PIRÓLISIS: ESTUDIO TERMODINÁMICO,
EXPERIMENTACIÓN, APLICACIÓN Y USOS
Paúl Palmay Paredes



UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI
DEPARTAMENT OF MECHANICAL ENGINEERING
Avgda Països Catalans, 26; 43007 Tarragona (Spain)

Declaración

Joan Carles Bruno y Alberto Coronas, profesores del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona,

HACEN CONSTAR

Que la tesis doctoral titulada “REVALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS URBANOS MEDIANTE PIRÓLISIS: ESTUDIO TERMODINÁMICO, EXPERIMENTACIÓN, APLICACIÓN Y USOS”, que presenta Paul Palmay Paredes para la obtención del título de Doctor, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el grupo de investigación CREVER del Departamento de Ingeniería Mecánica, y reúne los requisitos para optar a la Mención de Internacional.

Tarragona, 28 de junio de 2022

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
REVALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS URBANOS MEDIANTE PIRÓLISIS: ESTUDIO TERMODINÁMICO,
EXPERIMENTACIÓN, APLICACIÓN Y USOS
Paúl Palmay Paredes

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
REVALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS URBANOS MEDIANTE PIRÓLISIS: ESTUDIO TERMODINÁMICO,
EXPERIMENTACIÓN, APLICACIÓN Y USOS
Paúl Palmay Paredes

Dedicatoria

Dedico todo el trabajo y empeño puesto en esta tesis a:

Gato, Santy y Feli por ser la fuente de mi inspiración y ser la alegría de mis días.

A mi amada esposa Sofy por su paciencia, amor y apoyo a lo largo de todo este trayecto.

A mi querido padre Jaime que a su manera supo guiarme y darme ánimo en cada momento.

A mi querida madre, allá en el cielo donde quiera que estés esto va por ti.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
REVALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS URBANOS MEDIANTE PIRÓLISIS: ESTUDIO TERMODINÁMICO,
EXPERIMENTACIÓN, APLICACIÓN Y USOS
Paúl Palmay Paredes

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer de una forma muy especial al Dr. Joan Carles Bruno por su apoyo y guía en el transcurso de este trabajo de investigación, ha sido todo un placer el trabajo en conjunto. De igual forma, mis sinceros agradecimientos al Dr. Alberto Coronas por su guía a lo largo de estos años.

De la misma manera, mis sinceros agradecimientos a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo por la confianza depositada en mi para poder llevar a cabo esta investigación y el aporte para la adquisición de los equipos, reactivos y el desarrollo de todas las actividades asociadas con este estudio.

También, mi gratitud con la Ingeniera Caterine Donoso de la Escuela de las Fuerzas Armadas quien fue más que una colega una amiga con quien pudimos sacar adelante este proyecto.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
REVALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS URBANOS MEDIANTE PIRÓLISIS: ESTUDIO TERMODINÁMICO,
EXPERIMENTACIÓN, APLICACIÓN Y USOS
Paúl Palmay Paredes

Resumen

Debido a la constante y creciente demanda anual de plásticos, se prevé para el año 2040 alcanzar una generación de residuos plásticos cercano a los 70 millones de toneladas. Este es un problema ambiental latente y de gran preocupación en muchos países con una pobre cultura de reciclaje o ineficientes políticas de gestión de residuos. En este sentido se hace imperativo la búsqueda de tecnologías que ayuden a la disminución del impacto ambiental generado por la disposición final de este tipo de residuos. Dentro de estas alternativas tecnológicas se encuentran los métodos para la recuperación de residuos plásticos, como son el reciclado químico por pirólisis. Esta es una alternativa prometedora y viable para la conversión de macromoléculas hidrocarbonadas en productos de bajo peso molecular y fracciones que pueden ser utilizadas como combustibles alternativos, consiguiendo una recuperación energética a partir de plásticos. Es así que, el presente estudio tiene como objetivo la revalorización energética de residuos plásticos urbanos mediante pirólisis para lo cual de una forma experimental se contempla cuatro etapas en las que se fundamentó el trabajo de investigación y que van desde el análisis y caracterización de residuos plásticos hasta el empleo final del aceite pirolítico obtenido. En este análisis, primero se realizó un muestreo de residuos sólidos plásticos en la ciudad de Riobamba – Ecuador, para un posterior análisis de la termodinámica de la reacción de degradación de los diferentes plásticos, a continuación, se realizó un estudio experimental mediante pirólisis térmica y también catalítica mediante un catalizador regenerado y reciclado de otros usos. Por último, después del estudio de las propiedades fisicoquímicas del combustible obtenido, se realizó un análisis experimental de aplicaciones industriales que se le puede dar al aceite pirolítico, su empleo en mezclas combustibles para reducir el empleo de combustibles no renovables y para mejorar las propiedades de combustibles pesados.

El muestreo de los residuos sólidos se llevó a cabo mediante un muestreo completamente aleatorio durante tres meses por diez días por mes, con el fin de determinar un procedimiento de limpieza y caracterización de dichos residuos. De esto, se obtuvo una muestra compuesta con un peso final de 45 kg, de los cuales el 59.48% de las muestras se podía identificar o permanecía la codificación del tipo de plástico a la que pertenece, mientras que el 40.52% restante no posee codificación o se ha perdido la figura de identificación. De este muestreo se pudo conocer que el 35.7% corresponde a Polietileno Terftalato (PET), el cual, de acuerdo con información revisada, es el plástico de más fácil y mayor porcentaje de reciclado, seguido del Polietileno (PE) con un 47% entre PE de alta y de baja densidad, también se tiene un 25.8% de polipropileno (PP) y por último, un 22.8% de poliestireno (PS), estos dos últimos plásticos son los que presentan un mayor porcentaje en los plásticos no identificados o por identificar.

Mediante termogravimetría se estudió la reacción de degradación de las diferentes muestras. Para el modelado del proceso de degradación se plantearon diferentes modelos isoconversionales para determinar el mejor de estos y poder realizar el

cálculo de los parámetros cinéticos y a partir de estos, los parámetros termodinámicos. Las temperaturas máximas de degradación que se obtuvieron se encuentran en el rango de 350 a 450°C.

Posteriormente se realizó la pirólisis térmica de PP, PS y PE en el rango de temperaturas antes mencionado en intervalos de 25°C. El resultado de la pirólisis es una fracción líquidas (bio-oil) y con un buen rendimiento a temperaturas de 400°C. Se obtuvieron fracciones líquidas del 81.4% para PS, 32% para PP, 68% para PE. Para el caso de mezclas de plásticos, los rendimientos más altos de fracción líquida se obtuvieron en aquellas mezclas que contenían PS en su composición, siendo la de mayor rendimiento la mezcla de 75% de PS y 25 % PP, con un 82.5%. Es importante mencionar que los productos obtenidos en todos los casos presentan un poder calórico superior a 40 MJ/kg. El análisis de las propiedades fisicoquímicas muestra, como se mencionó anteriormente, que el aceite pirolítico es una mezcla de hidrocarburos donde predominan los compuestos de bajo peso molecular. La presencia de PS que aporta compuestos aromáticos en la estructura, genera un punto de inflamación por debajo de 25°C en la mayoría de casos, una viscosidad dinámica baja y un poder calórico alto, por lo que se planteó el uso del aceite pirolítico proveniente del PS como agente fluidizante de fuel oil. Por otra parte, el aceite proveniente de la mezcla de PS con PP por sus características más similares al diésel se plantea su uso como aditivo en mezclas con diésel hasta un 10%.

Se concluye, por tanto, que el aceite de PS presenta un buen corte de viscosidad sin alterar el poder calórico del fuel oil, convirtiéndose en un buen candidato como reemplazo del solvente “cutter stock” que se usa comúnmente para esta aplicación. Por otro lado, se ha demostrado experimentalmente que el uso de la mezcla de PS y PP en adición al diésel comercial, en un quemador industrial, no presenta problemas de operación y tiene un comportamiento similar a la del combustible convencional. En cuanto a las pruebas como aditivo en un motor de combustión interna, la presencia del aceite pirolítico genera un aumento de la potencia del motor medido dinamómetro de rodillos y una disminución en emisiones sobre todo en mezclas del 2 a 5% en bio-oil. En resumen, la combinación del bio-oil, ya sea como fluidificante en fuel-oil o como componente en mezclas con diésel mejoran las propiedades en general del combustible sin perturbar el correcto funcionamiento de los procesos industriales de combustión, contribuyendo al cierre de la economía circular de los productos plásticos mediante su revalorización energética. El impacto de esta revalorización se muestra a modo de ejemplo en un caso de estudio en el capítulo final de la tesis en el que se demuestra la capacidad de los residuos plásticos de la ciudad de Riobamba para cubrir parcialmente las necesidades de una industria cerámica.

Abstract

Due to the constant and growing annual demand for plastics, it is expected that by the year 2040 the generation of plastic waste will reach close to 70 million tons. This is a latent environmental problem of great concern in many countries with a poor recycling culture or inefficient waste management policies. In this sense, it is imperative to search for technologies that help to reduce the environmental impact generated by the final disposal of this type of waste. Among these technological alternatives are methods for the recovery of plastic waste, such as chemical recycling by pyrolysis. This is a promising and viable alternative for the conversion of hydrocarbon macromolecules into low molecular weight products and fractions that can be used as alternative fuels, achieving energy recovery from plastics. Thus, the present study aims at the energetic revalorization of urban plastic waste by pyrolysis, for which four experimental stages are contemplated in which the research work was based, ranging from the analysis and characterization of plastic waste to the final use of the pyrolytic oil obtained. In this analysis, first a sampling of solid plastic waste was carried out in the city of Riobamba - Ecuador, for a later analysis of the thermodynamics of the degradation reaction of the different plastics, then, an experimental study was carried out by means of thermal and also catalytic pyrolysis by means of a regenerated and recycled catalyst from other uses. Finally, after the study of the physicochemical properties of the fuel obtained, an experimental analysis of industrial applications that can be given to pyrolytic oil, its use in fuel mixtures to reduce the use of non-renewable fuels and to improve the properties of heavy fuels was carried out.

Sampling of the solid wastes was carried out by means of a completely random sampling for three months for ten days per month, in order to determine a procedure for cleaning and characterizing the wastes. From this, a composite sample was obtained with a final weight of 45 kg, of which 59.48% of the samples could be identified or the coding of the type of plastic to which they belonged remained, while the remaining 40.52% had no coding or the identification figure was lost. From this sampling it was found that 35.7% corresponds to Polyethylene Terphthalate (PET), which, according to the information reviewed, is the plastic with the easiest and highest percentage of recycling, followed by Polyethylene (PE) with 47% between high and low density PE. There is also 25.8% of polypropylene (PP) and lastly, 22.8% of polystyrene (PS), these last two plastics are the ones with the highest percentage of unidentified or unidentified plastics.

The degradation reaction of the different samples was studied by thermogravimetry. For the modeling of the degradation process, different isoconversional models were used to determine the best one and to be able to calculate the kinetic parameters and from these, the thermodynamic parameters. The maximum degradation temperatures obtained are in the range from 350 to 450°C.

Subsequently, thermal pyrolysis of PP, PS and PE was carried out in the aforementioned temperature range at 25°C intervals. The result of the pyrolysis is a

liquid fraction (bio-oil) with good yield at temperatures of 400°C. Liquid fractions of 81.4% for PS, 32% for PP, 68% for PE were obtained. For the case of plastic mixtures, the highest yields of liquid fraction were obtained in those mixtures containing PS in their composition, the highest yield being the mixture of 75% PS and 25% PP, with 82.5%. It is important to mention that the products obtained in all cases present a caloric value higher than 40 MJ/kg. The analysis of the physicochemical properties shows, as mentioned above, that the pyrolytic oil is a mixture of hydrocarbons in which low molecular weight compounds predominate. The presence of PS, which provides aromatic compounds in the structure, generates a flash point below 25°C in most cases, a low dynamic viscosity and a high calorific value, which is why the use of pyrolytic oil from PS as a fluidizing agent for fuel oil was proposed. On the other hand, the oil from the mixture of PS with PP, due to its characteristics more similar to diesel, is proposed for use as an additive in mixtures with diesel up to 10%.

It is concluded, therefore, that PS oil presents a good viscosity cut without altering the heating power of fuel oil, making it a good candidate as a replacement for the "cutter stock" solvent commonly used for this application. On the other hand, it has been experimentally demonstrated that the use of the mixture of PS and PP in addition to commercial diesel, in an industrial burner, does not present operating problems and has a behavior similar to that of conventional fuel. As for the tests as an additive in an internal combustion engine, the presence of pyrolytic oil generates an increase in engine power measured by roller dynamometer and a decrease in emissions, especially in mixtures of 2 to 5% in bio-oil. In summary, the combination of bio-oil, either as a fluidizing agent in fuel oil or as a component in blends with diesel, improves the overall properties of the fuel without disturbing the correct functioning of the industrial combustion processes, contributing to the closing of the circular economy of plastic products through their energetic revalorization. The impact of this revalorization is shown as an example in a case study in the final chapter of the thesis in which the capacity of plastic waste from the city of Riobamba to partially cover the needs of a ceramic industry is demonstrated.

Contribuciones del autor

Artículos en revistas académicas revisadas por pares

Publicados

1. Palmay, P.; Mora, M.; Barzallo, D.; Bruno, J.C. Determination of Thermodynamic Parameters of Polylactic Acid by Thermogravimetry under Pyrolysis Conditions. *Appl. Sci.* 2021, 11, 10192. <https://doi.org/10.3390/app112110192>
2. Palmay, P.; Puente, C.; Barzallo, D.; Bruno, J.C. Determination of the Thermodynamic Parameters of the Pyrolysis Process of Post-Consumption Thermoplastics by Non-Isothermal Thermogravimetric Analysis. *Polymers* 2021, 13, 4379. <https://doi.org/10.3390/polym13244379>
3. Palmay, P.; Haro, C.; Huacho, I.; Barzallo, D.; Bruno, J.C. Production and Analysis of the Physicochemical Properties of the Pyrolytic Oil Obtained from Pyrolysis of Different Thermoplastics and Plastic Mixtures. *Molecules* 2022, 27, 3287. <https://doi.org/10.3390/molecules27103287>

En revisión

1. Catalytic pyrolysis of recycled polypropylene using a regenerated FCC catalyst
2022-03-10 | Preprint
DOI: 10.21203/rs.3.rs-1412546/v1
CONTRIBUTORS: Paul Palmay; Carlos Medina; Caterine Donoso; Diego Barzallo; Joan Carles Bruno.
JOURNAL: *Clean Technologies and Environmental Policy* (Springer)
2. Bio oil as cutter stock in fuel oil blends for industrial applications
2022-01-30 | en revisión
CONTRIBUTORS: Paul Palmay, Caterine Donoso, Joan Carles Bruno and Alberto Coronas
JOURNAL: *Energy* (Elsevier)

Ponencias en congresos, conferencias y workshops

1. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 728 (2021) 12005, 11th International Conference on Environmental Science and Technology November 19-21, 2020, Beijing, China
“Influence of Temperature and Reaction Time on the Performance of Thermal Pyrolysis of Compact Polystyrene Waste”
2. International Conference on Polygeneration ICP 2021, Zaragoza, España
“Bio oil as cutter stock in fuel oil blends for industrial applications”

Otras contribuciones

Artículos en revistas académicas revisadas por pares

1. Palmay, P., Jaramillo-Uvidia, R. N., & Medina, C. (2021). Estudio cinético de la descomposición térmica del polietileno de alta densidad (HDPE) posconsumo a diferentes tasas de calentamiento. FIGEMPA: Investigación Y Desarrollo, 11(1), 61–67. <https://doi.org/10.29166/revfig.v11i1.3132>
2. Palmay-Paredes, P., Morocho-Delgado, S., Puente-Guijarro, C., & Donoso-Quimbita, C. (2021). Thermic pyrolysis of polypropylene waste as a source of fuel. Revista Mexicana De Ingeniería Química, 20(2), 1019-1027. <https://doi.org/10.24275/rmiq/IA2321>

Pasantías

La experimentación de la pirólisis tanto térmica como catalítica se ha desarrollado en el laboratorio de Operaciones Unitarias de la facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (Riobamba – Ecuador) bajo la supervisión de la doctora Lourdes Janneth Jara Samaniego PhD

De igual manera la regeneración de catalizadores agotados FCC se realizó en el laboratorio de Ingeniería y Separaciones de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE sede Latacunga (Ecuador), con el apoyo de la ingeniera Caterine Isabel Donoso Quimbita.

Tabla de contenido

Agradecimientos	x
Resumen	xii
Abstract	xiv
Contribuciones del autor	xvi
Tabla de contenido	xix
Lista de figuras	xxiii
Lista de tablas	xxvi
<u>Capítulo 1. Introducción, justificación y objetivos</u>	<u>28</u>
1.1. Introducción	29
1.2. Residuos plásticos urbanos	29
1.3. Identificación de plásticos	30
1.4. Separación de plásticos	31
1.5. Reciclaje de plásticos	31
1.5.1. Reciclaje Primario	31
1.5.2. Reciclaje Secundario	32
1.5.3. Reciclaje Terciario	32
1.5.4. Reciclaje Cuaternario	33
1.6. Pirólisis	35
1.6.1. Pirólisis térmica	35
1.6.2. Pirólisis catalítica	42
1.7. Cinética química del proceso de pirólisis de plásticos	43
1.8. Justificación y Objetivos	44
1.9. Metodología	45
1.10. Estructura de la tesis	46
<u>Capítulo 2. Estado del arte de Pirólisis Térmica y Catalítica</u>	<u>48</u>
2.1. Introducción	49
2.2. Producción de plásticos	49
2.3. Pirólisis térmica	49
2.4. Productos de pirólisis	51
2.5. Pirólisis catalítica	52
2.6. Usos y aplicaciones del aceite pirolítico	54
2.7. Conclusiones	56
<u>Capítulo 3. Análisis termodinámico del proceso de degradación térmica de plásticos en condiciones de pirólisis</u>	<u>57</u>
3.1. Introducción	58
3.2. Muestreo y caracterización de residuos plásticos urbanos	58
3.3. Resultados de la caracterización	58
3.3.1. Prueba de densidad	58

3.4.	Resultados de la caracterización mediante espectroscopía FTIR	59
3.5.	Análisis termogravimétrico	61
3.5.1.	Temperatura máxima de degradación	62
3.6.	Resultados del análisis termogravimétrico	62
3.6.1.	Análisis TG y DTG	62
3.6.2.	Cinética química del proceso de degradación	65
3.6.3.	Resultados modelos establecidos	67
3.7.	Parámetros termodinámicos del proceso de degradación	71
3.7.1.	Resultados parámetros termodinámicos	72
3.8.	Conclusiones	73

Capítulo 4. Estudio experimental de la producción de bio-oil a partir de diferentes plásticos y sus mezclas por pirólisis térmica **74**

4.1	Introducción	75
4.2	Equipo experimental y metodología	75
4.2.1	Condiciones de operación	76
4.2.2	Fracción líquida	79
4.2.3	Fracción sólida	79
4.2.4	Repetitividad del experimento	80
4.2.5	Caracterización	80
4.3	Resultados	80
4.3.1	Pirólisis de polipropileno	80
4.3.2	Caracterización de la fracción líquida del PP	81
4.3.3	Pirólisis de poliestireno	83
4.3.4	Caracterización de la fracción líquida del PS	84
4.3.5	Pirólisis de polietileno	85
4.3.6	Caracterización de la fracción líquida del PE	86
4.3.7	Mezcla de plásticos	88
4.4	Conclusiones	93

Capítulo 5. Estudio experimental de la producción de bio-oil por pirólisis catalítica **98**

5.1	Introducción	99
5.2	Regeneración del catalizador	99
5.2.1	Muestreo del catalizador	99
5.2.2	Regeneración	100
5.2.3	Caracterización del catalizador regenerado	102
5.2.4	Proceso de pirólisis catalítica	103
5.3	Resultados	103
5.3.1	Características del catalizador regenerado	103
5.3.2	Pirólisis catalítica	108
5.4	Conclusiones	111

Capítulo 6. Estudio experimental del uso industrial del bio-oil **113**

6.1	Introducción	114
6.2	Uso del bio oil como fluidizante de fuel oil base	114

6.2.1	Preparación y caracterización de las mezclas de bio oil y fuel oil	115
6.2.2	Resultados de las mezclas (fuel oil + bio oil)	117
6.3	Uso de bio oil como aditivo de diesel	119
6.3.1	Preparación de las mezclas con diesel	119
6.3.2	Resultados del uso como aditivo de diesel en quemadores industriales	119
6.4	Uso del bio oil como aditivo de diesel y uso en motores	121
6.4.1	Resultados	121
6.5	Conclusiones	123

Capítulo 7. Estudio de caso del uso del bio-oil obtenido por pirólisis **124**

7.1	Introducción	125
7.2	Procedimiento de cuantificación de los tipos de plásticos	125
7.3	Aplicación caso de estudio	125
7.3.1	Consumo de energía del proceso de fabricación de cerámicas	126
7.3.2	Recolección de datos	129
7.3.3	Balance de energía horno de cocción empresa de cerámica	130
7.4	Resultados	131
7.4.1	Cuantificación de cantidad de residuos plásticos	131
7.4.2	Balance de energía	134
7.5	Conclusiones	135

Capítulo 8. Conclusiones **136**

Bibliografía **139**

Anexos **147**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
REVALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS URBANOS MEDIANTE PIRÓLISIS: ESTUDIO TERMODINÁMICO,
EXPERIMENTACIÓN, APLICACIÓN Y USOS
Paúl Palmay Paredes

Lista de figuras

Figura 1.1. Mecanismos de reciclaje de plásticos.	34
Figura 1.2. Esquema de la etapa de iniciación.	40
Figura 1.3. Etapa de propagación.	41
Figura 1.4. Hidrogenación opción 1.	41
Figura 1.5. Hidrogenación opción 2.	41
Figura 1.6. Hidrogenación opción 2.	41
Figura 1.7. Hidrogenación opción 2.	42
Figura 1.8. Etapa de terminación.	42
Figura 1.9. Etapa de terminación.	42
Figura 1.10. Metodología de la experimentación.	46
Figura 2.1. Resultados de pirólisis expuestos por [64].	51
Figura 3.1. Procedimiento prueba de densidad.	59
Figura 3.2. Caracterización FTIR del HDPE.	59
Figura 3.3. Caracterización FTIR del PS.	59
Figura 3.4. Caracterización FTIR del PET.	60
Figura 3.5. Caracterización FTIR del PP.	60
Figura 3.6. Caracterización FTIR del PVC.	60
Figura 3.7. Método para la determinación de la temperatura de degradación por TGA.	62
Figura 3.8. TGA del PS.	62
Figura 3.9. TGA del PET.	62
Figura 3.10. TGA del HDPE.	63
Figura 3.11. TGA del PP.	63
Figura 3.12. TGA del PVC.	63
Figura 3.13. DTG del PS.	64
Figura 3.14. DTG del PET.	64
Figura 3.15. DTG del HDPE.	64
Figura 3.16. DTG del PP.	64
Figura 3.17. DTG del PVC.	64
Figura 3.18. Correlación de los datos a las tres tasas de calentamiento.	67
Figura 3.19. Correlación de los datos a las tres tasas de calentamiento.	68
Figura 3.20. Valor factor de correlación PS.	69
Figura 3.21. Valor factor de correlación PP.	69
Figura 3.22. Valor factor de correlación PVC1.	70
Figura 3.23. Valor factor de correlación PVC2.	70
Figura 3.24. Valor factor de correlación HDPE.	70
Figura 3.25. Valor factor de correlación PET.	70
Figura 3.26. Valor Curvas DTG de diferentes plásticos: (1) PS, (2) PET, (3) PE, (4) PP, (5) PVC a tres velocidades de calentamiento (5,10,15 K/min).	71
Figura 3.27. Cambio de energía libre de Gibbs.	73
Figura 4.1. Equipo de pirólisis.	76
Figura 4.2. Procedimiento de pirólisis.	77
Figura 4.3. Diseño experimental proceso de pirólisis.	78
Figura 4.4. Proceso de pirólisis.	79
Figura 4.5. Productos de la pirólisis del PP.	81
Figura 4.6. Composición de la fracción líquida del PP.	82
Figura 4.7. Productos de pirólisis de PS.	83
Figura 4.8. Composición de la fracción líquida del PS.	84

Figura 4.9. Productos de la pirólisis de PE.	86
Figura 4.10. Composición de la fracción líquida del PE.	87
Figura 4.11. Fracción líquida de la pirólisis de plásticos individuales.	88
Figura 4.12. Gráfico de los productos de pirolisis de las mezclas PS, PP y PET.	89
Figura 4.13. Gráfica productos de pirolisis de las mezclas PS, PP y PE.	90
Figura 4.14. Composición química de los productos de mezclas PS, PP y PE.	91
Figura 4.15. Gráfica de los productos de pirolisis de las mezclas PS y PP.	92
Figura 4.16. Composición química de los productos de mezclas PS y PP.	93
Figura 4.17. Productos de pirólisis de los diferentes plásticos y mezclas.	94
Figura 4.18. Comportamiento del poder calorífico de los productos de los diferentes plásticos y mezclas.	95
Figura 4.19. Comportamiento del índice cetano de los productos de los diferentes plásticos y mezclas.	95
Figura 4.20. Comportamiento del punto de inflamación de los productos de los diferentes plásticos y mezclas.	96
Figura 4.21. Comportamiento de la gravedad específica (15 °C) de los productos de los diferentes plásticos y mezclas.	96
Figura 4.22. Comportamiento del contenido de azufre de los productos de los diferentes plásticos y mezclas.	96
Figura 4.23. Comportamiento de la viscosidad cinemática (40 °C) de los productos de los diferentes plásticos y mezclas.	97
Figura 4.24. Comportamiento del contenido de agua y sedimentos de los productos de los diferentes plásticos y mezclas.	97
Figura 5.1. Diseño experimental del proceso de regeneración.	101
Figura 5.2. Tratamiento térmico rampa 1.	102
Figura 5.3. Tratamiento térmico rampa 2.	102
Figura 5.4. Análisis SEM en muestra de etanol 14h-R1.	105
Figura 5.5. Análisis SEM en muestra de tolueno 14h-R1.	105
Figura 5.6. Análisis SEM en muestra de etanol 12h-R1.	105
Figura 5.7. Análisis SEM en muestra de tolueno 12h- R1.	105
Figura 5.8. Análisis SEM en muestra de etanol 14h-R2.	105
Figura 5.9. Análisis SEM en muestra de tolueno 14h-R2.	105
Figura 5.10. Análisis SEM en muestra de etanol 12h-R2.	106
Figura 5.11. Análisis SEM en muestra de tolueno 12h-R2.	106
Figura 5.12. Gráfica TGA de las muestras SC, CR y CC.	107
Figura 5.13. Gráfica DTG de las muestras SC, CR y CC.	107
Figura 5.14. Esquema proceso de catálisis.	108
Figura 5.15. Productos de pirólisis catalítica de PP.	109
Figura 5.16. Composición del producto líquido de la pirólisis catalítica de PP.	109
Figura 5.16. Fracción líquida al 1%.	109
Figura 5.17. Fracción líquida al 2%.	109
Figura 5.18. Productos de pirolisis de mezclas de PS y PP.	110
Figura 6.1. Muestras de la fracción líquida con y sin destilación.	116
Figura 6.2. Comparación de propiedades fisicoquímicas de las mezclas.	119
Figura 6.3. Gráfica de las emisiones gaseosas de mezclas.	120
Figura 6.4. Resultados de destilación.	122
Figura 6.5. Resultados prueba dinanometro.	122
Figura 6.6. Emisiones gaseosas.	123

Figura 7.1. Distribución del consumo energético de energía en la fabricación de baldosas cerámicas.	127
Figura 7.2. Gráfico del movimiento del producto.	127
Figura 7.3. Esquema de un horno monoestrato de rodillos [134].	129
Figura 7.4. Consumo de combustible líquido Horno B&T 3200.	130
Figura 7.5. Esquema proceso de cocción.	130
Figura 7.6. Caracterización de los residuos plásticos con codificación (caso de estudio).	132
Figura 7.7. Caracterización de los residuos plásticos sin codificación (caso de estudio).	132
Figura 7.8. Distribución general de los residuos plásticos.	133
Figura 7.9. Cantidades generales de cada plástico en los RSP.	133
Figura 7.10. Distribución de productos obtenidos.	134
Figura 7.11. Resultados balance de energía.	135
Figura 7.12. Resultados balance de energía.	135

Lista de tablas

Tabla 1.1. Clasificaci3n de residuos en funci3n del tipo de resina.	30
Tabla 1.2. Principales t3cnicas de separaci3n de residuos pl3sticos.	31
Tabla 1.3. Efecto de la temperatura y tiempo de residencia.	37
Tabla 1.4. Principales tipos de reactores de pir3lisis.	38
Tabla 1.4. (continuaci3n).	40
Tabla 1.5. Propiedades de algunos catalizadores usados en pir3lisis.	43
Tabla 1.6. Principales modelos cin3ticos de degradaci3n t3rmica.	44
Tabla 3.1. Bandas o picos IR a modos vibratorios en el grupo at3mico.	60
Tabla 3.2. Resultados de la cin3tica qu3mica diferentes termopl3sticos.	68
Tabla 3.2. (Continuaci3n).	69
Tabla 3.3. Resultados par3metros termodin3micos.	72
Tabla 4.1. Caracter3sticas equipo de pir3lisis.	75
Tabla 4.2. Condiciones de operaci3n.	76
Tabla 4.3. Propiedades fisicoqu3micas del aceite pirol3tico.	80
Tabla 4.4. Productos de pirolisis a diferentes temperaturas PP.	80
Tabla 4.4. (Continuaci3n).	81
Tabla 4.5. Propiedades fisicoqu3micas de la fracci3n l3quida del PP.	82
Tabla 4.6. Productos de pirolisis a diferentes temperaturas PS.	83
Tabla 4.7. Propiedades fisicoqu3micas de la fracci3n l3quida del PS.	85
Tabla 4.8. Productos de pirolisis a diferentes temperaturas PE.	85
Tabla 4.8. (Continuaci3n).	86
Tabla 4.9. Propiedades fisicoqu3micas de la fracci3n l3quida del PE.	87
Tabla 4.10. Productos de pirolisis de las mezclas PS, PP y PET.	88
Tabla 4.10. (Continuaci3n).	89
Tabla 4.11. Propiedades fisicoqu3micas de la fracci3n l3quida del PS, PP y PET.	89
Tabla 4.11. (Continuaci3n).	90
Tabla 4.12. Productos de pirolisis de las mezclas PS, PP y PE.	90
Tabla 4.13. Par3metros fisicoqu3micos del producto l3quido de las mezclas de PS, PP y PE.	91
Tabla 4.14. Productos de pirolisis de las mezclas PS y PP.	92
Tabla 4.15. Par3metros fisicoqu3micos del producto l3quido de las mezclas de PS y PP.	93
Tabla 4.16. Propiedades fisicoqu3micas de los productos de los diferentes pl3sticos y mezclas.	94
Tabla 4.16. (Continuaci3n).	95
Tabla 5.1. Resultados An3lisis de tama3o de poro y 3rea superficial.	103
Tabla 5.1. (Continuaci3n).	104
Tabla 5.3. Resultados TGA.	107
Tabla 5.4. Composici3n qu3mica de la fracci3n l3quida mezclas PP y PS.	110
Tabla 5.5. Propiedades fisicoqu3micas de la fracci3n l3quida de mezclas de PP y PS.	111
Tabla 6.1. Refiner3as en Ecuador.	114
Tabla 6.2. Comparaci3n propiedades Cutter Stock vs Bio Oil.	115
Tabla 6.3. Descripci3n del test de manchas de referencia para determinar la compatibilidad de mezclas aplicable a fluidos con viscosidad superiores a 50 cSt.	116
Tabla 6.3. (Continuaci3n).	117
Tabla 6.4. Comparaciones propiedades fisicoqu3micas.	118
Tabla 6.5. Resultados emisiones gaseosas.	120

Tabla 6.6. Especificaciones del motor.	121
Tabla 6.7. Resultados de flash point.	122
Tabla 7.1. Características de la estructura modular del horno B&T 3200.	127
Tabla 7.2. Reacciones que se llevan a cabo en el horno de cocción.	128
Tabla 7.3. Condiciones para el balance de energía.	131
Tabla 7.4. Resultados de la pirolisis de plásticos de acuerdo a la alimentación de residuos.	134

Capítulo 1. Introducción, justificación y objetivos

1.1. Introducció

La grandíssima producció de residuos plàstics y la poca gestió de residuos que se realizan con estos en la mayoría de localidades a nivel mundial es una preocupante realidad en nuestros días. Entre las tecnologías de tratamiento de residuos plàsticos que se han desarrollado en los últimos años, la pirólisis constituye una tecnología en apogeo y en desarrollo, sobre todo por sus posibles aplicaciones en procesos reales en sustitución total o parcial de combustibles fósiles con ventajas como la disminución de la huella de carbono de estos productos. En este capítulo se incluye una breve descripción de las diferentes opciones de reciclaje de plàsticos que se tienen en la actualidad, y se presenta una breve introducción al proceso de pirólisis incluyendo todos los factores que afectan a los procesos de pirólisis térmica y catalítica, acompañado de una introducción de las técnicas y modelos usados para determinar la termodinámica de los procesos de degradación y así entender mejor la cinética de la reacción de degradación de plàsticos acompañada de una obtención de combustibles alternativos. Finalmente se presentan los objetivos de la investigación, así como la metodología y estructura de la tesis.






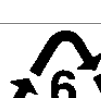

1.2. Residuos plàsticos urbanos

Se define como plástico a una macromolécula, un tipo de polímero, que puede presentar en su estructura monómeros de diferente tipo como olefínicos o aromáticos de acuerdo a la familia en que se enmarquen. Si bien es cierto que los polímeros naturales existen desde los inicios del planeta, no es hasta 1907 cuando se llegó a sintetizar el primer polímero sintético, la baquelita, y con ello el nacimiento de una era, en la que el uso de plàsticos / polímeros es parte de la vida cotidiana del ser humano con materiales básicos muy demandados. En las últimas décadas la producción de plàsticos se ha incrementado de una manera acelerada, desde 1950 hasta el 2012 de manera constante en un 8.7 % [1], y en un aparatoso 23% entre el año 2008 y el 2015, con proyecciones a la actualidad bastante alarmantes [2], pasando a cerca de 400 millones de kilogramos la producción de plástico. Debido al poco porcentaje de reciclado, que a nivel mundial apenas se acerca al 10% de la producción total, las proyecciones realizadas estiman que en el 2050 50 Mt de plàsticos terminarán en vertederos o en el medio ambiente [3] originando un impacto ambiental de gran magnitud. En conjunto se evalúa el impacto ambiental hasta el 2015 de 1.78 Gt de CO₂ equivalentes, tendiendo al incremento hasta 6.5 Gt de CO₂ [4]. En este escenario actual, el reciclaje / recuperación / gestión de los residuos sólidos plàsticos (RSP), por sus siglas en inglés, es un motivo de gran interés y enorme preocupación. Considerando que casi la mitad de los plàsticos producidos se utiliza para embalajes o artículos con una vida útil corta, el producto termina al final como residuo. La técnica más ecológica sería la separación de los residuos en diferentes tipos de plàsticos de acuerdo a la familia a la que pertenecen y reutilizarlos como materias primas para la producción de nuevos artículos plàsticos (reciclaje mecánico). Este tipo de reciclaje, no es posible realizarlo para todos los plàsticos recolectados, porque muchas piezas de plástico están contaminadas con metales, papel, diferentes tipos de polímeros y / u otros rellenos; además que al fin de cuentas el plástico reciclado mecánicamente terminará siendo nuevamente residuo, así como también que el número de reciclados es limitado mediante extrusión [5]. Actualmente, alrededor del 30% de los residuos plàsticos en los países de la Unión Europea se reciclan y alrededor del 70% se incineran o se depositan en vertederos [6]. Dado que la mayoría de los plàsticos en los residuos sólidos plàsticos tienen su origen en el petróleo, su disposición final en vertederos o su incineración no es una opción aceptable ambientalmente hablando. Mientras que el reciclaje químico puede ser una buena alternativa para plàsticos, no solo en su forma individual sino en mezcla o incluso contaminados, para producir productos con valor agregado de interés comercial [7,8].

1.3. Identificación de plásticos

Antes de cualquier tratamiento o disposición final que se le vaya a dar a los residuos plásticos, el primer filtro de este gran proceso es el reciclaje, proceso muy complejo para este tipo de materiales ya que depende principalmente del tipo de plástico y/o la familia de polímeros a la cual pertenece, como se mencionó anteriormente cerca del 51% de la producción de plásticos corresponde a los enmarcados en la familia de TERMOPLÁSTICOS, materiales que a temperaturas relativamente altas, se vuelve deformables o flexibles, se derriten cuando se calientan y se endurecen en un estado de transición vítrea cuando se enfrían lo suficiente. La recolección de este tipo de residuos no asegura que se pueda realizar este proceso adecuadamente, ya que son necesarias pruebas específicas para poder separarlos sin problemas de compatibilidad. Como ya se mencionó, en una misma muestra puede haber varios plásticos por lo que la separación debe realizarse para clasificar los diversos materiales y depende únicamente de la experiencia del personal de clasificación [9]. Hay que tener claro que una inadecuada clasificación puede conducir a una reducción de las propiedades del material reciclado, debido a la diferencia de puntos de fusión que presentan los materiales; un ejemplo claro de esto es la fragilidad que genera al (HDPE) cuando se incorpora el (PP) [10]. Como solución a este problema, es importante tomar en consideración la norma para la recolección de residuos plásticos que sirve como guía para su clasificación, y que se muestra la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Clasificación de residuos en función del tipo de resina.

Código	Abreviatura	Nombre	Aplicaciones
	PET / PETE	Polietilentereftalato (Polyethylene Terephthalate)	Botellas ligeras como de agua, jugo, etc., películas para hornos y aparatos electrónicos.
	PEAD/HDPE	Polietileno de alta densidad (High Density Polyethylene)	Envases de productos como leche, detergentes, lejía, cosméticos, limpiadores, fundas.
	PVC	Cloruro de polivinilo (Polyvinyl Chloride)	Embalaje de ampollas y recipientes de comida, tuberías, marcos de ventana, bolsas de sangres, aislamiento de hilos, juguetes y tarjetas de crédito.
	PE-BD/LDPE	Polietileno de baja densidad (Low Density Polyethylene)	Adhesivos, selladores, y revestimiento, además se usa para películas, tapas y botellas flexibles, bolsas.
	PP	Polipropileno (Polypropylene)	Se usa principalmente para fibras, artefactos, tuberías, accesorios, válvulas, zunchos, accesorios automotrices, embalajes flexibles, tapas de botellas, cierres, sorbetes.
	PS	Poliestireno (Polystyrene)	Envases de protección, envases de alimentos, botellas, aislamiento de edificios, cartuchos de cintas de vídeo, productos médicos.
	Otros	Hace referencia principalmente al Poliuretano (PU), Acrilonitrilobutadieno-estireno (ABS), Policarbonato (PC) Resina acetal, entre otros	Varios usos especialmente industriales o especializados

1.4. Separació de plàstics

Para la separació o classificació de plàstics de acuerdo con la identificació antes mencionada es necesario que los residuos estén con el respectivo logo de reciclaje y la numeración de acuerdo a la norma establecida, sin embargo, muchas veces los residuos no tienen dicho distintivo, o se ha perdido en la manipulación, por lo que la clasificación con técnicas instrumentales es importante. A continuación, se presenta en la tabla 1.2 las principales técnicas usadas.

Tabla 1.2. Principales técnicas de separación de residuos plásticos.

Técnica	Principio de Funcionamiento	Referencia
Espectroscopia de degradación inducida por láser (LIBS)	Se basa en el análisis de espectros de carbono y el hidrógeno como constituyentes principales presentes en las matrices poliméricas. Se registra una emisión de plasma producida por láser para el análisis espectral con el fin de comparar las huellas dactilares de estos plásticos con estándares pre establecidos.	[1]
Fluorescencia de Rayos X	Esta técnica utiliza rayos X producidos por una fuente, y luego irradia una muestra con ella. La mayoría de los casos utilizan tubos de rayos X, pero a veces también se utiliza material sincrotrón o radiactivo. El elemento que se está inspeccionando producirá una radiación de rayos X fluorescente con energías discretas (equivalentes a los colores en la luz óptica) que se caracterizan por estos elementos. Un color diferente significa un nivel de energía diferente. Midiendo los colores emitidos por los elementos, es posible determinar el elemento. Este es un análisis cualitativo. La cantidad de un elemento también se puede juzgar por la intensidad del color.	[2]
Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	FT-IR se utiliza para identificar diferentes tipos de polímeros y material plástico comparando los espectros de muestras de desechos con los de diferentes modelos de polímeros. Esta tecnología se utiliza ahora también para analizar el cambio estructural durante el reciclaje de polímeros	[3-6]
Método de Flotación	Es un método bastante sencillo que se basa en la diferencia de densidades de los plásticos para la identificación de su familia. Es necesario el uso de algunos solventes para esta identificación. Hay que recalcar que esta técnica es muy sencilla y en la que se puede basar la separación siendo corroborada por otra técnica instrumental.	[1,7,8]
Separación Magnética	También llamado MDS por sus siglas en inglés, es un método de separación física basado en las diferencias de densidad de los materiales [87]. En esta técnica de detección óptica se puede aplicar, pero en algún momento no tiene éxito debido al tamaño del material plástico presente.	[2]

1.5. Reciclaje de plásticos

Las diferentes técnicas de reciclaje de plásticos juegan un papel importante en la disposición final de los residuos plásticos, esencialmente en la generación de un nuevo polímero cuando se los reutiliza. Existen cuatro tipos de reciclaje de plásticos: primario, secundario, terciario y cuaternario, los cuales se muestran en la figura 1.1 y se detallan a continuación. Cabe indicar que cada técnica tiene sus propias ventajas y desventajas; y que un material al ser sometido a reciclado empieza a perder algunas de sus propiedades mecánicas y de utilidad.

1.5.1. Reciclaje Primario

Consiste en la conversión de residuos plásticos en artículos con propiedades físicas y químicas idénticas a las del material original. Es decir, es necesaria una clasificación previa y su identificación.

Este reciclaje se hace con termoplásticos. Este tipo de reciclaje plantea una línea de producción que consiste en separación, granulado, limpieza y peletizado.

1.5.2. Reciclaje Secundario

Se usa material reciclado para convertir los residuos plásticos en artículos con propiedades inferiores a las del polímero original, por lo que no es necesaria una separación y limpieza previa; incluso se pueden mezclar incluyendo tapas, papel, polvo, etc.; esta técnica se lleva a cabo mediante extrusión.

1.5.3. Reciclaje Terciario

Llamado también reciclaje químico, consiste en una degradación del polímero a compuestos químicos básicos y combustibles, constituye un cambio no solo físico sino también químico. En otras palabras, es una tecnología que transforma los residuos poliméricos, mediante una modificación de su estructura química, para producir sustancias que se utilizarán como productos o como materias primas en la fabricación de productos. Los procesos de reciclado químico de residuos poliméricos se pueden clasificar en dos grandes grupos: termólisis y quimiólisis o despolimerización química.

- **Termólisis:** Es cualquier proceso térmico que convierte los plásticos (además de aditivos y contaminantes) en moléculas más simples, para formar la materia prima o productos de refinería de alta calidad tales como la nafta, aceite crudo o gas. Los componentes orgánicos son convertidos mediante altas temperaturas hasta romper los enlaces de los polímeros, los principales procesos de termólisis se basan principalmente en técnicas de: pirólisis o craqueo térmico y gasificación convencional.
- **Quimiólisis:** Consiste en la descomposición del polímero mediante una reacción reversible, implicando ciertos agentes químicos, que conduce de nuevo a los monómeros de partida permite, emplear un reactivo químico, despolimerizar los plásticos completamente (obteniéndose monómeros) y posteriormente volver a sintetizar el polímero original u otros polímeros. De este modo, partiendo de residuos, tras un reciclado químico pueden obtenerse los precursores necesarios para volver a obtener un polímero, que sería indistinguible y tendría las mismas características que el original. Algunos métodos de reciclado químico ofrecen la ventaja de no tener que separar por tipos de resina plástica, es decir, que pueden tomar residuos plásticos mixtos reduciendo de esta manera los costos de recolección y clasificación obteniendo productos finales de muy buena calidad.
- **Hidrogenación:** en este caso los plásticos son tratados con hidrógeno y calor. Las cadenas poliméricas son rotas y convertidas en un petróleo sintético que puede ser utilizado en refinerías y plantas químicas.
- **Gasificación:** los plásticos son calentados con aire o con oxígeno. Así se obtienen los siguientes gases de síntesis: monóxido de carbono e hidrógeno, que pueden ser utilizados para la producción de metanol, amoníaco o incluso como agentes para la producción de acero en hornos de venteo.
- **Despolimerización:** este proceso se aplica a poliésteres, poliuretanos, poliacetales y poliamidas. Requiere altas cantidades separadas por tipo de resinas. Consiste en la aplicación de procesos solvolíticos como hidrólisis, glicólisis o alcoholólisis para reciclarlos y transformarlos nuevamente en sus monómeros básicos para la repolimerización en nuevos plásticos [9].

Los tratamientos químicos son muy variados y su aplicación depende del tipo de polímero. Los polímeros de condensación, como los poliésteres, poliuretanos y poliamidas, pueden despolimerizarse mediante la acción de reactivos químicos para obtener los monómeros originales. Esta quimiólisis implica reacciones de hidrólisis, alcoholólisis, aminólisis, etc., en función del reactivo empleado. Mediante tratamientos térmicos, pueden degradarse los residuos plásticos, generalmente polímeros de adición, como las poliolefinas, para obtener mezclas de hidrocarburos líquidos y gaseosos con diferentes aplicaciones. Finalmente, los residuos plásticos pueden utilizarse como agentes reductores en altos hornos, sustituyendo parcialmente al coque proveniente de las fuentes tradicionales, como son carbón y aceites minerales, proporcionando un gas más rico en hidrógeno y monóxido de carbono y con mayor poder reductor. Algunos de estos tratamientos se han desarrollado a nivel industrial, principalmente en Europa y Japón, aunque en menor medida que el reciclado mecánico [10].

Hoy en día se cuenta con dos técnicas principales como son la pirólisis, en que se recuperan las materias primas de los plásticos, de manera que se puedan rehacer polímeros puros con mejores propiedades y menos contaminación, o recuperación de combustibles, y la gasificación, técnica por la cual por medio del calentamiento de los plásticos se obtiene gas de síntesis. El reciclaje químico se fundamenta en la naturaleza del componente plástico y su proceso de polimerización en el momento de su fabricación. Así tenemos que para polímeros de condensación su despolimerización es la técnica más habitual consiguiendo sus monómeros básicos originales los cuales se pueden reintroducir al proceso o su uso industrial por ejemplo tenemos la hidrólisis, metanólisis o glicólisis. En tanto que, para plásticos de síntesis polimérica aditiva es difícil obtener sus monómeros originales mediante despolimerización, por lo que se utilizan procesos térmicos para obtener sus componentes elementales como hidrocarburos ligeros, gas de síntesis, coque, etc. En este proceso se encuentra el polipropileno, poliestireno, polietileno de baja y alta densidad, entre otros.

1.5.4. Reciclaje Cuaternario

Técnica en la cual mediante el calentamiento del plástico se consigue un aprovechamiento de la energía térmica liberada en este proceso, para llevar a cabo otros procesos, es decir el plástico es usado como combustible para reciclar energía. Como ventajas se pueden mencionar las siguientes: mucho menos espacio ocupado en los rellenos sanitarios, la recuperación de metales y el manejo de diferentes cantidades de desechos. Sin embargo, algunas de las desventajas tienen que ver con la generación de contaminantes gaseosos.

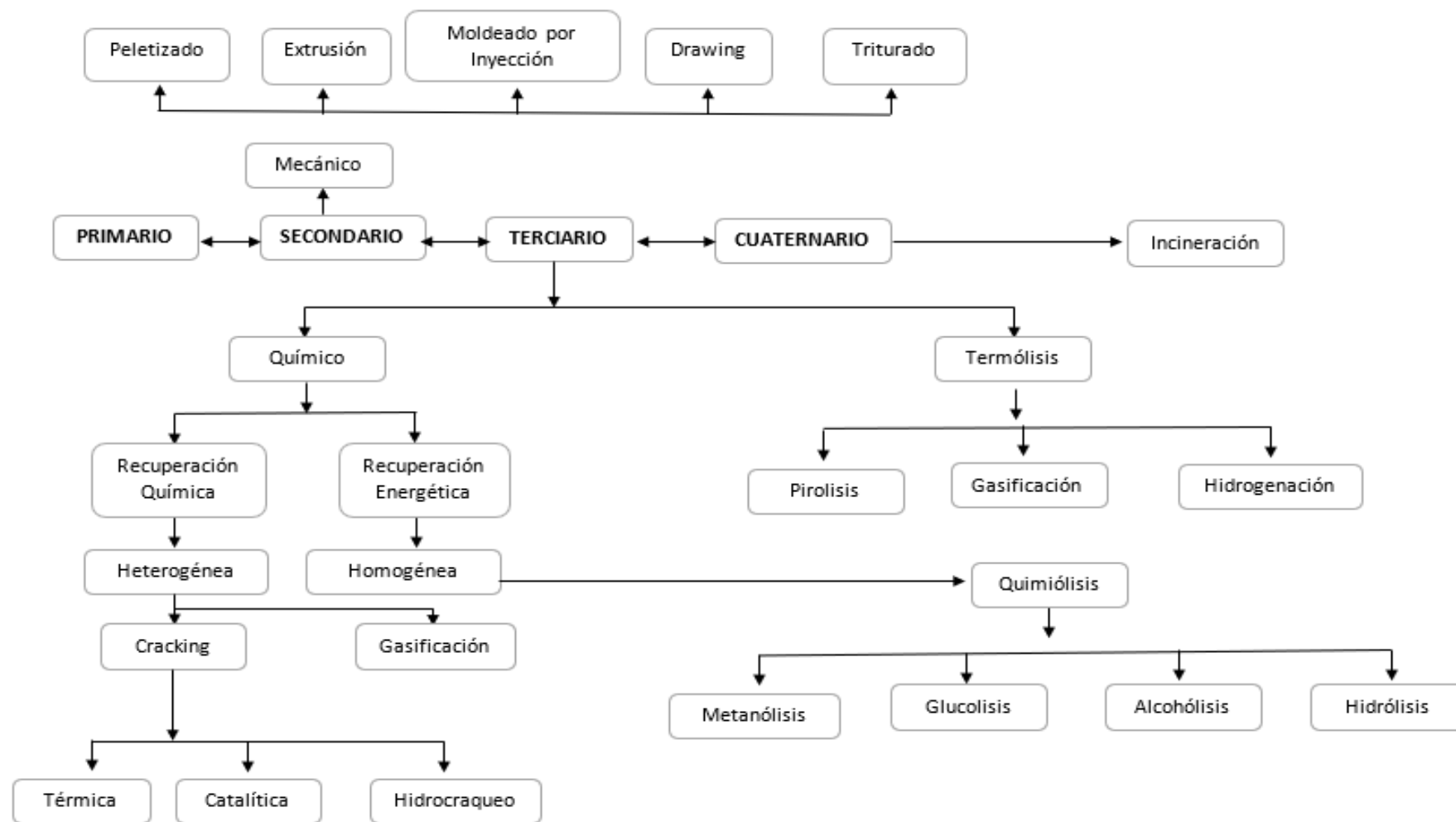


Figura 1.1. Mecanismos de reciclaje de plásticos.

Las diferentes técnicas presentadas constituyen una herramienta muy importante para el manejo, gestión y disposición final de residuos plásticos; sin embargo, la mayoría de países, en especial los que se encuentran en vías de desarrollo, no cuentan con políticas claras que fomenten la clasificación de residuos que ayude a completar la economía circular de este material. Razón por la cual se puede encontrar estadísticas muy altas en cuanto a residuos plásticos en vertederos de basura o rellenos sanitarios, lo que ocasiona una problemática ambiental muy grave ya que los plásticos por sus características inherentes tienen un tiempo de vida muy prolongado (superior a 100 años) y un volumen de disposición final muy alto (densidad menor a 1 kg/cm^3). En este contexto, es indispensable la búsqueda de programas de tratamiento de residuos que puedan además de reciclar, también contribuir y/o fomentar a una economía circular alrededor de estos materiales. En los últimos años la pirolisis ha adquirido una gran relevancia en el abanico de posibilidades de reciclaje ya que de este proceso se puede obtener productos con valor agregado que se pueden usar a nivel industrial. En este contexto, el presente estudio se ha desarrollado con el fin de realizar una experimentación completa de pirolisis tanto térmica como catalítica, con el propósito de plantear el aprovechamiento energético de los residuos plásticos urbanos.

1.6. Pirólisis

En la actualidad es una de las técnicas más usadas en lo que es reciclaje químico de plásticos debido a la importancia de los productos del proceso ya que pueden ser una alternativa interesante para la solución de problemas ambientales que actualmente rodean a la disposición final de residuos plásticos [11]. Este proceso consiste en la ruptura molecular del plástico por aumento de temperatura y acción catalítica de compuestos específicos que generan gases, líquidos y sólidos ricos en monómeros básicos como propeno, estireno, etileno, aromáticos, etc., en función del tipo de plástico a procesar en temperaturas comprendidas entre $400 - 1500 \text{ }^\circ\text{C}$, la cual se debe llevar a cabo en ausencia de oxígeno [12]. Las fracciones de los productos obtenidos depende de varios factores como la temperatura, velocidad y tiempo de calefacción, tiempo de residencia, materia prima (tipo de plástico), tamaño del plástico como materia prima, tipo de catalizador, superficie de contacto (polímero – catalizador), tipo de reactor, etc. Hay que aclarar que esta técnica presenta la principal ventaja ante otros que puede manejar un gran volumen y la disminución de las emisiones gaseosas asociadas a su tratamiento, mientras que la demanda de energía constituye en su principal desventaja, que se puede superar haciendo de dicho proceso uno en el que se aproveche al máximo los productos obtenidos.

Este proceso se puede llevar a cabo mediante pirolisis térmica o pirolisis catalítica.

1.6.1. Pirólisis térmica

Este proceso es una operación de endotérmica de alto requerimiento de calor para producir las reacciones de degradación del polímero, las cuales pueden ir desde las 350 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ dependiendo del plástico a descomponer [13]. En esta operación la temperatura se convierte como el único agente de activación y el cual será el causante de la ruptura molecular de los polímeros generando compuestos de cadenas de moléculas cortas con un menor punto de ebullición, los cuales se van a distribuir en las tres fracciones obtenidas de la pirolisis (sólidos, líquidos y gases) [14]

La fracción sólida es principalmente compuesta de carbón libre de hidrógenos ligados en su estructura los cuales son liberados en el calentamiento, es la fracción de menor potencial de uso. En ocasiones cuando las condiciones de operación de pirolisis no son las adecuadas en la fracción sólida se va a encontrar restos de plástico intacto que no se degradó.

Los productos gaseosos generalmente son compuestos de peso molecular bajo con cadenas de hidrocarburos menor a seis, es decir compuestos muy vol3tiles de gran potencial para su uso debido a su elevada capacidad calor3fica com3nmente usados en el mismo proceso de pir3lisis como combustible de calefacci3n para alcanzar las temperaturas de pirolisis.

La fracci3n l3quida es la fracci3n deseada del proceso, es decir, la de inter3s. son compuestos de cadena molecular larga, que salen del reactor como gases condensables. Adem3s, son considerados componentes de las gasolinas por tal motivo presentan un alto poder calor3fico, la desventaja del proceso radica en la gran variedad de compuestos generados por lo que es imprescindible su refinaci3n. Para el c3lculo de estos porcentajes se realiza un balance de masa del reactor que se use luego de pesadas las fracciones l3quidas y s3lidas mediante la siguiente ecuaci3n:

$$\%G = 100 - \left(\frac{m_L}{A}\right) - \left(\frac{m_S}{A}\right) \quad (1.1)$$

Donde A es la masa alimentada de pl3stico, m_L la masa del l3quido, m_S la masa del s3lido y el %G la fracci3n gaseosa, la fracci3n l3quida y s3lida se calcula dividiendo las masas obtenidas para la masa de pl3stico alimentado.

Factores de influencia en la pir3lisis t3rmica

Como se mencion3 anteriormente las condiciones de operaci3n del proceso son de suma importancia para la cantidad y calidad de obtenci3n de los productos de pirolisis esperados, varios autores han realizado estudios sobre los par3metros que influyen en las fracciones obtenidas [6, 15-18] y estos son: temperatura m3xima de degradaci3n, tasa de calentamiento, presi3n, tipo de reactor, tiempo de residencia, tipo de pl3stico, y tama3o de part3cula

❖ Efecto de la temperatura m3xima

Esta variable est3 estrechamente relacionada con la generaci3n de los productos pirol3ticos ya que permite generar productos de mayor pureza, a temperaturas altas se favorecer3 los productos de peso molecular bajo (m3s vol3tiles) con baja generaci3n de residuos s3lidos. Por ejemplo, en casos particulares en los que se trabajen con compuestos arom3ticos es la responsable de la velocidad de descomposici3n t3rmica del pl3stico, favoreciendo la ciclaci3n de compuestos arom3ticos o formaci3n de compuestos de varios anillos [19].

Hablando espec3ficamente de pirolisis t3rmica la temperatura como condici3n de operaci3n es equivalente a la cantidad de energ3a en forma de calor para romper los enlaces covalentes C – H o C – C por lo que afectar3 directamente sobre la estructura y comportamiento interno del pl3stico.

Seg3n el rango de temperatura de pirolisis se obtendr3 m3s o menos fracci3n l3quida. Para procesos que se llevan a cabo entre 350 y 450 °C la fracci3n l3quida es mayor con presencia significativa de compuestos viscosos, la generaci3n de fracci3n s3lida tambi3n se ve favorecida y existen subproductos presentes. En t3rminos generales, a temperaturas mayores a 500 °C se orienta la formaci3n de compuestos ligeros incrementando la fracci3n gaseosa, mientras que, si se trabaja con temperaturas sobre los 700°C tanto la fracci3n s3lida como la gaseosa guardan una estrecha relaci3n [20]. Tanto en aplicaciones industriales como a escala de laboratorio es com3n la selecci3n de la temperatura en funci3n del tipo de pl3stico que se use partiendo de un estudio a profundidad de su comportamiento ante la degradaci3n usando la t3cnica termogravim3trica TGA en la cual se analiza la temperatura m3xima de degradaci3n y el rango de temperatura en la cual se produce una p3rdida de masa [4], tal como se explica en el apartado siguiente.

❖ Efecto de la tasa de calentamiento

La tasa de calentamiento que se define como la variaci3n de temperatura dentro del reactor en un lapso determinado de tiempo marca el tipo de pirolisis que se llevar3 a cabo.

❖ Efecto del tiempo de residencia

Este tiempo será el transcurrido la primera reacción pirolítica por efecto de la temperatura, lo que tarda el calentamiento y el tiempo de residencia lo que genera una variedad de productos, un tiempo mayor de residencia en el reactor genera una mayor fracción gaseosa, disminuyendo las fracciones líquidas y sólidas. Cabe recalcar que en durante este tiempo se generarán radicales los cuales pueden puede generar reacciones secundarias y terciarias. En la tabla 3 se resume el efecto del tiempo y la tasa de calentamiento de acuerdo a lo expuesto por [20,21].

Tabla 1.3. Efecto de la temperatura y tiempo de residencia.

PIROLISIS	TASA DE CALENTAMIENTO	DE TIEMPO DE RESIDENCIA	DE TEMPERATURA DE PROCESO	FRACCIÓN GENERADA
LENTA	10 - 100 K/min	10 a 60 min	450 a 600 °C	líquida y gaseosa
RAPIDA	mayor a 100 K/min	hasta 5 min	550 a 650 °C	líquidas en su mayoría
FLASH	mayor a 100 K/min	segundos	450 a 900 °C	gaseosa en su mayoría

❖ Efecto de la presión

Esta variable en sí no afecta directamente al proceso sino más bien en la temperatura. Se puede trabajar en reactores con presiones de vacío en los cuales se necesitaría menor temperatura de degradación. De acuerdo a lo expuesto en la revisión por [22] a presiones altas la generación de fracción gaseosa es favorecida disminuyendo la líquida.

❖ Efecto del tamaño de la partícula

El tamaño de partícula con la cual se alimenta a los reactores de pirolisis es de interés debido a que a mayor tamaño la transferencia de calor y de masa disminuye dándose una reacción únicamente superficial generando rendimiento de la reacción global bajos debido a que la conversión disminuye por lo que es aconsejable trabajar con plástico de dimensiones pequeñas para una generación de líquidos importantes.

❖ Efecto del plástico usado

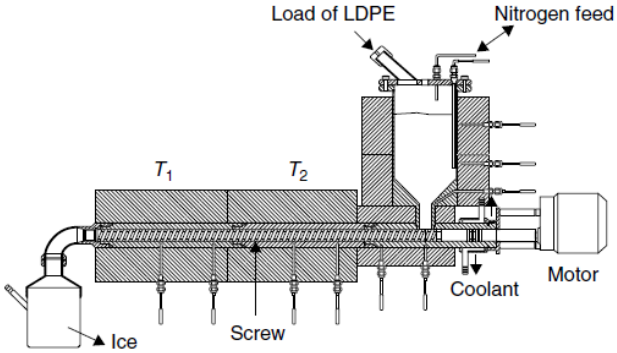
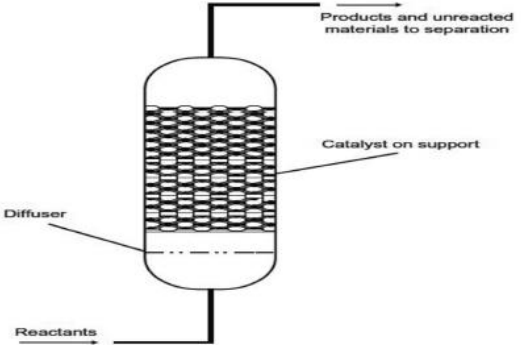
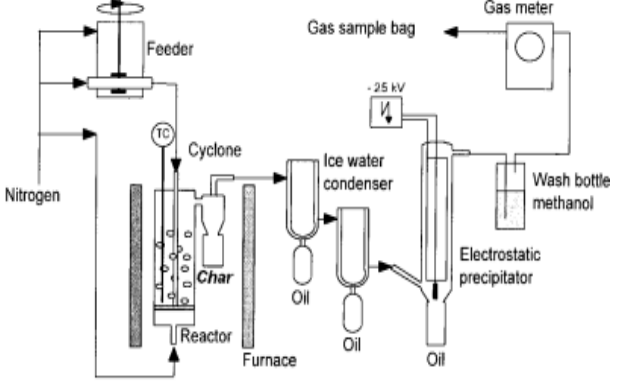
La materia prima usada en el proceso de pirolisis es de suma importancia para el rendimiento de la fracción líquida ya que los dentro de los mismos termoplásticos se diferencian de acuerdo al radical de su cadena principal, en el caso de la poliolefinas generan una fracción gaseosa mayor, mientras que los polímeros que presentan un radical aromático tienden a la generación de mayor fracción líquida.


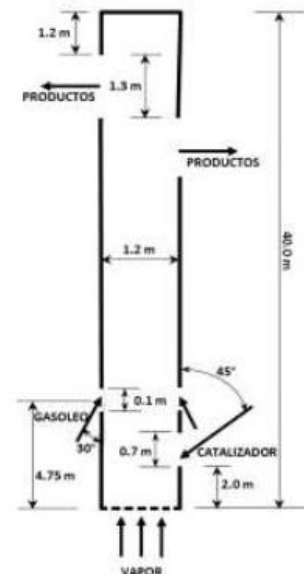
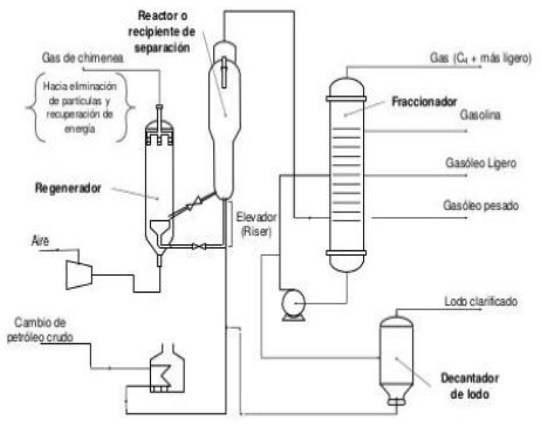
❖ Efecto del tipo de reactor de pirolisis

El tipo de reactor usado en el proceso de pirolisis es de suma importancia debido a la forma de transferir calor y por ende la transferencia de masa dentro del reactor. Para el diseño o puesta en funcionamiento de cualquiera de estos para cualquier tipo de plástico es de suma importancia el conocimiento de la cinética química y los parámetros termodinámicos asociados al proceso de degradación [23].

Entre los principales reactores tenemos los que se presentan en la tabla 1.4:

Tabla 1.4. Principales tipos de reactores de pirólisis.

<p>Reactor de tornillo. - El reactor de tornillo contiene en su estructura un tornillo sin fin el cual se encarga de transporta el plástico a través de sus caramas de calefacci3n mediante un movimiento giratorio continuo [24].</p>	
<p>Reactor de extrusi3n. - El reactor extrusor tiene un funcionamiento similar al reactor de tornillo pues en su estructura contiene un tornillo sin fin que traslada la materia prima a trav3s de una c3mara caliente, una vez alcanzada la temperatura de fusi3n el material se introduce a un reactor extrusor donde se realiza una descomposici3n t3rmica primaria [24].</p>	
<p>Reactor de tanque agitado. - El reactor de tanque agitado facilita el manejo de fluidos viscosos con gran generaci3n de fracciones liquidas y gaseosas, tiene en su estructura un sistema de agitaci3n que homogeniza la materia prima [25].</p>	
<p>Reactor de lecho fluidizado. - Este tipo de reactor puede utilizar la temperatura como único medio de activaci3n químicu o variedad de catalizadores, utilizado para la descomposici3n de poliestireno, polipropileno, polimetilmetacrilato, mezcla de polímeros plásticos, cauchos, gomas, lubricantes sintéticos y minerales. La recirculaci3n del fluido durante la reacci3n facilita la degradaci3n del material por tanto se ha diseñadu el reactor de lecho fluidizado con recirculaci3n que genera movimiento cíclico gracias a conductos externos [26].</p>	

<p>Autoclave. - La autoclave es un tipo de reactor que se fundamenta en la descomposici3n t3rmica bajo ciertas condiciones espec3ficas de presi3n las cuales deben ser estrictamente constantes para la producci3n de compuestos deseado [26].</p>	
<p>Reactor riser. - Es un equipo al vac3o que basa su funcionamiento a la circulaci3n interna del residuo pl3stico, dicho vac3o generado por las turbinas en su parte superior provoca que el pl3stico ascienda y descienda constantemente formando corrientes circulatorias [27].</p>	
<p>Reactor de craqueo catal3tico fluidizado FCC. - Reactor similar al del proceso de refinaci3n de crudo en petroqu3mica, el cual est3 constituido por tres unidades: conversi3n, fraccionamiento y estabilizaci3n. Es un reactor para pir3lisis netamente catal3tica el cual permite la recuperaci3n orientada de hidrocarburos espec3ficos. En el cual se usa catalizadores que despu3s de un cierto tiempo se desactivan debido al envenenamiento debido a metales y coque [28].</p>	

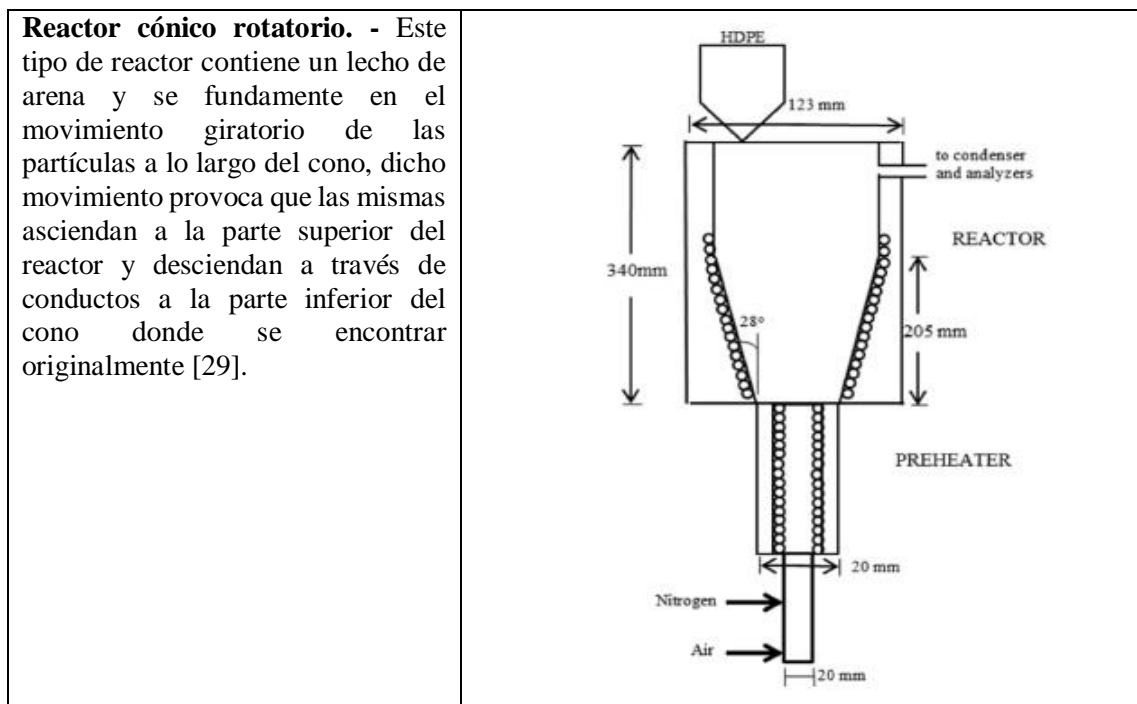


Tabla 1.4. (continuación).

❖ Mecanismos de degradación térmica

Para poder analizar a detalle el producto de la pirólisis que constituye una mezcla de hidrocarburos en los productos finales de la pirólisis térmica es necesario entender el comportamiento del mecanismo de degradación que se da en la pirólisis la cual sigue los siguientes pasos [30]:

- Etapa de iniciación

Esta etapa (figura 1.2) ocurre cuando debido al calentamiento controlado y sobre todo en ausencia de oxígeno se da la ruptura de la estructura polimérica (caso de las poliolefinas) formando radicales primarios que debido a la aleatoriedad del proceso se puede formar cadenas cortas o pueden ser de cadena carbonada alargada. La ruptura del enlace covalente de carbono – carbono se presenta principalmente en zonas de menor energía de enlazamiento que puede ser sitios donde se encuentren impurezas, sitios de reprocesamiento o de estrés mecánico previo [31].

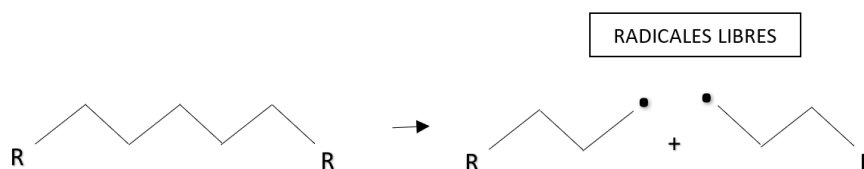


Figura 1.2. Esquema de la etapa de iniciación.

- Etapa de propagación

En esta etapa (figura 1.3) se da la ruptura del enlace β de los radicales formados en la etapa anterior, aqu3, los radicales se pueden hidrogenar para su estabilizaci3n tanto de forma intramolecular como intermolecular. Hay que tomar en consideraci3n que esta etapa es la que marca la variedad de productos que se obtendr3n como producto y que depende mucho de las condiciones de operaci3n en las que se lleve a cabo.

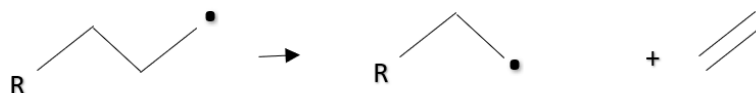


Figura 1.3. Etapa de propagaci3n.

Este mecanismo por lo general sigue dos caminos posibles para su estabilizaci3n:

1. Una hidrogenaci3n de compuestos debido a la extracci3n de hidr3genos de cadenas carbonadas que est3n cerca, como se aprecia en el mecanismo planteado en la figura 1.4.

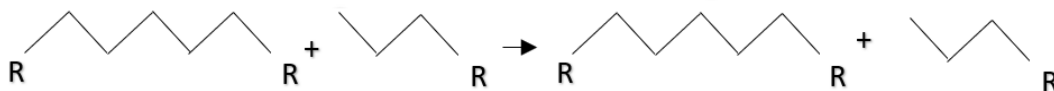


Figura 1.4. Hidrogenaci3n opci3n 1.

2. Este segundo mecanismo de estabilizaci3n genera compuestos insaturados debido a dos procesos que se presenta en el esquema de la figura 1.7:
 - a. Se da una transposici3n de un hidr3geno cambiando de posici3n el radical

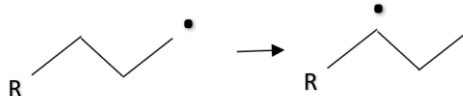


Figura 1.5. Hidrogenaci3n opci3n 2.

- b. Una formaci3n de olefinas y nuevos radicales debido a la incisi3n del enlace β del carb3n adyacente al radical formando olefinas y nuevos radicales.
 - i. La primera ruptura con generaci3n de una olefina y un radical de la cadena carbonada original

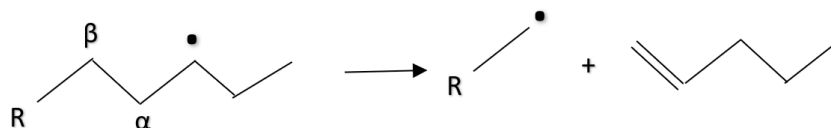


Figura 1.6. Hidrogenaci3n opci3n 2.

- ii. La segunda ruptura con generaci3n de una olefina de la cadena carbonada original y un radical de cadena corta

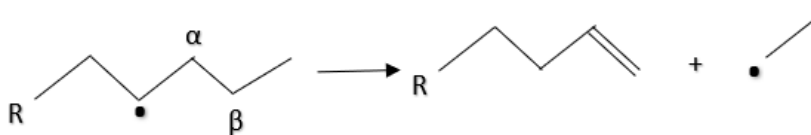


Figura 1.7. Hidrogenaci3n opci3n 2.

Es importante mencionar que existen factores que orientaran una u otra ruta, por ejemplo, a altas temperaturas la ruptura del enlace β se ve favorecida generando una mayor fracci3n gaseosa constituida por cadenas de carbono cortas. Por otro lado, cuando se trabaja con materias primas que presentan en su estructura mol3culas de hidrogeno se tender3 a la opci3n dos de estabilizaci3n lo que marcar3 la formaci3n de compuestos saturados o insaturados[24].

- Etapa de terminaci3n

En esta etapa los radicales formados llegar3n a una estabilizaci3n formando compuestos mediante dos reacciones como se presenta en las reacciones de la figura 1.8 y 1.9:

- i. Recombinaci3n. - Se forma un nuevo compuesto mediante la uni3n de dos radicales formados.

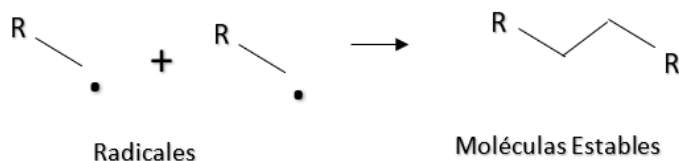


Figura 1.8. Etapa de terminaci3n.

- ii. Desproporcionamiento. - Se da la formaci3n de alcanos y olefinas debido a la combinaci3n de los radicales de la cadena larga.

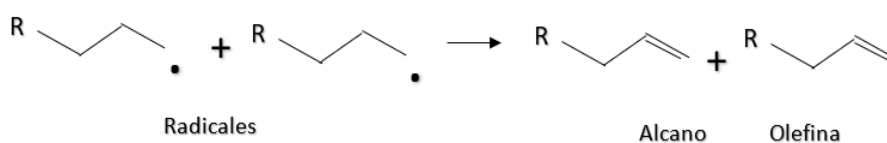


Figura 1.9. Etapa de terminaci3n.

1.6.2. Pirolisis catal3tica

El proceso de pirolisis se puede llevar a cabo con la acci3n de un catalizar principalmente para cumplir con dos funciones: la disminuci3n de la energ3a de activaci3n del proceso o en su defecto para la formaci3n de productos de inter3s mediante la orientaci3n de dicho catalizador. Este cracking catal3tico, suele utilizar catalizadores especialmente en soportes de zeolita con alto contenido de s3lice (SiO_2) y 3l3mina (Al_2O_3), cuyos puntos activos principalmente 3cidos son los sitios donde se llevan a cabo las reacciones de pirolisis. Siendo la relaci3n entre la cantidad de pol3mero y catalizador uno de los factores m3s importantes en el proceso catal3tico [32]. El uso del catalizador se caracteriza por la disminuci3n de la energ3a de activaci3n pudiendo evitar trabajar con temperaturas muy altas comparado con la pirolisis t3rmica, raz3n por la cual el uso de material arcilloso como catalizador

beneficia la obtenció de fraccions lligeres amb un bon rendiment, ja que proporcionen una superfície d'intercanvi iònic favorable [33]. Així també podem tenir catalitzadors que ajuden a la distribució de productes obtinguts orientant a un procés de millor qualitat i rentable. En sí el catalitzador col·locat en conjunt amb el plàstic en l'alimentació del reactor amb els seus punts àcids ofereix punts de transferència d'hidrogen millorant l'addició electrofílica generant molècules de menor mida [34].

Considerant que el reciclatge químic mitjançant pirolisis és d'interès per l'aprovechament màxim i el seu impacte en la huella de carboni positiu que té, estalviant energia o emissions de CO_2 ; l'ús eficaç de catalitzadors diferents zeolites sintètiques són de suma importància havent de prendre en compte certes característiques dels catalitzadors com grans àrees de superfície; estructura de poro adequada, alta acidesa i bona relació Si / Al. També es sap que ajuda una estructura tridimensional de les zeolites formades per SiO_4 i AlO_4 tetraèdric a través dels àtoms d'oxigen comuns que són clau en quant a l'efecte catalític [35].

En la taula 1.5 es presenta algunes propietats dels catalitzadors emprats en pirolisis presentats a [36]:

Taula 1.5. Propietats de alguns catalitzadors emprats en pirolisis.

PROPIEDAD	HZSM-5	MCM-41	USY	E-Cat 1
Tamaño de poro (nm)	0.51	2.4	0.74	1.7
Área BET	715	1136	614	956
Área Externa (m ² /g)	67	383	28	126
Volumen del poro (cm ³ /g)	0.27	1.34	0.35	1
Relación SiO ₂ / AlO ₃	24	47	4.8	7
Acidez total (mmol/g)	1.4	0.7	2.1	2.1
Acidez débil (mmol/g)	0.8	0.7	2.1	1.4
Acidez fuerte (mmol/g)	0.6	--	--	0.7

Factores que influyen en pirolisis catalítica

Al igual que en el proceso térmico la temperatura, el tiempo de reacción, el tamaño de partícula, tipo de reactor, entre otros, tendrán gran impacto en el proceso catalítico, específicamente en cuanto al catalizador aparece un factor de relevancia que es la relación plástica / catalizador que debe ser evaluado antes de cualquier prueba para poder disminuir al máximo la energía de activación del proceso y/o la orientación de producto de interés. Adicional a esto, es importante tomar en cuenta estos parámetros ya que si no se controlan la degradación catalítica puede dar como resultado la presencia de compuestos no deseados o tóxicos como furanos u dioxinas.

En cuanto al factor temperatura, la pirolisis catalítica con la relación plástico / catalizador adecuado, genera en general una disminución de la fracción líquida debido a la generación de un mayor número de compuesto de bajo peso molecular debido a los puntos activos que posee el catalizador cambiando el mecanismo que sigue el proceso térmico.

1.7. Cinética química del proceso de pirolisis de plásticos

No solo el análisis de las condiciones de operación es de importancia para el proceso de pirolisis, el estudio general de la termodinámica de las reacciones del proceso de pirolisis proporciona una idea

clara del proceso que se llevará cabo y comprender la cinética de reacción de la degradación térmica de los plásticos para determinar los principales parámetros cinéticos que rigen la reacción sometida en el reactor pirolítico ayudan a establecer mejoras con catalizadores o variando condiciones de la reacción [37]. En este sentido, el análisis térmico que estudia el comportamiento de una sustancia frente a la temperatura es una técnica muy usada en plásticos, conocido como análisis termogravimétrico (TG), muy utilizado para estudiar la cinética global o macroscópica de la degradación térmica de polímeros, pudiendo calcular a partir de estos, parámetros termodinámicos o cinéticos [38]–[40]. Existen dos tipos de termogravimetrías: el análisis termogravimétrico (TGA) y la termogravimetría diferencial (DTG). Para el estudio de plásticos se evalúa por lo general la degradación de la masa con respecto a la temperatura, variando la tasa de calentamiento de tal forma que ayude a simular la pirolisis que se puede llevar a cabo en un reactor con control de temperatura, esto se lo lleva a cabo en estado dinámico es decir no isotérmico. Con dichos datos obtenidos del TGA se puede obtener el triplete cinético: energía de activación, orden de reacción y factor pre exponencial[38].

En el caso específico de los plásticos la Confederación Internacional de Calorimetría de Análisis Térmico (ICTAC) recomienda los métodos isoconversionales sean diferenciales o integrales para el cálculo de la energía de activación mientras transcurre la reacción general donde el TGA proporciona datos experimentales de la degradación del plástico[40].

A continuación, en la tabla 1.6 se presenta algunos de los modelos más usados en el caso del estudio de termoplásticos de acuerdo a los siguientes autores [5, 40-43].

Tabla 1.6. Principales modelos cinéticos de degradación térmica.

Método	Ecuación
Friedman	$\ln\left(\beta \frac{dx}{dT}\right) = \ln(A_0) + \ln(1-x) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$
Ozawa	$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{dx}{dT}\right) + \ln(A_0) + \ln(1-x) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$
Flynn – Wall – Ozawa FWO	$\ln(\beta) = \ln\left(-\frac{A_0 E_a}{R \ln(1-x)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$
Kissinger – Akahira – Sunose KAS	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(-\frac{A_0 R}{E_a \ln(1-x)}\right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$
Starink	$\ln\left(\frac{B}{T^{1.95}}\right) = \ln\left(\frac{AE}{F(\alpha)R}\right) - 0.235 - 1.95 \ln\left(\frac{E}{R}\right) - \frac{E}{RT}$

1.8. Justificación y Objetivos

Como se puede apreciar en la información presentada a lo largo de este capítulo, la generación de residuos plásticos es un problema latente y en crecimiento que afecta tanto a países desarrollados como a países en vías, siendo de gran importancia buscar la alternativa adecuada de disposición final de dichos residuos. En este sentido la pirolisis es un tratamiento que en los últimos años se ha estudiado y que ha demostrado ser una tecnología autosustentable de gran proyección ya que se obtienen productos de alto poder calórico pueden sustituir a combustibles fósiles.

Tras la revisión bibliográfica realizada, en la parte industrial existen plantas de tipo continuo con porcentajes de conversión general bastante interesantes (muy cercanos al 50%) que en esencia dicho porcentaje de recuperación depende del plástico alimentado y de las condiciones de operación. Sin embargo, la gran mayoría de investigadores realizan sus trabajos en reactores tipo batch, reactor de uso simplificado a pequeña escala que permite realizar proyecciones a mayor escala y facilita el uso de cualquier tipo de plástico o sus mezclas. En este sentido, si bien es cierto que existen investigaciones del tema y su utilización como combustible en motores de combustión interna en bancos de motores, usando tanto plásticos individuales como mezclas, existe poca información acerca de la experimentación en aplicaciones industriales con la utilización de la fracción líquida obtenida.

Así pues, el principal objetivo de esta tesis es llevar a cabo un estudio experimental acerca de la recuperación energética en el tratamiento de residuos plásticos urbanos mediante pirólisis rápida con el fin de obtener como producto principal una fracción líquida combustible (bio-oil). Para el efecto se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Muestrear y caracterizar los residuos plásticos urbanos generados en la ciudad de Riobamba – Ecuador que servirán como materia prima en este estudio.
- Realizar un análisis termodinámico del proceso de degradación de los termoplásticos encontrados en los residuos plásticos (PS, PP, PE, PET y PVC), en el cual incluye el cálculo de la cinética química que proporcionará información para futuros diseños de reactores.
- Obtener BIO OIL a partir de PP, PS, PE y sus mezclas mediante pirolisis térmica en un reactor batch, así como mediante pirolisis catalítica usando catalizadores recuperados de procesos de refinado de petróleo, con la finalidad de abarcar mayor campo en el sentido de economía circular alrededor de residuos plásticos.
- Realizar un análisis completo de las características de las fracciones líquidas obtenidas por pirolisis térmica y catalítica de plásticos y sus mezclas con el fin de optimizar el rendimiento de la fracción líquida.
- Caracterizar química y físico químicamente al combustible obtenido mediante normas ASTM.
- Realizar el estudio experimental del uso de la fracción líquida de mejores características obtenido por pirolisis en aplicaciones como fluidizante de fuelóleo y como aditivo de diésel y gasolina comercial.
- Analizar el uso de la fracción líquida de mejores características obtenido por pirolisis de los residuos sólidos plásticos de la ciudad de Riobamba en un proceso de una industria local como aplicación en un estudio de caso.

1.9. Metodología

Como se mencionó la producción de plásticos y por ende sus residuos tiene un incremento a nivel mundial bastante alto, por lo que la búsqueda de tecnologías efectivas para su reaprovechamiento es importante y más mediante alternativas que generen un valor agregado al producto obtenido. En este sentido la investigación abarca todo el proceso para la obtención de combustibles a partir de pirolisis mediante el presente trabajo que se lleva a cabo de forma netamente experimental, partiendo desde

la caracterización de los residuos sólidos urbanos en la ciudad de Riobamba – Ecuador que se realiza mediante un muestreo completamente aleatorio en el vertedero de la ciudad durante tres meses consecutivos por diez días por mes. En este primer paso se realiza una clasificación por la prueba de densidad y espectroscopia FTIR en un análisis de cada una de las muestras, para cuantificar los porcentajes de cada plástico en la localidad. Para un posterior análisis termodinámico de la reacción de degradación a condiciones de pirolisis térmica. A partir de este análisis se determina el rango máximo de degradación que corresponderá al rango que se lleva a cabo la experimentación de la pirolisis con el fin de determinar la temperatura que genera mayor rendimiento de la fracción líquida, para su posterior caracterización y estudio de posibles aplicaciones industriales. Como se presenta en la figura 1.10.

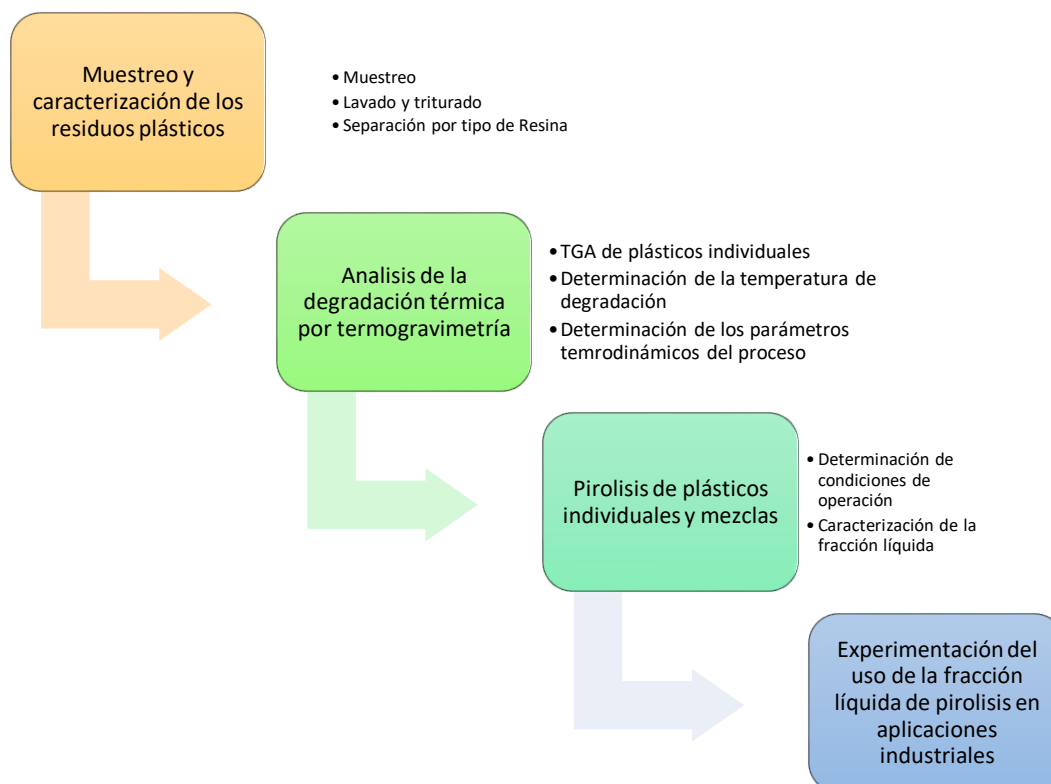


Figura 1.10. Metodología de la experimentación.

1.10. Estructura de la tesis

El presente estudio se divide en 7 capítulos. El primer capítulo contempla una revisión de los procesos de reciclaje orientado especialmente a lo que es pirolisis las principales características del proceso, variables de operación, principales reactores utilizador y mecanismo de reacción generales planteados. Así también se hace una introducción a la cinética del proceso de degradación térmica de plásticos. Por último, en este capítulo se presenta la justificación y objetivos de la tesis.

El capítulo dos presenta el estado del arte en cuanto a pirolisis térmica y catalítica, así como los rendimientos de las diferentes fracciones presentado así también las principales características de los productos obtenidos. Aquí también se abarca las aplicaciones que se le ha dado al aceite pirolítico.

En el capítulo tres se realiza el estudio termodinámico del proceso de degradación térmica de polímeros, en el cual mediante análisis termogravimétrico y modelos cinéticos isoconversionales se determina la cinética de la reacción, así como también se determina la temperatura máxima degradación del proceso a condiciones de operación específicas que dará una idea clara de cuál es el rango de temperatura a usarse en la experimentación de pirolisis para cada uno de los casos planteados.

En el capítulo cuatro, se presentan las condiciones de experimentación, tipo de reactor, rango de temperaturas, tasa de calentamiento, etc., la metodología realizada y los resultados experimentales tanto de plásticos individuales, así como de mezclas que sean factibles de llevar a la práctica con el fin de obtener una fracción líquida óptima para su uso. También se presenta las características fisicoquímicas de los productos obtenidos en base a normas ASTM realizadas.

En el capítulo cinco, se orienta a la regeneración de catalizador usado en procesos de refinación petrolera el cual fue regenerado y se realizan las pruebas para su reutilización en procesos de pirolisis, esta parte del estudio se orienta específicamente a la regeneración y caracterización del catalizador y su uso tanto en pirolisis por termogravimetría como en la experimentación de pirolisis.

En el capítulo seis, se analiza las características de las fracciones líquidas obtenidas, así como su rendimiento con lo cual se plantea su uso como fluidizante de fuel oil base en el caso del producto de PS y como aditivo de combustible para el caso de mezclas de PP y PS que se probará en motores tanto a gasolina como a diésel.

Por último, en el capítulo siete se realiza el análisis de los residuos plásticos generados en la ciudad de Riobamba – Ecuador (cantidades y porcentajes) con el fin de proyectar los resultados obtenidos en los capítulos anteriores en un caso de estudio que se llevara a cabo en una empresa de la localidad.

La tesis concluye con el capítulo de conclusiones y perspectivas futuras.

Capítulo 2. Estado del arte de Pirólisis Térmica y Catalítica

2.1. Introducción

Los productos plásticos de uso cotidiano en actividades sean domésticas o comerciales han experimentado un crecimiento acelerado que de acuerdo con [44] entre el año 2008 y 2013 ha sido del 23 % a nivel prácticamente mundial esto debido a que estos se presentan como productos de económicos y de amplias aplicaciones debido a su versatilidad. Por obvias razones esto está acompañado de una generación de residuos sólidos plásticos (RSP) gigantesca especialmente los envases de plásticos de un solo uso, ya que constituyen el 60 % de los residuos plásticos pos consumo en la UE [45]. Esto sumado a una mala disposición final a nivel mundial de los RSP que en su gran mayoría termina en rellenos sanitarios [46] con una alarmante estadística a nivel mundial, que reporta que en la Unión Europea apenas el 9 % de los plásticos que se desechan son reciclados, mientras que en América Latina y el Caribe aprovecha apenas del 7 al 8 % [25, 47]. Ocasionalmente, si la tendencia se mantiene una producción de plástico y gestión de residuos para 12.000 Mt acumuladas de residuos plásticos terminarían en vertederos o en el medio natural hasta 2050 [48]. Además, que de acuerdo a la producción de plásticos alrededor del mundo generó un aproximado de 1,78 Gt de CO₂-eq en 2015, pudiendo aumentar a 6,5 Gt. CO₂-eq en 2050 [49]. En consecuencia, significando una amenaza a nuestro entorno natural tanto por la contaminación plástica como por las emisiones de gases de efecto invernadero. En este sentido, se han buscado técnicas de reciclaje unas nuevas u otras existentes, como: la trituración y la clasificación son capaces de reducir el impacto de los residuos, pero otra opción más eficiente y económica para su aprovechamiento es, la pirolisis, ya que pueden ser convertidos en energía útil, debido a que se extraen de una fuente petroquímica y poseen un alto poder calorífico, siendo tecnologías con mayor investigación en los últimos años, aplicándose más en plásticos la pirolisis debido a la recuperación de monómeros o mezcla de hidrocarburos con aplicaciones en el ámbito industrial. El presente capítulo presenta una revisión de la situación actual en cuanto a generación de residuos plásticos, como base para su uso en pirolisis tanto térmica como catalítica y un enfoque general de las posibles aplicaciones que pueden tener los productos obtenidos en función de las condiciones de operación desarrolladas en la experimentación.

2.2. Producción de plásticos

La producción mundial de plásticos, resinas poliméricas y fibras en 2015 se estimó en 381 millones de toneladas, que aumentó un 75 % en 2020 [20,50]. También se estimó que la generación global de residuos plásticos en 2025 aumentará hasta el 9-13 % del total de residuos sólidos municipales (RSU) [51]. La demanda de plástico en la Unión Europea, en tanto, fue de 58 millones de toneladas, el 29,7% se recicló, el 39,5% se recuperó en forma de energía, principalmente incineración, y el 30,8% se envió a vertedero, misma realidad que vive Estados Unidos y América Latina. Incluso presentándose per capital de generación (kg/día hab) de RSU en países como Argentina de 1.81, Venezuela de 1.41, México de 1.38 y Ecuador de 0.82; reportado por [52], de los cuales la fracción plástica en promedio constituye el 10% para la mayoría de los países antes mencionados. Específicamente, para Ecuador actualmente la generación de residuos en el país es de 4,06 millones de toneladas métricas al año y una generación per cápita de 0,74 kg, del cual se estima el 10.7 % son plásticos, sin embargo, no se cuenta con información clara acerca de una clasificación por tipo de plástico, óptimo para implementar un proceso de reciclado.

2.3. Pirólisis térmica

Hay dos categorías principales de reciclaje: mecánico y químico. El reciclaje mecánico es el método más común para reciclar residuos plásticos. Este proceso normalmente incluye la recolección,

clasificación, lavado y trituración del material, según el origen y composición de los residuos [53]. Sin embargo, los procesos de separación altamente eficientes, que son un requisito previo para un reciclaje mecánico efectivo, están localizados solo en unos pocos países. La conversión de plásticos en energía valiosa es posible ya que se derivan de una fuente petroquímica, esencialmente con un alto poder calorífico [54]. La pirolisis es el proceso de degradación térmica de moléculas poliméricas de cadena larga en moléculas más pequeñas y menos complejas a través del calor y la presión en condiciones inertes. Es ventajoso en comparación con el reciclaje mecánico porque no requiere que el plástico clasificado se recicle con éxito [55,56]. Este proceso requiere calor intenso con menor duración y ausencia de oxígeno. Los tres principales productos producidos son petróleo, gas y carbón. La pirolisis ha sido elegida por muchos investigadores ya que el proceso es capaz de producir una gran cantidad de aceite líquido hasta en un 80 % en peso a una temperatura moderada en torno a los 500 °C [57]. El aceite líquido producido se puede utilizar en múltiples aplicaciones, como hornos, calderas, turbinas y motores diésel sin necesidad de mejora o tratamiento [58]. El proceso de pirolisis produce tres productos: una fracción líquida rica en compuestos orgánicos de peso molecular entre C7 a C28, entre aromáticos, alquenos, alcanos y cíclicos, una fracción gaseosa que consta de H₂, CO, CO₂, CH₄ y compuestos orgánicos de bajo peso molecular (C2-C7), y un residuo sólido menor, que comprende principalmente carbono o también conocido como coke o biochart en algunos casos [57,58]. El mecanismo que sigue la reacción para la ruptura de las primeras estructuras se da de una forma completamente aleatoria para la mayoría de los termoplásticos, provocando que los productos que se obtienen de la pirolisis sean una gran mezcla de hidrocarburos, los cuales su distribución dependerá de las propiedades del plástico o mezcla de plásticos, temperatura, tipo de reactor, catalizadores, y otros factores [8,59–61].

Es así que dependiente de las condiciones de operación como la temperatura, tasa de calentamiento o el tiempo de residencia el proceso de pirolisis se puede categorizar en tres métodos o tipos que son: pirolisis lenta, rápida y flash.

Pirolisis lenta. - Se considera así cuando se tienen tasas de calentamiento bajas, y tiempos de residencia de la fracción gaseosa producida y de sólidos más prolongados que puede alcanzar a horas manejando tasas de calentamiento bajas de 0.1 a 1°C por segundo lo que genera un control en la transferencia de calor mejor [64]. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas entre 550 y 900 °C. Sin embargo en [65] se investigó la composición de los productos de mezclas de PE y PS en un rango de temperatura de 350 a 500°C durante 1 a 2 horas de residencia, obteniéndose una mejor fracción líquida sin ceras a una temperatura de 425 °C en donde la proporción de aromáticos aumentaba al aumentar la temperatura. Así también, [66] realizaron pruebas en mezclas de PE y PP en un rango de temperatura entre 300 y 400°C, donde determinaron que a una pirolisis lenta genera una fracción líquida alta de una mezcla de hidrocarburos con viscosidad baja y alto poder calórico, siendo el tiempo de residencia el que determina la mayor o menor producción de gas, disminuyendo la fracción líquida a tiempos de residencia altos.

Pirolisis rápida. - se da cuando se tienen una mayor velocidad de calentamiento comparada con la lenta, en donde tasas de calentamiento altas con tiempos de calentamiento cortos ayudan a la generación de fracción líquida que puede ir entre los 37 y 95% [64]. Cabe mencionar que en estos procesos como en la pirolisis flash que se analiza adelante, el tamaño de partícula debe ser pequeño ya que como el calentamiento es rápido se debe procurar que la transferencia de calor se dé de una manera óptima para lo cual se debe mejorar el área de transferencia. En investigaciones como las de [67], [68] se afirma que mientras se aumenta la temperatura en el reactor la fracción gaseosa se verá favorecida disminuyendo la fracción líquida.

Pirolisis flash. - Son procesos que se llevan a cabo a tasas de calentamiento altas (> 1000 °C/s) y temperaturas muy altas entre 900 y 1300 °C que resulta en conversiones de fracci3n l3quidas altas con contenido de humedad bajo. Por ejemplo, se realiz3 el estudio de la pirolisis flash con PS a temperaturas mayores de 700 y 850°C donde se pudo observar que la despolimerizaci3n en estireno se obtuvo en mayor porcentaje a temperaturas de 850°C.

2.4. Productos de pir3lisis

Es importante mencionar que la fracci3n l3quida es una mezcla de muchos compuestos de diferente estructura seg3n la naturaleza y tipo de pl3stico que se ha alimentado. Dicho aceite pirol3tico puede tener un rendimiento de hasta el 95% con propiedades fisicoqu3micas muy similares al di3sel una viscosidad comparable (hasta 2,96 mm²/s), densidad (0,8 kg/m³), punto de inflamaci3n (30,5 °C), punto de enturbiamiento (18 °C) y contenido energ3tico (41,58 MJ/kg), donde la temperatura, la velocidad de calentamiento y el tiempo de retenci3n son variables de proceso que pueden mejorar la eficiencia, la cantidad y la consistencia del aceite l3quido [22].

A continuaci3n, se presenta los resultados de las diferentes fracciones en un estudio realizado en un reactor tipo batch (discontinuo) a una temperatura de 450°C presentado por [64].

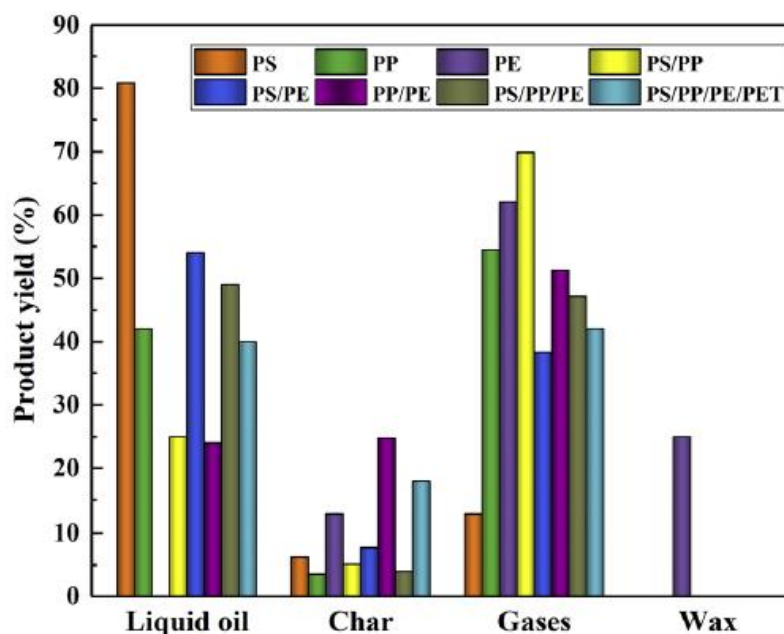


Figura 2.1. Resultados de pirolisis expuestos por [64].

Como se puede ver en la figura 8, el PS presenta el mayor porcentaje de l3quido pirol3tico (80.8%) esto atribuible al mecanismo de degradaci3n que sigue la estructura, obteniendo una distribuci3n en hidrocarburos de bajo peso molecular, entre estos hexano, benceno, heptano, tolueno, octano, etilbenceno y estireno [69], que contribuye tambi3n a obtener una fracci3n l3quida en mezclas con PE de 54% debido a la alta conversi3n que tiene el PS. En cambio, el PP presenta un porcentaje bajo de aceite con 42% y una alta producci3n de gases lo que ocasiona que en mezclas genere el mismo comportamiento como se puede observar [70]. Para el caso del PE la fracci3n l3quida obtenida son pr3cticamente ceras, que en mezclas no afecta el porcentaje, sin embargo, en su composici3n ocasiona compuestos cerosos. Mezclas que se analizaron de acuerdo a normativa ASTM de las

propiedades fisicoquímicas que a continuación se presenta las principales propiedades fisicoquímicas del aceite pirolítico reportados por [55], [56], [71], [72] en la tabla 7.

Tabla 2.1. Propiedades de la fracción líquida.

PROPIEDAD	TIPO DE PLASTICO					
	PET	HDPE	LDPE	PVC	PP	PS
Poder Calórico (MJ/Kg)	28.2	40.5	39.5	21.1	40.8	43
Gravedad API (60°F)	NI	27.48	47.75	38.98	33.03	NI
Viscosidad (mm²/s)	NI	5.08 (a 40°C)	5.56 (a 30°C)	6.36 (a 25°C)	4.09 (a 40°C)	1.4 (a 50°C)
Densidad a 15 °C (g/cm³)	NI	0.89	0.78	0.84	0.86	0.85
Flash Point (°C)	NI	48	41	40	30	26.1

NI: No existe información

Como se ha mencionado y se puede observar a temperaturas altas la fracción gaseosa se ve beneficiada mientras que la líquida disminuye, sin embargo hay que aclarar que la distribución del producto depende del tipo de reactor utilizado así como de la distribución del calor durante la pirólisis. La principal diferencia entre uno y otro reactor radica en la eficiencia de la transferencia de calor y la facilidad de la transferencia de masa que acompaña a la reacción que afecta directamente a la conversión, teniendo entre los más comunes a nivel industrial los rotatorios y de lecho fluidizado, mientras que a escala de laboratorio es muy usado el reactor discontinuo considerando esencial en su diseño un sistema de agitación [73], en los cuales los rendimiento dependerá de las condiciones de trabajo, la materia prima usada entre otros.

2.5. Pirólisis catalítica

Si bien es cierto la pirolisis termica es un proceso de reciclado simple con buenos beneficios, se puede reducir potencialmente costos por consumo energético y aumentar rendimientos de productos valiosos mediante la adición de un catalizador que priorice la reacción de degradación a la formación de compuestos de interés específico. Como es de esperarse a las diferentes variables del proceso de pirolisis el momento de usar un catalizador se incluye la relación entre el catalizador y el plástico alimentado donde esta reacción debe ser de tal manera que maximice la producción de hidrocarburos valiosos, sin olvidarnos de un máximo uso de catalizador el cual después de su uso tiende a un envenenamiento o desactivación por la presencia de coque en su estructura. En particular, mediante la pirolisis catalítica se busca condiciones de reacción en las que las macromoléculas se conviertan eficientemente en moléculas pequeñas de parafinas (C5–10), ya que son sustancias que se pueden usar como materia prima en la industria o como combustible. En las últimas décadas se han investigado el empleo de una variedad de catalizadores y sus condiciones de reacción para ser usados en conversión de polímeros de desecho.

De los residuos sólidos plásticos a nivel urbano, los estudios de cracking catalítico se han centrado en los de mayor abundancia por ejemplo el uso de catalizadores de sílice – alúmina, carbono activado, Pt/sílice-alúmina y Pt/alúmina para el tratamiento de poliolefinas como polietileno y polipropileno [32], [74]–[76] donde el craqueo de PE en condiciones suaves con un catalizador de sílice-alúmina podría usarse para acortar las cadenas de polímeros y aumentar la ramificación de la cadena [77]. De

igual manera se han presentado disminuciones en la energ3a de activaci3n del proceso de degradaci3n usando catalizadores de zeolita (HY, ZSM-5) describiendo los efectos de los catalizadores 3cidos de Lewis sobre el agrietamiento de la cadena principal [78]–[80]. Donde se indic3 la selectividad de productos vol3tiles pod3a variarse cambiando la acidez del catalizador. En general se pod3a mencionar que las interacciones intermoleculares y la actividad catal3tica se promueven mediante el uso de materias primas pl3sticas mixtas con catalizadores, donde las composiciones de los productos de la fracci3n gaseosa obtenida a partir de mezclas de pl3sticos y pl3sticos individuales fueron muy similares, mientras que se observaron concentraciones m3s altas de alcanos y compuestos arom3ticos en productos derivados del petr3leo a partir de pl3sticos mixtos.

Es as3 que cuando se incorpora una fase catal3tica, catalizadores a base de zeolitas por lo general [81], [82], al proceso de degradaci3n, se ayuda a producir fracciones l3quidas m3s livianas y con caracter3sticas adecuadas para su uso en motores, adem3s de disminuir la energ3a total consumida [83]. Por ejemplo, en la pir3lisis catal3tica de poliolefinas como el PE y el PP, estudiadas entre 420 a 510 °C [84], los investigadores encontraron que el rendimiento era 92,3% para la fracci3n l3quida m3s alta a 450 °C. Mientras [85] reportaron una fracci3n l3quida de 83.3% usando catalizadores FCC en pirolisis de PP a diferentes temperaturas y 77.6% usando catalizador FCC gastado a 450 °C. La influencia de los catalizadores sobre las fracciones obtenidas depende de la superficie porosa del catalizador y de su acidez. Si la acidez es excesivamente alta puede dar lugar a un fraccionamiento descontrolado reduciendo la fracci3n l3quida y aumentando los gases producidos.

La distribuci3n de fracciones de los productos pirol3ticos en el craqueo catal3tico est3 influenciada principalmente por el catalizador utilizado. Los catalizadores en la pir3lisis de pl3sticos se pueden clasificar en tres tipos: catalizadores de procesos de s3lice-al3mina, zeolita y FCC. ZSM-5, lodo rojo, zeolitas HY han sido estudiadas en pirolisis, obteniendo alta selectividad y una fracci3n l3quida principalmente en compuestos tipo diesel. Adem3s, otros investigadores [79], estudiaron la pir3lisis catal3tica en una mezcla de pl3sticos utilizando zeolitas tipo FCC y ZSM-5 con conclusiones similares en cuanto a la orientaci3n de los productos, sin embargo, hubo una disminuci3n del 10% en la fracci3n l3quida. Siendo el enfoque de la econom3a circular un punto de auge en la actualidad, la regeneraci3n de catalizadores agotados es de importancia por ende los m3todos de regeneraci3n de catalizadores de procesos de refinaci3n de petr3leo son limitados. Por ejemplo, [62] estudiaron el m3todo del solvente para eliminar el azufre usando disulfuro de carbono, etanol y benceno como solventes y los resultados mostraron un mejor rendimiento con disulfuro de carbono seguido de etanol. Otro m3todo para eliminar el azufre y el carbono es mediante la gasificaci3n de catalizadores a 450 °C [86], donde se convierten satisfactoriamente en di3xido de azufre y di3xido de carbono.

As3 tambi3n se puede acotar, que se realizaron pruebas con varios catalizadores 3cidos (zeolitas ZSM-5, mordenita, y una zirconia promovida por azufre) en la conversi3n de poliestireno disuelto en benceno inerte a 550°C en un reactor discontinuo de lecho fluidizado. Los experimentos se realizaron con tiempos de contacto muy cortos de hasta 12 s. Los principales productos estaban en el rango de la gasolina, incluyendo benceno, tolueno, etilbenceno, estireno y cantidades menores de compuestos arom3ticos C9-C12 y compuestos ligeros C5. El coque siempre se produjo en cantidades muy significativas. Todos los productos se pueden justificar con base en las propiedades de cada catalizador y las diversas v3as de reacci3n catal3tica posibles: agrietamiento despu3s del ataque protol3tico a los fragmentos de pol3mero, estireno. Aunque la zirconia promovida por azufre es muy 3cida, la baja proporci3n de sitios 3cidos de tipo Br3nsted no permite que se produzcan reacciones secundarias de estireno. Se demostr3 que las distribuciones de productos m3s favorables (mayores rendimientos de productos deseables) se obtienen en catalizadores de FCC comerciales en equilibrio [75].

As3 mismo en el caso del PP sobre un catalizador comercial FCC gastado utilizando un reactor de lecho fluidizado de laboratorio que funciona isot3rmicamente a presi3n ambiente. Se obtuvo un rendimiento de productos de hidrocarburos l3quidos y gaseosos a 390 °C para el catalizador comercial de FCC gastado (87,8 % en peso) dio un rendimiento mucho mayor que el silicato (solo 17,1 % en peso). Se observ3 una mayor selectividad del producto con FCC- como catalizador posterior al uso con aproximadamente un 61% en peso de productos de olefinas en el rango C3-C7. La selectividad podr3a estar m3s influenciada por cambios en las condiciones de reacci3n. Valiosos hidrocarburos de olefinas e iso-olefinas fueron producidos por bajas temperaturas y cortos tiempos de contacto utilizados en este estudio [87].

Del mismo modo se prob3 en mezclas de residuos de pol3meros posconsumo (PE/PP/PS) sobre catalizadores en un reactor de fluidificaci3n similar al proceso FCC donde se observ3 una mayor selectividad de productos con un catalizador de equilibrio FCC comercial (FCC) con aproximadamente un 53% en peso de productos de olefina en el rango C3-C6. Los experimentos llevados a cabo con varios catalizadores dieron buenos rendimientos de hidrocarburos valiosos con diferente selectividad en los productos finales dependiendo de las condiciones de reacci3n. Debiendo resaltar que la utilizaci3n de catalizadores en el proceso de degradaci3n genera una amplia gama de productos, m3s que en el proceso no catal3tico [88].

2.6. Usos y aplicaciones del aceite pirol3tico

Si bien es cierto la pirolisis termica es un proceso de reciclado simple con buenos beneficios, se puede reducir potencialmente costos por consumo energ3tico y aumentar rendimientos de productos valiosos mediante la adici3n de un catalizador que prioriza la reacci3n de degradaci3n a la formaci3n de compuestos de inter3s espec3fico. Como es de esperarse a las diferentes variables del proceso de pirolisis el momento de usar un catalizador se incluye la relaci3n entre el catalizador y el pl3stico alimentado donde esta reacci3n debe ser de tal manera que maximice la producci3n de hidrocarburos valiosos, sin olvidarnos de un m3ximo uso de catalizador el cual despues de su uso tiende a un envenamiento o desactivaci3n por la presencia de coque en su estructura. En particular, mediante la pirolisis catal3tica se busca condiciones de reacci3n en las que las macromoleculas se conviertan eficientemente en moleculas peque3as de parafinas (C5–10), ya que son sustancias que se pueden usar como materia prima en la industria o como combustible. En las 3ltimas decadas se han investigado el empleo de una variedad de catalizadores y sus condiciones de reacci3n para ser usados en conversi3n de pol3meros de desecho.

De los residuos s3lidos pl3sticos a nivel urbano, los estudios de cracking catal3tico se han centrado en los de mayor abundancia por ejemplo el uso de catalizadores de silice – alumina, carbon activado, Pt/silice-al3mina y Pt/al3mina para el tratamiento de poliolefinas como polietileno y polipropileno [32], [74]–[76] donde el craqueo de PE en condiciones suaves con un catalizador de s3lice-al3mina podr3a usarse para acortar las cadenas de pol3meros y aumentar la ramificaci3n de la cadena[77]. De igual manera se han presentado disminuciones en la energ3a de activaci3n del proceso de degradaci3n usando catalizadores de zeolita (HY, ZSM-5) describiendo los efectos de los catalizadores 3cidos de Lewis sobre el agrietamiento de la cadena principal [78]–[80]. Donde se indic3 la selectividad de productos vol3tiles podr3a variarse cambiando la acidez del catalizador. En general se podr3a mencionar que las interacciones intermoleculares y la actividad catal3tica se promueven mediante el uso de materias primas pl3sticas mixtas con catalizadores, donde las composiciones de los productos de la fracci3n gaseosa obtenida a partir de mezclas de pl3sticos y pl3sticos individuales fueron muy similares, mientras que se observaron concentraciones m3s altas de alcanos y compuestos arom3ticos en productos derivados del petr3leo a partir de pl3sticos mixtos.

Es así que cuando se incorpora una fase catalítica, catalizadores a base de zeolitas por lo general [81], [82], al proceso de degradación, se ayuda a producir fracciones líquidas más livianas y con características adecuadas para su uso en motores, además de disminuir la energía total consumida [83]. Por ejemplo, en la pirólisis catalítica de poliolefinas como el PE y el PP, estudiadas entre 420 a 510 °C [84], los investigadores encontraron que el rendimiento era 92,3% para la fracción líquida más alta a 450 °C. Mientras [85] reportaron una fracción líquida de 83.3% usando catalizadores FCC en pirólisis de PP a diferentes temperaturas y 77.6% usando catalizador FCC gastado a 450 °C. La influencia de los catalizadores sobre las fracciones obtenidas depende de la superficie porosa del catalizador y de su acidez. Si la acidez es excesivamente alta puede dar lugar a un fraccionamiento descontrolado reduciendo la fracción líquida y aumentando los gases producidos.

La distribución de fracciones de los productos pirolíticos en el craqueo catalítico está influenciada principalmente por el catalizador utilizado. Los catalizadores en la pirólisis de plásticos se pueden clasificar en tres tipos: catalizadores de procesos de sílice-alúmina, zeolita y FCC. ZSM-5, lodo rojo, zeolitas HY han sido estudiadas en pirólisis, obteniendo alta selectividad y una fracción líquida principalmente en compuestos tipo diesel. Además, otros investigadores [79], estudiaron la pirólisis catalítica en una mezcla de plásticos utilizando zeolitas tipo FCC y ZSM-5 con conclusiones similares en cuanto a la orientación de los productos, sin embargo, hubo una disminución del 10% en la fracción líquida. Siendo el enfoque de la economía circular un punto de auge en la actualidad, la regeneración de catalizadores agotados es de importancia por ende los métodos de regeneración de catalizadores de procesos de refinación de petróleo son limitados. Por ejemplo, [62] estudiaron el método del solvente para eliminar el azufre usando disulfuro de carbono, etanol y benceno como solventes y los resultados mostraron un mejor rendimiento con disulfuro de carbono seguido de etanol. Otro método para eliminar el azufre y el carbono es mediante la gasificación de catalizadores a 450 °C [86], donde se convierten satisfactoriamente en dióxido de azufre y dióxido de carbono.

Así también se puede acotar, que se realizaron pruebas con varios catalizadores ácidos (zeolitas ZSM-5, mordenita, y una zirconia promovida por azufre) en la conversión de poliestireno disuelto en benceno inerte a 550°C en un reactor discontinuo de lecho fluidizado. Los experimentos se realizaron con tiempos de contacto muy cortos de hasta 12 s. Los principales productos estaban en el rango de la gasolina, incluyendo benceno, tolueno, etilbenceno, estireno y cantidades menores de compuestos aromáticos C9-C12 y compuestos ligeros C5. El coque siempre se produjo en cantidades muy significativas. Todos los productos se pueden justificar con base en las propiedades de cada catalizador y las diversas vías de reacción catalítica posibles: agrietamiento después del ataque protolítico a los fragmentos de polímero, estireno. Aunque la zirconia promovida por azufre es muy ácida, la baja proporción de sitios ácidos de tipo Brønsted no permite que se produzcan reacciones secundarias de estireno. Se demostró que las distribuciones de productos más favorables (mayores rendimientos de productos deseables) se obtienen en catalizadores de FCC comerciales en equilibrio [75].

Así mismo en el caso del PP sobre un catalizador comercial FCC gastado utilizando un reactor de lecho fluidizado de laboratorio que funciona isotérmicamente a presión ambiente. Se obtuvo un rendimiento de productos de hidrocarburos líquidos y gaseosos a 390 °C para el catalizador comercial de FCC gastado (87,8 % en peso) dio un rendimiento mucho mayor que el silicato (solo 17,1 % en peso). Se observó una mayor selectividad del producto con FCC- como catalizador posterior al uso con aproximadamente un 61% en peso de productos de olefinas en el rango C3-C7. La selectividad podría estar más influenciada por cambios en las condiciones de reacción. Valiosos hidrocarburos de olefinas e iso-olefinas fueron producidos por bajas temperaturas y cortos tiempos de contacto utilizados en este estudio [87].

Del mismo modo se probó en mezclas de residuos de polímeros posconsumo (PE/PP/PS) sobre catalizadores en un reactor de fluidificación similar al proceso FCC donde se observó una mayor selectividad de productos con un catalizador de equilibrio FCC comercial (FCC) con aproximadamente un 53% en peso de productos de olefina en el rango C3-C6. Los experimentos llevados a cabo con varios catalizadores dieron buenos rendimientos de hidrocarburos valiosos con diferente selectividad en los productos finales dependiendo de las condiciones de reacción. Debiendo resaltar que la utilización de catalizadores en el proceso de degradación genera una amplia gama de productos, más que en el proceso no catalítico [88].

2.7. Conclusiones

Al realizar la revisión bibliografía del proceso de pirólisis se tiene basta información acerca de los productos obtenidos, así como de las variables que influyen en dicho proceso; entre las cuales se podría mencionar que las primordiales son el tipo de plástico, temperatura de degradación, tiempo de reacción y tasa de calentamiento. Se muestran buenos resultados en la fracción líquida para PP, PE y PS, sin embargo, no se consigue información en profundidad sobre mezclas específicas de PP y PS, mezcla que, de acuerdo al análisis del proceso de los plásticos individuales, son de interés ya que ambos podrían proporcionar características de interés para ser usado como combustible y/o aditivo según el caso. Del mismo modo se realizó una extensa búsqueda de aplicaciones del bio-oil obtenido en otra cosa que no sea en motores sin conseguir referencias en procesos de interés y /o aplicación. En este sentido se plantea el presente estudio completo experimental del proceso de pirólisis tanto térmica como catalítica (en especial usando catalizadores regenerados), y en especial de PP y PS y sus fracciones líquidas para ser usadas de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas como diluyentes o aditivos en procesos industriales.

Capítulo 3. Análisis termodinámico del proceso de degradación térmica de plásticos en condiciones de pirólisis

3.1. Introducción

En el capítulo 2 se señaló la importancia del análisis de las diferentes variables que influyen en el proceso de pirólisis, dentro de las cuales se mencionó el tipo de reactor a usarse, en el cual se puede incluir el método usado para el calentamiento, pudiendo realizar una clasificación general de reactores por lotes y continuos, los cuales pueden ser por calefacción eléctrica o calefacción a combustible. Así como las variables de proceso que marcaran el diseño a usarse en la experimentación, el objetivo de este capítulo es la caracterización de los diferentes termoplásticos encontrados en los residuos sólidos urbanos y la determinación de los parámetros termodinámicos a través del cálculo de la energía de activación y el factor pre exponencial en el proceso de degradación térmica mediante análisis termogravimétrico TG.

3.2. Muestreo y caracterización de residuos plásticos urbanos

Los termoplásticos son una gama de polímeros de origen petroquímico, comúnmente producidos para fines consumo masivo comercial, razón por la cual son los principales elementos que se encuentra en los residuos sólidos urbanos RSU. Para el efecto de la experimentación se muestrea de forma completamente aleatoria de un kilogramo de residuos plásticos, durante 10 día en un lapso de tres meses. El cual es triturado a un tamaño de partícula de 1 centímetro por lado aproximadamente, con un posterior lavado con una solución de sosa caustica al 10 % y secado. Para el presente estudio se realiza en el botadero de basura de la ciudad de Riobamba - Ecuador

Con el fin de identificar la familia de termoplástico de las muestras recolectadas, se realiza una clasificación de acuerdo a ASTM D 7209-2006 Standard Guide for Waste Reduction, Resource Recovery and Use of Recycled Polymeric Materials and Products y la ISO 152270. 2008, y una posterior verificación mediante la prueba de densidad (figura XX) y Espectroscopia Infrarroja (FTIR) usando un espectrómetro JASCO FT/IR-4100. El método utilizado se ha ejecutado con el programa Spectra Analysis, que realiza la adquisición de datos, el tratamiento proporciona un valor numérico en función de la altura o área del pico en un rango de escaneo de trabajo de 4000 a 550 cm^{-1} , con el fin de verificar estructuras mediante los grupos funcionales presentes.

3.3. Resultados de la caracterización

3.3.1. Prueba de densidad

Constituye una prueba cualitativa que se basa en la diferencia de densidad de los diferentes tipos de plástico con el agua y otros solventes de acuerdo al procedimiento presentado en la figura 3.1.

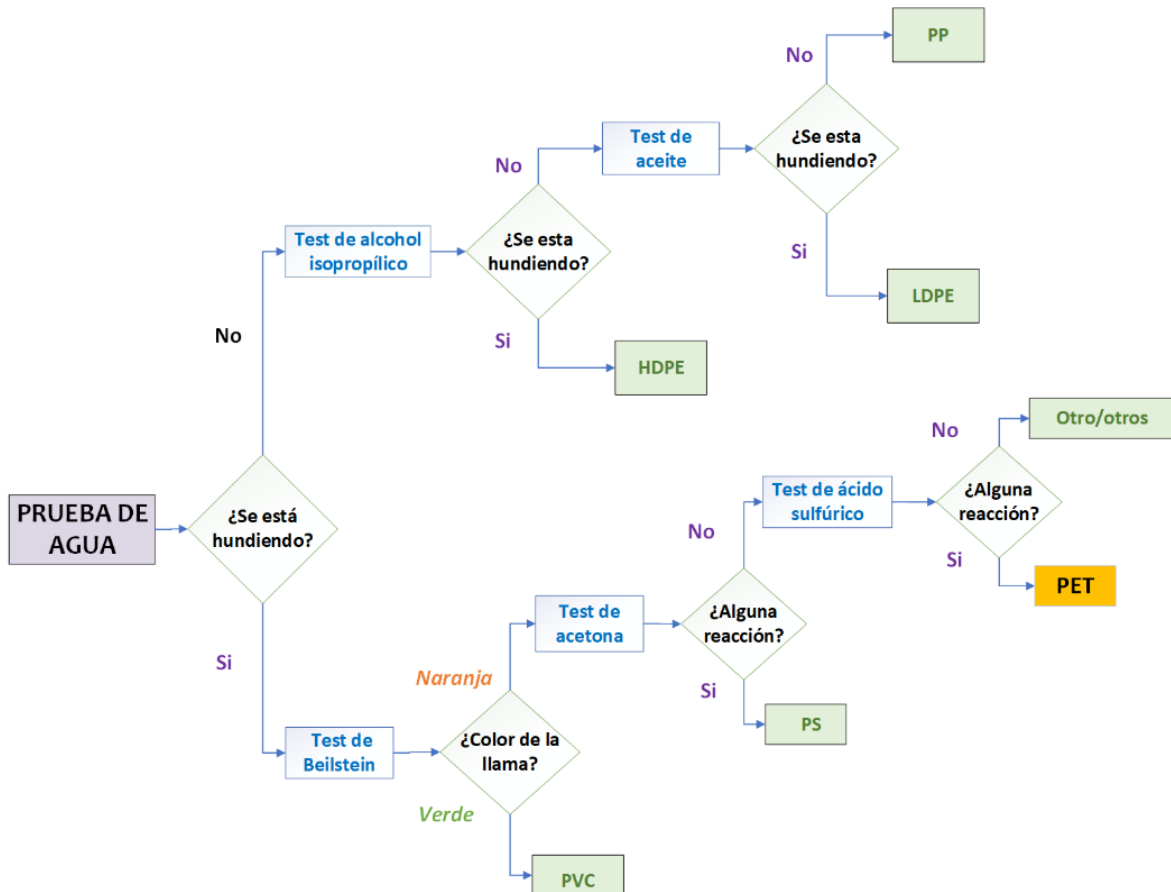


Figura 3.1. Procedimiento prueba de densidad.

3.4. Resultados de la caracterización mediante espectroscopía FTIR

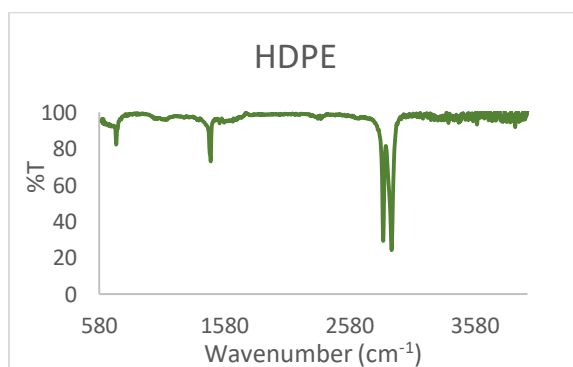


Figura 3.2. Caracterización FTIR del HDPE.

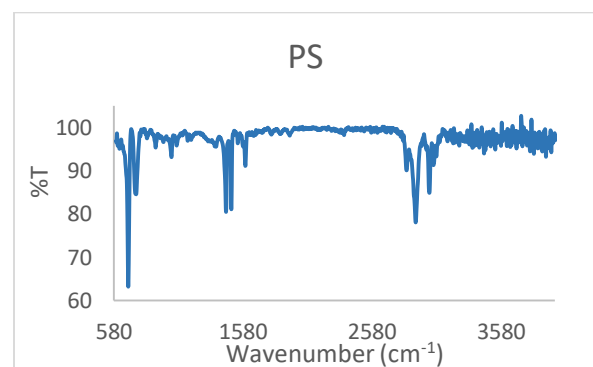


Figura 3.3. Caracterización FTIR del PS.

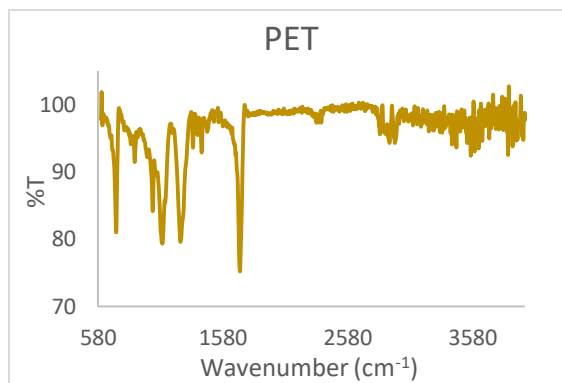


Figura 3.4. Caracterización FTIR del PET.

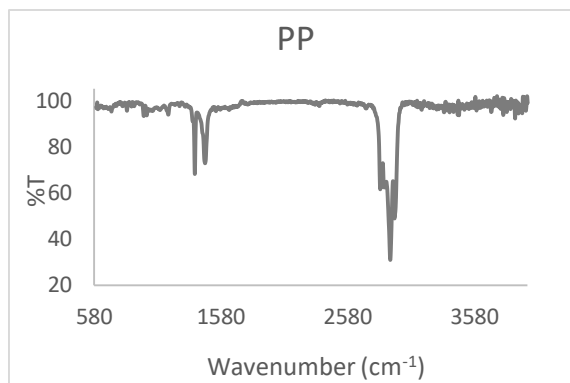


Figura 3.5. Caracterización FTIR del PP.

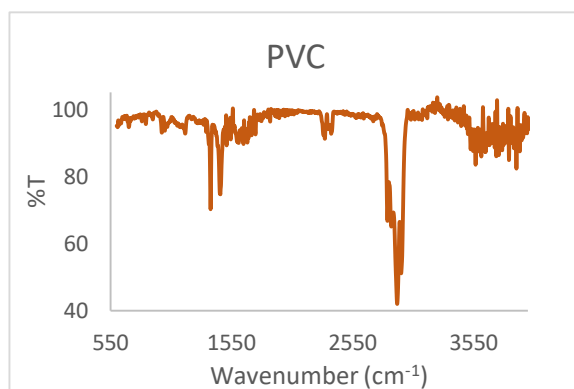


Figura 3.6. Caracterización FTIR del PVC.

Tabla 3.1. Bandas o picos IR a modos vibratorios en el grupo atómico.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo	Movimiento del Grupo Funcional
800-600	-C-Cl	Estiramiento
909-670	Hidrocarburos aromáticos mononucleares	Fuerza de la flexión C-H del plano
1000-650	AR-H=C-H	Vibración de deformación
1000-675	-C=C-	Doblamiento
1000-800	=C-H	Doblamiento
1000-960; 940-900	R-CH=CH ₂	Doblamiento
1300-1000	Hidrocarburos aromáticos mononucleares	Flexión en el plano
1300-1000	C-O	Estiramiento
1380-1460	-CH ₃	Flexión C-H
1460	-CH ₂ -	Tijera
1470-1350	-CH ₃	Doblamiento
1500-1400	Hidrocarburos aromáticos mononucleares	Vibraciones esqueléticas
1680-1600	-C=C-	Estiramiento
1750-1715	C=O	Estiramiento
2400-2100	-C≡C-	Estiramiento
3000-2700	-C-H	Estiramiento C-H
3100-2600	H-Cl	Estiramiento asimétrico
3100-3000	=C-H	Estiramiento
3300-3000	Hidrocarburos aromáticos mononucleares	Estiramiento C-H
3300-3270	C≡C	Estiramiento

En las figuras 3.2 a 3.6 se presentan los espectros FTIR de los diferentes plásticos presentes en los RSU como HDPE, PS, PET, PP y PVC, mientras que la tabla 8. Cada uno de ellos fue analizado para

su caracterización y acorde a la tabla XX se presenta a continuación su análisis. En el espectro correspondiente a muestras de HDPE se observan claramente tres grupos de bandas correspondientes a los movimientos de tensión de los enlaces C-H entre $3000-2700\text{ cm}^{-1}$, tensión C-C a 1465 cm^{-1} y un movimiento de flexión de CH_2 en 717 cm^{-1} . Químicamente el HDPE es igual al LDPE, por lo tanto, las bandas de absorción son las mismas, característico de este plástico [89]. Para las muestras de PS se aprecian tres grupos de bandas correspondientes a los múltiples movimientos de tensión de los enlaces C-H a $2700-3000\text{ cm}^{-1}$, C-C a $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ del anillo aromático, un movimiento de flexión de $-\text{CH}_2$ y tensiones del anillo aromático entre $700-800\text{ cm}^{-1}$ acorde a lo expuesto por [90]. Para el espectro de PET se visualiza una banda intensa correspondiente a la tensión del enlace $\text{C}=\text{O}$ en 1700 cm^{-1} y movimientos de tensión entre $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ por tensiones de los enlaces del anillo aromático, con bandas de tensión débiles de enlaces C-H a $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ guardando relación con los resultados presentados por [46], [91]. En el espectro de PP se observan claramente tres picos de bandas correspondientes a movimientos de tensión de los enlaces C-H a 2900 cm^{-1} y movimientos de tensión C-C en $1350-1470\text{ cm}^{-1}$ y un movimiento de flexión de $-\text{CH}_3$ entre $1200-1000\text{ cm}^{-1}$. Por último, para las muestras de PVC se observa bandas entre $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ debido al efecto de la presencia de cloro menos fuertes que las que se presenta en las muestras de PET. Adicional, se observa una banda de tensión de los enlaces C-H a $2850-2900\text{ cm}^{-1}$ y otra de tensión C-C a $1350-1470\text{ cm}^{-1}$ [92].

Adicional, es importante destacar que en algunos espectros se observa una banda pequeña muy cercana a 1470 cm^{-1} , la cual es propia de los azotriazoles, estructura base de aditivos que son añadidos a los plásticos de un solo uso (plásticos comerciales) como absorbentes UV [46], [93]. Estas estructuras son añadidas en bajos porcentajes y que poseen un bajo peso molecular que no interferirá en el mecanismo de reacción del proceso de degradación, sin embargo, por las altas temperaturas y la generación de intermedios originados por la incisión del enlace beta puede generar compuestos finales en los productos líquidos recuperables de la pirólisis [12].

3.5. Análisis termogravimétrico

El estudio de la degradación de los diferentes termoplásticos es de gran utilidad en el proceso de pirólisis y de la estabilidad de materiales poliméricos. Por las características del proceso de pirólisis, se realiza el estudio de la cinética química global o macroscópica de degradación térmica mediante análisis térmico conocido como Termogravimetría (TG por sus siglas en inglés), el cual proporciona datos de la pérdida de masa en función de la temperatura o el tiempo, así como su primera derivada mediante la termogravimetría diferencial (DTG), a condiciones controladas. De acuerdo al tipo de calentamiento se pueden realizar procesos isotérmicos y no isotérmicos (dinámicos). Con el fin de obtener el triplete cinético (energía de activación, factor pre exponencial y orden de reacción) se necesita precisión en la obtención de los datos por lo que se escoge el dinámico, además, de que permite estudiar la tasa de calentamiento a la cual se lleva a cabo la degradación[94].

Los perfiles de temperatura de cada residuo se han obtenido mediante el uso de un analizador termogravimétrico 1 STAR System (METTLER TOLEDO) a tres velocidades de calentamiento ($5, 10, 15\text{ C min}^{-1}$), calentando desde temperatura ambiente hasta 800°C , en atmósfera inerte, con un flujo de inyección constante de nitrógeno de 20 mL min^{-1} con muestras máximas de 50 mg . Las velocidades de calentamiento fueron elegidas teniendo en cuenta las condiciones de pirólisis lenta, que pueden ser replicadas en reactores pequeños a escala de laboratorio con el fin de validaciones posteriores.

3.5.1. Temperatura m3xima de degradaci3n

Si se grafica los datos del TGA en funci3n a la temperatura se puede determinar la temperatura m3xima de degradaci3n a las diferentes tasas de calentamiento planteadas, como se muestra en la figura 7.1. Con esto se establece el rango de temperatura para la experimentaci3n del proceso de pir3lisis.

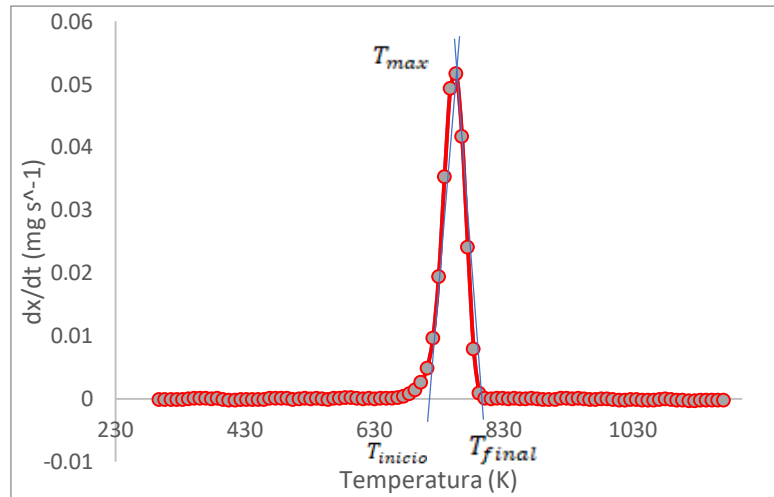


Figura 3.7. M3todo para la determinaci3n de la temperatura de degradaci3n por TGA.

3.6. Resultados del an3lisis termogravim3trico

3.6.1. An3lisis TG y DTG

Se obtuvieron las gr3ficas de peso remanente y velocidad de p3rdida de peso en funci3n de la temperatura para cada velocidad de calentamiento de cada uno de los termopl3sticos:

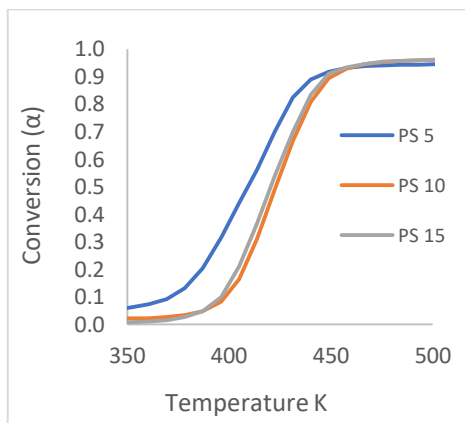


Figura 3.8. TGA del PS.

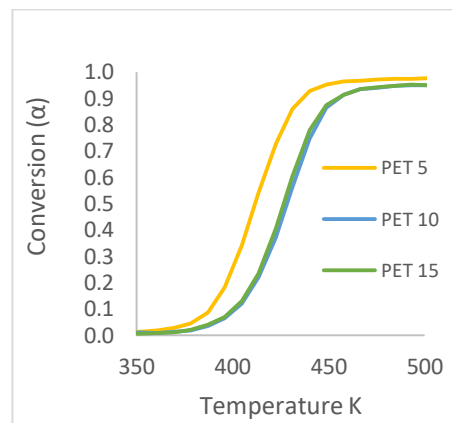


Figura 3.9. TGA del PET.

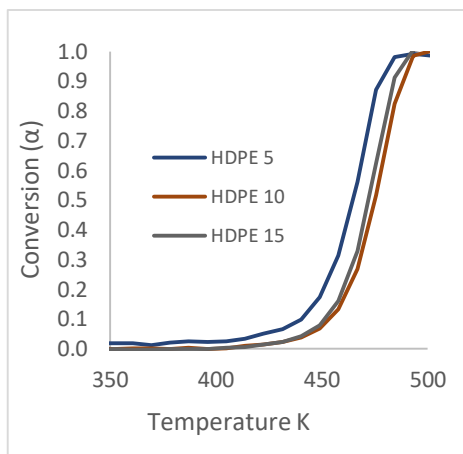


Figura 3.10. TGA del HDPE.

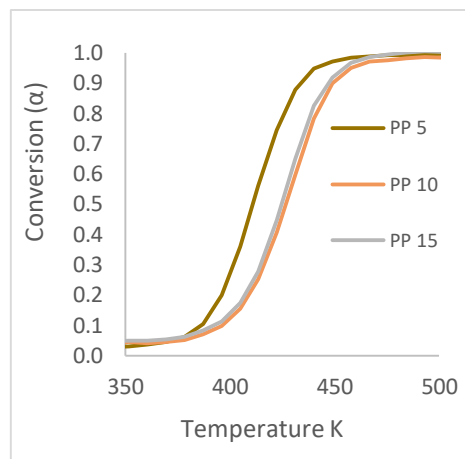


Figura 3.11. TGA del PP.

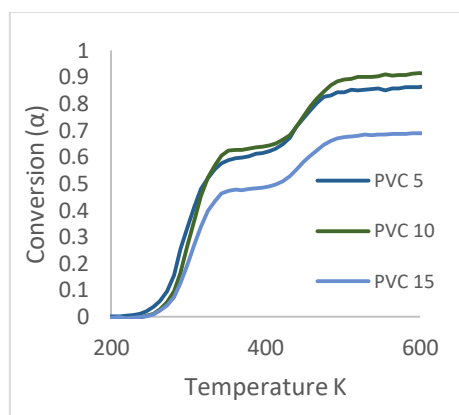


Figura 3.12. TGA del PVC.

Los termogramas muestran que la pendiente de la curva de pérdida de peso no cambia con la variación de la velocidad de calentamiento en todos los plásticos, lo que sí, existe un desplazamiento hacia la zona de menor temperatura a una menor tasa de calentamiento, debido a la mejor difusión de calor y masa debido a la adición de calor en un mayor tiempo. Se aprecia también, que existe la misma forma de la curva para el PS, PET, HDPE y PP lo que indica que tienen el mismo comportamiento de pirólisis debido a enlaces químicos similares en sus estructuras moleculares con una reacción de degradación en un solo paso. En el caso de la curva TG del PVC se puede apreciar que la conversión se lleva a cabo en dos etapas [90]. Una primera entre 50 y 60 % de pérdida de peso que corresponde a una primera reacción para la deshidrocloración de la estructura a una temperatura entre 270 y 350 °C con un primer pico más alto que se puede explicar por la estabilidad de los enlaces C-C con respecto a los enlaces C-X, estos últimos que se romperá de forma más rápida y con mayor prioridad para un posterior agrietamiento y descomposición del polímero cuando el PVC se pirolice [92], [95]. Adicionalmente se puede observar la aparición de un pequeño pico a temperatura superior a 650°C que se debe a la energía consumida para la reorganización de las estructuras generadas en el proceso de craqueo de la macromolécula.

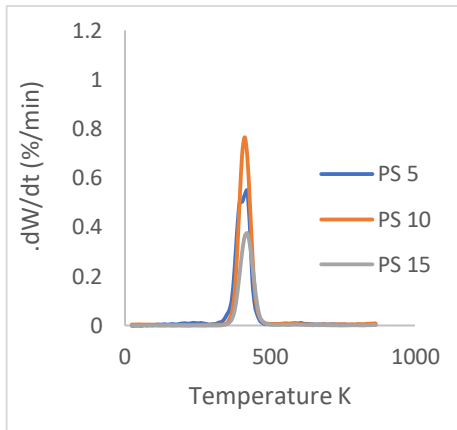


Figura 3.13. DTG del PS.

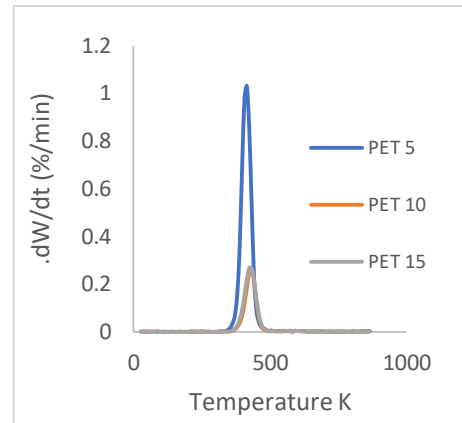


Figura 3.14. DTG del PET.

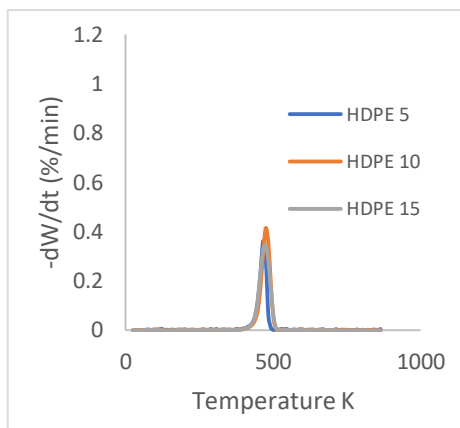


Figura 3.15. DTG del HDPE.

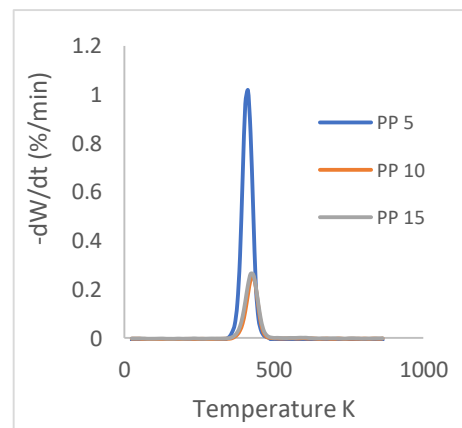


Figura 3.16. DTG del PP.

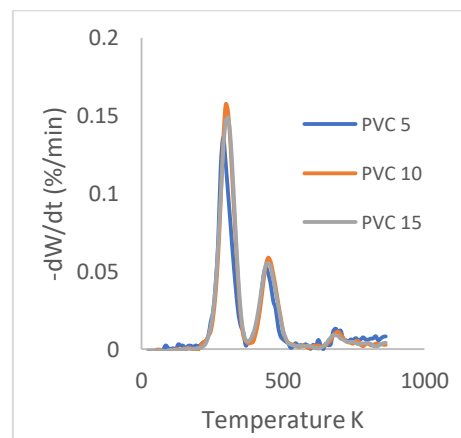


Figura 3.17. DTG del PVC.

A partir de los datos del DTG de la figura 3.13 a la 3.17, se aprecia que existe un pico solitario para el HDPE, PP, PS y PET debido a la degradaci3n general que se da en un proceso continuo y en un solo paso, constituido por una reacci3n de escisi3n del enlace beta de forma aleatoria que conlleva varios pasos que incluye reacciones en serie y en paralelo [96]. Finalmente, como en la figura

anterior se observa que el proceso de degradación térmica del PVC se lleva a cabo en dos etapas con respecto a los otros residuos plásticos.

3.6.2. Cinética química del proceso de degradación

Como se mencionó anteriormente, los resultados del TGA proporcionan datos de la medición de la masa de una muestra en función del tiempo durante un proceso de calentamiento a una cierta tasa de calentamiento, sin embargo, los métodos para la determinación de la cinética usan datos de la conversión que va sufriendo la muestra de plástico que está definida por:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (3.1)$$

Donde, α es la conversión, m_i es la masa inicial, m es la masa a un tiempo determinado de degradación, m_f es la masa final o residual, que varían en el rango de 0 a 1. Adicional, como se había mencionado el análisis no isotérmico (dinámico) en TG es ventajoso ya que ayuda a determinar la influencia de la tasa de calentamiento y reduce los efectos de la transferencia de calor, por lo que usa la variación de masa respecto a la temperatura, relacionándose con la variación con respecto al tiempo mediante β la tasa de calentamiento, expresándose como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{dT}{dt}\right) \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \quad (3.2)$$

Pudiéndose definir la cinética mediante la expresión:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(T)f(\alpha)}{\beta} \quad (3.3)$$

Donde, $k(T)$ es la constante cinética en función a la temperatura, la cual se basa en la ecuación de Arrhenius y $f(\alpha)$ es el modelo de reacción en función a la conversión.

La constante de velocidad sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (3.4)$$

Donde, A es el factor pre-exponencial (s^{-1}), E es la energía de activación ($kJ mol^{-1}$), R es la constante del gas ($0.008314 kJ mol^{-1} K^{-1}$). Por otro lado la función $f(\alpha)$ depende del orden de reacción. Existen varias formas de f , por ejemplo, el modelo de la ley de potencia.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3.5)$$

Quedando la expresión de la cinética como se presenta a continuación:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}}{\beta} (1 - \alpha)^n \quad (3.6)$$

Ecuación que permite el cálculo de la energía de activación y factor pre exponencial, con la aplicación de un modelo que permita el cálculo de la cinética. Para el efecto, de acuerdo a revisión bibliográfica [39], [50], [69], [89] los modelos a usarse en el presente estudio son: el modelo diferencial de Friedman y los modelos integrales de KAS y FWO. Entre los cuales mediante el factor de correlación de los datos experimentales y calculados (R^2) se escoge al modelo que más se ajusta a los datos de degradación de los plásticos reciclados que se usaron.

❖ Modelo cinético 1: Método de Friedman (FR)

Es un modelo diferencial, considerado el más general, el cual consiste en la aplicación de la forma lineal de la ecuación (3.3):

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln \left(\frac{A}{\beta} e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \right) + \ln(1 - \alpha)^n \quad (3.7)$$

Donde se puede obtener la energía de activación aparente y el factor pre exponencial al graficar $\ln d\alpha/dt$ frente a $\ln(1-\alpha)$ mediante la pendiente y el intercepto en el eje.

❖ Modelo cinético 2: Método de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS)

Es un método isoconversional integral, que se obtiene mediante ajuste de la integral de la ecuación (3.6):

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} d(T) \quad (3.8)$$

Donde el primer término se expresa en una nueva función:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) \quad (3.9)$$

La cual se integra con las condiciones iniciales de $\alpha = 0$ en $T = T_0$ y suponiendo que A , $f(\alpha)$ y E son independiente de T mientras que A y E son independientes de α , entonces, se tiene:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta T} \left[\frac{e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}}{\frac{E}{RT}} - \int_{-\infty}^{E/RT} \frac{e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}}{\frac{E}{RT}} d(T) \right] \quad (3.10)$$

Expresión que incorpora la nueva función $g(\alpha)$ la cual se puede ajustar en la relación:

$$P\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}}{\frac{E}{RT}} - \int_{-\infty}^{E/RT} \frac{e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}}{\frac{E}{RT}} d(T) \quad (3.11)$$

Ecuación que se resuelve con la aproximación de Coats – Redfern donde se reemplaza $P\left(\frac{E}{RT}\right)$, se linealiza aplicando logaritmo y se incluye el modelo de reacción, obteniendo la siguiente expresión:

$$\ln \frac{((1 - \alpha)^n)}{T_m^2} = \ln \frac{AR}{E} - \ln \beta - \frac{E}{RT} \quad (3.12)$$

Para la cual se grafica $\frac{((1-\alpha)^n)}{T_m^2}$ versus $1/T$; a partir de la pendiente se obtiene la energía de activación (E) y del punto de la ordena se obtiene el factor pre exponencial (A).

❖ Modelo cinético 3: Método de Flynn – Wall - Ozawa FWO

Modelo muy parecido al anterior, que difiere en la resolución de la integral de la Ec.8., en este modelo se usa la aproximación de Doyle [93] quedando para $\ln P\left(\frac{E}{RT}\right)$:

$$\ln P\left(\frac{E}{RT}\right) = -5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (3.13)$$

Relacionando las ecuaciones (3.11) y (3.13), y aplicando el modelo de reacción para $g(\alpha)$ se tiene:

$$\ln((1 - \alpha)^n) = \ln \frac{AR}{E} - \ln \beta - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (3.14)$$

Se grafica $((1 - \alpha)^n)$ vs. $1/T$; obteniéndose la energía de activación E con la pendiente y del punto de la ordenada se obtiene el factor pre exponencial (A).

NOTA: Cabe mencionar que para la determinación de los parámetros cinéticos del material se trabajó con un rango de grados de avance x , de tal forma que el ajuste lineal no presente datos que contengan errores de medición. La zona lineal de α se determinó mediante la representación de $d\alpha/dt$ ó $\beta d\alpha/dT$ en función de α . Si se desea obtener un buen ajuste lineal, se recomienda trabajar con un rango de α inferior al punto máximo (dicho rango por lo general oscila entre 0.4-0.6). Rango coincide con el inicio de la reacción de degradación de los termoplásticos [87]. El ajuste de los modelos se ha realizado mediante la optimización por el método de los mínimos cuadrados.

3.6.3. Resultados modelos establecidos

Establecidos los modelos se puede determinar los valores de la conversión de masa a diferentes temperaturas y compararlos con los datos de la experimentación estableciendo una correlación entre datos como se muestra en la figura 3.18, lo cual ayuda a determinar el modelo que mejor se ajusta que se puede observar gráficamente mediante la figura 3.19

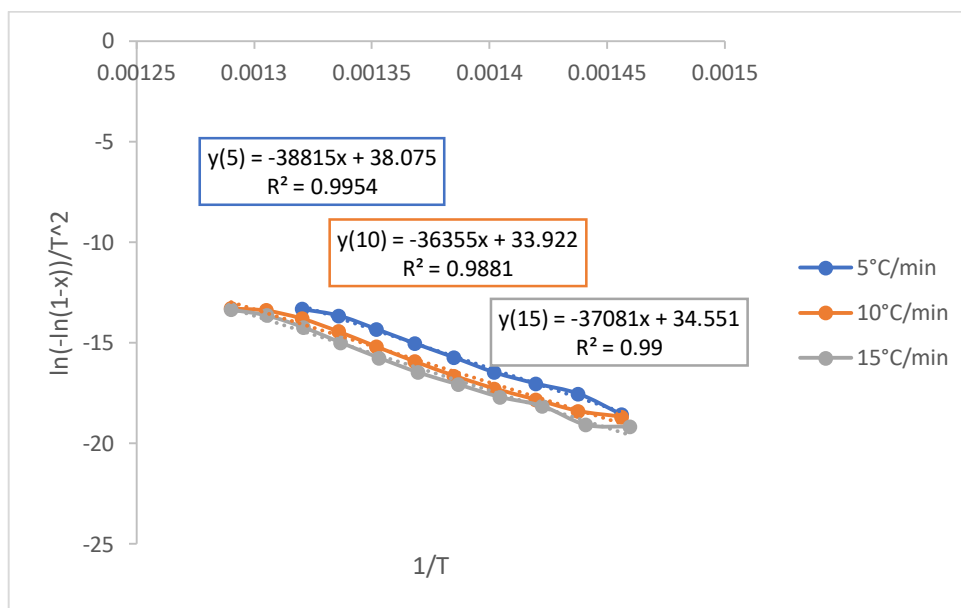


Figura 3.18. Correlación de los datos a las tres tasas de calentamiento.

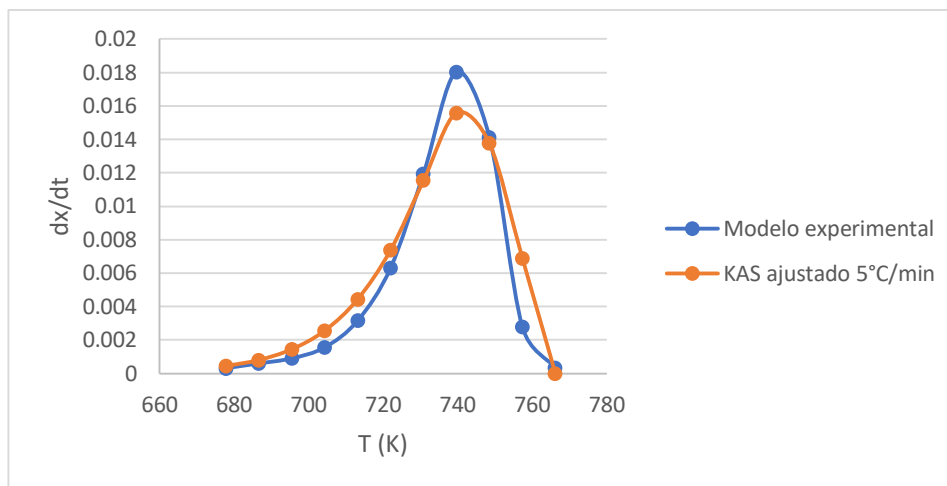


Figura 3.19. Correlaci3n de los datos a las tres tasas de calentamiento.

A continuaci3n, se presentan los resultados del c3lculo de la energ3a de activaci3n y factor pre exponencial o factor de frecuencia calculado a partir del tratamiento de datos del TG para las tres tasas de calentamiento de los pl3sticos HDPE, PP, PS, PET y PVC.

Tabla 3.2. Resultados de la cin3tica qu3mica diferentes termopl3sticos.

	Modelo	β (°C/min)	Ea (kJ/mol)	A (K ⁻¹)
PET	KAS	5	229.04	3.08x10 ¹⁶
		10	210.33	2.52x10 ¹⁴
		15	197.87	3.51 x10 ¹³
	FWO	5	229.07	3.10 x10 ¹⁶
		10	210.36	2.53 x10 ¹⁴
		15	197.44	3.26 x10 ¹³
	FRIEDMAN	5	229.05	3.08x10 ¹⁶
		10	210.35	2.52 x10 ¹⁴
		15	197.87	3.51 x10 ¹³
HDPE	KAS	5	268.62	1.09 x10 ¹⁷
		10	251.12	9.00 x10 ¹⁵
		15	239.12	1.32 x10 ¹⁵
	FWO	5	266.78	8.11 x10 ¹⁶
		10	250.33	7.93 x10 ¹⁵
		15	224.39	1.27 x10 ¹⁴
	FRIEDMAN	5	281.24	8.99 x10 ¹⁷
		10	247.75	5.07 x10 ¹⁵
		15	231.84	4.15 x10 ¹⁴
PS	KAS	5	172.02	8.41 x10 ¹¹
		10	202.22	2.41 x10 ¹⁴
		15	199.93	1.37 x10 ¹⁴
	FWO	5	170.38	1.42 x10 ¹³
		10	167.68	4.65 x10 ¹³
		15	205.61	4.27 x10 ¹²
	FRIEDMAN	5	174.64	1.34 x10 ¹²
		10	168.26	4.78 x10 ¹³
		15	210.19	4.31 x10 ¹²
PP	KAS	5	177.03	1.22 x10 ¹¹
		10	179.54	1.50 x10 ¹¹
		15	178.29	1.44 x10 ¹¹
	FWO	5	178.25	2.84 x10 ¹²
		10	183.11	1.55 x10 ¹²
		15	180.27	2.07 x10 ¹¹

PVC 1	FRIEDMAN	5	188.51	9.99×10^{11}
		10	190.37	1.22×10^{12}
		15	189.64	9.45×10^{11}
	KAS	5	89.24	2.23×10^7
		10	106.95	1.62×10^9
		15	107.99	2.19×10^9
	FWO	5	89.31	2.27×10^7
		10	107.03	1.65×10^9
		15	107.99	2.20×10^9
FRIEDMAN	5	89.30	2.26×10^7	
	10	107.02	1.64×10^9	
	15	107.99	2.20×10^9	
PVC 2	KAS	5	190.08	5.07×10^{12}
		10	140.07	1.44×10^9
		15	127.29	2.06×10^8
	FWO	5	158.12	1.83×10^{10}
		10	140.08	1.44×10^9
		15	127.41	2.10×10^8
	FRIEDMAN	5	168.51	1.06×10^{11}
		10	136.74	8.49×10^8
		15	127.41	2.10×10^8

Tabla 3.2. (Continuaci3n).

Se puede notar en la tabla 3.2 que todos los modelos planteados presentan valores con ligeras diferencias entre s3 que se dan por las aproximaciones matem3ticas usadas. En este contexto, se presentan dos datos obtenidos para el PVC ya que ha sido analizado por separado debido a las dos etapas en las que se desarrolla el proceso de pir3lisis de este pl3stico, denomin3ndose as3 PVC 1 a la etapa 1 y PVC 2 a la etapa 2.

Tambi3n, se presenta en la figura 16 una comparaci3n de los tres modelos propuestos para cada uno de los pl3sticos, basados en los coeficientes de correlaci3n de datos obtenidos a diferentes tasas de calentamiento. En todos los casos se observa una gran relaci3n entre los datos del modelo propuesto y los datos experimentales (muy cercana a uno), sin embargo, a pesar que el modelo de Friedman es un modelo diferencial, la distribuci3n de la energ3a de activaci3n aparente a diferentes conversiones presenta una mayor desviaci3n que los modelos integrales[97]. En este contexto, se observa que el modelo de KAS presenta un mayor valor de correlaci3n en comparaci3n con los otros dos modelos, debido a que en el an3lisis de la cin3tica de reacci3n se integra la temperatura m3xima de degradaci3n del proceso.

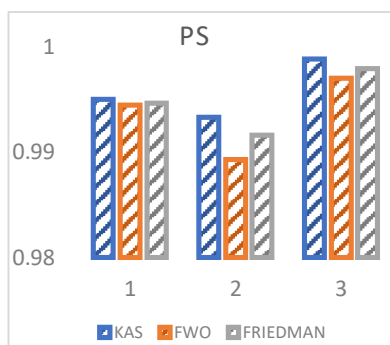


Figura 3.20. Valor factor de correlaci3n PS.

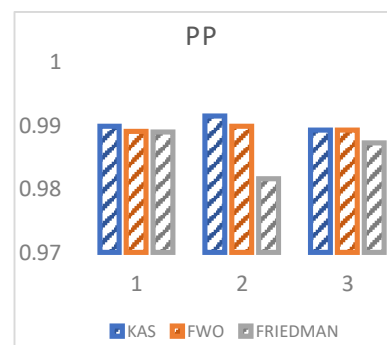


Figura 3.21. Valor factor de correlaci3n PP.

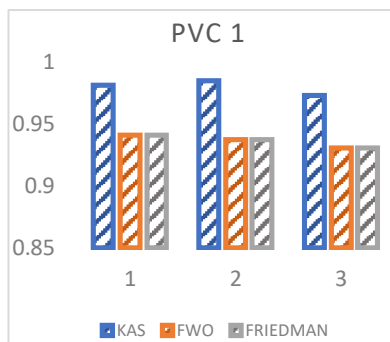


Figura 3.22. Valor factor de correlación PVC1.

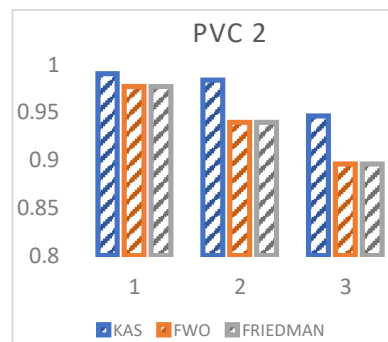


Figura 3.23. Valor factor de correlación PVC2.

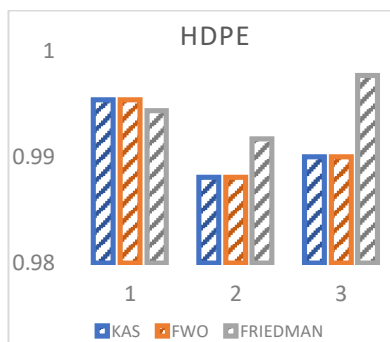


Figura 3.24. Valor factor de correlación HDPE.

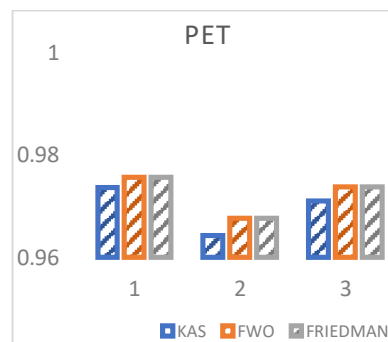


Figura 3.25. Valor factor de correlación PET.

Los valores de la energía de activación obtenidos a diferentes tasas de calentamiento de los distintos plásticos que difieren debido a sus estructuras moleculares, se muestran en la figura 3.26. En las poliolefinas; HDPE, PP y PS la estabilidad térmica es afectada por el tipo de carbocatión que se genere con respecto a la ramificación que presente la estructura base. En el PP y el PS se tiene eslabones débiles por la presencia de un carbono terciario al inicio de la reacción de degradación a cualquier tasa de calentamiento, razón por la cual su energía de activación general tiene un comportamiento similar. Mientras que para el HDPE se presenta un mayor perfil de energía de activación causado por el consumo de energía necesaria para generar la ruptura del enlace C-C (350 kJ/mol) luego de la incisión aleatoria, que se lleva a cabo a temperaturas mayores a 400°C [98,90]. Esto corrobora el uso adecuado de los modelos cinéticos de degradación que para HDPE y PP fueron R2 y R3 respectivamente [70,99]. Ya que tanto R2 como R3 son modelos de contracción geométrica y suponen que la velocidad de la reacción de degradación comienza en la superficie y la velocidad está controlada por el progreso de la reacción de interfaz resultante hacia el centro. R2 y R3 difieren en la forma de las partículas; R2 generalmente se considera como un cilindro de contracción o área de contracción y R3 representa esfera de contracción o volumen de contracción [100], generando así un mayor o menor consumo de energía para la generación de moléculas de bajo peso molecular debido a su descomposición y dependiendo en gran medida de la difusión de calor y de masa que se va dando en el reactor dependiente de las características del reactor y la tasa de calentamiento.

El comportamiento del PS con el PET es muy similar debido a la presencia del anillo aromático en sus estructuras, el aumento de la energía de activación en el caso del PS a la tasa de calentamiento de 10 K/min se da por el paso a la degradación iniciada por la escisión aleatoria de forma más rápida. Teniendo en cuenta que la degradación de los plásticos en realidad implica la ruptura de los enlaces

entre los 3tomos individuales que forman la cadena del pol3mero (C-C ~ 350 kJ / mol) requiere una mayor energ3a de activaci3n y la degradaci3n se produce por encima de los 400 ° C a tasas de calentamiento bajas donde la difusi3n de calor es m3s lenta, la degradaci3n puede comenzar f3cilmente debido a enlaces t3rmicamente l3biles (eslabones d3biles como ramificaciones y eslabones cabeza a cabeza) inherentes a la cadena del pol3mero [98].

En cuanto al PVC es un caso particular dentro de los termopl3sticos ya que presenta una reacci3n de degradaci3n que se lleva a cabo en dos etapas, una primera de eliminaci3n del cloro con un pico DTG m3s pronunciado y un consumo de energ3a de activaci3n menor comparado con la segunda. Esta segunda etapa es la parte de la degradaci3n en la cual se da en s3 la descomposici3n en hidrocarburos m3s peque1os, con un consumo mayor de energ3a a una temperatura mayor. Siendo menos acentuada esta diferencia en una tasa de calentamiento mayor (15 K/min) ya que la adici3n de calor se da m3s r3pidamente generando una eliminaci3n de cloro parcial mientras comienza la descomposici3n pir3l3tica que puede generar compuestos con radicales hal3genos [12], [95].

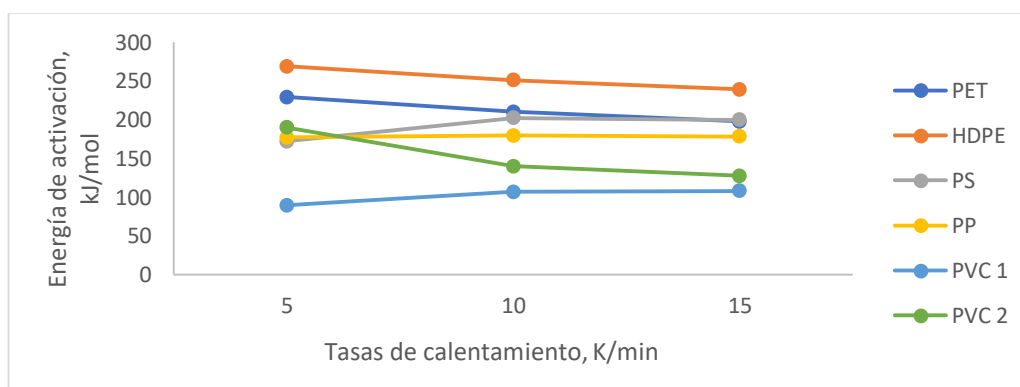


Figura 3.26. Valor Curvas DTG de diferentes pl3sticos: (1) PS, (2) PET, (3) PE, (4) PP, (5) PVC a tres velocidades de calentamiento (5,10,15 K/min).

3.7. Par3metros termodin3micos del proceso de degradaci3n

En el proceso de pir3lisis t3rmica de los diferentes termopl3sticos usados, los par3metros termodin3micos del material proporcionan informaci3n de la factibilidad o la espontaneidad del proceso en s3 a las diferentes condiciones de operaci3n que se puede presentar.

Es as3, que el c3lculo del cambio de la entalp3a, que representa la energ3a total consumida por el material para su conversi3n en las diferentes fracciones o diversos productos como el combustible, gas y carb3n [101] se la determinar3a con la siguiente ecuaci3n que se basa en el c3lculo de la energ3a de activaci3n relacionada a la cin3tica de descomposici3n macrosc3pica:

$$\Delta H = E_a - RT \quad (3.15)$$

Mientras que la energ3a libre de Gibbs y la entrop3a del proceso se calcula mediante:

$$\Delta G = E_a + RT_m * \ln \left(\frac{K_B * T_m}{h * A} \right) \quad (3.16)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (3.17)$$

3.7.1. Resultados parámetros termodinámicos

Tabla 3.3. Resultados parámetros termodinámicos.

Thermodynamic Parameters		Heating rates K/min		
		5	10	15
PP	H (kJ/mol)	171.169	173.562	172.279
	G (kJ/mol)	205.111	207.055	206.243
	S (kJ/mol K)	-0.048	-0.217	-0.047
HDPE	H (kJ/mol)	262.472	244.897	232.824
	G (kJ/mol)	214.105	211.552	211.255
	S (kJ/mol K)	0.065	0.045	0.028
PS	H (kJ/mol)	166.252	196.439	194.105
	G (kJ/mol)	188.435	185.955	186.897
	S (kJ/mol K)	-0.032	0.015	0.010
PET	H (kJ/mol)	223.307	224.409	204.847
	G (kJ/mol)	185.041	193.657	192.655
	S (kJ/mol K)	0.055	0.044	0.017
PVC	H (kJ/mol)	184.148	134.063	121.218
	G (kJ/mol)	210.114	209.467	209.313
	S (kJ/mol K)	-0.036	-0.104	-0.121

En la Tabla 3.3 se muestran los datos de consumo de entalpía, cambios de entropía y energía libre de Gibbs para cada uno de los plásticos a las diferentes tasas de calentamiento con los datos obtenidos del modelo cinético de KAS, modelo que presentó el mejor ajuste.

En el caso del PVC se ha determinado los parámetros termodinámicos para cada pico del proceso presentando una entalpía del primero pico de 85 kJ/kmol, un consumo energético bajo comparado con los otros plásticos que se llevó a cabo sin mayor contratiempo a temperaturas bajas (550K) con una energía libre de Gibbs (162kJ/kmol), que se entendería como una preparación (eliminación del cloro) para proceder a la formación del complejo activado y el inicio de la degradación de la base de la estructura polimérica.

Además, como ΔH es el parámetro que predomina en ΔG , el tipo de reacción se puede distinguir por el valor de ΔH debido a que $\Delta G = \Delta H - TS$. En una reacción, si se conocen suficientes energías de disociación de enlaces, entonces se puede calcular ΔH . Para un plástico dado y condiciones de pirólisis dadas, el valor de ΔH depende de la composición de los productos finales obtenidos del proceso de pirólisis [102]. Por ejemplo, los enlaces del PE son enlaces C-C casi secundarios con una energía de disociación de enlaces de 355 kJ/mol. Los hidrocarburos de cadena lineal son los productos predominantes generados a partir del proceso de pirólisis de PE. Por tanto, en las reacciones se ha producido un gran número de enlaces dobles C=C y enlaces C-C primarios en los extremos de la cadena: 1-alqueno, n-alcano y α , ω -dialqueno son los principales hidrocarburos producidos. Las energías de disociación del enlace del enlace C-C primario y el doble enlace C=C son 376 y 611 kJ / mol, respectivamente. Ambos tipos de enlaces producto formados requieren más energía que la energía liberada por la ruptura del enlace C-C secundario del reactivo, 355 kJ / mol. Por lo tanto, el proceso de pirólisis de PE es una reacción endotérmica que puede ser confirmada por hallazgos de estudios previos [103].

En la figura 3.27 se representa la energía libre de Gibbs para las tres tasas de calentamiento de los termoplásticos estudiados, en donde se puede apreciar la tendencia al craqueo de las estructuras que

poseen el anillo arom3tico (PS y PET), debido a la presencia de un carbocati3n poco estable en su estructura el momento que se genera el radical por la adici3n controlada de temperatura a cualquier tasa de calentamiento en comparaci3n a los otros pl3sticos. Seguido del PP y PVC que presentan valores intermedios por el carbocati3n terciario generado, mientras que el PE es que el pl3stico que presenta una mayor energ3a libre de Gibbs. Pese a que no existen una gran diferencia entre pl3sticos, se establece como un indicador importante para medir la facilidad termodin3mica para que se lleve a cabo la pir3lisis de estos productos.

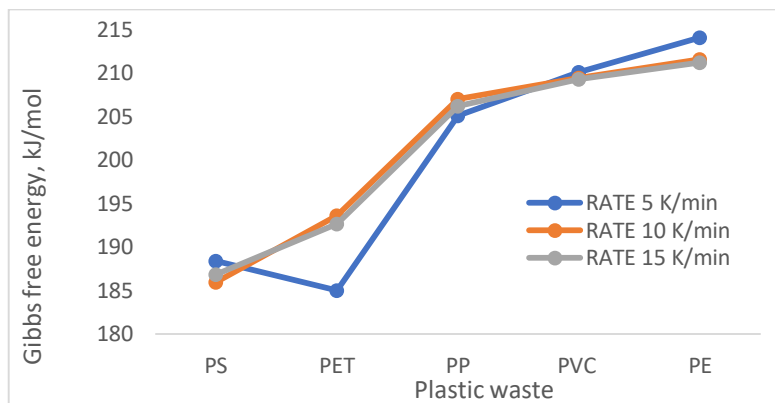


Figura 3.27. Cambio de energ3a libre de Gibbs.

Por otra parte, si se considera la degradaci3n t3rmica como un proceso de una sola etapa el PS, PP y PVC se degradar3an de la misma forma a cualquier tasa de calentamiento, en el caso del PET a una tasa de calentamiento menor presenta una mayor dificultad de la ruptura de la estructura polim3rica, debido por la presencia de los grupos COO- en su cadena principal que necesita mayor tiempo y energ3a para la formaci3n del complejo activado que a tasas de calentamiento mayores. En el caso del PE presenta una mayor facilidad a tasas de calentamiento altas ya que el desplazamiento a la zona de mayor energ3a conllevar3a una mayor ruptura de enlaces por ser una estructura lineal.

3.8. Conclusiones

Dentro de los residuos urbanos de la municipalidad de Riobamba, se identifica mediante pruebas de densidad y espectroscopia FTIR muestras de PP, PS, PE, PET y PVC; muestras en las cuales, en su gran parte, presentan aditivos principalmente compuestos nitrogenados que se usan como protectores UV. El an3lisis termogravim3trico realizado para cada pl3stico mostr3 una m3xima degradaci3n a una temperatura cercana a 400°C que, mediante el modelo cin3tico de KAS y el modelo de reacci3n de la ley de potencia, se determin3 la energ3a de activaci3n y el factor pre exponencial para cada uno de los pl3sticos. Con estos par3metrosse determin3 la energ3a libre de Gibbs para tres tasas de calentamiento que se pueden reproducir en el reactor durante la fase de experimentaci3n. A excepci3n del PVC, que cuenta con dos etapas de degradaci3n, la degradaci3n de los pl3sticos encontrados en los residuos s3lidos pl3sticos (RSP) se lleva a cabo en una sola etapa. Mediante el an3lisis de la energ3a libre de Gibbs, se determina una mayor tendencia de espontaneidad al craqueo de las estructuras que poseen anillo arom3tico (PS y PET), seguido del PP y PVC, mientras que el PE es que el pl3stico que presenta una mayor energ3a libre de Gibbs.

Capítulo 4. Estudio experimental de la producción de bio-oil a partir de diferentes plásticos y sus mezclas por pirolisis térmica

4.1 Introducción

Como se mencionó en los capítulos anteriores es de suma importancia la determinación de las variables en el proceso de pirólisis y parámetros cinéticos que ayuden al diseño de equipos especializados o el entendimiento de las reacciones que involucran el proceso de pirólisis mediante el estudio cinético o las variables de proceso. Este capítulo tiene por objetivo fijar variables de la experimentación con el fin de analizar la incidencia de parámetros como la temperatura y el tipo de plástico en el rendimiento de la fracción líquida, así como también la caracterización del combustible obtenido. Para el efecto se plantea las condiciones de operación del equipo usado, las pruebas realizadas y sus resultados. Cabe mencionar que los plásticos usados para las pruebas de pirólisis son plásticos muestreados de los residuos sólidos urbanos de la ciudad de Riobamba – Ecuador, los mismos que fueron separados por familia de termoplásticos lavados y triturados de una forma homogénea. Las pruebas de pirólisis se establecen para PP, PE y PS, este último únicamente poliestireno compacto, mientras que el PVC debido a la generación de ácido clorhídrico se lo excluye por su alta toxicidad y la afectación sobre el material del reactor. En tanto, el PET se confirmó que la pirólisis de este tipo de plásticos genera alto porcentaje de fracción gaseosa, sumado a que el porcentaje de recuperación por reciclado mecánico de este plástico esta sobre el 70% con tendencia a incrementarse. Adicional se experimenta con las varias mezclas factibles de acuerdo a los datos de recolección de plásticos y se caracteriza la muestra de mayor porcentaje de fracción líquida.

4.2 Equipo experimental y metodología

Los experimentos de pirólisis se llevaron a cabo en un reactor Batch de acero inoxidable con una capacidad de 5 litros modelo GSH-5.0L de la empresa WEIHAI GLOBAL CHEMICAL MACHINERY, con agitador incorporado y colector de aceite condensado. El reactor fue acoplado a un sistema de enfriamiento para proporcionar una temperatura de condensación de 10°C. Este equipo fue adquirido bajo el proyecto de investigación “RECICLAJE QUÍMICO: DEGRADACIÓN TÉRMICA Y CATALÍTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS COMO FUENTE ALTERNA DE COMBUSTIBLES” de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (Riobamba – Ecuador). A continuación, se presentan las principales características del equipo en la tabla 4.1 e imágenes del mismo en la figura 4.1.

Tabla 4.1. Características equipo de pirólisis.

Característica	Especificación
Material	Acero inoxidable SUS304
Capacidad en volumen	5L
Temperatura de trabajo	600°C
Presión de trabajo	-0,1 a 8 MPa
Calentamiento	Calefacción eléctrica mediante chaqueta con varilla calefactora eléctrica de Potencia 3,5 kW.
Agitador	Tipo paleta
Potencia de agitador	500W
Velocidad de rotación	0-750 rpm
Control	Calentamiento automático con controlador PID, temperatura interna del reactor, temperatura de la camisa, la velocidad de rotación y voltaje de calentamiento ajustable.
Condensador	Depósito de compensación de 2 L, 1 L tanque de compensación.
Bomba de vacío	1 HP



Figura 4.1. Equipo de pir3lisis.

4.2.1 Condiciones de operaci3n

Una vez que el pl3stico fue muestreado, triturado, lavado y clasificado, como se explic3 en el cap3tulo anterior se procede a pesar para cada prueba 1000 gramos de pl3stico pos consumo el cual es sometido a las condiciones de operaci3n que a continuaci3n se enumera en las pruebas de pir3lisis.

Tabla 4.2. Condiciones de operaci3n.

Caracter3stica	Especificaci3n
Temperatura de trabajo	350 - 450 °C
Presi3n de trabajo	-0.05 MPa
Temperatura de Condensaci3n	10 °C
Agitaci3n	Revoluciones bajas
Tasa de Calentamiento	12 a 15 °C / min
Gas de Purga	Nitr3geno
Tipo de Pl3stico	PP, PS, HDPE y mezclas

El equipo cuenta con un sistema de servicio adicional que es el sistema de refrigeraci3n el cual consta de un tanque de almacenamiento con tuber3a de cobre de 15 mm y l3minas de aluminio para el condensador, con un sistema autom3tico para control de temperatura a 10°C.

A continuaci3n, en la figura 4.2 se presenta el diagrama de flujo seguido en las pruebas de pir3lisis desde el muestreo hasta la caracterizaci3n del combustible obtenido.

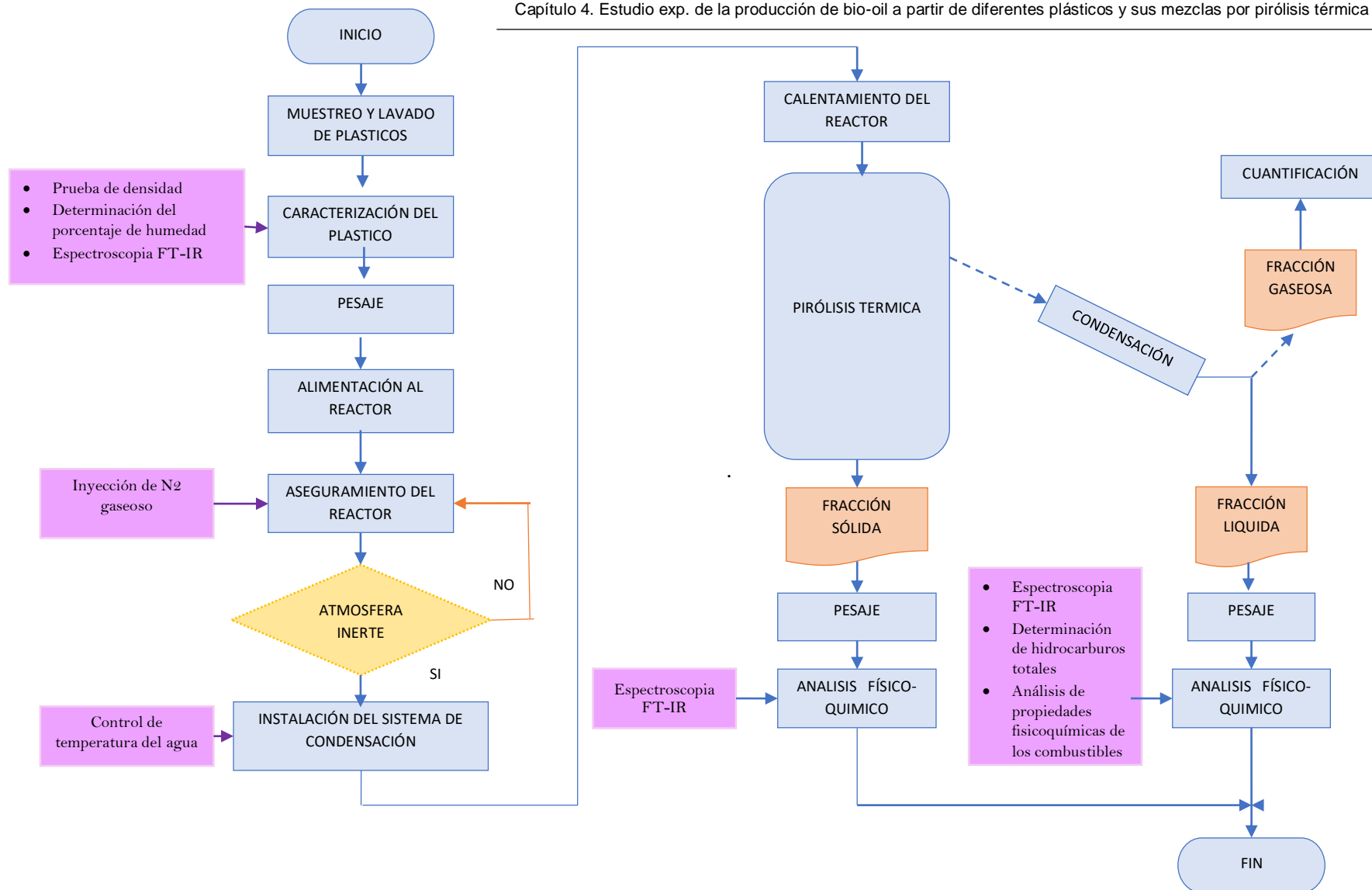


Figura 4.2. Procedimiento de pir3lisis.

El análisis TG de las muestras de plástico caracterizadas presentadas en el capítulo anterior muestran una pendiente de pérdida de masa que comienza a temperaturas cercanas entre 350 y 450°C, razón por la cual se analiza el rendimiento del proceso de pirólisis a temperaturas dentro de este rango en intervalos de 25°C, como se muestra en la figura 4.3.

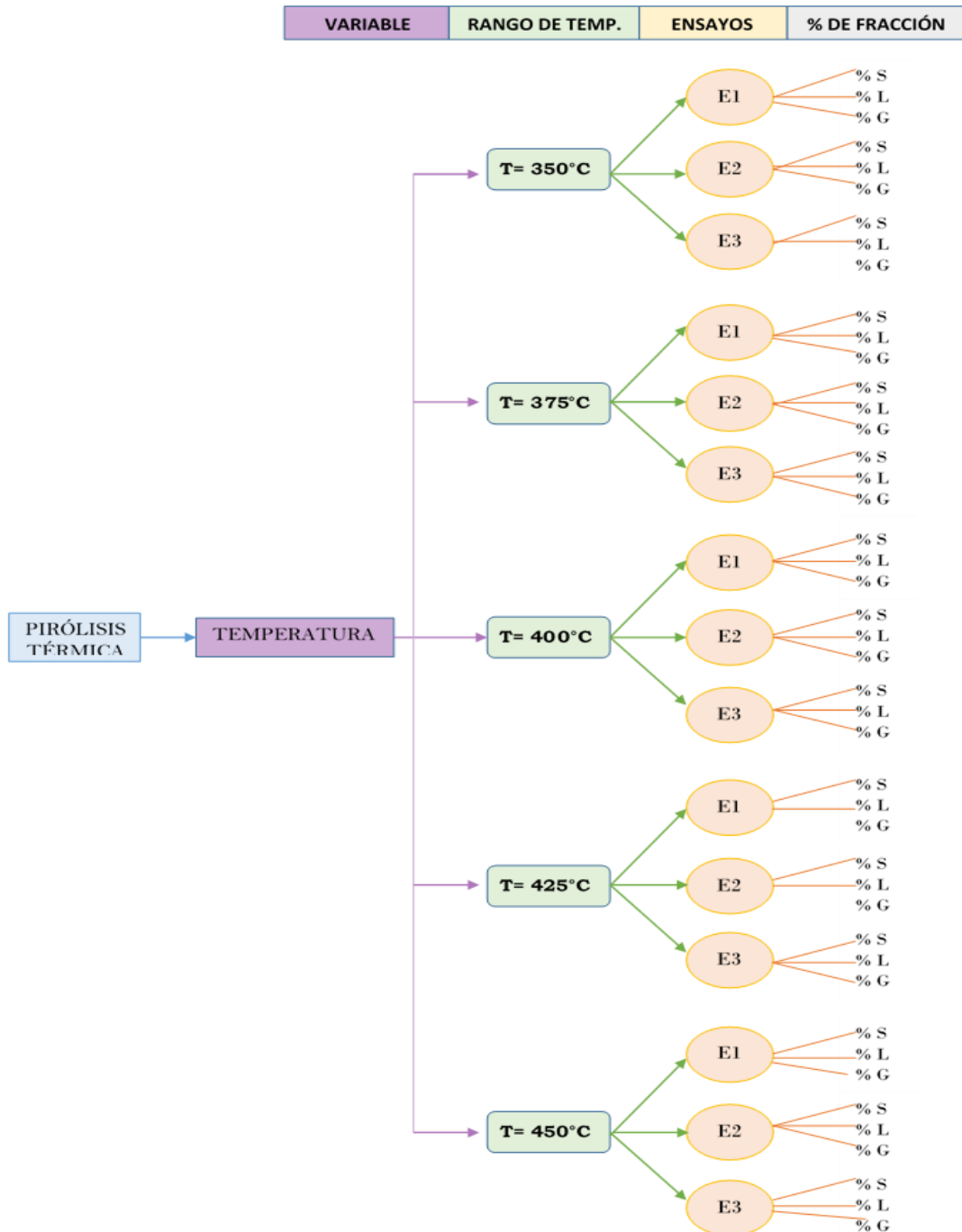


Figura 4.3. Diseño experimental proceso de pirólisis.

Cabe mencionar, que no se realiza pirolisis de PET ya que de acuerdo a estudios por parte de [12], [15], [104] el porcentaje de recuperaci3n de la fracci3n l3quida el momento de la degradaci3n t3rmica de PET es bajo en comparaci3n con los otros termopl3sticos, adem3s que este tipo de pl3stico es muy usado en reciclaje mec3nico [1], [91]. De igual forma no se realiza pirolisis de PVC debido que los productos pirol3ticos de este pl3stico contienen 3cido clorh3drico el cual puede resultar corrosivo para el equipo y los accesorios del mismo, as3 como tambi3n puede ser toxico en el caso de fugas[92].

4.2.2 Fracci3n l3quida

De las reacciones de degradaci3n que sufre el pl3stico en el reactor de pirolisis se generan varios componentes de peso molecular menor al de la estructura polim3rica cargada inicialmente acorde al mecanismo que sigue el proceso en funci3n del tipo de pl3stico usado. La distribuci3n de los componentes se podr3a generalizar en compuestos condensables (fracci3n l3quida), no condensables (fracci3n gaseosa) y compuestos m3s pesados (fracci3n s3lida) como se esquematiza en la figura 4.4:

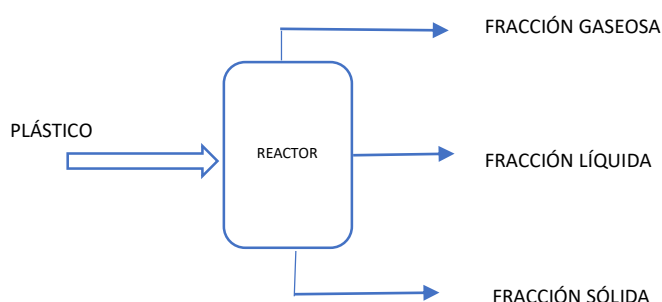


Figura 4.4. Proceso de pir3lisis.

De los cuales la fracci3n l3quida y s3lida son recolectados despu3s de cada prueba y son pesados, mientras que la fracci3n gaseosa se obtiene del balance de masa global.

$$\% liq = \frac{m_{l3quido}}{m_{pl3stico}} \quad (4.1)$$

$$\% sol = \frac{m_{s3lido}}{m_{pl3stico}} \quad (4.2)$$

$$\% gas = 100 - \%liq - \%sol \quad (4.3)$$

Los compuestos condensables enfriados a la temperatura 10°C son recolectados en el separador principal, almacenado en botellas 3mbar y refrigerados para su posterior caracterizaci3n tanto qu3mica como f3sico qu3mico.

4.2.3 Fracci3n s3lida

Una vez culminada la pirolisis el equipo es despresurizado y abierto, la fracci3n s3lida obtenida permanece en el fondo del reactor, dependiendo del pl3stico usado o las condiciones de temperatura y tiempo, se presenta como un residuo ceroso o carbonoso, el cual es recogido pesado y analizado mediante espectroscopia FTIR con el fin de analizar su estructura principal.

4.2.4 Repetitividad del experimento

Con el fin de verificar el correcto funcionamiento del sistema de control de temperatura, así como de verificar la repetitividad del experimento se realiza tres repeticiones por tratamiento planteado, adicional, se toma la temperatura del reactor y de la resistencia de calentamiento cada 3 minutos con el fin de comprobar que la tasa de calentamiento sea la misma en cada una de las pruebas realizadas.

4.2.5 Caracterización

El principal objetivo del presente estudio es la obtención de combustibles de plásticos reciclados con el afán de ser aplicados en proceso industriales, razón por la cual es necesaria su caracterización y comparación con las propiedades de combustibles convencionales, para el efecto, el aceite pirolítico es sometido a las pruebas que se presentan en la tabla 4.3 en la cual se explica el método empleado.

Tabla 4.3. Propiedades fisicoquímicos del aceite pirolítico.

PARÁMETRO	Unidades	Referencia
Poder Calórico	kJ kg ⁻¹	ASTM D-240
Destilación	°C	ASTM D86-18
Cetano Calculado	-	ASTM D4737
Punto de Inflamación	°C	ASTM D93
API a 60°F	°API	ASTM D975
Gravedad Específica (15.6°C/15.6°C)	-	ASTM D 287-92
Densidad a 15°C	Kg m ⁻³	ASTM D1298
Contenido de Azufre	ppm	ASTM D4294
Viscosidad Cinemática a 40°C	cSt	ASTM D445
Contenido de Agua y sedimentos	% v/v	ASTM D1796

4.3 Resultados

4.3.1 Pirólisis de polipropileno

Tabla 4.4. Productos de pirolisis a diferentes temperaturas PP.

Fracción	Temperatura									
	350 °C		375 °C		400°C		425°C		450°C	
	Peso (g)	%	Peso (g)	%	Peso (g)	%	Peso (g)	%	Peso (g)	%
Sólida	140.382	14.038	37.789	3.779	62.290	6.229	39.366	3.937	29.430	2.943
	174.737	17.474	32.823	3.282	59.084	5.908	37.524	3.752	29.687	2.969
	160.801	16.080	33.763	3.376	57.460	5.746	37.502	3.750	28.456	2.846

Líquida	462.840	46.284	477.350	47.735	318.036	31.804	315.060	31.506	309.749	30.975
	427.512	42.751	465.394	46.539	322.359	32.236	313.912	31.391	317.492	31.749
	416.408	41.641	474.044	47.404	322.751	32.275	315.733	31.573	314.474	31.447
Gaseosa	396.748	39.675	484.653	48.465	619.601	61.960	644.943	64.494	661.474	66.147
	397.883	39.788	502.144	50.214	619.475	61.948	649.015	64.902	652.503	65.250
	441.532	44.153	491.661	49.166	619.269	61.927	646.826	64.683	655.986	65.599

Tabla 4.4. (Continuación).

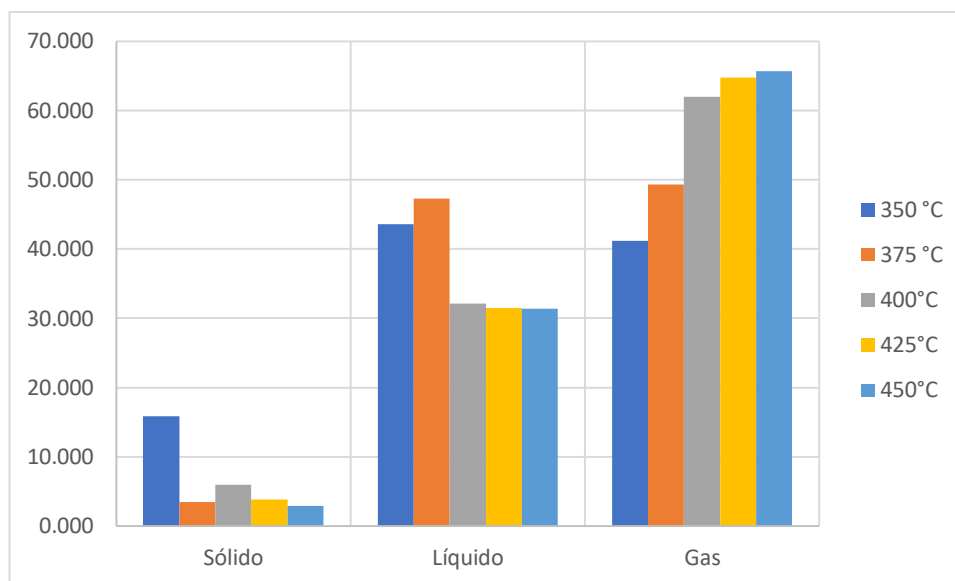


Figura 4.5. Productos de la pirólisis del PP.

En la tabla 4.4 y figura 4.5 se muestra la influencia de la degradación térmica en el rendimiento de los productos de pirólisis, donde se puede apreciar que la formación de residuos sólidos se ve favorecida a temperaturas bajas, cercanas de 350 °C, mientras que a temperaturas altas cercanas a 450 °C los productos gaseosos se ven favorecidos ya que el fraccionamiento de la macromolécula resulta en la obtención de moléculas de bajo peso molecular al aumentar la temperatura del proceso. En cuanto a los productos líquidos a temperaturas bajas presentan un porcentaje de líquidos cercanos a 50% que al aumentar la temperatura sufren un decrecimiento, con la observación que los aceites pirolíticos de la fase condensable visualmente se presentan como un fluido aceitoso de olor penetrante de coloración marrón a temperaturas mayores a 400°C mientras a 300 y 350 se presentan como fluidos de mayor viscosidad los cuales a temperatura ambiente forman precipitados de aspecto ceroso con una coloración ámbar [105].

4.3.2 Caracterización de la fracción líquida del PP

❖ Composición química

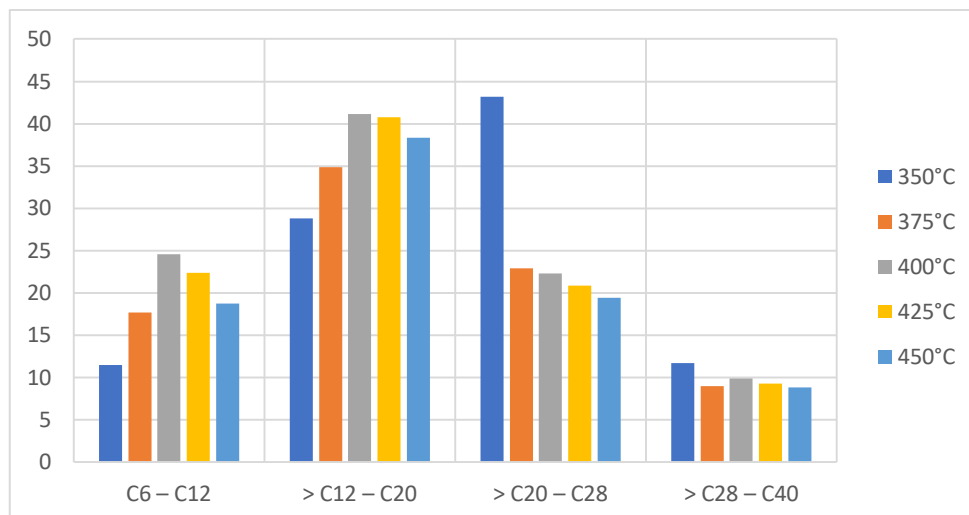


Figura 4.6. Composición de la fracción líquida del PP.

Las muestras obtenidas fueron recolectadas y mantenidas por debajo de temperatura ambiente para ser caracterizadas químicamente. Se establece un rango de caracterización entre estructuras de seis carbonos hasta cuarenta carbonos a las diferentes temperaturas. Considerando una fracción de gasolina/naftas entre C 6 a C12, fracción de diésel/keroseno entre C12 a C20 y fracción semi pesada/aceites de C20 hasta C 40.

Mediante análisis de varianzas entre grupos se determinó una diferencia significativa entre las temperaturas de 350, 375 y 400°C, mientras que, para temperaturas de 400, 425 y 450°C no se puede apreciar diferencia estadística. Como se puede apreciar en la figura 4.6, a temperaturas de 350 y 375°C se presenta una producción mayor a 40% de fracción líquida con un contenido de hidrocarburos semipesados mayor a 50% lo que ocasiona que luego de su enfriamiento los aceites de alto peso molecular presentes formen ceras de una coloración marrón. Mientras que, la temperatura de 400°C presenta un rendimiento del 32% con un contenido de gasolina y diésel mayor al 60%, mezcla que se presenta como un fluido aceitoso de coloración café oscuro con olor penetrante característico [13], [17].

❖ **Propiedades fisicoquímicas bio oil proveniente del PP**

Tabla 4.5. Propiedades fisicoquímicas de la fracción líquida del PP.

PARÁMETRO	BIO OIL	UNIDADES
Poder Calórico	47103	kJ kg ⁻¹
Cetano Calculado	27.6	-
Punto de Inflamación	19	°C
API a 60°F	38.1	°API
Gravedad específica (15°C)	0.8343	-
Densidad (15 °C)	833.9	Kg m ⁻³
Contenido de Azufre	3	ppm
Viscosidad Cinemática (40°C)	1.6	cSt
Contenido de agua y sedimentos	0.6	% v/v

En la tabla 4.5 se muestran algunas propiedades de los productos l3quidos obtenidos donde se muestran que la estructura del PP se mantiene en los productos de descomposici3n t3rmica, por lo que el 3ndice de cetano es (27.60) la medida de la calidad de ignici3n del combustible diesel en base al retardo de ignici3n en un motor, cuanto mayor sea el n3mero de cetano, menor ser3 el retardo de encendido y mejor ser3 la calidad de encendido. Importante para facilitar el encendido, mejor arranque en bajas temperaturas, reducir el ruido del motor y controlar las emisiones legisladas. El punto de inflamaci3n bajo (19 ° C) es la temperatura m3s baja a la que los vapores se encender3n con una llama baja; importante para un manejo y almacenamiento seguro, este valor limita el uso de este combustible como sustancia pura, por lo que las mezclas con combustibles como el diesel o el b3nker deben prepararse para la prueba del motor. El contenido de azufre muy bajo est3 dentro de las regulaciones internacionales para su uso como combustible en motores de combusti3n interna ASTM D975, lo cual es novedoso.

4.3.3 Pir3lisis de poliestireno

Tabla 4.6. Productos de pir3lisis a diferentes temperaturas PS.

Fracci3n	Temperatura									
	350 °C		375 °C		400°C		425°C		450°C	
	Peso (g)	%	Peso (g)	%	Peso (g)	%	Peso (g)	%	Peso (g)	%
S3lida	13.354	1.335	9.610	0.961	9.650	0.965	27.589	2.759	25.270	2.527
	13.897	1.390	10.005	1.001	11.701	1.170	21.935	2.194	22.787	2.279
	13.874	1.387	10.439	1.044	13.574	1.357	18.948	1.895	21.054	2.105
L3quida	726.785	72.679	761.785	76.179	812.868	81.287	790.895	79.090	785.176	78.518
	727.984	72.798	768.828	76.883	812.995	81.300	790.217	79.022	794.752	79.475
	721.143	72.114	766.230	76.623	816.545	81.655	791.386	79.139	798.606	79.861
Gaseosa	259.861	25.986	228.605	22.861	177.482	17.748	181.516	18.152	189.554	18.955
	258.119	25.812	221.167	22.117	175.304	17.530	187.848	18.785	182.461	18.246
	264.983	26.498	223.331	22.333	169.881	16.988	189.666	18.967	180.340	18.034

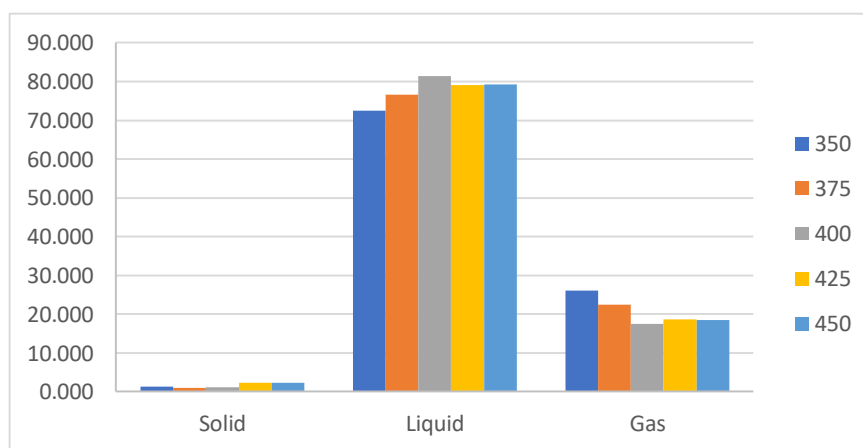


Figura 4.7. Productos de pir3lisis de PS.

En la tabla 4.6 y figura 4.7 se presentan las tres fracciones obtenidas a diferentes temperaturas dentro del rango de degradaci3n del PS; donde se puede apreciar, al igual que en el caso de polipropileno, el aumento de la fracci3n gaseosa al aumentar la temperatura del reactor. Dicho comportamiento se

mantiene hasta los 425°C, donde al igual que a los 450°C se observa un comportamiento constante en la generaci3n de las fracciones [13], [69], esto debido a que temperaturas altas ocasionan que los enlaces C-C tengan una mayor ruptura generando hidrocarburos m3s ligeros de cadena corta [69], [106] y rica en hidrocarburos arom3ticos, ya que la ruptura al azar en el proceso de pirolisis de la cadena principal afecta en menor grado a la cadena arom3tica que a la estructura base de la macromol3cula [31].

4.3.4 Caracterizaci3n de la fracci3n l3quida del PS

❖ Composici3n qu3mica

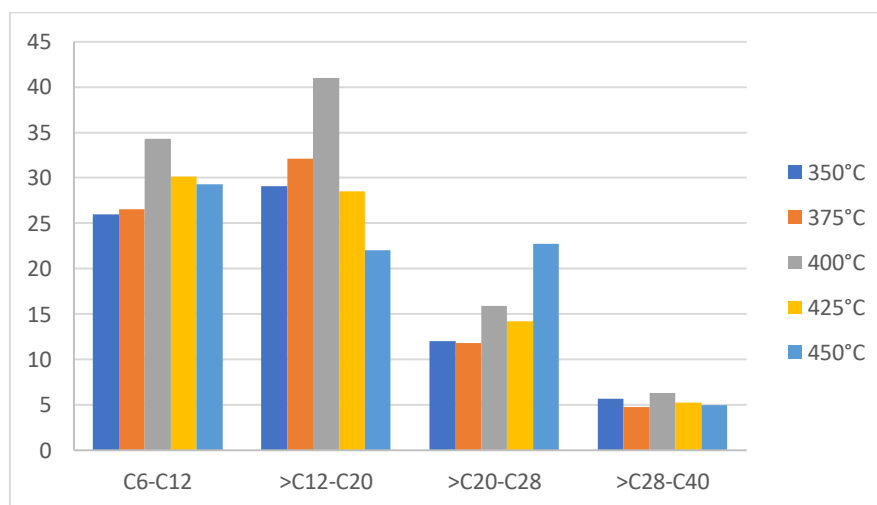


Figura 4.8. Composici3n de la fracci3n l3quida del PS.

Como se puede apreciar en la figura 4.8, los productos pirol3ticos de este tipo de pl3stico tienden a la generaci3n de componentes livianos en una fracci3n mayor al 70% con la presencia de un 5% de compuestos de peso molecular mayores a C28 y con la orientaci3n a compuestos arom3ticos. Adicional se puede observar la distribuci3n de acuerdo al n3mero de carbonos de los productos obtenidos con respecto a la temperatura, cual muestra un aumento de compuestos entre C6 a C20 a 350°C y un descenso a temperaturas mayores a 400°C, ya que despu3s de alcanzar la temperatura de m3xima de degradaci3n o cerca de esta, se dan reacciones secundarias entre los radicales presentes en el equilibrio, por ejemplo reacciones de formaci3n poli arom3tica lo que disminuye el rendimiento de aceites livianos [107], [108]. En estudios previos se reporta tambi3n un aumento de la generaci3n de estireno a mayor temperatura hasta un punto m3ximo, con un posterior decrecimiento debido a la formaci3n de compuestos originados entre varios radicales arom3ticos [109], punto que en la 4.8 es claramente pronunciado en el caso de poliestireno compacto por su estructura cristalina, representados en altos niveles de hidrocarburos entre C6 a C20, tales como estireno, benceno, tolueno, que son sustancias potencialmente recuperables para aplicaciones industriales. [46], en s3ntesis la producci3n de la fracci3n l3quida para el PS es favorecida a temperaturas cercanas a los 400°C con una composici3n de compuestos arom3ticos (ligeros) bastante importante.

❖ Propiedades fisicoquímicas del bio oil proveniente del PS

Tabla 4.7. Propiedades fisicoquímicas de la fracción líquida del PS.

PARAMETRO	BIO OIL	UNIDADES
Poder Calórico	42663	kJ kg ⁻¹
Cetano Calculado	20.06	-
Punto de Inflamación	19	°C
API a 60°F	19.8	°API
Gravedad específica (15°C)	0.8343	-
Densidad (15 °C)	833.9	Kg m ⁻³
Contenido de Azufre	0.1018	ppm
Viscosidad Cinemática (40°C)	1.03	cSt
Contenido de agua y sedimentos	0.5	% v/v

Se analizaron los diferentes parámetros de la fracción líquida obtenida en las mejores condiciones de pirólisis, como se muestra en la tabla 4.7. Se aprecia que la viscosidad cinemática presenta un valor de 1.026 mm² s⁻¹ a 40 ° C, el cual es menor al especificado en la norma ASTM D975 para diésel convencional, sin embargo, está acorde con lo indicado por [13]. La baja viscosidad de la fracción líquida se atribuye a la variación en la estructura y composición del PS que lo diferencia de otros monómeros, especialmente la presencia de compuestos aromáticos principalmente estireno [110]. Factor favorable en la pulverización y atomización del combustible incluso a bajas temperaturas [111]. La densidad relativa a 15,6 ° C de la fracción líquida obtenida es de 0,9352 g cm⁻³, que se asemeja a los valores reportados por [13]. El contenido de azufre de la fracción líquida obtenida es bajo, lo que contribuye como un combustible o aditivo para reducir la viscosidad sin aporte de azufre en su estructura. El poder calórico de la fracción líquida tiene un valor 42.663 MJ kg⁻¹. Varios investigadores han estudiado la fracción líquida de la pirólisis de PS como fuente de energía individual o como mezcla con diesel convencional [4], debido al alto contenido de compuestos aromáticos que elevan el punto de inflamación. Sin embargo, existen otras aplicaciones en las que el objetivo principal es la recuperación de monómeros principalmente estireno, y otros compuestos como tolueno y etilbenceno que pueden utilizarse como fuente química en industrias de polimerización de polímero PS [32].

4.3.5 Pirólisis de polietileno

Tabla 4.8. Productos de pirólisis a diferentes temperaturas PE.

Fracción	Temperatura									
	350 °C		375 °C		400 °C		425 °C		450 °C	
	Peso (g)	%	Peso (g)	%	Peso (g)	%	Peso (g)	%	Peso (g)	%
Sólida	132.200	13.220	56.700	5.670	32.900	3.290	22.200	2.220	27.300	2.730
	117.800	11.780	69.000	6.900	30.700	3.070	20.000	2.000	29.200	2.920
	11.560	1.156	49.900	4.990	28.000	2.800	27.200	2.720	24.600	2.460
Líquida	552.300	55.230	573.300	57.330	676.500	67.650	564.500	56.450	563.500	56.350
	563.200	56.320	574.300	57.430	678.800	67.880	552.000	55.200	570.600	57.060
	562.200	56.220	570.000	57.000	680.300	68.030	568.100	56.810	567.600	56.760

Gaseosa	315.500	31.550	370.000	37.000	290.600	29.060	413.300	41.330	409.200	40.920
	319.000	31.900	356.700	35.670	290.500	29.050	428.000	42.800	400.200	40.020
	332.200	33.220	380.100	38.010	291.700	29.170	404.700	40.470	407.800	40.780

Tabla 4.8. (Continuación).

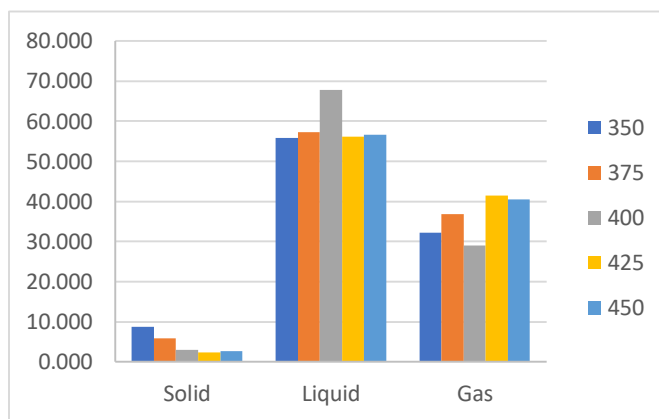


Figura 4.9. Productos de la pirólisis de PE.

La Tabla 4.8 y en la figura 4.9 muestra el rendimiento de los productos de la fracción líquida de la pirólisis de PE proveniente de residuos de plástico de polietileno. Como se puede observar la temperatura presenta influencia en la fracción líquida, alcanzando el mayor rendimiento a una temperatura de 400°C con un 68%, sin embargo, por las características del proceso de pirolisis en la degradación de la estructura lineal del polietileno la mezcla de hidrocarburos obtenidos presenta un aspecto aceitoso que a temperatura ambiente se presenta como ceras de color café pardo y olor fuerte.

Adicional, se puede apreciar que, al aumento de la temperatura de pirolisis, la generación de la fracción gaseosa incrementa debido a la generación de compuestos ligeros por la ruptura de enlaces terminales, fáciles de pirolizar por la estructura misma del PE [112], [113], como se puede apreciar, de 11.85% a 350°C, a más de 40% a una temperatura de 400°C. La fracción sólida, por otra parte, disminuye con el aumento de temperatura de 32.22% a 350°C, a 2.70% en peso a 450°C. Cabe recalcar la fracción líquida a las diferentes temperaturas muestran la presencia de ceras y gomas siendo acorde a lo expuesto por [33], [114].

4.3.6 Caracterización de la fracción líquida del PE

❖ Composición química

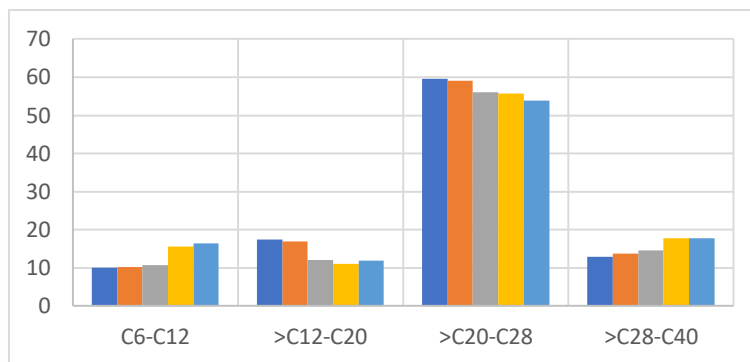


Figura 4.10. Composición de la fracción líquida del PE.

Siendo los alcanos los productos mayoritarios generados en este proceso de pirólisis con el 53.74% del total, seguido de los alquenos con el 39.78% y las cetonas con el 4.23%, principalmente

Como se observa en la figura 4.10, los compuestos hidrocarbonados más abundantes en la muestra analizada están formados por carbonos $>C_{12} - C_{28}$, lo cual indica que la fracción líquida/cera es rica en hidrocarburos de rango diésel [115]. Por lo tanto, si se fracciona el producto en una columna de destilación, sería posible obtener diésel mayoritariamente. Así mismo, resulta ser un petroquímico rico en parafinas, naftenos y olefinas; sin la presencia de derivados del benceno o estructuras aromáticas conjugadas, que se puede usar como materia prima para fabricar plástico virgen o combustibles refinados. Cabe mencionar que la producción de la fracción líquida se ve beneficiada con la presencia de estructuras de polietileno de baja densidad esto sugiere que el PE que tiene ramificaciones en el esqueleto del polímero (LDPE) beneficia la producción de hidrocarburos líquidos que el PE de cadena lineal larga (HDPE).

❖ **Propiedades fisicoquímicas bio oil proveniente del PE**

Tabla 4.9. Propiedades fisicoquímicas de la fracción líquida del PE.

PARÁMETRO	BIO OIL	UNIDADES
Poder Calórico	46490	kJ kg^{-1}
Cetano Calculado	--	-
Punto de Inflamación	19	$^{\circ}\text{C}$
API a 60°F	41.49	$^{\circ}\text{API}$
Gravedad específica (15°C)	0.8124	-
Densidad (15°C)	812.4	Kg m^{-3}
Contenido de Azufre	0.194	ppm
Viscosidad Cinemática (40°C)	1.7	cSt
Contenido de agua y sedimentos	0.39	% v/v

Los productos obtenidos son una mezcla de hidrocarburos en un amplio rango con contenido de ceras, las cuales generan propiedades específicas del producto pirolítico, tal como se puede apreciar en la tabla 4.9, donde se puede observar un punto de inflamación bastante bajo por la presencia de compuestos ligeros y una viscosidad elevada con respecto a los otros combustibles obtenidos de pirólisis por la presencia de un gran porcentaje de hidrocarburos de cadena mayor a 20 carbonos. El contenido de agua y el de azufre se mantiene con porcentajes bajos que es beneficioso si se usará este combustible en motores o aplicaciones industriales [4], [116]

4.3.7 Mezcla de plásticos

En el muestreo de residuos plásticos urbanos se pudo identificar porcentajes importantes de PP, PS, PET, PE y con una pequeña fracción de PVC, razón por la cual, también se realizó la experimentación de pirolisis de mezclas entre los porcentajes mayores, misma que se llevó a cabo a una de temperatura de 400 °C, ya que analizada tanto la termodinámica del proceso como la pirolisis de plásticos individuales, a dicha temperatura se tiene una producción de fase líquida alta tanto con PS y PE mientras que para el PP a dicha temperatura la fracción líquida no presenta ceras es decir con una composición óptima para ser usada como combustible líquido sin un profundo tratamiento, tal como se puede observar en la figura 4.11.

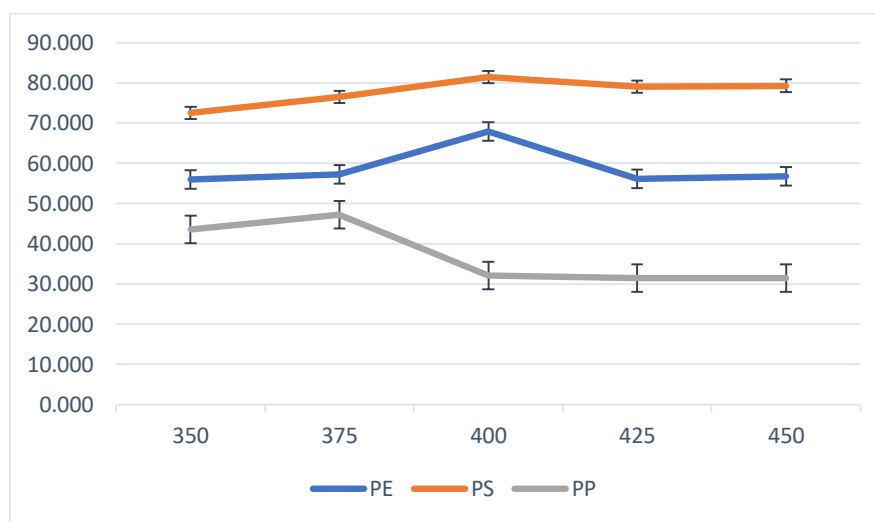


Figura 4.11. Fracción líquida de la pirolisis de plásticos individuales.

❖ Polipropileno, Poliestireno y Polietileno tereftalato (PP + PS + PET)

Se planteó el proceso de pirolisis de mezclas de PS, PP y PET, teniendo las combinaciones denominadas M1, M2 y M3 con las composiciones (25% PP + 25% PS + 50% PET), (50% PP + 25% PS + 25% PET) y (25% PP + 50% PS + 25% PET) respectivamente. Los resultados de la experimentación se presentan en la tabla 4.10 y figura 4.12.

Tabla 4.10. Productos de pirolisis de las mezclas PS, PP y PET.

Fracción	MEZCLAS		
	M1	M2	M3
Sólida	4.31	5.97	5.50
	4.88	6.24	6.10
	4.66	6.10	4.93
Líquida	34.11	44.11	53.24
	34.65	43.97	55.16
	33.99	44.29	55.07
Gaseosa	61.58	49.92	41.26

	60.47	49.79	38.74
	61.35	49.61	40.00

Tabla 4.10. (Continuación).

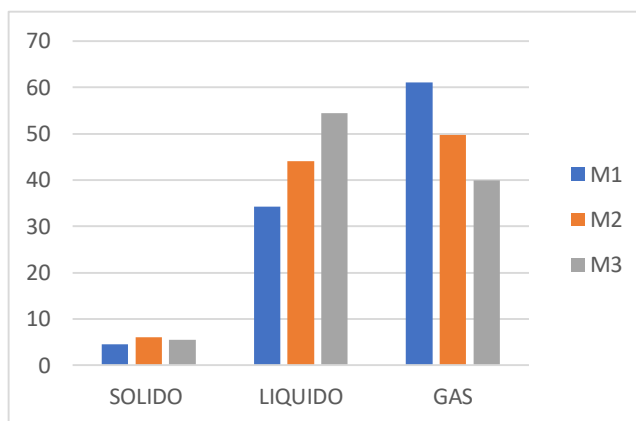


Figura 4.12. Gráfico de los productos de pirolisis de las mezclas PS, PP y PET.

La fracción líquida de la pirolisis de estas mezclas presentó una consistencia y coloración diferente a la fracción líquida de los plásticos puros, teniendo un color pardo amarillento, de apariencia aceitosa con intenso olor a aromático en la muestra M3 y olor a parafinas en la muestra M1, debido a la presencia de más poliestireno en la primera y la presencia de más polipropileno en la segunda. Dicha coloración se atribuye a la presencia de PET lo que genera la producción de compuestos ramificados que incluyen radicales con presencia de oxígeno en el aceite líquido producido [17].

La fracción líquida se ve beneficiada por la presencia de un mayor porcentaje de PS mientras que la fracción gaseosa se ve beneficiada por la presencia de PET, siendo un punto medio en la mezcla que se encuentra mayor porcentaje de PP. Adicional, la presencia de PP en conjunto con el PS en mayor cantidad, genera isómeros de estireno lo que se puede apreciar en las muestras M2 y M3 tiendan a una coloración más “clara” y con olor a aromáticos.

La muestra M3 presentó un rendimiento de la fracción líquida de 54%, con una diferencia a M2 de aproximadamente un 10% y un 20% a M1, siendo la mezcla de más alta fracción líquida sin presencia de ceras y de la coloración pardo a diferencia de M2 y M1, por lo que se analiza sus propiedades que se presentan en la tabla 4.11.

Tabla 4.11. Propiedades fisicoquímicas de la fracción líquida del PS, PP y PET.

PARAMETRO	BIO OIL	UNIDADES
Poder Calórico	43751	kJ kg^{-1}
Cetano Calculado	48.42	-
Punto de Inflamación	34	$^{\circ}\text{C}$
API a 60°F	20.5	$^{\circ}\text{API}$
Gravedad específica (15°C)	0.9309	-
Densidad (15°C)	930.9	Kg m^{-3}
Contenido de Azufre	0.178	ppm
Viscosidad Cinemática (40°C)	3.2	cSt

Contenido de agua y sedimentos	0.27	% v/v
--------------------------------	------	-------

Tabla 4.11. (Continuaci3n).

Los aceites pir3l3ticos provenientes de pl3sticos mixtos generan una mezcla de muchos m3s compuestos que la generada por los pl3sticos individuales, corroborado por lo expuesto por [77], en la mezcla M3 que presenta mayor rendimiento de la fracci3n l3quida se puede apreciar la presencia de compuestos de cadenas de alto contenido de carbono debido a la pirolisis de PET y PP, que se evidencia en una viscosidad de 3.2 cSt, °API de 20.5 y una densidad de 930.9 kg m⁻³, not3ndose que son datos mayores a los presentados por la pirolisis de los pl3sticos individuales. Adicional, la presencia de PS en la pirolisis ocasiona que aparezca en la fracci3n l3quida compuestos arom3ticos y poli arom3ticos.

❖ **Polipropileno, Poliestireno y Polietileno (PP + PS + PE)**

Se plante3 el proceso de pirolisis de mezclas de PS, PP y PE, teniendo tres mezclas denominadas M4, M5 y M6 con las composiciones (50% PP + 25% PS + 25% PE), (50% PE + 25% PS + 25% PP) y (50% PS + 25% PE + 25%PP) respectivamente. Los resultados de la experimentaci3n se presentan en la tabla 4.12 y figura 4.13.

Tabla 4.12. Productos de pirolisis de las mezclas PS, PP y PE.

Fracci3n	MEZCLAS		
	M4	M5	M6
S3lida	7.15	6.79	6.61
	7.68	6.55	7.25
	7.36	6.81	7.15
L3quida	62.5	57.46	71.43
	61.99	56.11	71.04
	62.17	56.41	70.21
Gaseosa	30.35	35.75	21.96
	30.33	37.34	21.71
	30.47	36.78	22.64

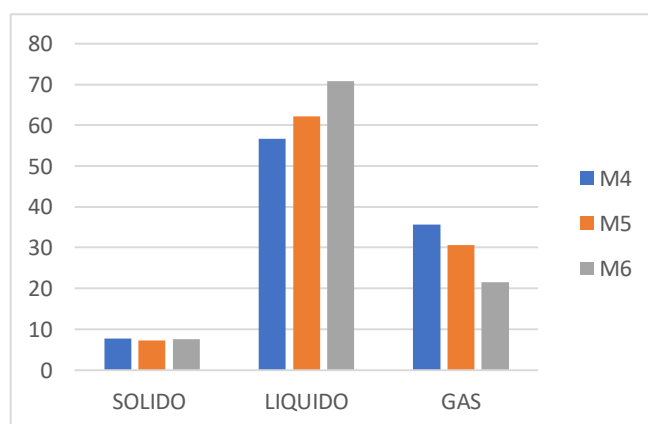


Figura 4.13. Gr3fica productos de pirolisis de las mezclas PS, PP y PE.

Como se puede apreciar en la figura 4.14, al igual que las mezclas de PP + PP y PET estas muestras presentan la presencia de ceras y de una coloración parda a mayor porcentaje de PE, esto es debido a que la poliolefina de PE en su pirolisis genera compuestos con numero de carbono relativamente alto (>C20), mientras que la presencia de un mayor porcentaje de PS genera una fracción líquida cercana al 70%, disminuyendo significativamente la presencia de ceras y asentándose el olor de aromático.

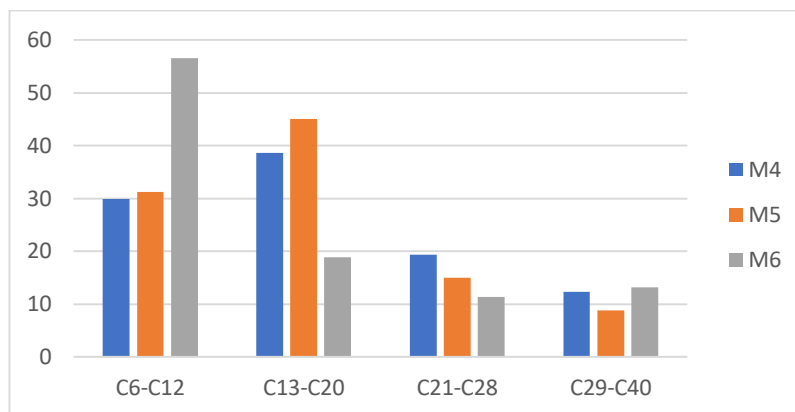


Figura 4.14. Composición química de los productos de mezclas PS, PP y PE.

La muestra M6 presentó un rendimiento de la fracción líquida de 70.1 %, siendo la mezcla de más alta fracción líquida sin presencia de ceras por lo que se analiza sus propiedades que se presentan en la tabla 4.13.

Tabla 4.13. Parámetros fisicoquímicos del producto líquido de las mezclas de PS, PP y PE.

PARÁMETRO	BIO OIL	UNIDADES
Poder Calórico	43479	kJ kg^{-1}
Cetano Calculado	42.32	-
Punto de Inflamación	28	$^{\circ}\text{C}$
API a 60°F	20	$^{\circ}\text{API}$
Gravedad específica (15°C)	0.8893	-
Densidad (15 °C)	889.3	Kg m^{-3}
Contenido de Azufre	0.217	ppm
Viscosidad Cinemática (40°C)	2.7	cSt
Contenido de agua y sedimentos	0.25	% v/v

Estas mezclas al igual que en el caso de mezclas con PET presenta una cantidad considerable de ceras o compuestos de alto número de carbono en su estructura por la presencia del polietileno, sin embargo, estas muestras poseen una densidad menor comparado a las mezclas con PET, con una viscosidad ligeramente menor que se puede atribuir a la mayor cantidad de compuestos aromáticos o sus derivados, confirmándose una mezcla de hidrocarburos con un buen rendimiento cuanto mayor sea el porcentaje de poliestireno.

❖ Polipropileno y Poliestireno (PP + PS)

De acuerdo a la experimentación realizada el proceso de pirolisis de PS y PP presentan fracciones líquidas ricas en compuestos similares a combustibles convencionales y a las condiciones de

experimentación no presentó presencia de ceras o gomas como presento la pirolisis de PE o PET razón por la cual se realiza pirolisis de mezclas de PS y PP teniendo tres mezclas denominadas M7, M8 y M9 con las composiciones (50% PP + 50% PS), (75% PS + 25% PP) y (25% PS + 75%PP) respectivamente. Los resultados de la experimentación se presentan en la tabla 4.14.

Tabla 4.14. Productos de pirolisis de las mezclas PS y PP.

Fracción	MEZCLAS		
	M7	M8	M9
Sólida	10.37	3.47	14.73
	11.69	3.06	16.83
	10.82	3.72	15.30
Líquida	73.88	82.62	68.96
	74.38	82.06	68.93
	73.13	83.01	69.34
Gaseosa	15.76	13.92	16.31
	13.94	14.89	14.25
	16.05	13.28	15.37

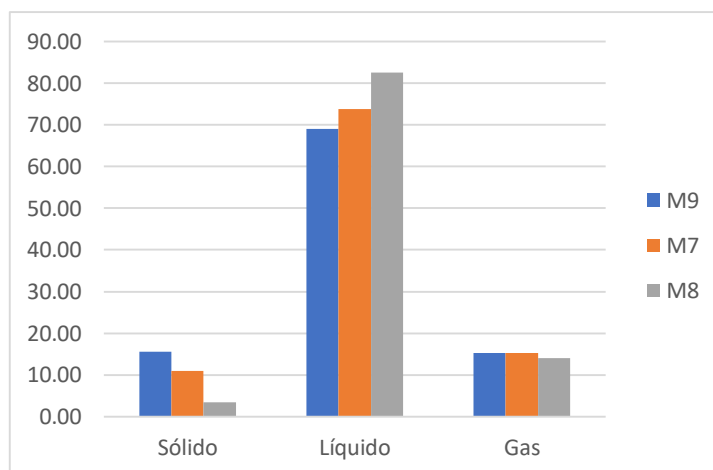


Figura 4.15. Gráfica de los productos de pirolisis de las mezclas PS y PP.

En la figura 4.15 se muestra que la eficiencia de la fracción líquida está directamente relacionada con la cantidad de poliestireno, correspondiente a la fracción alta que se obtiene cuando se piroliza únicamente PS, mientras que la fracción sólida en los tres casos se obtiene coque mostrando una pirolisis completa, la misma que presenta un aumento a medida que aumenta el porcentaje de PP presente en la mezcla, atribuible al mecanismo de reacción de pirolisis térmica del PP que se da por degradación inicial de las terminaciones de la cadena generando estructuras de cadena cortas y/o carbonización del plástico [12], [17]. En el caso de la fracción gaseosa no presenta diferencia significativa en ninguna de las mezclas

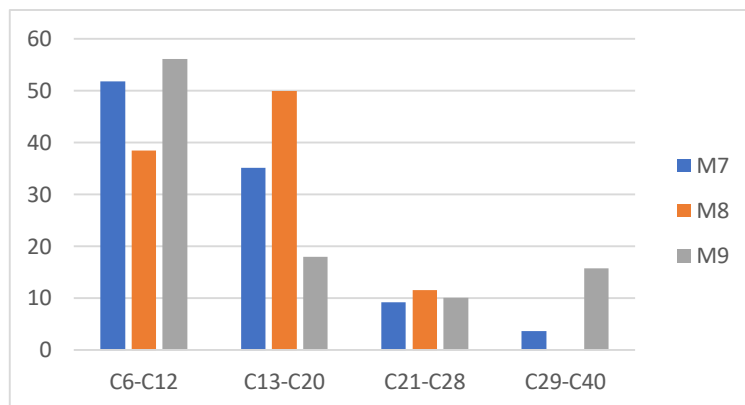


Figura 4.16. Composici3n qu3mica de los productos de mezclas PS y PP.

Debido al mecanismo que sigue la degradaci3n del PS (pir3lisis t3rmica) existe la presencia de un carbocati3n poco estable en su estructura en el momento de la generaci3n del radical en la etapa de iniciaci3n de la reacci3n esto debido a la adici3n controlada de temperatura a cualquier tasa de calentamiento raz3n por la cual la ruptura en la estructura del pol3mero se da principalmente en la cadena principal (proceso de despolimerizaci3n), generando principalmente compuestos de car3cter arom3tico de un anillo o de varios, orientando una fracci3n l3quida alta [19], [46], [108]. La conjunci3n con el PP el momento de la pir3lisis genera compuestos arom3ticos unidos a cadenas cortas lineales y ramificadas aportadas por el PP, que ocasionan una distribuci3n de compuestos entre C6 y C20 como se puede apreciar en la figura 4.16 donde se puede apreciar que aun mayor porcentaje de PS la fracci3n l3quida es mayor y su distribuci3n se orienta en cadenas cortas entre C6 y C20.

Como se puede apreciar en la tabla 4.15, el mayor porcentaje de PS en la mezcla proporciona un porcentaje de arom3ticos importante dando como resultado una mezcla de hidrocarburos ligeros con viscosidades bajas muy cercanas a 1 cSt, un punto de inflamaci3n a temperatura ambiente 19°C y bajo cetanaje sin embargo es un compuesto con un alt3simo poder cal3rico.

Tabla 4.15. Par3metros fisicoqu3micos del producto l3quido de las mezclas de PS y PP.

PARAMETRO	M7	M8	M9	UNIDADES
Poder Cal3rico	42365.34	42515.28	42756.11	kJ kg^{-1}
Cetano Calculado	27.14	26.98	26.59	-
Punto de Inflamaci3n	19	19	19	$^{\circ}\text{C}$
API a 60°F	34.6	28.3	41.7	$^{\circ}\text{API}$
Gravedad espec3fica (15°C)	0.8519	0.8102	0.8170	-
Densidad (15 °C)	851.9	810.2	817	Kg m^{-3}
Contenido de Azufre		14.8		ppm
Viscosidad Cinem3tica (40°C)	1.053	1.121	0.983	cSt
Contenido de agua y sedimentos	0.018	0.02	0.032	% v/v

4.4 Conclusiones

A continuaci3n, en la figura 4.17 se presenta el porcentaje de la fracci3n l3quida en forma comparativa.

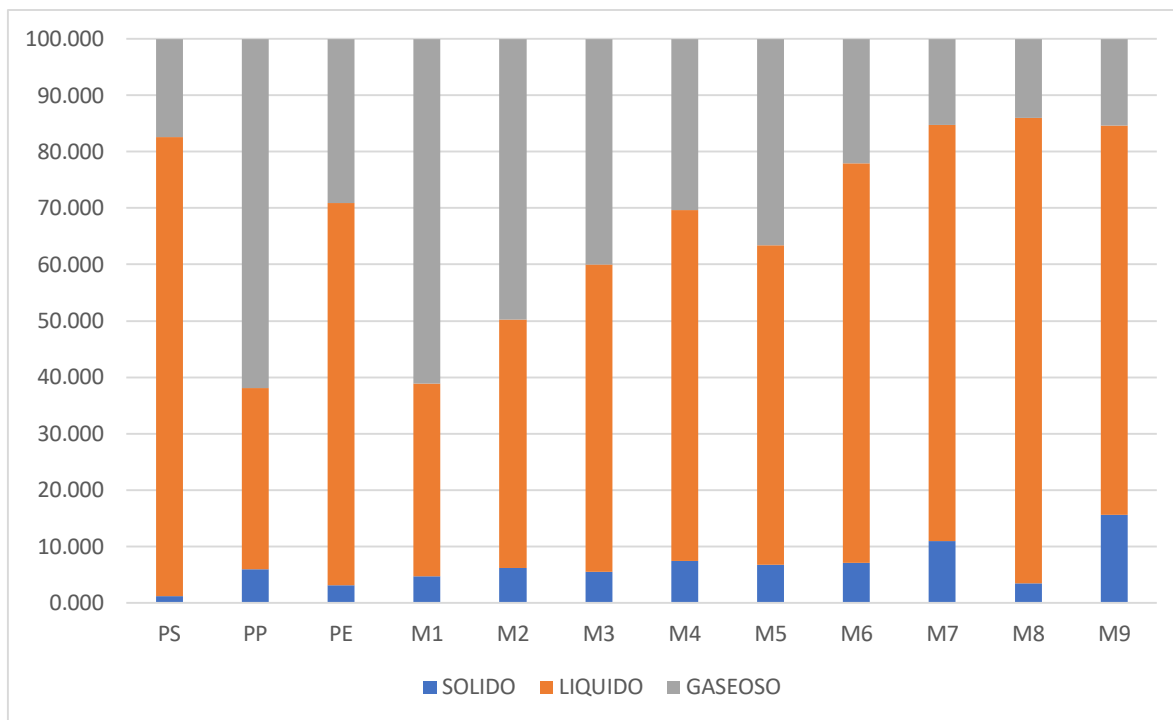


Figura 4.17. Productos de pirólisis de los diferentes plásticos y mezclas.

Como se mencionó anteriormente la presencia de PS en el proceso de pirolisis da una fracción líquida bastante alta cercana al 80%, mientras que las poliolefinas como el PP y PE dan rendimientos de la fracción líquida baja, pero con un porcentaje alto de generación gaseosa. Siendo la fracción líquida proveniente del PP la más rica en compuestos ligeros antes que la obtenida del PE que contiene un alto porcentaje de ceras y gomas, lo mismo que ocurre en las mezclas con PET. En el caso de los plásticos puros se observa que a una temperatura de 400°C el rendimiento de la fracción líquida es buena tanto en cantidad como en calidad, razón por la cual las mezclas se realizan a dicha temperatura. En cuanto a la fracción líquida obtenida de las mezclas de plásticos la presencia de PS o un mayor porcentaje de este plástico genera un rendimiento superior al 60% en la mayoría de casos, teniendo mejores resultados con la mezcla de 25% PP y 75% PS, siendo una mezcla de hidrocarburos con fracciones líquidas cercanas al 80% y de composición entre C6 y C20, una viscosidad bastante baja sin afectar el poder calórico de las mismas.

En cuanto a las diferentes mezclas experimentadas, las mezclas M7, M8 y M9 son las que presentan un rendimiento alto por la conjugación del PS y PP, las mezclas M1, M2 y M3 en tanto, presentan rendimientos bajos en comparación a las anteriores debido a la presencia de PET que genera una fracción gaseosa más alta. Mientras que las mezclas M4, M5 y M6 tienen una fracción líquida importante sin embargo por la presencia de PE son mezclas que presentan gomas y ceras. Resaltando entre estas la mezcla M3, M6 y M8 por su rendimiento. Para el objetivo de aplicaciones industriales directas en función al porcentaje del líquido y de las características que se presentan a continuación en la tabla 4.16 y en las figuras de la 4.18 a la 4.24, se puede considerar que los aceites pirolíticos del PS y de la mezcla de PP y PS (M8) son los de mayor interés.

Tabla 4.16. Propiedades fisicoquímicas de los productos de los diferentes plásticos y mezclas.

PARAMETRO	UNIDADES	PP	PS	PE	M3	M6	M8
Poder Calórico	kJ kg^{-1}	47103	42663	46490	44751	44479	42515.28

Cetano Calculado	-	27.6	20.06	29.15	48.42	42.32	26.98
Punto de Inflamaci3n	°C	19	19	19	34	28	19
Gravedad espec3fica (15°C)	-	0.8343	0.8343	0.8124	0.9309	0.8893	0.8102
Densidad (15 °C)	Kg m ⁻³	833.9	833.9	812.4	930.9	889.3	810.2
Contenido de Azufre	ppm	0.32	0.1018	0.194	0.178	0.217	0.148
Viscosidad Cinem3tica (40°C)	cSt	1.6	1.03	1.7	3.2	2.7	1.121
Contenido de agua y sedimentos	%v/v	0.6	0.35	0.39	0.27	0.25	0.28

Tabla 4.16. (Continuaci3n).

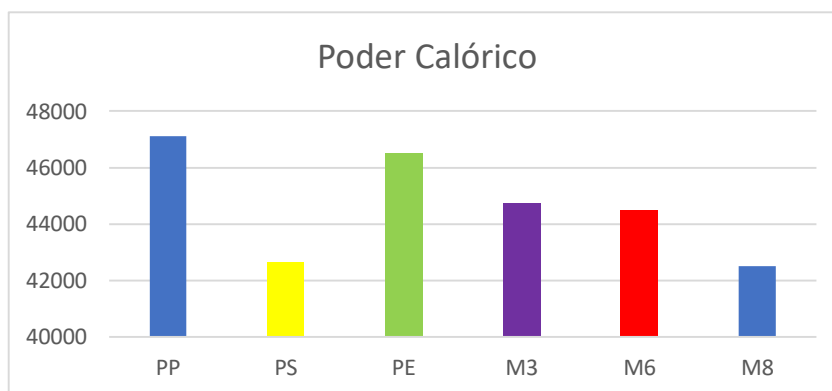


Figura 4.18. Comportamiento del poder calor3fico de los productos de los diferentes pl3sticos y mezclas.

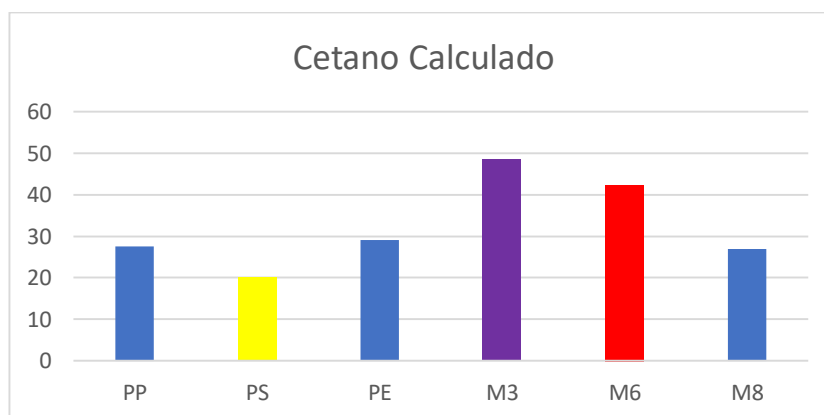


Figura 4.19. Comportamiento del 3ndice cetano de los productos de los diferentes pl3sticos y mezclas.

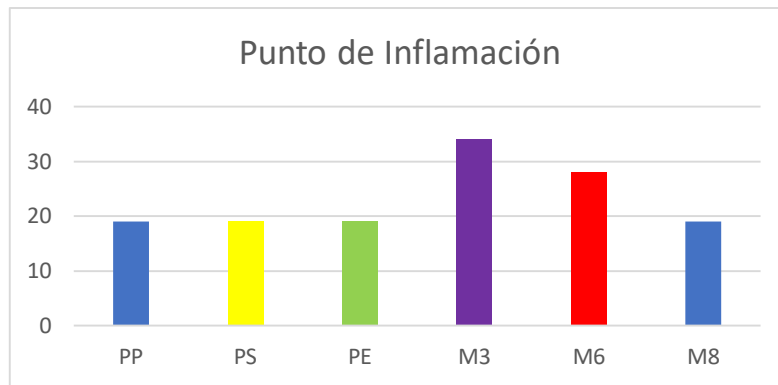


Figura 4.20. Comportamiento del punto de inflamaci3n de los productos de los diferentes pl3sticos y mezclas.

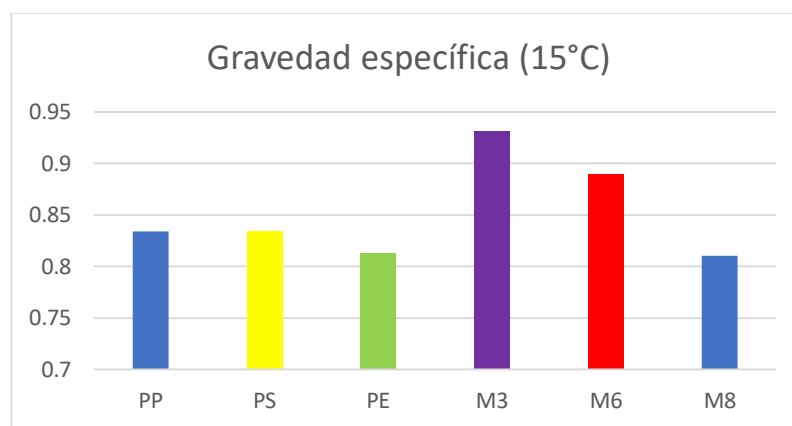


Figura 4.21. Comportamiento de la gravedad espec3fica (15 °C) de los productos de los diferentes pl3sticos y mezclas.

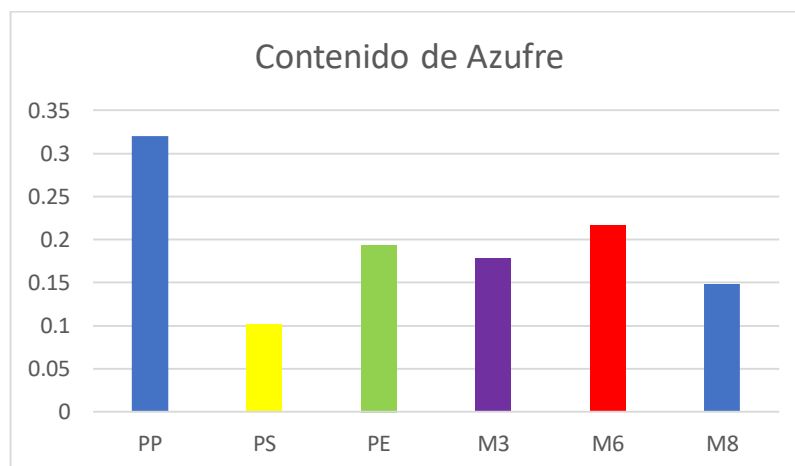


Figura 4.22. Comportamiento del contenido de azufre de los productos de los diferentes pl3sticos y mezclas.

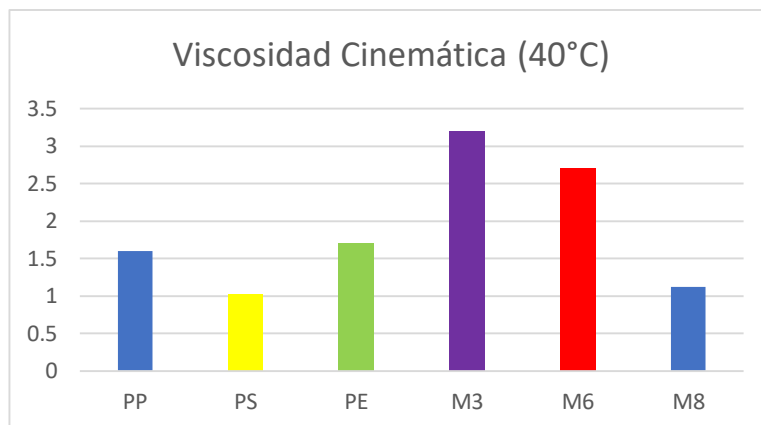


Figura 4.23. Comportamiento de la viscosidad cinemática (40 °C) de los productos de los diferentes plásticos y mezclas.



Figura 4.24. Comportamiento del contenido de agua y sedimentos de los productos de los diferentes plásticos y mezclas.

Como se puede observar en la figura 36 el contenido de agua y sedimentos es bastante bajo en todos los casos con un pequeño repunte en el caso del PP que se atribuye a la dificultad del pre tratamiento de las muestras de este plástico que se usó en la pirolisis, al ser el PP de gran versatilidad su uso se da en muchas y variadas aplicaciones por lo que el lavado para la eliminación de residuos y humedad es más complejo que el realizado a los otros plásticos. De la misma manera el contenido de azufre se presenta con un valor más alto en el caso del PP debido a lo explicado anteriormente las muestras de este plástico son más variadas incluso en aplicaciones no alimenticias donde se introducen compuestos de azufre para su tratamiento.

La distribución de compuestos en las diferentes experimentaciones se divide principalmente entre C6 a C20, lo que genera que en todas las mezclas de hidrocarburos en todos los casos con un poder calórico superior a 42000 kJ, con viscosidades y números de cetano bajos, atribuible a la presencia de compuestos de bajo peso molecular que son compuestos volátiles.

Capítulo 5. Estudio experimental de la producción de bio-oil por pirolisis catalítica

5.1 Introducción

El proceso de pirolisis es una tecnología factible para la disposición final y aprovechamiento de residuos plásticos con el fin de obtener productos de valor agregado que complementen la economía circular alrededor de estos materiales, en este sentido, la pirolisis catalítica refuerza lo antes mencionado mejorando la calidad de la mezcla de hidrocarburos obtenida orientando a la formación de compuestos de cadena más corta y lineales. Estos catalizadores como se mencionó en el capítulo uno y dos son estructuras porosas que ofrecen una superficie de contacto para mejorar la transferencia de calor y puntos activos que ayuden a la transferencia de carga y por ende mejore la transferencia de masa y generación de nuevos productos. En el proceso de pirolisis la adición de un catalizador, si bien es cierto con orientación a estructuras más pequeñas, pero genera un aumento en la cantidad de compuestos de la mezcla obtenida en la fracción líquida, acompañado de una ligera disminución en el rendimiento de esta fracción aumentando la cantidad de gases no condensables. Razón por la cual determinar la cantidad exacta de catalizador a añadir es de suma importancia, además que desde el punto de vista económico es de relevancia ya que se debe incluir en el costo de materias primas el coste de catalizadores. En este sentido y sobre todo con el afán de integrar una economía circular alrededor de la ya estructurada en la pirolisis de plásticos pos consumo el presente capítulo se enfoca en la utilización de un catalizador agotado de procesos de refinación de crudo en Ecuador para su uso en pirolisis. En este sentido se plantea la metodología completa de regeneración tanto térmica como química del catalizador agotado conocido como catalizador FCC, la comparación de resultados entre los tratamientos y su uso en pirolisis de PP y en mezclas de PP y PS, esta mezcla como se mencionó como conclusión en el capítulo anterior ya que ofrece mejor características y rendimiento para su uso como aditivo o combustible. También se presenta el análisis de los resultados de la pirolisis catalítica y sus principales propiedades, determinando la mejor relación entre catalizador y plástico alimentado.

5.2 Regeneración del catalizador

5.2.1 Muestreo del catalizador

En la actualidad, la industria del petróleo es considerada una fuente de ingresos económicos para muchos países, entre los que se encuentra el Ecuador que es un país que vive de las rentas petroleras, en el Ecuador existen diferentes campos de procesamiento del petróleo, llegando a Refinería Estatal Esmeraldas donde se emplea del 5 al 10% de catalizador con relación a la cantidad de petróleo ingresado para el proceso de conversión en la unidad FCC, llegando a utilizarse toneladas de catalizador debiendo ser regenerado cuanto este ha cumplido su vida útil dentro del proceso, esto atribuido a que los catalizadores agotados son materiales que pueden sufrir envenenamiento en las diferentes etapas del proceso de refinación del petróleo, que causa la desactivación de los centros activos del material debido a envenenamiento de los centros activos, incorporación por residuos carbonosos, contaminación de metales, entre otros; lo que produce que los catalizadores no pueden ser utilizados nuevamente en el proceso sin previa regeneración.

Para el presente estudio se tomó una muestra aleatoria de 20 kilogramos de catalizador agotado en base a zeolitas ZSM-5 de un día de producción estándar de una refinería. El catalizador fue sometido a una temperatura de 140 °C por dos horas para la eliminación de la humedad absorbida durante el almacenamiento en su disposición final.

5.2.2 Regeneración

El proceso de regeneración puede llevarse a cabo industrialmente o a su vez a pequeña escala para posteriores estudios. En el presente estudio se realizó una regeneración como se muestra en la figura 37, en el cual se plantea las siguientes etapas de regeneración:

1. Tratamiento químico. - Que busca principalmente la eliminación de sulfuros u óxidos de azufre incorporados a la estructura del catalizador durante la operación de craqueo. Para esto se empleó dos solventes, etanol y tolueno. Solventes con los que se prepara una solución compuesta por 200 mL de solvente por cada 20 g de catalizador agotado (10% masa/Volumen), empleando una agitación continua mediante planchas de agitación magnética a 300 rpm con dos tiempos de contacto de 12 y 14 horas para determinar la incidencia del contacto solvente - contaminante. Es importante recomendar, que la agitación debe ser continua ya que al ser una solución heterogénea el magneto queda atrapado en el sólido. Una vez concluida la agitación con el solvente, la solución resultante es filtrada al vacío usando papel filtro de porosidad de 5 a 11 μm debiendo realizarse varios lavados de enjuague para evitar las pérdidas de masa. El sólido recuperado en el papel filtro es secado en una estufa a 120°C por dos horas para la evaporación total del solvente.
2. Tratamiento térmico. - La muestra obtenida del tratamiento químico se somete a calcinación, para lo cual se calienta la muestra en una mufla con control de temperatura digital a una temperatura de 350 °C a una tasa de calentamiento de 50 °C h⁻¹ por un tiempo de 60 minutos, alcanzada la temperatura mencionada se calienta nuevamente hasta alcanzar los 450°C a una tasa de 25°C min⁻¹ donde permanece por 90 minutos, para concluir alcanzando 700 °C a una tasa de 50 °C h⁻¹ donde permanece durante 120 minutos antes de su enfriamiento paulatino, como se puede observar en la figura 38. Con el fin de determinar la incidencia de la rapidez de calentamiento y las temperaturas en el tratamiento térmico se plantean dos rampas de calentamiento: Rampa 1 como se detalla anteriormente y la Rampa 2 en la cual se aumenta el tiempo de permanencia a 450°C y 700°C, como se muestra en la figura 39.

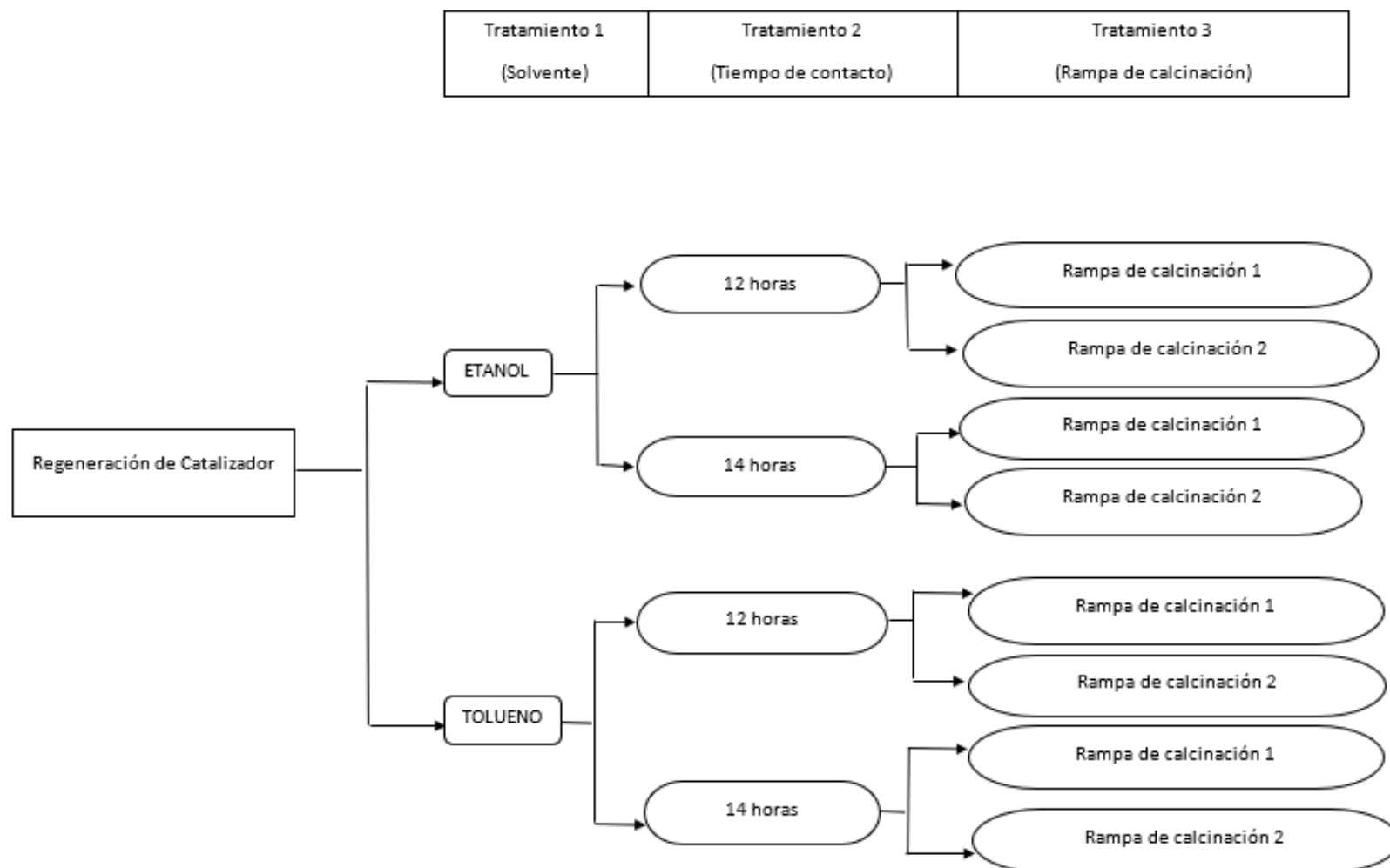


Figura 5.1. Diseño experimental del proceso de regeneración.

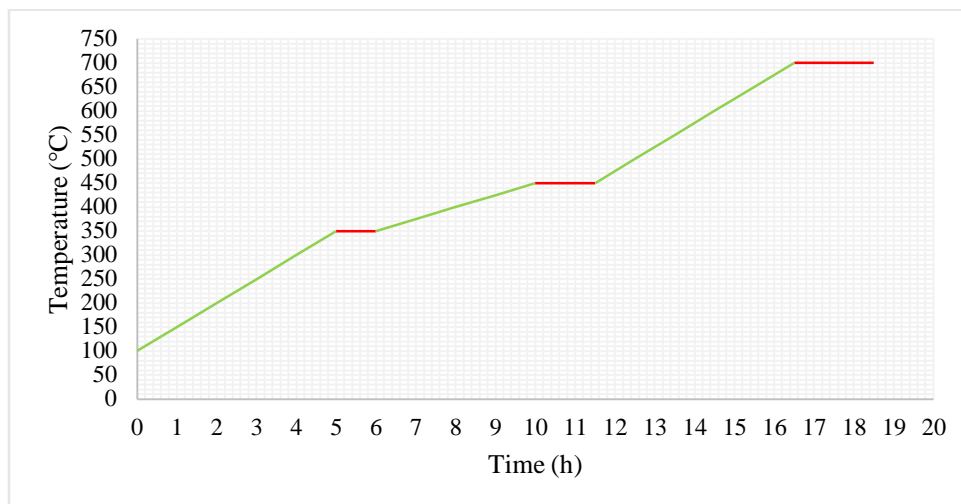


Figura 5.2. Tratamiento térmico rampa 1.

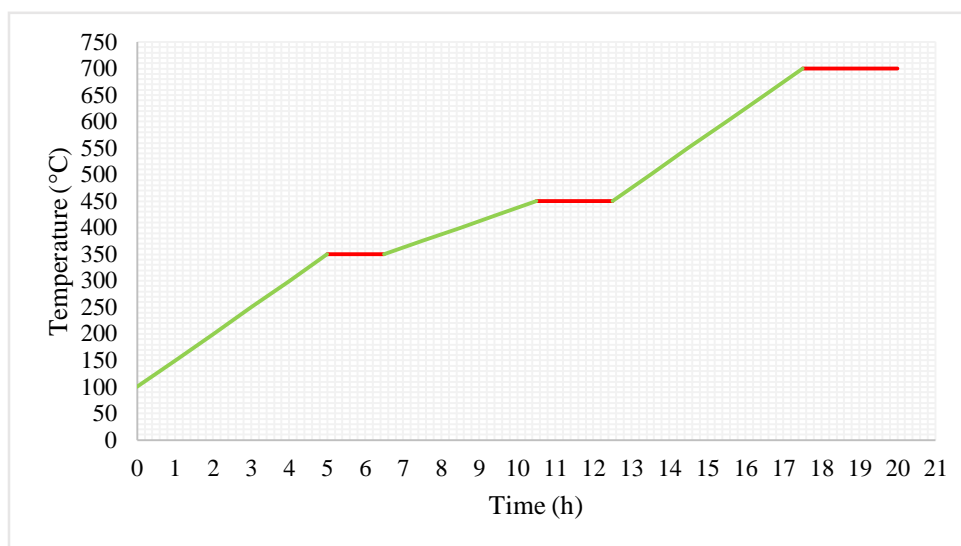


Figura 5.3. Tratamiento térmico rampa 2.

5.2.3 Caracterización del catalizador regenerado

El proceso en sí de regeneración conlleva la eliminación de las sustancias que se atraparon en la porosidad del catalizador, que si bien es cierto de acuerdo al uso del catalizador puede devolver las características originales del catalizador es necesario determinar las principales propiedades del mismo.

❖ Porosidad y área superficial

La medición del área superficial del catalizador se realizó mediante el método BET desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller. Para lo que se empleó el equipo Micromeritics AutoChem 2920, serie 413841/14, el cual permite la adsorción de gas nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido en un modo de flujo dinámico. Mediante este método se puede determinar el área de superficie real de una muestra y también una distribución de tamaño de porosidad.

❖ Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)

Esta técnica mediante el análisis de la energía de los electrones primarios que se hacen incidir sobre un sólido en estudio se puede obtener información sobre la topografía de la superficie o de la estructura interna del sólido. La energía incidente que se genera son característicos de cada material y dan información sobre la composición química [117]. Las muestras del catalizador regenerado con los diferentes tratamientos fueron analizadas en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) modelo JSM-IT100LA. Las muestras fueron fijadas en Stubs para microscopía electrónica utilizando cinta de carbono doble faz conductora y luego cubiertas por 30 segundos con oro conductor (pureza de 99,99%).

❖ **Análisis termogravimétrico del polipropileno empleando el catalizador regenerado**

El análisis termogravimétrico (TGA) se utiliza de forma generalizada para realizar la caracterización de propiedades fisicoquímicas de algunos materiales, frente a procesos de degradación analizando la variación de la masa de una muestra mientras esta última se calienta en una atmósfera definida y condiciones controladas. Las muestras que presentaron una mejor área superficial a partir de los tratamientos hechos, incluyendo aquellas muestras que no presentan sinterización, son analizadas por TGA para determinar la acción del catalizador en el consumo de energía del proceso a través de la temperatura máxima de degradación y la conversión alcanzada, que proporcionara una idea clara de la acción catalítica disminuyendo la energía de activación en cada caso. Para la experimentación se alimentó una muestra de polipropileno reciclado, lavado y triturado en el equipo TGA 1 STAR System de marca METTLER TOLEDO con una precisión de ± 0.001 mg, con atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 20 mL min⁻¹, las pruebas se las lleva a cabo en estado dinámico con una tasa de calentamiento de 15 °C min⁻¹ y desde temperatura ambiente hasta 550°C. Comparando la acción catalítica en tres escenarios: Sin Catalizador (SC), Catalizador Comercial ZSM-5 (nuevo/comercial) (CC) y Catalizador regenerado (CR). En relación 1:10 catalizador – plástico alimentado. En cada uno de los casos, se determina la temperatura máxima de degradación mediante la primera derivada de la variación de masa con respecto a la temperatura, además de la conversión máxima en cada uno de los tratamientos.

5.2.4 Proceso de pirólisis catalítica

Con el fin de evaluar el catalizador en un proceso real de pirólisis se lleva a cabo la experimentación en el equipo y condiciones mencionadas en el capítulo 4, primero con PP. Como se mencionó como conclusión del capítulo cuatro la mezcla de PP con PS es una mezcla de la cual se obtiene una fracción líquida bastante alta (cerca al 85%) cuando se maneja concentraciones altas de PS, en este aparatado se realiza la experimentación de dicha mezcla (75% PS y 25% de PP) comparando dos porcentajes de catalizador al 1 y 2%, cuyos resultados se compara con la pirólisis térmica y se analiza la fracción líquida.

5.3 Resultados

5.3.1 Características del catalizador regenerado

❖ **Análisis tamaño de poro y área superficial**

Tabla 5.1. Resultados Análisis de tamaño de poro y área superficial.

Tratamiento Térmico	Tratamiento Químico		Tamaño Poro (mm)	Área superficial (m ² g ⁻¹)
	Solvente	Tiempo Contacto (h)		
Rampa 1	Etanol	12	0,2339	96,56

		14	0,2228	88,58
	Tolueno	12	0,236	90,15
		14	0,2098	115,48
Rampa 2	Etanol	12	0,253	66,11
		14	0,2077	112,56
	Tolueno	12	0,2617	92,45
		14	0,2216	80,1

Tabla 5.1. (Continuación).

Comparando los resultados de la tabla 5.1 con los resultados presentados por [118] en su artículo sobre recuperación de metales de catalizadores agotados de FCC, en la presente investigación presentan tamaños de poro mayores, lo cual puede corresponder al tiempo y temperatura en el que se realizó el secado de dicho material a su vez también puede atribuirse a la distribución del mismo, ya que al realizar un secado brusco y rápido del sólido se evita que dicho sólido forme estructuras ordenadas y formar conglomerados entorno a un punto fijo, mientras que los catalizadores reportados en el estudio de recuperación de metales, son materiales que previamente fueron tratados para poder ser utilizados en la unidad FCC de refinería.

En cuanto a los resultados del área específica la tabla 5.1 muestra valores entre 66 a 115 m²/g, que indica una orientación que a tiempo de calcinación alto el área específica aumenta con esta. Éste comportamiento va de acuerdo al presentado en el trabajo desarrollado por [119] donde se muestra que entre más pequeña es la rampa de calentamiento es decir más lento el calentamiento de la muestra mayor será el área específica que ayuda a la regeneración del mismo. Considerando lo antes expuesto la rampa 2 muestra mejores resultados, además, el etanol tiene la mayor acción solvente para remover los contaminantes del catalizador. De igual forma, en 12 horas de tiempo de contacto en la mezcla (disolventes y catalizador) en la rampa 2 se produce un aumento del tamaño de poro del catalizador que podría atribuirse a la remoción completa del coque en la gasificación a mayor temperatura en el proceso de regeneración [96]. Por otro lado, el tolueno en la rampa 2 no presenta el mismo comportamiento, ya que el proceso de sinterización se da con moléculas del sólido que forman estructuras desordenadas y conglomeradas alrededor de un punto [86]. De aquí se considera que la muestra de tolueno de 14h en la rampa de calcinación 1, etanol 14h en la rampa de calcinación 2 y etanol 12h en la rampa de calcinación 1 obtienen la mejor área superficial por lo tanto se consideran materiales idóneos para la regeneración a gran escala.

❖ **Análisis MEB – EDS**

A continuación, en las figuras desde la 5.4 a la 5.11 se presentan las fotografías del microscopio electrónico de barrido de las ocho muestras con todos los tratamientos, donde se puede observar que la superficie del catalizador regenerado posee porosidades con una morfología en el punto de medición y de tamaño variable, debido al alto contenido de oxígeno en su estructura. La figura que corresponde a la micrografía de las muestras sólidas después de la calcinación en la rampa 1 y pretratadas con etanol durante 12 horas y la figura que corresponde a las muestras calcinadas en la rampa 2 y pretratadas con etanol durante 12 horas muestran un diámetro medio de las partículas de 42 μm y de 17 μm respectivamente, donde el tratamiento del proceso térmico fue mucho más agresivo, con un aumento de finos de aproximadamente un 57 %. Como consecuencia, el catalizador tiene una alta porosidad que genera una mayor área superficial aumentando el área de contacto entre la superficie del catalizador y las macromoléculas de hidrocarburo.

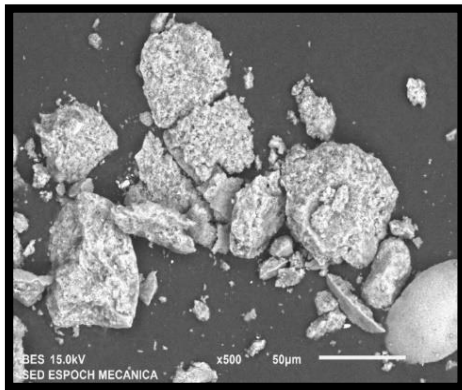


Figura 5.4. An3lisis SEM en muestra de etanol 14h-R1.

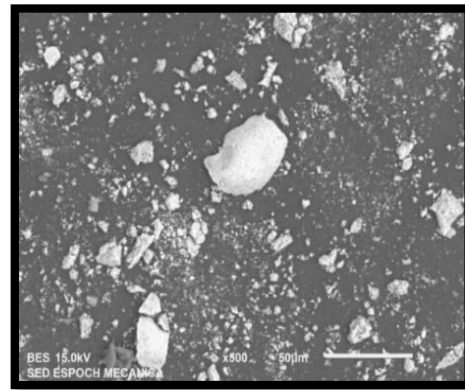


Figura 5.5. An3lisis SEM en muestra de tolueno 14h-R1.

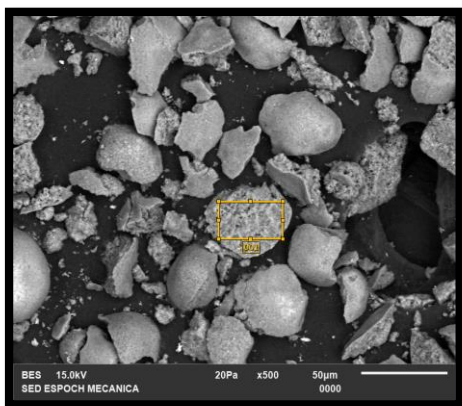


Figura 5.6. An3lisis SEM en muestra de etanol 12h-R1.

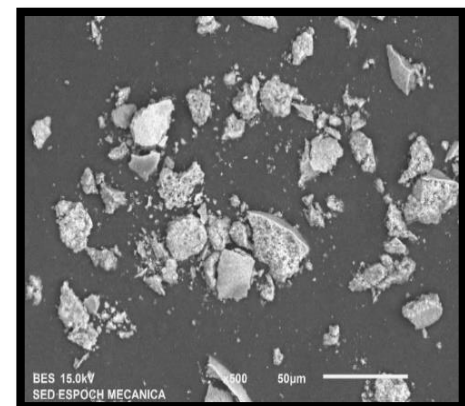


Figura 5.7. An3lisis SEM en muestra de tolueno 12h- R1.

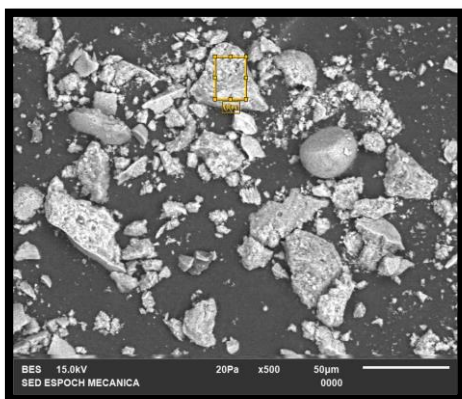


Figura 5.8. An3lisis SEM en muestra de etanol 14h-R2.

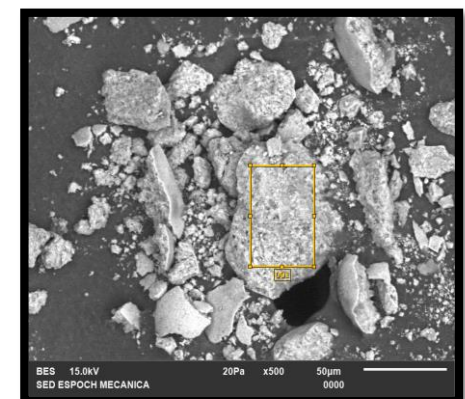


Figura 5.9. An3lisis SEM en muestra de tolueno 14h-R2.

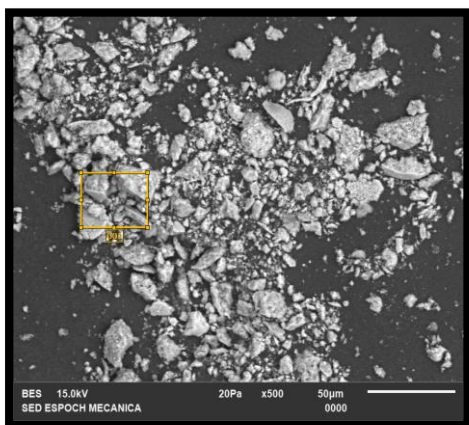


Figura 5.10. Análisis SEM en muestra de etanol 12h-R2.

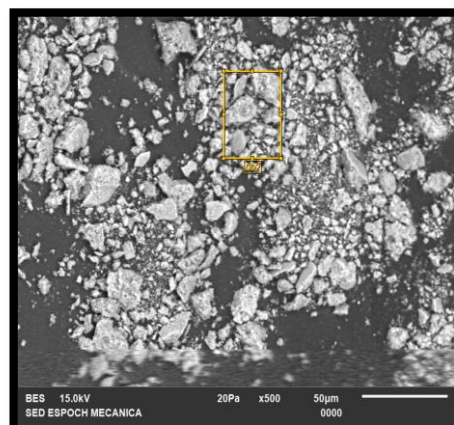


Figura 5.11. Análisis SEM en muestra de tolueno 12h-R2.

Adicional, se analiza las muestras que presentaron mejor tamaño de poro mediante el análisis de su composici3n de espectroscopia de rayos X de dispersi3n de energía (EDS), mostrando un alto contenido de Al y Si, como se muestra en la tabla 5.2, donde observa que se logra una alta eliminaci3n de coque; por lo tanto, se presenta un aumento en la concentraci3n de aluminio y silicio en las muestras despu3s de realizar un balance de masa en ausencia de contaminantes. Para evaluar la regeneraci3n del catalizador, los resultados de esta investigaci3n se han comparado con los de un análisis EDS del catalizador gastado sin tratamiento químico en la investigaci3n anterior desarrollada en las mismas condiciones. Los resultados muestran Al: 20,55%, Si: 23,56%, Fe: 0,66% y La: 3,08% porcentaje en masa [81].

Tabla 5.2. Resultados EDS.

Trat. Térmico	Solvente	Tiempo (h)	%Al	%Si	%Fe	%La	Si/Al
Rampa 1	Etanol	12	20,55	19,54	0,57	3,11	0,951
	Tolueno	14	15,58	15,07	0,34	2,21	0,967
Rampa 2	Etanol	12	22,58	20,41	0,57	3,59	0,904
	Tolueno	14	25,27	21,35	0,66	2,04	0,845

La agresividad del tratamiento químico en la regeneraci3n se evidencia a través de la p3rdida de muestra (p3rdida de Al y Si). Los resultados de EDS muestran el gran poder de solvencia del tolueno con las condiciones en la rampa 1 del tratamiento térmico en 14 horas. Para los otros metales (Fe y La), la concentraci3n no se ve influenciada significativamente. Este comportamiento se debe al solvente utilizado en el tratamiento de regeneraci3n para remover coque y azufre que no tienen afinidad por la fase metálica Fe y La ya que estos metales en condiciones normales son solubles en ácidos fuertes. Una de las características de los catalizadores es su acidez, la cual depende de la relaci3n Si/Al y permite evaluar su actividad catalítica. Sin embargo, el lantano se puede impregnar en el soporte del catalizador para mejorar sus propiedades de operaci3n (resistencia al desgaste y temperatura de operaci3n), modificando consecuentemente la acidez, modificaci3n que ayuda en la ruptura de mol3culas de alto peso molecular [120], [121]. Como se puede observar en la tabla 5.2 que las relaciones Si/Al son cercanas a 1, lo cual es característico de los catalizadores agotados. Por lo que podríamos suponer que a pesar de eliminar los contaminantes (azufre y coque) del catalizador, la concentraci3n de los elementos principales no ha cambiado significativamente. El grado de regeneraci3n del catalizador se ha evaluado comparando la relaci3n Si/Al del catalizador recuperado con los resultados de la relaci3n Si/Al para catalizadores nuevos, informados por [87].

❖ Análisis termogravimétrico con polipropileno

El catalizador regenerado calentado en la rampa 2 usando etanol en 14 horas tuvo las mejores propiedades después del tratamiento térmico y químico y fue el tratamiento elegido de acuerdo a la mayor área superficial, así como también, el solvente seleccionado genera menor impacto ambiental. El catalizador y el polipropileno se estudiaron con análisis termogravimétrico (TGA), para determinar la cinética de pirólisis catalítica. De acuerdo con los resultados del TGA de PP con catalizador expuestos en la tabla 5.3, la presencia de catalizador aumenta la pérdida de masa del plástico degradado en un casi 30%, además de contribuir a disminuir la temperatura de degradación. Además, no existen diferencias significativas entre el catalizador nuevo y el recuperado ni en el porcentaje de masa de perdida, ni tampoco en la temperatura máxima de degradación. En base a estos resultados se puede decir que la regeneración es lo suficientemente eficiente para su aplicación en procesos de este tipo. Es importante mencionar que la regeneración de catalizadores ayuda a reducir los costos de disposición final de estos residuos ya que los metales recuperados (Pd, Pt, Rh) pueden ser nuevamente reutilizados de manera rentable en equipos analíticos.

Tabla 5.3. Resultados TGA.

Muestras	% Perdida	Temp. Max. (°C)
Sin Catalizador (SC)	63,51	467.0
Catalizador Regenerado (CR)	92,12	443,5
Catalizador ZSM-5 (CC)	94,13	443,5

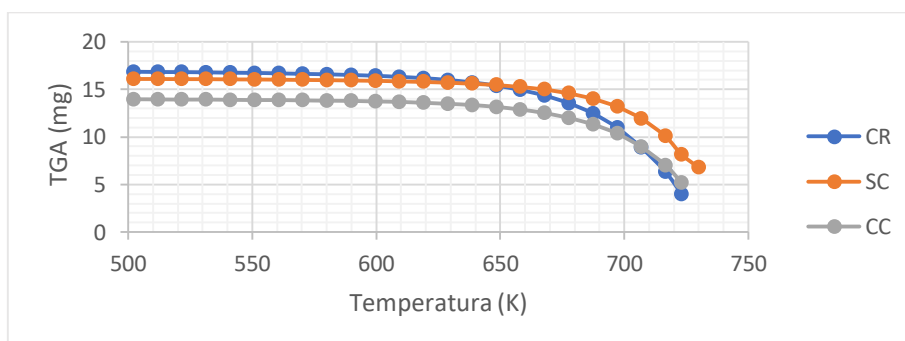


Figura 5.12. Gráfica TGA de las muestras SC, CR y CC.

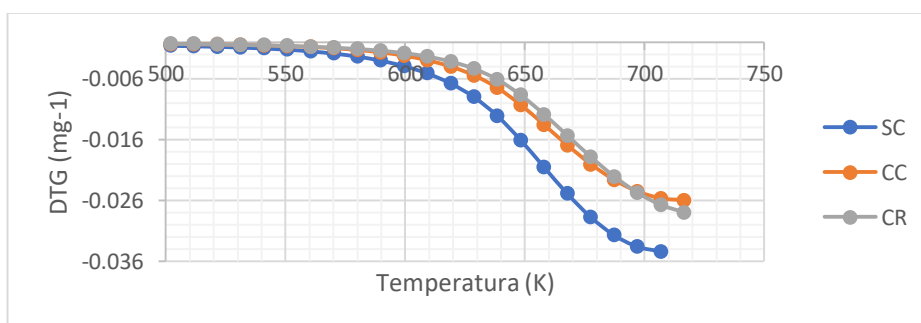


Figura 5.13. Gráfica DTG de las muestras SC, CR y CC.

En las Figura 5.12 y 5.13 se puede observar el TGA y DTG de los tres experimentos desarrollados sin catalizador (SC), utilizando un catalizador comercial (CC) y el catalizador recuperado (CR). Los

resultados en TGA dan una pauta para utilizar en futuros experimentos las condiciones aplicadas en esta prueba (reactor discontinuo).

5.3.2 Pirólisis catalítica

Como se mencionó en los capítulos de revisión de bibliografía el uso de catalizadores en el proceso de pirolisis genera una disminución de la fracción líquida con un aumento de la parte gaseosa, mientras que la distribución de compuestos en los aceites pirolíticos cuando se desarrolla pirolisis catalítica aumenta, esto debido a que los radicales orgánicos son generados por reacciones de descomposición como resultado del calor, luego el catalizador permite la reacción de los radicales provenientes del plástico degradado, reacciones que se desarrollan en puntos específicos (lado activo) de la superficie y finalmente promueven su formación. los productos [32], [120], [122], como se puede representar en la figura 5.14.

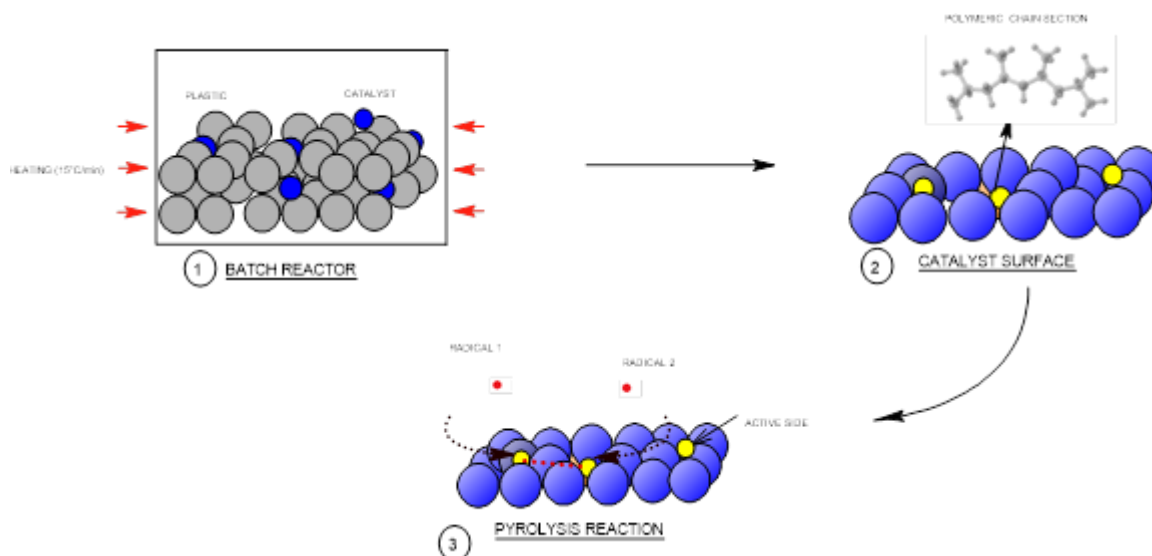


Figura 5.14. Esquema proceso de catálisis.

❖ Pirólisis catalítica de polipropileno

Para probar los resultados mostrados en TGA y demostrar la factibilidad de utilizar el catalizador regenerado en el proceso de pirolisis de PP reciclado, se realizó la experimentación en las mismas condiciones. El uso de este catalizador regenerado mezclado directamente con el plástico da como resultado una mayor producción de la fracción gaseosa debido a la aparición de moléculas de menor masa molecular, así como la reducción de las fracciones sólida y líquida. La presencia de un catalizador en la reacción hace que la fracción líquida (C6-C20) disminuya (10%), y en consecuencia la fracción gaseosa (C1-C5) aumente (20%), tanto en el catalizador regenerado como en el comercial, ya que solo existe un 2% de reducción de la fracción líquida por efecto catalítico entre el catalizador comercial y el recuperado [77]. Se puede atribuir este comportamiento a la influencia del catalizador cuando los radicales se producen en el proceso de iniciación y propagación de la reacción como se puede apreciar en la figura 5.15.

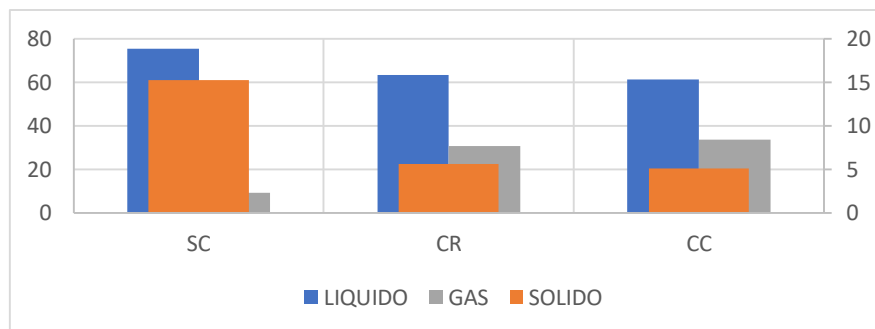


Figura 5.15. Productos de pirólisis catalítica de PP.

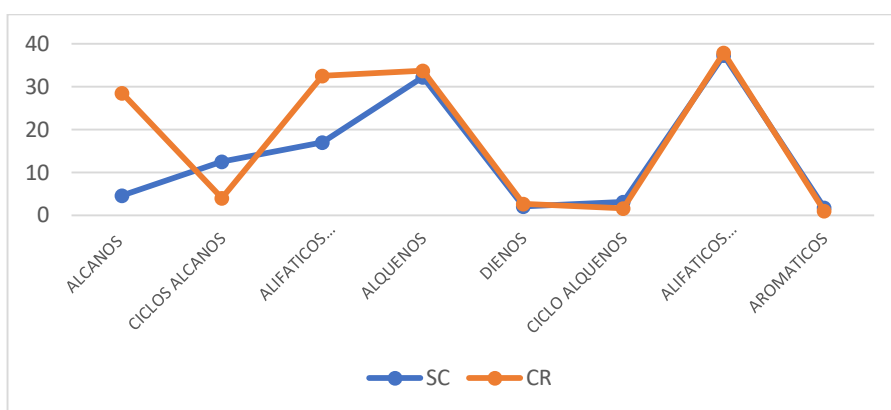


Figura 5.16. Composición del producto líquido de la pirólisis catalítica de PP.

En la pirolisis desarrollada sin catalizador, el análisis de GC muestra que los componentes alifáticos saturados e insaturados son los productos principales y menos del 1% del total de productos son compuestos aromáticos (figura 5.16). En la pirolisis catalítica que utiliza catalizador regenerado, aproximadamente el 34% de los productos principales son compuestos alifáticos insaturados, pero los productos a base de parafina disminuyen. La presencia del catalizador regenerado aumenta la fracción de olefinas y los compuestos aromáticos, por lo que estos componentes contribuyen a incrementar propiedades como el índice de octano en los combustibles [67,96, 123]. Aplicando el proceso térmico, los oligómeros son los componentes mayoritarios en los productos, mientras que en el proceso catalítico los oligómeros son parcialmente hidrogenados generando como consecuencia productos que podrían ser utilizados como combustibles [96, 124].

❖ Pirólisis catalítica de mezclas de PP y PS.



Figura 5.16. Fracción líquida al 1%.

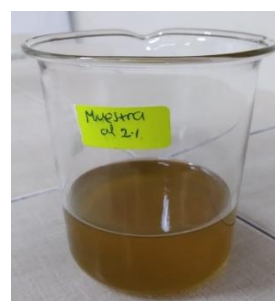


Figura 5.17. Fracción líquida al 2%.

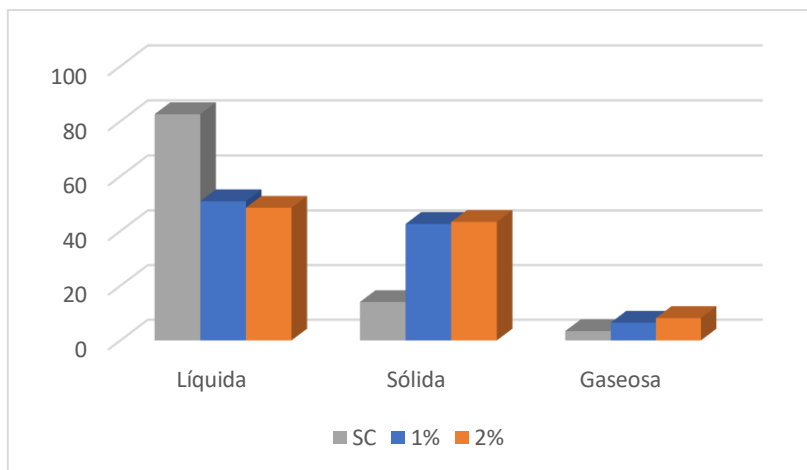


Figura 5.18. Productos de pirólisis de mezclas de PS y PP.

La fracción líquida obtenida al 1% presenta una coloración amarillenta, clara y translúcida, mientras que la obtenida al 2% presenta una coloración más opaca poco translúcida que se puede atribuir a una mayor cantidad de compuestos generados debido a la mayor cantidad de catalizador [70]. Además, como se puede observar en la figura 5.18 la pirólisis catalítica genera una disminución de casi 30% de la cantidad de fracción líquida obtenida en comparación a la pirólisis térmica a las mismas condiciones, atribuible a la acción del catalizador en el proceso de degradación obteniendo moléculas de masa molecular menor. En cuanto a la comparación de la cantidad de catalizador, se observa una ligera disminución de 2% de productos líquidos al aumentar el catalizador, en conjunto con un leve aumento de la generación de gases y de la fracción sólida en ambos casos por la acción del catalizador en los carbonos terminales de la estructura polimérica [81], debiendo mencionar que dicha diferencia no es significativa. Este rendimiento de la fracción líquida es más alta a lo expuesto por [125], el cual trabajo con mezclas de PP+PS+PE, en el cual se presenta un rendimiento del 33% al usar 10% de concentración de catalizador, que se atribuye al carácter fuertemente ácido y la estructura porosa del catalizador que se utilizó en ese estudio, corroborando que al aumentar la cantidad de catalizador el rendimiento de la fracción líquida es menor.

En cuanto al análisis cromatógrafo de las muestras, como se presentó en el capítulo 4 la distribución de compuestos en la mezcla de PP y PS más del 90% de la distribución de compuestos se encuentra con estructuras de 28 carbonos o menos (diésel), en este sentido se analizó la composición química de las muestras con el fin de analizar la distribución de los compuestos generados por acción catalítica. Como se puede observar en la tabla 5.4; en cuanto a los hidrocarburos totales la mayor cantidad de catalizador genera una mayor cantidad de compuestos y variados isómeros lo que genera una leve disminución de los hidrocarburos identificables por el método usado, alcanzando un 97.98%, acompañado de un significativo aumento de la fracción de compuestos menores a 12 carbonos, lo que se ve reflejado en las características fisicoquímicas mostradas a continuación

Tabla 5.4. Composición química de la fracción líquida mezclas PP y PS.

Concentración	%		
	HT	C ₆ -C ₁₂	>C ₁₂ -C ₂₈
1%	100	23.64	76.36
2%	97.98	32.16	65.83

De acuerdo al análisis de la cromatografía a detalle mostrada en el anexo 5 la composición química de los aceites obtenidos debido a la presencia de PP presentan principalmente isoparafinas y olefinas mientras que la presencia del PS proporciona compuestos aromáticos que pueden ser de uno o varios anillos acoplados a una base lineal o semi lineal generada debido a lo antes mencionado por la presencia de PP, esta interacción que aparece el momento de la mezcla se da por la presencia de sitios de Brönsted aportados por la zeolita lo que favorece reacciones de aromatización [79], [87], [125].

❖ **Propiedades fisicoquímicas aceite pirolítico de la mezcla de PP + PS.**

Tabla 5.5. Propiedades fisicoquímicas de la fracción líquida de mezclas de PP y PS.

Análisis	1% Catalizador	2% Catalizador	Diésel No. 2	Unidad
Densidad a 15°C	890.64	891.93	-	kg/m ³
Densidad relativa (15.6°C/15.6°C)	0.8955	0.8984	-	-
Gravedad API a 15.6°C	26.5	26	-	°API
Poder calorífico	44350	43798	43000	kJ/kg
Destilación				
10%	120	104	-	°C
50%	204	130	-	
90%	310	280	máx. 360	
Índice de cetano	27.37	23.08	mín. 45	-
Punto de inflamabilidad	22	20	mín. 51	°C
Viscosidad cinemática a 40°C	2.76	3.35	2.00 – 5.00	mm ² /s

Como se puede apreciar en las propiedades mostradas en la tabla 5.5, las características del aceite pirolítico mantienen una estrecha relación con su composición, según la gravedad API en ambos casos tanto al 1 como al 2% muestra alto carácter parafínico, así como en todas las propiedades no existe una diferencia sustancial, tanto al viscosidad como el poder calorífico son muy cercanos además de ciertas características como: baja viscosidad, de contenido de azufre y de nitrógeno, pocas cantidades de asfaltenos y metales moderados, se considera menos tóxico, puede penetrar sustratos poros y se adhieren más a las superficies en contraste que los aceites ligeros [126]. Estableciendo que estadísticamente ni por el rendimiento ni por sus propiedades existe una diferencia sustancial entre usar el 1 o 2 % del catalizador regenerado.

5.4 Conclusiones

En cuanto a la regeneración del catalizador, el tratamiento químico mediante el uso de etanol combinado con un proceso térmico como se mostró en la rampa dos con un tiempo de 14 horas, genera una superficie de 112.56 m² gr⁻¹, siendo el mejor de los tratamientos. Cuyo comportamiento en el análisis TGA generó una disminución en la temperatura de degradación del polipropileno a 443.5 °C frente a la temperatura de degradación de pirolisis térmica de 467 °C, esta temperatura de 443.5°C es muy similar a la temperatura de degradación que presenta el análisis TGA del catalizador comercial. En el proceso de pirolisis catalítica, como era de esperarse, disminuye la fracción líquida en un 10% y aumenta la fracción gaseosa en casi un 20%, orientando la formación de compuestos alifáticos insaturados. Concluyendo que es factible la regeneración del catalizador agotado usando un solvente ambientalmente amigable y de bajo costo.

Por otro lado, la experimentación de pirolisis catalítica con el catalizador regenerado más la mezcla que el presente estudio pretende usar en aplicaciones industriales por su buen rendimiento de la fracción líquida y sus propiedades, 25%PP + 75%PS, sufre también una disminución de la fracción líquida, sin embargo, aún se mantiene ligeramente sobre el 50% que es un rendimiento alto. En cuanto a la determinación de la cantidad de catalizador a colocar se puede apreciar que tanto el rendimiento como las propiedades no se ven afectadas si se usa el 1 o 2 % de catalizador, por tal razón, por cuestión de costos de operación, se concluye que se podrá usar el 1 % de catalizador regenerado.

Capítulo 6. Estudio experimental del uso industrial del bio-oil

6.1 Introducción

Como se presentó en los capítulos de la parte experimental de pirólisis de plásticos, tanto el PS como la mezcla de PS + PP, presentan un rendimiento de la fracción líquida bastante importante, y ambos poseen un poder calórico bastante bueno incluso superior al límite solicitado por norma ASTM D-240 para combustibles líquidos, lo que les convierte en una muy buena opción para su uso en aplicaciones industriales; sin embargo al poseer compuestos de bajo peso molecular sus propiedades como flash point, viscosidad y destilación ASTM están por debajo de lo establecido, por lo que más que ser considerados como un combustible se podrían considerar como un aditivo que mejore o por lo menos que mantenga las características de los combustibles que se usan en la industria. En este sentido, en este capítulo se analiza, de forma experimental: a) aplicaciones industriales de la fracción líquida del PS específicamente como diluyente o fluidizante de FUEL OIL, esto debido a su baja viscosidad y alto poder diluyente sin afectar su poder calórico ni contenido de azufre. b) y el uso de la fracción líquida de mezclas de 25%PP + 75%PS como aditivo en diésel, donde las referencias bibliográficas son escasas y más con la especificación de composiciones específicas y el análisis de sus características. En este sentido [132] hace el análisis de mezclas diésel con aceite pirolítico obtenidos de mezcla de plásticos sin especificar composiciones, usándolas en un calentador de 5 kW a condiciones de relación aire / combustible de 0.91, donde alcanza una temperatura máxima de 1060 °C y realizando el análisis de emisiones, concluyendo la factibilidad de su uso.

6.2 Uso del bio oil como fluidizante de fuel oil base

Es importante mencionar, que la experimentación se llevó a cabo en el contexto energético de Ecuador, un país petrolero con reservas de crudo de 8273 millones de barriles para el 2021, el cual tiene tres refinerías como se muestra en la tabla 6.1. [127]:

Tabla 6.1. Refinerías en Ecuador.

Refinería	Capacidad (barriles por día)	Productos
Esmeraldas	110000	Naftas (gasolinas), Diésel 2 y Premium, Jet A-1, Fuel Oil, GLP, Asfaltos, Azufre
La Libertad	45000	Naftas (gasolinas), Diésel 1 y 2, Jet A-1, Fuel Oil, GLP, Solventes, Absorber Oil
Amazonas	20000	Naftas (gasolinas), Diésel 1 y 2, Jet A-1, Fuel Oil, GLP, Residuos

Siendo el fuel oil el factor común en la producción, el cual para ser comercializado como uso industrial se elabora a partir de la mezcla de diversas fracciones pesadas del petróleo con una viscosidad alta que se debe ajustar y estabilizar con una cantidad considerable de disolvente, conocido como *Cutter stock*, hasta alcanzar las características fisicoquímicas solicitadas por la norma INEN 1983. Actualmente dicho solvente es importado de los Estados Unidos a costos altos que generan gastos al país para la comercialización del fuel oil como combustible, es así que la Empresa Pública de hidrocarburos del Ecuador EP Petroecuador importó 1,06 millones de barriles de *Cutter stock*, el cual es empleado como diluyente para la preparación de fuel oil comercial [128] por un valor de 81,71 millones de dólares [129], convirtiéndose en un costo variable que se puede disminuir al consumir un solvente más económico. En este sentido, el presente estudio realizado en la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (Riobamba – Ecuador) comparó las propiedades del bio oil

obtenido del PS (véase capítulo 5) versus las propiedades del cutter stock (solvente industrial) usado para ajuste de viscosidad del fuel oil base obtenido de refinación, tabla 6.2:

Tabla 6.2. Comparación propiedades Cutter Stock vs Bio Oil.

	NORMA	CUTTER STOCK		FRACCIÓN LÍQUIDA PS	UNIDAD
CARACTERÍSTICA	ASTM	MIN	MAX	RESULTADO	
PUNTO DE INFLAMACIÓN	93	60	-	30	°C
PUNTO DE ESCURRIMIENTO	97	-	15	-	°C
AGUA Y SEDIMENTO	1796	-	0,2	0,5	%V
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 38,7°C	445	2,5	7,0	1,026	mm ² /s
CONTENIDO DE CENIZAS	482	-	0,2	-	%P
CONTENIDO DE AZUFRE	4294	-	2,5	0,0112	%P

Con el fin de ser un estabilizante, la propiedad del cutter stock más importante para su adición al fuel oil es su viscosidad que está estrechamente ligada con su punto de inflamación; como se pudo apreciar el alto porcentaje de aromáticos de la fracción líquida del PS presenta una viscosidad y punto menor a la requerida del cutter stock; razón por la cual se considera como una opción bastante sustentable para el ajuste de viscosidad del fuel oil, con un alto índice de estabilidad y manteniendo su poder calórico, adicional que es un solvente que no aporta con contenido de azufre ni de cenizas. Cabe recalcar que se puede realizar esta afirmación por la estabilidad y buen corte de viscosidad. Por otro lado, como se mostró en el capítulo cuatro, este bio oil tiene una fracción de compuestos ligeros (C6 a C18) bastante alta por lo que su flash point es de 30°C menor a lo que establece la norma para el cutter stock por lo que se plantea determinar la afectación de diferentes concentraciones de bio oil en el fuel oil, para el efecto, se presenta a continuación la metodología planteada.

6.2.1 Preparación y caracterización de las mezclas de bio oil y fuel oil

Con el fin de eliminar ceras y gomas que puedan afectar el punto de escurrimiento del fuel oil, la fracción líquida obtenida de la pirólisis del PS es destilada a presión atmosférica y a una temperatura de 150°C, dando como resultados 20% de fondos de la destilación. Como se muestra en la figura 6.1 la botella “a” es el producto de pirólisis y la botella “b” el destilado. El destilado de la operación anterior se mezcla en los siguientes porcentajes en masa: 50, 40, 20 y 10 con fuel oil base. Para conseguir muestras homogéneas y debido a la alta viscosidad del fuel oil antes de la caracterización de las mezclas es necesario realizar un pretratamiento, el cual consiste en un proceso de mezclado mediante un agitador automático (marca Glasco) a una temperatura de 60°C, agitando a 250 rpm por un lapso de una hora para lograr una emulsión homogénea.



Figura 6.1. Muestras de la fracción líquida con y sin destilación.

Posterior, las principales propiedades fisicoquímicas de las mezclas obtenidas, tal como viscosidad, densidad, punto de inflamación, contenido de azufre y agua se analizan de acuerdo con las normas ASTM correspondientes. Adicionalmente, se realizan pruebas para medir la estabilidad del fuel oil con el producto PS. En este sentido, dicha estabilidad se puede definir como la resistencia de los asfaltenos presentes a precipitar, a pesar de estar sometido a tensiones térmicas, de presión y de almacenamiento en condiciones normales. Estos asfaltenos son una fracción del crudo pesada y más polar, soluble en aromáticos como benceno y tolueno. Para el efecto, se realiza la prueba de la mancha y se determina el valor del tolueno equivalente, tal como se indica en los siguientes apartados

❖ Método de la mancha (ASTM D-4740)

Con el fin de determinar la estabilidad de las mezclas preparadas con el uso del aceite pirolítico se realiza la prueba de la mancha que es un método cualitativo que permite identificar si existe una separación de fases (precipitación) de alguno de los componentes de una mezcla de crudos o crudo y solvente, y es aplicable a sustancias con viscosidad superiores a $50 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ (50 cSt). Para esto es necesario calentar la muestra a una temperatura entre 90 y 95°C, en un papel cromatógrafo con una varilla de agitación se coloca una gota de la mezcla, la cual debe colocarse en una estufa a 100°C por una hora y una vez cumplido el tiempo se compara con la tabla 6.3 para asignar un número de compatibilidad teniendo que para una mancha con clasificación número 3 o mayor se considera incompatible [130]. Prueba que servirá para la interpretación de la prueba de tolueno equivalente.

Tabla 6.3. Descripción del test de manchas de referencia para determinar la compatibilidad de mezclas aplicable a fluidos con viscosidad superiores a 50 cSt.

Referencia	
No.	Descripción
1	Punto homogéneo, sin anillo interno
2	Anillo interno pobremente o débilmente definido
3	Anillo interno delgado, bien definido, solo ligeramente más oscuro que le fondo
4	Anillo interno bien definido más grueso que el anillo del punto 3, y algo más oscuro que el fondo

5	Área en el centro muy sólido oscuro o casi sólido. El área central es mucho más oscura que la base
---	--

Tabla 6.3. (Continuación).

❖ Método del tolueno equivalente (ASTM-STP-878)

Es un método que sirve para determinar la capacidad para mantener solubilizados a los asfaltenos en una muestra de petróleo mediante la adición de un agente precipitante (n-heptano) y un solvente como el tolueno. Para esto se prepara una mezcla equivolúmica de la muestra con tolueno, y se coloca en un papel filtro una gota de la solución; luego se añade otra alícuota de n-heptano y se coloca una gota en el papel filtro. Las alícuotas de n-heptano se continúan agregando hasta obtener una aureola central en la mancha sobre el papel lo que indica la precipitación de asfaltenos. De acuerdo a lo expuesto por [131] se puede considerar que mientras menor es el tolueno equivalente más estable será la mezcla. Esto se lleva a cabo mediante la ecuación:

$$TE = \frac{V_T}{V_T + V_H} \times 100\% \quad (6.1)$$

Dónde:

TE = Tolueno Equivalente

V_T = Mililitros de tolueno

V_H = Mililitros de n - heptano añadido

6.2.2 Resultados de las mezclas (fuel oil + bio oil)

La Tabla 6.4 muestra las propiedades de las diferentes mezclas de Bio Oil / Fuel Oil comparadas con las propiedades exigidas para el Fuel Oil estándar #4 y #6. Se puede observar que la mezcla M10 (10% en masa de Bio Oil) se ajusta bastante bien a los parámetros exigidos, mostrando los mejores resultados. La viscosidad cinemática fue de $108,4 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, la cual se encuentra por debajo del límite inferior de 400 debido a la gran cantidad de componentes aromáticos en la fracción líquida de la pirólisis del PS y al buen corte diluyente de estos compuestos. Sin embargo, para el bombeo de fuel oil en algunas aplicaciones industriales, como en quemadores, se necesita una viscosidad máxima de 350, donde se prefiere viscosidades inferiores a estas. En atomizadores utilizados en quemadores industriales se tienen diferentes requisitos de viscosidad. Por ejemplo, los quemadores de atomización asistidos por vapor siempre necesitan un fuel oil menos viscoso que el requerido por los quemadores de atomización de copa rotatoria. Incluso este último puede atomizar combustibles con una viscosidad de hasta $45 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. Como dato adicional se tiene un punto de fluidez de 11°C para la mezcla M10 y un porcentaje de tolueno equivalente de 14%, lo que indica una buena estabilidad sin presencia de sedimentación de asfaltenos o compuestos similares. Esta es una propiedad importante para el almacenamiento y bombeo del combustible. Por otro lado, otra ventaja del uso de productos de pirólisis como aditivo es que este no aumenta el contenido de azufre (máx. 1,324%) y lo mantiene por debajo del límite establecido por la norma ASTM D-4294-16e1 (máx. 1,5%). Además, el valor calórico no se ve afectado por la dilución realizada. El valor calórico de la mezcla M10 es de $39,84 \text{ MJ/kg}$ y el mínimo es de 39 MJ/kg , como se muestra en la figura 6.2 comparativa entre las mezclas preparadas. En cuanto al punto de inflamación disminuye cuanto mayor es la cantidad de aceite pirolítico debido a su contenido de hidrocarburos ligeros, que si bien es cierto no

es una prueba determinante nos da la idea del cuidado que se debe tener en el transporte y almacenamiento de las mezclas debido a la volatilización. En la prueba de escurrimiento la adición del aceite pirolítico mejora la fluidez del fuel oil generando incluso que se den valores por debajo de la temperatura que solicita la norma. En conjunto las propiedades de la mezcla generada ayuda en términos generales la fluidez del fuel oil sin afectar su poder calórico además de que no presenta cambios en cuanto al contenido de ceniza y azufre que desde el punto de vista ambiental es un factor determinante.

Tabla 6.4. Comparaciones propiedades fisicoquímicas.

ENSAYO	MÉTODO	MEZCLAS				FUEL OIL						UNIDAD
		90-10	80-20	60-40	50-50	4A		4B		6		
						MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX	
DENSIDAD A 15,6°C	ASTM D1298	1001,2	992,7	941,8	937,4	R		R		R		kg/m ³
PUNTO DE INFLAMACIÓN	ASTM D93	45	37	<18	<18	60	-	60	-	60	-	°C
PUNTO DE ESCURRIMIENTO	ASTM D97	11	8	-3	-5	-	12	-	12	-	15	°C
VISCOCIDAD CINEMÁTICA A 50°C	ASTM D445	108,4	38,6	8,8	5,4	400	510	420	510	510	600	mm ² /s ²
CONTENIDO DE AGUA Y SEDIMENTO	ASTM D1796	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	0,5	-	1	-	-	% vol.
CONTENIDO DE CENIZAS	ASTM D482	0,06	0,056	0,047	0,036	-	0,1	-	0,2	-	0,2	% masa
CONTENIDO DE AZUFRE	ASTM D4294	1,324	1,176	0,896	0,764	-	1,5	-	2,3	-	2,5	% masa

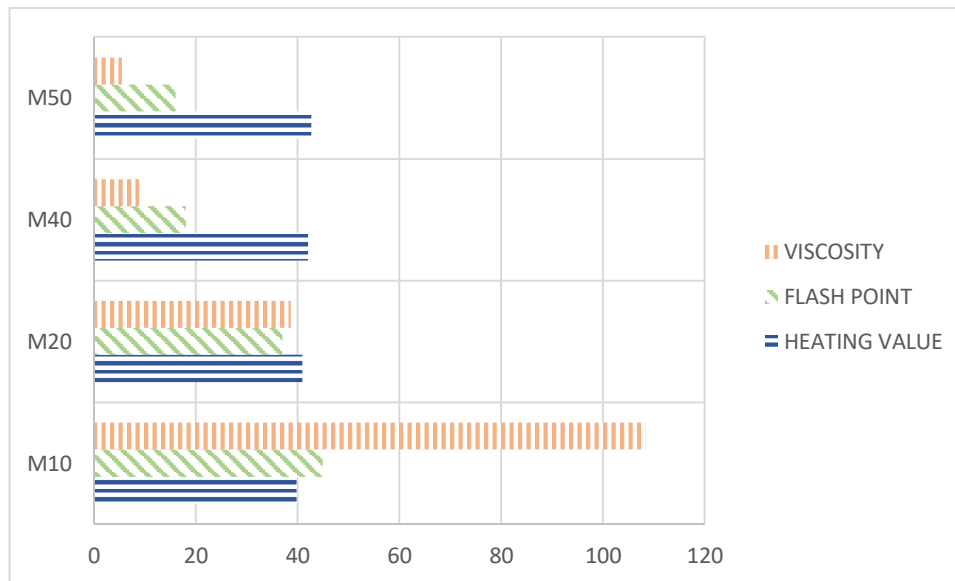


Figura 6.2. Comparación de propiedades fisicoquímicas de las mezclas.

6.3 Uso de bio oil como aditivo de diesel

Continuando con la experimentación del uso de la fracción líquida en aplicaciones industriales, en esta sección se analiza el uso del producto pirolítico de la mezcla del 75% de PS y 25 % PP como aditivo de diésel. Se escoge esta mezcla en función de las propiedades fisicoquímicas de la fracción líquida obtenida y por su alto rendimiento y por su composición compuesta tanto por hidrocarburos lineales y aromáticos que generan un combustible con características similares a las del diésel que se expuso en capítulos anteriores. Esto se realiza en dos escenarios distintos, el análisis del uso en quemadores industriales a diésel y el análisis del uso de estas mezclas en un motor a diésel, en ambos casos con el fin de especificar las características que presenta el diésel al incluir el aceite pirolítico sin afectar las características y funcionamiento del motor.

6.3.1 Preparación de las mezclas con diesel

Analizando las características del producto pirolítico en el capítulo cuatro, se plantean tres mezclas con diésel que se denominan MX 1 (al 2 %), MX 2 (al 5%) y MX 3 (al 10%). Mezclas que son usadas como aditivo de Diésel comercial.

6.3.2 Resultados del uso como aditivo de diesel en quemadores industriales

Para la experimentación se trabajará en condiciones fijas de relación aire combustible y con una temperatura máxima de 650°C, temperatura de trabajo para el quemador con el que se experimenta con el fin de analizar el comportamiento de las emisiones y del comportamiento en operación del quemador. El quemador fue un equipo para Gasoil ligero marca Riello modelo RG2F de 4 a 10 kg/h de alimentación, potencia teórica de 47 a 119 kW, de operación intermitente y viscosidad del combustible de 4 a 6 mm² / s medido a 20°C. Acoplado en un incinerador revestido de ladrillo refractario y control de temperatura interior. El incinerador posee una chimenea de 2.5 metros de alto con un diámetro exterior de 0.15 m, con punto de muestreo a una altura equivalente al 80% de la altura total. Para la caracterización de los gases de combustión se usa un analizador de gases de combustión marca Testo modelo 340 equipado con sensor de O₂ medición integrada de velocidad y presión diferencial. Una vez ejecutada la prueba uno de los resultados más importantes fue la

operación normal del quemador con todas las mezclas con bio oil, a las condiciones de operación establecidas. El quemador tuvo un arranque normal en la etapa de purga e ignición, sin cabeceo, ni intermitencias y con una llama continua a lo largo de todo el proceso hasta alcanzar la temperatura deseada. También, se realizó la revisión de la boquilla del quemador con el fin de analizar si hay taponamiento debido al hollín generado sin encontrar comportamiento anormal comparado con la combustión del diésel comercial. En cuanto a emisiones gaseosas la tabla 6.5 muestra los principales resultados. Mientras que en la figura 6.3 se muestra el análisis de la generación de dióxido y monóxido de carbono, así como de NOx.

Tabla 6.5. Resultados emisiones gaseosas.

Parámetro	Unidad	Concentraciones			
		DIESEL	MX 1	MX 2	MX 3
O ₂	%	7.42	1.66	2.47	8.69
CO	ppm	460	450	450	420
NO	ppm	25	42	44	49
NOx	ppm	25.3	42.1	44.3	49.5
Tamb.	°C	29.5	26	29.4	29.7
CO ₂	%	9.93	14.36	13.76	14.9
EFF	%	64.3	70.8	71.2	69.5
Tstack	°C	566	579	582	572
NO ₂	ppm	0.3	0.2	0.3	0.5
Pump	l/min	0.02	0.05	0.43	0.05

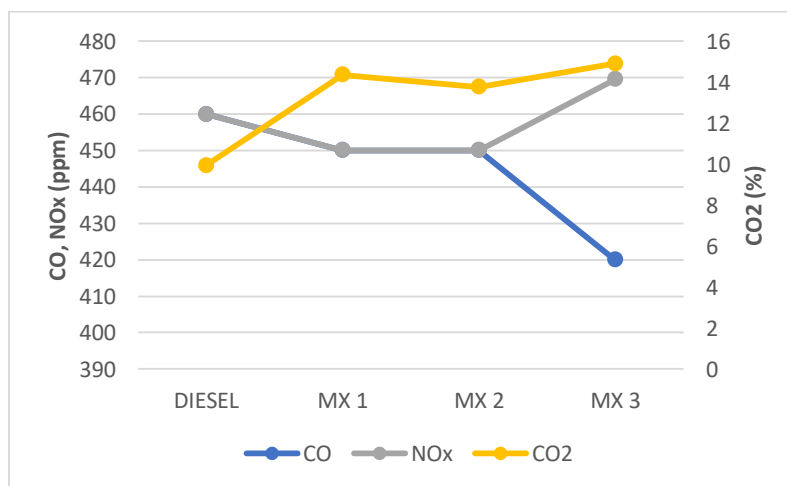


Figura 6.3. Gráfica de las emisiones gaseosas de mezclas.

La presencia de compuestos oxigenados acompañado del poder calórico aportado por los compuestos de la pirolisis genera un ligero aumento en la eficiencia de la combustión razón por la cual se aprecia un incremento de seis por ciento en la eficiencia del quemador calculada por el Testo 340, así como también, se puede apreciar un aumento en la temperatura de la salida de los gases en la chimenea y la concentración de NOx que aumenta al incrementarse la cantidad de bio oil adicionado en la mezcla. Esto se puede atribuir a que, al conseguir una mejor combustión se consigue una temperatura mayor de la llama lo que está acompañado de un aumento de la concentración de NOx siendo los monóxidos

los de mayor presencia en el gas. En cuanto al porcentaje de CO₂, como se mencionó al mejorar la combustión se da un ligero aumento del porcentaje de CO₂ producido; que se puede apreciar una tendencia marcada en la mezcla MX3 que se da debido al por la mayor oxidación del combustible acompañado de un mejor rendimiento que puede generar un menor consumo de combustible en operaciones continuas [133]. En términos generales la presencia del aditivo de pirolisis genera una disminución de la concentración de CO acompañad de un aumento de CO₂; con un aumento de casi 20 ppm de NO_x. El porcentaje de dióxido de azufre se determinó que se incrementó en apenas un 2% de la muestra original a partir del aporte de azufre del Bio oil al combustible convencional.

6.4 Uso del bio oil como aditivo de diesel y uso en motores

Se plantean los porcentajes de mezcla volumen – volumen de diésel comercial con el aceite pirolítico obtenido de la mezcla de 25% de PP y 75% de PS, denominadas D2 (2% Bio Oil), D5 (5% Bio Oil) y D10 (10% Bio Oil), las cuales fueron probadas en un motor de encendido por compresión funcional de especificaciones mostradas en la tabla 6.6. Es importante mencionar que antes de comenzar los experimentos, el motor está completamente precalentado.

Tabla 6.6. Especificaciones del motor.

Parameters	Specifications
Engine Type	4 cilindres lineal, Diesel engine
Engine model	Ford Duratorq / MZR-CD 2.5 L
Rated power (kW)	105
Compression ratio	18 : 1
Engine rated speed (rpm)	1800
Par Maximo (Nm)	330
Fuel injection	Common rail direct injection
Cylinder capacity (cm³)	2500

Las pruebas de funcionalidad se complementaron con la determinación de la potencia máxima de las diferentes mezclas mediante el uso de un dinamómetro marca Dynocom serie AWD-5000-FX que es un dinamómetro de chasis AWD. Que consta de una parte delantera unidad 2WD serie 5000, unida mediante una correa Gates Poly Chain a una cama trasera de 6 rodillos enlazados con un ancho de vía de 36"- 86" pulgadas. Para el manejo y tratamiento de datos se usa el software Quantum. Todo esto bajo norma SAE J1349.

6.4.1 Resultados

❖ Pruebas de destilación y flash point

Como se muestra en la figura 6.4, el porcentaje de Bio Oil en la mezcla genera un cambio de pendiente en la curva de destilación, orientándose a la generación de un mayor volumen de destilado a temperaturas más bajas, que disminuye en cuanto más porcentaje de Bio Oil está presente en la muestra, debido a las estructuras de bajo peso molecular, sin embargo, superado el 50% de destilado a una temperatura aproximadamente de 250°C las curvas se igualan debido a la separación de los componentes ligeros. En cuanto al flash point de las mezclas se presenta en la tabla 6.7, y que muestra el comportamiento decreciente de esta temperatura mientras aumenta la cantidad de Bio Oil, acorde a lo antes expuesto en el análisis de la curva de destilación, de igual manera confirmando el comportamiento diluyente del Bio Oil como se presentó anteriormente.

Tabla 6.7. Resultados de flash point.

	Muestra	°C
DIESEL	2%	52
	5%	40
	10%	37
	20%	34

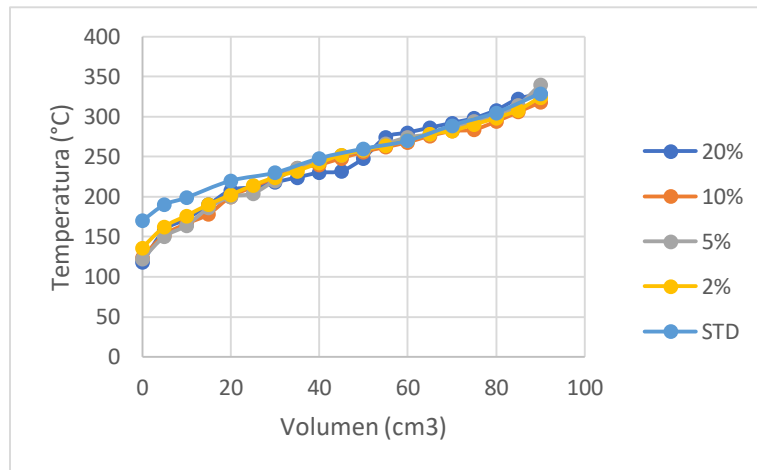


Figura 6.4. Resultados de destilación.

❖ **Resultados prueba dinamómetro**

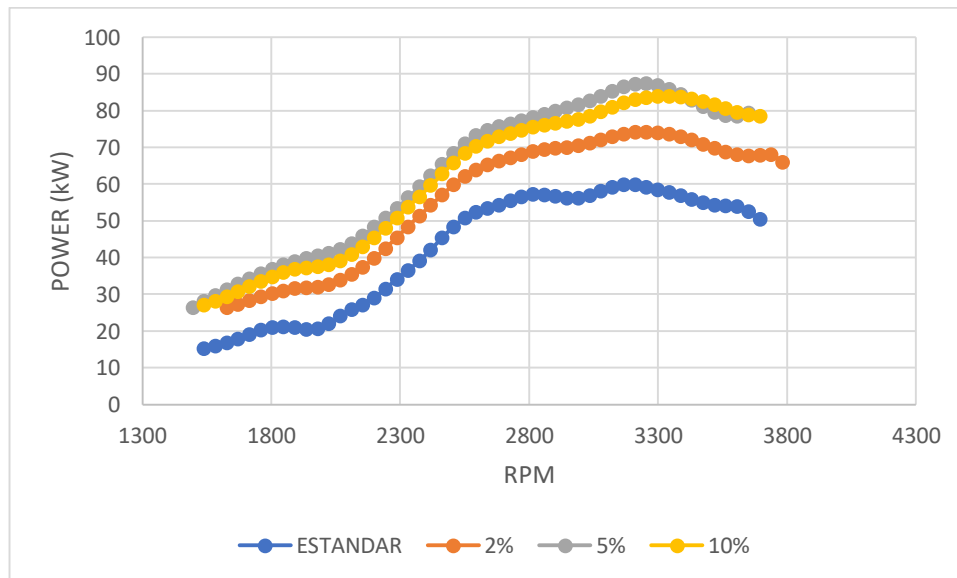


Figura 6.5. Resultados prueba dinamómetro.

En la figura 6.5 se muestra el comportamiento de las mezclas de Bio Oil a 2, 5, y 10% de la potencia entregada al eje con el cambio de revoluciones, donde se evidencia el incremento de la potencia generada al aumentar el porcentaje de Bio Oil, que se puede atribuir al alto poder calórico que posee el aceite pirolítico que contribuye a la energía química generada de la combustión y que ayuda a la

conversión en energía mecánica reflejada en el trabajo del eje. Dando valores de 74, 87 y 84 kW respectivamente, comparado con la potencia máxima para el estándar de 60 kW Adicional, se puede observar que el porcentaje de 5 y 10% porcentaje presentan un comportamiento prácticamente similar alcanzando una potencia máxima de 87 y 84 kW, cabe recalcar que las tres mezclas no presentan problemas de funcionamiento en el motor.

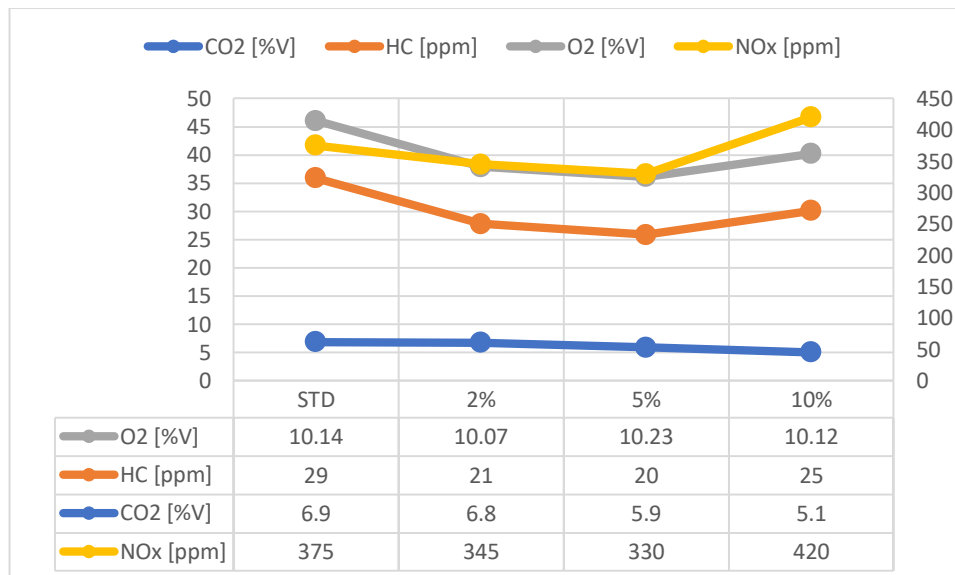


Figura 6.6. Emisiones gaseosas.

En cuanto a las emisiones generadas se refleja en la figura 6.6 un ligero aumento en la generación de NOx al aumentar la cantidad de Bio Oil que se atribuye a la presencia de compuestos nitrogenados presentes en el aceite pirolítico que a su vez provienen de los aditivos adicionados a los plásticos como agentes protectores UV. En cuanto a la generación de CO (STD = 0.21; 2% = 0.18; 5% = 0.19; 10% = 0.21), existe una ligera disminución de este porcentaje con la presencia de Bio Oil que se puede atribuir a una mejor oxidación por el aporte de compuesto oxigenados presentes en el aceite pirolítico el momento de la combustión.

6.5 Conclusiones

La fracción líquida obtenida de PS o su mezcla con PP presentó propiedades físico químicas muy favorables para ser considerables como un aditivo de combustibles convencionales. En ese sentido se plantea el uso de la fracción de PS como agente fluidizante del Fuel Oil base para la reducción de su viscosidad consiguiendo buenos resultados en la mezcla al 10%. Por otro lado, también se usa como aditivo en mezclas con diésel donde no presentó contratiempos en la operación en un quemador industrial y las emisiones generadas comparados con su estándar el diésel presenta un aumento pequeño en la generación de NOx a concentración más elevada de bio-oil (10%) y una ligera disminución de generación de CO2 al aumentar la cantidad de bio oil. La potencia del motor es más elevada que utilizando solo diésel, probablemente debido al mayor poder calorífico de la nueva mezcla.

Capítulo 7. Estudio de caso del uso del bio-oil obtenido por pirólisis

7.1 Introducción

Determinado el potencial uso a nivel industrial que se le puede dar al aceite pirolítico, especialmente el proveniente del PS por su alto rendimiento y poder diluyente, así como, las mezclas de PP y PS, el presente capítulo, muestra un estudio de caso de la utilización de los productos antes mencionados en el reemplazo parcial de combustibles convencionales en una industria cerámica localizada en la ciudad de Riobamba - Ecuador; donde el material usado en la pirolisis, plásticos reciclados, fueron caracterizados y cuantificados para dicha localidad, mediante un muestreo representativo en el botadero de basura. Posterior se usó como base la experimentación de pirolisis para determinar los principales rendimientos de la operación y el análisis de su uso en la planta de cerámicas mencionada, para lo cual se realiza un balance de energía a el proceso de cocción, operación de mayor consumo energético térmico, con el fin de proporcionar información de la factibilidad y de las ventajas tanto técnicas como económicas del uso del bio combustible obtenido, así como también del ahorro económico que se puede generar si se aplica este tipo de tecnologías de reciclaje de plásticos residuales.

7.2 Procedimiento de cuantificación de los tipos de plásticos

Toda la basura generada de la ciudad de Riobamba tiene como disposición final el relleno sanitario de Porlón que se encuentra ubicado en la parroquia Cubijes, a 6 km de la comunidad San Gerónimo de Porlón, el mismo que está dispuesto en un total de 10 hectáreas de las cuales 4 son actualmente utilizadas para el vertedero. De acuerdo a datos del Plan de Desarrollo Territorial de la provincia para el año 2017 se tiene que, en Porlón se identifica de diversas fuentes de generación de desechos como son: domiciliarios que corresponde el 62,15% de materia orgánica, plásticos con el 10,82%, cartón y papel con el 6,94%, metales 0,87%, vidrio 5,19%, textiles 2,20% y otros con el 11,83%; desechos de los mercados, camal, etc. En la ciudad se generan 168 toneladas diarias de desechos sólidos, generando así una producción per cápita domiciliaria de 0.60 kg/hab/día. De la fracción plástica, debido a la falta de cultura de reciclaje se recolectan de dos maneras: la primera que consiste en la clasificación por parte de las personas encargadas de su separación (minadores) antes de entrar al vertedero de basura. Y la segunda, es la separación por personas que circulan por la ciudad recolectando dichos residuos plásticos de los tachos para luego ser vendidos a las diferentes empresas recicladoras de la ciudad, siendo en ambos casos separados de acuerdo a la su empírica.

Para obtener la caracterización de los residuos que llegan al vertedero se realizó un muestreo durante diez días por tres meses de las muestras de plástico recolectadas por los minadores del vertedero de basura de Porlón, muestreando el primer mes los primeros diez días, el segundo mes los días intermedios y el tercer mes los últimos diez días, con el fin de conseguir una recolección que abarque los diferentes escenarios o comportamientos a lo largo de este periodo de tiempo.

Una vez recolectada fueron separadas las muestras que poseen identificación del tipo de resina a la que pertenecen y las que no. Ambas fueron trituradas y lavadas, para su posterior identificación, siguiendo el procedimiento que se mencionó en el capítulo 4, con el fin de caracterizar cada tipo de residuos plástico que se genera en la ciudad y que se puede aprovechar como materia prima en el proceso de pirolisis. Clasificándolos de acuerdo al porcentaje presente en el peso total recolectado.

7.3 Aplicación caso de estudio

La ciudad de Riobamba es una ciudad con una población aproximada de 264000 habitantes, cuya productividad se basa en dos empresas importantes para su economía que han desarrollado sus

actividades desde hace más de 60 años en la zona, que son: la producción de cemento y la cerámica. Donde la cerámica por su importancia en el sector de la construcción es de suma importancia. Este proceso productivo tiene un consumo energético bastante alto basado en el consumo de combustible, tanto en parque automotor para repartos y entregas, así como en aplicaciones como quemadores en secadores y hornos dentro de la línea de producción, razón por la cual la búsqueda de alternativas para reducción de costos o incluso reemplazo por energías renovables se hace prioritario en procesos como este.

La línea más importante de producción se basa en la fabricación de productos cerámicos: pavimentos y revestimientos (baldosas cerámicas). Sin embargo, cabe mencionar que existen varios productos que se pueden elaborar en función a su proceso de fabricación, características, funcionalidades, etc. El proceso general de fabricación de productos cerámicos tradicionales es similar para todos los tipos de productos y consiste en diferentes etapas. Las principales etapas de producción se describen brevemente a continuación.

- Preparación de las materias primas. Consiste en una selección adecuada de las diferentes materias primas a utilizarse, principalmente arcillas, carbonatos, cuarzo, etc., las cuales se dosifican en función a formulaciones pre establecidas para obtener un producto final con las características deseadas. En esta etapa también se prepara las materias primas para que cumpla con las características óptimas, siendo el tamaño de partícula de suma importancia; para lo que tritura hasta llegar al diámetro adecuado, esto se lo puede llevar a cabo en mezcla con mayor o menor cantidad de agua, teniendo una molienda vía seca o vía húmeda, con el fin de obtener la distribución de tamaños de partícula adecuada. En el caso específico de la presente investigación, la preparación de materias primas se realiza mayoritariamente por molienda vía húmeda.
- Conformado de las piezas. Preparada la mezcla de las materias primas, se procede a la conformación de las cerámicas que se denomina biscocho, donde la cantidad de agua de la mezcla dependerá del tipo de conformado que se vaya a utilizar, los procedimientos de conformado más habituales son el prensado, la extrusión y el colado. En la empresa del caso de estudio las piezas se conforman por prensado en semiseco, la mezcla de materias primas tiene una humedad de 6 %.
- Secado. Las piezas conformadas y moldeadas, es decir que tiene una forma y unas dimensiones definidas es necesario que se someta a un ciclo de secado para la eliminación de agua y que las piezas adquieran diferentes propiedades mecánicas como resistencia mecánica.
- Esmaltado y decoración. Una vez secas las piezas de cerámicas, excepto en productos no esmaltados, se someten a un proceso de esmaltado y decoración; que generan propiedades estéticas, ópticas e incluso mecánicas deseadas.
- Cocción. La etapa final del proceso productivo es una etapa de cocción en la que el producto crudo se somete a un ciclo térmico en el que se alcanzan temperaturas entre 850 y 1200 °C, dependiendo del producto fabricado. Esta etapa es la que confiere a la pieza sus propiedades técnicas (absorción de agua, resistencia mecánica, etc.) y estéticas (coloración, brillo, planaridad, etc.) finales. En el caso que se presenta se realizó un proceso de monococción; [134].

7.3.1 Consumo de energía del proceso de fabricación de cerámicas

Al existir muchas variantes en el proceso de fabricación de cerámicas para conocer el consumo energético definiremos el proceso de mono cocción por las características de la planta de la cual se obtuvieron los datos, es así que según [135] como se muestra en la figura 7.1 menciona que el

consumo para este tipo de plantas la energía térmica constituye el 92% de la energía total consumida mientras que la energía eléctrica apenas el 8%, donde las operaciones que concentran el mayor consumo de energía térmica es la cocción con un 55%, el proceso de atomización con el 36% y secado con un 9%. Siendo en la actualidad el diésel el combustible empleado en la industria cerámica en el Ecuador. Cabe aclarar que en cuanto al consumo de energía eléctrica se focaliza en la fase de molienda de materias primas y conformado de las piezas, así como en motores de accionamiento de las bandas transportadoras de la planta.

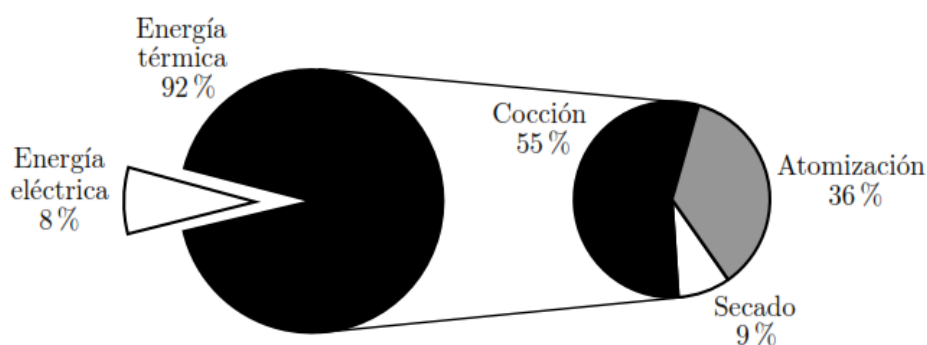


Figura 7.1. Distribución del consumo energético de energía en la fabricación de baldosas cerámicas.

❖ **Horno de rodillo monoestrato o mono cocción**

En función a lo expuesto en el apartado anterior, se analiza el horno de cocción el cual actualmente usa como fuente combustible el diésel, se realizó el balance de energía para cuantificar el consumo de energía por kilogramo de producto y poder determinar el reemplazo del diésel por el bio oil de pirólisis. Para esto en esta sección se establece las generalidades de dicho horno.

El proceso de cocción se debe llevar a cabo de tal forma que las piezas que entran alcancen temperaturas superiores a los 850°C con el fin de que los componentes de la pieza tengan transformaciones que proporcionen características mecánicas específicas. Una de las líneas de mayor importancia de mayor producción es el porcelanato. Para conseguir esto el producto entra en el horno pasando por secciones caracterizadas por sus temperaturas lo que ocasiona tratamiento térmico que lleva el nombre de “cocción”. Generando un diagrama tiempo- temperatura conocido como “curva de cocción”, y estableciendo el tiempo empleado para cruzar el horno el cual se conoce como “ciclo”. De acuerdo a especificaciones planteadas por los mismos constructores de este tipo de hornos se puede dividir al horno en secciones o módulos de acuerdo al siguiente cuadro (SITI - B&T GROUP S.p.A a Socio Unico, 2010):

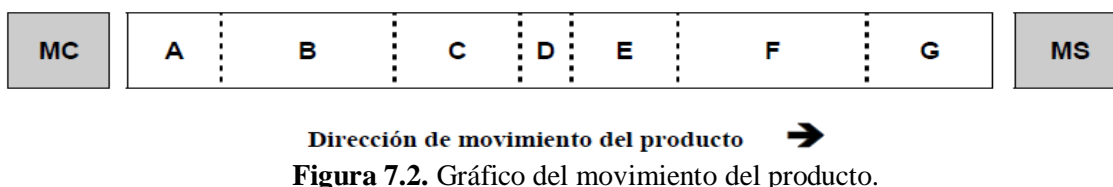


Figura 7.2. Gráfico del movimiento del producto.

Tabla 7.1. Características de la estructura modular del horno B&T 3200.

Sección	Nombre
A	Chimenea – Secado
B	Precalentamiento

C	Cocción
D	Enfriamiento rápido
E	Enfriamiento indirecto
F	Enfriamiento lento
G	Enfriamiento final
MC	Máquina para cargar el material en el horno
MS	Máquina para descargar el material del horno

A continuación, se explica cada una de las etapas del proceso de cocción:

Zona de secado y precalentamiento. – Es un primer segmento conocido como “chimenea” en el cual se tiene una zona de precalentamiento que alcanza una temperatura entre 200 y 400°C el cual se encuentra aislado con fibra de cerámica, conformado por 8 módulos sin quemadores que alcanzan la temperatura deseada mediante el calor de los gases de combustión provenientes de las otras secciones por medio del ventilador de aspiración de humos. La función de esa sección consiste en completar el secado de las materias primas, eliminando la humedad residual después del ciclo de secado, esmaltado y almacenamiento.

Zona de precocción. – Es la zona donde se consigue una temperatura de unos 900°C a lo largo de 21 módulos, donde se lleva a cabo los siguientes procesos químico-físicos (Barba, y otros, 2002) que se presentan en la tabla 7.2:

Tabla 7.2. Reacciones que se llevan a cabo en el horno de cocción.

Temperatura	Transformaciones	Naturaleza
Hasta 150 °C	Eliminación del agua libre (humedad)	Endotérmica
150 – 250 °C	Eliminación del agua ligada a estructuras arcillosas Descomposición de hidróxidos (de hierro y aluminio) fundamentalmente.	Endotérmica Endotérmica
350 – 650 °C	Eliminación del agua de constitución Deshidroxilación del mineral arcilloso	Endotérmica
400 – 600 °C	Combustión de materia orgánica	Exotérmica
573 °C	Transformación alotrópica del cuarzo (γ - β cuarzo)	Endotérmica
700 – 800 °C	Inicio de la fusión de los álcalis y óxidos de hierro	Endotérmica
700 – 900 °C	Descomposición de carbonatos (magnesita, dolomita y calcita fundamentalmente). Oxidación del carbón (tipo grafito)	Endotérmica Exotérmica
900 – 1000 °C	Inicio de la fusión de plagioclasas Cristalización de fases cálcicas Formación de silicatos y silicoaluminatos	Endotérmica Exotérmica
Hasta 1200 °C	Formación de fase vítrea con reducción de tamaño y porosidad	Endotérmica

Para alcanzar la temperatura en esta secci3n se tiene quemadores en la parte inferior del m3dulo es decir por debajo del plano de los rodillos de transporte permitiendo atrasar la etapa de fusi3n del esmalte y prolongar en el tiempo la permeabilidad del mismo a los gases que se desarrollan dentro.

Zona de cocci3n. - Zona donde se alcanza la mayor temperatura del proceso que puede ser hasta 1200°C la cual se controla mediante termostatos, en esta secci3n de 6 m3dulos se tiene quemadores arriba y abajo del plano de los rodillos de transporte.

Zona de enfriamiento. – Es un conjunto de secciones en donde se lleva a cabo el enfriamiento progresivo de las placas, el cual debe ser lento para evitar contracciones y por ende rupturas en el material siguiendo la curva cr3tica (temperatura – tiempo) de cada producto, esto se consigue mediante la inyecci3n controlada de aire mediante ventiladores. Las etapas de enfriamiento son:

- Enfriamiento r3pido: Constituida por 3 m3dulos, alcanzando una temperatura de 600°C, esta zona, cuenta con dos quemadores debajo en la zona cerca de la zona de cocci3n.
- Enfriamiento con intercambiadores: Constituida por 11 m3dulos, donde se enfr3a a temperaturas entre 400 y 600°C. Los gases provenientes de esta secci3n suelen reusarse en intercambiadores de calor en la planta como parte de un proceso de re aprovechamiento
- Enfriamiento final: Construida por 10 m3dulos se basa en un enfriamiento por soplado de aire fr3o y aspiraci3n. Se alcanza temperaturas cercanas de 100°C.

El horno analizado en este estudio de caso es un horno de tipo B&T 3200 con un total de 60 m3dulos, cada m3dulo tiene una longitud de 2,2 m, que trabaja con quemadores de combustible mixto, para di3sel.

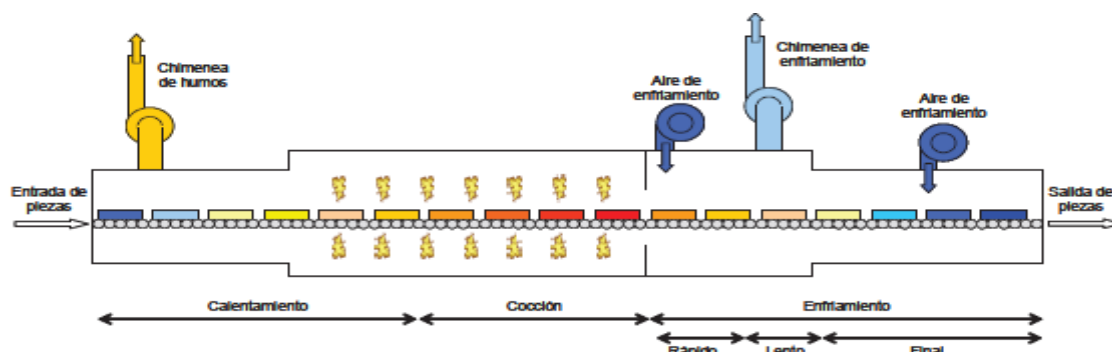


Figura 7.3. Esquema de un horno monoestrato de rodillos [134].

7.3.2 Recolecci3n de datos

Indistintamente del producto cer3mico a fabricar, la composici3n cer3mica debe poseer una adecuada composici3n qu3mica y mineral3gica, para que las transformaciones f3sico-qu3micas que tienen lugar en la etapa de cocci3n den al producto terminado las propiedades finales buscadas [136]. Con el fin de establecer el consumo de energ3a en el proceso de elaboraci3n m3s com3n y por obvias razones de mayores ventas en las actividades de la empresa, se considera el proceso de fabricaci3n de porcelanato, siendo un producto de alta versatilidad en acabados para interiores. Esta cer3mica es una cer3mica tipo gres porcel3nico fabricado mediante un proceso de mono cocci3n. Con composici3n estable de un 38% de feldespatos, un 60 % de arcillas y un 2% de material defloculante. El biscocho con engobe y esmalte que ingresa al proceso de cocci3n, tienen un porcentaje de humedad de 4.7 al 5% con una temperatura de cocci3n de 900°C la cual se alcanza mediante el aporte energ3tico de di3sel tipo 2 en un total de 176 quemadores, con un ciclo de cocci3n para el porcelanato de 59 minutos. Para el balance de energ3a se analiza los kardex de producci3n de los dos 3ltimos a3os sin incluir los meses de pandemia mundial, los cuales presentan un comportamiento como se

presenta en la figura 7.4. Donde se puede apreciar que para meses como noviembre y diciembre existe un punto inferior de producción mientras que el resto de meses sigue un comportamiento de producción alta.

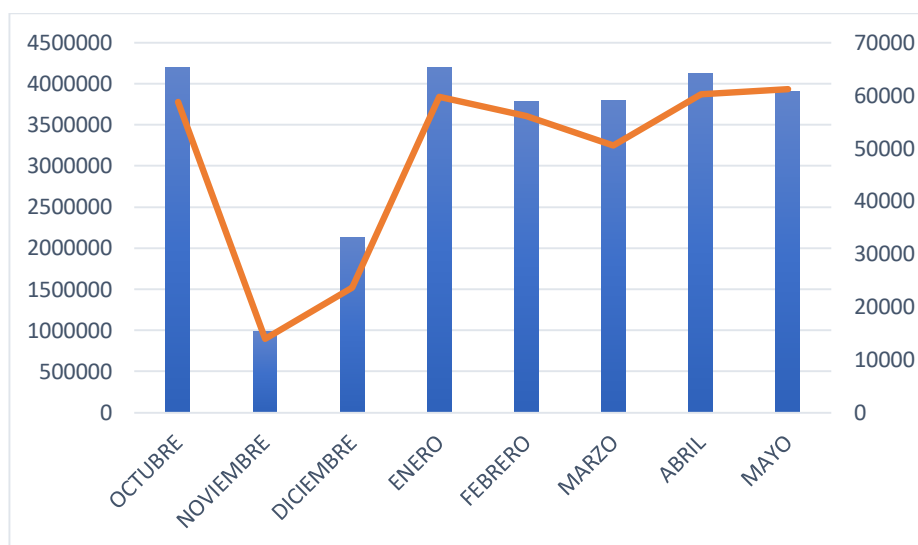


Figura 7.4. Consumo de combustible líquido Horno B&T 3200.

7.3.3 Balance de energía horno de cocción empresa de cerámica

El proceso de cocción de las piezas de cerámicas constituye el 55% del consumo total de energía térmica razón por la cual se plantea un balance de energía de dicho proceso, para esto se plantea un balance con una entrada única de energía que sería la combustión de diésel en los quemadores (Q_{comb}) en las diferentes etapas del horno, por otro lado, tenemos las “salidas” de energía o flujos de consumo de energía que serían el calor que absorbe el biscocho o pieza de cerámica hasta temperaturas de 350°C ($Q_{biscocho}$), el calor de reacción que se asocia a las transformaciones de los componentes a temperaturas entre los 350 y 1200°C que se denominó (Q_{RX}) y el calor que se pierde por las paredes y/o fugas ($Q_{perdido}$ y Q_{fugas}), para este último término se considera que $Q_{perdido}$ es el calor que se pierde por paredes, techo y fondo del horno, y Q_{fugas} es el calor que se pierde por fugas incontrolables inherentes a la necesidad de mantener un flujo abierto de entrada y salida de producto hacia o del horno, como se muestra en la figura 7.5.

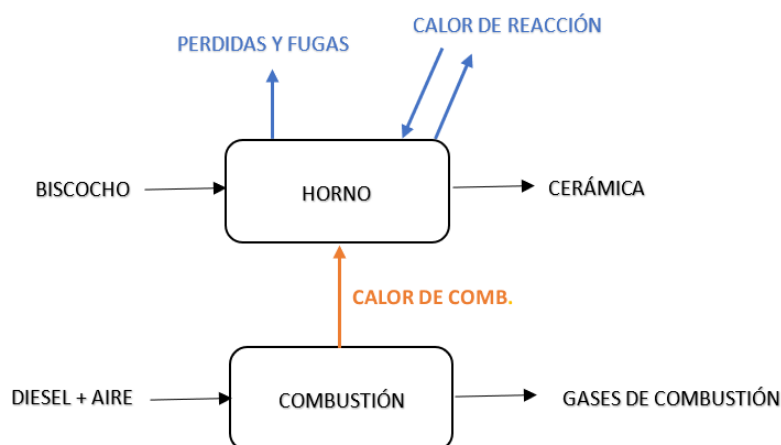


Figura 7.5. Esquema proceso de cocción.

Las condiciones de operaciones escogidas para el balance de energía se toman del kardex de producción de la empresa donde se considera un mes de comportamiento estacional tanto en producción como en condiciones de operación del horno, evitando paras o flujos intermitentes. Para el efecto se usa el Engineering Equation Solver (EES) a condiciones específicas de operación mientras que para la validación se compara el consumo de diésel calculado con el que marca el medidor de flujo de combustible. Como se muestra en la tabla 7.3.

Tabla 7.3. Condiciones para el balance de energía.

CONDICIÓN	VALOR	UNIDAD
CONDICIONES HORNO		
Flujo de alimentación	147268	Kg / día
Temp. entrada biscocho	40	°C
Temp. precalentamiento	1033	°C
Temp. Cocción	1182	°C
Temp. salida cerámica	50	°C
Humedad biscocho	5	%
Calor específico arcillas	0.92	kJ / kg °C
Área de la Bóveda	115.6	m ²
Área de la Solar	233.64	m ²
Área de la Base	233.64	m ²
Temp. Externa de la Boveda	58	°C
Temp. Externa de la Solar	62	°C
Temp. Externa de la Base	58	°C
Emisividad	0.95	Adim.
CONDICIONES COMBUSTIÓN		
Temp. Entrada aire	25	°C
Temp. Entrada combustible	25	°C
Humedad del aire	40	%
Temperatura gases	200	°C
Densidad del Diesel	832	kg / m ³
COMPOSICIÓN PORCELANATO		
Caolinita	34	%
Illita	6	
Clorita	3	
Cuarzo	19	
Amortita	38	

7.4 Resultados

7.4.1 Cuantificación de cantidad de residuos plásticos

De los días muestreados se obtuvo una muestra compuesta con un peso final de 45 kg, de los cuales se presentó que el 59.48% de las muestras se podía identificar o permanecía la codificación del tipo de resina a la que pertenece mientras que el 40.51% no posee codificación o se ha perdido la figura de identificación. De los plásticos con codificación se tiene los siguientes resultados que se muestran en la figura 6.6, donde se puede observar la caracterización por tipo de plástico, siendo importante aclarar que la categoría de otros está conformada por policarbonatos y ácido poliláctico.

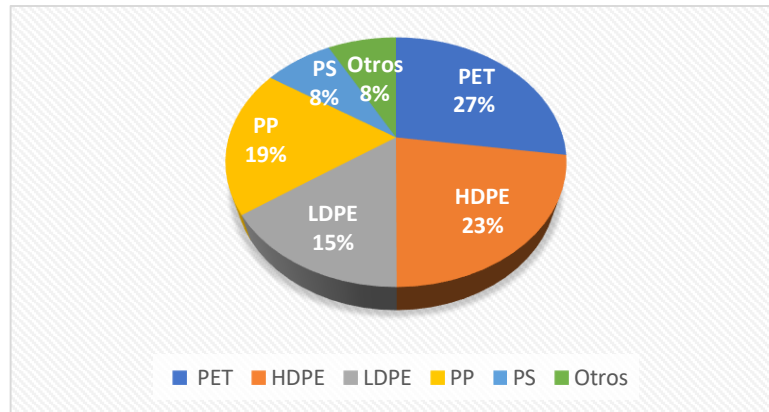


Figura 7.6. Caracterización de los residuos plásticos con codificación (caso de estudio).

Siendo principalmente plásticos como botellas de bebidas, envases de jabón líquido, aceites, radiografías, envases de champú, envases de yogurt, baldes de pintura, tapas y envases de comida, envases uso en microondas, platos, cubiertos descartables, envases pequeños de yogurt, sachets de diferentes productos de limpieza.

En cuanto a los plásticos sin codificación de la muestra total se obtuvo los resultados presentados en la figura 7.7 donde se puede observar que el plástico que más presencia adquiere en este porcentaje es el PS, el cual se presenta como platos y cubiertos desechables, es decir de plásticos de un solo uso, acompañado de un porcentaje importante de PP correspondiente principalmente a muestras de juguetes o gavetas.

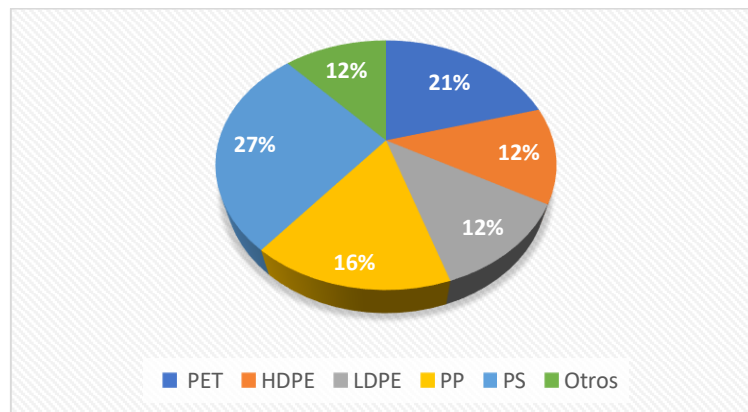


Figura 7.7. Caracterización de los residuos plásticos sin codificación (caso de estudio).

Cabe mencionar que de la muestra total un 2.11 % son etiquetas de diferentes envases, siendo predominante etiquetas de bebidas de refresco, las cuales una vez analizadas se distribuyeron en los porcentajes de PE, PP y un porcentaje representativo de PS.

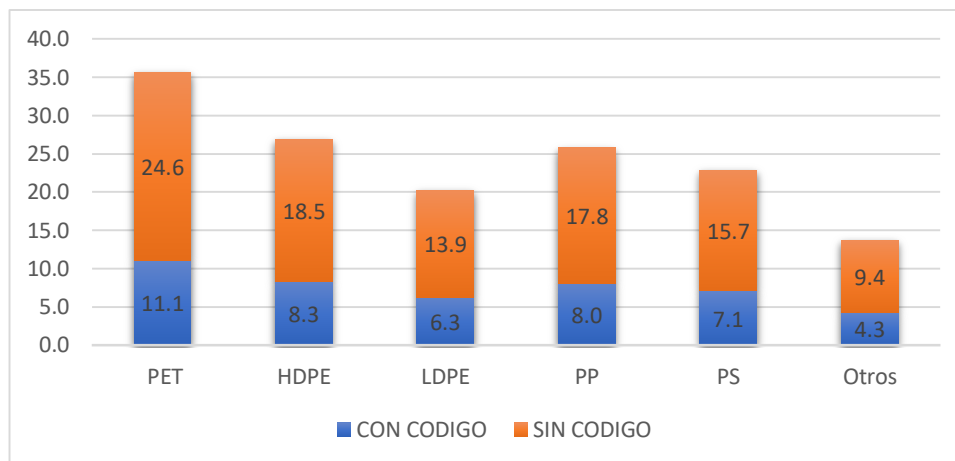


Figura 7.8. Distribución general de los residuos plásticos.

En la figura 7.8 se muestra los resultados finales de la caracterización de las muestras de residuos plásticos. Como se puede apreciar tanto el PET como el PE son los plásticos de mayor consumo a nivel local, seguido de la producción de PP con un 17.8 % y el PS con un 15.7 % y en función a lo expuesto en el capítulo 5 y 6, estos últimos tipos de plásticos serían los de interés para su pirolisis y proyección a su uso en aplicaciones industriales.

Para este propósito, se determina la cantidad total de producción de plástico por día para una población estimada de 264000 personas con un per cápita de 0,6 kg / día hab de los cuales el 11% pertenece a los residuos plásticos. Adicional, considerando que la recolección “reciclaje de plásticos” se realiza de dos formas: la primera recolección in situ y la segunda una recolección en el vertedero de basura. Se tiene, de acuerdo a la información levantada por entrevistas directas con todas las recicladoras de la ciudad, que al vertedero llega un aproximado de 11645 kilogramos por día en los porcentajes presentados en la figura 7.9.

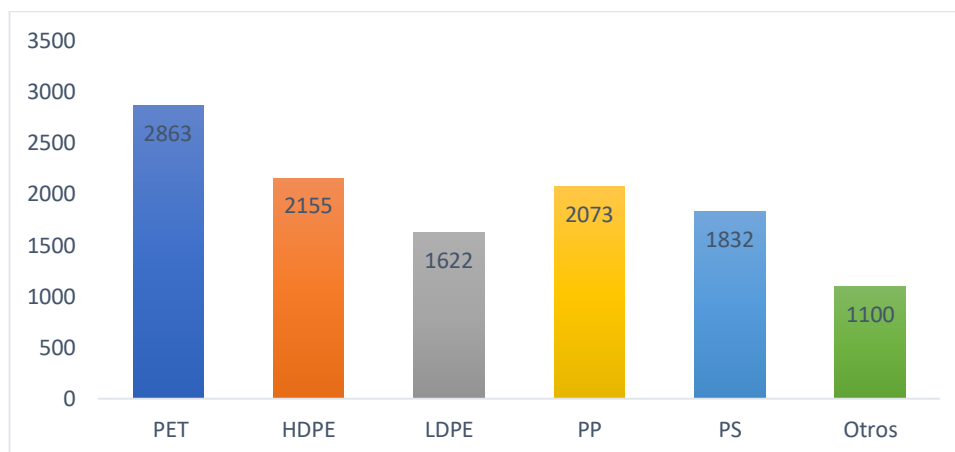


Figura 7.9. Cantidades generales de cada plástico en los RSP.

Una vez establecidas las cantidades de plástico, tomando en cuenta los rendimientos del proceso de pirolisis y las cantidades de producto destilado que se obtiene, en la tabla 7.4 se presenta las cantidades diarias que se puede obtener de aceite pirolítico de cada plástico, así como las mezclas planteadas en el capítulo 4.

Tabla 7.4. Resultados de la pir3lisis de pl3sticos de acuerdo a la alimentaci3n de residuos.

PLASTICO	COMPOSICI3N	RENDIMIENTO PIROLISIS	kg PRODUCIDO / D3A	RENDIMIENTO DESTILACION	kg DESTILADO / D3A
PP	100 %	32	663	82	544
PS	100 %	81.4	1491	80	1193
PE	100 %	67	1444	67	968
M3	50%PS/25%PP/25%PET	54.5	1997	77	1538
M6	50%PS/25%PP/25 % PE	70.1	2568	63	1618
M8	75 % PS /25 % PP	82.5	2015	81	1632

Para una mejor comparaci3n se presenta la figura 7.10, la que muestra la tendencia de producci3n del aceite pir3l3tico en bruto y en el que se elimina las ceras y gomas a trav3s de la destilaci3n atmosf3rica a 150°C como se mencion3 en el cap3tulo 3 y 4. Donde se puede observar que entre las mezclas plateadas, a pesar que la fracci3n l3quida obtenida de la mezcla de PP, PS y PE es alta debido a la presencia de compuestos como ceras y gomas provenientes de la pir3lisis de PE generan una fracci3n destilada baja, mientras que en la mezcla que contiene un 75% de PS con un 25 % de PP genera un destilado de 1632 kg/ d3a. En el caso de los pl3sticos puros de igual forma el rendimiento del aceite proveniente de PS es el que presenta una cantidad mayor en comparaci3n a los otros pl3sticos con 1193 kg/d3a.

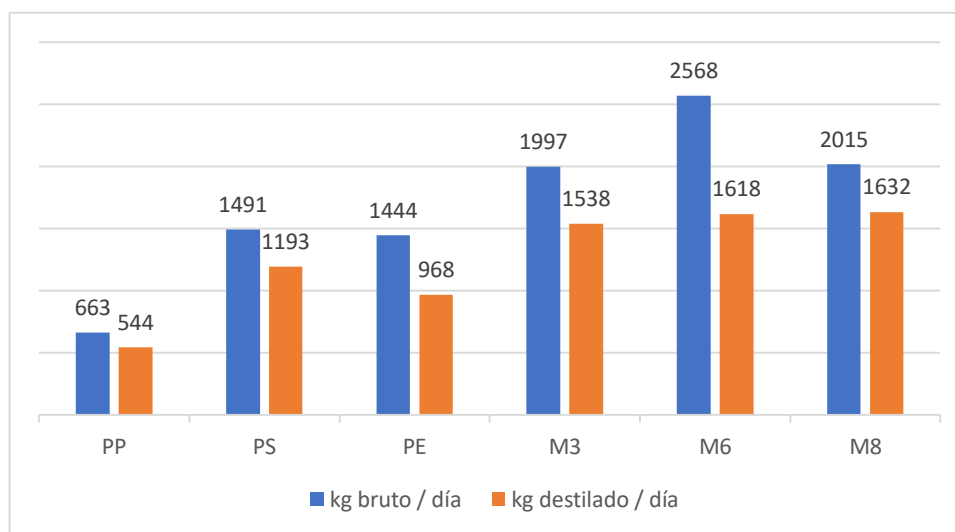


Figura 7.10. Distribuci3n de productos obtenidos.

7.4.2 Balance de energ3a

En el anexo 5 se adjunta las ecuaciones ingresadas en el EES para el c3lculo de los valores que se muestran en las figuras 7.11 y 7.12 donde se puede observar que por paredes, entradas y salidas de producto se tiene un 13,3 % de p3rdidas de energ3a lo que equivale a un flujo t3rmico de 417 kW, por otro lado, la energ3a aprovechada de la combusti3n se distribuye en un 24.4 % en calor necesario para que se produzcan las reacciones del material y se adquiera las propiedades mec3nicas deseadas y en un 75.6 % que se usa para el calentamiento de las piezas y la eliminaci3n total del agua.

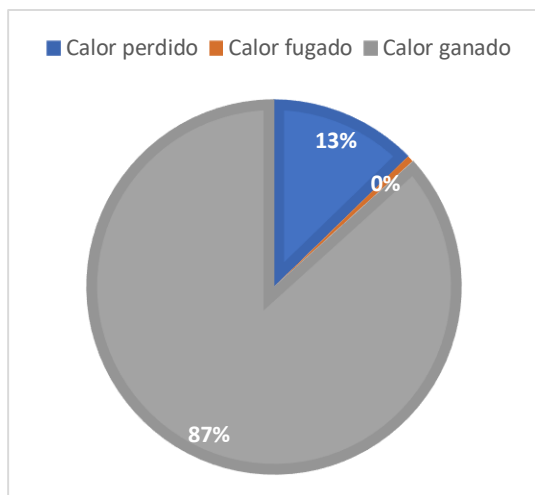


Figura 7.11. Resultados balance de energía.

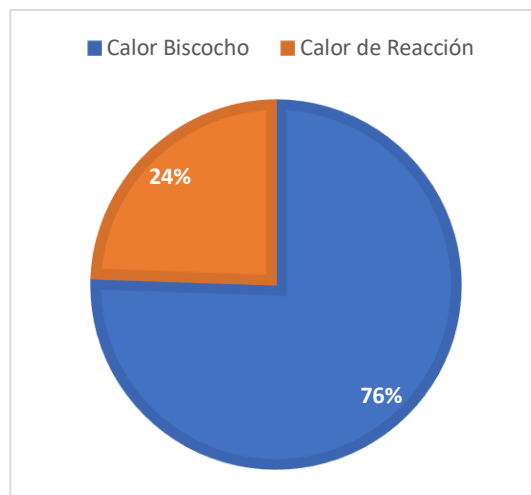


Figura 7.12. Resultados balance de energía.

A partir de estos cálculos se determinó un consumo aproximado de diésel de 2500 galones (8043 kilogramos) por día, valor validado con datos de los reportes de consumo de combustible de la empresa, cabe mencionar que el balance de energía planteado a través del EES permite determinar el consumo de combustible y por ende de energía variando la composición de acuerdo al producto que se desee fabricar, y así también se puede variar en el cálculo la humedad con la que ingresa al horno el biscocho. Es así que, considerando los resultados del capítulo 6 de los usos que se le puede dar al aceite pirolítico en especial de las mezclas de PP y PS se puede plantear un reemplazo del 10 % del consumo del diésel por el Bio oil en el horno de cocción, lo cual representa un ahorro en diésel de 820 kg por día lo que significa un uso del 51% de la generación de combustible destilado a partir de la pirolisis de la mezcla denominada M8.

Mientras que en secador B&T se registra un consumo de 1300 galones de diésel (4182.5 kilogramos) por día que de igual forma al análisis anterior puede reemplazarse por el 10 % de bio oil significando un ahorro en diésel de 418 kilogramos. Lo que equivale a un uso diario de plástico para el proceso de pirolisis de 2073 kg de polipropileno y 1832 kg de poliestireno por día.

7.5 Conclusiones

La caracterización de residuos plásticos en el estudio de caso para la ciudad de Riobamba – Ecuador mostró que un 59.48% de las muestras pueden ser identificadas por su codificación, mientras que el 40.52% no posee codificación o se ha perdido la figura de identificación. Dentro de estas cantidades se identificó una fracción bastante importante de PS a ser reciclado, 1832 kg y otros 2073 kg de PP por día, residuos que pueden producir aceite pirolítico a bajas temperaturas (400°C) y una vez destilados, obtener 1193 kg de PS y 544 kg de PP obteniéndose un total de 1632 kg de aceite pirolítico destilado que puede usarse. Este bio oil se planteó como reemplazo de un 10% de diésel en una empresa de cerámicas de la localidad sustituyendo 788 kg por día en el horno de cocción y 418 kg en el secador B&T de diésel por día de bio-oil generado a partir de mezclas de PS y PP. Sin descartar que también podría usarse otros tipos de aceite pirolítico procedente de otros tipos de plásticos y emplearlos en otras aplicaciones.

Capítulo 8. Conclusiones

- 1) Analizadas muestras de residuos plásticos se identifican mediante pruebas de densidad y espectroscopía FTIR principalmente muestras de PP, PS, PE, PET y PVC; en las cuales casi en su totalidad presentan aditivos nitrogenados, principalmente compuestos que se usan como protectores UV. El análisis termogravimétrico TGA realizado a cada plástico mostró un rango de temperatura de máxima degradación entre 350 y 450°C para los casos de PP, PS y PE. Analizando el proceso de degradación térmica mediante el modelo cinético isoconversionales KAS y el modelo de reacción de la ley de potencia se determinó la energía de activación y factor pre exponencial para cada uno de los plásticos, con lo que se determina la energía de Gibbs para tres tasas de calentamiento (5, 10 y 15°C min⁻¹) que se pueden reproducir en el reactor a usarse en la fase de experimentación. Todas las muestras presentan una degradación que se lleva a cabo en una sola etapa a excepción del PVC que cuenta con dos etapas. El análisis de la energía de Gibbs del proceso de degradación determinó una mayor tendencia de espontaneidad al craqueo en las estructuras que poseen anillo aromático (PS y PET), seguido del PP y PVC, mientras que el PE es que el plástico que presenta una mayor energía de Gibbs.
- 2) Se determinó que la temperatura óptima con mayor generación de fracción líquida fueron superiores a 400°C pudiendo notar que la presencia de PS en el proceso de pirólisis da una fracción líquida bastante alta, cercana al 80% siendo un producto de alto poder diluyente por su contenido en aromáticos y alto poder calórico, mientras que las poliolefinas como el PP y PE dan rendimientos de la fracción líquida baja, pero con un porcentaje alto de generación gaseosa $\pm 30\%$. La fracción líquida proveniente del PP es la más rica en compuestos ligeros comparado con el PE que contiene un alto porcentaje de ceras y gomas. En cuanto a la fracción líquida obtenida de las mezclas de plásticos, un mayor porcentaje de PS genera un rendimiento superior al 60% en la mayoría de casos, teniendo mejores resultados con la mezcla de 25% PP y 75% PS con fracciones líquidas cercanas al 80% y de una mayor composición entre C6 y C20 dándole a esta mezcla características más similares al diésel comercial que otras mezclas.
- 3) En el estudio de pirólisis catalítica, la regeneración del catalizador FCC presenta buenos resultados de actividad catalítica en pirólisis. El tratamiento químico para la regeneración consiste en el uso de etanol combinado con un proceso térmico con una rampa de 14 horas con la que se obtuvieron los mejores resultados con un área superficial de 112.56 m² gr⁻¹. Mediante TGA se observó una disminución en la temperatura de degradación del polipropileno a 443.5 °C frente a la temperatura de degradación promedio (467 °C) requerida en la pirólisis no catalítica, y muy similar a la temperatura de degradación usando un catalizador comercial. En el proceso de pirólisis catalítica, como era de esperarse, disminuye la fracción líquida en un 10% y aumenta la fracción gaseosa en casi un 20%, orientando la formación hacia los compuestos alifáticos insaturados.
- 4) La pirólisis catalítica de la mezcla de 25% de PP y 75% PS, sufre también una disminución de la fracción líquida, sin embargo, aún se mantiene ligeramente sobre el 50% que es un rendimiento relativamente alto para este método. En cuanto a la determinación de la cantidad de catalizador a colocar se puede apreciar que tanto el rendimiento como las propiedades no se ven afectadas si se usa el 1 o 2 % de catalizador.
- 5) En síntesis, la fracción líquida de PS o su mezcla con PP presentó propiedades físico químicas muy favorables para ser considerado como un aditivo en combustibles convencionales de acuerdo al análisis de sus características. En ese sentido se plantea el uso de la fracción de PS como agente fluidizante del Fuel Oil base para reducción de su viscosidad consiguiendo buenos resultados en la mezcla al 10%, en donde se consigue un efecto de disminución de viscosidad muy cercano a lo solicitado por la normativa sin afectar a su poder calórico que se mantiene sobre los 42 MJ/kg. Por

otro lado, también puede usarse como aditivo en mezclas con diésel en quemadores y motores donde no presenta contratiempos en su operación y las emisiones generadas comparados con su estándar el diésel presenta un aumento pequeño en la generación de NOx y una ligera disminución de generación de CO2 al aumentar la cantidad de bio-oil.

6) Con estos resultados de precedente, se analizó y caracterizó los residuos plásticos en el estudio de caso para la ciudad de Riobamba – Ecuador donde un 59.48% de las muestras pueden ser identificadas por su codificación mientras que el 40.52% no posee codificación o se ha perdido la figura de identificación. Determinándose que de esta cantidad mencionada la fracción de PS a ser reciclado constituye 1832 kg y otros 2073 kg de PP por día, residuos que pueden producir aceite pirolítico a bajas temperaturas (400°C) y una vez destilados se obtienen 1632 kg de bio-oil procedente de mezclas de 75% PS y 25% PP. Este bio-oil se planteó como reemplazo de un 10% de diésel en una empresa de cerámicas de la localidad en su proceso, el horno de cocción con un reemplazo de 788 kg por día y en uno de los secadores de placas con un reemplazo de 418 kilogramos de diésel, lo que significará un ahorro de diésel de 375 galones por día.

Bibliografía

- [1] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I. P. S. Ahuja, L. Feo, and F. Fraternali, "Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications," *Compos. Part B Eng.*, vol. 115, pp. 409–422, 2017, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.09.013.
- [2] F. Di Maio, P. Rem, B. Hu, S. Serranti, and G. Bonifazi, "The W2Plastics Project: Exploring the Limits of Polymer Separation," *Open Waste Manag. J.*, vol. 3, no. 1, pp. 90–98, 2014, doi: 10.2174/1876400201003010090.
- [3] L. A. Utracki and C. A. Wilkie, *Polymer blends handbook*. 2014.
- [4] R. K. Singh, B. Ruj, A. K. Sadhukhan, P. Gupta, and V. P. Tigga, "Waste plastic to pyrolytic oil and its utilization in CI engine: Performance analysis and combustion characteristics," *Fuel*, vol. 262, p. 116539, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.FUEL.2019.116539.
- [5] J. Wu, T. Chen, X. Luo, D. Han, Z. Wang, and J. Wu, "TG/FTIR analysis on co-pyrolysis behavior of PE, PVC and PS," *Waste Manag.*, vol. 34, no. 3, pp. 676–682, 2014, doi: 10.1016/j.wasman.2013.12.005.
- [6] X. Kai, T. Yang, S. Shen, and R. Li, "TG-FTIR-MS study of synergistic effects during co-pyrolysis of corn stalk and high-density polyethylene (HDPE)," *Energy Convers. Manag.*, vol. 181, no. 2, pp. 202–213, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2018.11.065.
- [7] B. M. a Barlaz, A. Member, F. H. Haynie, and M. F. Overcash, "Development of Design Basis," vol. 119, no. 5, pp. 798–810, 1994.
- [8] A. M. A. I. K. Athapaththu, G. G. N. Thushari, P. C. B. Dias, and A. P. Abeygunawardena, "Plastics in surface water of southern coastal belt of Sri Lanka (Northern Indian Ocean): Distribution and characterization by FTIR," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 161, no. October, p. 111750, 2020, doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111750.
- [9] J. Bolaños Zea, "Reciclado de Plástico PET," 2019.
- [10] S. Amar Gil, A. N. Ardila Arias, and R. Barrera Zapata, "Simulación y obtención de combustibles sintéticos a partir de la pirólisis de residuos plásticos," *Ing. y Desarro.*, vol. 37, no. 02, pp. 306–326, 2019, doi: 10.14482/inde.37.2.1285.
- [11] M. Sogancioglu, G. Ahmetli, and E. Yel, "A Comparative Study on Waste Plastics Pyrolysis Liquid Products Quantity and Energy Recovery Potential," *Energy Procedia*, vol. 118, pp. 221–226, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.07.020.
- [12] S. Honus, S. Kumagai, G. Fedorko, V. Molnár, and T. Yoshioka, "Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC, and PET—Part I: Production and physical properties," *Fuel*, vol. 221, no. September 2017, pp. 346–360, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.074.
- [13] R. Miandad *et al.*, "Influence of temperature and reaction time on the conversion of polystyrene waste to pyrolysis liquid oil," *Waste Manag.*, vol. 58, pp. 250–259, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2016.09.023.
- [14] P. Thomas, N. P. Rumjit, C. W. Lai, M. R. B. Johan, and M. P. Saravanakumar, "Polymer-Recycling of Bulk Plastics," *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, pp. 211–227, 2019, doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.10765-9.
- [15] R. K. Singh, B. Ruj, A. K. Sadhukhan, and P. Gupta, "Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 1: Effect of temperature, product optimization, and degradation mechanism," *J. Environ. Manage.*, vol. 239, no. March, pp. 395–406, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.03.067.
- [16] Y. Xue, P. Johnston, and X. Bai, "Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics," *Energy Convers. Manag.*, vol. 142, pp. 441–451, 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2017.03.071.
- [17] R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburizaiza, M. Rehan, I. M. I. Ismail, and A. S. Nizami, "Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 119, pp. 239–252, 2017, doi: 10.1016/j.ibiod.2016.09.017.

- [18] P. Das and P. Tiwari, "Thermal degradation kinetics of plastics and model selection," *Thermochim. Acta*, vol. 654, no. June, pp. 191–202, 2017, doi: 10.1016/j.tca.2017.06.001.
- [19] K. B. Park, Y. S. Jeong, B. Guzelciftci, and J. S. Kim, "Two-stage pyrolysis of polystyrene: Pyrolysis oil as a source of fuels or benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes," *Appl. Energy*, vol. 259, no. June, p. 114240, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114240.
- [20] D. J. Lee, J. S. Lu, and J. S. Chang, "Pyrolysis synergy of municipal solid waste (MSW): A review," *Bioresour. Technol.*, no. July, p. 123912, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123912.
- [21] A. Vijayakumar and J. Sebastian, "Pyrolysis process to produce fuel from different types of plastic - A review," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 396, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/396/1/012062.
- [22] S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, "A review on pyrolysis of plastic wastes," *Energy Convers. Manag.*, vol. 115, pp. 308–326, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.037.
- [23] M. Fakhroeslam and S. M. Sadrameli, "Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins; a state-of-the-art review III: Process modeling and simulation," *Fuel*, vol. 252, no. April, pp. 553–566, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.04.127.
- [24] A. Khatri, *Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, vol. 3, no. 9SE. 2015.
- [25] P. Kasar, D. K. Sharma, and M. Ahmaruzzaman, "Thermal and catalytic decomposition of waste plastics and its co-processing with petroleum residue through pyrolysis process," *J. Clean. Prod.*, vol. 265, p. 121639, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121639.
- [26] A. V. Bridgwater and G. V. C. Peacocke, "Fast pyrolysis processes for biomass," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–73, 2000, doi: 10.1016/S1364-0321(99)00007-6.
- [27] I. Paz-Paredes, J. G. Barbosa-Saldaña, L. A. Moreno-Pacheco, and C. C. Gutiérrez-Torres, "Hydrodynamic and thermal behavior of gas-solid flow in an vertical pipe reactor (riser) of the fluid catalytic cracking process (FCC) with two lateral asymmetric outlets," *Inf. Technol.*, vol. 27, no. 3, pp. 161–170, 2016, doi: 10.4067/S0718-07642016000300015.
- [28] M. Maidel, M. J. Jerônimo de Santana Ponte, and H. de Araújo Ponte, "Recycling lanthanum from effluents of elektrokinetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 210, pp. 251–257, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.08.001.
- [29] S. L. Wong, N. Ngadi, T. A. T. Abdullah, and I. M. Inuwa, "Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1167–1180, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.04.063.
- [30] O. Pintoja and P. Paul, "Desarrollo De Una Ingeniería Conceptual Para El Proceso De Pirólisis Térmica De Residuos Plásticos De Polipropileno Y Poliestireno," 2015.
- [31] C. Zhou *et al.*, "Free radical reaction model for n-pentane pyrolysis," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 3, pp. 514–520, 2018, doi: 10.1016/j.cjche.2017.06.024.
- [32] G. Lopez, M. Artetxe, M. Amutio, J. Bilbao, and M. Olazar, "Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 73, no. January, pp. 346–368, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.142.
- [33] T. S. Singh, T. N. Verma, and H. N. Singh, "A lab scale waste to energy conversion study for pyrolysis of plastic with and without catalyst: Engine emissions testing study," *Fuel*, vol. 277, no. May, p. 118176, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118176.
- [34] J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, and A. Peral, "Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 352–358, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.10.009.
- [35] N. Miskolczi, L. Bartha, and G. Deák, "Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 3, pp. 517–526, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.056.

- [36] R. P. Ipiates, “Desarrollo de una ingeniería conceptual para el proceso de pirólisis catalítica de residuos plásticos de polipropileno y poliestireno,” p. 103, 2018.
- [37] U. Hujuri, A. K. Ghoshal, and S. Gumma, “Modeling pyrolysis kinetics of plastic mixtures,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 10, pp. 1832–1837, 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.006.
- [38] L. M. Aranzazu, P. V. Cárdenas, J. M. Cárdenas, G. H. Gaviria, A. F. Rojas, and J. I. Carrero, “Kinetic Models of Polymer Thermal Decomposition: a Review,” *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 12, no. 23, pp. 113–129, 2013.
- [39] R. Valapa, G. Pugazhenthii, and V. Katiyar, *Thermal degradation kinetics of sucrose palmitate reinforced poly(lactic acid) biocomposites*, vol. 65. Elsevier B.V., 2014.
- [40] A. A. Jain, A. Mehra, and V. V. Ranade, “Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods,” *Fuel*, vol. 165, no. October, pp. 490–498, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.042.
- [41] Q. Hu, Z. Tang, D. Yao, H. Yang, J. Shao, and H. Chen, “Thermal behavior, kinetics and gas evolution characteristics for the co-pyrolysis of real-world plastic and tyre wastes,” *J. Clean. Prod.*, vol. 260, p. 121102, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121102.
- [42] A. I. Osman, C. Farrell, A. H. Al-Muhtaseb, A. S. Al-Fatesh, J. Harrison, and D. W. Rooney, “Pyrolysis kinetic modelling of abundant plastic waste (PET) and in-situ emission monitoring,” *Environ. Sci. Eur.*, vol. 32, no. 1, pp. 1–12, Dec. 2020, doi: 10.1186/S12302-020-00390-X/FIGURES/8.
- [43] Z. Gao, I. Amasaki, and M. Nakada, “A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 67, no. 1, pp. 1–9, 2003, doi: 10.1016/S0165-2370(02)00010-4.
- [44] R. Hughes, “On a European strategy on Plastic Waste in the Environment,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, p. 287, 2013.
- [45] demand and waste data. <https://www.plasticseurope.org>. Plastics Europe, 2019. Plastics — the facts 2018. An analysis of European plastics production, “Plásticos – Situación en 2019,” *Plast. Eur.*, 2019.
- [46] J. Baena-González, A. Santamaria-Echart, J. L. Aguirre, and S. González, “Chemical recycling of plastic waste: Bitumen, solvents, and polystyrene from pyrolysis oil,” *Waste Manag.*, vol. 118, pp. 139–149, 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.08.035.
- [47] ONU, “en América Latina y el Caribe millones,” 2018.
- [48] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made,” *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, pp. 25–29, 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.
- [49] J. Zheng and S. Suh, “Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics,” *Nat. Clim. Chang.*, vol. 9, no. 5, pp. 374–378, 2019, doi: 10.1038/s41558-019-0459-z.
- [50] S. C. Moldoveanu, *General Information About Pyrolysis*. 2019.
- [51] V. K. Raman Sharma and M. Sharma, “Plastics: Issues Challenges and Remediation,” *Int. J. Waste Resour.*, vol. 04, no. 01, pp. 1–6, 2014, doi: 10.4172/2252-5211.1000134.
- [52] U. Zulia, G. Urdaneta, A. Joheni, and U. Zulia, “Manejo de residuos sólidos en América Latina y el Caribe,” 2014.
- [53] H. Sardon and A. P. Dove, “Plastics recycling with a difference,” *Science (80-.)*, vol. 360, no. 6387, pp. 380–381, 2018, doi: 10.1126/science.aat4997.
- [54] P. O. Awoyera and A. Adesina, “Plastic wastes to construction products: Status, limitations and future perspective,” *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 12, p. e00330, 2020, doi: 10.1016/j.cscm.2020.e00330.
- [55] S. Dayana, A. Sharuddin, F. Abnisa, W. Mohd, and A. Wan, “A review on pyrolysis of plastic wastes,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 115, pp. 308–326, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.037.
- [56] S. Dayana, A. Sharuddin, F. Abnisa, W. Mohd, and A. Wan, “Energy recovery from pyrolysis of plastic waste : Study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 148, pp. 925–934, 2017, doi:

- 10.1016/j.enconman.2017.06.046.
- [57] I. Ledesma, "Diseño de una planta piloto de pirólisis rápida de la fracción orgánica de rechazo de RSU," 2017.
- [58] Q. Li, X. Liu, H. Su, A. Mao, and H. Wan, "Improving performance of phenol-formaldehyde resins modified/ blended with phenol-rich pyrolysis bio-oil," *For. Prod. J.*, vol. 70, no. 4, pp. 387–395, 2020, doi: 10.13073/FPJ-D-20-00026.
- [59] S. Colantonio, L. Cafiero, D. De Angelis, N. M. Ippolito, R. Tuffi, and S. V. Cipriotti, "Thermal and catalytic pyrolysis of a synthetic mixture representative of packaging plastics residue," *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 14, no. 2, pp. 288–303, 2020, doi: 10.1007/s11705-019-1875-3.
- [60] Y. Zhang, G. Ji, C. Chen, Y. Wang, W. Wang, and A. Li, "Liquid oils produced from pyrolysis of plastic wastes with heat carrier in rotary kiln," *Fuel Process. Technol.*, vol. 206, no. January, p. 106455, 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106455.
- [61] L. Quesada, M. Calero, M. Á. Martín-Lara, A. Pérez, and G. Blázquez, "Production of an Alternative Fuel by Pyrolysis of Plastic Wastes Mixtures," *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 2, pp. 1781–1790, 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b03350.
- [62] K. Ding *et al.*, "Catalytic microwave-assisted pyrolysis of plastic waste over NiO and HY for gasoline-range hydrocarbons production," *Energy Convers. Manag.*, vol. 196, no. July, pp. 1316–1325, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.07.001.
- [63] N. Miskolczi, T. Juzsakova, and J. Sója, "Preparation and application of metal loaded ZSM-5 and γ -zeolite catalysts for thermo-catalytic pyrolysis of real end of life vehicle plastics waste," *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 1, pp. 118–127, 2019, doi: 10.1016/j.joei.2017.10.017.
- [64] T. Maqsood, J. Dai, Y. Zhang, M. Guang, and B. Li, "Pyrolysis of plastic species: A review of resources and products," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 159, no. May, p. 105295, 2021, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105295.
- [65] J. A. Onwudili, N. Insura, and P. T. Williams, "Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 86, no. 2, pp. 293–303, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2009.07.008.
- [66] P. Das and P. Tiwari, "Resources , Conservation & Recycling Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 128, no. June 2017, pp. 69–77, 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2017.09.025.
- [67] R. K. Singh, B. Ruj, A. K. Sadhukhan, and P. Gupta, "Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization," *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 6, pp. 1647–1657, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.JOEL.2019.01.009.
- [68] K. C. Sembiring, N. Rinaldi, and S. P. Simanungkalit, "Bio-oil from Fast Pyrolysis of Empty Fruit Bunch at Various Temperature," *Energy Procedia*, vol. 65, no. March, pp. 162–169, 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.01.052.
- [69] J. Nisar *et al.*, "Fuel production from waste polystyrene via pyrolysis: Kinetics and products distribution," *Waste Manag.*, vol. 88, pp. 236–247, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.03.035.
- [70] S. M. Al-salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, and A. Dutta, "A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste," *J. Environ. Manage.*, vol. 197, no. 1408, pp. 177–198, 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.03.084.
- [71] Y. Zhang *et al.*, "Exergy and energy analysis of pyrolysis of plastic wastes in rotary kiln with heat carrier," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 142, pp. 203–211, 2020, doi: 10.1016/j.psep.2020.06.021.
- [72] R. D. Arjaggi and J. Kansedo, "Recent advancement and prospective of waste plastics as biodiesel additives: A review," *J. Energy Inst.*, vol. 93, no. 3, pp. 934–952, 2020, doi: 10.1016/j.joei.2019.08.005.
- [73] B. Kunwar, H. N. Cheng, S. R. Chandrashekar, and B. K. Sharma, "Plastics to fuel: a review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 54, pp. 421–428, 2016, doi:

- 10.1016/j.rser.2015.10.015.
- [74] S. Xiang, L. Feng, X. Bian, G. Li, and X. Chen, “setiawan,” *Polym. Test.*, vol. 81, p. 106211, 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.106211.
- [75] E. Rodríguez, A. Gutiérrez, R. Palos, F. J. Vela, J. M. Arandes, and J. Bilbao, “Fuel production by cracking of polyolefins pyrolysis waxes under fluid catalytic cracking (FCC) operating conditions,” *Waste Manag.*, vol. 93, pp. 162–172, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.05.005.
- [76] Q. Wang *et al.*, “Spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst enhances pyrolysis of refinery waste activated sludge,” *J. Clean. Prod.*, vol. 295, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126382.
- [77] R. Miandad, M. A. Barakat, M. Rehan, A. S. Aburiazaiza, I. M. I. Ismail, and A. S. Nizami, “Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts,” *Waste Manag.*, vol. 69, pp. 66–78, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.08.032.
- [78] N. Miskolczi, A. Angyal, L. Bartha, and I. Valkai, “Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 7–8, pp. 1032–1040, 2009, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.04.019.
- [79] J. A. Onwudili, C. Muhammad, and P. T. Williams, “Influence of catalyst bed temperature and properties of zeolite catalysts on pyrolysis-catalysis of a simulated mixed plastics sample for the production of upgraded fuels and chemicals,” *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 5, pp. 1337–1347, 2019, doi: 10.1016/j.joei.2018.10.001.
- [80] B. Saha and A. K. Ghoshal, “Model-free kinetics analysis of decomposition of polypropylene over Al-MCM-41,” *Thermochim. Acta*, vol. 460, pp. 77–84, 2007, doi: 10.1016/j.tca.2007.05.016.
- [81] S. Wang *et al.*, “Drop-in fuel production with plastic waste pyrolysis oil over catalytic separation,” *Fuel*, vol. 305, no. June, p. 121440, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121440.
- [82] D. K. Ratnasari, M. A. Nahil, and P. T. Williams, *Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils*, vol. 124. Elsevier B.V., 2017.
- [83] R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburiazaiza, M. Rehan, and A. S. Nizami, “Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 102, pp. 822–838, 2016, doi: 10.1016/j.psep.2016.06.022.
- [84] M. S. Abbas-Abadi, M. N. Haghighi, H. Yeganeh, and A. G. McDonald, “Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 109, pp. 272–277, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.05.023.
- [85] E. T. Aisien, I. C. Otuya, and F. A. Aisien, “Thermal and catalytic pyrolysis of waste polypropylene plastic using spent FCC catalyst,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 22, p. 101455, 2021, doi: 10.1016/j.eti.2021.101455.
- [86] T. Germania, D. Catherine, C. M. José, A. Bolívar, and O. Vladimir, “Recovery of heavy metals from the spent catalyst of the hydrotreating unit (HDT) for the use of the impregnation of supported catalysts,” *Key Eng. Mater.*, vol. 792, pp. 133–139, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.792.133.
- [87] C. Kassargy, S. Awad, G. Burnens, K. Kahine, and M. Tazerout, “Experimental study of catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over USY zeolite and separation to gasoline and diesel-like fuels,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 127, no. January, pp. 31–37, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.09.005.
- [88] Y. Lin and M. Yang, “Chemical catalysed recycling of waste polymers : Catalytic conversion of polypropylene into fuels and chemicals over spent FCC catalyst in a fluidised-bed reactor,” vol. 92, 2007, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.028.
- [89] S. M. Al-Salem, “Thermal pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) in a novel fixed bed reactor system for the production of high value gasoline range hydrocarbons (HC),” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 127, pp. 171–179, 2019, doi: 10.1016/j.psep.2019.05.008.
- [90] F. Xu, B. Wang, D. Yang, J. Hao, Y. Qiao, and Y. Tian, “Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: Pyrolysis behaviors and kinetic

- analysis,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 171, no. April, pp. 1106–1115, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.06.047.
- [91] Á. A. Matias *et al.*, “Use of recycled polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends to manufacture water pipes: An industrial scale study,” *Waste Manag.*, vol. 101, pp. 250–258, 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2019.10.001.
- [92] J. Yu, L. Sun, C. Ma, Y. Qiao, and H. Yao, “Thermal degradation of PVC: A review,” *Waste Manag.*, vol. 48, pp. 300–314, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.11.041.
- [93] G. Jiang and L. Wei, “Analysis of Pyrolysis Kinetic Model for Processing of Thermogravimetric Analysis Data,” *Phase Chang. Mater. Their Appl.*, 2018, doi: 10.5772/intechopen.79226.
- [94] L. María *et al.*, “Modelos Cinéticos De Degradación Térmica De Polímeros : Kinetic Models of Polymer Thermal Decomposition :,” vol. 12, no. 23, pp. 113–129, 2013.
- [95] S. M. Al-Salem *et al.*, “Thermal degradation kinetics of real-life reclaimed plastic solid waste (PSW) from an active landfill site: The mining of an unsanitary arid landfill,” *Ain Shams Eng. J.*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.asej.2020.05.011.
- [96] K. Moorthy Rajendran, V. Chintala, A. Sharma, S. Pal, J. K. Pandey, and P. Ghodke, “Review of catalyst materials in achieving the liquid hydrocarbon fuels from municipal mixed plastic waste (MMPW),” *Mater. Today Commun.*, vol. 24, no. February, p. 100982, 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.100982.
- [97] P. Das and P. Tiwari, “Thermal degradation kinetics of plastics and model selection,” *Thermochim. Acta*, vol. 654, no. May, pp. 191–202, 2017, doi: 10.1016/j.tca.2017.06.001.
- [98] P. Das and P. Tiwari, “Thermal degradation kinetics of plastics and model selection,” *Thermochim. Acta*, vol. 654, no. March, pp. 191–202, 2017, doi: 10.1016/j.tca.2017.06.001.
- [99] S. C. Moldoveanu, “Pyrolysis of Other Nitrogen-Containing Compounds,” *Pyrolysis Org. Mol.*, no. 2, pp. 349–390, 2019, doi: 10.1016/b978-0-444-64000-0.00009-3.
- [100] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, “ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data,” *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1–2, pp. 1–19, 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [101] S. Xiang, L. Feng, X. Bian, G. Li, and X. Chen, “Evaluation of PLA content in PLA/PBAT blends using TGA,” *Polym. Test.*, vol. 81, p. 106211, 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.106211.
- [102] J. Nisar *et al.*, “Pyrolysis of Expanded Waste Polystyrene: Influence of Nickel-Doped Copper Oxide on Kinetics, Thermodynamics, and Product Distribution,” *Energy & Fuels*, vol. 33, no. 12, pp. 12666–12678, Dec. 2019, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.9B03004.
- [103] Y. Wen, I. N. Zaini, S. Wang, W. Mu, P. G. Jönsson, and W. Yang, “Synergistic effect of the co-pyrolysis of cardboard and polyethylene: A kinetic and thermodynamic study,” *Energy*, vol. 229, p. 120693, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.ENERGY.2021.120693.
- [104] Ö. Çepeliođullar and A. E. Pütün, “Products characterization study of a slow pyrolysis of biomass-plastic mixtures in a fixed-bed reactor,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 110, no. 1, pp. 363–374, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.10.002.
- [105] M. Mora, M. Albuja, and O. Proaño, “Evaluación de la pirólisis térmica de aceite vegetal de desecho en un reactor batch,” *Epn*, vol. 33, no. 2, 2014.
- [106] M. Artetxe *et al.*, “Styrene recovery from polystyrene by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor,” *Waste Manag.*, vol. 45, pp. 126–133, 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.05.034.
- [107] Y. Mo, L. Zhao, Z. Wang, C. L. Chen, G. Y. A. Tan, and J. Y. Wang, “Enhanced styrene recovery from waste polystyrene pyrolysis using response surface methodology coupled with Box-Behnken design,” *Waste Manag.*, vol. 34, no. 4, pp. 763–769, 2014, doi: 10.1016/j.wasman.2014.01.005.
- [108] M. Sogancioglu, E. Yel, and G. Ahmetli, “Investigation of the Effect of Polystyrene (PS) Waste Washing Process and Pyrolysis Temperature on (PS) Pyrolysis Product Quality,” *Energy Procedia*, vol. 118, pp. 189–194, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.07.029.

- [109] S. Sharma, S. Basu, N. P. Shetti, M. Kamali, P. Walvekar, and T. M. Aminabhavi, "Waste-to-energy nexus: A sustainable development," *Environ. Pollut.*, vol. 267, p. 115501, 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115501.
- [110] M. N. Siddiqui and H. H. Redhwi, "Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 4, pp. 545–552, 2009, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.01.003.
- [111] C. Kassargy, S. Awad, G. Burnens, K. Kahine, and M. Tazerout, "Gasoline and diesel-like fuel production by continuous catalytic pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixtures over USY zeolite," *Fuel*, vol. 224, no. March, pp. 764–773, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.03.113.
- [112] B. K. Sharma, B. R. Moser, K. E. Vermillion, K. M. Doll, and N. Rajagopalan, "Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags," *Fuel Process. Technol.*, vol. 122, pp. 79–90, 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.01.019.
- [113] S. KLAIMY, J. F. LAMONIER, M. CASSETTA, S. HEYMANS, and S. DUQUESNE, "Recycling of plastic waste using flash pyrolysis – Effect of mixture composition," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 187, p. 109540, 2021, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109540.
- [114] L. Quesada, A. Pérez, V. Godoy, F. J. Peula, M. Calero, and G. Blázquez, "Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different mathematical models," *Energy Convers. Manag.*, vol. 188, no. January, pp. 19–26, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.03.054.
- [115] D. Almeida and M. de F. Marque, "Thermal and Catalytic Pyrolysis of Polyethylene Plastic Waste in Semi," *Polimeros*, vol. 26, no. 1, pp. 1–8, 2016.
- [116] M. Mani, G. Nagarajan, and S. Sampath, "Characterisation and effect of using waste plastic oil and diesel fuel blends in compression ignition engine," *Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 212–219, 2011, doi: 10.1016/j.energy.2010.10.049.
- [117] K. Akubo, M. A. Nahil, and P. T. Williams, "Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts," *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 1, pp. 195–202, 2019, doi: 10.1016/j.joei.2017.10.009.
- [118] A. Barrera, D. Endara, D. T. E, and L. Manangón, "Recuperación de Níquel , Vanadio y Molibdeno del Catalizador Agotado de la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)," *Rev. Politécnica*, vol. 36, no. 2, 2015.
- [119] L. A. CHUNGATA CABRERA, "Estudio Del Área Superficial Específica En La Caracterización De Los Catalizadores a Utilizarse En La Gasificación Catalítica Para La Producción De Hidrógeno.," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1–117, 2017.
- [120] J. Su *et al.*, "Catalytic pyrolysis of waste packaging polyethylene using AlCl₃-NaCl eutectic salt as catalyst," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 139, no. February, pp. 274–281, 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.02.015.
- [121] J. Zhou, J. Zhao, J. Zhang, T. Zhang, M. Ye, and Z. Liu, "Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition : A review," *Chinese J. Catal.*, vol. 41, no. 7, pp. 1048–1061, 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(20)63552-5.
- [122] N. M. Aljabri, Z. Lai, N. Hadjichristidis, and K. W. Huang, "Renewable aromatics from the degradation of polystyrene under mild conditions," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, no. 8, pp. 983–989, 2017, doi: 10.1016/j.jscs.2017.05.005.
- [123] A. Aboulkas, K. El harfi, and A. El Bouadili, "Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 7, pp. 1363–1369, 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2009.12.017.
- [124] W. M. Lewandowski, K. Januszewicz, and W. Kosakowski, "Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type—A review," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 140, pp. 25–53, 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.03.018.
- [125] J. Kim, D. Park, and M. Lee, "CATALYTIC DEGRADATION OF MIXED PLASTICS USING NATURAL CLINOPTILOLITE CATALYST Jong-Ryeol Kim, Jong-Ho Van, Dae-

- Won Park* and Mi-Hye Lee,” vol. 81, no. 1, pp. 73–81, 2004.
- [126] R. Correa and C. Souza, “Crude oil spectral signatures and empirical models to derive API gravity,” *Fuel*, vol. 237, pp. 1119–1131, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.09.098.
- [127] EP Petroecuador, “Informe estadístico,” 2020.
- [128] EP Petroecuador, “EP Petroecuador adjudicó la importación de 1’050.000 barriles de Cutter Stock,” 2019. .
- [129] Banco central del Ecuador, “Reporte del sector petrolero IV semestre del 2018,” Quito, 2019.
- [130] C. Flores, “Estudios de compatibilidad y estabilidad de crudos que se mezclan en terminal.,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- [131] R. Guzmán, “Evaluación de la estabilidad de asfaltenos de aceites crudos durante su almacenamiento,” México, 2017.
- [132] S. Wang *et al.*, “Experimental investigation of plastic waste pyrolysis fuel and diesel blends combustion and its flue gas emission analysis in a 5 kW heater,” *Energy*, vol. 247, p. 123408, 2022, doi: 10.1016/j.energy.2022.123408.
- [133] J. Calder, M. M. Roy, and W. Wang, “Performance and emissions of a diesel engine fueled by biodiesel-diesel blends with recycled expanded polystyrene and fuel stabilizing additive,” *Energy*, vol. 149, pp. 204–212, 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.02.065.
- [134] S. Ferrer Castán, “Análisis energético y exergético del proceso de cocción de composiciones cerámicas,” p. 1, 2016.
- [135] E. Monfort, “Analysis of energy consumption and carbon dioxide emissions in ceramic tile manufacture Monfort,” vol. 41, no. 45, 2010.
- [136] C. Verónica, “Escuela Superior Politécnica De Chimborazo,” 2015.

Anexos

Anexo 1. Datos para la determinación de la cinética de degradación

Tabla A.1.1. TG 5, 10, 15.

5°C/min			10°C/min			15°C/min		
Tr	T	Value	Tr	T	Value	Tr	T	Value
[C]	K	[mg]	[-C]	K	[mg]	[-C]	K	[mg]
25	298	6,64805	25	298	9,10785	25	298	9,3353
33,833	306,833	6,6803	33,8333	306,83	9,16715	34	307	9,3437
42,667	315,667	6,69155	42,6667	315,67	9,13198	43	316	9,311
51,5	324,5	6,69895	51,5	324,5	9,15339	52	325	9,3358
60,333	333,333	6,6913	60,3333	333,33	9,12279	61	334	9,3519
69,167	342,167	6,70965	69,1667	342,17	9,1436	70	343	9,3565
78	351	6,74005	78	351	9,1377	79	352	9,328
86,833	359,833	6,69125	86,8333	359,83	9,16408	88	361	9,3146
95,667	368,667	6,69935	95,6667	368,67	9,1561	97	370	9,353
104,5	377,5	6,7043	104,5	377,5	9,14025	106	379	9,3429
113,33	386,333	6,691	113,333	386,33	9,1088	115	388	9,3255
122,17	395,167	6,65225	122,167	395,17	9,1442	124	397	9,3372
131	404	6,6537	131	404	9,111	133	406	9,3205
139,83	412,833	6,6496	139,833	412,83	9,16414	142	415	9,3504
148,67	421,667	6,65615	148,667	421,67	9,16864	151	424	9,3404
157,5	430,5	6,66935	157,5	430,5	9,13639	160	433	9,3654
166,33	439,333	6,62205	166,333	439,33	9,182	169	442	9,3368
175,17	448,167	6,61575	175,167	448,17	9,15375	178	451	9,345
184	457	6,62725	184	457	9,18525	187	460	9,4024
192,83	465,833	6,6167	192,833	465,83	9,14604	196	469	9,3583
201,67	474,667	6,62815	201,667	474,67	9,1467	205	478	9,3667
210,5	483,5	6,6366	210,5	483,5	9,131	214	487	9,3561
219,33	492,333	6,5632	219,333	492,33	9,14395	223	496	9,3508
228,17	501,167	6,56355	228,167	501,17	9,1143	232	505	9,3916
237	510	6,55995	237	510	9,1581	241	514	9,3605
245,83	518,833	6,5719	245,833	518,83	9,13249	250	523	9,3801
254,67	527,667	6,54333	254,667	527,67	9,14881	259	532	9,3709
263,5	536,5	6,5943	263,5	536,5	9,15428	268	541	9,3205
272,33	545,333	6,56925	272,333	545,33	9,1152	277	550	9,3894
281,17	554,167	6,582	281,167	554,17	9,1609	286	559	9,3378
290	563	6,53769	290	563	9,1427	295	568	9,3721
298,83	571,833	6,55338	298,833	571,83	9,14454	304	577	9,3652
307,67	580,667	6,53185	307,667	580,67	9,13348	313	586	9,3425

316,5	589,5	6,53849	316,5	589,5	9,12244	322	595	9,3688
325,33	598,333	6,5581	325,333	598,33	9,1139	331	604	9,356
334,17	607,167	6,51579	334,167	607,17	9,12675	340	613	9,3336
343	616	6,52755	343	616	9,0946	349	622	9,3755
351,83	624,833	6,52578	351,833	624,83	9,10125	358	631	9,3447
360,67	633,667	6,52385	360,667	633,67	9,0981	367	640	9,3505
369,5	642,5	6,5634	369,5	642,5	9,0972	376	649	9,3631
378,33	651,333	6,50895	378,333	651,33	9,1123	385	658	9,327
387,17	660,167	6,47525	387,167	660,17	9,0784	394	667	9,3386
396	669	6,4969	396	669	9,10388	403	676	9,3342
404,83	677,833	6,48185	404,833	677,83	9,08294	412	685	9,2893
413,67	686,667	6,42248	413,667	686,67	9,00788	421	694	9,2846
422,5	695,5	6,31395	422,5	695,5	8,9833	430	703	9,2018
431,33	704,333	6,20475	431,333	704,33	8,90685	439	712	9,1247
440,17	713,167	6,00343	440,167	713,17	8,77888	448	721	8,9439
449	722	5,4985	449	722	8,51169	457	730	8,6268
457,83	730,833	4,58839	457,833	730,83	7,9358	466	739	7,8991
466,67	739,667	2,9635	466,667	739,67	6,7666	475	748	6,4065
475,5	748,5	0,9209	475,5	748,5	4,60264	484	757	3,7805
484,33	757,333	0,2066	484,333	757,33	1,9024	493	766	1,2135
493,17	766,167	0,134535	493,167	766,17	0,49685	502	775	0,3864
502	775	0,17193	502	775	0,3418	511	784	0,311
510,83	783,833	0,1317	510,833	783,83	0,32465	520	793	0,3243
519,67	792,667	0,1091	519,667	792,67	0,29415	529	802	0,3346
528,5	801,5	0,1263	528,5	801,5	0,348365	538	811	0,3306
537,33	810,333	0,09255	537,333	810,33	0,3303	547	820	0,3146
546,17	819,167	0,11455	546,167	819,17	0,2965	556	829	0,323
555	828	0,08145	555	828	0,30485	565	838	0,3301
563,83	836,833	0,10299	563,833	836,83	0,35635	574	847	0,287
572,67	845,667	0,11495	572,667	845,67	0,3059	583	856	0,3426
581,5	854,5	0,10565	581,5	854,5	0,3162	592	865	0,3017
590,33	863,333	0,07969	590,333	863,33	0,351425	601	874	0,3428
599,17	872,167	0,11055	599,167	872,17	0,3031	610	883	0,2989
608	881	0,071275	608	881	0,3139	619	892	0,3168
616,83	889,833	0,09365	616,833	889,83	0,27595	628	901	0,3157
625,67	898,667	0,148	625,667	898,67	0,26275	637	910	0,3476
634,5	907,5	0,11605	634,5	907,5	0,32195	646	919	0,3092
643,33	916,333	0,098	643,333	916,33	0,354495	655	928	0,3128
652,17	925,167	0,06555	652,167	925,17	0,3194	664	937	0,3195
661	934	0,13455	661	934	0,3062	673	946	0,3462
669,83	942,833	0,11385	669,833	942,83	0,30565	682	955	0,3083
678,67	951,667	0,090085	678,667	951,67	0,3162	691	964	0,3038
687,5	960,5	0,082	687,5	960,5	0,30085	700	973	0,3313

696,33	969,333	0,109	696,333	969,33	0,29995	709	982	0,3273
705,17	978,167	0,08882	705,167	978,17	0,350595	718	991	0,3256
714	987	0,04165	714	987	0,3918	727	1000	0,307
722,83	995,833	0,05209	722,833	995,83	0,307	736	1009	0,3551
731,67	1004,67	0,086475	731,667	1004,7	0,3652	745	1018	0,3153
740,5	1013,5	0,1118	740,5	1013,5	0,32315	754	1027	0,3532
749,33	1022,33	0,0709	749,333	1022,3	0,3549	763	1036	0,353
758,17	1031,17	0,1131	758,167	1031,2	0,3785	772	1045	0,3374
767	1040	0,0612	767	1040	0,350485	781	1054	0,3726
775,83	1048,83	0,08433	775,833	1048,8	0,38	790	1063	0,368
784,67	1057,67	0,05655	784,667	1057,7	0,38675	799	1072	0,3752
793,5	1066,5	0,06725	793,5	1066,5	0,42035	808	1081	0,3531
802,33	1075,33	0,09475	802,333	1075,3	0,39205	817	1090	0,392
811,17	1084,17	0,075	811,167	1084,2	0,410385	826	1099	0,3919
820	1093	0,08437	820	1093	0,3827	835	1108	0,4115
828,83	1101,83	0,09555	828,833	1101,8	0,35295	844	1117	0,4499
837,67	1110,67	0,13585	837,667	1110,7	0,38945	853	1126	0,4157
846,5	1119,5	0,12525	846,5	1119,5	0,351015	862	1135	0,4142
855,33	1128,33	0,1295	855,333	1128,3	0,3769	871	1144	0,4465
864,17	1137,17	0,08385	864,167	1137,2	0,376	880	1153	0,4311
873	1146	0,1139	873	1146	0,41795	889	1162	0,4202
881,83	1154,83	0,1039	881,833	1154,8	0,415035	898	1171	0,4498
890,67	1163,67	0,1342	890,667	1163,7	0,423			
899,5	1172,5	0,10024	899,5	1172,5	0,4377			

Tabla A.1.1. (Continuación).

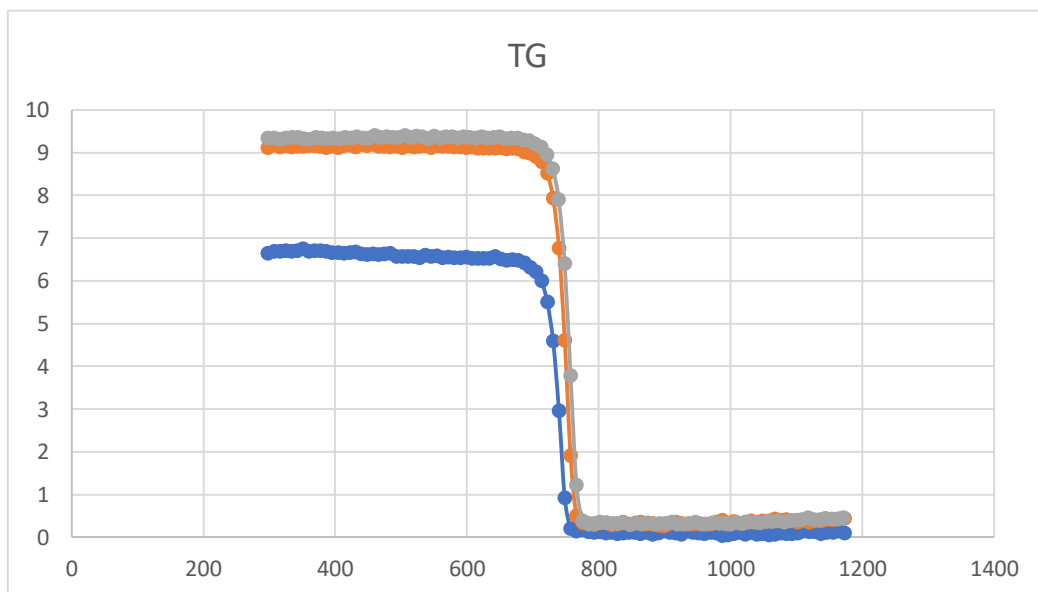


Figura A.1.1. TG 5, 10, 15.

Tabla A.1.2. DTG 5, 10, 15.

5°C/min			10°C/min			15°C/min		
Tr	T	Value	Tr	T	Value	Tr	T	Value
[C]	K	[mgs ⁻¹]	[-C]	K	[mgs ⁻¹]	[-C]	K	[mg]
25	298	0,0001048	25	298	0,000166091	25	298	0,0001578
33,8333	306,83	9,03E-05	33,833	306,833	0,000166091	34	307	0,0001578
42,6667	315,67	0,0001041	42,667	315,667	0,000144708	43	316	0,0001578
51,5	324,5	3,15E-05	51,5	324,5	1,95E-05	52	325	0,0001595
60,3333	333,33	3,18E-05	60,333	333,333	4,74E-05	61	334	9,94E-05
69,1667	342,17	-2,69E-05	69,167	342,167	4,18E-05	70	343	-1,51E-05
78	351	-8,70E-05	78	351	0,000140036	79	352	-6,30E-05
86,8333	359,83	1,24E-05	86,833	359,833	8,94E-05	88	361	-7,96E-05
95,6667	368,67	-4,43E-05	95,667	368,667	-9,43E-05	97	370	-8,57E-05
104,5	377,5	-3,39E-05	104,5	377,5	-0,000167128	106	379	-1,55E-05
113,333	386,33	-7,49E-05	113,33	386,333	-0,000188821	115	388	-6,75E-05
122,167	395,17	-0,000212	122,17	395,167	6,21E-05	124	397	9,57E-05
131	404	4,11E-07	131	404	0,00013573	133	406	0,000173
139,833	412,83	-4,58E-05	139,83	412,833	0,000256719	142	415	0,0002102
148,667	421,67	4,30E-05	148,67	421,667	4,79E-05	151	424	0,0001586
157,5	430,5	-8,18E-05	157,5	430,5	0,000159576	160	433	8,33E-05
166,333	439,33	9,17E-05	166,33	439,333	-4,87E-05	169	442	0,0001424
175,167	448,17	-1,02E-05	175,17	448,167	-3,35E-05	178	451	9,79E-05
184	457	-3,80E-05	184	457	-0,000129815	187	460	7,94E-05
192,833	465,83	-2,47E-05	192,83	465,833	-6,58E-05	196	469	-3,49E-05
201,667	474,67	-0,000111	201,67	474,667	-4,30E-05	205	478	-6,81E-05
210,5	483,5	1,72E-06	210,5	483,5	-2,90E-06	214	487	-4,06E-05
219,333	492,33	-1,18E-05	219,33	492,333	3,91E-06	223	496	-6,94E-05
228,167	501,17	-3,81E-05	228,17	501,167	-0,000103294	232	505	7,21E-05
237	510	5,25E-06	237	510	8,50E-05	241	514	4,57E-05
245,833	518,83	0,0001174	245,83	518,833	-6,26E-05	250	523	-7,94E-05
254,667	527,67	-4,36E-05	254,67	527,667	7,36E-05	259	532	4,72E-05
263,5	536,5	-6,26E-05	263,5	536,5	-0,000239081	268	541	-0,000108
272,333	545,33	1,74E-05	272,33	545,333	-3,19E-05	277	550	-2,90E-05
281,167	554,17	7,00E-05	281,17	554,167	-0,000101644	286	559	0,0001149
290	563	-0,000165	290	563	-3,31E-05	295	568	-0,000113
298,833	571,83	2,99E-05	298,83	571,833	-1,17E-05	304	577	-5,12E-05
307,667	580,67	-0,000178	307,67	580,667	-0,000100975	313	586	-0,000145
316,5	589,5	7,49E-05	316,5	589,5	2,18E-05	322	595	-0,000214
325,333	598,33	-4,57E-05	325,33	598,333	-8,40E-05	331	604	-6,80E-05
334,167	607,17	-8,70E-05	334,17	607,167	-6,88E-05	340	613	-1,63E-05
343	616	5,51E-05	343	616	-0,000183646	349	622	-6,03E-05
351,833	624,83	-9,48E-05	351,83	624,833	0,000129255	358	631	6,14E-05

360,667	633,67	8,79E-06	360,67	633,667	-6,79E-06	367	640	-4,98E-05
369,5	642,5	-5,33E-06	369,5	642,5	-0,000123715	376	649	-5,49E-05
378,333	651,33	-0,000222	378,33	651,333	-0,000223775	385	658	-0,000108
387,167	660,17	-2,08E-05	387,17	660,167	-0,000103094	394	667	-0,000215
396	669	-0,000259	396	669	-0,000273081	403	676	-0,000421
404,833	677,83	-0,00031	404,83	677,833	-0,000522412	412	685	-0,000824
413,667	686,67	-0,000596	413,67	686,667	-0,000686089	421	694	-0,001363
422,5	695,5	-0,000899	422,5	695,5	-0,00136755	430	703	-0,002585
431,333	704,33	-0,001552	431,33	704,333	-0,00230113	439	712	-0,004839
440,167	713,17	-0,003151	440,17	713,167	-0,00433774	448	721	-0,009615
449	722	-0,006303	449	722	-0,00850256	457	730	-0,01942
457,833	730,83	-0,011941	457,83	730,833	-0,0176504	466	739	-0,03531
466,667	739,67	-0,018043	466,67	739,667	-0,0314778	475	748	-0,049338
475,5	748,5	-0,014123	475,5	748,5	-0,0413213	484	757	-0,051724
484,333	757,33	-0,002774	484,33	757,333	-0,0351251	493	766	-0,041714
493,167	766,17	-0,000349	493,17	766,167	-0,0175704	502	775	-0,024081
502	775	1,61E-05	502	775	-0,00406657	511	784	-0,007953
510,833	783,83	-9,32E-05	510,83	783,833	-0,000192224	520	793	-0,000943
519,667	792,67	-3,37E-05	519,67	792,667	-5,73E-05	529	802	-3,87E-05
528,5	801,5	-0,000198	528,5	801,5	-3,51E-05	538	811	3,90E-05
537,333	810,33	-0,000109	537,33	810,333	-0,000190967	547	820	-9,33E-05
546,167	819,17	-0,000186	546,17	819,167	9,64E-05	556	829	-6,56E-05
555	828	6,72E-05	555	828	5,82E-05	565	838	-4,67E-06
563,833	836,83	-2,10E-05	563,83	836,833	9,21E-05	574	847	-7,28E-05
572,667	845,67	-8,04E-05	572,67	845,667	-8,02E-05	583	856	-2,99E-05
581,5	854,5	1,92E-05	581,5	854,5	-7,50E-06	592	865	-3,00E-05
590,333	863,33	-7,28E-05	590,33	863,333	-0,00025423	601	874	-4,75E-05
599,167	872,17	-0,000116	599,17	872,167	-6,62E-05	610	883	3,69E-05
608	881	5,52E-05	608	881	8,40E-05	619	892	0,000106
616,833	889,83	-3,93E-05	616,83	889,833	3,30E-05	628	901	0,0001105
625,667	898,67	-2,43E-05	625,67	898,667	-3,91E-05	637	910	0,0001136
634,5	907,5	-8,15E-05	634,5	907,5	4,93E-05	646	919	-5,07E-05
643,333	916,33	3,33E-05	643,33	916,333	6,32E-06	655	928	-4,65E-05
652,167	925,17	1,18E-05	652,17	925,167	-6,20E-05	664	937	-2,86E-05
661	934	-4,79E-05	661	934	-6,96E-05	673	946	-6,11E-05
669,833	942,83	-0,00013	669,83	942,833	5,55E-05	682	955	3,32E-05
678,667	951,67	6,04E-05	678,67	951,667	6,57E-05	691	964	7,28E-05
687,5	960,5	1,50E-05	687,5	960,5	7,87E-05	700	973	7,93E-05
696,333	969,33	4,84E-05	696,33	969,333	7,58E-05	709	982	-1,90E-05
705,167	978,17	3,84E-05	705,17	978,167	0,00020771	718	991	5,10E-05
714	987	-0,00014	714	987	0,000144069	727	1000	9,61E-05
722,833	995,83	5,17E-05	722,83	995,833	8,23E-05	736	1009	0,0001913
731,667	1004,7	-2,85E-05	731,67	1004,67	-2,74E-05	745	1018	0,0002292

740,5	1013,5	8,93E-05	740,5	1013,5	-0,00010085	754	1027	0,0001112
749,333	1022,3	2,06E-05	749,33	1022,33	8,74E-06	763	1036	0,0001531
758,167	1031,2	3,22E-05	758,17	1031,17	-1,94E-05	772	1045	0,0002236
767	1040	-1,31E-05	767	1040	0,000124548	781	1054	0,0002398
775,833	1048,8	3,95E-05	775,83	1048,83	0,000172361	790	1063	0,0002009
784,667	1057,7	-8,24E-05	784,67	1057,67	0,000133607	799	1072	8,80E-05
793,5	1066,5	7,60E-05	793,5	1066,5	6,09E-05	808	1081	2,18E-05
802,333	1075,3	-3,34E-05	802,33	1075,33	4,50E-05	817	1090	7,63E-05
811,167	1084,2	8,20E-05	811,17	1084,17	4,92E-05	826	1099	0,0002359
820	1093	-1,58E-05	820	1093	9,83E-06	835	1108	0,0002197
828,833	1101,8	0,0001256	828,83	1101,83	0,000108888	844	1117	0,0002827
837,667	1110,7	-6,26E-05	837,67	1110,67	2,72E-05	853	1126	0,0002755
846,5	1119,5	-1,84E-07	846,5	1119,5	-7,52E-05	862	1135	0,000245
855,333	1128,3	3,84E-06	855,33	1128,33	6,98E-05	871	1144	0,0002368
864,167	1137,2	-0,000171	864,17	1137,17	0,000229021	880	1153	0,0001914
873	1146	0,0001091	873	1146	0,000204062	889	1162	0,0001914
881,833	1154,8	1,88E-05	881,83	1154,83	9,61E-05	898	1171	0,0001914
890,667	1163,7	8,43E-05	890,67	1163,67	0,00013268			
899,5	1172,5	7,28E-05	899,5	1172,5	0,00013268			

Tabla A.1.2. (Continuación).

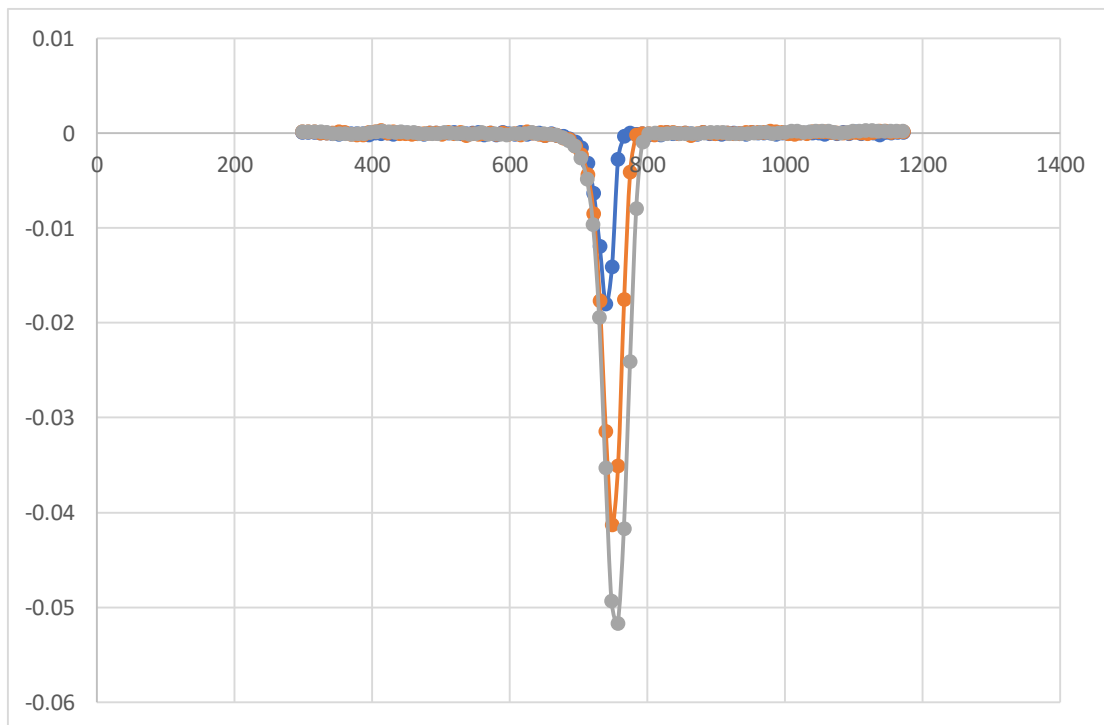


Figura A.1.2. DTG 5, 10, 15.

Tabla A.1.3. KAS 5.

Tr	T	Value	x	1/T	$\ln(-\ln(1-x)/T^2)$	DTG (Value)	D Exp. abs(DTG)	D Cal. $dx/dt=(1-x) \cdot A \cdot \exp(-Ea/R \cdot T)$	$(De-Dc)^2$	D Cal. Ajustado $dx/dt=(1-x) \cdot A \cdot \exp(-Ea/R \cdot T)$	Ajustado $(De-Dc)^2$
[C]	K	[mg]				[mgs^-1]	[mgs^-1]				
404,833	677,833	6,48185	0	0,00147529	#¡NUM!	-0,00030993	0,00030993	0,006597233	3,95302E-05	0,000206539	1,069E-08
413,667	686,667	6,42248	0,00935356	0,00145631	-18,57519883	-0,00059615	0,00059615	0,013652851	0,000170477	0,000459697	1,862E-08
422,5	695,5	6,31395	0,02645213	0,00143781	-17,53128634	-0,00089851	0,00089851	0,027506947	0,000708009	0,000994245	9,165E-09
431,333	704,333	6,20475	0,04365625	0,00141978	-17,02585887	-0,00155231	0,00155231	0,054407587	0,00279368	0,002107368	3,081E-07
440,167	713,167	6,00343	0,0753736	0,0014022	-16,47144603	-0,00315056	0,00315056	0,104106002	0,010192001	0,00431366	1,353E-06
449	722	5,4985	0,15492377	0,00138504	-15,72917249	-0,00630273	0,00630273	0,18517499	0,031995285	0,008194488	3,579E-06
457,833	730,833	4,58839	0,29830881	0,0013683	-15,03052473	-0,0119413	0,0119413	0,294455267	0,079814141	0,013894329	3,814E-06
466,667	739,667	2,9635	0,55430525	0,00135196	-14,31382764	-0,0180426	0,0180426	0,352686484	0,111986529	0,01771834	1,051E-07
475,5	748,5	0,9209	0,87611061	0,00133601	-13,64623273	-0,0141233	0,0141233	0,182108742	0,028219109	0,009726029	1,934E-05
484,333	757,333	0,2066	0,98864638	0,00132042	-13,32506884	-0,00277353	0,00277353	0,030556444	0,00077189	0,001732441	1,084E-06
493,167	766,167	0,13454	1	0,0013052	-13,21240017	-0,00034899	0,00034899	0	1,21791E-07	0	1,218E-07
									0,024244616		2,704E-06

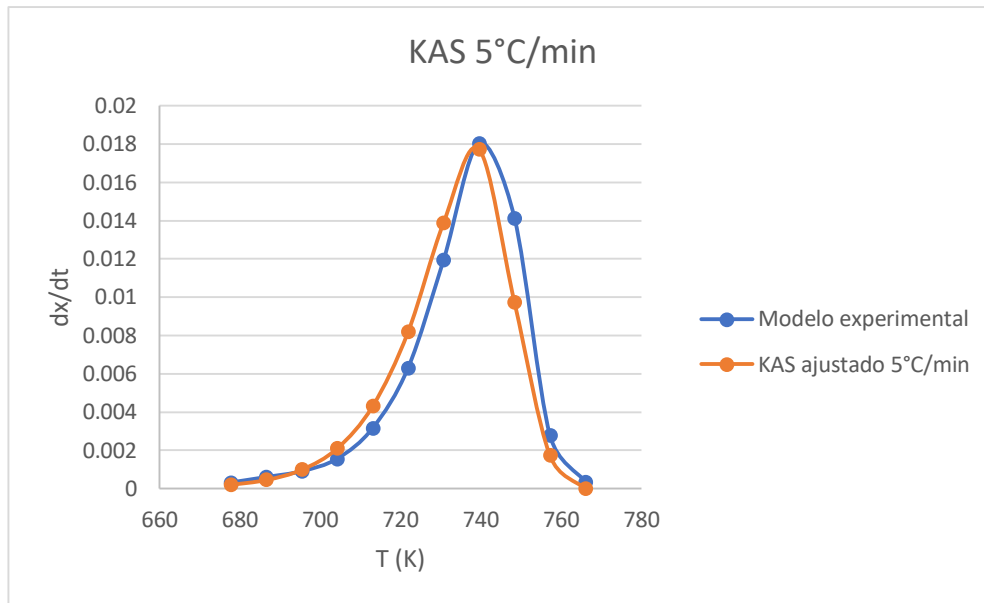


Figura A.1.3. KAS 5.

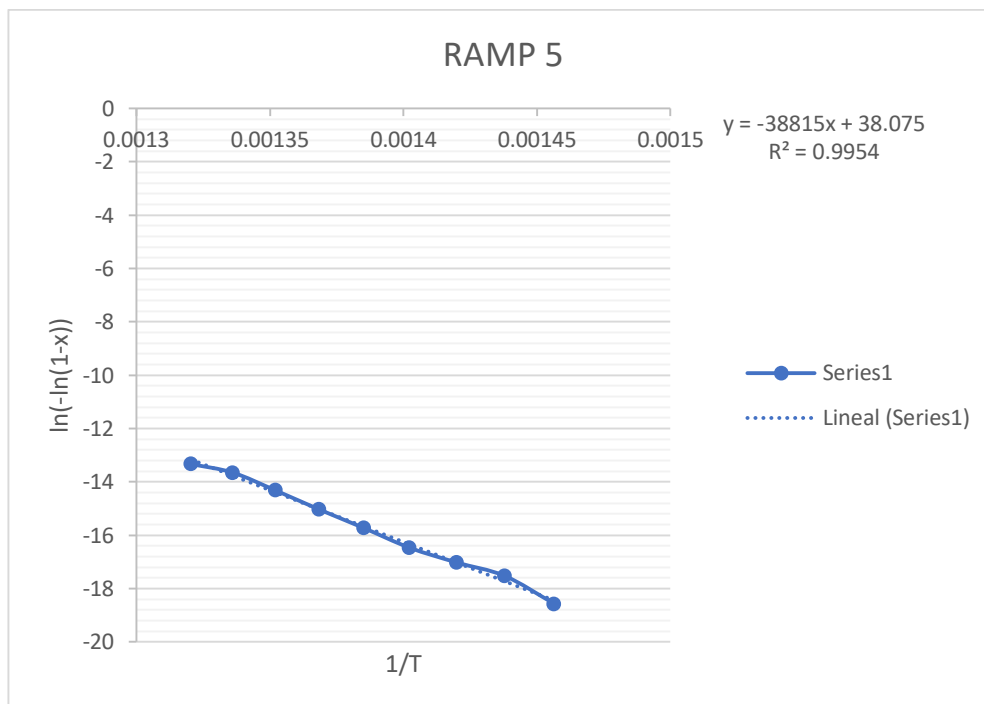


Figura A.1.4. RAMP 5.

Tabla A.1.4. KAS 10.

Tr	T	Value	x	1/T	ln(-ln(1-x)/T^2)	DTG (Value)	abs(DTG)	D Cal.	(De-Dc)^2	D Cal. Ajustado	Ajustado
								dx/dt=(1-x).A.exp(-Ea/R.T)		dx/dt=(1-x).A.exp(-Ea/R.T)	(De-Dc)^2
[C]	K	[mg]				[mgs^-1]	[mgs^-1]				
404,833	677,833	9,08294	0	0,00147529	#¡NUM!	-0,00052241	0,00052241	0,003250154	7,4406E-06	8,76441E-05	1,89023E-07
413,667	686,667	9,00788	0,00857017	0,00145631	-18,68660829	-0,00068609	0,00068609	0,006424385	3,2928E-05	0,00022166	2,15694E-07
422,5	695,5	8,9833	0,01137665	0,001437815	-18,40262548	-0,00136755	0,00136755	0,012549342	0,00012503	0,000550533	6,67518E-07
431,333	704,333	8,90685	0,02010552	0,001419783	-17,83098561	-0,00230113	0,00230113	0,023958823	0,00046906	0,001328365	9,46271E-07
440,167	713,167	8,77888	0,03471682	0,001402196	-17,28102607	-0,00433774	0,00433774	0,044731739	0,00163168	0,003116377	1,49173E-06
449	722	8,51169	0,06522392	0,001385042	-16,6424987	-0,00850256	0,00850256	0,080819894	0,0052298	0,007035529	2,15218E-06
457,833	730,833	7,9358	0,13097762	0,001368302	-15,92753754	-0,0176504	0,0176504	0,138084264	0,01450432	0,014939235	7,35042E-06
466,667	739,667	6,7666	0,264474	0,00135196	-15,18545521	-0,0314778	0,0314778	0,211704516	0,03248167	0,028318844	9,979E-06
475,5	748,5	4,60264	0,51154963	0,001336005	-14,4364295	-0,0413213	0,0413213	0,251103528	0,04400858	0,0413213	2,66515E-20
484,333	757,333	1,9024	0,81985639	0,001320423	-13,78854254	-0,0351251	0,0351251	0,163183235	0,01639889	0,032875596	5,06027E-06
493,167	766,167	0,49685	0,98033863	0,001305198	-13,38722	-0,0175704	0,0175704	0,030977684	0,00017976	0,007605142	9,93064E-05
502	775	0,3418	0,99804186	0,001290323	-13,28140229	-0,00406657	0,00406657	0,00529849	1,5176E-06	0,001577989	6,19303E-06
510,833	783,833	0,32465	1	0,001275782	0	-0,00019222	0,00019222	0	3,695E-08	0	3,69501E-08
									0,00958922		1,11293E-05

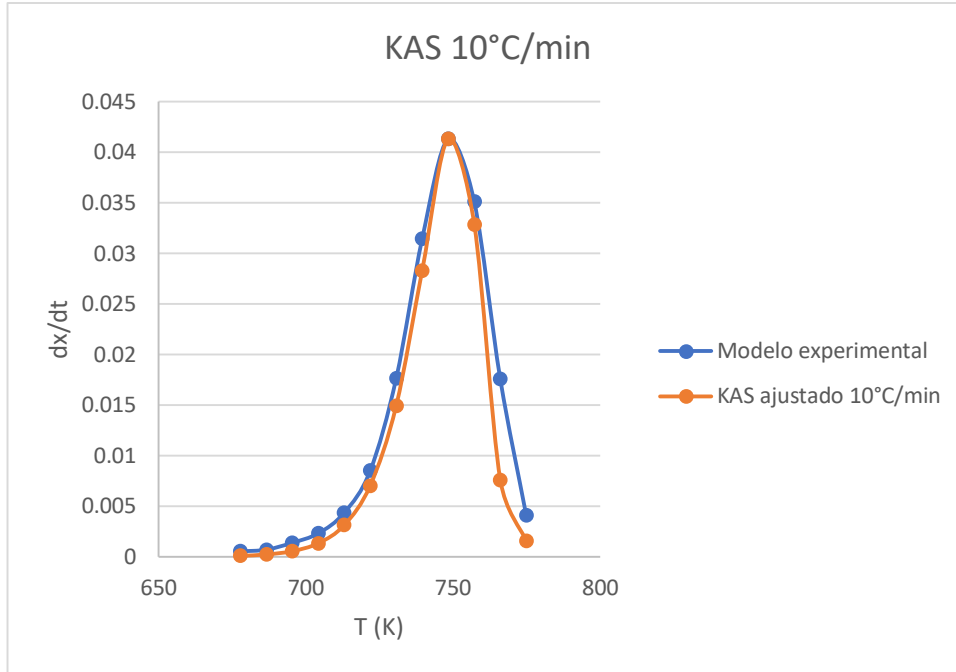


Figura A.1.5. KAS 10.

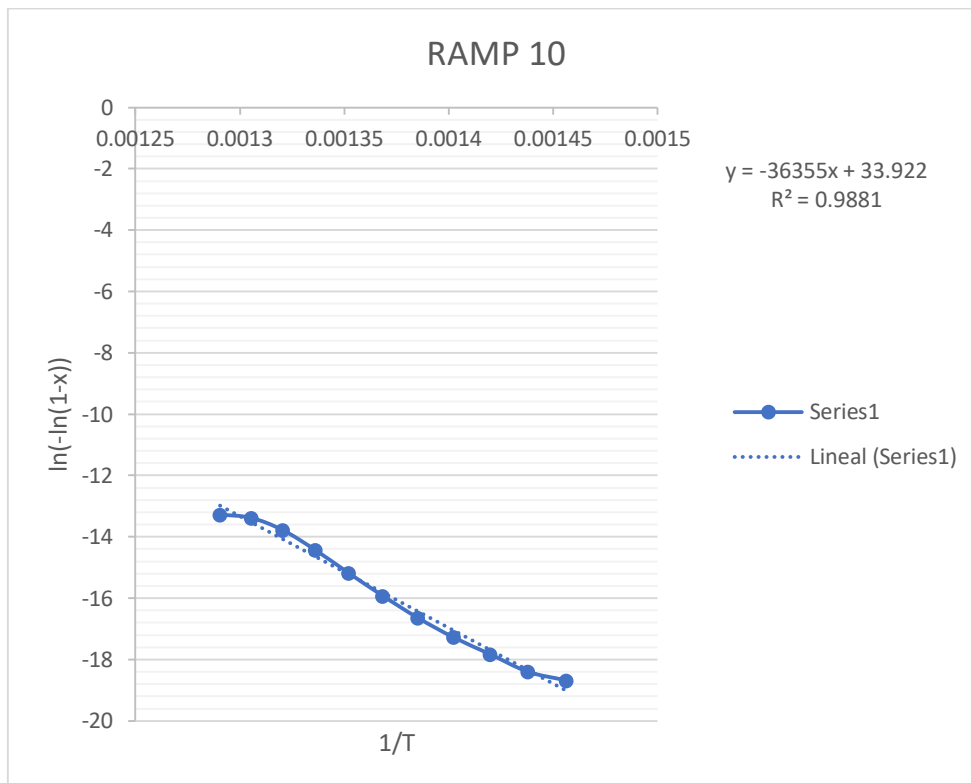


Figura A.1.6. RAMP 10.

Tabla A.1.5. KAS 15.

Tr	T	Value	x	1/T	$\ln(-\ln(1-x)/T^2)$	DTG (Value)	abs(DTG)	$dx/dt=(1-x).A.exp(-Ea/R.T)$	$(De-Dc)^2$	D Cal. Ajustado $dx/dt=(1-x).A.exp(-Ea/R.T)$	Ajustado $(De-Dc)^2$
[C]	K	[mg]				[mgs ⁻¹]	[mgs ⁻¹]				
394	667	9,33863	0	0,00149925	#¡NUM!	-0,00021537	0,00021537	0,00068401	2,1962E-07	9,5108E-05	1,44637E-08
403	676	9,33419	0,0004918	0,00147929	-21,56914149	-0,00042064	0,00042064	0,001520289	1,2092E-06	0,000214208	4,26139E-08
412	685	9,28934	0,0054599	0,00145985	-19,16082984	-0,00082406	0,00082406	0,003293969	6,1005E-06	0,000470144	1,25255E-07
421	694	9,28455	0,0059905	0,00144092	-19,06795341	-0,00136337	0,00136337	0,00702554	3,206E-05	0,001015427	1,21065E-07
430	703	9,20175	0,0151623	0,00142248	-18,13700189	-0,00258525	0,00258525	0,014568569	0,0001436	0,002131589	2,05809E-07
439	712	9,12465	0,0237028	0,00140449	-17,68805722	-0,00483916	0,00483916	0,029667997	0,00061647	0,004392967	1,99088E-07
448	721	8,94394	0,0437202	0,00138696	-17,07070446	-0,00961524	0,00961524	0,058632654	0,00240271	0,008783408	6,91945E-07
457	730	8,62679	0,0788513	0,00136986	-16,47174303	-0,0194196	0,0194196	0,111999465	0,00857103	0,016969483	6,00307E-06
466	739	7,8991	0,1594582	0,00135318	-15,74536239	-0,0353101	0,0353101	0,199312669	0,02689684	0,030534913	2,28024E-05
475	748	6,40649	0,3247962	0,0013369	-14,98305829	-0,0493383	0,0493383	0,307269283	0,06652839	0,047585465	3,07243E-06
484	757	3,7805	0,6156799	0,001321	-14,22614105	-0,0517239	0,0517239	0,330486939	0,07770883	0,0517239	5,70204E-20
493	766	1,21345	0,9000347	0,00130548	-13,63877674	-0,0417144	0,0417144	0,160026884	0,01399784	0,025304866	0,000269273
502	775	0,3864	0,9916479	0,00129032	-13,35456585	-0,0240814	0,0240814	0,024533262	2,0418E-07	0,003918651	0,000406536
511	784	0,311	1	0,00127551	-13,25872651	-0,00795328	0,00795328	0	6,3255E-05	0	6,32547E-05
									0,0140692		5,51673E-05

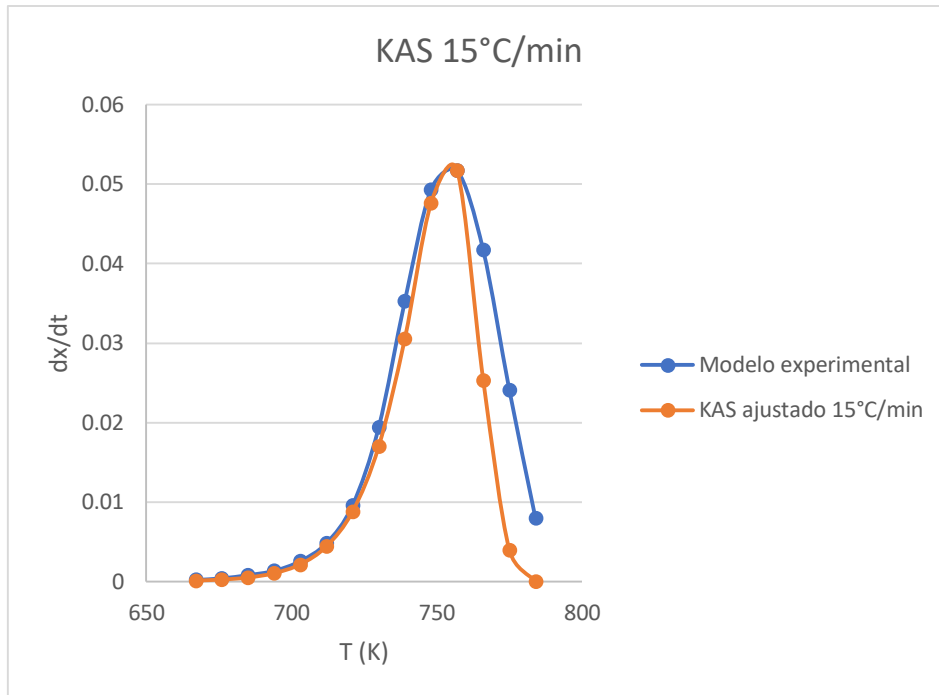


Figura A.1.7. KAS 15.

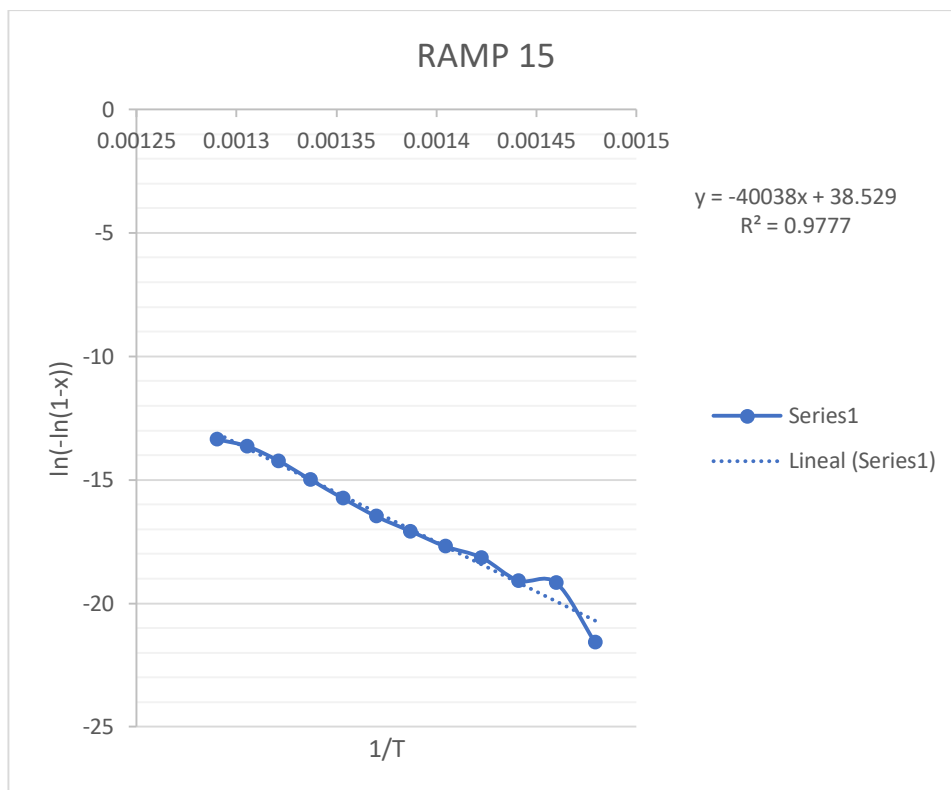


Figura A.1.8. RAMP 15.

Tabla A.1.6. Prueba F para KAS 5.

	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
Media	4,8685E-05	4,2093E-07
Varianza	6,5607E-09	3,0183E-13
Observaciones	11	11
Grados de libertad	10	10
F	21736,2287	
P(F<=f) una cola	2,5959E-20	
Valor crítico para F (una cola)	2,97823702	

Tabla A.1.7. Prueba F para KAS 10.

	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
Media	0,00031664	1,14E-05
Varianza	2,2474E-07	8,7331E-10
Observaciones	12	12
Grados de libertad	11	11
F	257,338861	
P(F<=f) una cola	1,283E-11	
Valor crítico para F (una cola)	2,81793047	

Tabla A.1.8. Prueba F para KAS 15.

	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
Media	0,00052411	4,5631E-05
Varianza	5,5032E-07	8,9287E-09
Observaciones	14	14
Grados de libertad	13	13
F	61,6356581	
P(F<=f) una cola	1,7234E-09	
Valor crítico para F (una cola)	2,57692708	

Tabla A.1.9. Resultados.

MODELO	CONDICIÓN EXPERIMENTAL	RESULTADOS			
	Tasa de calentamiento B (°C/min)	Tmax (K)	Energía de activación Ea (KJ/mol)	Factor pre-exponencial A (K ⁻¹)	R ²
KAS	5	739,667	354,5899603	4,37647E+23	0,9954
	10	748,5	410,2175004	3,59523E+27	0,9881
	15	757	338,3943674	3,01846E+22	0,9777
FWO	5	739,667	336,2974079	2,17967E+22	0,9954
	10	748,5	410,1408558	3,55122E+27	0,9881
	15	757	338,4829759	3,06126E+22	0,9777

FRIEDMAN	5	739,667	459,7049109	1,24854E+31	0,9954
	10	748,5	409,6544128	3,53373E+27	0,9881
	15	757	376,676386	1,54282E+25	0,9777

Tabla A.1.9. (Continuación).

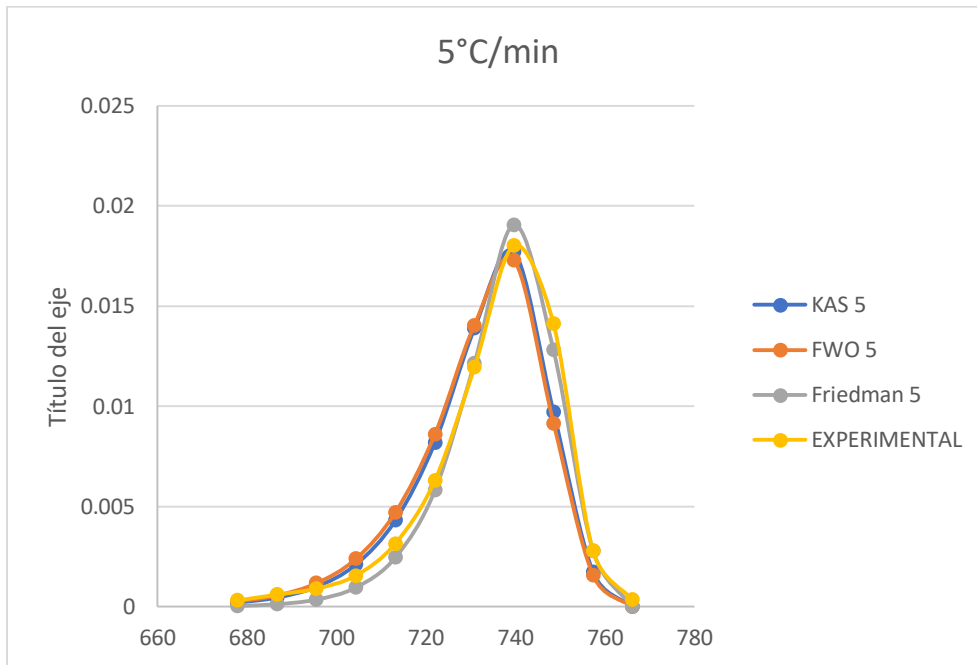


Figura A.1.9. Comprobación de métodos.

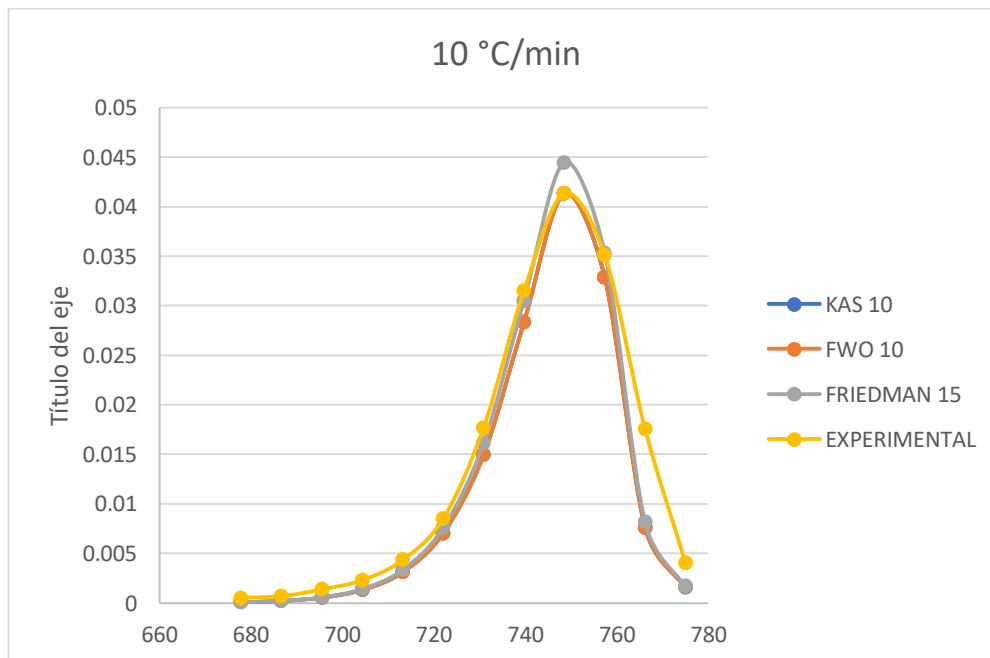


Figura A.1.10. Comprobación de métodos.

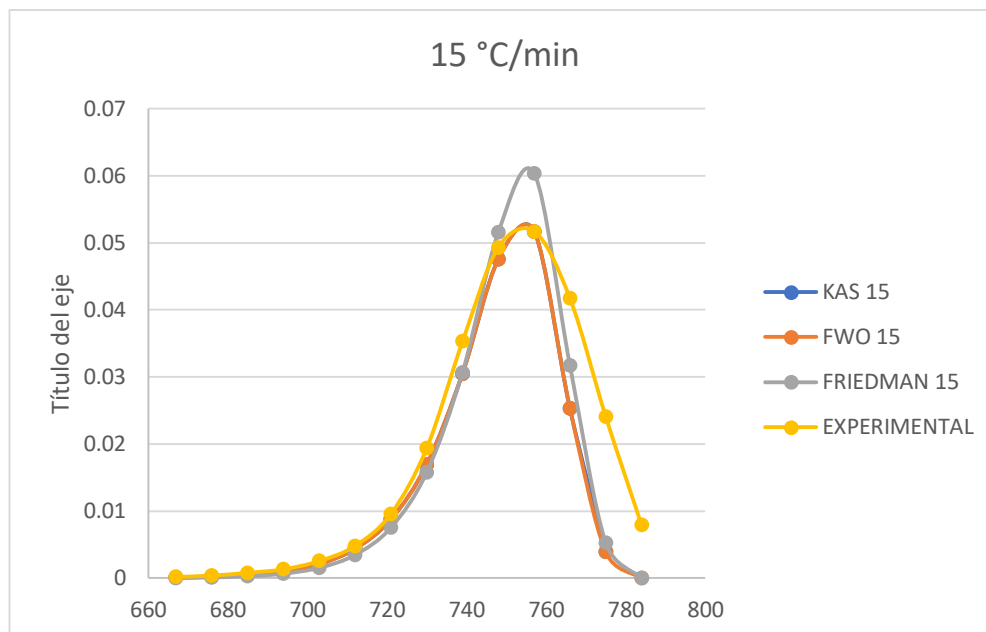


Figura A.1.11. Comprobaci3n de m3todos.

Anexo 2. Resultados Cin3tica y par3metros termodin3micos

Tabla A.2.1. Resultados cin3tica qu3mica del PET, HDPE y PS.

MODELO	β (°C/min)	PET		HDPE		PS	
		Ea (KJ/mol)	A (K ⁻¹)	Ea (KJ/mol)	A (K ⁻¹)	Ea (KJ/mol)	A (K ⁻¹)
KAS	5	229,04	3,08E+16	268,62	1,09E+17	172,02	8,41E+11
	10	210,33	2,52E+14	251,12	9,00E+15	202,22	2,41E+14
	15	197,87	3,51E+13	239,12	1,32E+15	199,93	1,37E+14
FWO	5	229,07	3,10E+16	266,78	8,11E+16	170,38	1,42E+13
	10	210,36	2,53E+14	250,33	7,93E+15	167,68	4,65E+13
	15	197,44	3,26E+13	224,39	1,27E+14	205,61	4,27E+12
FRIEDMAN	5	229,05	3,08E+16	281,24	8,99E+17	174,64	1,34E+12
	10	210,35	2,52E+14	247,75	5,07E+15	168,26	4,78E+13
	15	197,87	3,51E+13	231,84	4,15E+14	210,19	4,31E+12

Tabla A.2.2. Resultados cin3tica qu3mica del PP, PVC1 y PVC2.

MODELO	β (°C/min)	PP		PVC 1		PVC 2	
		Ea (KJ/mol)	A (K ⁻¹)	Ea (KJ/mol)	A (K ⁻¹)	Ea (KJ/mol)	A (K ⁻¹)
KAS	5	177,03	1,22E+11	89,24	2,23E+07	190,08	5,07E+12
	10	179,54	1,50E+11	106,95	1,62E+09	140,07	1,44E+09
	15	178,29	1,44E+11	107,99	2,19E+09	127,29	2,06E+08
FWO	5	178,25	2,84E+12	89,31	2,27E+07	158,12	1,83E+10
	10	183,11	1,55E+12	107,03	1,65E+09	140,08	1,44E+09
	15	180,27	2,07E+11	107,99	2,20E+09	127,41	2,10E+08

FRIEDMAN	5	188,51	9,99E+11	89,30	2,26E+07	168,51	1,06E+11
	10	190,37	1,22E+12	107,02	1,64E+09	136,74	8,49E+08
	15	189,64	9,45E+11	107,99	2,20E+09	127,41	2,10E+08

Tabla A.2.2. (Continuación).

Anexo 3. Parámetros termodinámicos

Tabla A.3.1. Parámetros termodinámicos a Tasa de 5.

	TASA DE 5					
	PE	PS	PET	PP	PVC 1	PVC 2
Ea	268,6217883	172,0217	229,0436045	177,03	89,2387294	190,078054
H	262,4721969	166,251784	223,3069445	171,16863	84,5567003	184,147537
G	2,14E+02	1,88E+02	1,85E+02	2,05E+02	1,62E+02	2,10E+02
S	6,54E-02	-3,20E-02	5,55E-02	-4,81E-02	-1,37E-01	-3,64E-02

Tabla A.3.2. Parámetros termodinámicos a Tasa de 10.

	TASA DE 10					
	PE	PS	PET	PP	PVC 1	PVC 2
Ea	251,1197603	202,221	230,2533856	179,54	106,95148	140,067287
H	244,8967313	196,438613	224,4086436	173,562234	102,196014	134,063332
G	2,12E+02	1,86E+02	1,94E+02	2,07E+02	1,60E+02	2,09E+02
S	4,45E-02	1,51E-02	4,37E-02	-4,66E-02	-1,01E-01	-1,04E-01

Tabla A.3.3. Parámetros termodinámicos a Tasa de 15.

	TASA DE 15					
	PE	PS	PET	PP	PVC 1	PVC 2
Ea	239,1175566	199,925	210,7334123	178,29	107,988635	127,288847
H	232,8238586	194,1052	204,8471003	172,278978	103,115384	121,21838
G	2,11E+02	1,87E+02	1,93E+02	2,06E+02	1,61E+02	2,09E+02
S	2,85E-02	1,03E-02	1,72E-02	-4,70E-02	-9,92E-02	-1,21E-01

ANEXO 4. Resultados Cromatografía de Gases

❖ AN3LISIS DE MEZCLAS DE PP, PS Y PE.



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA
DEPARTAMENTO DE PETR3LEOS, ENERGIA Y CONTAMINACI3N



INFORME DE RESULTADOS
3REA DE PETR3LEOS

Informe N3: 21-164.1
Fecha de emisi3n: 2021-08-02

Ciente3: ESCUELA POLIT3CNICA DE CHIMBORAZO
Contacto3: Ing. Paul Palmay Paredes
Direcci3n3: Panamericana Sur km 1 1/2
Tel3fono3: 0987616920 **Correo-e3:** Paul.palmay@esPOCH.edu.ec
Tipo de muestra3: PIR3LISIS
Descripci3n de la muestra3: MUESTRA 1
Condiciones de la Muestra: Muestra en envase de vidrio con tapa rosca, tipo gotero
Fecha de ingreso de muestra: 2021-07-21
C3digo de la muestra: 21-164.1
Fecha de realizaci3n de ensayos: 2021-07-22
Lugar donde se realizaron los ensayos: Laboratorio DPEC – 3rea de Investigaci3n
M3todo de ensayo: Cromatograf3a GC-MS

AN3LISIS CROMATOGR3FICO*				
N3mero de componente*	Nombre del componente*	Tiempo de retenci3n (minutos)*	Composici3n, %	Probabilidad, %
1	7-metil-, (Z), 2-deceno	15,563	0,646	49
2	1,1'- (1,3-propanodiol) bis, Benceno	23,897	2,553	97
3	(5-yodofenil), Benceno	25,388	1,746	35
4	3 (2H) -Furanona, dihidro-2,2-dimetil-5-fenil	29,614	1,101	38
5	2-fenil, Naftaleno	30,447	1,047	96
6	1- (4-metilfenil) -4-fenilbuta-1-3-dieno	30,748	0,856	64
7	5-Eicoseno, E	31,004	0,612	99
8	4,8-dimetilnona-3,8-dien-2-ona	31,653	0,67	50
9	Ceteno	32,867	1,452	96
10	Heneicosano	32,977	0,676	93
11	1- (fenilmetil), Naftaleno	33,453	1,039	62
12	7-metil, 1-undeceno	34,197	0,726	46
13	Heptadecil heptafluorobutirato	34,645	1,634	94
14	Eicosano	34,753	0,894	97
15	2,4-dietil-1-metil, Ciclohexano	35,497	1,287	47
16	5-Eicoseno, E	36,358	1,501	98
17	Hexadecano	36,452	0,865	95
18	Nonadecano	37,808	0,973	53
19	5-Eicoseno	38,003	1,38	95
20	Tetracosano	38,091	0,669	98
21	Pregna-5,17(20)-dien-3beta-ol, E	38,564	1,588	91
22	4H-1,2,4-triazol-3-ol, 5 - [(fenilmetil) tio]	38,696	1,748	35
23	1-ciclopentil, eicosano	39,021	1,559	53
24	1,19-Eicosadieno	39,501	0,571	95
25	9-tricoseno, (Z)	39,583	1,623	96
26	Hexadecano	39,665	1,496	96
27	1-hexacoseno	41,116	4,001	94
28	Trialsilano	42,267	1,603	46

* Informaci3n proporcionada por el cliente, el Laboratorio DPEC no se responsabiliza por esta informaci3n

Analistas: FTL
Elaborado por: VRT

Revisado por:

Ing. Richard Herrera V.
RESPONSABLE T3CNICO



Aprobado por:

Ing. Fernanda Toasa L.
RESPONSABLE DE CALIDAD

ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL DEL INFORME COMPLETO O SOLICITAR UNA COPIA CONTROLADA DEL MISMO.
EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR LA REPRODUCCI3N PARCIAL DE ESTE INFORME

Direcci3n: Enrique Rither s/n y Bolivia
MC2201-P05-3

Tel3fono: 2904794 / 2544631 ext. 26
QUITO - ECUADOR

E-mail: fig.secretaria@dpec@uce.edu.ec

Hoja 1 de 3



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
PETROLEOS

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO*				
Número de componente*	Nombre del componente*	Tiempo de retención (minutos)*	Composición, %	Probabilidad, %
29	9-Nonadeceno	42,578	2,353	94
30	Hexadecano	42,642	0,987	97
31	[4.4.2] Propella-3,8,11-trieno	42,713	1,153	25
32	1,2,3,3a-tetrahidro, Azuleno	43,269	1,468	38
33	1-ciclopentil, eicosano	43,934	0,826	68
34	Nonacos-1-ene	43,997	2,013	99
35	Eicosano (isómero)	44,052	1,137	95
36	Eicosano (isómero)	44,210	1,038	60
37	1-ciclopentil, eicosano	45,281	2,468	50
38	Nonacoseno (isómero)	45,368	3,408	99
39	1,1': 3', 1'' - Terfenilo, 5-fenil-	45,742	5,800	99
40	Nonacoseno (isómero)	46,695	4,649	97
41	2- (tetradeciloxi), Etanol	47,066	2,793	50
42	Nonacoseno (isómero)	47,977	2,887	99
43	Triaililano	48,075	2,981	50
44	Piridina-3-carboxamida, oxima, N- (2-trifluorometilfenil)	48,358	0,885	86
45	Nonacoseno (isómero)	49,225	4,263	96
46	(1R, 2R, 4S) -2- (6-Cloropiridin-3-il) -7-azabicyclo [2.2.1] heptano	49,489	0,568	38
47	1-etil-2-propil, Ciclohexano	49,739	2,513	49
48	2-etilacridina	50,256	0,765	15
49	Nonacoseno (isómero)	50,427	3,311	91
50	6-octen-1-ol, 7-metil-3-metileno	50,696	2,689	47
51	Pirido [2,3-d] pirimidina, 4-fenil	50,935	1,198	35
52	9-Octadeceno, 1- [3- (octadeciloxi) propoxil] -, (Z)	51,332	1,872	50
53	Octacosano	51,619	2,423	90
54	Biciclo [3.1.1] heptan-3-ona, 6,6-dimetil-2- (2-metilpropil)	52,352	1,971	50
55	Piridina-3-carboxamida, oxima, N-2-trifluorometilfenil)	52,942	1,818	92
56	1-etil-2-propil, Ciclohexano	53,498	1,783	45
57	1,3-dioxolano, 4-etil-5-octil-2,2-is (trifluorometil) -, trans	55,737	1,463	50

Nota: Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del SAE.
Nota: Los resultados que constan en el presente informe solo están relacionados con la muestra entregada por el cliente al DPEC.
Nota: Los resultados se aplican a la muestra, tal y como se recibió

Condiciones Ambientales.- Presión: 544,2 a 541,8 %, **Temperatura:** 18,9 a 20,3 °C

Elaborado por: VRT

Revisado por:

Ing. Richard Herrera V.
 RESPONSABLE TÉCNICA

ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL DEL INFORME COMPLETO O SOLICITAR UNA COPIA CONTROLADA DEL MISMO.
 EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR LA REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL DE ESTE INFORME

Dirección: Enrique Ritter s/n y Bolivia
 MC2201-P05-3

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
 QUITO - ECUADOR

E-mail: fiq.secretaria.dpec@uce.edu.ec

Hoja 2 de 3



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
ÁREA DE PETRÓLEOS

Informe N°: 21-164.2
Fecha de emisión: 2021-08-02

Cliente: ESCUELA POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
Contacto: Ing. Paul Palmay Paredes
Dirección: Panamericana Sur km 1 1/2
Teléfono: 0987616920 **Correo-e:** Paul.palmay@espoch.edu.ec
Tipo de muestra: PIRÓLISIS
Descripción de la muestra: MUESTRA 2
Condiciones de la Muestra: Muestra en envase de vidrio con tapa rosca, tipo gotero
Fecha de ingreso de muestra: 2021-07-21
Código de la muestra: 21-164.2
Fecha de realización de ensayos: 2021-07-22
Lugar donde se realizaron los ensayos: Laboratorio DPEC – Área de Investigación
Método de ensayo: Cromatografía GC-MS

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO*				
Número de componente*	Nombre del componente*	Tiempo de retención (minutos)*	Composición, %	Probabilidad, %
1	.alfa.-metilestireno	6,775	0,956	97
2	7-metil-1-undeceno	9,356	0,503	49
3	propil-Ciclohexano	9,470	0,428	58
4	1-Trideceno	15,177	0,475	96
5	3,3-dimetil, 1-hexeno	15,560	1,371	46
6	2-deceno, 7-metil-, (Z)	16,004	0,977	52
7	1-Dodeceno	17,786	0,587	98
8	3-Trideceno, (Z)-	20,272	0,616	96
9	1,2,4-trimetil- Ciclohexano	21,043	0,836	49
10	éster 4-hexadecilo, Ácido pentafluoropropiónico	22,635	0,502	91
11	4-hexadopyl, Ácido pentafluoropropiónico	22,715	0,464	50
12	Benceno, 1,1'-(1,3-propanodiol) bis	23,891	2,063	97
13	3-heptadeceno, (Z) -	24,877	0,751	99
14	Óxido de 3-bencil-5-cloro-1,2,3-triazol	25,381	1,084	30
15	Trifluoroacetato de octacosilo	25,885	0,821	47
16	4,5-dimetil, Nonano	26,497	0,691	47
17	1-Nonadeceno	27,015	0,597	94
18	octadecil prop-1-en 2-ilo éster, Ácido carbónico	27,169	0,684	90
19	4,8-dimetilnona-3,8-dien-2-ona	27,413	0,676	50
20	Z-5-Nonadeceno	29,050	0,576	99
21	Trifluoroacetato de octacosilo	30,238	0,609	53
22	3-bencil-1,2-dihidro, Naftaleno	30,746	0,48	30
23	5-Eicoseno, (E)-	30,996	0,734	99
24	Eicoseno (isómero)	31,117	0,543	99
25	Eicoseno (isómero)	31,646	0,835	95
26	Triailisilano (isómero)	32,857	1,003	47
27	hexadecil éster, Ácido tricloroacético	32,971	0,52	93
28	Heneicosano	34,190	0,715	96

* Información proporcionada por el cliente, el Laboratorio DPEC no se responsabiliza por esta información

Analistas: FTL
 Elaborado por: VRT

Revisado por:

x Ing. Richard Herrera V.
 RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por:

Ing. Fernanda Toasa L.
 RESPONSABLE DE CALIDAD

ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL DEL INFORME COMPLETO O SOLICITAR UNA COPIA CONTROLADA DEL MISMO.
 EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR LA REPRODUCCIÓN PARCIAL DE ESTE INFORME

Dirección: Enrique Rither s/n y Bolívia
 MC2201-P05-3

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
 QUITO - ECUADOR

E-mail: fig.secretaria.dpec@uce.edu.ec

Hoja 1 de 5



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
PETROLEOS

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO*				
Número de componente*	Nombre del componente*	Tiempo de retención (minutos)*	Composición, %	Probabilidad, %
29	5-Eicoseno	34,633	1,243	96
30	Hexadecano	34,743	0,753	95
31	Triaililano (isómero)	35,490	1,303	49
32	1,19-Eicoseno	36,251	0,445	95
33	5-Eicoseno, (E)-	36,348	1,014	95
34	Hexadecano	36,443	0,667	95
35	Piridina-3-carboxamida, oxima, N-2-trifluorometilfenil)	37,801	0,88	64
36	Ciclotetracosano	37,994	1,191	98
37	Tetracosano	38,082	0,849	98
38	Pregna-5,17(20)-dien-3-ol, ,17E)	38,553	0,727	91
39	1,2-propanodiol, 3-benciloxi-1,2-diacetil	38,685	0,535	43
40	1-metil-3-propil,Ciclooctano	39,013	0,449	50
41	1,19-Eicoseno	39,493	0,400	96
42	9-Tricoseno, (Z)	39,575	1,210	95
43	Hexadecano	39,657	1,217	94
44	1R, 2C, 3t, 4t-tetrametil-ciclohexano	40,837	0,39	64
45	1,19-Eicoseno	41,027	0,342	95
46	Heptadecil heptafluorobutirato	41,108	3,516	70
47	Triaililano (isómero)	42,259	1,759	46
48	Heptacoseno	42,571	1,6	96
49	Hexadecano	42,63	1,005	96
50	6-fenil-n-hexanol	43,256	0,705	25
51	11,13-dimetil-12-tetradecen-1-ol - acetato	43,93	0,775	86
52	1-Docoseno	43,989	1,403	95
53	Hexadecano	44,048	1,07	95
54	1-etil-2-propil, Ciclohexano (isómero)	44,203	1,033	55
55	1-metil-3-propil ,Ciclooctano	45,273	2,565	50
56	Acetato de triacotilo	45,36	1,579	95
57	Eicosano	45,409	1,128	95
58	1,1': 3', 1'' - Terfenilo, 5'-fenil	45,73	3,724	99
59	Nonacos-1-eno	46,685	3,077	99
60	pent-4-en-2-il tetradecil éster, Ácido fumárico	46,795	0,681	59
61	1-etil-2-propil-Ciclohexano (isómero)	47,061	2,345	55
62	11,13-dimetil-12-tetradecen-1-ol - acetato	47,614	0,601	64
63	Nonacoseno (isómero)	47,972	2,097	99
64	1-metil-3-propil-Ciclooctano	48,07	3,24	50
65	2,6,10,14-tetrametil-7- (3-metilpent-4-enilideno) pentadecano	48,343	0,659	90
66	Nonacoseno (isómero)	49,219	2,743	95
67	1,1,3,5-tetrametil-, cis, Ciclohexano	49,485	0,685	35
68	Ciclohexano, 1-etil-2-propil	49,734	2,317	55
69	Piridina-3-carboxamida, oxima, N- (2-trifluorometilfenil)	50,242	0,86	95

Analista: FTL
 Elaborado por: VRT

Revisado por:

Richard Herrera V.
 X Ing. Richard Herrera V.
 RESPONSABLE TÉCNICA



ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL DEL INFORME COMPLETO O SOLICITAR UNA COPIA CONTROLADA DEL MISMO. EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR LA REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL DE ESTE INFORME

Dirección: Enrique Ritter s/n y Bolivia
 MC2201-P05-3

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
 QUITO - ECUADOR

E-mail: fig.secretaria.dpec@uce.edu.ec

Hoja 2 de 4



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
ÁREA DE PETRÓLEOS

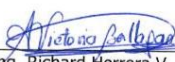
ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO*				
Número de componente*	Nombre del componente*	Tiempo de retención (minutos)*	Composición, %	Probabilidad, %
70	Nonacoseno (isómero)	50,428	2,397	95
71	Triailisilano (isómero)	50,686	3,2	64
72	Piridina-3-carboxamida, oxima, N-(2-trifluorometilfenil) (isómero)	50,931	1,302	90
73	Piridina-3-carboxamida, oxima, N-(2-trifluorometilfenil) (isómero)	51,326	1,543	94
74	1- (eteniloxi), Hexadecano	51,614	2,955	64
75	1- (ciclohexilmetil) -4-etil-, trans, Ciclohexano	52,061	1,556	38
76	Biciclo [3.1.1] heptan-3-ona, 6,6-dimetil-2- (2-metilpropil)	52,342	2,938	70
77	Octacosano	52,943	2,191	90
78	2,4-ciclohexadien-1-ona, 3,5-bis (1,1-dimetiletil) -4-hidroxi (isómero)	53,483	2,969	30
79	2,4-ciclohexadien-1-ona, 3,5-bis (1,1-dimetiletil) -4-hidroxi (isómero)	55,329	0,8	30
80	1-yodo-Octadecano	55,725	1,274	90

Nota: Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del SAE.
Nota: Los resultados que constan en el presente informe solo están relacionados con la muestra entregada por el cliente al DPEC.
Nota: Los resultados se aplican a la muestra, tal y como se recibió

Condiciones Ambientales.- Presión: 544,2 a 541,8 %, **Temperatura:** 18,9 a 20,3 °C

Analistas: FTL
Elaborado por: VRT

Revisado por:


x Ing. Richard Herrera V.
RESPONSABLE TÉCNICO



ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL DEL INFORME COMPLETO O SOLICITAR UNA COPIA CONTROLADA DEL MISMO.
EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR LA REPRODUCCIÓN PARCIAL DE ESTE INFORME

Dirección: Enrique Rither s/n y Bolívia

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
QUITO - ECUADOR

E-mail: fiq.secretaria.dpec@uce.edu.ec

MC2201-P05-3

Hoja 3 de 4

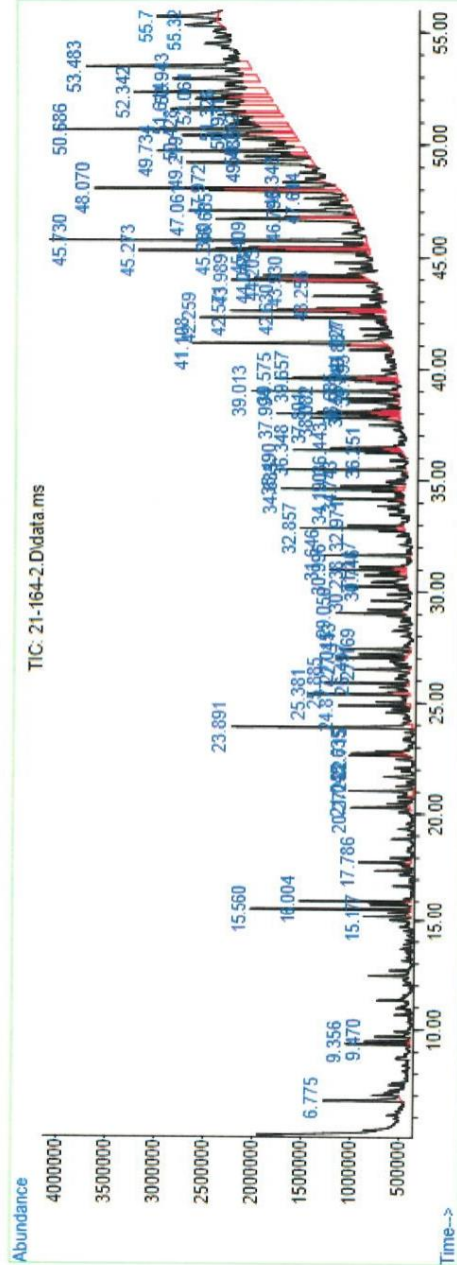


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
PETRÓLEOS

ANEXO
CROMATOGRAMA 21-164.2



❖ ANÁLISIS DE MEZCLAS DE PP Y PS.



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
 FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
 ÁREA DE PETRÓLEOS

Informe N°: 21-164.3
 Fecha de emisión: 2021-08-02

Cliente: ESCUELA POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
Contacto: Ing. Paul Palmay Paredes
Dirección: Panamericana Sur km 1 1/2
Teléfono: 0987616920 **Correo-e:** Paul.palmay@esPOCH.edu.ec
Tipo de muestra: PIRÓLISIS
Descripción de la muestra: MUESTRA 3
Condiciones de la Muestra: Muestra en envase de vidrio con tapa rosca, tipo gotero
Fecha de ingreso de muestra: 2021-07-21
Código de la muestra: 21-164.3
Fecha de realización de ensayos: 2021-07-22
Lugar donde se realizaron los ensayos: Laboratorio DPEC – Área de Investigación
Método de ensayo: Cromatografía GC-MS

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO*				
Número de componente*	Nombre del componente*	Tiempo de retención (minutos)*	Composición, %	Probabilidad, %
1	.alfa.-metilestireno	6,771	1,268	95
2	7-metil, 1-undeceno	9,352	0,976	49
3	4-metil, 2-hepteno	9,467	0,733	46
4	2,3,4-trimetil, Hexano	15,555	2,167	50
5	4-metil, Octano	15,777	0,677	87
6	3,3-dimetil, 1-hexeno	15,999	1,654	46
7	hexadecil éster,Ácido pentafluoropropiónico	21,036	0,979	49
8	Triallsilano (isómero)	22,708	0,63	53
9	1,1'- (1,3-propanodiol) bis, Benceno	23,887	1,647	96
10	(3-nitropropilo), Benceno	25,376	0,699	38
11	Pentafluoropropionato de nonadecilo	25,879	1,01	53
12	1,2,4-trimetil, Ciclohexano	26,491	0,942	50
13	Triallsilano (isómero)	27,406	0,917	50
14	Trifluoroacetato de octacosilo	30,229	0,883	53
15	2-hepten-4-ona, 6-hidroxi-2-metil-6- (4-metil-3-ciclohexen-1-il)	31,638	1,437	56
16	Pentafluoropropionato de triacotilo	34,182	1,228	46
17	1-pentil-2-propil, Ciclopentano	34,620	0,958	64
18	Triallsilano (isómero)	35,486	2,525	52
19	Piridina-3-carboxamida, oxima, N- (2-trifluorometilfenil) (isómero)	37,794	1,589	60
20	Pregna-5,17 (20)-dien-3-ol, (3.beta., 17E)	38,541	1,304	90
21	4H-1,2,4-triazol-3-ol, 5 - [(fenilmetil) tio]	38,676	1,234	27
22	Triallsilano (isómero)	39,006	2,94	49
23	Triallsilano (isómero)	40,825	0,723	49
24	Piridina-3-carboxamida, oxima, N- (2-trifluorometilfenil) (isómero)	41,112	2,84	92
25	Triallsilano (isómero)	42,251	3,701	53
26	etil-Ciclodocosano	42,565	1,593	58
27	(2,3-difenilciclopropil) metil fenil sulfóxido, trans	42,691	0,918	18
28	6-fenil,n-hexanol	43,244	1,052	25

* Información proporcionada por el cliente, el Laboratorio DPEC no se responsabiliza por esta información

Analistas: FTL
 Elaborado por: VRT

Revisado por:

x Ing. Richard Herrera V.
 RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por:

Ing. Fernanda Toasa L.
 RESPONSABLE DE CALIDAD

ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL DEL INFORME COMPLETO O SOLICITAR UNA COPIA CONTROLADA DEL MISMO. EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR LA REPRODUCCIÓN PARCIAL DE ESTE INFORME

Dirección: Enrique Rither s/n y Bolivia

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
 QUITO - ECUADOR

E-mail: fig.secretaria.dpec@uce.edu.ec

MC2201-P05-3

Hoja 1 de 3



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
PETRÓLEOS

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO*				
Número de componente*	Nombre del componente*	Tiempo de retención (minutos)*	Composición, %	Probabilidad, %
29	Triailisilano (isómero)	43,916	1,156	53
30	1-etil-2-propil-Ciclohexano (isómero)	44,193	2,039	49
31	1,1,3,5-tetrametil-, cis, Ciclohexano	45,261	4,912	47
32	Trifluoroacetato de octacosilo	45,345	1,689	87
33	1,1 : 3', 1'' - Terfenilo, 5'-fenil	45,712	4,652	99
34	Nonacoseno (isómero)	46,674	1,712	98
35	3,5-dimetil-, cis-Ciclohexanona	46,787	1,223	53
36	1-etil-2-propil-Ciclohexano (isómero)	47,049	3,707	55
37	2-metileno, Cicloheptanol	47,598	0,712	38
38	Nonacoseno (isómero)	47,957	1,273	38
39	Triailisilano (isómero)	48,057	5,942	58
40	1-etil-2-propil-Ciclohexano (isómero)	48,332	0,555	46
41	Nonacoseno (isómero)	49,209	2,732	90
42	D - (+) - Talofuranosa, pentakis (trifluoroacetato) (isómero 1)	49,474	1,108	47
43	11-metiltricosano	49,719	3,584	60
44	Piridina-3-carboxamida, oxima, N- (2-trifluorometilfenil)	50,237	0,882	94
45	Nonacoseno (isómero)	50,404	1,476	90
46	Triailisilano (isómero)	50,677	5,244	64
47	1-etil-2-propil, Ciclohexano	50,924	0,518	43
48	Ácido octadec-9-enoico	51,597	1,331	38
49	1,2-dietil-3-metil, Ciclohexano	52,048	0,932	38
50	1-etil-2-propil-Ciclohexano (isómero)	52,332	3,311	53
51	1-metil-4-fenil-5-tioxo-1,2,4-triazolidin-3-ona	52,930	2,027	15
52	1,3-dioxolano, 4-etil-5-octil-2,2-bis (trifluorometil) -, trans	53,472	5,277	70
53	1-yodo,Octadecano	55,703	2,771	90

Nota: Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del SAE.

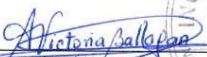
Nota: Los resultados que constan en el presente informe solo están relacionados con la muestra entregada por el cliente al DPEC.

Nota: Los resultados se aplican a la muestra, tal y como se recibió

Condiciones Ambientales.- Presión: 544,2 a 541,8 %, Temperatura: 18,9 a 20,3 °C

Analista: FTL
Elaborado por: VRT

Revisado por:


* Ing. Richard Herrera V.
RESPONSABLE TÉCNICA



ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL DEL INFORME COMPLETO O SOLICITAR UNA COPIA CONTROLADA DEL MISMO. EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR LA REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL DE ESTE INFORME

Dirección: Enrique Ritter s/n y Bolivia

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
QUITO - ECUADOR

E-mail: fiq.secretaria.dpec@uce.edu.ec

MC2201-P05-3

Hoja 2 de 3



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
ÁREA DE PETRÓLEOS

Informe N°: 21-164.4
Fecha de emisión: 2021-08-03

Cliente: ESCUELA POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
Contacto: Ing. Paul Palmay Paredes
Dirección: Panamericana Sur km 1 1/2
Teléfono: 0987616920 **Correo-e:** Paul.palmay@espoch.edu.ec
Tipo de muestra: PIRÓLISIS
Descripción de la muestra: MUESTRA 4
Condiciones de la Muestra: Muestra en envase de vidrio con tapa rosca, tipo gotero
Fecha de ingreso de muestra: 2021-07-21
Código de la muestra: 21-164.4
Fecha de realización de ensayos: 2021-07-22
Lugar donde se realizaron los ensayos: Laboratorio DPEC – Área de Investigación
Método de ensayo: Cromatografía GC-MS

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO*				
Número de componente*	Nombre del componente*	Tiempo de retención (minutos)*	Composición, %	Probabilidad, %
1	18-Ácido nonadecenoico	5,880	2,541	60
2	(1-metiletil), Benceno	5,417	1,877	94
3	alfa.-metilestireno	6,764	4,363	97
4	7-metil, 1-undeceno	9,348	0,951	49
5	propil, Ciclopentano	9,463	0,805	62
6	2,3,4-trimetil,Hexano	15,549	3,114	46
7	4-metil, Octano	15,772	1,141	52
8	(3-metilpentil), Benceno	15,870	1,543	59
9	2-deceno, 7-metil-, (Z)	15,994	2,523	52
10	2,2,5,5-tetrametil-, (Z), 3-hexeno	16,720	0,715	52
11	2,4-dietil-1-metil, Ciclohexano	21,030	0,786	43
12	1,1'- (1,3-propanodil) bis, Benceno	23,875	7,277	96
13	1,1'- (1-metil-1,3-propanodil) bis, Benceno	24,558	1,725	96
14	(3-nitropropilo), Benceno	25,368	2,489	47
15	1,2,4-trimetil,Ciclohexano (isómero)	25,873	0,917	38
16	1,2,4-trimetil,Ciclohexano (isómero)	26,482	0,998	50
17	Fensuximida	29,596	1,017	38
18	Ácido pentadecafluorooctanoico, éster de octadecilo	30,226	0,698	52
19	3,5-difenil-1H-pirazol	30,736	0,581	43
20	2,3-diclorofenilo,Ácido succínico	31,632	0,855	53
21	1H-ciclopenta [1] fenantreno, 2,3-dihidro	32,849	0,469	53
22	1-etil-2-propil, Ciclohexano (isómero)	34,175	1,322	43
23	5-metil,Undecano	34,608	0,928	38
24	Triailisilano	35,473	2,279	53
25	Piridina-3-carboxamida, oxima, N- (2-trifluorometilfenil)	37,788	2,09	56
26	Pregna-5,17 (20) -dien-3-ol, (3.beta., 17E)	38,535	4,316	91
27	1,2-propanodiol, 3-benciloxi-1,2-diacetil	38,669	3,628	37
28	Triailisilano	38,997	2,211	53

* Información proporcionada por el cliente, el Laboratorio DPEC no se responsabiliza por esta información

Analistas: FTL
Elaborado por: VRT

Revisado por:

x Ing. Richard Herrera V.
RESPONSABLE TÉCNICO

Aprobado por:

Ing. Fernanda Toasa L.
RESPONSABLE DE CALIDAD

ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL DEL INFORME COMPLETO O SOLICITAR UNA COPIA CONTROLADA DEL MISMO.
EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR LA REPRODUCCIÓN PARCIAL DE ESTE INFORME

Dirección: Enrique Rither s/n y Bolivia

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
QUITO - ECUADOR

E-mail: fiq.secretaria.dpec@uce.edu.ec

MC2201-P05-3

Hoja 1 de 3



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
PETRÓLEOS

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO*				
Número de componente*	Nombre del componente*	Tiempo de retención (minutos)*	Composición, %	Probabilidad, %
29	Pentafluoropropionato de octacosilo	41,110	3,113	49
30	Eicosano	41,448	0,627	55
31	Octadecano	41,753	0,899	64
32	1-metil-3-propil-Ciclooctano	42,241	2,074	50
33	1,1':2',1''-Terfenilo, 4'-fenil	42,396	1,643	99
34	cis-4-bencil,2,6-difeniltetrahidropirano	42,681	1,331	25
35	trans-1-fenil-1-penteno	43,230	1,641	38
36	Eicosano	44,181	1,777	90
37	1-etil-2-propil, Ciclohexano (isómero)	44,777	0,683	43
38	1-metil-3-propil, ciclooctano (isómero)	45,250	2,317	53
39	1,1':3',1''-Terfenilo, 5'-fenil	45,707	9,873	99
40	1-etil-2-propil, Ciclohexano	47,039	1,420	45
41	1-metil-3-propil, ciclooctano (isómero)	48,048	3,410	43
42	7-Tetradeceno	48,332	0,667	45
43	1-yodo,Octadecano	49,244	1,623	91
44	1-etil-2-propil,Ciclohexano (isómero)	49,714	2,495	53
45	Piridina-3-carboxamida, oxima, N-(2-trifluorometilfenil) (isómero)	49,969	0,469	95
46	Piridina-3-carboxamida, oxima, N-(2-trifluorometilfenil) (isómero)	50,224	0,782	93
47	Benz [b] -1,4-oxazepina-4 (5H) -tiona, 2,3-dihidro-2,8-dimetil	50,427	1,143	43
48	1-etil-2-propil, Ciclohexano	50,665	2,074	46
49	Piridina-3-carboxamida, oxima, N-(2-trifluorometilfenil) (isómero)	50,917	0,381	86
50	Piridina-3-carboxamida, oxima, N-(2-trifluorometilfenil) (isómero)	51,144	0,404	90
51	trietil (2-feniletoksi), Silano	51,302	0,19	38
52	9-Octadeceno, 1-[3-(octadeciloxi)propoxi]-, (Z)	52,314	1,724	44
53	Piridina-3-carboxamida, oxima, N-(2-trifluorometilfenil)	52,911	1,144	94
54	1-(4,4,4-trifluoro-1,3-ditiotiopropil), Etano	53,452	1,937	64

Nota: Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del SAE.

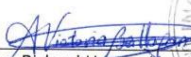
Nota: Los resultados que constan en el presente informe solo están relacionados con la muestra entregada por el cliente al DPEC.

Nota: Los resultados se aplican a la muestra, tal y como se recibió

Condiciones Ambientales.- Presión: 544,2 a 541,8 %, **Temperatura:** 18,9 a 20,3 °C

Analista: FTL
Elaborado por: VRT

Revisado por:


x Ing. Richard Herrera V.
RESPONSABLE TÉCNICA



ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL DEL INFORME COMPLETO O SOLICITAR UNA COPIA CONTROLADA DEL MISMO.
EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR LA REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL DE ESTE INFORME

Dirección: Enrique Ritter s/n y Bolívia

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
QUITO - ECUADOR

E-mail: fiq.secretaria.dpec@uce.edu.ec

MC2201-P05-3

Hoja 2 de 3

❖ ANÁLISIS DE PIRÓLISIS CATALÍTICA DE PS Y PP.



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS ÁREA DE PETRÓLEOS

Informe N°: 21-164.7
Fecha de emisión: 2021-08-03

Cliete: ESCUELA POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
Contacto: Ing. Paul Palmay Paredes
Dirección: Panamericana Sur km 1 1/2
Teléfono: 0987616920 **Correo-e:** Paul.palmay@esPOCH.edu.ec
Tipo de muestra: PIRÓLISIS
Descripción de la muestra: MUESTRA 7
Condiciones de la Muestra: Muestra en envase de vidrio con tapa rosca, tipo gotero
Fecha de ingreso de muestra: 2021-07-21
Código de la muestra: 21-164.7
Fecha de realización de ensayos: 2021-07-22
Lugar donde se realizaron los ensayos: Laboratorio DPEC – Área de Investigación
Método de ensayo: Cromatografía GC-MS

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO*				
Número de componente*	Nombre del componente*	Tiempo de retención (minutos)*	Composición, %	Probabilidad, %
1	alfa.-metilestireno	6,747	14,055	97
2	7-metil-, (Z), 2-deceno (isómero)	15,541	1,787	49
3	7-metil-, (Z), 2-deceno (isómero)	15,766	0,732	58
4	7-metil-, (Z), 2-deceno (isómero)	15,985	1,492	52
5	1,1'- (1,3-propanodiol) bis, Benceno	23,865	15,104	96
6	1,1'- (1-metil-1,3-propanodiol) bis, Benceno	24,535	4,053	50
7	1-bencil-1,2,3-triazol	25,354	9,662	38
8	(2-bromo-1-metiletil) , Benceno	25,583	1,676	59
9	1,2-difenilciclopropano	25,659	2,502	97
10	1,1'- (3-metil-1-propeno-1,3-diol) bis, Benceno	27,081	3,513	91
11	3- (2-ciclopentetil) -2-metil-1,1-difenil-, 1-propeno (isómero)	37,61	0,02036	80
12	1,3,4-oxadiazol, 4,5-dihidro-2,4,5-trifenil	38,525	5,366	37
13	1,2-propanodiol, 3-benciloxi-1,2-diacetil	38,664	16,713	38
14	3- (2-ciclopentetil) -2-metil-1,1-difenil-1-propeno (isómero)	40,458	5,605	80
15	1,4-difenil-, (E, E) - 1,3-butadieno	41,533	2,711	97
16	1,1': 2', 1'' - Terfenil, 4'-fenil	42,382	4,209	99
17	trans-1-fenil-1-penteno	43,216	0,813	27
18	1,1': 3', 1'' - Terfenil, 5'-fenil	45,68	6,030	99
19	1-bencilindol (isómero)	48,326	0,865	35
20	1-bencilindol (isómero)	48,441	1,075	27

Nota: Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del SAE.

Nota: Los resultados que constan en el presente informe solo están relacionados con la muestra entregada por el cliente al DPEC.

Nota: Los resultados se aplican a la muestra, tal y como se recibió

Condiciones Ambientales.- Presión: 544,2 a 541,8 %, **Temperatura:** 18,9 a 20,3 °C

* Información proporcionada por el cliente, el Laboratorio DPEC no se responsabiliza por esta información

Analistas: FTL
Elaborado por: VRT

Revisado por:

x Ing. Richard Herrera V.
RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por:

Ing. Fernanda Toasa L.
RESPONSABLE DE CALIDAD

ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL DEL INFORME COMPLETO O SOLICITAR UNA COPIA CONTROLADA DEL MISMO. EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR LA REPRODUCCIÓN PARCIAL DE ESTE INFORME

Dirección: Enrique Rither s/n y Bolívia

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
QUITO - ECUADOR

E-mail: fiq.secretaria.dpec@uce.edu.ec

MC2201-P05-3

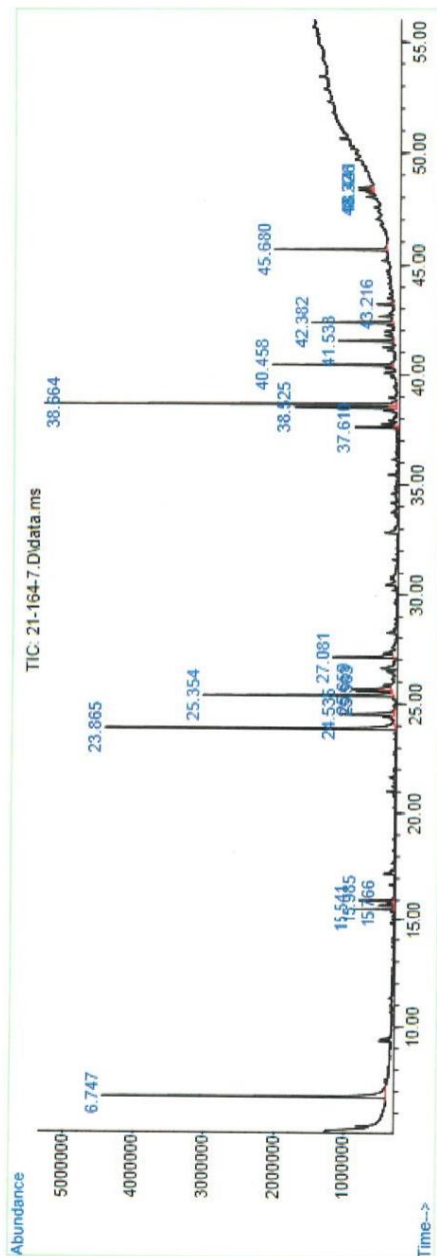
Hoja 1 de 2

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
PETRÓLEOS

ANEXO
CROMATOGRAMA F 21-164.7



ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL DEL INFORME COMPLETO O SOLICITAR UNA COPIA CONTROLADA DEL MISMO.
EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR LA REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL DE ESTE INFORME

Dirección: Enrique Ritter s/n y Bolivia
MC2201-P05-3

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
QUITO - ECUADOR

E-mail: fig.secretaria.dpec@uce.edu.ec

Hoja 2 de 2



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
ÁREA DE PETRÓLEOS

Informe N°: 21-164.8
Fecha de emisión: 2021-08-03

Cliete: ESCUELA POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
Contacto: Ing. Paul Palmay Paredes
Dirección: Panamericana Sur km 1 ½
Teléfono: 0987616920 **Correo-e:** Paul.palmay@esPOCH.edu.ec
Tipo de muestra: PIRÓLISIS
Descripción de la muestra: MUESTRA 8
Condiciones de la Muestra: Muestra en envase de vidrio con tapa rosca, tipo gotero
Fecha de ingreso de muestra: 2021-07-21
Código de la muestra: 21-164.8
Fecha de realización de ensayos: 2021-07-22
Lugar donde se realizaron los ensayos: Laboratorio DPEC – Área de Investigación
Método de ensayo: Cromatografía GC-MS

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO*				
Número de componente*	Nombre del componente*	Tiempo de retención (minutos)*	Composición, %	Probabilidad, %
1	(1-metiletil) ,Benceno	5,418	0,891	95
2	alfa.-metilestireno	6,755	17,742	97
3	4-Dodeceno (isómero)	9,343	0,575	64
4	4-Dodeceno (isómero)	9,458	0,501	64
5	2,3-dimetil-3-hepteno, (Z)	15,537	1,247	50
6	4-metil-Octano	15,762	0,509	87
7	7-methyl-, (Z), 2-Deceno	15,983	1,100	49
8	1,1'- (1,3-propanodiol) bis, Benceno	23,867	15,118	96
9	9-etil-9,10-dihidro-10-metil, Antraceno	24,41	0,625	60
10	1,1'- (3-metil-1-propeno-1,3-diol) bis, Benceno	24,527	3,952	64
11	N-bencil-1H-bencimidazol	25,359	15,432	38
12	N- (3-fenilbutil) -pentadecafluoro-octanamida	25,579	2,389	64
13	1,2-difenilciclopropano	25,643	3,747	96
14	Pentafluoropropionato de nonadecilo	26,47	0,658	47
15	1,1'- (3-metil-1-propeno-1,3-diol) bis,Benceno (isómero)	26,594	1,346	93
16	1,1'- (3-metil-1-propeno-1,3-diol) bis, Benceno (isómero)	27,072	4,502	93
17	4-etnil, Benzotrilo	27,281	0,421	38
18	9-etnil, Antraceno	28,19	0,743	97
19	2-fenil,Naftaleno	30,408	1,137	97
20	4H-Benz [de] antraceno, 5,6-dihidro	32,828	0,281	90
21	1-propeno, 3- (2-ciclopentenil) -2-metil-1,1-difenil (isómero)	37,602	1,138	80
22	Pregna-5,17 (20) -dien-3-ol, (3.beta., 17E)	38,519	3,505	59
23	1,2-propanodiol, 3-benciloxi-1,2-diacetil	38,663	13,017	37
24	1-propeno, 3- (2-ciclopentenil) -2-metil-1,1-difenil (isómero)	40,448	3,024	50
25	1,3-butadieno, 1,4-difenil-, (E, E)	41,523	1,605	98
26	1,1': 2', 1'' - Terfenil, 4'-fenil	42,375	2,095	99
27	1,1': 3', 1''' - Terfenil, 5'-fenil	45,668	2,702	99

Nota: Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del SAE.
Nota: Los resultados que constan en el presente informe solo están relacionados con la muestra entregada por el cliente al DPEC.
Nota: Los resultados se aplican a la muestra, tal y como se recibió

Condiciones Ambientales.- Presión: 544,2 a 541,8 %, **Temperatura:** 18,9 a 20,3 °C

* Información proporcionada por el cliente, el Laboratorio DPEC no se responsabiliza por esta información

Analistas: FTL
 Elaborado por: VRT

Revisado por:

Aprobado por:

Ing. Richard Herrera V.
 RESPONSABLE TÉCNICO



Ing. Fernanda Toasa L.
 RESPONSABLE DE CALIDAD

ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL DEL INFORME COMPLETO O SOLICITAR UNA COPIA CONTROLADA DEL MISMO.
 EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR LA REPRODUCCIÓN PARCIAL DE ESTE INFORME

Dirección: Enrique Rither s/n y Bolivia
 MC2201-P05-3

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
 QUITO - ECUADOR

E-mail: fiq.secretaria.dpec@uce.edu.ec

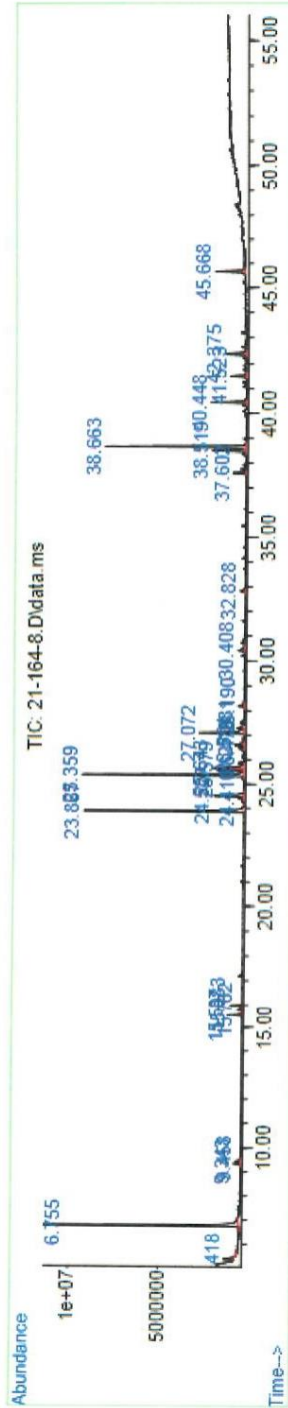
Hoja 1 de 2

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
PETRÓLEOS

ANEXO
CROMATOGRAMA F 21-164.8



ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL DEL INFORME COMPLETO O SOLICITAR UNA COPIA CONTROLADA DEL MISMO.
EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR LA REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL DE ESTE INFORME

Dirección: Enrique Ritter s/n y Bolívar

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
QUITO - ECUADOR

E-mail: fg.secretaria.dpec@uce.edu.ec

MC2201-005-3

Hoja 2 de 2

ANEXO 5. Balance de energía proceso industrial

"=====BALANCE DE ENERGIA EN EL HORNO DE PROCESO DE
FABRICACIÓN DE CERÁMICAS=====

CONSIDERACIONES:

24 HORAS DE TRABAJO SIN PARAS

DATOS:

F= Flujo de Alimentacion kg / dia

B= Biscocho (mezcla de arcillas y agua)

CC= Consumo de combustibles galones por dia

Qced= Calor proporcionado por la combustion

Qabs= Calor que absorbe el biscocho

Qper= Calor que se pierde hacia los alrededores

Tprecal=Temperatura maxima zona precalentamiento

Tcoccion=Temperatura maxima zona de coccion

$Q_{precal}=(Q_{sens_arc}+Q_{sens_h2o})_{100}+(Q_{evap_h2o})+(Q_{sens_arc}+Q_{sens_h2o})_{900}$

$Q_{cocc}=(Q_{sens_arc})_{1200}$

DATOS:"

PHI_comb=832 "kg/m³"

F= 147268.1/3600/24

"CC= 2153*((3,785*832)/1000)/3600/24"

"CALOR PARA EL BISCOCHO"

T_precal=1033

T_cocc=1182

T_i= 45

x_h2o=0.05

x_arc=1-x_h2o

m_arc=F*x_arc

m_h2o=F*x_h2o

Cp_arc=0.92

Cp_h2ol=4.18

Cp_h2ov=1.8723

$Q_{sens_arc1}=m_{arc}*Cp_{arc}*(100-T_i)$

$Q_{sens_h2ol}=m_{h2o}*Cp_{h2ol}*(100-T_i)$

$Q_{evap_h2o}=\text{Enthalpy_vaporization}(\text{Water},T=100)*m_{h2o}/18$

$Q_{sens_arc2}=m_{arc}*Cp_{arc}*(T_{precal}-100)$

$Q_{sens_h2ov}=m_{h2o}*Cp_{h2ov}*(T_{precal}-100)$

$Q_{dot_precal}=(Q_{sens_arc1}+Q_{sens_h2ol})+(Q_{evap_h2o})+(Q_{sens_arc2}+Q_{sens_h2ov})$

$Q_{dot_cocc}=m_{arc}*Cp_{arc}*(T_{cocc}-T_{precal})$

$Q_{BIS}=Q_{dot_precal}+Q_{dot_cocc}$

"CALOR DE PERDIDAS"

Cc_PV=1.85 "J/m² s K 1,25"

Cc_B=2.5 "J/m² s K 1,25"

Cc_S=1.31 "J/m² s K 1,25"

A_PV=115.6 "m²"

A_B=233.64 "m²"

A_S=233.64 "m²"

T_PV=331 "K"

T_B=336 "K"

T_S=331 "K"

T_0=273 "K"

Emi=0.95

C_R=5.67

$$Q_p = ((C_{c_PV} * (T_{PV} - T_0)^{1.25} * A_{PV} + E_{mi} * C_{R} * ((T_{PV}/100)^4 - (T_0/100)^4) * A_{PV}) + (C_{c_B} * (T_B - T_0)^{1.25} * A_B + E_{mi} * C_{R} * ((T_B/100)^4 - (T_0/100)^4) * A_B) + (C_{c_S} * (T_S - T_0)^{1.25} * A_S + E_{mi} * C_{R} * ((T_S/100)^4 - (T_0/100)^4) * A_S)) / 1000$$

"COMBUSTION

Se asume que la formula del diesel es igual a la del dodecano que se quema con aire humedo con una humedad relativa de 40%

Fuel\$ = 'Dodecane (C12H26)'

T_fuel = 25

PercentEX = 55 "[%]"

Ex = PercentEX/100 "[%Excess air/100]"

P_air1 = 101.3 [kPa]

T_air1 = 25 "[C]"

RH_1 = 50/100 "[%]"

T_prod = 200 [C]

M_air = 28.97 [kg/kmol]

M_water = 18 [kg/kmol]

M_C12H26 = (12*12+26*1) "[kg/kmol]"

"C12H26 + A_th(O2+3.76 N2)=12 CO2+13 H2O + A_th (3.76) N2 "

A_th*2=12*2+13*1 "theoretical O balance"

"calculo de la humedad que acompaña a la reaccion"

omega=HumRat(AirH2O,T=T_air1,r=rh_1,P=P_air1), kgv/kg

N_w=omega*(A_th*4.76*M_air)/M_water "moles de agua en el aire, kmol/kmol_fuel"

"Balance de la reaccion con exceso de aire"

"C12H26 + (1+EX)[A_th(O2+3.76 N2)+N_w H2O]=12 CO2+(13+(1+EX)*N_w) H2O + (1+Ex) A_th (3.76) N2+ Ex(A_th) O2 "

H_fuel = -291010 [kJ/kmol] "Dato tabulado"

HR=H_fuel+

(1+Ex)*A_th*enthalpy(O2,T=T_air1)+(1+Ex)*A_th*3.76*enthalpy(N2,T=T_air1)+(1+Ex)*N_w*enthalpy(H2O,T=T_air1)

HP=12*enthalpy(CO2,T=T_prod)+(13+(1+EX)*N_w)*enthalpy(H2O,T=T_prod)+(1+Ex)*A_th*3.76*enthalpy(N2,T=T_prod)+Ex*A_th*enthalpy(O2,T=T_prod)

Q_net=(HR-HP)"kJ/kmol"/(M_C12H26 "kg/kmol") "[kJ/kg_C8H18]"

Q_COMBUSTIBLE=CC*Q_net

"CALOR REACCIONES"

X_CAOLINITA=0.34

X_ILLITA=0.06

X_CLORITA=0.03

X_CUARZO=0.19

X_PARAGONITA=0

X_CALCITA=0

X_DOLMITA=0

X_FEDEL=0

X_AMORTITA=0.38

X_WOLLASTITA=0

X_ENSTANTITA=0

X_DIOPSIDO=0

X_ARENTITA=0

X_GELENITA=0

X_MULTITA=0

Q_rx=X_PARAGONITA*M_ARC*236+X_CAOLINITA*m_arc*1158+X_ILLITA*m_arc*374+X_CLORITA*m_arc*323+X_CUARZO*m_arc*11.7+X_CALCITA*m_arc*1796+X_DOLMITA*m_arc*1641+X_FEDEL*m_arc*207-X_AMORTITA*m_arc*46-X_WOLLASTITA*m_arc*761-

X_ENSTANTITA*m_arc*327-X_DIOPSIDO*m_arc*666-X_ARENTITA*m_arc*636-

X_GELENITA*m_arc*500-X_MULTITA*m_arc*280

Q_COMBUSTIBLE=Q_BIS+Q_P+Q_rx+17.4

$$\text{CONSUMO} = \text{CC} * ((1000 * 3600 * 24) / (3.785 * 832))$$

RESULTADOS

Unit Settings: SI C kPa kJ molar deg

CC = 0.07847	CONSUMO = 2153	F = 1.704	HP = -7.609E+06 [kJ/kmol]	HR = -816058 [kJ/kmol]	H _{fuel} = -291010 [kJ/kmol]	m _{arc} = 1.619
m _{h2o} = 0.08522	N _w = 1.401	Q _{BIS} = 2055	Q _{COMBUSTIBLE} = 3136 [kJ/kg]	Q _{cooc} = 222	Q _{precal} = 1833	Q _{evap,h2o} = 192.5
Q _p = 398.7	Q _{rx} = 664.9	x _{arc} = 0.95	X _{PARAGONITA} = 0			

Figura A.5.1. Resultados balance de energ3a.

