ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

EVALUACIÓN DE LA PIRÓLISIS TÉRMICA DE RESIDUOS DE POLIETILENO PROVENIENTE DE LA PRODUCCIÓN DE BANANO EN UN REACTOR BATCH

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA

SARA MONSERRAT CRESPO PALMA

sara.crespop@yahoo.com

DIRECTOR: ING OSWALDO PROAÑO BORJA

oeborja@yahoo.es

Quito, Agosto 2013

© Escuela Politécnica Nacional (2013)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Sara Monserrat Crespo Palma, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Sara Monserrat Crespo Palma

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Sara Monserrat Crespo Palma, bajo mi supervisión.

_____

Ing. Oswaldo Proaño Borja
DIRECTOR DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto PIS0920, que se ejecutó en la convocatoria Proyectos Semilla 2008.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Mónica y Germán, por ser más que mi ejemplo, y ser mi guía y mi fuerza; por apoyarme en esta etapa de mi vida y estar siempre junto a mi. A mis hermanos, Justina, Germán y Gustavo, por ser mi compañía y aliento en los malos momentos y ser mis alegrías también. A mis mejores amigos, Lisseth y José, por su apoyo.

Al Ing. Miguel Parreño, Ing. Francisco Quiroz, por formar parte de este proyecto, y brindar sus conocimientos para una mejor consecución del mismo.

DEDICATORIA

A mi madre, Mónica, que aunque ahora me mire desde el cielo, nunca dejó de estar a mi lado, y a mi padre, Germán, por su amor, ejemplo y paciencia.

Al Ing. Oswaldo Proaño, por su amistad y cariño durante este periodo y brindarme su sabiduría, apoyo, comprensión y paciencia, durante la ejecución de este proyecto y después de él.

INDICE DE CONTENIDOS

		PÁGINA
RESUMEN		**XI**
INTRODUCCIÓN		**XIII**
1	**REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**	**1**
1.1	Los plásticos	1
1.1.1.	Clasificación de los plásticos	1
1.1.1.1	Termoplásticos	2
1.1.1.2	Termoestables	2
1.1.2	Aplicaciones de los plásticos en la agricultura	3
1.1.3	Plásticos en la industria bananera	6
1.2	Polietileno	7
1.2.1	Polietileno de baja densidad	7
1.2.2	Polietileno de alta densidad	8
1.3	Consumo de plásticos	9
1.4	Métodos utilizados para la eliminación de residuos sólidos	10
1.4.1	Rellenos sanitarios	10
1.4.2	Reciclaje de residuos plásticos	11
1.4.2.1	Reciclado físico o mecánico	12
1.4.2.2	Reciclado químico	12
1.4.2.3	Reciclado energético	12
1.5	Pirólisis	13
1.5.1	Mecanismos de degradación térmica	13
1.5.1.1	Iniciación	14
1.5.1.2	Propagación	14
1.5.1.3	Terminación	16
1.5.2	Factores que influyen en el proceso de pirólisis	17
1.5.2.1	Tipo de plástico	17
1.5.2.2	Temperatura de pirólisis	19
1.5.2.3	Velocidad de calentamiento	19
1.5.2.4	Tipo de reactor utilizado	20
1.5.2.5	Otros parámetros que afectan a la pirólisis	24
1.6	Productos de la pirólisis de polietileno	26
1.6.1	Productos gaseosos	26
1.6.2	Productos líquidos	27
1.6.3	Productos sólidos	27

2 METODOLOGIA 28

2.1 Materiales y equipos 28
2.1.1 Materiales 28
2.1.2 Equipos 28

2.2 Adecuación de equipos 29
2.2.1 Adecuación del reactor 29
2.2.2 Adecuación del sistema de enfriamiento y colección de productos líquidos y gaseosos 30

2.3 Caracterización de la materia prima 31
2.3.1 Espectroscopia de infrarrojos 31
2.3.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC) 31

2.4 Ensayos preliminares para la determinación de las variables del proceso 32
2.4.1 Parámetros y variables del proceso 32
2.4.2 Cuantificación de productos y rendimiento del proceso 33

2.5 Tratamiento de los productos obtenidos 34
2.5.1 Destilación de los productos líquidos 34
2.5.2 Determinación del rendimiento global del proceso de pirólisis 34

2.6 Analisis de los productos gasesos y líquidos 35
2.6.1 Productos gaseosos 35
2.6.2 Productos líquidos finales 35
2.6.2.1 Composición 35
2.6.2.2 Análisis físico-químicos y como combustibles. 36
2.6.2.3 Comparación de las propiedades de los productos líquidos finales obtenidos con los combustibles comercializados en el país 37
2.6.3 Productos sólidos. 37

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 38

3.1 Adecuación del reactor y del sistema de colección de productos gasesos y líquidos 38

3.2 Caracterizacion de la materia prima 39
3.2.1 Espectroscopia de infrarrojos 39
3.2.1.1 Muestra de polietileno triturada 39
3.2.1.2 Muestra de polietileno laminada 40
3.2.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC) 42
3.2.2.1 Muestra de polietileno triturado 43
3.2.2.2 Muestra de polietileno laminado 45

3.3 Productos obtenidos por pirólisis de polietileno 46
3.4 Selección de la temperatura y tiempo de reacción 48
3.5 Tratamiento de los productos liquidos obtenidos por pirólisis de polietileno 50
3.5.1 Rendimiento del proceso de destilación 53
3.5.2 Rendimiento del proceso de pirólisis 53

3.6 Análisis de los productos obtenidos 54
3.6.1 Productos gaseosos 54
3.6.2 Productos líquidos finales 59
3.6.2.1 Composición 59
3.6.2.2 Propiedades físico químicas y como combustible 62
3.6.2.3 Comparación de las propiedades de los productos líquidos finales y los comercializados en el país 63
3.6.3 Productos sólidos 70

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 71

4.1 Conclusiones 71
4.2 Recomendaciones 74

BIBLIOGRAFIA ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

ANEXOS 82

INDICE DE TABLAS

PÁGINA

Tabla 1.1	Propiedades físicas y térmicas de los polietilenos de alta y baja densidad	8
Tabla 1.2	Naturaleza de los residuos sólidos en Ecuador en 2002 según la OPS	9
Tabla 2.1	Parámetros del proceso de pirólisis de polietileno	32
Tabla 2.2	Variables y ensayos de pirólisis de 100 g polietileno triturado	32
Tabla 2.3	Análisis realizados a los productos líquidos finales, para determinar sus propiedades físico químicas y como combustibles	36
Tabla 3.1	Puntos de fusión de polietileno	45
Tabla 3.2	Distribución de productos obtenidos por pirólisis de 100 g de polietileno a 300 ºC y diferentes tiempos de reacción, experimentos 1, 2 y 3	48
Tabla 3.3	Distribución de productos obtenidos por pirólisis de 100 g de polietileno a 350 ºC y a diferentes tiempos de reacción, experimentos 4, 5 y 6	49
Tabla 3.4	Distribución de productos obtenidos por pirólisis de 100 g de polietileno a 400 ºC y a diferentes tiempos de reacción, experimentos 7, 8 y 9	49
Tabla 3.5	Temperaturas de ebullición y temperatura respecto al tiempo de destilación	52
Tabla 3.6	Rendimiento promedio de la destilación	53
Tabla 3.7	Rendimiento total promedio de la pirólisis con respecto a los hidrocarburos líquidos obtenidos	53
Tabla 3.8	Composición molar de los gases de la pirólisis de polietileno a 400 ºC, tiempo de reacción 1 hora, analizado por cromatografía de gases	55
Tabla 3.9	Composición molar de los gases de la pirólisis de polietileno a 400 ºC, tiempo de reacción 2 horas, analizado por cromatografía de gases	57

Tabla 3.10	Composición de los productos líquidos finales obtenidos de la pirólisis de polietileno a 400 ºC por 2 horas	61
Tabla 3.11	Propiedades físico químicas de los productos líquidos finales obtenidos de la pirólisis de polietileno a 400 ºC por 2 horas	62
Tabla 3.12	Propiedades de los combustibles comercializados por Petrocomercial y del producto obtenido	63
Tabla 3.13	Viscosidad de los productos líquidos finales a diferentes temperaturas	66
Tabla 3.14	Contenido de carbón y cenizas de los productos sólidos de la pirólisis de polietileno	70
Tabla AI.1	Condiciones utilizadas para el análisis DSC para las muestras suministradas	83
Tabla AIV.1	Análisis de Varianza para la producción de productos líquidos en la pirólisis de polietileno - Suma de Cuadrados Tipo III	99
Tabla AVI.2	Tabla de Medias por Mínimos Cuadrados para los Productos líquidos obtenidos (%) con intervalos de confianza del 95,0%	100
Tabla AIV.3	Pruebas de Múltiple Rangos para la producción de productos líquidos obtenidos por réplica	101
Tabla AIV.4	Valor óptimo de las variables del proceso de pirólisis de polietileno para maximizar la producción de productos líquidos	101
Tabla AVI.1	Cantidad de productos obtenidos en la pirólisis de polietileno a 400 ºC por 2 horas	109
Tabla AVI.2	Cantidad de productos obtenidos durante el proceso de destilación de loS productos líquidos obtenidos por pirólisis de polietileno a 400 °C y 2 horas	109
Tabla AVI.3	Rendimientos del proceso de pirólisis de polietileno a 400 ºC por 2 horas	110
Tabla AVI.4	Rendimientos del proceso de destilación de los productos líquidos obtenidos por pirólisis de polietileno a 400 °C y 2 horas	110

Tabla AVI.5 Rendimientos totales del proceso de pirólisis de polietileno, a 400 °C por 2 horas, respecto a los productos líquidos finales 111

Tabla AVI.6 Valores para la determinación de la viscosidad de los productos líquidos finales a 40 y 60 ºC 111

Tabla AVI.7 Viscosidad de los productos líquidos finales a diferentes temperaturas 113

Tabla AVI.8 Volúmenes destilados, temperatura de destilación y su corrección a presión de 1 atm, ensayo de destilación simulada según el método A.S.T.M D86 116

Tabla AVI.9 Coeficientes propuestos para la predicción de las propiedades aproximadas de fracciones de petróleo * 125

Tabla AVI.10 Contenido de carbón y cenizas en los productos sólidos de pirólisis de polietileno 126

INDICE DE FIGURAS

PÁGINA

Figura 1.1	Estructura de polímeros lineales y ratificados	2
Figura 1.2	Estructura de un polímero reticulado	3
Figura 1.3	Acolchado negro en cultivo de fresón	4
Figura 1.4	Cubiertas flotantes	5
Figura 1.5	Tuneles bajos (microtúneles)	5
Figura 1.6	Fundas para embolsado	7
Figura 1.7	Consumo de plástico por sector de mercado	10
Figura 1.8	Mecanismo de reacción de degradación de polímeros, Iniciación	14
Figura 1.9	Transferencia intramolecular de hidrógeno	15
Figura 1.10	Ruptura en posición β	15
Figura 1.11	Transferencia intermolecular de hidrógeno	15
Figura 1.12	Terminación	16
Figura 1.13	Diagrama esquemático de un reactor de tornillo	21
Figura 1.14	Diagrama esquemático de un reactor tipo extrusor	22
Figura 1.15	Diagrama esquemático de un reactor de tanque agitado	22
Figura 1.16	Diagrama esquemático de un reactor de lecho fluidizado	23
Figura 1.17	Diagrama esquemático de un reactor de lecho fijo para pirólisis de biomasa	24
Figura 2.1	Esquema del sistema de pirólisis de polietileno y colección de productos	30
Figura 2.2	Diagrama de flujo del proceso de pirólisis de las muestras	33
Figura 2.3	Diagrama de flujo seguido para el proceso de destilación de los productos líquidos provenientes de la pirólisis	34
Figura 3.1	Sistema utilizado de reacción, control de temperatura del reactor y colección y enfriamiento de productos gaseosos y líquidos	38

Figura 3.2	Espectro infrarrojo de la muestra triturada	39
Figura 3.3	Espectro infrarrojo de la muestra triturada, ampliación a la región 1 400 – 1 330 cm^{-1}	40
Figura 3.4	Espectro infrarrojo de la muestra laminada	41
Figura 3.5	Espectro infrarrojo de la muestra laminada, ampliación a la región 1 400 – 1 330 cm^{-1}	42
Figura 3.6	Termograma de la muestra de polietileno triturado (mW/mg vs. Tiempo, min)	43
Figura 3.7	Termograma tratamiento térmico 2, muestra triturada (mW/mg vs temperatura)	44
Figura 3.8	Termograma de la muestra de polietileno laminada (mW/mg vs. Tiempo, min)	45
Figura 3.9	Termograma zona 2, muestra laminada (mW/mg vs temperatura)	46
Figura 3.10	Producto de la pirólisis de polietileno a 250 °C	47
Figura 3.11	Productos obtenidos al pirolizar polietileno. a) Productos sólidos, b) Productos líquidos	48
Figura 3.12	a) Productos líquidos destilados, b) Residuos de la destilación de productos de pirólisis de polietileno	51
Figura 3.13	Variación de la temperatura con respecto al tiempo durante la destilación	52
Figura 3.14	Cromatograma de los productos gaseosos de la pirólisis de polietileno a 400 ºC, tiempo de reacción 1 hora	56
Figura 3.15	Cromatograma de los productos gaseosos de la pirólisis de polietileno a 400 ºC, tiempo de reacción 2 horas	58
Figura 3.16	Cromatograma de los productos líquidos finales obtenidos por la pirólisis de polietileno a 400 °C y 2 horas.	60
Figura 3.17	Viscosidad de los productos líquidos finales con respecto a la temperatura	66
Figura AII.1	Sistema utilizado para la determinación de la viscosidad de los productos líquidos finales, a 40 °C y 60 °C	87

Figura AII.2 Representación del aparato construido para el análisis de contenido de agua por destilación de los productos líquidos finales 88

Figura AII. 3 Destilador Precision Cientific 74730, utilizado para el análisis de destilación de productos líquidos finales 90

Figura AII.4 Productos líquidos finales y lámina de cobre utilizados para el análisis de corrosión al cobre 91

Figura AII.5 Sistema utilizado para la determinación del punto de anilina de los productos líquidos finales 92

Figura AVI.1 Viscosidad de los productos líquidos finales con respecto a la temperatura 114

Figura AVI.2 Destilador Precision Cientific 74730 con la muestra 116

Figura AVI.3 Curva de destilación atmosférica según el método A.S.T.M D86 118

Figura AVI.4 Curva de corrección del VABP 121

INDICE DE ANEXOS

PÁGINA

ANEXO I
Condiciones utilizadas para el análisis DCS de las muestras de polietileno 83

ANEXO II
Descipción del proceso de cuantificación y análisis de productos de la pirólisis y destilación 84

ANEXO III
Análisis de los productos sólidos de la pirólisis 97

ANEXO IV
Análisis estadístico ANOVA de la influencia de la temperatura y tiempo de reacción en la pirólisis de polietileno 99

ANEXO V
Definición de propiedades de los combustibles 102

ANEXO VI
Ejemplos de cálculo 106

RESUMEN

En el presente proyecto de investigación, se evaluaron las condiciones de operación de la pirólisis de polietileno de desecho generado por el sector bananero para la obtención de hidrocarburos líquidos con propiedades combustibles. Las variables de operación analizadas fueron temperatura y tiempo de reacción, los parámetros fueron la cantidad de muestra y la presión en el reactor. La muestra utilizada, debidamente lavada, triturada y secada, fue provista por la empresa Plastipoli.

Se confirmó que la materia prima se tratase de polietileno de alta densidad mediante calorimetría diferencial de barrido y espectroscopia de infrarrojo.

Se realizaron pruebas a temperaturas de 300, 350 y 400 °C, cada una a media hora, una y dos horas de tiempo de reacción, y se determinó el par temperatura – tiempo de reacción al cual se obtiene la mayor cantidad de productos líquidos, siendo ésta a 400 °C y 2 horas, con un rendimiento promedio del proceso respecto a los productos líquidos del 76,72%. En las demás condiciones los rendimientos de los productos líquidos fueron inferiores al 55%.

Los productos líquidos obtenidos del proceso de pirólisis, a 400 °C y 2 horas de reacción, fueron destilados a presión atmosférica hasta 200 °C, para separar los productos más ligeros. El rendimiento total del proceso de pirólisis, respecto a los productos líquidos finales fue 32.64 %,

Los productos líquidos destilados fueron analizados para determinar su composición y sus propiedades físico químicas y como combustible. Se identificaron hidrocarburos desde C_5 hasta C_{27}, que corresponden a gasolina, keroseno y diesel. El producto obtenido participa de las propiedades de estos tres combustibles.

Por las propiedades determinadas, el producto obtenido es de buena calidad con respecto a las gasolinas, diesel y jet fuel comercializados por Petroecuador, el

contenido de azufre del producto, 0,004% en peso, determinado experimentalmente, es mucho menor que lo mínimo requerido para estos productos, así mismo otras propiedades determinadas en este trabajo de investigación como, la corrosión al cobre, índice de cetano, indicador de la calidad del combustible, y el poder calorífico son mejores que los comercializados.

Los productos gaseosos estuvieron compuestos de metano y etano, además de nitrógeno, dióxido de carbono e hidrógeno.

Los productos sólidos, tuvieron un contenido de carbón del 4,65% y de cenizas del 9,37%.

INTRODUCCIÓN

El consumo anual de plásticos en el mundo ha incrementado dramáticamente, desde aproximadamente 5 millones de toneladas en 1950 hasta cerca de 100 millones de toneladas en el 2009 (UNEP, 2009, p. 1).

En el año 2002, Ecuador generó 336 toneladas diarias de desechos plásticos (OPS, 2002). En el año 2009 se generaron aproximadamente 941 760 kg de desechos plásticos, en el sector bananero de las inmediaciones de la ciudad de Guayaquil (Quirola, Saltos y Centeno, 2010, p. 100).

Debido a la gran cantidad de desechos plásticos que se generan y la necesidad de soluciones alternativas a la disposición en rellenos sanitarios y a la combustión, los métodos de reciclaje terciario o reciclaje térmico como la pirólisis están siendo objeto de investigación por varios autores en el mundo

La pirólisis de productos plásticos especialmente de polietileno y polipropileno, que están constituidos exclusivamente por carbono e hidrógeno, puede resultar un método efectivo de obtener combustibles como keroseno, gasolina o diesel, que pueden ser utilizados como fuentes alternativas de energía a los comercializados tradicionalmente por Petroecuador.

El presente trabajo tiene como objetivo determinar las condiciones de temperatura y tiempo de reacción que favorecen la producción de hidrocarburos líquidos, a través de una pirólisis térmica en un reactor batch como método de reciclado de polietileno desechado de la industria bananera. Este estudio permite obtener información inicial sobre la selectividad del proceso y la posible utilización de los productos generados como fuente de energía alternativa.

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 LOS PLÁSTICOS

Los plásticos son polímeros sintéticos, formados por una repetición de moléculas unidas por enlaces covalentes, en algunos casos la repetición es lineal, y en otros casos son cadenas ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales (Billmeyer, 1975, p. 3).

Los plasticos, se forman por procesos químicos conocidos como polimerizaciones, en las que las moléculas de los monómeros se unen para formar polímeros en cadenas lineales o redes tridimensionales (Vincent, Álvarez y Zaragozá, 2006, p. 13).

Las propiedades de los plásticos son variadas, en dependencia de la naturaleza química del polímero, configuración de sus moléculas y del tipo de interrelación entre ellas, sin embargo los plásticos tienen algunas características generales como mala conducción del calor y electricidad, baja resistencia térmica, además de su costo relativamente bajo debido a su facilidad de manufactura (Sánchez, 2006, p. 182).

1.1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS

La clasificación de los plásticos puede hacerse bajo diferentes puntos de vista. Así, por ejemplo, la clasificación basada desde el punto de vista de su respuesta mecánica frente a temperaturas elevadas se pueden establecer dos grupos de plásticos: termoplásticos y termoestables (Beltrán y Marcilla, 2012, p. 62)

1.1.1.1 Termoplásticos

Los termoplásticos, son plásticos de cadenas formadas por enlaces covalentes lineales o ramificados, como se observa en la Figura 1.1, que tras el suficiente aporte calórico se vuelven deformables y adquieren plasticidad, de este modo, alcanzan un estado viscoso-líquido. Cuando el aporte calórico cesa y se enfrían a temperatura ambiente, vuelven a adquirir el estado sólido. (Hernández, M., 2007, pp. 27 - 28).

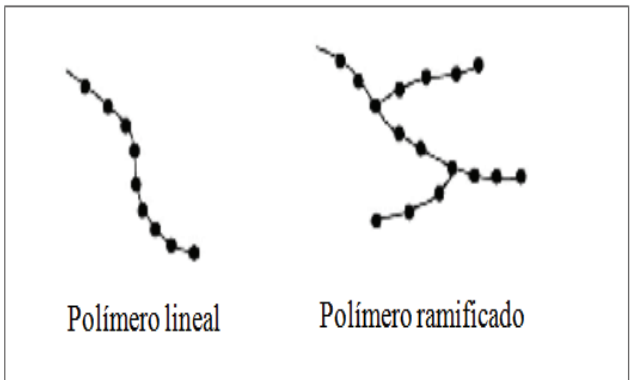


Figura 1.1 Estructura de polímeros lineales y ratificados
(Ali y Siddiqui, 2006, p. 364)

Los termoplásticos son polímeros lineales que pueden tener ramificaciones o no, son polímeros solubles en algunos disolventes orgánicos, y pueden ser reciclados debido a su capacidad de fundirse. Los termoplásticos más frecuentes son, polietileno, polipropileno, poliestireno y PVC. (Beltrán y Marcilla, 2012, pp. 62-63).

1.1.1.2 Termoestables

Los termoestables son polímeros cuyas cadenas individuales se encuentran unidas de manera lateral y adquieren un estado final reticulado (entrecruzado), y son insolubles e no se funden. Son materiales que presentan buenas propiedades a elevadas temperaturas, tienen buena resistencia química, rigidez, dureza superficial y estabilidad dimensional. Ejemplos de este tipo de plásticos son los

poliuretanos reticulados (PUR), las resinas de fenol-formaldehido y resinas de amina – formaldehido (Beltrán y Marcilla, 2012, pp. 63).

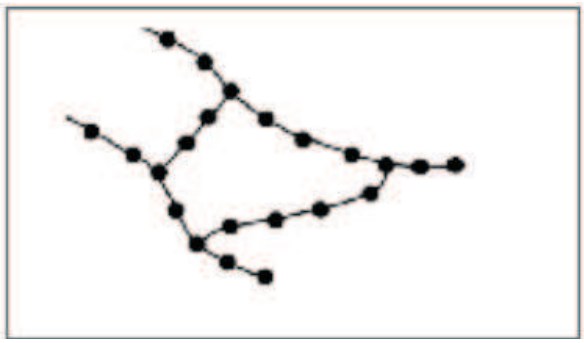


Figura 1.2 Estructura de un polímero reticulado
(Ali y Siddiqui, 2006, p. 364)

1.1.2 APLICACIONES DE LOS PLÁSTICOS EN LA AGRICULTURA

El objetivo del cultivo protegido es el modificar el entorno natural mediante diversas técnicas, para mejorar la calidad y cantidad de producción de los cultivos, además de alargar los periodos de recolección y extender áreas de producción. Con esto se busca utilizar de forma más eficiente el suelo, agua, energía, nutrientes y otros como radiación solar, temperatura y humedad ambiental (Castilla, 2007, p. 29)

Entre las ventajas que ofrecen los plásticos está su ligereza, buena resistencia mecánica, inalterabilidad, resiste bien la corrosión a los agentes químicos y abonos, hongos y bacterias, inocuidad, impermeabilidad al agua y gases y transparencia (Castilla, 2007, p. 35).

En la agricultura, los plásticos se utilizan en técnicas como alcolchado, túneles, cubiertas flotantes. A continuación se describen algunas de las técnicas mencionadas.

A) Acolchado

El acolchado es una técnica de control de ambiente y de protección adicional para cultivos, con el que se busca calentar el suelo que favorece el crecimiento de la planta, disminuir la cantidad de malezas, obtener productos más limpios y cosechas más tempranas (Borrego, Gómez y García, 2002, pp. 105-106).

Figura 1.3 Acolchado negro en cultivo de fresón
(Castilla, 2007, p. 26)

B) Cubiertas flotantes

Las cubiertas flotantes consisten en una lámina de plástico que cubre a las hileras de plantas, sin armazón que lo soporte, y el propio crecimiento del cultivo las elevan. Estas láminas son semipermeables y porosas, pudiendo realizarse riegos y tratamientos sin tener que quitarlas. Las cubiertas flotantes suele ser una protección eficaz para impedir infestaciones de insectos y mejora el microclima de la hilera de plantas, lo que mejora la precocidad, calidad y productividad del cultivo (Nuez, Gil y Costa, 1996, p. 372)

Figura 1.4 Cubiertas flotantes
(Nuez et al, 1996, p. 372)

C) Microtúneles

Como se observa en la Figura 1.5, son pequeñas estructuras recubiertas por láminas plásticas, y proveen una protección temporal al cultivo, con altura aproximada de 1 metro, de la misma manera que las cubiertas flotantes, los microtúnles sirven para proteger al cultivo de las temperaturas adversas, viento, lluvia, nieves y plagas, que permite mejorar la calidad, precocidad y productividad del cultivo (Castilla, 2007, pp. 26, 27, 36).

Figura 1.5 Tuneles bajos (microtúneles)
(Castilla, 2007, p. 27)

1.1.3 PLÁSTICOS EN LA INDUSTRIA BANANERA

El sector bananero ecuatoriano exportó en 2009 la cantidad de 271 793 000 cajas de banano que representan un ingreso aproximado de 1 900 millones de dólares por concepto de divisas y alrededor de 90 millones de dólares por concepto de impuestos al Estado. Además de la inversión de las plantaciones y suma 800 millones de dólares en industrias colaterales, entre estas el sector de los plásticos (Ledesma, 2010, p. 2).

Durante el periodo de cultivo, crecimiento y maduración del banano existen diversos desechos que se generan en las plantaciones bananeras, entre estos se encuentran plástico, mallas, alambres, rafia, mangeras, sacos plásticos, envases y sacos de papel (Dupuis y Méndez, 2006, p. 2)

El uso de fundas o bolsas para racimos de banano son una práctica extendida en las plantaciones de la fruta, este se realiza con la finalidad de evitar el daño de la fruta por frío y protección contra plagas, además de mejorar el rendimiento y la calidad del fruto, ya que ayudan a mejorar el microclima del crecimiento del banano y favorecen frutos más grandes y con menores roces provocados por el polvo y hojas de la planta. En la Figura 1.6 se muestra una funda de embolsado de banano, que se puede observar cuelgan de la mano inferior del racimo. (Robinson y Galán, 2011, p. 228)

Figura 1.6 Fundas para embolsado
(Robinson y Méndez, 2011, p. 230)

1.2 POLIETILENO

1.2.1 POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD

Polietileno de baja densidad, LDPE (Low Density Polyethylene), con masa específica 0.91 – 0.94, es soluble en muchos disolventes a temperaturas superiores a 100 °C, aunque no existen disolventes conocidos a temperatura ambiente (Billmeyer, 1975, p. 386).

El polietileno se obtiene por polimerización por adición a presiones altas, el producto tiene un peso molecular de orden de 10 000 a 40 000. Es un sólido parcialmente cristalino (50 – 60%) que funde alrededor de 150 °C. Es mal conductor de la corriente eléctrica (Bilurbina y Liesa, 1990, p. 24).

1.2.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

El polietileno de alta densidad, HDPE, (High Density Polyethylente) tiene la misma estructura química del LDPE, es decir, un producto de la adición de etileno. Sin embargo, difiere en la estructura de la cadena con bajas ramificaciones, la gran cristalinidad (80% - 90%) y el rango de masa específica de 0.940 – 0.965. La polimerización se lleva a cabo en una solución en un hidrocarburo solvente en un reactor agitado, a 100 °C y presiones sobre las 30 atmósferas. El tiempo de contacto es largo, de 0.5 a 2 horas. El polietileno lineal que tiene un alto nivel de cristalinidad diferente del polietileno ramificado en las siguientes propiedades: resistencia a las altas temperaturas (funde a 130 °C comparado con 105 °C); alta rigidez y resistencia a la tracción así como una mayor resistencia a la permeabilidad de los gases y las condiciones ambientales, y disminución de la ductilidad (menor elongación) y tenacidad. La transmisión de luz también se reduce con un aumento de la cristalinidad. En consecuencia, se complementa el uso de polietileno de baja densidad en el campo de los envases rígidos (principalmente botellas y contenedores fabricados a través de moldeo por soplado), cajas, películas rígidas, tubos rígidos, muebles, y aislamiento eléctrico. (Ram, 1997, p. 153)

En la Tabla 1.1 se muestran las propiedades físicas, térmicas y mecánicas de los polietilenos de baja y de alta densidad.

Tabla 1.1 Propiedades físicas y térmicas de los polietilenos de alta y baja densidad

Propiedad	LDPE	HDPE
Densidad (g/cm3)	0,86-0,92	0,94-0.96
Grado de ramificación	Alto	Bajo
Temperatura de fusión (°C)	105-110	125-135

(Hérnandez, M., 2007, p. 29)

1.3 CONSUMO DE PLÁSTICOS

El Ecuador es un país importador de materias primas para la elaboración de materiales plásticos, según el Banco Central del Ecuador, entre enero de 2010 y enero de 2011 se importaron un total de 129 922,19 toneladas de LDPE, HDPE, versus, un total de 132 468,61 toneladas entre enero del 2011 y enero de 2012, que implica, un incremento de la importación de este tipo de material. La distribución de los desechos sólidos en Ecuador, fue presentada en 2002 por la Organización Panamericana de la Salud, como se muestra en la Tabla 1.2 (Banco Central del Ecuador, 2013, párrafo 1)

Tabla 1.2 Naturaleza de los residuos sólidos en Ecuador en 2002 según la OPS

Material	Porcentaje (%)	Producción (ton/día)
Materia orgánica	79,43	5 298
Papel y cartón	10,63	709
Plástico	5,04	336
Vidrio	4,11	274
Metales	0,79	53
Total	**100,00**	**6 670**

(OPS y OMS, 2002, p. 8)

De la tabla anterior se puede notar que en 2002 se generaron alrededor de 336 toneladas diarias de desechos plásticos de origen doméstico, industrial y agroindustrial.

Aunque en Ecuador no existe una estimación de la distribución del origen de los desechos plásticos, como ilustración, en Argentina en el año 2000 el 5% de los desechos plásticos fue de origen agrícola, como se observa en la Figura 1.7.

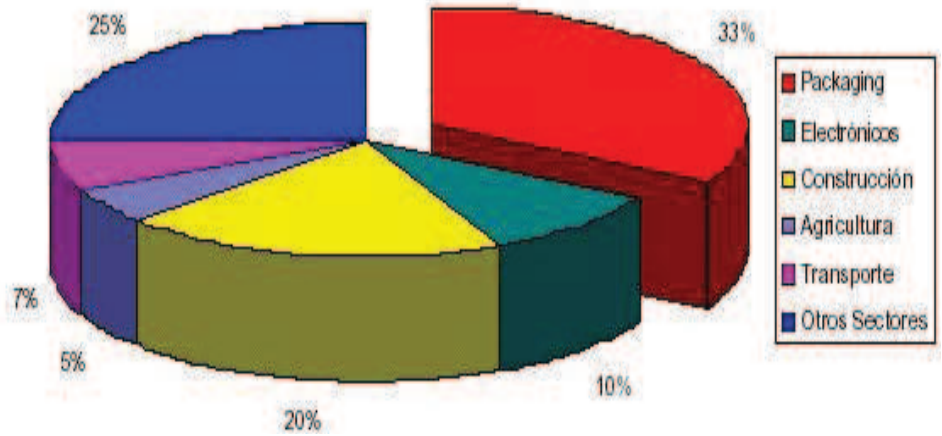


Figura 1.7 Consumo de plástico por sector de mercado
(Estrucplan, 2000, párrafo 4)

En la agroindustria especialmente el sector bananero ecuatoriano, ubicado en las poblaciones cercanas a Guayaquil, en el 2009, se produjeron aproximadamente 941 760 kilogramos de desechos plásticos, ya que después de utilizar las fundas de embolsado y las faldillas, estas son desechadas y dispuestas en rellenos sanitarios, pero por el problema ambiental que esto significa, se han iniciado trabajos conjuntos entre las bananeras y familia del sector, para fomentar el reciclaje de una porción de estos materiales, que después de un proceso de lavado y secado, son vendidos a centros de reciclaje o fábricas de producción de materiales plásticos para ser utilizados como materia prima, el resto de fundas de embolsado y faldillas desechadas, se desechan. (Quirola et al., 2010, p. 100)

1.4 MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS

1.4.1 RELLENOS SANITARIOS

Un relleno sanitario es una técnica para la disposición final de los residuos sólidos en el suelo. Esta técnica de disposición de sólidos busca no causar molestia ni peligro para la salud humana durante su operación, ni después de terminada la misma, para esto se cubren los restos diariamente con capas de tierra y

compactándola para reducirlo hasta el menos volumen posible. (OMS, OPS y Ministerio de Salud de Perú, 1984, p. 3).

Un relleno sanitario, además de ser la primera opción para la disposición final de los desechos sólidos tiene además las siguientes ventajas, fácil manejo con ayuda de drenajes y tratamientos de aguas lixiviadas, drenaje de gas por chimeneas y cubierta de los desechos, ventajas económicas para las municipalidades, vida útil larga, y menor molestia para los ciudadanos, si el terreno del relleno fue seleccionado lejos de sitios habitados (Röben, 2002, p. 4)

En ciertos rellenos sanitarios se instalan quemadores de gas en la parte superior de los respiraderos para quemar el gas que se escapa. El aumento en el precio de los combustibles en la década de 1970 hizo despertar el interés en la posibilidad de recuperar el gas de los rellenos sanitarios, en Estados Unidos en 1 983 había más de 20 proyectos en proceso de realización, para recuperar y purificar el gas de rellenos sanitarios para uso interno en la generación de calor y energía, o para uso externo como combustible. (Henry y Heinke, 1999, p 608)

1.4.2 RECICLAJE DE RESIDUOS PLÁSTICOS

El reciclado de residuos plásticos consiste en la reutilización de este material para la formación de nuevos productos o en la recuperación de los monómeros iniciales para ser utilizados en otros procesos industriales (Alonso, 2008, p 19)
El reciclaje de plásticos empezó a promoverse a finales de los años 60 e inicios de los 70, en 1969 la producción de plásticos alcanzó 8,5 millones de toneladas, de los cuales el 78% eran termoplásticos, es decir, aptos para ser reciclados (Hernández, M., 2007, p. 36).

Las técnicas de reciclaje de plásticos presentes en los residuos sólidos se describen a continuación (Castells, 2000, p 438)

1.4.2.1 Reciclado físico o mecánico

Esta técnica consiste en una serie de operaciones de preparación de los plásticos, como trituración, lavado y clasificación para el aprovechamiento del material para formar nuevos productos.

1.4.2.2 Reciclado químico

Esta técnica de reciclaje de plásticos consiste en la transformación de las largas cadenas poliméricas en cadenas de hidrocarburos más ligeras para su posterior aprovechamiento en otros procesos. Dentro del reciclado químico se encuentran procesos de gasificación, pirólisis, hidrogenación, etc.

1.4.2.3 Reciclado energético

Este proceso consiste en someter a los materiales plásticos a incineración aprovechando su elevado poder calórico para generar energía. Ciertos procesos del reciclaje químico, como la gasificación pueden ser considerados como etapas previas del reciclaje energético.

El reciclado energético también puede realizarse en ausencia de oxígeno. Esta técnica puede subdividirse en tres categorías: pirólisis, oxidación parcial y reducción. La pirólisis se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, la oxidación parcial incluye una pequeña cantidad de oxígeno y en la reducción la atmósfera está constituida por hidrógeno o monóxido de carbono. (Hernández, M., 2007, p. 39)

1.5 PIRÓLISIS

La pirólisis es una técnica de reciclado térmico de descomposición molecular, en ausencia de oxígeno, cuyos productos están constituidos por moléculas de menor tamaño que la original.

Por la ley de conservación de masa, los productos de pirólisis de plásticos distribuidos en tres fases: gas, líquido, y sólido, están constituidas por el mismo tipo de elementos que las materias primas, y sus proporciones son relativamente conservadas. (Buekens, 2006, p 8)

La degradación térmica de las macromoléculas es un proceso endotérmico y por tanto requiere cantidades considerables de energía, pero tomando en cuenta la baja conductividad de los materiales plásticos, se eleva todavía más la energía requerida para que el proceso de pirólisis se lleve a cabo, se necesita emplear temperaturas sobre los 600 ºC, para que la degradación térmica de los materiales plásticos se dé en su totalidad. (Buekens, 2006, p. 8; Hernández, M., 2007, p. 42)

1.5.1 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA

La descomposición de plásticos, puede ser considerada como desagregación del polímero en productos de menor número de moléculas. En general el mecanismo de reacción de la degradación térmica, comprende las siguientes etapas: iniciación, propagación y terminación, etapas propias de un mecanismo de estas características, donde las reacciones de abstracción o transferencia de hidrógeno, que son reacciones donde pasa un átomo de hidrógeno de una molécula a otra, o de un átomo de carbono a otro en la misma molécula, son relevantes en las distintas etapas que componen el proceso (Hernández, M., 2007, p. 92).

1.5.1.1 Iniciación

Existen dos tipos de mecanismos de degradación térmica de un polímero: *ruptura en el fin de cadena* y *ruptura aleatoria de la cadena* como se puede observar en la Figura 1.8. La ruptura de fin de la cadena o depolimerización, es la liberación sucesiva de las correspondientes unidades monoméricas al final de la cadena. La división aleatoria de la cadena ocurre por la ruptura de la cadena en puntos aleatorios, como enlaces más débiles o presencia de impurezas, dando una variada mezcla de fragmentos usualmente más largos que las unidades monoméricas. Estos dos tipos de mecanismos de degradación térmica pueden ocurrir combinados o por separado, en el primer caso, que es lo usual, la depolimerización de la cadena es a menudo la degradación dominante (Arena y Mastellone, 2006, pp. 456- 457)

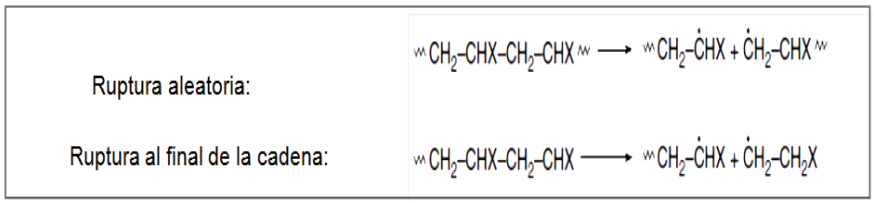


Figura 1.8 Mecanismo de reacción de degradación de polímeros, Iniciación
(Lee, 2006, p. 131)

1.5.1.2 Propagación

Es la liberación de los fragmentos monómeros olefinicos, de los radicales primarios. Una vez formado el nuevo radical este debe estabilizarse, proceso que se lleva a cabo mediante dos rutas que implican reacciones de transferencia de hidrógeno, y conducen a la formación de especies olefínicas y fragmentos poliméricos. A continuación se describen las dos rutas (Lee, 2006, p. 130).

Ruta 1

La transferencia de hidrógeno intramolecular implica el paso de un hidrógeno de un carbono a otro dentro de la misma molécula. Este proceso se presenta en la Figura 1.9 (Hernández, M., 2007, p. 95).

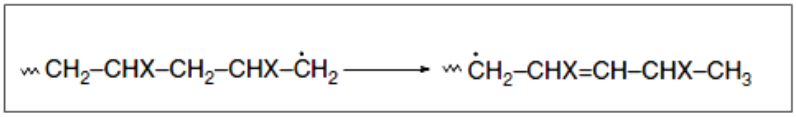


Figura 1.9 Transferencia intramolecular de hidrógeno
(Lee, 2006, p. 131)

La rotura en posición β, Figura 1.10, del radical formado en la etapa de iniciación que conduce a la obtención del monómero constituyente del material degradado y un nuevo radical (Lee, 2006, p. 131)

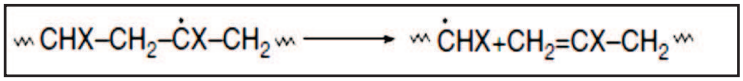


Figura 1.10 Ruptura en posición β
(Lee, 2006, p. 131)

Ruta 2

Esta ruta implica un único paso, la transferencia intermolecular que supone la abstracción de un hidrógeno de una cadena cercana, como se muestra en la Figura 1.11 (Hernández, M., 2007, p. 95).

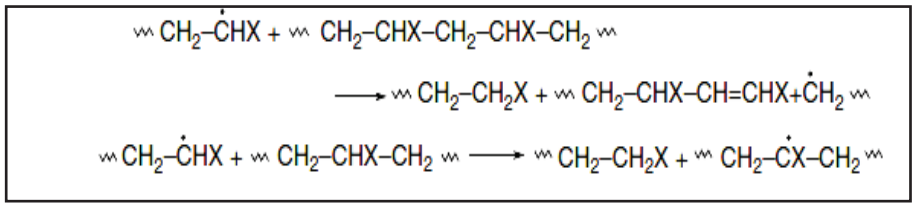


Figura 1.11 Transferencia intermolecular de hidrógeno
(Lee, 2006, p. 131)

Cuando existe transferencia intramolecular de hidrógeno y posterior ruptura del enlace en posición β respecto al radical, se da lugar a la formación de un compuesto insaturado. Cuando se da transferencia intermolecular, que se supone es la abstracción de un hidrógeno de una cadena cercana, el resultado es un compuesto saturado. En el caso del polietileno, el mecanismo de transferencia intramolecular está muy favorecido debido a la enorme cantidad de hidrógenos que se encuentran en la cadena de polímero a degradar, siendo el proceso mayoritario. Estos diferentes mecanismos están relacionados a la energía de disociación de los enlaces, defectos en la cadena polimérica, presencia de aromáticos y de halógenos u otros heteroátomos. Si en la molécula existe abundancia de hidrógenos, las reacciones de transferencia y posterior ruptura en β se verán favorecidas. Las reacciones de formación de monómeros, así como la de transferencia de hidrógeno durante la etapa de propagación, se ven influenciadas por la temperatura. A elevadas temperaturas la generación de monómero o rotura β, está mucho más favorecida que a temperaturas moderadas y se genera un mayor número de radicales cortos (Hernández, M., 2007, p. 95-96; Lee, 2006, p. 132).

1.5.1.3 Terminación

Durante esta etapa se produce la recombinación de radicales. Puede llevarse a cabo por la unión de dos radicales, para generar una nueva molécula (modo bimolecular) o por la desproporción de los macroradicales primarios, dando lugar a un alcano y una olefina, como se puede ver en la Figura 1.12 (Lee, 2006, p. 130).

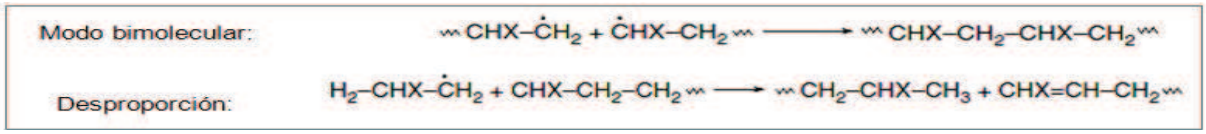


Figura 1.12 Terminación
(Lee, 2006, p. 131)

1.5.2 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS

Entre los factores que inciden en el rendimiento del proceso se pueden citar los siguientes: temperatura de operación, tipo de reactor, velocidad de calentamiento y presión. Cada uno influencia de manera distinta en la distribución de los productos del proceso. A continuación, se comentan los factores que tienen mayor influencia en la pirólisis de plásticos.

1.5.2.1 Tipo de plástico

Además de la temperatura de pirólisis, el tipo de plástico también es un factor que determina el tipo y estructura de los hidrocarburos resultantes, así por ejemplo, aunque la pirólisis de PE y PP. resultan en hidrocarburos líquidos entre C_3 y C_{25} y están compuestos por olefinas y parafinas lineales, pero el rango de gasolinas obtenidas por pirólisis de PP. tienen mayor número de octano a comparación de las obtenidas por pirólisis de PE. (Zadgaonkar, 2006, p. 724).

Los plásticos en cuya composición se encuentra oxígeno, como el polietilen-tereftalato (PET), producen gran cantidad de gases, mayormente dióxido y monóxido de carbono; productos sólidos con gran cantidad de carbón y productos oxigenados, además forma ácido tereftálico y acido benzoico, que pueden corroer y debilitar la infraestructura para el proceso de pirólisis, y que si bien pueden ser compuestos interesantes de obtener, se necesita hacer una purificación posterior, ya que otros compuestos orgánicos también son producidos como impurezas incrementado el costo de producción (Masuda y Tago, 2006, p 168; Williams, 2006, p. 291)

Los polímeros en cuya composición contienen nitrógeno o azufre, como el poliuretano que tiene nitrógeno y el sulfuro de polifenileno que tiene azufre, generan compuestos peligrosos como el NOx y SOx, debiendo realizarse una limpieza de los productos gaseosos antes de su emisión a la atmósfera. Sin embargo, la pirólisis de PS a temperatura entre 380 y 420 °C generan una buena

proporción de productos líquidos (alrededor de 97% a su temperatura óptima de pirólisis, 395 °C), y sin generar una cantidad significativa de gases. Los componentes de los productos líquidos son estireno, etil benceno, tolueno y algo de benceno. El combustible producido tiene una gran cantidad de compuestos aromáticos y baja estabilidad al almacenamiento. (UNEP, 2009, p. 9; Scheirs, 2006, p. 388)

El PVC no es recomendado para la pirólisis, esto debido a que contiene alrededor de 57% en peso de cloro, lo que afecta la calidad del combustible obtenido y produce compuestos clorados, que pueden convertirse en ácido clorhídrico, compuesto altamente tóxico y corrosivo (Sheirs, 2006, p 390).

Además de la utilidad de los productos de pirólisis como combustibles, estos también pueden ser utilizados como materias primas para la obtención de productos químicos, de esta manera el etileno y el propileno, resultantes de la pirólisis de polietileno y polipropileno respectivamente, así como también los ácidos tereftálico y benzoico producidos por pirólisis de PET.

Otra aplicación de estos compuestos líquidos es su uso como carburante, los líquidos obtenidos contienen compuestos comparables con los compuestos presentes en las gasolinas. Los aceites generados tienen una buena combustibilidad y valor calorífico y pueden ser usados en las refinerías catalíticas de petróleo para la obtención de gasolina. (Hernández, M, 2007, p. 38)

Las principales ventajas de utilizar la pirólisis como medio de reciclado, es que sus productos pueden ser usados para la generación de energía y para la fabricación de productos químicos. Además, si se compara esta técnica con la incineración, se reduce el impacto ambiental del tratamiento, ya que no incorpora oxígeno en el medio de reacción.

1.5.2.2 Temperatura de pirólisis

La temperatura es el parámetro más importante en el proceso de pirólisis y puede ubicarse en tres niveles, temperatura baja <400ºC, temperatura media 400ºC–600ºC y temperatura alta >600ºC. El proceso de pirólisis empieza aproximadamente a los 300ºC e incluso antes para algunas resinas termosensitivas. Dependiendo de la temperatura a la que se someta la muestra se obtienen diferentes proporciones de los productos gaseosos, líquidos y sólidos (Buekens, 2006, p 6).

En la pirólisis de polietileno, el rango de temperatura a la que se obtiene la máxima conversión se encuentra entre 420 y 500 ºC. A una temperatura moderada 400 – 500 ºC, la porción de gas en los productos es de 20 – 40%, la proporción de productos líquidos varían entre 35 – 70% y el residuo entre 10 – 30%. A altas temperaturas aproximadamente 800 ºC, el mayor producto es etileno, propileno y metano. Una producción alta de aceite 94,5%, compuesta mayormente por hidrocarburos C_{10}- C_{30}, puede obtenerse por pirólisis entre 400 y 450ºC del polietileno de alta densidad. La fracción gaseosa que contiene principalmente hidrógeno e hidrocarburos C_1 – C_5, pueden llegar a ser solo del 5,5% de los productos (Blazsó, 2006, p. 322; Xingzhong, 2006, p. 731).

1.5.2.3 Velocidad de calentamiento

Uno de los parámetros más importantes es la velocidad de calefacción del material, que se define como la velocidad correspondiente al tiempo necesario para que las partículas se calienten desde temperatura ambiente hasta la temperatura de descomposición. Dependiendo de la velocidad de calefacción pueden variar la proporción de los productos gaseosos, líquidos y (Conesa, 1996, p. 44)

A) Pirólisis convencional: se realiza a bajas temperaturas, velocidades de calentamiento también bajas (menores que 20 K/min), y tiempos de residencia

elevados, también se la conoce carbonización. En este tipo de pirólisis la fase gaseosa contiene menor cantidad de metano, etano y propano que en la pirólisis flash (Gao, 2010, p 28; Jung y Fontana, 2006, pp. 255, 256).

B) Pirólisis rápida*:* se realiza a temperaturas bajas, altas velocidades de calentamiento y tiempos de residencia cortos. La fracción líquida se ve favorecida, la tasa de calentamiento varía entre 10 – 100 K/min. (Fernández, Y., 2010, p. 26; Gao, 2010, p. 17)

C) Pirólisis instantánea*:* es el proceso en el que se obtiene descomposición o vaporización del material sobre 10 000 K/s, se favorece la proporción de volátiles y líquidos condensables (Fernández, Y. 2010 , 27; Gao, 2010, p. 17)

Un incremento de la temperatura de pirólisis de polietileno favorece la producción de la fase gaseosa y disminuye la fracción líquida. Durante la pirólisis rápida de polietileno, decrece la producción del producto líquido y se incrementa la del producto gaseoso, cuya composición consta principalmente consta de metano, etileno, etano y propano. Si la temperatura se incrementa, el contenido de propano y propeno decrece, mientras aumenta el metano y etileno (Jung y Fontana, 2006, p. 255).

1.5.2.4 Tipo de reactor utilizado

En bibliografía existe una diversidad de estudios de pirólisis térmica y catalítica, donde se emplean diferentes tipos de reactores. Dependiendo del tipo de reactor, los parámetros de reacción como tiempo de residencia, velocidad de calefacción, temperatura, etc., tendrían mayor o menor influencia sobre los resultados obtenidos.

El tipo de reactor es seleccionado por consideraciones técnicas como son la transferencia de calor y manipulación para la alimentación y residuos. El tipo de reactor determina la transferencia de calor, tipo de mezclado, y tiempos de

residencia de la fase gaseosa y líquida. A continuación se describen brevemente algunos tipos de reactores.

El reactor de tornillo, Figura 1.13, que ha sido aplicada ampliamente en el proceso de plásticos, consiste en un tornillo a través del cual circula la muestra e un ambiente libre de oxígeno y es calentado externamente. Los residuos sólidos y los productos de la pirólisis son separados y colectados al otro extremo del tornillo. Las ventajas de este tipo de reactor es que la viscosidad de los plásticos no es un inconveniente ya que el flujo del producto se realiza con ayuda del motor del reactor, y la velocidad de alimentación puede ser controlada y ajustada mediante la velocidad de rotación del extrusor, lo que determina el tiempo de residencia de los plásticos (Gao, 2010, pp. 18-19)

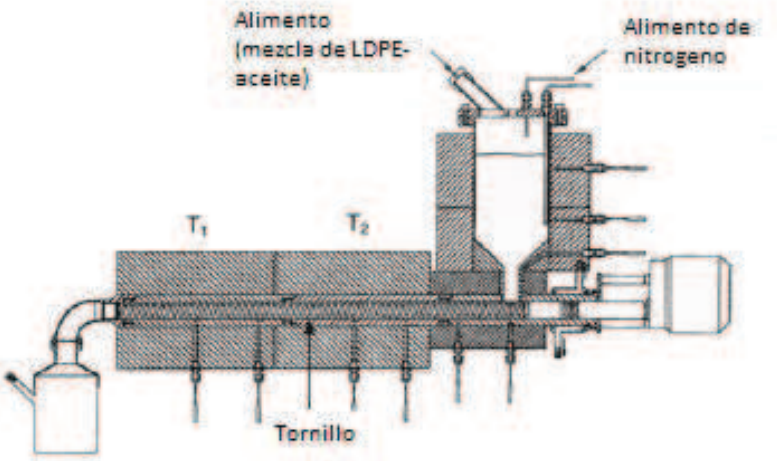


Figura 1.13 Diagrama esquemático de un reactor de tornillo
(Hernández, M., 2007, p. 81)

El reactor tipo extrusor, funciona de manera similar al reactor de tornillo, está constituido por un sistema de giro, rodeado por un horno que calienta el sistema. El material fundido ingresa al reactor, donde se produce la primera descomposición del material original, y los productos generados pueden ser conducidos a un segundo reactor, para continuar con la descomposición térmica o catalítica. En la Figura 1.14 se muestra el diagrama esquemático de un reactor tipo extrusor (Hernández M, 2007, p 82).

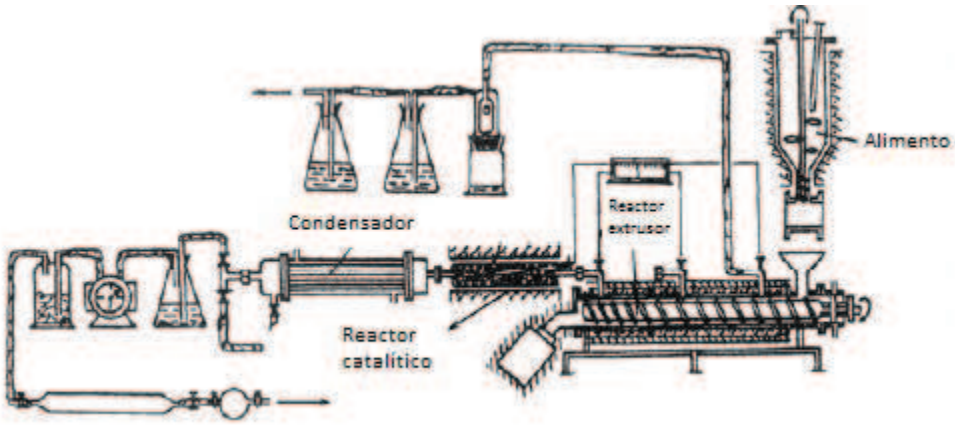


Figura 1.14 Diagrama esquemático de un reactor tipo extrusor
(Hernández, M., 2007, p. 82)

El reactor de tanque agitado, que se muestra en la Figura 1.15, está provisto de un sistema de agitación en el interior, cuyo objetivo es conseguir un craqueo uniforme del material introducido mediante homogenización continua, este tipo de reactor es utilizado para la pirólisis de plásticos para conseguir ceras (Fernández Y, 2010, p. 27).

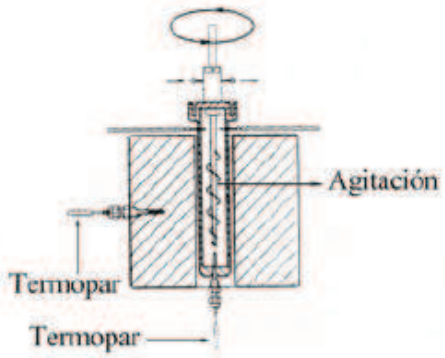


Figura 1.15 Diagrama esquemático de un reactor de tanque agitado
(Hernández, M., 2007, p. 83)

El uso de este reactor, para la descomposición del polietileno de alta densidad a temperaturas de calefacción comprendidas entre 360 y 420 ºC, produce un sólido blanco (ceras), con alto contenido de olefinas. (Hernández, M., 2007, p. 83)

El reactor de lecho fluidizado, el esquema de este tipo de reactor se muestra en la Figura 1.16, es utilizado en procesos de degradación, debido a sus buenas

características de transferencia de calor y su utilidad para el tratamiento de mezclas de plásticos. Las condiciones de operación y las dimensiones de este tipo de reactor son diversas, ya que se puede trabajar en forma continua o discontinua, se puede alterar la atmósfera de reacción. Sus limitaciones son el manejo de una gran cantidad de arena u otro material inerte, es inevitable la segregación del lecho y existen el riesgo de la aparición de zonas muertas en el lecho y el intervalo de residencia de los gases en el interior del reactor es limitado (Alonso, 2008, pp. 27-28)

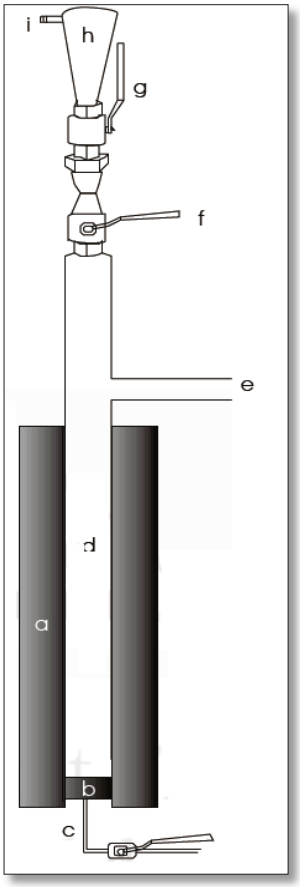


Figura 1.16 Diagrama esquemático de un reactor de lecho fluidizado: a)horno, b) placa porosa, c) entrada del gas d) cuerpo del reactor, e) salida de los compuestos generados, f) válvula del reactor, g) válvula de la tolva, h) tolva, i) entrada de gas de purga de tolva

(Hernández, M., 2007, p. 135)

El reactor de lecho fijo, que se muestra en la Figura 1.17, es un reactor ampliamente utilizado en trabajos de degradación de diversos materiales, y

mezclas de plásticos, con o sin catalizador. En este tipo de reactor, se puede evaluar la influencia de la actividad catalítica (Hernández, M., 2007, pp. 82-83)

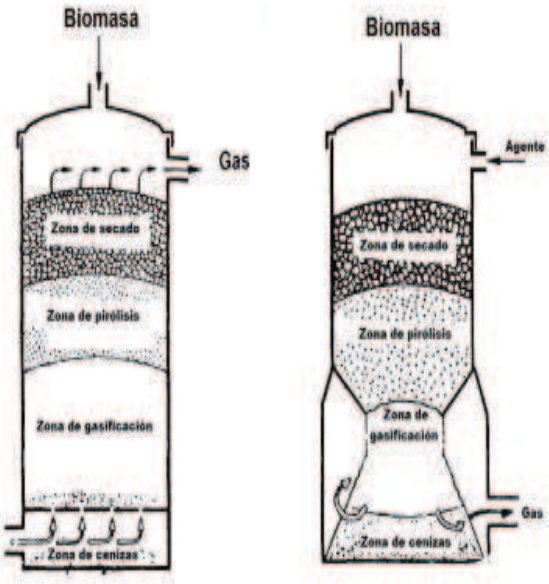


Figura 1.17 Diagrama esquemático de un reactor de lecho fijo para pirólisis de biomasa (García, 2011 p. 19)

1.5.2.5 Otros parámetros que afectan a la pirólisis

El proceso de pirólisis se ve afectado por otros parámetros y los más importantes se citan a continuación.

A) Tiempo de pirólisis: Tiempos largos de residencia, favorecen reacciones secundarias donde los productos principales se convierten en productos secundarios, modificando la distribución de los productos obtenidos en la primera etapa de pirólisis; de forma general se puede indicar que tiempos de residencia largos disminuye el rendimiento de productos líquidos y aumenta el de producos gaseosos (Alonso, 2008, p 30).

B) Presión de operación*:* Aunque la pirólisis debe llevarse a cabo en atmósferas carentes total o parcialmente de oxígeno, se puede realizar este

proceso bajo atmósferas de materiales inertes y con aplicación o sin aplicación de vacío. Los puntos de ebullición de los productos de la pirólisis se ven incrementados bajo presiones altas, generándose más gases no condensables y decrece la cantidad de productos líquidos. También el peso molecular medio de los gases decrece con el incremento de la presión (Gao, 2010, p. 25)

C) Presencia de catalizadores*:*-Los catalizadores influencian la cinética de la descomposición, y por lo tanto la distribución de los productos. Numerosos estudios se han llevado a cabo para conocer la distribución de productos de la pirólisis usando diferentes tipos de catalizadores.

La intención del uso de catalizadores es aumentar el rendimiento de ciertos productos valiosos industrialmente, aumentando el valor del reciclado, además de disminuir la temperatura del proceso. Entre los catalizadores utilizados para la pirólisis catalítica de plásticos, se encuentran catalizadores ácidos como las zeolitas, y los catalizadores de craqueo catalítico. (Hernández M, 2007, p. 51).

Comparada con la degradación térmica, la degradación catalítica muestra un incremento de los productos líquidos, mientras que los residuos se reducen, debido a la descomposición de los productos más pesados en productos más ligeros. (Lee, 2006, p. 142).

Una gran variedad de catalizadores han sido utilizados en la pirólisis de PE, entre estos se destacan las zeolitas por su particular efectividad, especialmente cuando no se ha utilizado catalizador. Las zeolitas son materiales que presentan una notable acidez, favoreciendo las reacciones de transferencia de hidrógeno, así como, ciertos efectos estéricos, efecto de un compuesto debido al tamaño o posición de los grupos sustituyentes en el curso de una reacción química, permiten la selección de los productos generados, y han motivado su uso frecuente en la pirólisis de materiales poliméricos. (Hernández, M., 2007, pp. 51-52; White, 2006, p 45)

Durante la pirólisis de plásticos pueden existir dos tipos de contactos con catalizadores, contacto en fase líquida o contacto en fase vapor, en ambos casos pueden utilizarse varios catalizadores como zeolitas, alumina, silica-alumina y catalizadores de craqueo catalítico, estos ultimos son utilizados a nivel industrial para la conversión de fracciones de petróleo de alto peso molecular, en materiales con alto contenido en compuestos aromáticos y moléculas en el rango C_5-C_{10}, compuestos que pueden ser utilizados como combustibles (Hernández, M., 2007, p. 62; Lee, 2006, p. 147).

1.6 PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO

Mediante la pirólisis el polietileno se descompone para formar un gran número de moléculas pequeñas de hidrocarburos y de monómeros. Los productos de la pirólisis de polímeros como el polietileno se distribuyen en tres fases: gaseosas, líquidas y sólidas. En general, los productos gaseosos tienen entre sus componentes a los monómeros de los polímeros, los productos líquidos son aceites de varios pesos moleculares y de diferentes puntos de ebullición, y los productos sólidos son ceras residuales. A continuación se comentan las características, composición y propiedades de los productos de la pirólisis de polietileno.

1.6.1 PRODUCTOS GASEOSOS

Los productos gaseosos obtenidos de la pirólisis son usualmente combustibles con un poder calórico bajo o medio. Contienen monóxido de carbono que varía entre 15 a 30% del volumen, el hidrógeno que también es parte de los productos gaseosos varía entre 10 y 20% del volumen, el metano constituye entre el 2 al 4% y se caracteriza porque aumenta el poder calórico. También se encuentran gases no combustibles, como dióxido de carbono y nitrógeno que constituyen una gran proporción de los productos finales. El dióxido de carbono varía entre 5 y 15% y el nitrógeno entre el 45 al 60%. Altos porcentajes de dióxido de carbono indican una

reducción incompleta del material. Compuestos C_3, C_4 y C_5, etano y metano son los principales componentes de los productos gaseosos de la pirólisis de HDPE a 400 °C (Ali y Siddiqui, 2006, p. 375; Lee, 2006, p. 139)

1.6.2 PRODUCTOS LÍQUIDOS

Como regla general, los productos gaseosos y líquidos de la pirólisis de plásticos son una mezcla de diferentes tipos de componentes. Los productos de la pirólisis de polietileno son principalmente hidrocarburos alifáticos de alto peso molecular (C_5-C_{30}), que contienen olefinas y diolefinas (Alonso, 2008, p 25; Buekens, 2006, p. 7; Lee, 2006, p. 144).

1.6.3 PRODUCTOS SÓLIDOS

Los productos sólidos han sido poco estudiados hasta la actualidad, debido a que los productos líquidos y gaseosos pueden ser utilizados como combustible o productos bases de la industria petroquímica, y además son los productos con menor rendimiento. Sin embargo debido a la naturaleza de los materiales pirolizados, estos están compuetos por carbono y se presume de las impurezas de los plásticos (Alonso, 2008, p. 107).

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIALES Y EQUIPOS

2.1.1 MATERIALES

En el desarrollo de este proyecto se utilizaron fundas polietileno de desecho de las plantaciones bananeras cercanas a la ciudad de Guayaquil y que fue provisto por la empresa Plastipoli.

2.1.2 EQUIPOS

En el desarrollo de este proyecto se utilizaron los siguientes equipos, distribuidos de acuerdo a las actividades realizadas:

A) Análisis de materias primas

- Espectrofotómetro de Infrarrojos de Transformadas de Fourier, Perkim Elmer, Spectrum One
- Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) Netzsch 204 F1 Phoenix
- Balanza Shimadzu Libror AEL-40SM, con apreciación de 0,00001 g
- Balanza analítica ADAM PW 124, con apreciación de 0,0001 g
- Mufla Lindberg, con regulador de temperatura de 0 – 1200 ºC

B) Pirólisis y destilación de productos líquidos

- Reactor de altas presiones BETRIEBSDRUCK, acero inoxidable, capacidad 1 litro, 300 psig
- MultimetroPro’skit MT-1260

- Termostato Thermomix 1441 B. Braun

C) Análisis de los productos obtenidos

- Cromatógrafo de gases Varian 3700
- Cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500
- Destilador Precision Cientific 74730
- Refractómetro ATAGO NAR-1T
- Analizador de corrosión a la lámina de cobre KoehlerInstrument
- Analizador de poder calorífico Bom CalorimeterParr
- Phímetro Thermo Scientific Orion 3Star
- Viscosímetro: 1C A780 Cannon, Constante: 0,03127 (mm^2/s)/s (0,03127 cSt/s)
- Analizador de azufre por fluorescencia de rayos-X OXFORD LZ-01P

2.2 ADECUACIÓN DE EQUIPOS

2.2.1 ADECUACIÓN DEL REACTOR

El reactor marca BETRIEBSDRUCK utilizado para las pruebas de pirólisis es un rector tipo batch con agitador, fabricado de acero inoxidable y con calentamiento mediante resistencias eléctricas externas. El sellado del reactor se realizó con una tapa, también de acero inoxidable, con dos salidas superiores, un manómetro y una vaina de acero inoxidable para colocar una termocupla. El parámetro más importante del proceso de pirólisis es la temperatura interna del reactor, cuyo incremento se debe al calentamiento externo realizado por resistencias eléctricas. Para controlar este parámetro se acopló un controlador de temperatura tipo si-no en conjunto con una termocupla.

2.2.2 ADECUACIÓN DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO Y COLECCIÓN DE PRODUCTOS LÍQUIDOS Y GASEOSOS

Para el enfriamiento de los productos gaseosos y líquidos obtenidos por pirólisis, se construyó un intercambiador de calor de tubos concéntricos de acero al carbono, sin embargo debido al material en el que fue construido no fue posible evaluar visualmente el flujo de productos que circulan a través del mismo, razón por la cual, este intercambiador fue desechado y sustituido por un intercambiador de calor de vidrio. Para la colección de los productos líquidos, al final del intercambiador de calor se acopló un matraz con salida lateral. Los productos líquidos pasaron a través del refrigerante y se depositaron en el fondo del matraz para su tratamiento posterior.

Para la colección de los productos gaseosos se acopla a la salida lateral del matraz un colector de gases de vidrio con dos llaves laterales para poder almacenar y transportar el gas colectado. Durante las pruebas de pirólisis, se utilizó una manguera conectada al extremo libre del colector de gases y mediante burbujeo en agua se evaluó la presencia de productos gaseosos En la Figura 2.1 se muestra el esquema del reactor y del controlador de temperatura acoplado, junto con el sistema de colección de productos.

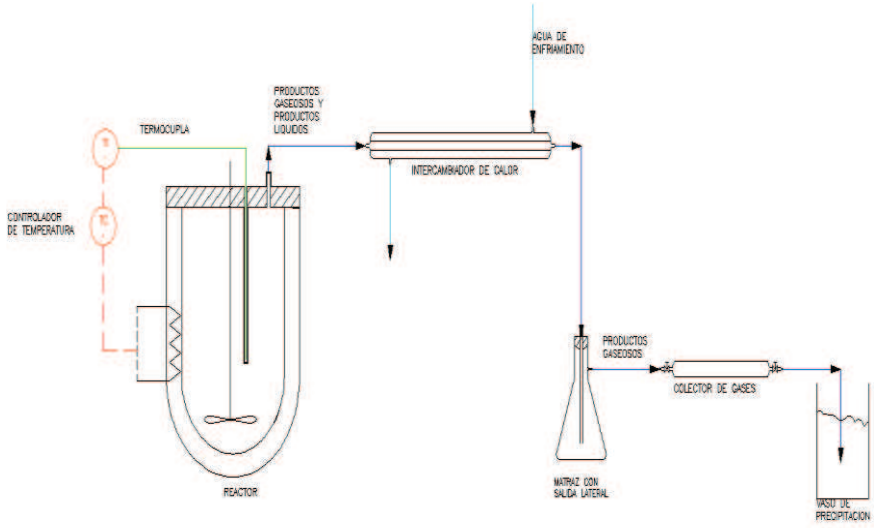


Figura 2.1 Esquema del sistema de pirólisis de polietileno y colección de productos

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

El material proveniente de las plantaciones de banano cercanas a la ciudad de Guayaquil y que fue utilizado durante este proyecto fue provisto por la empresa Plastipoli, sin embargo no se conocía el tipo de polietileno, de alta o de baja densidad, por lo que fue necesario caracterizarlo. Los métodos de análisis utilizados en este proceso fueron calorimetría diferencial de barrido y espectroscopia de infrarrojos.

2.3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

Para este análisis se preparó la muestra triturada por Melt pressing para laminarla, método que consistió en aplicar una presión de 24 000 psi a una temperatura de 200 °C, a 3 gramos de muestra por 2 minutos, la muestra laminada no necesitó de este tratamiento. Las muestras fueron analizadas por transmitancia en el Espectrofotómetro de infrarrojos de Transformadas de Fourier, Perkim Elmer, Spectrus One.

2.3.2 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)

A través de esta técnica se determinó la temperatura de fusión de las muestras para posteriormente identificar el tipo de polietileno al que pertenecen, de alta o de baja densidad. Se utilizó el Calorimetro de barrido diferencial Netzsch 204 F1 Phoenix, de acuerdo condiciones que se muestran en el Anexo I.

2.4 ENSAYOS PRELIMINARES PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

2.4.1 PARÁMETROS Y VARIABLES DEL PROCESO

Se realizaron procesos de pirólisis a 250 °C, para evaluar el tipo de productos que se podrían obtener a temperaturas menores de 300 °C, temperatura seleccionada en base a bibliografía para realizar los procesos de pirólisis y obtención de hidrocarburos.

Para procesos posteriores, las variables del proceso fueron temperatura y tiempo de reacción; mientras que los parámetros fueron presión y cantidad de muestra. En la tabla 2.1 se muestran los valores de los parámetros utilizados.

Tabla 2.1 Parámetros del proceso de pirólisis de polietileno

PARÁMETRO	VALOR
Cantidad de muestra (g)	100
Presión (atm)	0,72

En la tabla 2.2 se muestran los valores de las variables que fueron definidas considerando la temperatura máxima de operación del reactor, 400 ºC, y temperaturas y tiempos de pirólisis en base a bibliografía. Se realizaron nueve ensayos (E_1, E_2, E_3,…E_9), cada uno a un par temperatura – tiempo de reacción diferente, para poder evaluar su influencia sobre la cantidad de productos líquidos obtenidos.

Tabla 2.2 Variables y ensayos de pirólisis de 100 g polietileno triturado

	Temperatura (ºC)		
Tiempo de reacción (h)	**300**	**350**	**400**
0,5	E1	E2	E3
1,0	E4	E5	E6
2,0	E7	E8	E9

Los ensayos de pirólisis fueron realizados según el proceso que se muestra en la Figura 2.2. Se cargó y selló el reactor con 100 gramos de muestra, se pirolizó la muestra a la temperatura y tiempo de reacción definida para cada ensayo. Los productos gaseosos y líquidos provenientes del reactor fueron enfriados y posteriormente colectados por separado, como se indicó en la sección 2.2.2.

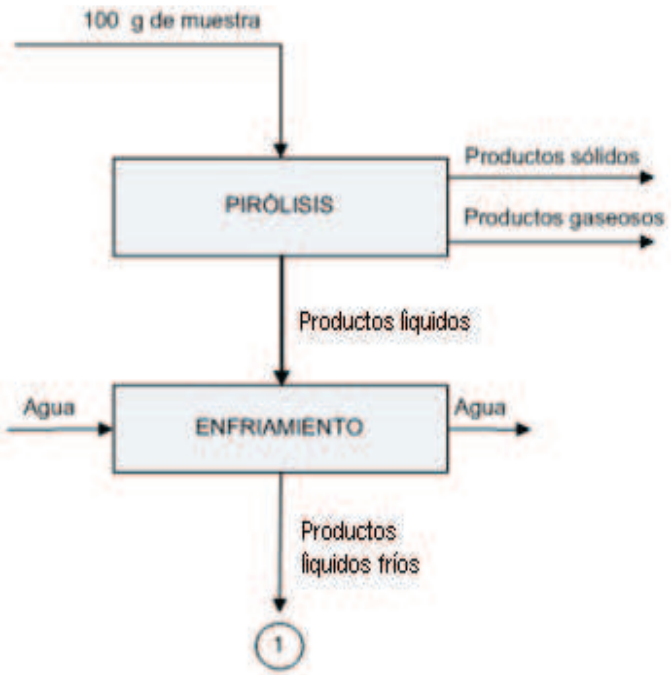


Figura 2.2 Diagrama de flujo del proceso de pirólisis de las muestras

2.4.2 CUANTIFICACIÓN DE PRODUCTOS Y RENDIMIENTO DEL PROCESO

Para la cuantificación de los productos de la pirólisis se pesaron los productos sólidos y líquidos, y los productos gaseosos fueron determinados por diferencia entre el peso inicial de la muestra pirolizada y el peso de los productos sólidos y líquidos, como se indica en el Anexo II.

Para las posteriores reacciones de pirólisis de polietileno, se utilizó el par temperatura-tiempo de reacción en el que se obtuvo el mejor rendimiento.

2.5 TRATAMIENTO DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

2.5.1 DESTILACIÓN DE LOS PRODUCTOS LÍQUIDOS

Una vez que se cuantificaron los productos líquidos obtenidos de la pirólisis de polietileno, estos fueron destilados a presión atmosférica para separar los productos más ligeros de los más pesados. Al finalizar el proceso de destilación se cuantificaron los productos obtenidos: gases, líquidos y sólidos.

En la Figura 2.3 se muestra un esquema del sistema utilizado para la destilación, se utilizó un balón de destilación al que se acopló una termocupla y un multímetro para registrar la variación de la temperatura de ebullición, y una probeta para la colección de los productos ligeros destilados.

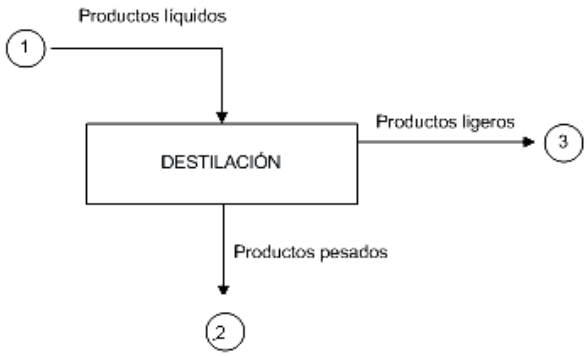


Figura 2.3 Diagrama de flujo seguido para el proceso de destilación de los productos líquidos provenientes de la pirólisis

2.5.2 DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO GLOBAL DEL PROCESO DE PIRÓLISIS

Para determinar el rendimiento global del proceso de pirólisis respecto a los productos líquidos ligeros destilados (en adelante productos líquidos finales), fue necesario conocer el rendimiento del proceso de destilación con respecto a los productos líquidos finales, que fue considerado como la razón entre el peso de los productos destilados y el peso total de la muestra sometida a destilación. Y el

rendimiento global del proceso de pirólisis se consideró como la razón entre el peso de los productos destilados y el peso inicial de la muestra de plástico pirolizada, como se detalla en el Anexo II.

2.6 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS GASESOS Y LÍQUIDOS

2.6.1 PRODUCTOS GASEOSOS

La composición de los productos gaseosos de la pirólisis de polietileno fue evaluada por cromatografía de Gases en el equipo Perkim Elmer Clarus 500 en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Escuela Politécnica Nacional, bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura del detector: 220 ºC
- Temperatura de la cámara de aireación: 50 °C
- Gas portador: Helio
- Presión del gas portador: 29,9 psig9
- Flujo del gas portador: 15,0 ml/min

2.6.2 PRODUCTOS LÍQUIDOS FINALES

2.6.2.1 Composición

La composición de los productos líquidos finales fue evaluada por de cromatografía en el equipo Varian 3700 equipado con un detector de ionización de llama, en el Laboratorio de Análisis Instrumental bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura del inyector: 220 ºC
- Temperatura del detector: 220 ºC

- Temperatura de la columna: 175 ºC
- Presión del gas portador: 13 psig
- Volumen de muestra: 0,2 µl
- Velocidad de la carta: 0,5 pulg/min
- Atenuación: 512×10^{-11}

2.6.2.2 Análisis físico-químicos y como combustibles

Para la evaluación de la calidad como combustible de los productos líquidos finales, se determinaron sus propiedades físico –químicas y como combustible. Se utilizaron los métodos de prueba ASTM y de referencias bibliográficas. En la Tabla 2.3 se muestran los análisis realizados y son descritos en el Anexo II.

Tabla 2.3 Análisis realizados a los productos líquidos finales, para determinar sus propiedades físico químicas y como combustibles

Análisis	Método utilizado
Densidad	ASTM D1298
Viscosidad	ASTM D445
Contenido de agua por destilación	ASTM D4006
Contenido de azufre	Fluorescencia de rayos X
Contenido de Carbón Conradson	ASTM D189
Contenido de cenizas	ASTM D482
Destilación	ASTM D86
Punto de acidez	ASTM D664
Corrosión al cobre	ADTM D130
Punto de anilina	ASTM D611
Punto de fluidez	ASTM D97
Poder calorífico	Realizado en el Laboratorio de Termodinámica (EPN) Equipo Bom Calorimeter Parr
Indice de refracción	Lectura en refractómetro ATAGO NAR-1T.
Grados API	Wauquier, 1994, p. 94
Indice de cetano	ASTM D976
Carbonos aromaticos naftenicos y parafinicos	Metodo de Wuithier (Wauquier, 1994, pp. 42-43)
Peso molecular aproximado, presión, temperatura y volumen críticos, y factor acéntrico	(Bahadori y Mokhatab, 2008, pp. 46-48)

2.6.2.3 Comparación de las propiedades de los productos líquidos finales obtenidos con los combustibles comercializados en el país

Al finalizar la determinación de las propiedades ya mencionadas, estas fueron utilizadas para comparar los productos líquidos finales con los combustibles comercializados por Petroecuador que se muestran en el capítulo Análisis y Resultados.

2.6.3 PRODUCTOS SÓLIDOS

En los productos sólidos se determinó la cantidad de carbón y cenizas como se describe a continuación.

Para determinar el contenido de carbón en los productos sólidos, se pesó de 3,0 a 3,5 g de muestra y carbonizó en un crisol de porcelana previamente tarado, en una mufla Lindgberg a 400 °C por cuatro horas. Se obtuvo el peso del carbón y las cenizas presentes en la muestra original.

Para determinar el contenido de cenizas, se elevó la temperatura de calcinación a 600 ºC, por dos horas. La muestra se enfrió hasta a temperatura ambiente en un desecador. Se pesó el crisol con la muestra, y se obtuvo la cantidad de cenizas presentes en la muestra original, determinado por diferencia de pesos, como se detalla en el Anexo III.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ADECUACIÓN DEL REACTOR Y DEL SISTEMA DE COLECCIÓN DE PRODUCTOS GASESOS Y LÍQUIDOS

Para el control de la temperatura dentro del reactor, se acopló un controlador de temperatura tipo si-no y una termocupla. El sistema de colección y enfriamiento de productos gaseosos y líquidos fue construido y acoplado a la salida del reactor, según se mencionó en la sección 2.2.2. El sistema completo de reacción, control de temperatura del reactor y colección de productos gaseosos y líquidos se muestra en la Figura 3.1

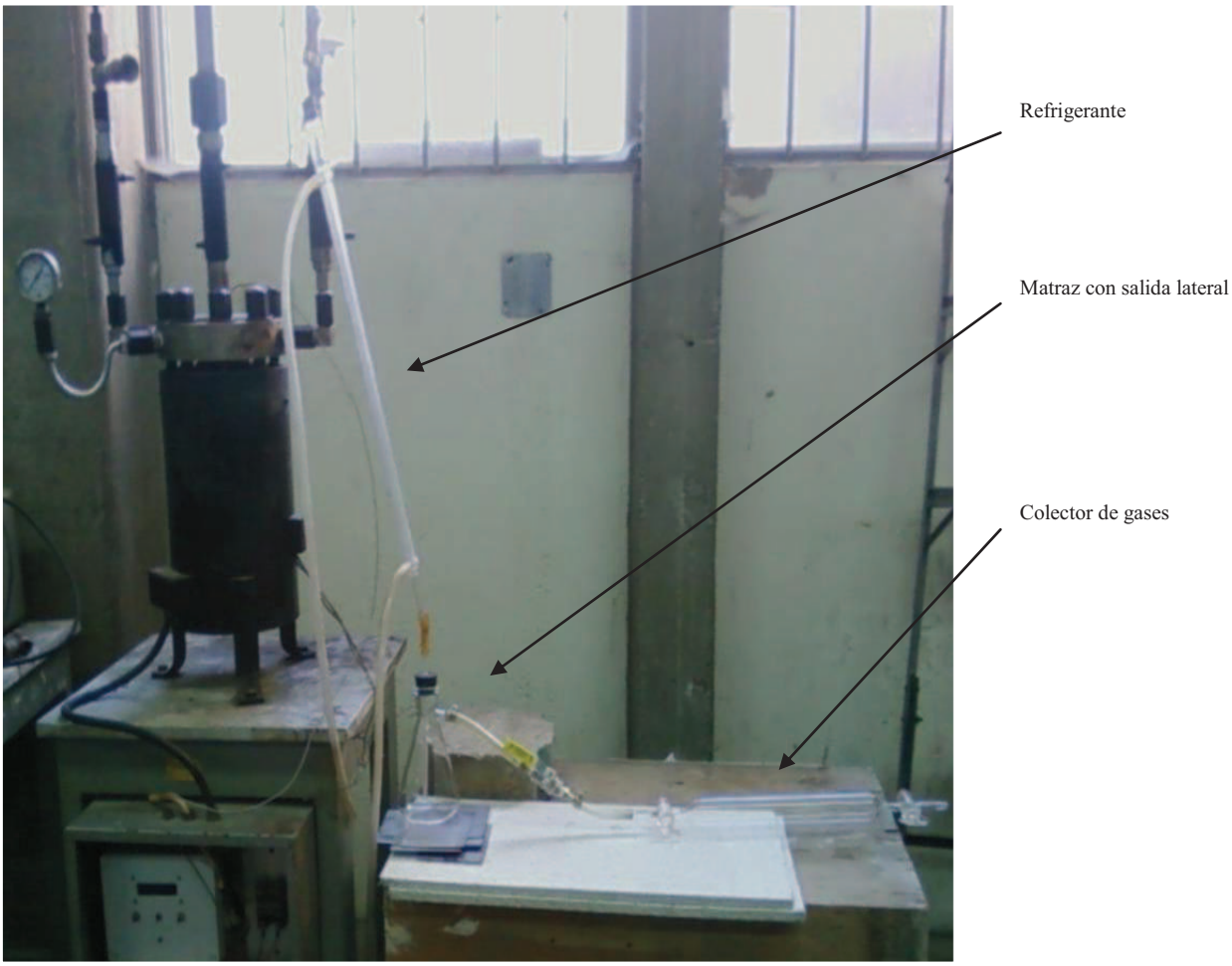


Figura 3.1 Sistema utilizado de reacción, control de temperatura del reactor y colección y enfriamiento de productos gaseosos y líquidos

3.2 CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA

3.2.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

Las muestras fueron analizadas según se mencionó en la sección 2.3. El espectro infrarrojo del polietileno presenta bandas fuertes características entre 2 850 y 2 959 cm^{-1}, 1 460 y 1 470 cm^{-1}, y 720 y 731 cm^{-1}. Sin embargo, la identificación del tipo de polietileno depende de la presencia de una banda de absorción en el 1 378 cm^{-1}, banda característica del grupo metilo, esta banda corresponde a la presencia significativa de ramificaciones en la cadena y es característica del polietileno de baja densidad (Nishikida y Coates, 2003, p. 204)

3.2.1.1 Muestra de polietileno triturada

El espectro que se muestra en la Figura 3.2 corresponde a la muestra triturada, a través de este se concluye que este material es polietileno, según lo mencionado en la sección 3.2.2, y se puede observar que adicional a las bandas de absorción características del polietileno, existe una banda fuerte en 1 368,67 cm^{-1}, y no se puede observar una banda fuerte a 1 378 cm^{-1}.

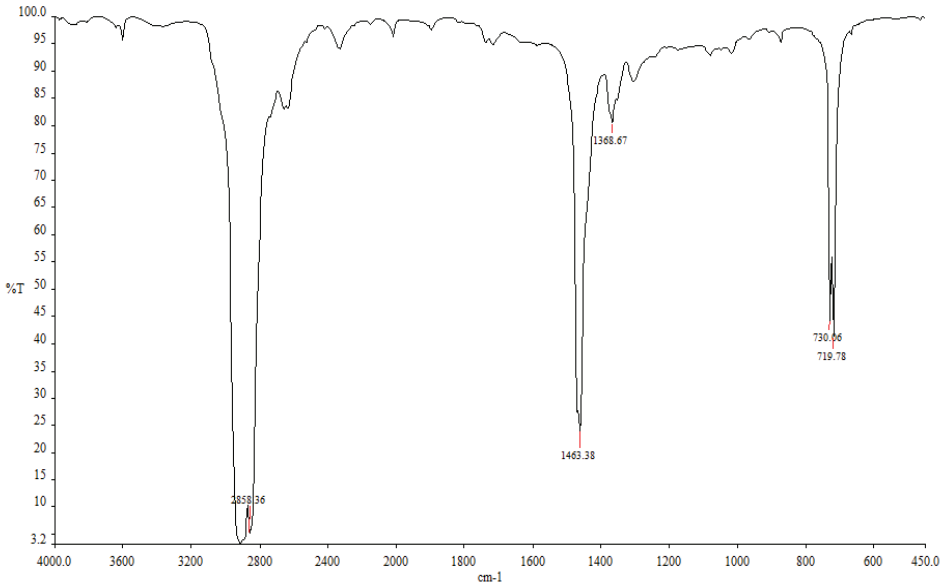


Figura 3.2 Espectro infrarrojo de la muestra triturada

Para la identificación del tipo de polietileno presente en esta muestra, se amplificó el rango de número de onda de 1 400 – 1 330 cm^{-1}, como se muestra en la Figura 3.3, en donde se puede observar que la banda a ~ 1 378 cm^{-1}, es menor que la banda a ~ 1 368 cm^{-1}, y a pesar de la existencia de ramificaciones en la cadena, estas no son significativas, por lo tanto se concluye que la muestra corresponde a polietileno de alta densidad y una pequeña proporción de polietileno de baja densidad. Lo que concuerda con los resultados obtenidos por DSC.

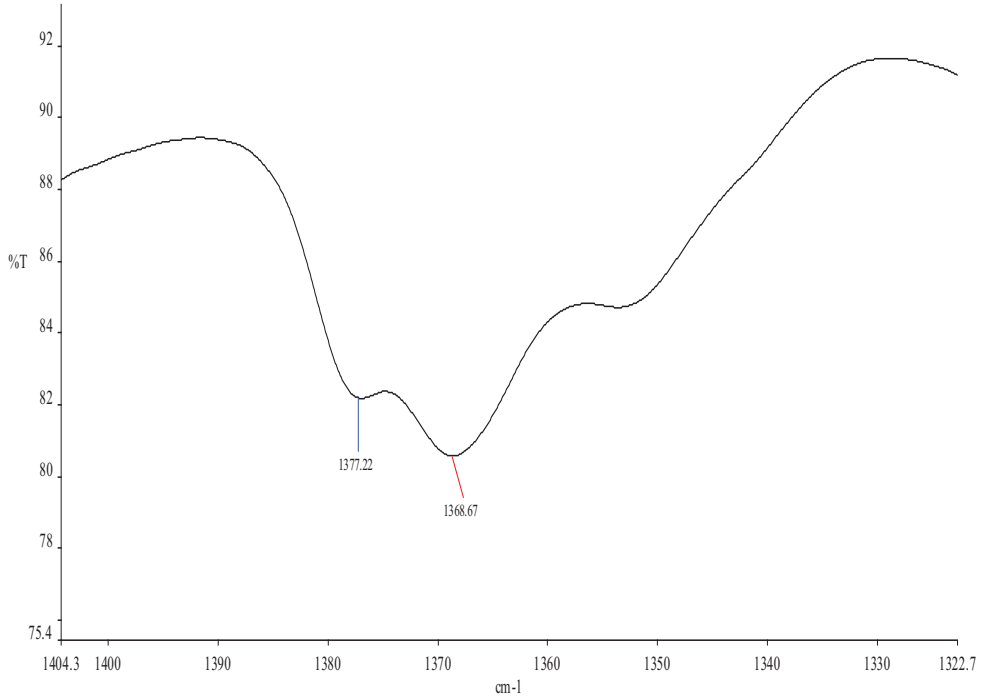


Figura 3.3 Espectro infrarrojo de la muestra triturada, ampliación a la región 1 400 – 1 330 cm^{-1}

3.2.1.2 Muestra de polietileno laminada

De la misma forma que la muestra triturada, el espectro infrarrojo obtenido, Figura 3.4, confirma que el material de la muestra es polietileno.

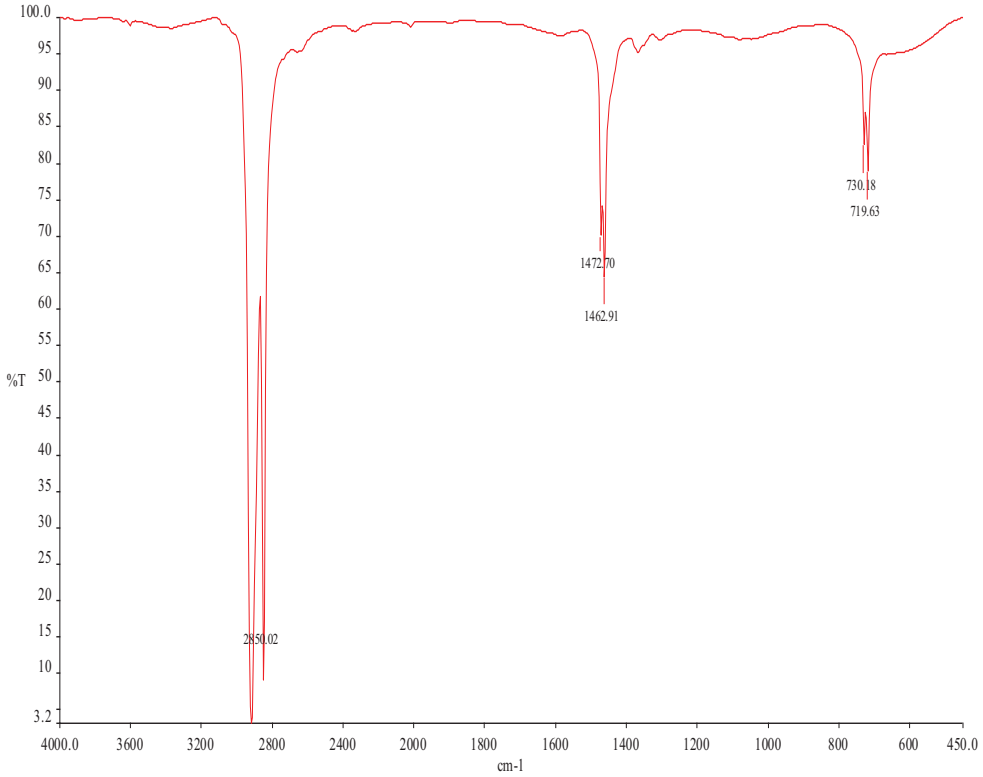


Figura 3.4 Espectro infrarrojo de la muestra laminada

Para la identificación del tipo de polietileno presente en esta muestra, se amplificó el rango de número de onda de 1 400 – 1 330 cm^{-1}, como se muestra en la Figura 3.5, de igual forma que la muestra triturada, la banda a ~ 1 378 cm^{-1} es menor que la banda a ~ 1 368 cm^{-1}, de tal forma que a pesar de la existencia de ramificaciones en la cadena, estas no son significativas, por lo tanto se concluye que la muestra es polietileno de alta densidad.

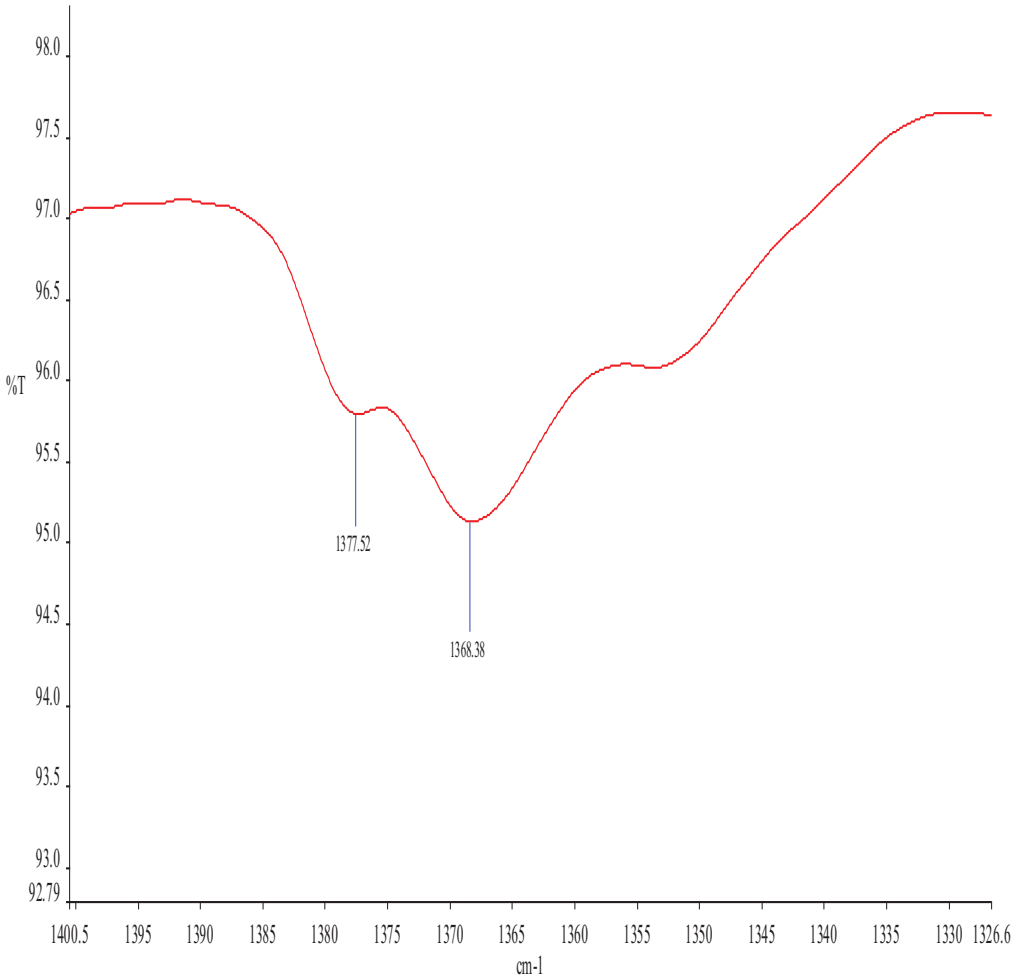


Figura 3.5 Espectro infrarrojo de la muestra laminada, ampliación a la región 1 400 – 1 330 cm^{-1}

Como se observa en las Figuras 3.3 y 3.5, no puede diferenciarse claramente la presencia de polietileno de alta o de baja densidad entre ambas muestras. Por lo que se analizó su composición por DSC.

3.2.2 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)

El análisis por DSC, consiste en analizar el comportamiento térmico de una muestra en comparación a sustancia de referencia. Se analizaron dos muestras de polietileno: triturado y laminado.

3.2.2.1 Muestra de polietileno triturado

La muestra de polietileno triturado fue analizada bajo las condiciones mencionadas en la sección 2.3.1. De este análisis se obtuvo el termograma que se observa en la Figura 3.6 y que representa el comportamiento térmico de la muestra, en el mismo se diferencia zonas exotérmicas, endotérmicas e isotérmicas.

El termograma obtenido se puede dividir en dos tratamientos térmicos, el primero, sirve para eliminar la historia térmica del material, es decir para eliminar los efectos de tratamientos térmicos del procesado previo del material, y el segundo sirve para analizar sus propiedades térmicas. El termograma representa la cantidad energía por unidad de tiempo y unidad de masa (mW/mg) que absorbe o emite el material, versus el tiempo transcurrido durante el análisis. En la Figura 3.6, los picos de color azul y rojo corresponden a las zonas endotérmicas, los picos de color violeta y negro, corresponden a las zonas exotérmicas, y las líneas celestes, corresponden a isotermas.

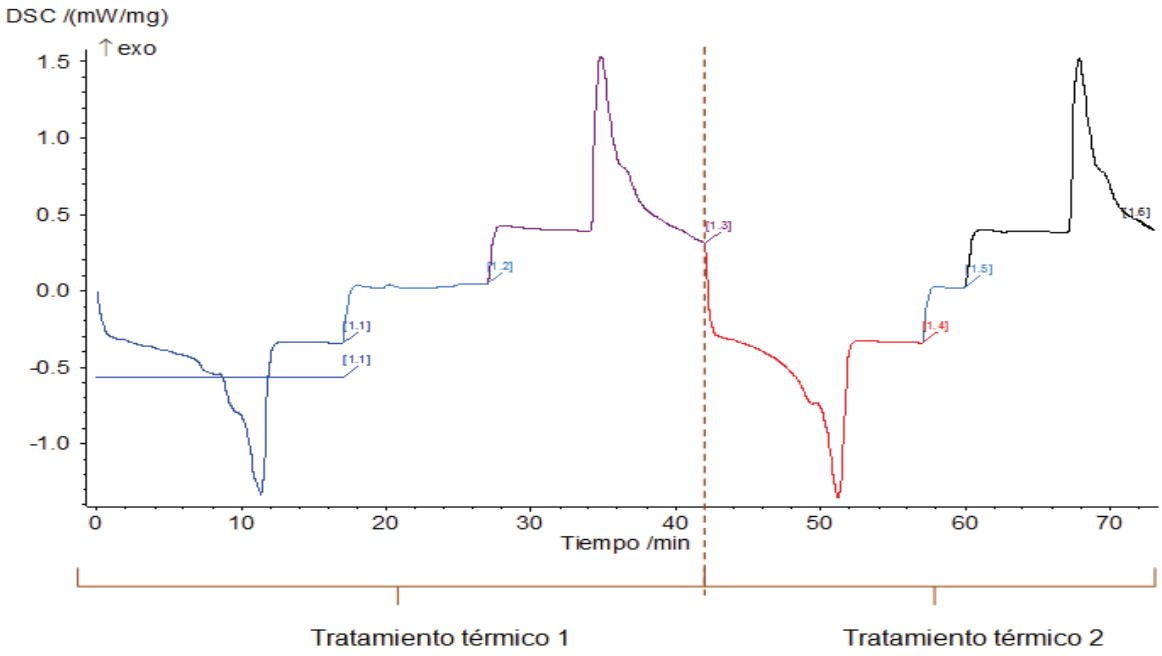


Figura 3.6 Termograma de la muestra de polietileno triturado (mW/mg vs. Tiempo, min)

En la Figura 3.7 se muestra el tratamiento térmico 2, del termograma de la Figura 3.6, ampliada y representada en mW/mg versus temperatura, en ºC.

En este tratamiento térmico, se puede observar que existen dos picos, el primero a 113,5 °C y el segundo a 131,7 °C, lo que indica que existen dos materiales dentro de la muestra analizada. Ambos valores de punto de fusión, corresponden a polietileno, sin embargo el objetivo de este análisis fue el determinar el tipo de polietileno presente en el material.

Si se comparan estos valores con los mostrados en la Tabla 3.1, donde se muestran las temperaturas de fusión del polietileno de alta y el de baja densidad, se puede concluir que la muestra contiene polietileno de baja densidad y polietileno de alta densidad, siendo este último el que se encuentra en mayor proporción.

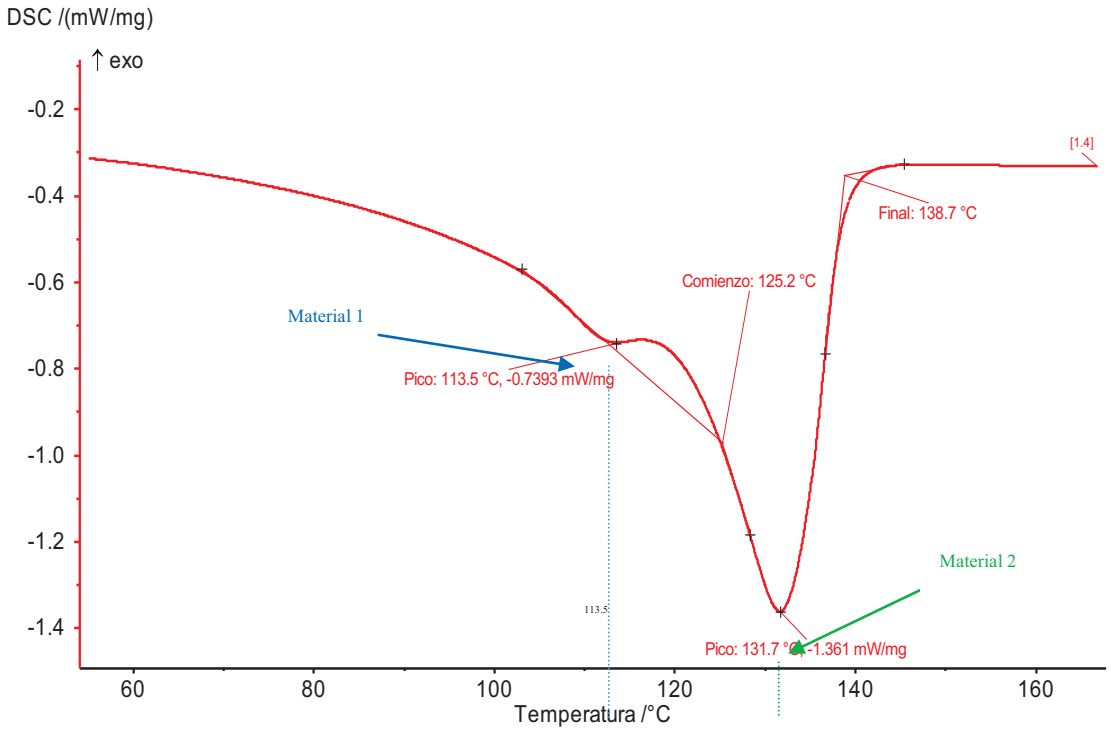


Figura 3.7 Termograma tratamiento térmico 2, muestra triturada (mW/mg vs temperatura)

Tabla 3.1 Puntos de fusión de polietileno

Puntos de fusión del polietileno, °C			
Baja densidad		**Densidad media**	**Alta densidad**
Linear	Ramificado		
122-124	107-115	120-130	130-137

(Saechtling y Woebcken, 1995, p. 183)

3.2.2.2 Muestra de polietileno laminado

La muestra de polietileno laminado fue analizada conforme a las condiciones mencionadas en la sección 2.3.1. En la Figura 3.8 se muestra el tratamiento térmico que recibió la muestra. En él se puede observar que existen zonas exotérmicas, zonas endotérmicas y zonas donde se mantiene constante la temperatura de la muestra. A partir de la información que se extraiga del termograma de la zona dos, se puede determinar el punto de fusión de la muestra, y con esta información se puede conocer el tipo de polietileno que contiene

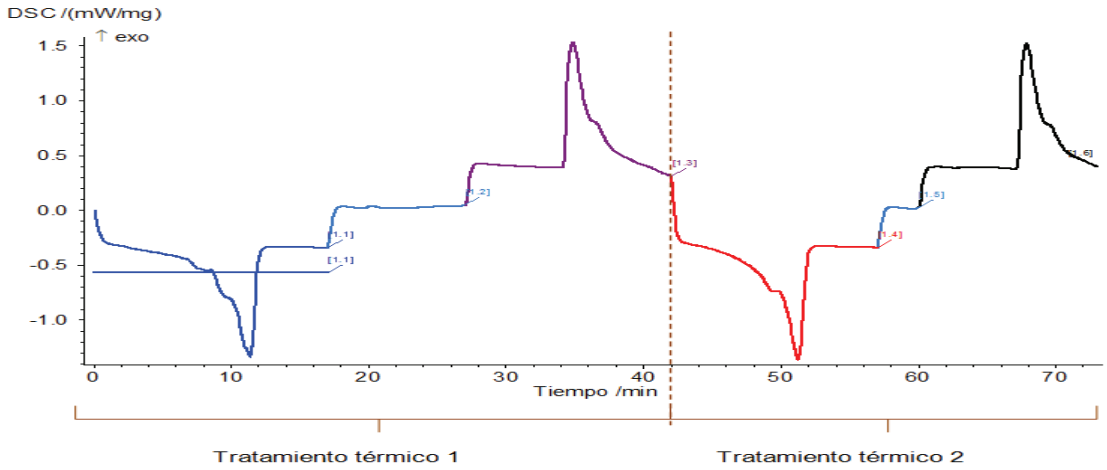


Figura 3.8 Termograma de la muestra de polietileno laminada (mW/mg vs. Tiempo, min)

En la Figura 3.9 se muestra la zona dos, del termograma de la Figura 3.8, ampliada y representada en mW/mg versus temperatura en ºC.

En esta zona, se puede observar que existe un solo pico a 135,2 ºC, lo que indica que existe un único material dentro de la muestra analizada. Al comparar este valor con los mostrados en la Tabla 3.1, se concluye que la muestra contiene como único componente polietileno de alta densidad.

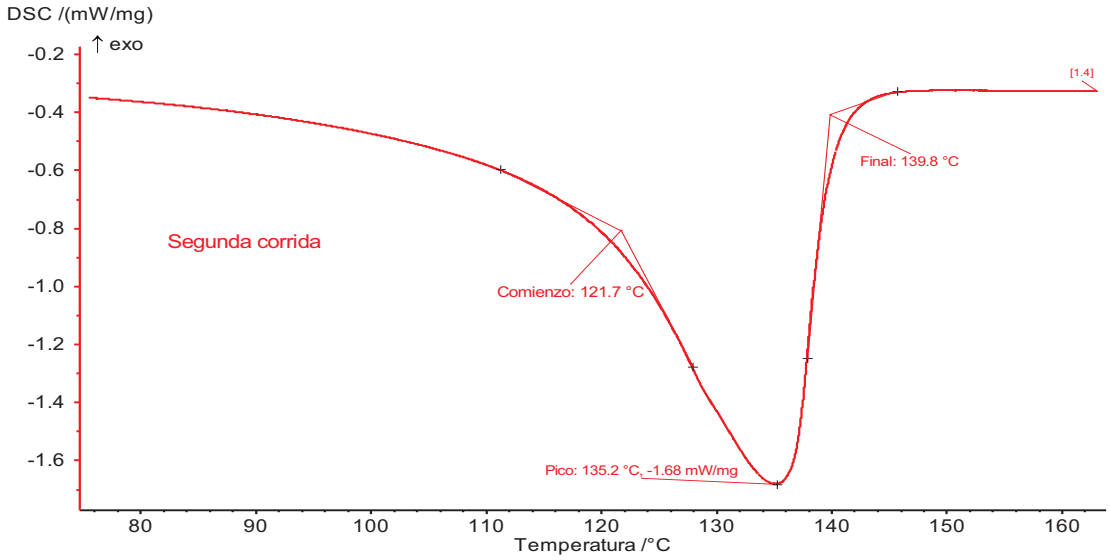


Figura 3.9 Termograma zona 2, muestra laminada (mW/mg vs temperatura)

En complemento con el análisis de Infrarrojos, el DSC permitió determinar que las muestras son de polietileno, y que la muestra laminada tiene únicamente polietileno de alta densidad, por lo que esta fue utilizada para los ensayos de pirólisis.

3.3 PRODUCTOS OBTENIDOS POR PIRÓLISIS DE POLIETILENO

Los productos obtenidos de la pirólisis de polietileno están divididos en tres fases: productos gaseosos, líquidos y sólidos, de acuerdo al estado físico en que se salen del reactor.

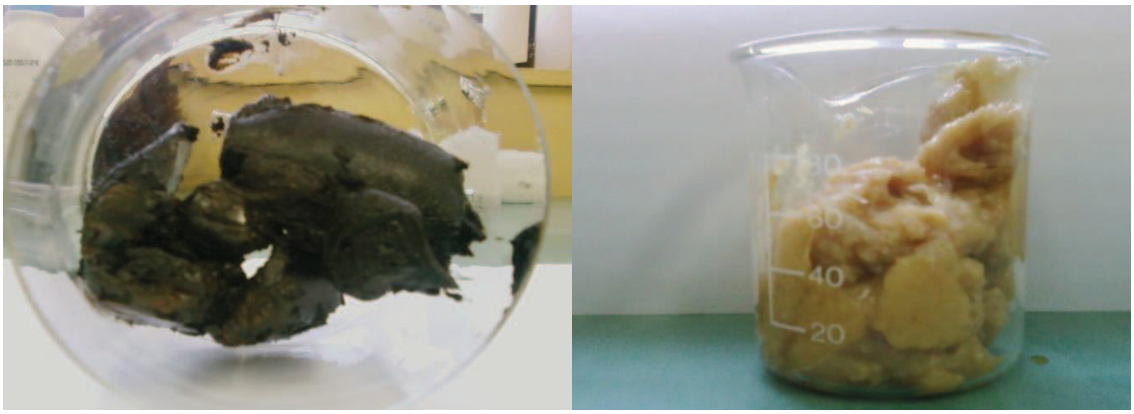
Los productos de pirólisis de polietileno, tanto en estado físico, como en sus propiedades, depende de la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso.

Durante el proceso de selección de la temperatura y tiempo de reacción adecuados, se observó que a 250 °C, no se obtienen productos líquidos; el material se funde formando un solo cuerpo, que se queda en el fondo del reactor y adherido al agitador, en la Figura 3.10 se muestran los productos obtenidos.

Figura 3.10 Producto de la pirólisis de polietileno a 250 °C

A la temperatura de reacción de 300 °C, se observó la salida de productos líquidos. Los productos sólidos que se quedaron en el fondo del reactor después del proceso, de color verde oscuro, consistencia pastosa y grasosa al tacto, se muestra en la Figura 3.11a.

Los productos líquidos, de color marrón claro, a temperatura ambiente compuestos por dos fases fue, la primera fase en estado líquido y la segunda semi líquida, de consistencia pastosa y grasosa al tacto, ambas con propiedades combustibles. Sometida al calor, la fase semi líquida se licuaba. Se observó la producción y salida de gases del reactor mediante burbujeo en un recipiente con agua.



a) b)

Figura 3.11 Productos obtenidos al pirolizar polietileno. a) Productos sólidos, b) Productos líquidos

3.4 SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE REACCIÓN

Se realizaron los siguientes ensayos experimentales, para determinar el efecto de la temperatura y tiempo de reacción en el proceso de pirólisis de polietileno, con el objetivo de optimizar la obtención de productos líquidos. De las pruebas llevadas a cabo, se cuantificaron los productos obtenidos.

En la Tabla 3.2 se muestra la distribución de productos, cuando el proceso se realizó a 300 ºC y a diferentes tiempos de reacción, su réplica y promedio de ambas.

Tabla 3.2 Distribución de productos obtenidos por pirólisis de 100 g de polietileno a 300 ºC y diferentes tiempos de reacción, experimentos 1, 2 y 3

N°	*Tiempo de reacción (h)*	*Productos gaseosos (g)*			*Productos líquidos (g)*			*Productos sólidos (g)*		
		Original	Réplica	Promedio	Original	Réplica	Promedio	Original	Réplica	Promedio
1	**0,5**	23,5	22,58	23,04	18,14	17,56	17,85	58,36	59,86	59,11
2	**1**	19,91	19,86	19,89	35,2	37,05	36,13	44,89	43,09	43,99
3	**2**	19,83	19,11	19,47	46,7	45,32	46,01	33,47	35,57	34,52

En la Tabla 3.3 se muestra la distribución de productos del proceso de pirólisis llevado a cabo a 350 ºC, en diferentes tiempos de reacción, su réplica y promedio de ambas.

Tabla 3.3 Distribución de productos obtenidos por pirólisis de 100 g de polietileno a 350 ºC y a diferentes tiempos de reacción, experimentos 4, 5 y 6

N°	*Tiempo de reacción (h)*	*Productos gaseosos (g)*			*Productos líquidos (g)*			*Productos sólidos (g)*		
		Original	Réplica	Promedio	Original	Réplica	Promedio	Original	Réplica	Promedio
4	**0,5**	24,28	24,25	24,27	21,31	23,01	22,16	54,41	52,74	53,58
5	**1**	23,14	23,01	23,08	38,35	39,52	38,94	38,51	37,47	37,99
6	**2**	22,84	22,86	22,85	55	53,81	54,41	22,16	23,33	22,75

En la Tabla 3.4 se muestra la distribución de productos del proceso de pirólisis llevado a cabo a 400 ºC, en diferentes tiempos de reacción, su réplica y promedio de ambas.

Tabla 3.4 Distribución de productos obtenidos por pirólisis de 100 g de polietileno a 400 ºC y a diferentes tiempos de reacción, experimentos 7, 8 y 9

N°	*Tiempo de reacción (h)*	*Productos gaseosos (g)*			*Productos líquidos (g)*			*Productos sólidos (g)*		
		Original	Réplica	Promedio	Original	Réplica	Promedio	Original	Réplica	Promedio
7	**0,5**	7,01	8,64	7,83	41,25	39,8	40,53	50,74	51,56	51,15
8	**1**	6,53	7,2	6,87	67,05	65,49	66,27	26,42	27,31	26,87
9	**2**	4,3	4,59	4,45	76,19	77,25	76,72	19,51	18,16	18,84

El rendimiento más bajo se obtiene al pirolizar a una temperatura de 300 °C por 0,5 h (30 minutos), siendo de 17,85%.

Para la evaluación del efecto de la temperatura y tiempo de reacción y sus réplicas, en la producción de productos líquidos, se utilizó un análisis de varianza ANOVA, para establecer la diferencia entre el efecto de la temperatura y tiempo de reacción para la pirólisis de polietileno. En el Anexo IV, se detallan los criterios obtenidos para el análisis. Se consideró un nivel de confianza del 95%.

Con base en los resultados que se indican en las Tablas 3.2, 3.3 y 3.4, y el análisis estadístico, se optimiza la producción de productos líquidos si la temperatura de reacción es de 400 °C y el tiempo de reacción es 2 horas, siendo estas las condiciones óptimas con una diferencia significativa al resto de condiciones analizadas.

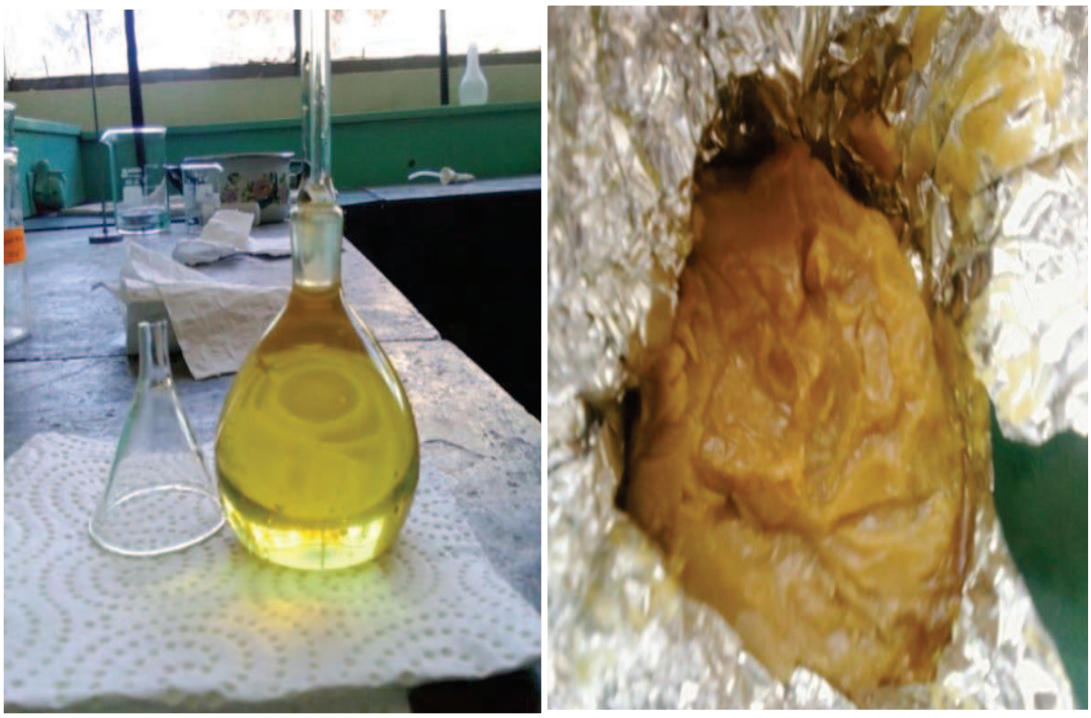
Los posteriores experimentos, se realizaron a 400 °C y 2 horas de tiempo de reacción, para conseguir las muestras requeridas para obtener la suficiente cantidad de productos líquidos necesarios para realizar la destilación y tener los productos líquidos finales suficientes para determinar las propiedades físico químicas y como combustible.

3.5 TRATAMIENTO DE LOS PRODUCTOS LIQUIDOS OBTENIDOS POR PIRÓLISIS DE POLIETILENO

Los productos líquidos obtenidos por pirólisis de polietileno a 400 °C, por dos horas, fueron tratados como se mencionó en la sección 2.5.2; con el objeto de separar los hidrocarburos líquidos más ligeros, para posteriormente ser colectados y analizados.

En la Figura 3.12 se muestran los hidrocarburos líquidos obtenidos y los residuos de la destilación.

Durante la destilación, se registró la variación de la temperatura de ebullición con respecto al tiempo de destilación desde la primera gota de destilado hasta los 200 °C, temperatura a la cual deja de destilar y empieza el craqueo de la muestra dentro del balón.



a) b)

Figura 3.12 a) Productos líquidos destilados, b) Residuos de la destilación de productos de pirólisis de polietileno

En la Tabla 3.5 se muestran las temperaturas de ebullición y la temperatura respecto al tiempo de destilación. Como se puede notar la temperatura varía con respecto al tiempo de destilación en forma ascendente y descendente, esto debido a la heterogeneidad del producto.

Existen varias fracciones de hidrocarburos que tienen diferentes composiciones y temperaturas de ebullición. La temperatura más baja a la que se obtiene la primera gota es 40 ºC, y como ya se mencionó, la temperatura más alta a la que se obtiene destilado es 200 °C, ya que a temperaturas superiores a esta, la muestra empieza a descomponerse.

En la Figura 3.13 se muestra la variación de la temperatura promedio con respecto al tiempo durante la destilación.

Tabla 3.5 Temperaturas de ebullición y temperatura respecto al tiempo de destilación

Tiempo (min)	Temperatura promedio (ºC)	Tiempo (min)	Temperatura promedio (ºC)
0 (primera gota)	40,0	32	143,0
0	40,0	34	140,0
2	46,0	36	95,0
4	48,0	38	115,0
6	45,0	40	120,0
8	39,0	42	140,0
10	37,0	44	157,0
12	46,0	46	158,0
14	47,0	48	162,0
16	48,0	50	170,0
18	60,0	52	180,0
20	70,0	54	189,0
22	80,0	56	195,0
24	95,0	60	200,0
26	110,0	65	197,0
30	145,0	70	191,0

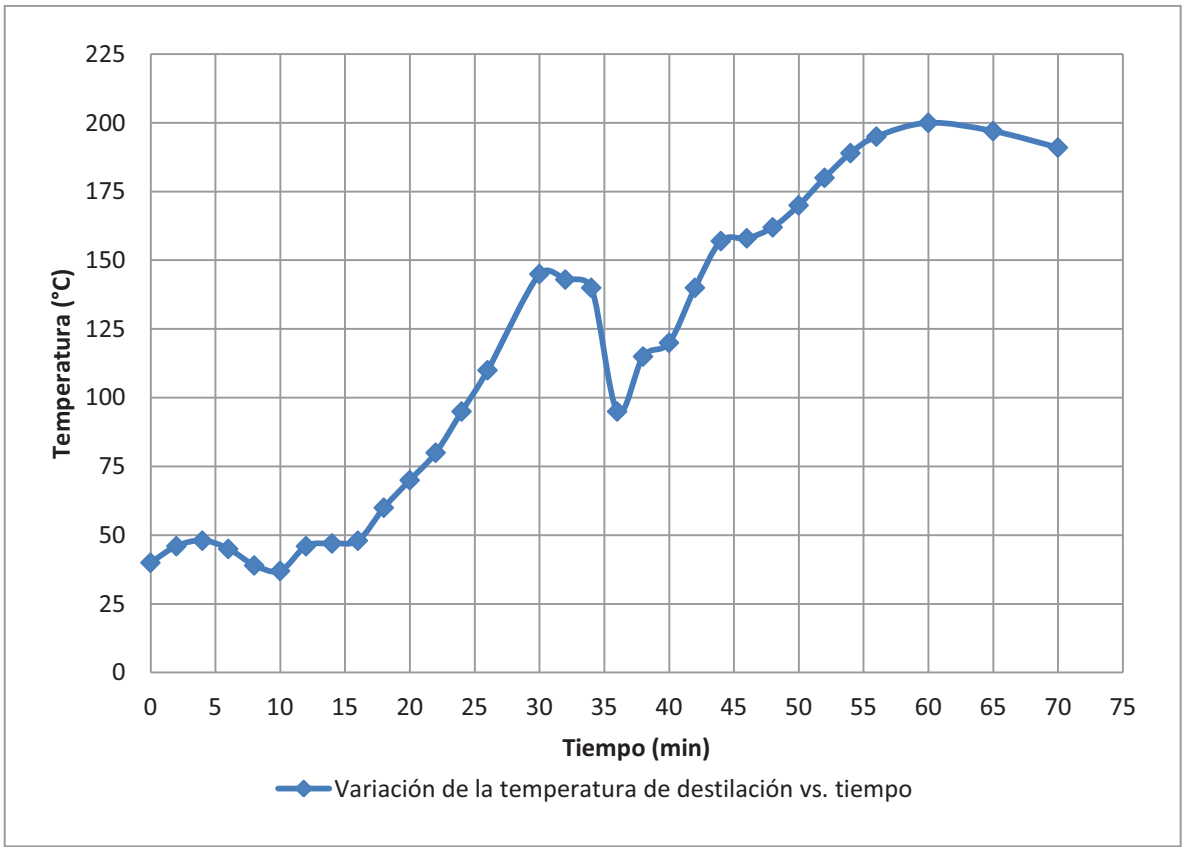


Figura 3.13 Variación de la temperatura con respecto al tiempo durante la destilación

3.5.1 RENDIMIENTO DEL PROCESO DE DESTILACIÓN

Una vez destilados los productos líquidos finales o hidrocarburos más ligeros obtenidos, estos fueron cuantificados para determinar su rendimiento, conforme se mencionó en la sección 2.5.2, en la Tabla 3.6 se muestran los resultados promedios obtenidos.

Tabla 3.6 Rendimiento promedio de la destilación

Muestra	*Productos líquidos finales (%)*	*Productos residuales (%)*	*Gases (%) **
Polietileno	42,91	47,46	9,63

* Determinado por diferencia del 100%

3.5.2 RENDIMIENTO DEL PROCESO DE PIRÓLISIS

El objetivo de pirolizar polietileno de desecho de las bananeras fue el obtener hidrocarburos líquidos, que puedan ser utilizados como combustibles y de esta manera puedan ser comparados con los de origen fósil, por esta razón se determinó el rendimiento total de la pirólisis respecto a los productos líquidos finales, al par temperatura – tiempo de reacción seleccionados, en la Tabla 3.7 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.7 Rendimiento total promedio de la pirólisis con respecto a los hidrocarburos líquidos obtenidos

Producto	**Rendimiento promedio (%)**
Productos líquidos finales	32,64

Para mejorar el rendimiento de la pirólisis, se debe investigar la influencia del resto de parámetros del proceso, como son el tipo de reactor, velocidad de calentamiento y uso de catalizadores, según se mencionó en la sección 1.5.2.

Los productos líquidos están compuestos por hidrocarburos de diferentes temperaturas de ebullición y durante este estudio fueron destilados en un balón de destilación a presión atmosférica, sin embargo el uso de una torre de destilación fraccionada y sus variables permite separar los productos generados (Lee, 2006, p. 155)

3.6 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Los productos sólidos y gaseosos obtenidos por pirólisis de polietileno, y los hidrocarburos líquidos finales, fueron analizados para determinar sus propiedades. A continuación se presentas los resultados obtenidos.

3.6.1 PRODUCTOS GASEOSOS

Durante la pirólisis a 400 °C, se tomaron muestras, a una, como se muestra en la Figura 3.14 y dos horas, como se muestra en la Figura 3.15.

La Tabla 3.8 muestra los componentes determinados en los gases producidos durante la pirólisis de polietileno con un tiempo de reacción igual a 1 hora.

Como se nota en la Tabla 3.8 existen compuestos que no pudieron ser identificados por falta de estándares. La presencia de nitrógeno, indica que dentro del sistema existía aire al momento de cerrar el reactor. La presencia de dióxido de carbono y agua indica que además del proceso de pirólisis, existió inicialmente un proceso de combustión de la muestra, debido al aire contenido en el reactor al momento de sellarlo, sin embargo, la presencia de CH_4, C_2H_6 y los compuestos C_4 y C_5, reflejan un proceso de descomposición térmica de polietileno (Lee, 2006, p. 139).

Tabla 3.8 Composición molar de los gases de la pirólisis de polietileno a 400 ºC, tiempo de reacción 1 hora, analizado por cromatografía de gases

Compuesto	Tiempo de retención	Proporción (%)
No detectable	0,256	0,10
No detectable	0,643	0,01
No detectable	0,681	0,02
N_2	0,784	1,94
CH_4	0,841	2,16
CO_2	1,180	6,72
No detectable	2,675	1,78
C_2H_6	3,893	0,00
No detectable	4,122	7,30
No detectable	4,917	14,62
No detectable	8,659	10,20
H_2O	8,889	28,94
i-C_4	13,339	7,20
n-C_4	13,695	12,24
C_5	15,467	0,25

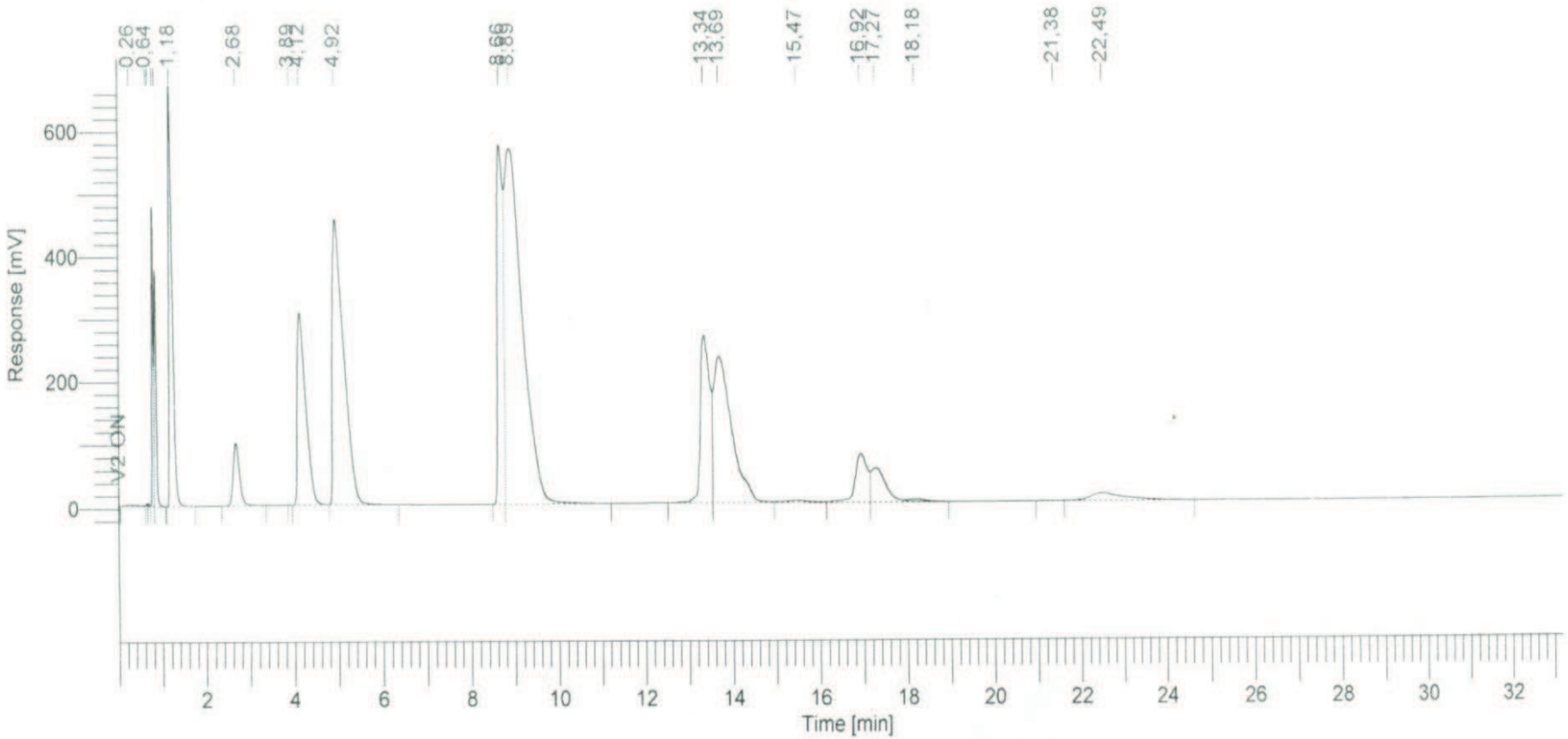


Figura 3.14 Cromatograma de los productos gaseosos de la pirólisis de polietileno a 400 ºC, tiempo de reacción 1 hora

La Tabla 3.9 muestra los componentes determinados en los gases producidos durante la pirólisis de polietileno con tiempo de reacción igual a 2 horas.

Tabla 3.9 Composición molar de los gases de la pirólisis de polietileno a 400 ºC, tiempo de reacción 2 horas, analizado por cromatografía de gases

Compuesto	Tiempo de retención	Proporción (%)
No detectable	0,251	0,18
No detectable	0,639	0,03
N_2	0,764	8,18
CH_4	1,184	7,92
CO_2	2,724	0,97
No detectable	4,171	6,35
C_2H_6	4,930	16,36
No detectable	8,720	9,79
H_2O	8,950	27,70
i-C_4	13,390	6,75
n-C_4	13,737	10,72
C_5	16,977	2,18

Como se nota en la Tabla 3.9 existen compuestos que no pudieron ser identificados por falta de estándares.

De la misma forma que en la muestra gaseosa de la pirólisis de polietileno a 1 hora de tiempo de reacción, la presencia de nitrógeno, CO_2 y H_2O, indican que dentro del sistema existía aire al momento de cerrar el reactor y que inicialmente existió un proceso de combustión de la muestra. La disminución de la cantidad de dióxido de carbono con el tiempo, indica que el proceso de combustión decrece con el tiempo de reacción y el incremento de la proporción de etano (C_2H_6), i-C_4 y n-C_4, isómeros de butano, y C_5, indican que el proceso de pirólisis sigue desarrollándose, y concuerdan con los productos gaseosos esperados de la pirólisis de polietileno.

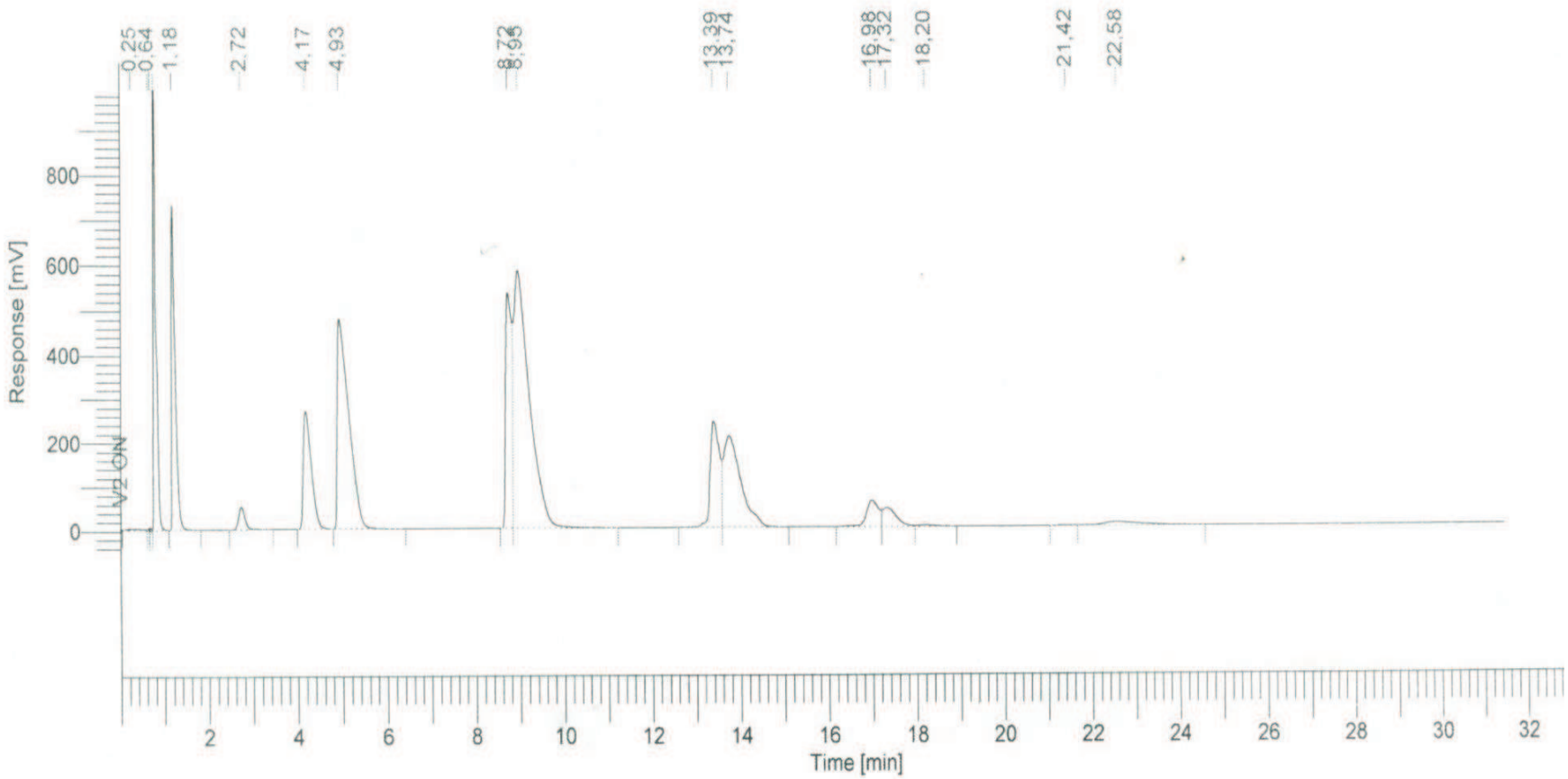


Figura 3.15 Cromatograma de los productos gaseosos de la pirólisis de polietileno a 400 ºC, tiempo de reacción 2 horas

3.6.2 PRODUCTOS LÍQUIDOS FINALES

3.6.2.1 Composición

Los productos líquidos finales, destilados hasta 200 °C, fueron analizados por cromatografía de gases para determinar su composición, en la Figura 3.16 se muestra el cromatograma resultante, los compuestos presentes son cadenas de carbonos desde C_5 hasta $C_{10.}$ Sobre los 200 °C, durante la destilación, la muestra se descompone.

Tomando en cuenta que la gasolina contiene cadenas de carbonos entre C_5 y C_{10}, que el kerosene contiene entre C_{10} y C_{16} y que el diesel contiene entre C_{14} y $C_{20,}$ entonces, el producto obtenido contiene compuestos correspondientes a gasolina, keroseno y diésel (Ademiluyi y Akpan, 2007, p. 2)

La fracción ligera de los productos corresponde a la gasolina y las fracciones pesadas, al keroseno y al diesel, que pueden ser considerados como componentes de alto valor calorífico. La proporción de estos productos puede ser modificada con el uso de una torre de destilación fraccionada y la manipulación de sus variables de funcionamiento (Lee, 2006, p. 155).

En la Tabla 3.10 se muestran los componentes de los productos líquidos finales, existen isómeros de las cadenas de carbonos desde C_{10} hasta C_{27}, el componente mayoritario es el iso-C_{14} con una proporción del 13,26%, seguido por n-C_{10} con un 7,27%.

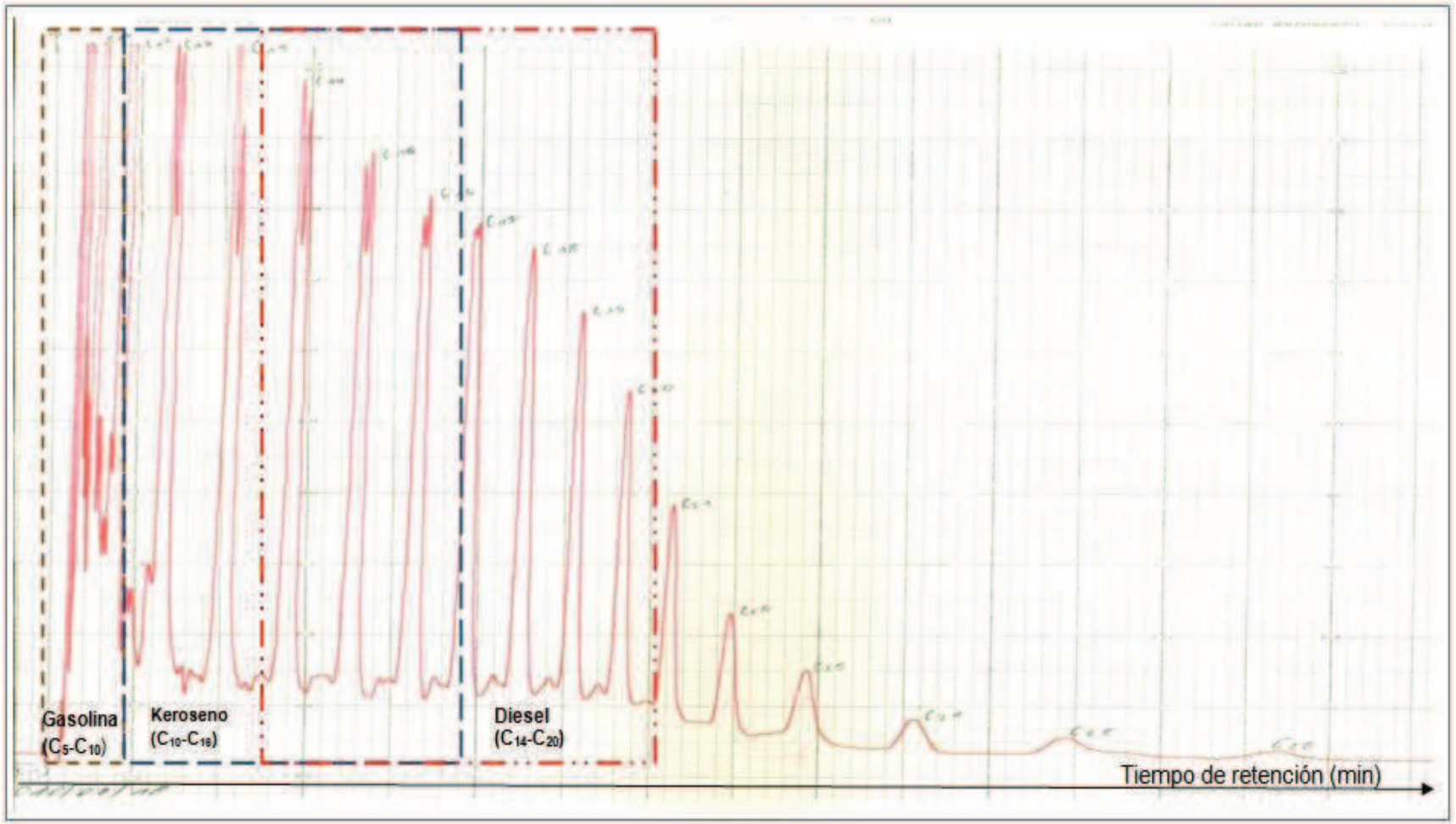


Figura 3.16 Cromatograma de los productos líquidos finales obtenidos por la pirólisis de polietileno a 400 °C y 2 horas

Tabla 3.10 Composición de los productos líquidos finales obtenidos de la pirólisis de polietileno a 400 ºC por 2 horas

Tipo de combustible	Compuesto	Proporción
Gasolina	iso-C_{10}	0,56
	n-C_{10}	7,27
Kerosene	iso-C_{11}	4,09
	n-C_{11}	3,71
	iso-C_{12}	6,70
	n-C_{12}	3,99
	iso-C_{13}	0,56
	n-C_{13}	6,21
Diesel	iso-C_{14}	13,26
	n-C_{14}	5,35
	n-C_{15}	0,6
	iso-C_{16}	4,27
	n-C_{16}	4,79
	iso-C_{17}	5,83
	n-C_{17}	4,23
	iso-C_{18}	3,53
	n-C_{18}	3,53
	iso-C_{19}	4,54
	iso-C_{20}	2,66
	n-C_{20}	4,90
	iso-C_{22}	0,32
	n-C_{22}	2,24
	iso-C_{23}	0,07
	n-C_{23}	1,44
	iso-C_{24}	0,41
	n-C_{24}	0,09
	n-C_{25}	0,97
	n-C_{26}	0,54
	n-C_{27}	0,25
	Total	100,00%

3.6.2.2 Propiedades físico químicas y como combustible

Los productos líquidos finales obtenidos, fueron analizados para determinar sus propiedades físico-químicas, con el fin, de poder compararlos con los combustibles comercializados tradicionalmente. En la Tabla 3.11 se muestran los valores obtenidos.

Tabla 3.11 Propiedades físico químicas de los productos líquidos finales obtenidos de la pirólisis de polietileno a 400 ºC por 2 horas

ENSAYO	VALOR
Densidad a 15ºC	0,759 g/ml
Viscosidad a 40ºC	0,957 cSt
Viscosidad a 60ºC	0,919 cSt
Contenido de agua por destilación	No Detectable
Contenido de azufre	0,00%
Contenido de carbón Conradson	0,23%
Contenido de cenizas	0,01%
Corrosión al cobre	1 b
Destilación	73 – 295 ºC
Punto de acidez	0,202 mgKOH/g
Punto de anilina	59 ºC
Punto de fluidez	-27 ºC
Poder calorífico	56.790 J/g
Índice de refracción a 15ºC	1,4345
Grados API	54,73
Índice de cetano	43,35
Concentración de carbonos aromáticos	21,09%
Concentración de carbonos nafténicos	15,74%
Concentración de carbonos parafínicos	63,19%
Peso molecular aproximado	132,866g/mol
Presión crítica aproximada	2,492 kPa
Temperatura crítica aproximada	607,778 K
Volumen crítico aproximado	0,528 m^3/kgmol
Factor acéntrico	0,38

3.6.2.3 Comparación de las propiedades de los productos líquidos finales y los comercializados en el país

Las propiedades analizadas en este trabajo de investigación, se analizan a continuación y se las compara con respecto a sus correspondientes propiedades de combustibles comercializados por Petrocomercial en el Ecuador

Ya que el producto obtenido contiene grupos de hidrocarburos de gasolina, keroseno y diesel, se compararon las propiedades físico químicas, y como combustible del producto obtenido con los siguientes productos de Petrocomercial: Gasolina Extra, Gasolina Súper, Diesel 1, Diesel 2 y Jet Fuel A1.

En la Tabla 3.13 se muestran las propiedades del producto obtenido y de los productos comercializados por Petrocomercial.

Tabla 3.12 Propiedades de los combustibles comercializados por Petrocomercial y del producto obtenido

Propiedad	Unidad	Producto obtenido	Gasolina Súper	Gasolina Extra	Diesel 1	Diesel 2	Jet fuel A1
Densidad (a 15 ºC)	g/ml	0,759					0,775
Viscosidad	cSt	0,957			1,3 *(mín.)	2,0* (mín.)	
					3,0 *(máx.)	5,0 *(máx.)	8,0** (máx.)
Contenido de agua	% V/V	No detectable			0,05	0,05	
Contenido de azufre	% W/W	0,004	0,065	0,065	0,3	0,7	0,3
Carbón Conradson	% W/W	0,23					
Contenido de cenizas	% W/W	0,005			0,01	0,01	
Contenido de carbón	% W/W	0,195					

Tabla 3.12 Propiedades de los combustibles comercializados por Petrocomercial y del producto obtenido, **continuación…**

Corrosión al cobre		1b	1	1	2	3	1
Destilación, 10%		73	70 (máx)	70 (máx)			205
Destilación, 90%	º C	295	190 (máx)	189 (máx)	288	360	
Índice de Acidez	mgKOH/g	0,202					0,1 (máx.)
Punto de fluidez	º C	-27					
Poder calorífico	J/g	56790			45914		
Grados API							37 (mín.)
		54,73					51 (máx.)
Índice de cetano		60,94			40 (mín.)	45 (mín.)	
Carbonos aromáticos	% V/V	21,1					22 (máx.)
Carbonos naftenicos	% V/V	15,72					
Carbonos parafinicos	% V/V	63,18					
Peso molecular aproximado	g/ml	132,866					
Presión crítica aproximada	kPa	2,492					
Temperatura crítica aproximada	K	607,778					
Volumen crítico aproximado	m^3/kgmol	0,528					
Factor acéntrico		0,380					

* Medida a 38 ºC
** Medida a -20 ºC

Conforme se puede observar en la Tabla 3.12, aunque no toda las propiedades determinadas en este trabajo, se encuentran determinadas para los productos comercializados por Petrocomercial y viceversa, existen propiedades que pueden ser comparadas entre el producto obtenido en este trabajo y los combustibles tradicionales. La descripción de las propiedades de los hidrocarburos se encuentra en el Anexo V.

A) Densidad y poder calorífico

La medida de la densidad está estrechamente relacionada con el poder calorífico, cuando un combustible presenta una densidad alta, quiere decir que su poder calorífico (J/g) es bajo. (Kates y Luck, 1981, p. 192)

Siendo la densidad del producto obtenido menor que la densidad del Jet Fuel tipo A1 y al no contar con el valor del poder calorífico del Jet Fuel, se puede decir que el poder calorífico del producto obtenido, es mayor que la del Jet Fuel A1 comercializado. De la misma manera se puede decir, que la densidad del Diesel tipo 1 debe ser mayor a la densidad del producto obtenido.

B) Viscosidad

La viscosidad del producto obtenido, determinada a 40 ºC es de 0,957 cSt, sin embargo, ya que durante el trabajo de investigación, se determinó la viscosidad a 40 ºC y a 60 ºC; se pudo construir la curva de viscosidad con respecto a la temperatura, como se muestra en el Anexo VI, y se puede determinar la viscosidad a 38 y -20 ºC (temperaturas a las cuales se tienen los valores de viscosidad de los combustibles de Petrocomercial), mediante extrapolación de datos; Obteniéndose los valores de 0,9608 y 1,105 cSt respectivamente. La viscosidad de los productos a diferentes temperaturas, obtenidos por interpolación se muestra en la Tabla 3.13 y la curva de viscosidad obtenida se muestra en la Figura 3.18.

Tabla 3.13 Viscosidad de los productos líquidos finales a diferentes temperaturas

Temperatura (ºC)	Temperatura (K)	W	Viscosidad (cSt)
-20	253	-0,5530	1,0536
10	283	-0,5837	1,0230
20	293	-0,5932	0,9995
30	303	-0,6024	0,9775
38	311	-0,6095	0,9609
40	313	-0,6113	0,9569
50	323	-0,6199	0,9375
60	333	-0,6283	0,9193
70	343	-0,6364	0,9022
80	353	-0,6442	0,8860
90	363	-0,6519	0,8707
100	373	-0,6593	0,8562

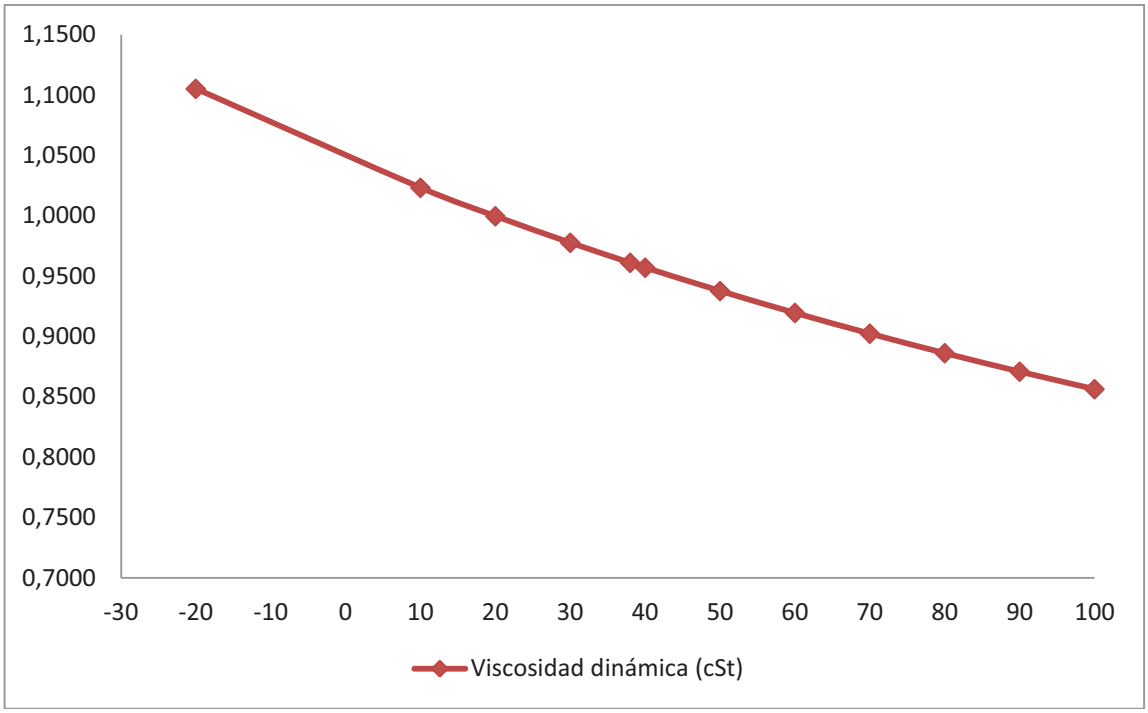


Figura 3.17 Viscosidad de los productos líquidos finales con respecto a la temperatura

Con base en lo anterior, se puede decir que el producto obtenido encaja en el valor de viscosidad correspondiente a Jet Fuel tipo A1, ya que el valor máximo de viscosidad permitido para este tipo de combustible es de 8 cSt y el obtenido es de 1,105 cSt.

C) Contenido de agua y sedimentos

En el producto obtenido, el contenido de agua no es detectable, mientras que el contenido de agua permisible para el Diesel tipo 1 y tipo 2, es de 0,05, expresado en % en volumen.

D) Contenido de Azufre

Como ya se mencionó con anterioridad, una de las ventajas de un combustible obtenido a partir de la pirólisis de plásticos es su bajísimo contenido de azufre, 0,004% para el producto obtenido, mientras que para combustibles de origen fósil el valor mínimo permitido es 0,065% y el máximo es de 0,70%.

E) Contenido de cenizas

En el caso del producto que se obtuvo en este trabajo, las cenizas corresponden a aditivos que contiene el material, que pueden ser: retardantes de flama, estabilizantes, espumantes, plastificantes, absorvedores de luz UV, antiestáticos y antibacteriales, entre otros, e incluso colorantes.

El contenido de cenizas del producto obtenido es la mitad del contenido de cenizas que el resto de productos analizados.

F) Carbón Conradson

El Carbón Coradson, caracteriza la tendencia de un aceite a formar depósitos carbonosos, cuando es sometido a condiciones de coquización. Este valor indica la cantidad de carbón que puede depositarse en un motor. El producto obtenido tiene el valor de 0,23% en peso.

G) Corrosión lámina de cobre

Es una prueba complementaria, que permite detectar si existen en el combustible compuestos corrosivos o presencia de ácidos que puede atacar los componentes del sistema de combustible fabricados de cobre o bronce. La escala con la que se clasifica en grupos del 1 al 4, donde 1 es el menos corrosivo y 4 el más corrosivo. Como se puede ver en la Tabla 3.12, el producto obtenido, la gasolina súper y extra son los menos corrosivos, mientras que el Diesel 1 y Diesel 2 tienen grados de corrosión 2 y 3 respectivamente.

H) Densidad API

El valor de la densidad API del producto obtenido es de 54,73 lo que lo convierte en un hidrocarburo liviano, y es incluso más liviano que el Jet Fuel tipo A1, ya que éste tiene una densidad API comprendida entre 37 y 51.

I) Ensayo de destilación atmosférica

La curva de destilación normalizada ASTM D 86, permite juzgar la calidad del fraccionamiento realizado en los cortes del petróleo. El producto obtenido por su baja temperatura de destilación al 10% de destilado, es de 73 ºC, que implica que dentro de sus componentes se encuentran hidrocarburos mucho más pesados que los que se encuentran en las gasolinas super y extra y pero más ligeros que

Jet Fuel tipo A1. Siendo su temperatura correspondiente al 90% de destilado de 295 ºC, este valor de temperatura es superior a la temperatura de destilación de la gasolina súper y extra, y diesel 1 y 2, porque contiene hidrocarburos más pesados dentro de su composición.

J) Índice de Acidez

El índice de acidez indica la tendencia del combustible a corroer los metales con los que entra en contacto y está relacionado con la degradación del combustible en condiciones de servicio.
Con base en lo anterior, se puede decir que el producto obtenido es un poco más ácido que el Jet Fuel A1, del resto de productos no se conocen los índices de acidez.

K) Índice de cetano

El producto obtenido tiene un índice de cetano superior al del mínimo deseado para Diesel tipo 1 y para Diesel tipo 2, lo que significa, que la calidad de combustión del producto obtenido es mejor que la del Diesel tipo 1 y del Diesel tipo 2. Sin embargo, el número de cetano puede incrementarse al valor necesario con la adición de nitrato de octilo (Lluch, 2008, p. 121).

L) Carbonos aromáticos, nafténicos y parafínicos.

Como se puede ver en la Tabla 3.14, la cantidad de carbonos aromáticos se encuentra dentro de los valores permitidos para el Jet Fuel tipo A1.

M) Presión, volumen y temperatura críticos

Debido a la importancia del procesamiento químico, incluyendo procesamiento de combustibles líquidos y gaseosos, es conveniente desarrollar métodos de predicción de las propiedades químicas y características para aplicarlos en el cálculo de las operaciones unitarias, diseño y simulación de procesos. Por lo mencionado anteriormente fue importante determinar los valores de presión, volumen y temperatura críticos, aunque no pudieron ser comparados con sus respectivos valores de los combustibles comercializados.

3.6.3 PRODUCTOS SÓLIDOS

Los productos sólidos obtenidos por pirólisis de polietileno, que fueron sometidos a procesos térmicos, para determinar su contenido de carbón y cenizas, como se mencionó en la sección 2.6.3. En la Tabla 3.14 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.14 Contenido de carbón y cenizas de los productos sólidos de la pirólisis de polietileno

Ítem	Contendido de Carbón (%)	Contenido de Cenizas (%)
Residuo sólido de la pirólisis de polietileno	4,65	9,37

El contenido de carbón en los productos sólidos, y conforme al contenido de dióxido de carbono evidenciado en los productos gaseosos producidos en la pirólisis de polietileno, confirman un proceso paralelo de combustión durante el proceso de pirólisis. El contenido de cenizas presente en los productos sólidos, pueden deberse a los aditivos contenidos.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

1. El material provisto para este estudio, analizado por DSC y Espectroscopia de Infrarrojos, fue polietileno de alta densidad.

2. Los productos del proceso de pirólisis de polietileno de alta densidad, se encuentran en estado sólido, líquido y gaseoso.

3. A temperaturas comprendidas entre los 250 y 300 º C, no se obtienen productos líquidos y semi líquidos (productos líquidos), sino que el material se funde en el fondo del reactor.

4. La proporción de los productos sólidos, líquidos y gaseosos, no solo depende de la temperatura de pirólisis, sino también del tiempo total de reacción.

5. A una temperatura de pirólisis de 300 ºC, a tiempos de reacción de media hora, una hora y dos horas, el componente mayoritario son los productos sólidos, los productos líquidos alcanzan su mayor producción cuando el tiempo de reacción es de dos horas, siendo 46,01% en promedio.

6. A una temperatura de pirólisis de 350 ºC, y media hora de tiempo de reacción, los componentes mayoritarios son los productos sólidos, 53,58%; cuando el tiempo de reacción es de una y dos horas, los productos líquidos son mayoritarios, siendo 38,94% y 54,41% en promedio respectivamente.

7. A una temperatura de pirólisis de 400 ºC, y media hora de tiempo de reacción, los componentes mayoritarios son los productos sólidos, 51,15%; cuando el tiempo de reacción es una y dos horas, los productos líquidos son los componentes mayoritarios, 66,27% y 76,72% en promedio, respectivamente.

8. El par temperatura – tiempo de reacción que produce la mayor cantidad de productos líquidos es 400 ºC y 2 horas, respectivamente, obteniéndose 76,72% de productos líquidos.

9. El rendimiento total del proceso de pirólisis de polietileno para la producción de combustibles líquidos, después de la destilación a una temperatura máxima de 200 ºC, fue de 32,64%.

10. Los componentes de los gases producidos durante la pirólisis de polietileno incluye dióxido de carbono y agua, que indican que además del proceso de pirólisis, se dio un proceso de combustión del plástico debido al aire inicial que permanece al sellar el reactor, mas la presencia de metano, etano y C_4 y C_5 confirman la descomposición térmica del polietileno.

11. Los componentes de los gases producidos durante la pirólisis de polietileno no incluyen el monómero de este polímero, lo que indica que la descomposición del polietileno es de tipo randómica.

12. Los productos líquidos destilados incluyen fracciones de hidrocarburos de la gasolina, keroseno y diesel.

13. De acuerdo con el ensayo de destilación ASTM D86, el combustible obtenido contiene hidrocarburos más ligeros, que los que se encuentran en las gasolinas súper y extra, en el diesel tipo 1 y 2 y en el Jet Fuel tipo A 1, lo que indica que el combustible obtenido, debe ser fraccionado de mejor manera cumplir las condiciones del combustible deseado.

14. De acuerdo con las propiedades determinadas del combustible obtenido, este posee mejores características de contenido de agua, de azufre, poder calorífico, corrosión a la lámina de cobre, contenido de cenizas, índice de cetano (que está relacionado con la calidad de la combustión) y cantidad de carbonos aromáticos, que la mayoría de los combustibles comercializados por Petrocomercial, sin embargo, ciertas propiedades como el ensayo de

destilación ASTM, carbonos nafténicos, e índice de acidez, son diferentes, lo que indica que el producto debe ser fraccionado de mejor manera y mejorar su calidad.

4.2 RECOMENDACIONES

1. Construir un reactor adecuado para la producción de combustibles a través de la pirólisis de plásticos, cuya manipulación y limpieza sea más fácil y cuya capacidad facilite la obtención de una mayor cantidad de productos y de mejor calidad, para no demorar la obtención de la cantidad a suficiente de productos líquidos a ser destilados y luego realizar el análisis de los productos líquidos finales obtenidos por destilación. Según bibliografía, el mejor diseño para este tipo de reactores es el de lecho fluidizado, ya que permite una alimentación continua de material al reactor y así mismo una salida controlada de los residuos de la pirólisis, para la obtención de una mayor cantidad de productos líquidos la temperatura de reacción debería encontrarse en el rango de 420 a 500 °C.

2. Mejorar la separación de los combustibles, diesel, gasolina y keroseno, por utilización de una columna de fraccionamiento.

3. Utilizar métodos de crackeamiento de los productos de alto peso molecular para obtener hidrocarburos de menor peso molecular para aumentar la producción de combustibles.

4. Utilizar catalizadores en la pirólisis de polietileno para aumentar la producción de productos líquidos, como zeolitas o silica-alumina.

5. Llevar a cabo trabajos donde se someta al proceso de pirólisis otros materiales plásticos, para evaluar los productos que pueden ser obtenidos como los monómeros, para ser utilizados como materias primas de otros procesos, o hidrocarburos para ser utilizados como fuente de energía alternativa al petróleo. Y también evaluar los productos obtenidos por pirólisis de desechos plásticos que se encuentran en los desechos municipales como alternativa a los rellenos sanitarios.

BIBLIOGRAFIA

1. Ali, M. F. y Siddiqui, M. N. (2006). The Conversion of waste plastics/petroleum residue mixtures to transportation fuels. En Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Ed.), *Feedsotck recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels* (pp. 363-380). West sussex, UK: John Wileyy Sons, Ltd.

2. Ademiluyi, T. y Akpan, C. (2007). *Preliminary evaluation of fuel oil produced from pyrolysis of waste sachets.* Recuperado de http://www.bioline.org.br/pdf?ja07078 (junio, 2013)

3. Alonso, M. (2008). *Obtención de sólidos carbonosos mediante pirólisis de polietileno de baja densidad*. (Disertación doctoral no publicada). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.

4. Arena, U. y Mastellone, M., (2006). Fluidized bed pyrolysis of plastic wastes. En Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Ed.), *Feedsotck recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels* (pp. 435 – 476). West Sussex, UK: John Wileyy Sons, Ltd.

5. Bahadori, A. y Mokhatab, S. (2008) Predicting Physical Properties of Hydrocarbon Compounds, *Chemical Engineering*, 115(8), pp. 46-48

6. Beltrán, M., y Marcilla, A. (2012). *Tecnología de polímeros.* San Vicente, España: Publicaciones de la Universidad de Alicante.

7. Berenson, M. y Levine, D. (1996). *Estadística básica en administración.* (6ta ed.) México, México: Pearson Hall Inc

8. Billmeyer, F. (1975). *Ciencia de los polímeros*. España: Editorial Reverté S.A.

9. Bilurbina, L., y Liesa, F. (1990). *Materiales no metálicos resistentes a la corrosión*. Barcelona, España: Marcombo S.A.

10. Borrego, M., Gómez, M., y García, P. (2002). *El cultivo de la sandía. Madrid*, España: Mundi-Prensa Libros S.A

11. Blazsó, M. (2006). Composition of liquid fuels derived from the pyrolysis of plastics. En Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Ed.), *Feedsotck recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels* (pp. 315 - 344). West sussex, UK: John Wileyy Sons, Ltd.

12. Buekens, A. (2006). Introduction to Feedstock recycling of plastics. En Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Ed.), *Feedsotck recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels* (pp. 3 - 42). West sussex, UK: John Wileyy Sons, Ltd.

13. Castells X, (2000), *Reciclaje de residuos industriales*. Madrid, España: Ediciones Díaz de Santos S.A.

14. Castilla, N. (2007). *Invernaderos de plástico. Tecnología y manejo* (2da ed.). Madrid, España: Mundi-Prensa.

15. Dupuis, I., y Méndez, C. (Mayo de 2006). *Residuos del sector del Plátano, Diagnóstico y Gestión*. Recuperado de http://www.agrocabildo.org/publica/Publicaciones/sost_45_D_Platano_desechos.pdf (junio, 2013)

16. Banco Central del Ecuador (BCE). (2013). *Consulta totales por nadina, importaciones*. Recuperado de http://www.bce.fin.ec/frame.php ?CNT=ARB0000766 (junio, 2013)

17. Conesa, J. (1996). *Estudio de la pirólisis de residuos plásticos de polietileno y neumáticos usados.* (Disertación doctoral). Recuperado de Tesis Doctorales en Red. (URI 10045/17030)

18. ESTRUCPLAN. (2000). *Propiedades de los plásticos reciclados*. Recuperado de http://www.estrucplan.com.ar/Articulos/imprimirss.asp?IDArticulo=605yCC=1 (junio, 2013)

19. Gao, F. (2010). *Pyrolysis of waste plastics into fuels.* (Disertación Doctoral) Recuperado de UC Reseach Repository. (URI 10092/4303)

20. García. F., (2011). *Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo,* (Disertación magistral). Recuperado de Repositorio Institucional de la Universidad Nacional de Colombia (DOI 291461.2011)

21. Henry, G., y Heinke, G. (1999). *Ingeniería Ambiental* (2da ed.). México, México: Prentice Hall.

22. Hernández, M. (2007). *Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado: influencia de las variables sobre los productos generados.* (Disertación doctoral). Recuperado de Tesis Doctorales en Red. (ISBN 978-84-690-9287-3)

23. Hernández, Y. (2010). *Tratamientos térmicos asistidos con microondas en proceso de valorización energética.* (Disertación doctoral). Recuperado de Digital. CSIC. (DOI 10261/25033)

24. Jones. D. (2006) *Handbook of Petroleum Processing*. Dordrecht, Holanda: Editorial Springer

25. Jung. G. y Fontana. A. (2006). Production of gaseous and liquid fuels by pyrolysis and gasification of plastics: Technologial approach. En Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Ed.), *Feedsotck recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels* (pp. 251 - 284). West sussex, UK: John Wileyy Sons, Ltd.

26. Kates, E. y Luck, W. (2003) *Motores diésel y de gas de alta comprensión.* (2da ed.). Barcelona, España: Editorial Reverté S.A.

27. Lee, K. (2006). Thermal and catalytic degradation of waste HDPE. En Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Ed.), *Feedsotck recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels* (pp. 129 – 160). West sussex, UK: John Wileyy Sons, Ltd.

28. Ledesma, A. (2010). *La industria bananera ecuatoriana*. Recuperado de http://www.aebe.com.ec/data/files/Publicaciones/INDUSTRIA_BANANERA_2009_act_sept_2010.pdf (Junio, 2013)

29. Lluch, J. (2008). *Tecnología y margen de refine del petróleo.* Madrid, España: Ediciones Díaz de Santos S.A.

30. Masuda, T. y Tago, T. (2006). Development of a process for the continuous conversion for waste plastics mixtures to fuel. En Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Ed.), *Feedsotck recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels* (pp. 363-380). West sussex, UK: John Wileyy Sons, Ltd.

31. Muñoz, E. y Grau, M. (2013). *Ingeniería Química.* Madrid, España: UNED Ediciones

32. Nishikida, K. y Coates, J. (2003). Infrared and Raman analysis of polymers. En Lobo, H. y Bonilla, J. (Ed), *Handbook of plastics*

analysis. (pp. 186- 316). New York, Estados Unidos: Marcel Dekker, Inc.

33. Nova Ágora, S.L. (2009). *El plástico, un socio de peso para la agricultura*. Recuperado de: http://www.interempresas.net/Agricola/Articulos /33424-El-plastico-un-socio-de-peso-para-la-agricultura.html (junio, 2013)

34. Nuez, F., Gil, R., y Costa, J. (1996). El *cultivo de pimientos, chiles y ajíes*. Madrid: España.

35. Organización Mudial de la Salud (OMS) y Organización Panamericana de la Salud (OPS) y Ministerio de Salud de Perú, (1984). *Relleno Sanitario*. Recuperado de http://www.bvsde.paho.org/curso_rsm/e/ fulltext /020898.pdf (junio, 2013)

36. Organización Panaméricana de la Salud (OPS) y Organización Mundial de la Salud (OMS), (2002). *Análisis Sectorial de Residuos Sólidos* Ecuador. Recuperado de http://www.bvsde.paho.org/bvsars /e/fulltext/analisis/ecuador.pdf (junio, 2013)

37. Perry, H. y Green, D. (1997), *Perry's Chemical Engineers' handbook*. (7ma ed.) (Vol 1). Estados Unidos de América: McGraw- Hill

38. Quirola, A., Saltos, V., y Centeno, V. (2010). *Proyecto de producción y especialización de perfiles plásticos a partir de materia prima reciclada para industrias exportadoras de banano en la ciudad de Guayaquil*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero en Gestión Empresarial no publicado) Escuela Politécnica del Litoral, Guayaquil, Ecuador

39. Ram, A. (1997). *Fundamentals of polymer engineering*. New York, Estados Unidos: Plenum Press.

40. Röben, E. (2002). *Diseño, Construcción, Operación y Cierre de rellenos sanitarios municipales*. Recuperado, de http://www.bvsde.paho.org/ curso_rsm/e/fulltext/loja.pdf (junio, 2013)

41. Robinson, J., y Galán, V. (2011). *Plátanos y bananas* (2da ed.). Wallingford, UK: Mundi-Prensa.

42. Roldán, J. (2012). *Energías Renovables lo que hay que saber.*España: Ediciones Paraninfo, S.A.

43. Saechtling, H. y Woebcken, W. (1995). *International Plastics Handbook for the Technologist, Engineer and User* (3ra ed.). Hanser Publiser, Cincinnati, Estados Unidos

44. Sánchez, E. (2006). *Elementos metálicos y sintéticos*. Madrid, España: Editorial Editex, S.A.

45. Sheirs, J. (2006). Overview of commercial pyrolysis processes for waste plastics. En Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Ed.), *Feedsotck recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels* (pp. 383 - 434). West sussex, UK: John Wileyy Sons, Ltd.

46. United Nations Environment Programme (UNEP). (2009), *converting waste plastics into a resource,* Recuperado de http://www.unep.or.jp/Ietc /Publications/spc/WastePlasticsEST_Compendium.pdf (junio, 2013)

47. Vincent, M. C., Álvarez, S., y Zaragozá, J. L. (2006). *Ciencia y Tecnología de polímeros*. Valencia, España: Editorial de la UPV.

48. Wauquier, J. (1994) *El refine del petróleo.* Paris, Francia: Diaz de Santos

49. Williams, P. (2006). Yield and composition of gases and oils/waxes from the feestock recycling of waste plastic. En Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Ed.), *Feedsotck recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels* (pp. 363-380). West sussex, UK: John Wileyy Sons, Ltd.

50. White, P. (2006). Acid-catalyzed cracking of polyolefins: primary reaction mechaism. En Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Ed.), *Feedsotck recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels* (pp. 45- 72). West sussex, UK: John Wileyy Sons, Ltd

51. Xingzhong, Y. (2006). Converting waste plastics into liquid fuel by pyrolysis: developments in China. En Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Ed.), *Feedsotck recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels* (pp. 729 - 756). West sussex, UK: John Wileyy Sons, Ltd

52. Zadgaonkar, A. (2006). Process and Equipment for conversions of waste plastics into fuels. En Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Ed.), *Feedsotck recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels* (pp. 709 - 720). West sussex, UK: John Wileyy Sons, Ltd.

ANEXOS

ANEXO I

CONDICIONES UTILIZADAS PARA EL ANÁLISIS DCS DE LAS MUESTRAS DE POLIETILENO

A través de esta técnica se determinó la temperatura de fusión de las muestras para posteriormente identificar el tipo de polietileno al que pertenecen, de alta o de baja densidad. Se utilizó el Calorimetro de barrido diferencial Netzsch 204 F1 Phoenix, de acuerdo a las siguientes condiciones:

Tabla AI.1 Condiciones utilizadas para el análisis DSC para las muestras suministradas

Condición	**Unidades**	**Muestra Triturada**	**Muestra Laminada**
Peso de la muestra	mg	12,12	10,61
Masa del crisol	mg	39,19	39,92
Material del crisol	-	Aluminio	
Atmósfera	-	Nitrógeno	
Flujo del nitrógeno	ml/min	250	
Temperatura límite	°C	278	
Tasa de calentamiento	K/min	10	
Tiempo máximo de equilibrio en la temperatura máxima	min	10	
Tasa de enfriamiento	K	10	

ANEXO II

Descripción del proceso de cuantificación y análisis de productos de la pirólisis y destilación

A) Cuantificación de productos

Se pesaron los productos sólidos y líquidos obtenidos de la pirólisis de polietileno, la cantidad de gases se determinó mediante la ecuación [AII.1].

$$w_G = w_1 - w_L - w_R \qquad \text{[AII.1]}$$

Donde:

w_G: Cantidad de gases producidos, en gramos (g).
w_1: Peso de la muestra introducida en el reactor, en gramos (g).
w_L: Peso del los productos líquidos colectados, en gramos (g).
w_R: Peso del residuo en el reactor, en gramos (g).

B) Rendimiento del proceso de pirólisis

Se determinó el rendimiento de la pirólisis de polietileno respecto a los productos líquidos obtenidos en cada ensayo mediante la ecuación [AII.2]

$$\eta_{es} = \frac{w_2 - w_1}{w} \times 100 \qquad \text{[AII.2]}$$

Donde:

η_{es}: Rendimiento del ensayo, en%.

w: Peso de polietileno pirolizado, en gramos (g).

w_1: Peso del sistema de enfriamiento-colección vacío, en gramos (g).

w_2: Peso del sistema de enfriamiento- colección con los productos colectados, en gramos (g).

C) Determinación del rendimiento global del proceso de pirólisis

Para determinar el rendimiento global del proceso de pirólisis respecto a los productos líquidos ligeros destilados (en adelante productos líquidos finales), fue necesario conocer el rendimiento del proceso de destilación a través la ecuación [AII.3].

$$\eta_D = \frac{V_d \times \rho_d}{W_m} \times 100 \qquad \text{[AII.3]}$$

Donde:

η_D: Rendimiento del proceso de destilación respecto a los productos líquidos finales, en%.

V_d: Volumen total de productos líquidos finales destilados, en mililitros (ml).

ρ_d: Densidad de los productos líquidos finales, en gramos por mililitro (g/ml).

W_m: Peso total de la muestra sometida a destilación de productos líquidos de la pirólisis de polietileno, en gramos (g).

Mediante la ecuación [AII.4] se determinó el rendimiento global del proceso de pirólisis respecto a los productos líquidos finales.

$$\eta_{P_T} = \frac{V_d \times \rho_d}{w_{pi}} \times 100 \qquad \text{[AII.4]}$$

Donde:

η_{P_T}: Rendimiento total del proceso de pirólisis de polietileno respecto a los productos líquidos finales, en%.

V_d: Volumen total de productos líquidos finales destilados, en mililitros (ml).

ρ_d: Densidad de los productos líquidos finales, en gramos por mililitro (g/ml).

w_{pi}: Masa inicial de polietileno pirolizado, en gramos (g).

D) Determinación propiedades fisico quimicas y como combustibles

a) Densidad

La densidad relativa de los productos líquidos finales se determinó acorde al método descrito en la norma ASTM D1298, se realizó con el hidrómetro PMT L50 25T2404 calibrado a 15 °C, con baño termostático con el termostato Thermomix 1441 B. Braun.

Se introdujo una probeta de 100 ml y el termómetro en el baño termostático a 15 °C, una vez que la temperatura de los productos líquidos finales se igualó con la temperatura del baño, se introdujo en ellos el hidrómetro y después del tiempo necesario para que este estabilice su temperatura, se tomó la medida de densidad.

b) Viscosidad

La viscosidad a 40 °C y 60 °C se determinó mediante la norma ASTM D 445, donde se utilizó el viscosímetro 1C A780 Cannon, de constante 0,03127 (mm^2/s)/s

(0,03127 cSt/s), con baño termostático con el termostato Thermomix 1441 B. Braun como se muestra en la Figura AII.1

Figura AII.1 Sistema utilizado para la determinación de la viscosidad de los productos líquidos finales, a 40 °C y 60 °C

c) Contenido de agua por destilación

El contenido de agua en los productos finales se determinó por destilación con el método descrito en la norma ASTM D 4006. Para realizar este análisis se utilizó Xileno como solvente, también fue necesario construir el aparato adecuado, que consistió en un balón de destilación, un condensador y un colector graduado, el esquema del aparato se muestra en la Figura AII.2.

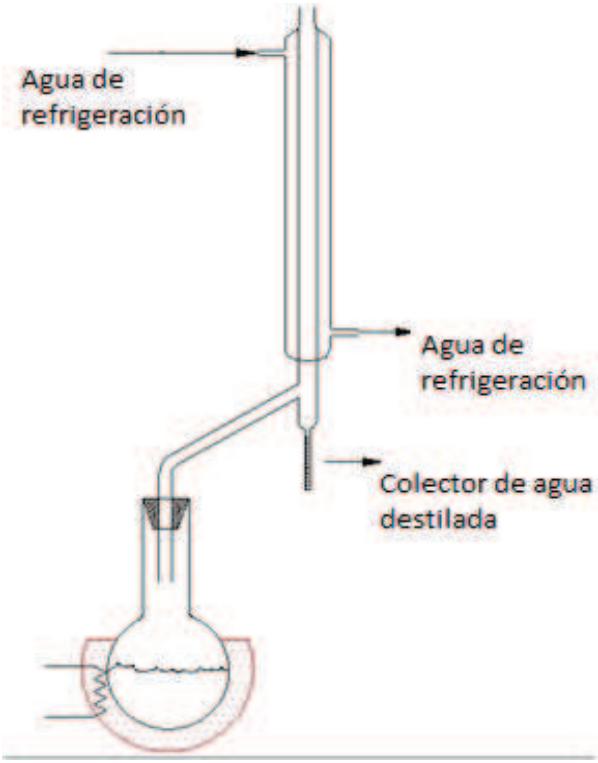


Figura AII.2 Representación del aparato construido para el análisis de contenido de agua por destilación de los productos líquidos finales

Se colocaron 100 ml de productos líquidos finales y 200 ml de xileno en el balón de destilación, y núcleos de ebullición, primero se introdujeron los productos líquidos finales con cuidado de no generar burbujas, y posteriormente el xileno en porciones de 40 ml. Se aplicó calor al balón mediante una chaqueta de calentamiento eléctrico; una vez terminado el proceso de destilación y cuando estuvo frío el colector se pudo observar si existió agua.

c) Contenido de azufre

El contenido de azufre de los productos líquidos finales, se realizó en el analizador de azufre por fluorescencia de rayos-x Oxford LZ-01P del Laboratorio de Petróleos.

d) Contenido de Carbón Conradson

El contenido de carbón Conradson de los productos líquidos finales, que corresponde al contenido de carbón de productos de petróleo y que representa la cantidad de carbón que se genera después de procesos de evaporación y pirólisis de los productos, se determinó según la norma ASTM D 189. Este análisis fue solicitado al Laboratorio de Petróleos.

e) Contenido de cenizas

El contenido de cenizas de los productos líquidos finales se evaluó según la norma ASTM D 482, mediante calentamiento de una muestra aproximada de 10 gramos, en dos etapas de calentamiento, la primera a 700 °C por 2 horas, luego enfriamiento y homogenización de los residuos, y la segunda a 775 °C hasta que se haya reducido a cenizas.

f) Destilación

Este análisis se realizó mediante la norma ASTM D 86, que hace referencia a la destilación atmosférica de productos de petróleo utilizando una destilación en laboratorio tipo batch y que permite determinar cuantitativamente los rangos de puntos de ebullición de productos como gasolinas, destilados ligeros y medianos y otros combustibles. Para este análisis se utilizaron 100 ml de productos líquidos finales, y se realizó en el Laboratorio de Petróleos, se utilizó el destilador Precision Cientific 74730.

Durante este procedimiento se registraron las temperaturas de destilación cada 10 ml de volumen destilado, el registro de la temperatura inició con la caída de la primera gota de destilado, y posteriormente se realizó la corrección de la temperatura a 1 atm de presión atmosférica, en la Figura AII.3 se muestra el equipo utilizado.

Figura AII. 3 Destilador Precision Cientific 74730, utilizado para el análisis de destilación de productos líquidos finales

g) Punto de acidez

El punto de acidez de los productos líquidos finales fue analizado según la norma ASTM D 664, que hace referencia a los procedimientos para determinar los constituyentes ácidos en productos de petróleo y lubricantes solubles en mezclas de tolueno y propano- 2- ol, por via potenciometrica. El punto de acidez o número ácido es utilizado como una guía de control de calidad de lubricantes o combustibles.

f) Corrosión al cobre

El análisis de la corrosión al cobre de los productos líquidos finales, se realizó según la norma ASTM D 130 como se muestra en la Figura AII.4.

Figura AII.4 Productos líquidos finales y lámina de cobre utilizados para el análisis de corrosión al cobre

h) Punto de anilina

El punto de anilina, propiedad necesaria para determinar la concentración de carbonos aromáticos, nafténicos y parafínicos, se determinó según la norma ASTM D 611, el sistema utilizado se muestra en la Figura AII.5. Para este procedimiento se utilizó 10 ml de productos líquidos finales y 10 ml de anilina colocados dentro del tubo de vidrio interior del sistema, además glicerina para el baño de calentamiento y enfriamiento. Como los dos líquidos no fueron miscibles a temperatura ambiente, se inició el calentamiento del sistema con una chaqueta de calentamiento, con agitación ligera constante. Se registró como punto de anilina a la temperatura en la cual los dos líquidos se volvieron miscibles entre ellos.

Figura AII. 5 Sistema utilizado para la determinación del punto de anilina de los productos líquidos finales

i) Punto de fluidez

El punto de fluidez de un hidrocarburo es la temperatura más baja a la que el hidrocarburo sigue siendo un líquido vertible y sería útil para ciertas aplicaciones. Este análisis fue solicitado al Laboratorio particular SERTINLAB, que lo llevó a cabo según la norma ASTM D 97 debido a que en pruebas realizadas en el Laboratorio de Química Analítica, el punto de fluidez era inferior a los – 10 °C, temperatura mínima a la que se pudo llegar con un baño de hielo y sal.

j) Poder calorífico

El poder calorífico de un hidrocarburo en peso o en volumen representa la cantidad de energía liberada por peso o volumen de un hidrocarburo en la reacción química de combustión en la que se forma CO_2 y H_2O. Esta

característica es importante desde el punto de vista económico, ya que representa si es utilizable como una fuente de energía. Este análisis fue solicitado al Laboratorio de Termodinámica del Departamento de Ingeniería Química, y realizado en el equipo Bom Calorimeter Parr.

k) Índice de refracción

De la misma forma que el punto de anilina, es necesario conocer el índice de refracción del producto para determinar la cantidad de carbonos aromáticos, nafténicos y parafínicos, que permite determinar diferencias en la calidad de los productos.

Para determinar el índice de refracción a 15 ºC, se colocó una pequeña cantidad de producto en el porta muestras del refractómetro y se realizó la lectura del valor del índice de refracción directamente en el equipo; se utilizó el equipo Refractómetro ATAGO NAR-1T.

l) Grados API

La densidad API o grados API es el termino comercial más generalizado para expresar la densidad de los hidrocarburos y da una idea de su viscosidad, está relacionada matemáticamente con la densidad relativa del hidrocarburo como se muestra en la Ecuación [AII.5] (Wauquier, 1994, p. 94).

$$^{o}API = \frac{141{,}5}{SG_{\frac{15}{15}}} - 131{,}5 \qquad \text{[AII.5]}$$

Donde:

^{o}API: Grados API

$SG_{\frac{15}{15}}$ Gravedad específica, determinada a 15 ºC

m) Índice de cetano

El índice de cetano (CI), se determinó mediante la Ecuación [II.6], según la norma ASTM D 976 que describe el método para calcular el índice de cetano de combustibles destilados.

$$CI = 454{,}74 - 1.641{,}416\ (\rho_{15°C}) + 774{,}74(\rho_{15°C})^2 - 0{,}554M + 97{,}803(logM)^2 \qquad \text{[AII.6]}$$

Donde:

CI: Índice de cetano calculado.

ρ: Densidad a 15 ºC en kg/l

M: Punto de ebullición medio, en ºC, correspondiente al 50% de destilado según el método ASTM D86.

n) Concentración de carbonos aromáticos, nafténicos y parafínicos

La concentración de carbonos aromáticos, nafténicos y parafínicos se realizó mediante el método de Wuithier denominado también el método *n.p.PA,* (Índice de refracción, densidad y punto de anilina), con las Ecuaciones [AII.7], [AII.8] y [AII.9] respectivamente (Wauquier, 1994, pp. 42-43).

$$\%Ca = 1039{,}4(n) - 470{,}4(d) - 0{,}315(PA) - 1094{,}3 \qquad \text{[AII.7]}$$

Donde:

Ca: Concentración de carbonos aromáticos, expresado en %

n: Índice de refracción, determinado a 15 °C.

d: Densidad relativa, determinada a 15 ºC.

PA: Punto de anilina, ºC

$$\%Cn = -1573{,}3\ (n) + 840{,}15(d) - 0{,}4619(PA) + 1662{,}2 \qquad \text{[AII.8]}$$

Donde:

Cn: Concentración de carbonos nafténicos, expresado en %
n: Índice de refracción, determinado a 15 °C.
d: Densidad relativa, determinada a 15ºC.
PA: Punto de anilina, ºC

$$\%Cp = 100 - (\%Ca + \%Cn) \quad \text{[AII.9]}$$

Donde:

Cp: Concentración de carbonos parafínicos, expresado en %
n: Índice de refracción.
d: Densidad relativa, determinada a 15ºC.
PA: Punto de anilina, ºC

o) Peso molecular aproximado, presión, temperatura y volumen críticos, y factor acéntrico

(Bahadori y Mokhatab, 2008, pp. 46-48)

La correlación de la Ecuación [AII.10], está basada sobre datos experimentales y usa cuatro coeficientes experimentales *a, b, c* y *d,* para correlacionar las diferentes variables para poder predecir las propiedades de las fracciones de petróleo. Estos coeficientes son determinados numéricamente, por el método de mínimos cuadrados para seleccionar el conjunto de coeficientes, para cada propiedad.

Mediante la Ecuación [II.10] se determinó el valor de *Y ,* la cual representa una de las siguientes propiedades: peso molecular (g/mol), presión crítica (kPa), temperatura crítica (K), volumen crítico (m^3/kgmol), y factor acéntrico de los

compuestos y de las fracciones de petróleo, el valor de X se determinó mediante la Ecuación [AII.11].

$$Y = a + bX + cX^2 + dX^3 \quad \text{[AII.10]}$$

$$X = SG_{\frac{15}{15}} \times MABP \quad \text{[AII.11]}$$

Donde:

a, b, c, d: Coeficientes experimentales para cada propiedad (Bahadori y Mokhatab, 2008, pp. 46-48).

$SG_{\frac{15}{15}}$: Gravedad específica, determinada a 15ºC.

$MABP$: Punto de ebullición medio, expresado en grados Kelvin (K).

ANEXO III

Análisis de los productos sólidos de la pirólisis

En los productos sólidos se determinó la cantidad de carbón y cenizas como se describe a continuación.

Para determinar el contenido de carbón en los productos sólidos, se pesó de 3,0 a 3,5 g de muestra y carbonizó en un crisol de porcelana previamente tarado, en una mufla Lindgberg a 400 °C por cuatro horas. Se obtuvo el peso del carbón y las cenizas presentes en la muestra original.

Para determinar el contenido de cenizas, se elevó la temperatura de calcinación a 600 ºC, por dos horas. La muestra se enfrió hasta a temperatura ambiente en un desecador. Se pesó el crisol con la muestra, y se obtuvo la cantidad de cenizas presentes en la muestra original.

El contenido de carbón se obtuvo mediante la Ecuación [AIII.1].

$$M_1 = M_2 - M_3 \qquad \text{[AIII.1]}$$

Donde:

M_1: Cantidad de carbón, expresada en g.
M_2: Cantidad de cenizas y carbón, expresada en g.
M_3: Cantidad de cenizas, expresada en g.

Se obtuvo el porcentaje de carbón en la muestra mediante la Ecuación [AIII.2]

$$\%Carbón = \frac{M_1}{M} \times 100 \qquad \text{[AIII.2]}$$

Donde:

$\%C$: Cantidad de carbón presente en la muestra, expresada en %.

M_1: Cantidad de carbón, expresada en g.

M: Peso de la muestra colocada en el crisol, expresada en g.

Se obtuvo el porcentaje de cenizas en la muestra mediante la Ecuación [AIII.3]

$$\%Cenizas = \frac{M_3}{M} \times 100 \qquad \text{[AIII.3]}$$

Donde:

M: Peso de la muestra colocada en el crisol, expresada en g.

M_3: Cantidad de cenizas, expresada en g.

ANEXO IV

Análisis estadístico ANOVA de la influencia de la temperatura y tiempo de reacción en la pirólisis de polietileno

El análisis comparativo entre la temperatura y tiempo de reacción en la pirólisis de polietileno, se efectuó mediante el procedimiento estadístico denominado análisis de varianza, ANOVA. Para el establecimiento de la diferencia entre estas dos variables del proceso, se realizó la Prueba F (Berenson y Levine, 1996, p. 527)

Para la realización del análisis estadístico se utilizó el programa de computación STATGRAPHICS Centurion.Se utilizó el análisis ANOVA para determinar qué factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la producción de productos líquidos. También se evalúa la significancia de las interacciones entre los factores, si es que hay suficientes datos. Las pruebas-F en la tabla ANOVA permitieron identificar los factores significativos. Para cada factor significativo, las Pruebas de Rangos Múltiples indican cuales medias son significativamente diferentes de otras.

Tabla AIV.1 Análisis de Varianza para la producción de productos líquidos en la pirólisis de polietileno - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	**Suma de Cuadrados**	**Grados de libertad**	**Cuadrado Medio**	**Razón-F**	**Valor-P**
COVARIABLES					
Temperatura	2325,75	1	2325,75	44,60	0,0000
Tiempo	2829,48	1	2829,48	54,26	0,0000
EFECTOS PRINCIPALES					
RÉPLICAS	0,00802222	1	0,00802222	0,00	0,9903
RESIDUOS	730,078	14	52,1484		
TOTAL (CORREGIDO)	5885,32	17			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que ambos valores de P para la temperatura y tiempo de reacción, son menores que 0,05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la producción de productos líquidos, obtenidos con un 95,0% de nivel de confianza.

En la Tabla AIV.12 se muestra la media de la producción de productos líquidos obtenidos (%) para cada uno de los niveles de los factores. También muestra los errores estándar de cada media, los cuales son una medida de la variabilidad en su muestreo. Las dos columnas de la extrema derecha muestran intervalos de confianza del 95,0% para cada una de las medias.

Tabla AIV.2 Tabla de Medias por Mínimos Cuadrados para los Productos líquidos obtenidos (%) con intervalos de confianza del 95,0%

Nivel	**Casos**	**Media**	**Error estadístico**	**Límite inferior**	**Límite superior**
MEDIA GLOBAL	18	44,3333			
RÉPLICA					
1	9	44,3544	2,40713	39,1917	49,5172
2	9	44,3122	2,40713	39,1494	49,475

En la Tabla AIV.3, se aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la tabla muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias.

No hay diferencias estadísticamente significativas entre cualquier par de medias, con un nivel del 95,0% de confianza. En la parte superior de la tabla, se ha identificado un grupo homogéneo, según la alineación de las X's en columna.

No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5,0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente.

Tabla AIV.3 Pruebas de Múltiple Rangos para la producción de productos líquidos obtenidos por réplica

Prueba de múltiples Rangos

Método: 95,0 porcentaje LSD

Réplica	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos*
2	9	44,3122	2,40713	X
1	9	44,3544	2,40713	X

Contraste	**Sig.**	**Diferencia**	**+/- Límites**
1 - 2		0,0422222	7,30129

*** indica una diferencia significativa.**

En la Tabla AIV.4 se muestra la combinación de las variables del proceso y su valor óptimo para maximizar la producción de productos líquidos obtenidos en la pirólisis de polietileno.

Tabla AIV.4 Valor óptimo de las variables del proceso de pirólisis de polietileno para maximizar la producción de productos líquidos

Factor	**Bajo**	**Alto**	**Óptimo**
Temperatura (°C)	300,0	400,0	400,0
Tiempo (h)	0,5	2,0	1,87426
Valor óptimo de productos líquidos = 78,1312%			

ANEXO V

Definición de propiedades de los combustibles

A) Densidad

La densidad es uno de los parámetros más importantes, dentro de la caracterización de un combustible ya que constituye una indicación de su clasificación. En general, los combustibles bajo clasificación de su densidad son: ligeros y pesados, los combustibles pesados suelen tener hidrocarburos pesados, y tienden a fluir con más dificultad, a producir una inyección irregular de combustible y a quemarse incompletamente. No obstante, existen excepciones pues que un combustible pesado puede resultar mejor combustible que otro ligero en dependencia de su uso. Dado que los combustibles se componen principalmente de carbono e hidrógeno, y el carbono posee un poder calorífico mucho menor y un peso atómico mayor que el hidrógeno. De esta forma, las proporciones de carbono e hidrógeno, afectan tanto a la densidad como al poder calorífico del combustible (Lluch, 2008, p. 141).

B) Viscosidad

La viscosidad de un líquido indica su resistencia a fluir. En lo que respecta a combustibles, la viscosidad indica la facilidad de éste a circular por el sistema de alimentación y además indica su capacidad para engrasar la bomba inyectora y los inyectores. Como el engrase de la bomba e inyectores depende por completo del combustible, la viscosidad de éste no puede ser excesivamente baja. Pero, por otra parte, la viscosidad afecta a la forma del chorro de combustible que entra en los cilindros y si la misma es alta, el chorro estará poco pulverizado y será largo, mientras que los combustibles de baja viscosidad dan chorros muy pulverizados y cortos. (Kates y Luck, 1981, p. 191)

C) Contenido de agua y sedimentos

Tanto el agua como los sedimentos, pueden ser causantes de corrosión y desgaste de la bomba inyectora y de los inyectores. Además el agua en exceso puede causar combustión irregular (Kates y Luck, 1981, p. 191).

D) Contenido de Azufre

El azufre contenido en el combustible se quema en lo cilindros con los demás componentes del combustible formando gases, que se transforman en líquidos corrosivos al reaccionar con el agua. Como entre los productos de la combustión hay siempre agua, el azufre puede provocar la corrosión de las paredes frías de los cilindros (Kates y Luck, 1981, p. 191).

E) Contenido de cenizas

Las cenizas pueden estar compuestas de impurezas como arena y orín, que son altamente abrasivas (como el papel de lija). Por consiguiente, el contenido de cenizas debe ser bajo, para prevenir el desgaste excesivo de los motores. Los combustibles refinados tienen generalmente un contenido de cenizas muy reducido. (Kates y Luck, 1981, p. 191)

F) Carbón Conradson

El Carbón Coradson, caracteriza la tendencia de un aceite a formar depósitos carbonosos, cuando es sometido a condiciones de coquización. Este valor indica la cantidad de carbón que puede depositarse en un motor. Su presencia determina la calidad de la combustión y la presencia de productos no quemados en humos, de forma general puede decirse que a mayor contenido en Conradson

y mayor contenido de asfaltenos, la calidad de la combustión es baja. (Lluch, 2008, p. 141)

G) Corrosión lámina de cobre

Es una prueba complementaria, que permite detectar si existen en el combustible compuestos corrosivos o presencia de ácidos que puede atacar los componentes del sistema de combustible fabricados de cobre o bronce. La escala con la que se clasifica en grupos del 1 al 4, donde 1 es el menos corrosivo y 4 el más corrosivo.

H) Densidad API

Densidad API es el término comercial más generalizado para expresar la densidad, en forma más cómoda que un cociente (API representa American Petroleum Institute). De acuerdo al valor de la Densidad API un hidrocarburo puede clasificarse en: Crudo liviano (Densidad API > 31,1), Crudo mediano (22,3 < Densidad API < 31,1), Crudo Pesado (10 < Densidad API < 22,3) y Crudo extrapesado (Densidad API < 10) (Roldán, 2012, p. 26)

I) Índice de Acidez

El índice de acidez indica la tendencia del combustible a corroer los metales con los que entra en contacto y está relacionado con la degradación del combustible en condiciones de servicio.

J) Índice de cetano

El índice de cetano es una característica física, directamente relacionada con la estructura química del hidrocarburo y mide la calidad de ignición de un

combustible. Una combustión de calidad ocurre cuando se produce una ignición rápida seguida de un quemado total y uniforme del carburante. Cuanto más elevado es el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión. En las gasolinas la propiedad deseable es la habilidad de resistir la auto ignición, pero en el diesel la propiedad deseable es la auto ignición.

K) Carbonos aromáticos, nafténicos y parafínicos.

De las 4 clases, en que se subdividen los hidrocarburos (parafínicos, nafténicos, aromáticos y olefínicos), la que predomina en el petróleo bruto es la clase de los hidrocarburos parafínicos (parafinas), que pueden ser de cadena lineal (n-parafinas) o ramificada (isoparafinas). Las n-parafinas poseen una resistencia a la detonación inferior a la correspondiente a las isoparafinas. De cualquier forma, las mezclas de n-parafinas e isoparafinas, presentes en el petróleo bruto en estado de equilibrio, tienen una resistencia a la detonación inferior a la necesaria para un correcto funcionamiento de los motores. Los hidrocarburos nafténicos (naftenos) tienen un poder antidetonante más elevado que las n-parafinas con el mismo número de átomos de carbono. Su concentración varía mucho de un petróleo bruto a otro, y su importancia está ligada a la relativa facilidad con que es posible transformarlos, por deshidrogenación, en hidrocarburos aromáticos. Los hidrocarburos aromáticos se caracterizan por su elevado peso específico y por un poder antidetonante bastante elevado (Muñoz y Grau, 2013, p. 482)

Con base en lo anterior, las características antidetonantes de los combustibles, para las exigencias de los motores actuales, depende de la distribución de carbonos parafínicos, aromáticos y nafténicos, incluso, se tiene que transformar los hidrocarburos que contiene en otros de mayor poder antidetonante. La proporción de las distintas clases de hidrocarburos, también dependerá de los procesos de refinación a la que son sometidos los combustibles.

ANEXO VI

Ejemplos de cálculo

A) Cuantificación de productos de pirólisis

Para la determinación de la cantidad de productos gaseosos generados durante el proceso de pirólisis, se utilizó la Ecuación [AVI.1]

$$w_G = w_1 - w_L - w_R \qquad \text{[AVI. 1]}$$

Donde:

w_G: Cantidad de gases producidos, en g.

w_1: Peso de la muestra introducida en el reactor, en g.

w_L: Peso del los productos líquidos y semilíquidos colectados, en g.

w_R: Peso del residuo en el reactor, en g.

$$w_G = 100 - 18{,}14 - 58{,}36 = 23{,}50g$$

B) Rendimiento del proceso de pirólisis

Para determinar el rendimiento del proceso de pirólisis de polietileno, fue necesario cuantificar el porcentaje de polietileno que transformo a hidrocarburos líquidos y semi líquidos, se utilizó la Ecuación [AVI.2]

$$\eta_{es} = \frac{w_2 - w_1}{w} \times 100 \qquad \text{[AVI.2]}$$

Donde:

η_{es}: Rendimiento del ensayo de pirólisis respecto a los productos

líquidos producidos en la pirólisis, en %.

w: Peso de polietileno pirolizado, en g.

w_1: Peso del sistema de enfriamiento-colección vacío, en g.

w_2: Peso del sistema de enfriamiento- colección con los productos colectados, en g.

$$\eta_{es} = \frac{545{,}82 - 527{,}68}{100} \times 100 = 18{,}14\%$$

C) Rendimiento del proceso de destilación de productos líquidos.

Para determinar el rendimiento total del proceso de pirólisis con respecto a los productos líquidos más ligeros finales, primero fue necesario conocer el rendimiento del proceso de destilación. Para la determinación de este rendimiento total, se tomaron en cuenta la cantidad de productos líquidos obtenidos, al pirolizar polietileno a las condiciones de temperatura y tiempo de reacción seleccionados, en el proceso experimental. Se calculó este rendimiento mediante la Ecuación [AVI.3]

$$\eta_D = \frac{V_d \times \rho_d}{W_m} \times 100 \qquad \text{[AVI.3]}$$

Donde:

η_D: Rendimiento del proceso de destilación respecto a los productos líquidos finales, en %.

V_d: Volumen total de productos líquidos finales destilados, en ml.

ρ_d: Densidad de los productos líquidos finales, en g/ml.

W_m: Peso total de la muestra sometida a destilación de productos líquidos de la pirólisis de polietileno, en g

$$\eta_D = \frac{42{,}17 \times 0{,}759}{77{,}19} \times 100 = 41{,}46\%$$

D) Determinación del rendimiento total del proceso de pirólisis

Una vez determinado el rendimiento de la destilación, se pudo determinar el rendimiento total del proceso de pirólisis con respecto a los productos líquidos ligeros finales separados. Este rendimiento se determinó utilizando la Ecuación [AVI.4].

$$\eta_{P_T} = \frac{V_d \times \rho_d}{w_{pi}} \times 100 \qquad \text{[AVI.4]}$$

Donde:

η_{P_T}: Rendimiento total del proceso de pirólisis de polietileno respecto a los productos líquidos finales, en %.

V_d: Volumen total de productos líquidos finales destilados, en ml.

ρ_d: Densidad de los productos líquidos finales, en g/ml.

w_{pi}: Masa inicial de polietileno pirolizado, en g.

$$\eta_{P_T} = \frac{42{,}17 \times 0{,}759}{100g} \times 100 = 32{,}01\%$$

Los datos de cantidad de productos obtenidos en la pirólisis y en la destilación, se muestran en la Tablas AVI.1 y AVI.2. Los datos de los rendimientos de la pirólisis y de la destilación se muestran en las Tablas AVI.3 y AVI.4.Los datos de rendimientos totales se muestran en la Tabla AVI.5. En todos los casos, corresponden a una temperatura y tiempo de reacción de 400 ºC y 2 horas respectivamente.

Tabla AVI.1 Cantidad de productos obtenidos en la pirólisis de polietileno a 400 ºC por 2 horas

Experimento Nº	**Muestra totalpirolizada (g)**	**Productos sólidos (g)**	**Productos líquidos* (g)**	**Productos gaseosos (g)****
1	100,00	19,51	77,19	4,30
2	100,00	18,16	77,25	4,59
3	100,00	17,89	77,34	4,77
4	100,00	18,11	77,31	4,58
5	100,00	18,59	76,02	5,39
6	100,00	19,05	77,54	3,41
7	100,00	18,24	76,27	5,49
8	100,00	17,95	77,15	4,90
9	100,00	18,77	75,91	5,32
10	100,00	19,02	77,58	3,40

* Productos líquidos y semilíquidos producidos en la pirólisis de polietileno
** Calculado por diferencia

Tabla AVI.2 Cantidad de productos obtenidos durante el proceso de destilación de los productos líquidos obtenidos por pirólisis de polietileno a 400 °C y 2 horas

Experimento Nº	**Muestra totalpirolizada (g)**	**Productos sólidos (g)**	**Productos Líquidos (ml)**	**Productos líquidos* (g)**	**Productos gaseosos (g)****
1	76,34	37,85	42,17	32,01	6,48
2	76,55	34,95	43,65	33,13	8,47
3	76,14	34,67	44,27	33,60	7,87
4	76,33	34,89	44,24	33,58	7,86
5	75,23	38,66	41,52	31,51	5,06
6	76,62	35,12	44,18	33,53	7,97
7	75,40	36,09	41,61	31,58	7,73
8	76,15	34,79	43,29	32,86	8,50
9	75,09	39,75	40,49	30,73	4,61
10	76,83	34,11	44,68	33,91	8,81
Promedio		**36,09**	**43,00**	**32,64**	**7,34**

* Productos líquidos y semilíquidos producidos en la pirólisis de polietileno
** Calculado por diferencia

Tabla AVI.3 Rendimientos del proceso de pirólisis de polietileno a 400 ºC por 2 horas

Experimento Nº	**Muestra totalpirolizada (g)**	**Productos sólidos (%)**	**Productos líquidos* (%)**	**Productos gaseosos (%)****
1	100,00	19,51	77,19	4,30
2	100,00	18,16	77,25	4,59
3	100,00	17,89	77,34	4,77
4	100,00	18,11	77,31	4,58
5	100,00	18,59	76,02	5,39
6	100,00	19,05	77,54	3,41
7	100,00	18,24	76,27	5,49
8	100,00	17,95	77,15	4,90
9	100,00	18,77	75,91	5,32
10	100,00	19,02	77,58	3,40

* Productos líquidos y semilíquidos producidos en la pirólisis de polietileno
** Calculado por diferencia

Tabla AVI.4 Rendimientos del proceso de destilación de los productos líquidos obtenidos por pirólisis de polietileno a 400 °C y 2 horas

Experimento Nº	**Muestra total destilada (g)**	**Productos sólidos residuales (%)**	**Productos líquidos finales (%)**	**Productos gaseosos (%)***
1	76,34	49,58	41,93	8,49
2	76,55	45,66	43,28	11,06
3	76,14	45,53	44,13	10,34
4	76,33	45,71	43,99	10,30
5	75,23	51,39	41,88	6,73
6	76,62	45,84	43,76	10,40
7	75,40	47,86	41,88	10,25
8	76,15	45,69	43,15	11,16
9	75,09	52,94	40,92	6,14
10	76,83	44,40	44,14	11,47
Promedio		47,46	42,91	9,63

* Calculado por diferencia del 100%

Tabla AVI.5 Rendimientos totales del proceso de pirólisis de polietileno, a 400 °C por 2 horas, respecto a los productos líquidos finales

Experimento Nº	Muestra total pirolizada(g)	Productos Líquidos del proceso de pirólisis	Productos Líquidos de la destilación (ml)	Productos Líquidos de la destilación (g)	Rendimiento total de la pirólisis (%)
1	100,00	77,19	42,17	32,01	32,01
2	100,00	77,25	43,65	33,13	33,13
3	100,00	77,34	44,29	33,60	33,60
4	100,00	77,31	44,24	33,58	33,58
5	100,00	76,02	41,52	31,51	31,51
6	100,00	77,54	44,18	33,53	33,53
7	100,00	76,27	41,61	31,58	31,58
8	100,00	77,15	43,29	32,86	32,86
9	100,00	75,91	40,49	30,73	30,73
10	100,00	77,58	44,68	33,91	33,91
Promedio					32,64

E) Elaboración de la curva de viscosidad de los productos líquidos finales

Previo a la elaboración de la curva de viscosidad con respecto a la temperatura, fue necesaria la determinación de la viscosidad de los productos líquidos finales a 40 ºC y 60 ºC, mediante los datos tomados experimentalmente.

Tabla AVI.6 Valores para la determinación de la viscosidad de los productos líquidos finales a 40 y 60 ºC

Temperatura (ºC)	Factor del viscosímetro (cSt/seg)	Tiempo de análisis (seg)
40	0,03127	30,6
60	0,03127	29,4

La determinación de la viscosidad de los productos líquidos finales se realizó mediante la utilización de la Ecuación [AVI.5]

$$v = F \times t \qquad \text{[AVI.5]}$$

Donde:

v: Viscosidad de los productos líquidos finales, en cSt

F: Factor del viscosímetro utilizado para la medición, en cSt/seg

t: Tiempo que demora la muestra en realizar su trayecto por el viscosímetro, en seg

Viscosidad de los productos líquidos finales a 40 ºC

$v = 0{,}03127 \times 30{,}6$

$v_{40°C} = 0{,}9569\ cSt$

Viscosidad de los productos líquidos finales a 60 ºC

$$v = 0{,}03127 \times 29{,}4$$

$$v_{60°C} = 0{,}9193\ cSt$$

Para la elaboración de la curva de viscosidad de los productos líquidos finales con respecto a la temperatura se utilizaron las Ecuaciones [AVI.6] y [AVI.7]

$$W = m(\log T_1 - \log T) + W_1 \qquad \text{[AVI.6]}$$

$$W_1 = \log\,(\log(v + 0{,}8)) \qquad \text{[AVI.7]}$$

Donde:

v: Viscosidad cinemática, en cSt

T: Temperaturas absolutas, expresado en grados Kelvin (K)

m: Constante característica que puede deducirse de la formula [AVI.8] si se conoce la viscosidad a dos temperaturas.

Determinación de m

Para:

$T_1 = 40°C$

$W_1 = \log\,(\log\,(0{,}9569+0{,}8))$

$W_1 = -0{,}611299$

Para:

$T = 60ºC$

$W = \log(\log(0{,}91934+0{,}8))$

$W = -0{,}628265$

Entonces, se tiene:

$$m = \frac{W-W_1}{\log T_1 - \log T} = \frac{-0{,}628265-(-0{,}611299)}{\log(60+273) - \log(40+273)} = 0{,}63070 \qquad \text{[AVI.8]}$$

Para la elaboración de la curva de viscosidad de los productos líquidos finales con respecto a la temperatura, se utilizó la constante m y la Ecuación [AIV.1], donde W_1y T_1 fueron los valores -0,611299 y 40 ºC respectivamente. En la Tabla AIV.2 se muestran los valores determinados de viscosidad de los productos líquidos finales a diferentes temperaturas. En la Figura AVI.1 se muestra la variación de la viscosidad de los productos líquidos finales con respecto al tiempo, a partir de los valores mostrados en la Tabla AVI.7.

Tabla AVI.7 Viscosidad de los productos líquidos finales a diferentes temperaturas

Temperatura (ºC)	**Temperatura (K)**	**W**	**Viscosidad (cSt)**
-20	253	-0,5530	1,0536
10	283	-0,5837	1,0230
20	293	-0,5932	0,9995
30	303	-0,6024	0,9775
38	311	-0,6095	0,9609
40	313	-0,6113	0,9569
50	323	-0,6199	0,9375
60	333	-0,6283	0,9193
70	343	-0,6364	0,9022
80	353	-0,6442	0,8860
90	363	-0,6519	0,8707
100	373	-0,6593	0,8562

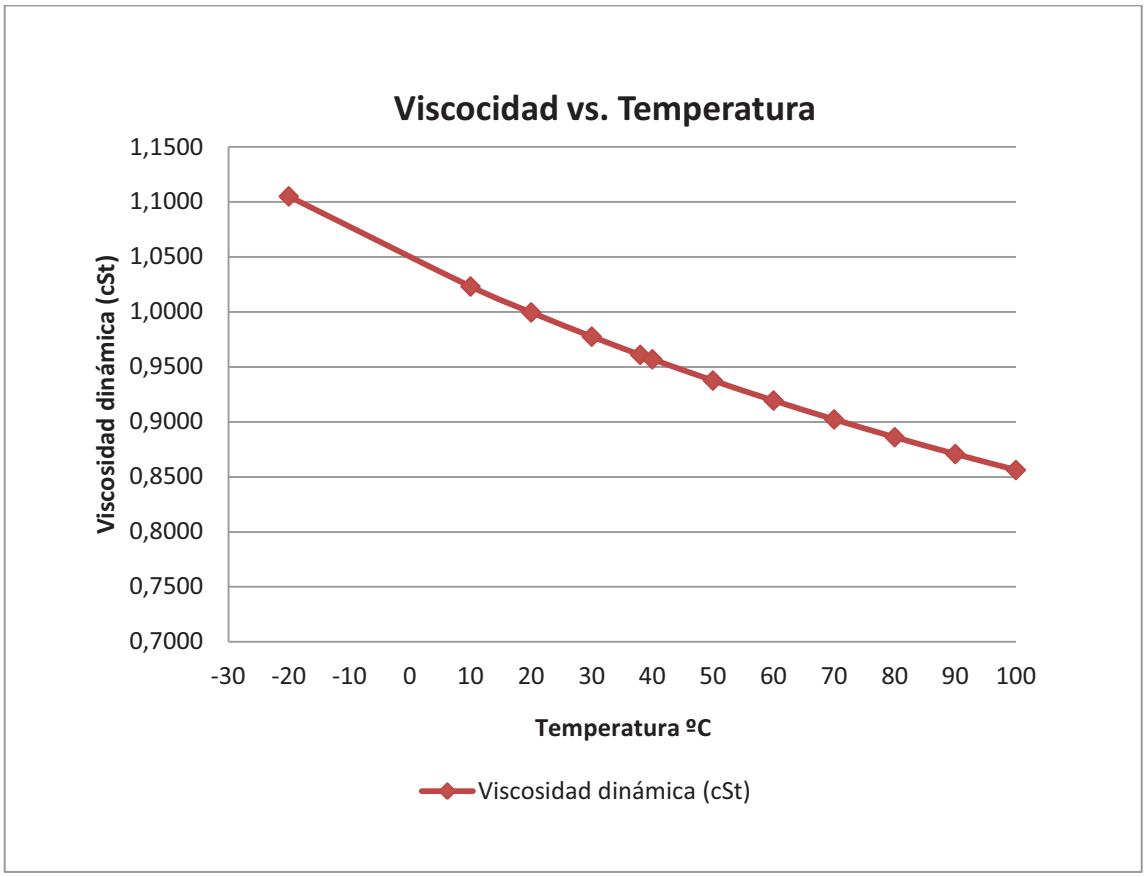


Figura AVI.1 Viscosidad de los productos líquidos finales con respecto a la temperatura

F) Determinación de la gravedad específica los productos líquidos finales

Para la determinación de la gravedad específica de los productos líquidos finales, se utilizó la Ecuación [AVI.9]

$$SG_{\frac{15}{15}} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \qquad \text{[AVI.9]}$$

Donde:

$SG_{\frac{15}{15}}$: Gravedad específica de los productos líquidos finales

ρ_1: Densidad relativa de los productos líquidos finales a 15 ºC, en g/ml

ρ_2: Densidad del agua a 15 ºC, en g/ml

Se considera la densidad del agua a 15 ºC ρ_(15ºC)=0,999099 (Perry y Green, 1997, p. 91)

$$SG_{\frac{15}{15}} = \frac{0{,}759}{0{,}999099} = 0{,}7598$$

G) Determinación de la densidad API

Para la determinación de la densidad API de los productos líquidos finales, se utilizó la Ecuación [AVI.10] (Wauquier, 1994, p. 94)

$$^{o}API = \frac{141{,}5}{SG_{\frac{15}{15}}} - 131{,}50 \qquad \text{[AVI.10]}$$

Donde:

$^{o}\,API$: Grados API.

$SG_{\frac{15}{15}}$ Gravedad específica, determinada a 15 ºC

$$^{o}API = \frac{141{,}5}{0{,}7598} - 131{,}50 = 54{,}73$$

H) Construcción de la curva de destilación atmosférica ASTM D86

Para la construcción de la curva de destilación atmosférica según el método ASTM D86, se realizó la destilación atmosférica simulada de 100 ml de muestra, con el equipo que se muestra en la Figura AVI.2.

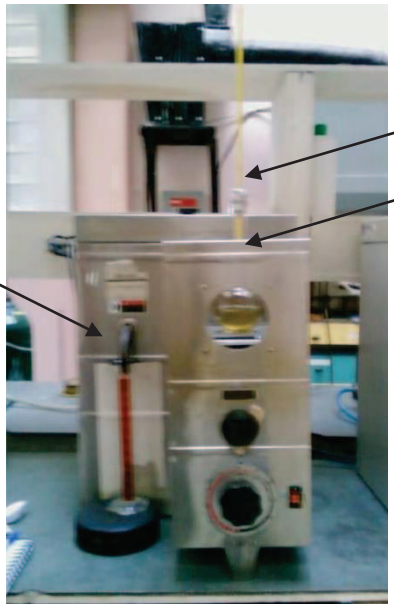


Figura AVI.2 Destilador Precision Cientific 74730 con la muestra

Durante este proceso se registraron las temperaturas de destilación cada 10 ml de volumen destilado, posteriormente se realizó la corrección de la temperatura con respecto a la presión atmosférica, ya que para la elaboración de la curva de destilación descrita en el método A.S.T.M D86, la presión a la que se debe llevar la destilación es de 1 atmósfera. En la Tabla AVI.8 se muestran los volúmenes destilado, las temperaturas de destilación y su corrección a presión de 1 atmósfera.

Tabla AVI.8 Volúmenes destilados, temperatura de destilación y su corrección a presión de 1 atm, ensayo de destilación simulada según el método A.S.T.M D86

Volumen ml	**Temperatura ºC**	**ΔT (ºC)**	**Temperatura (ºC) , corregida**
0	73	9,108	82,108
10	109	10,0584	119,0584
20	120	10,3488	130,3488
30	145	11,0088	156,0088
40	165	11,5368	176,5368
50	185	12,0648	197,0648
60	205	12,5928	217,5928
70	225	13,1208	238,1208
80	250	13,7808	263,7808
90	281	14,5992	295,5992
100	295	14,9688	309,9688

Para la corrección de la temperatura de destilación respecto a la presión atmosférica se utilizó la Ecuación [AVI.11] descrita en la norma A.S.T.M D86

$$\Delta T = 0{,}00012(760 - P)(273 + t_c) \qquad \text{[AVI.11]}$$

Donde:

ΔT: Corrección de la temperatura que debe ser añadida algebraicamente a la temperatura observada.

P: Presión barométrica, a la que se realizó la destilación, en mm Hg.

t_c: Temperatura observada, en ºC.

Como ejemplo de cálculo, se tomó la temperatura correspondiente a la primera gota de destilado (0 ml de volumen destilado) que fue de 73 ºC.

$$\Delta T = 0{,}00012(760 - 540)(273 + 73)$$
$$\Delta T = 9{,}108\ ^{o}C$$
$$T_{corregida} = 73 + 9{,}108$$
$$T_{corregida} = 82{,}108\ ^{o}C$$

Con los valores de volumen destilado y de la temperatura de destilación corregida a 1 atm de presión, se realizó la curva de destilación atmosférica, que se muestra en la Figura AVI.3.

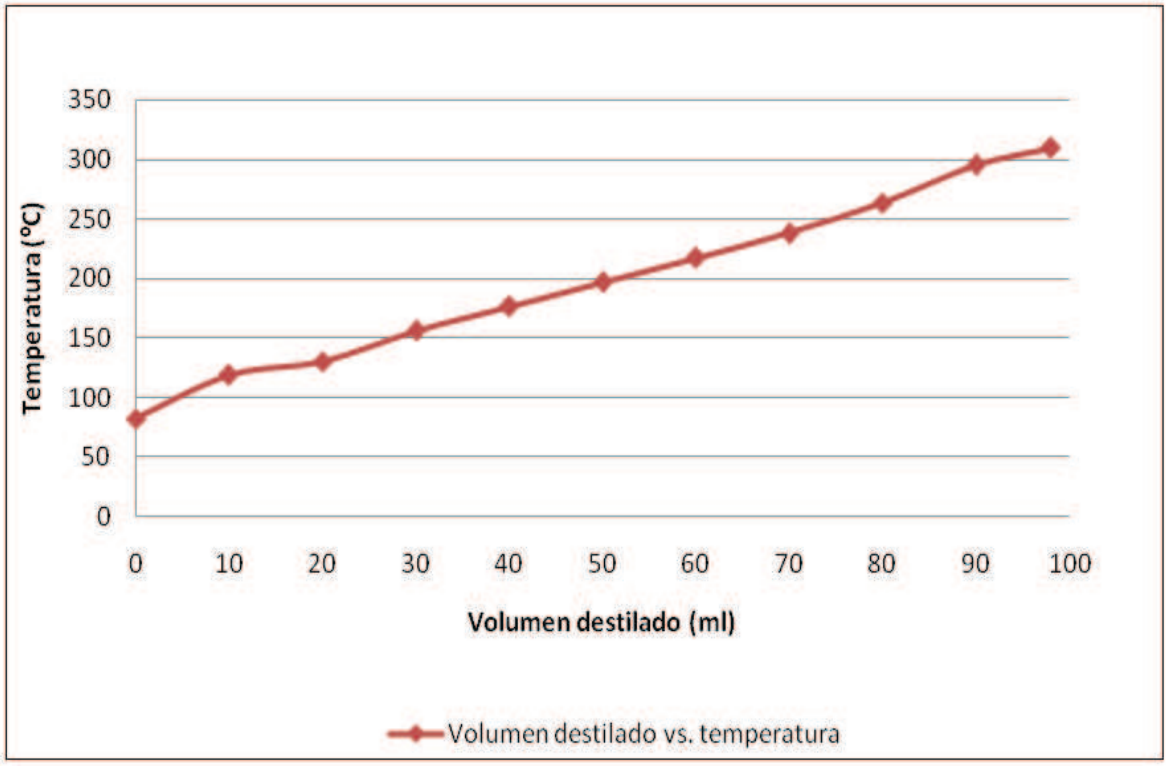


Figura AVI.3 Curva de destilación atmosférica según el método A.S.T.M D86

Para la determinación del punto de ebullición normal (NBP) de los productos líquidos finales, se realizó a través de la curva de destilación mostrada en la Figura AVI.2 y las Ecuaciones [AVI.12], [AVI.13] y [AVI.14].

$$VABP = \frac{T_{10\%}+T_{30\%}+T_{50\%}+T_{70\%}+T_{90\%}}{5} \qquad \text{[AVI.12]}$$

Donde:

$VABP$: VolumetricAverageBoiling Point de la mezcla, en °F

$T_{10\%}$: Temperatura cuando el destilado es el 10%, en °F

$T_{30\%}$: Temperatura cuando el destilado es el 30%, en °F

$T_{50\%}$: Temperatura cuando el destilado es el 50%, en °F

$T_{70\%}$: Temperatura cuando el destilado es el 70%, en °F

$T_{90\%}$: Temperatura cuando el destilado es el 90%, en °F

Ya que el VABP debe ser corregido de acuerdo a la pendiente de Engler, se utilizó la Figura AVI.3, se utilizó la curva correspondiente al VABP

$$p = \frac{T_{90\%} - T_{10\%}}{80} \qquad \text{[AVI.13]}$$

Donde:

p: Pendiente de Engler de la curva de destilación A.S.T.M D86, en ºF

$T_{90\%}$: Temperatura cuando el destilado es el 90%, en °F

$T_{10\%}$: Temperatura cuando el destilado es el 10%, en °F

$$MABP = VABP + X \qquad \text{[AVI.14]}$$

Donde:

$MABP$: Punto de ebullición medio de la mezcla, en ºF

$VABP$: Volumetric Average Boiling Point de la mezcla, en °F

X: Factor para la corrección del VABP, en ºF

Ejemplo de cálculo

- **Volumetric Average Boiling Point**

$$VABP = \frac{246{,}31 + 312{,}82 + 386{,}72 + 460{,}62 + 564{,}08}{5}$$

$$VABP = 394{,}11^{o}F$$

- **Pendiente de Engler**

$$p = \frac{564{,}08 - 246{,}31}{80} = 3{,}97\ ^{\circ}F$$

- **Punto de ebullición medio de la mezcla**

Para la determinación del punto medio de la mezcla, se utiliza el valor de la pendiente de Engler y su ubicación en la Figura AVI.3, así como también el valor del VABP que se desea corregir, para hallar el valor del factor de corrección del VABP.

De la Figura AVI.4:

X = - 47 ºF

$MABP = 394{,}11 + (-47)$

$MABP = 347{,}11\ ºF$

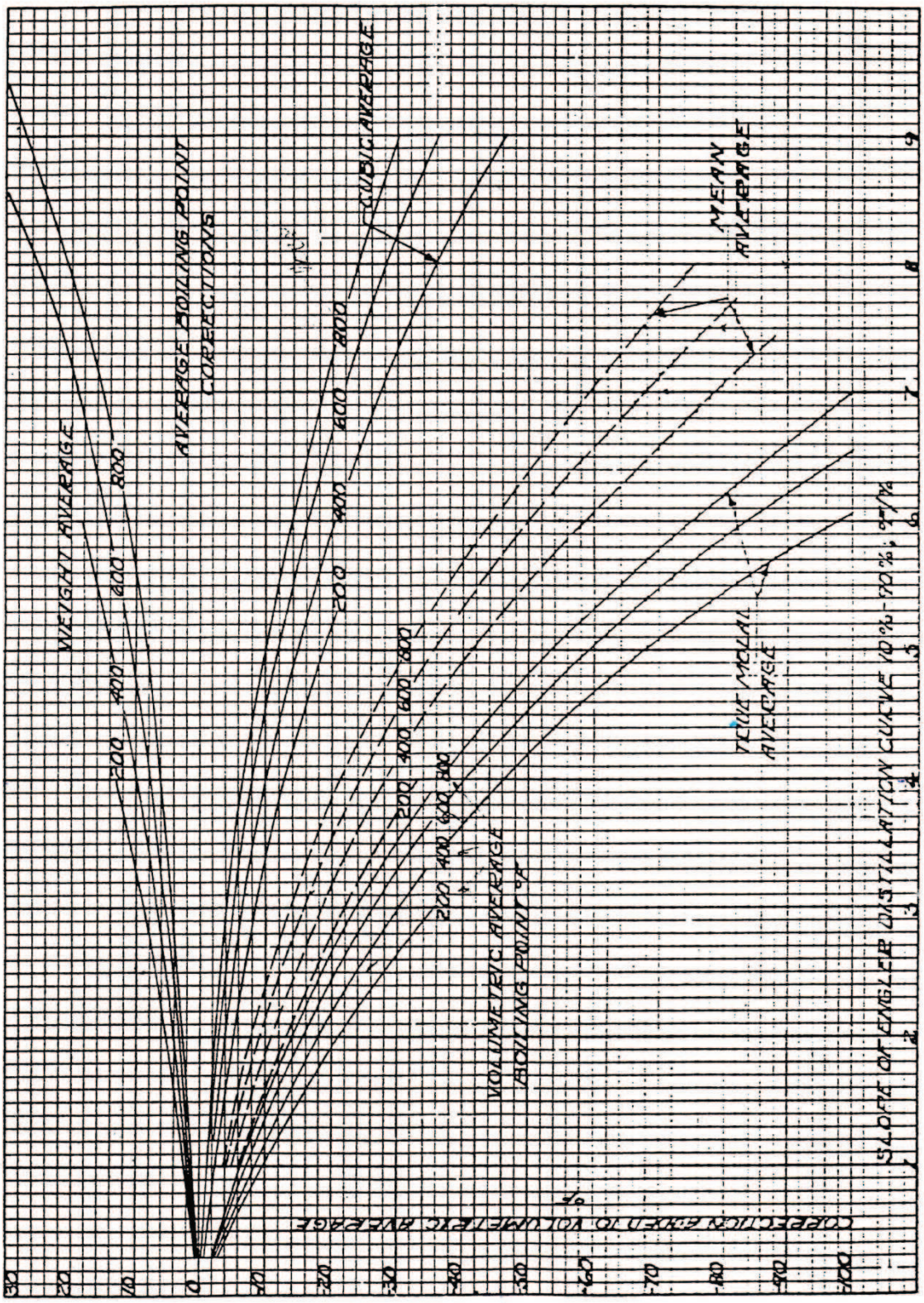


Figura AVI.4 Curva de corrección del VABP

(Jones, 2006, p. 29)

I) Determinación de las propiedades adicionales de los productos líquidos finales

a) Determinación del índice de cetano de los productos líquidos finales

El índice de cetano (CI), se determinó con las Ecuaciones [AVI.15] según el método A.S.T.M D976

$$CI = 454{,}74 - 1.641{,}416\ (\rho_{15°C}) + 774{,}74(\rho_{15°C})^2 - 0{,}554M + 97{,}803(logM)^2 \qquad \text{[AVI.15]}$$

Donde:

CI: Índice de cetano calculado.

M: Punto de ebullición medio, en ºC, correspondiente al 50% de destilado según el método ASTM D86

$\rho_{15°C}$: Densidad a 15 ºC en kg/l

$$CI = 454{,}74 - 1.641{,}416\ (0{,}759) + 774{,}74(0{,}759)^2 - 0{,}554(197{,}0648) + 97{,}803(\log\ (197{,}0648))^2$$

$$CI = 60{,}94$$

b) Concentración de carbonos aromáticos, nafténicos y parafínicos

La determinación de la concentración de carbonos aromáticos, nafténicos y parafínicos se realizó mediante el método de Wuithier, denominado también el método *n.p.PA,* (Índice de refracción, densidad y punto de anilina), con las Ecuaciones [AVI.16], [AVI.17] y [AVI.18] respectivamente (Wauquier, 1994, pp. 42-43.

$$\%Ca = 1039{,}4(n) - 470{,}4(d) - 0{,}315(PA) - 1094{,}3 \qquad \text{[AVI.16]}$$

Donde:

Ca: Concentración de carbonos aromáticos, expresado en %

n: Índice de refracción.

d: Densidad relativa, determinada a 15ºC.

PA: Punto de anilina, ºC

$$\%Cn = -1573{,}3\ (n) + 840{,}15(d) - 0{,}4619(PA) + 1662{,}2 \qquad \text{[AVI.17]}$$

Donde:

Cn: Concentración de carbonos nafténicos, expresado en %

n: Índice de refracción, determinado a 15 °C.

d: Densidad relativa, determinada a 15 ºC.

PA: Punto de anilina, ºC

$$\%Cp = 100 - (\%Ca + \%Cn) \qquad \text{[AVI.18]}$$

Donde:

Cp: Concentración de carbonos parafínicos, expresado en %

n: Índice de refracción, determinado a 15 °C.

d: Densidad relativa, determinada a 15ºC.

PA: Punto de anilina, ºC

$$\%Ca = 1039{,}4(n) - 470{,}4(d) - 0{,}315(PA) - 1094{,}3$$
$$\%Ca = 1039{,}4(1{,}4345) - 470{,}4(0{,}759) - 0{,}315(59) - 1094{,}3$$
$$\%Ca = 21{,}10\%$$

$$\%Cn = -1573{,}3\ (n) + 840{,}15(d) - 0{,}4619(PA) + 1662{,}2$$
$$\%Cn = -1573{,}3(1{,}4345) + 840{,}15(0{,}759) - 0{,}4619(59) + 1662{,}2$$
$$\%Cn = 15{,}72\%$$

$$\%Cp = 100 - \%Ca - \%Cn$$
$$\%Cp = 100 - 21{,}10 - 15{,}72$$

$\%Cp = 63{,}18\%$

c) Determinación del peso molecular aproximado, presión, temperatura y volumen acéntricos, y factor acéntrico

(Bahadori y Mokhatab, 2008, pp. 46-48)

La correlación mostrada en la Ecuación [AVI.19], está basada sobre datos experimentales y usa cuatro coeficientes *a, b, c* y *d,* para correlacionar las diferentes variables para poder predecir las propiedades de las fracciones de petróleo. Estos coeficientes son determinados numéricamente, por el método de mínimos cuadrados para seleccionar el conjunto de coeficientes, para una determinada propiedad.

La Ecuación [AVII.20] puede ser usada para determinar el valor de *Y ,* la cual puede ser peso molecular (g/mol), la presión crítica (kPa), temperatura crítica (K), el volumen crítico (m^3/kgmol) y el factor acéntrico de los compuestos y de las fracciones de petróleo.

$$Y = a + bX + cX^2 + dX^3 \qquad \text{[AVI.19]}$$

$$X = SG_{\frac{15}{15}} \times MABP \qquad \text{[AVI.20]}$$

Donde:

a, b, c, d: Coeficientes experimentales

$SG_{\frac{15}{15}}$: Gravedad específica, determinada a 15ºC

$MABP$: Punto de ebullición medio, expresado expresado en grados Kelvin (K)

El Punto de ebullición normal, se tomó de la curva de la destilación simulada realizada según la norma A.S.T.M D86. Los valores de los coeficientes experimentales $a, b, c, yd,$ se muestran en las Tablas AVI.9.

Tabla AVI.9 Coeficientes propuestos para la predicción de las propiedades aproximadas de fracciones de petróleo *

Coeficiente	Peso molecular (g/mol)	Presión Crítica (kPa)	Temperatura Crítica (K)	Volumen Crítico (m^3/kgmol)	Factor acéntrico
a	63,81617892759220	5912,37181859684000	196,90216738534000	0,25762518905696	0,35403211727964
b	-0,20951574947302	-13,73127226273000	1,56984346377700	-0,00070909481970	-0,00182024902243
c	0,00133256466697	0,01201471495000	-0,00107243698000	0,00000521385949	0,00000694214609
d	-0,00000035657381	-0,00000348341000	0,00000043821700	0,00000000235590	-0,00000000403905

*(Bahadori y Mokhatab, 2008, p. 46)

$$X = SG_{\frac{15}{15}} \times MABP$$

$$X = 0{,}7598 \times 448{,}0593$$

$$X = 340{,}4355$$

Para el ejemplo de cálculo se determinó el Peso molecular aproximado tomando los valores de los coeficientes experimentales de la Tabla V.1

$$Y = a + bX + cX^2 + dX^3$$

$$Y = 63{,}81617892759220 + (-0.20951574947302)(340{,}4355) + 0{,}00133256466697 \times (340{,}4355)^2 + (-0{,}00000035657381) \times (340{,}4355)^3$$

$$Y = 132{,}866/mol$$

J) Determinación de la cantidad de carbón y cenizas de los productos sólidos de la pirólisis de polietileno

El contenido de carbón se determinó mediante la Ecuación [AVI.21].

$$M_1 = M_2 - M_3 \qquad \text{[AVI.21]}$$

Donde:

M_1: Cantidad de carbón, expresada en g.

M_2: Cantidad de cenizas y carbón, expresada en g.

M_3: Cantidad de cenizas, expresada en g.

Se determinó el porcentaje de carbón en la muestra mediante la Ecuación [AVI.22]

$$\%Carbón = \frac{M_1}{M} \times 100 \qquad \text{[AVI.22]}$$

Donde:

$\%C$: Cantidad de carbón presente en la muestra, expresada en %

M_1: Cantidad de carbón, expresada en g.

M: Peso de la muestra colocada en el crisol, expresada en g.

Se determinó el porcentaje de cenizas en la muestra mediante la Ecuación [AVI.23]

$$\%Cenizas = \frac{M_3}{M} \times 100 \qquad \text{[AVI.23]}$$

Tabla AVI.10 Contenido de carbón y cenizas en los productos sólidos de pirólisis de polietileno

Ítem	**Cantidad (g)**
Crisol vacío y tarado	24,9094
Crisol con muestra	28,4682
Crisol con muestra después de la calcinación	25,4087
Crisol con muestra después de la carbonización	25,2430

De donde se tiene que:

Cantidad de muestra =	3,5588 g
Cantidad de cenizas y carbón =	0,4993 g
Cantidad de cenizas =	0,3336 g

$$Cantidad\ de\ carbón = 0{,}4993 - 0{,}3336$$

$$Cantidad\ de\ carbón\ = 0{,}1657\ g$$

$$\%Carbón = \frac{0{,}1657}{3{,}5588} \times 100 = 4{,}65\%$$

$$\%Cenizas = \frac{0{,}3336}{3{,}5588} = 9{,}37\%$$