

**ANÁLISIS DE LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS A
PARTIR DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD
(LDPE) MEDIANTE PIRÓLISIS**

**JAHIRD LEANDRO PARDO TORRES
VICTOR ALFONSO RODRÍGUEZ GALEANO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2015

**ANÁLISIS DE LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS A
PARTIR DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD
(LDPE) MEDIANTE PIRÓLISIS**

**JAHIRD LEANDRO PARDO TORRES
VICTOR ALFONSO RODRÍGUEZ GALEANO**

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

**LUIS MARIANO IDARRAGA BERNAL
Ingeniero Químico, Msc.**

Codirector:

**Iván Rodrigo Rojas Reyes
Ingeniero químico.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2015

Dedicatoria

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial a mi madre Isabel Galeano, a mis tíos, Miguel Ángel Galeano, Eulices Galeano, Iván Galeano, Jaime Galeano, Omar Galeano, Carmen Rodríguez y abuelos, Sara Traslaviña, Miguel Galeano quienes me brindaron su apoyo incondicional.

Quisiera hacer extensiva mi gratitud a mis compañeros, amigos y personas que de una u otra forma de ayudaron o motivaron a la culminación de este proyecto, Fernando Arenas, Román Suarez, Jahird Díaz, Jorge Bedoya, Wilber Martínez, Ángel, Sebastián Suarez, Andrés Flores, Leticia Alves, Luis Joya, Sebastián Barrera, Flor González, Briceida Rico, Helena, Isis, Juan Montes, Iván Rojas, Ana Soares, Manuel Ortega, Silverio Abril, Jhonatan Roa, Lucia Carrillo, Gabriel Beltrán, Mauricio Santos, por su amistad y colaboración.

Víctor Alfonso Rodríguez Galeano

Dedicatoria

A mi familia por su dedicado sacrificio de brindarme la oportunidad de convertirme en profesional y por compartir conmigo mis pequeñas victorias. A mis queridos amigos gracias por ser las personas que son y por compartir los mejores momentos en la universidad.

Esta tesis coincide con la culminación de otra etapa importante de mi vida, por lo que me gustaría agradecer al profesor Luis Mariano Idárraga y a Iván Rodríguez director y codirector de este proyecto y gracias también a mi compañero de pirolisis.

Sin todos ellos no hubiera sido posible la culminación de este trabajo.

Está claro que el futuro depara grandes oportunidades, también depara trampas. El truco está en evitar las trampas, aprovechar las oportunidades y volver a casa a las seis en punto. ‘Woody Allen.

Agradecimientos:

Al Profesor LUIS MARIANO IDARRAGA BERNAL, director del proyecto, por su ayuda, enseñanza, asesoría y dedicación durante el desarrollo del mismo.

Al Doctor DIONISIO LAVERDE CATAÑO, director de escuela de Ingeniería Química, por la atención, apoyo brindados y permitirnos usar las instalaciones y el talento humano de la escuela durante la ejecución de la investigación.

A la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, por la formación profesional y personal brindada. Al Ingeniero Químico IVAN RODRIGO ROJAS REYES, codirector del proyecto, por su enseñanza, asesoría y dedicación durante el desarrollo del proyecto.

A la doctora MARTA JULIANA BARAJAS MENESES, por su ayuda oportuna en el análisis y caracterización de las muestras obtenidas durante el desarrollo de las pruebas experimentales.

Al Ingeniero Químico GUILLERMO ACERO, responsable de los laboratorios de especialización de la Escuela de Ingeniería Química por su orientación y apoyo.

A EDUARDO CARREÑO y WILSON CARREÑO, técnicos del laboratorio de procesos de la Escuela de Ingeniería Química por su asesoría y disposición.

Al Ingeniero Químico ANGEL GABRIEL BELTRAN BARRERA, por su asesoría durante el desarrollo del proyecto.

A AMBROSIO CARRILLO CARRILLO, técnico del laboratorio de pirometalúrgica de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por su asesoría y disposición.

A nuestros profesores, quienes durante el transcurso de nuestra carrera se esforzaron por brindarnos una educación íntegra y responsable, gracias por su paciencia y enseñanza.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	17
1. GENERALIDADES	23
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	23
1.1.1. Formulación del problema.....	23
1.2. OBJETIVOS.....	23
1.2.1. Objetivo general.....	23
1.2.2. Objetivos específicos.....	23
1.3. MARCO CONCEPTUAL	24
1.3.1. Proceso de Pirólisis.....	24
1.3.2. Parámetros que influyen en el proceso de pirólisis.....	25
1.3.2.1. Temperatura de reacción.....	25
1.3.2.2. Velocidad de calefacción.....	25
1.3.2.3. Tiempo de residencia de los gases en el medio de reacción.....	25
1.3.3. Parámetros que afectan al proceso de pirólisis.....	26
1.3.3.1 Densidad y humedad de la muestra.....	26
1.3.3.2 Tipo de reactor utilizado.....	26
1.3.4. Proceso térmico de degradación.....	27
2. METODOLOGÍA.....	28
2.1. CARGA DEL REACTOR.....	29
2.1.1. Calentamiento y Reacción de pirólisis.....	29
2.1.2. Enfriamiento de los gases de salida del reactor.....	30
2.1.3. Recolección de productos.....	31
2.2. REALIZACIÓN DE PRUEBAS EXPERIMENTALES.....	31
2.3. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS GENERADOS	32
2.3.1 Caracterización de masa y efluentes de reacción.....	32

2.3.1.1. Caracterización de LDPE.....	32
2.3.1.2. Caracterización de la parafina.	32
2.3.1.3. Caracterización del gas.....	33
2.3.1.4. Caracterización de olefinas.....	33
2.4. VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL SISTEMA.	34
2.5. VERIFICACIÓN DEL BALANCE DE MASA DEL SISTEMA.	34
3. RESULTADOS.....	35
3.1. Caracterización del polietileno de baja densidad (LDPE).	35
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA PARAFINA.....	35
3.2.1. Resultados obtenidos para las parafinas.	36
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS OLEFINAS.	37
3.3.1. Resultados obtenidos para muestras líquidas.	37
3.4. CARACTERIZACIÓN DE 1-OLEFINAS.....	38
3.4.1. Resultados obtenidos para muestras gaseosas.	38
3.5. VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL SISTEMA.	39
3.6. ESTIMACIÓN DE LOS GASES OBTENIDOS POR DIFERENCIA DEL SISTEMA Y PODER CALORÍFICO.	40
4. CONCLUSIONES	42
5. RECOMENDACIONES.....	43
BIBLIOGRAFÍA.....	44
ANEXO	47

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Muestra del poder calorífico de algunos plásticos comparado con otros.	21
Tabla 2. Análisis próximo mediante prueba TGA para LDPE.	35
Tabla 3. Composición presente en la parafina.	36
Tabla 4. En el anexo E se incluyen los espectros y demás compuestos en las olefinas.	37
Tabla 5. Composiciones del gas.	38
Tabla 6. Pruebas de rendimientos obtenidos.	39
Tabla 7. Tratamiento estadístico a intervalo de confianza del 90%.	40
Tabla 8. Gases obtenidos por diferencia.	40
Tabla 9. Poder calorífico de las sustancias.	41

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reactor discontinuo para LDPE.....	27
Figura 2. Diagrama de flujo metodológico.	28
Figura 3. Divergencia del rendimiento con respecto a la desviación estándar.	39

LISTA DE GRAFICAS

	Pág.
Grafica 1. Recuperación de desechos plásticos en Europa el año 2009	18
Grafica 2. Principales sectores consumidores de materiales plásticos en Colombia 2010-2012.....	19
Grafica 3. Producción y recuperación de desechos plásticos	20
Grafica 4. Distribución de temperaturas para la resistencia y el interior del horno.	30

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Manual técnico del reactor de pirólisis	47
ANEXO B: Análisis próximo para el polietileno por TGA	59
ANEXO C: Espectros para la parafina y compuestos obtenidos.....	61
ANEXO D: Espectro obtenido para olefinas y los compuestos obtenidos.	65
ANEXO E. Espectro obtenido para 1-olefinas y los compuestos obtenidos	70

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS DE LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS A PARTIR DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (LDPE) MEDIANTE PIRÓLISIS.*

AUTORES: JAHIRD LEANDRO PARDO TORRES, VICTOR ALFONSO RODRÍGUEZ GALEANO**

PALABRAS CLAVES: Aceite, Cromatografía, Gas, LDPE Pirólisis, Olefinas, parafina, Pirólisis térmica, polietileno.

CONTENIDO:

Para enfrentar la creciente producción mundial de residuos plásticos, la pirólisis y el reciclaje han sido unas de las principales alternativas, dado que permiten transformar este residuo en nuevos compuestos o materias primas (como combustibles). La pirólisis térmica es un proceso térmico simple y aplicable a una gran variedad de plásticos. El siguiente proyecto de grado tiene como propósito analizar y estudiar el desempeño de un reactor batch verticalmente modificado para realizar la pirólisis térmica de polietileno de baja densidad a distintas condiciones de operación.

Esta modificación fue utilizada para estudiar el efecto de la temperatura de operación, para la carga del reactor (cantidad de muestra, tamaño de partícula y humedad), enfriamiento y recolección del producto; estos fueron separados y categorizados como gases, líquidos y ceras para su respectiva comparación. Los resultados muestran que las modificaciones realizadas en el reactor tienen un efecto positivo sobre las variables estudiadas (temperatura de reacción, velocidad de calefacción y tiempo de residencia) y la distribución del producto, además de obtener un descenso en la producción de condensables al aumentar la temperatura en las condiciones estudiadas, se concluye la posibilidad de obtener un producto con las características de un combustible alternativo, ya sea líquido, sólido o gaseoso.

* Trabajo de grado

** Facultad De Ingenierías Físicoquímicas. Escuela De Ingeniería Química. Director. Luis Mariano Idarraga Bernal. Codirector: Iván Rodrigo Rojas Reyes

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF THE PRODUCTION OF FUELS ALTERNATIVE STARTING FROM POLYETHYLENE OF LOW DENSITY (LDPE) BY PYROLYSIS.

AUTHOR: JAHIRD LEANDRO PARDO TORRES, VICTOR ALFONSO RODRÍGUEZ GALEANO**

KEYWORDS: Oil, chromatography, Gas, pyrolysis LDPE, olefins, paraffin, thermal pyrolysis, polyethylene.

CONTENT:

To address the growing world production of plastic waste, pyrolysis and recycling have been one of the main alternatives, since they allow to transform this waste into new compounds or materials (as fuel). Thermal pyrolysis is a thermal process simple and applicable to a wide variety of plastics. The following degree project aims to analyse and study the performance of a vertically modified batch reactor for thermal pyrolysis of polyethylene of low density at different operating conditions.

This modification was used to study the effect of the operating temperature, for the charging of the reactor (sample quantity, particle size and moisture), cooling and collection of the product; These were separated and categorized as gases, liquids and waxes to their respective comparison. The results show that the modifications made to the reactor have a positive effect on the variables studied (reaction temperature, heating speed and residence time) and the distribution of the product, in addition to a decline in the production of condensable to raise the temperature in the conditions studied, it is concluded the possibility of obtaining a product with the features of an alternative fuel either liquid, solid or gaseous..

* Work degree

** Faculty of Engineering Physicochemical. School of Chemical Engineering. Director. Luis Mariano Bernal Idarraga. Co-Director: Ivan Rodrigo Rojas Reyes

INTRODUCCIÓN.

La intensificación en el estudio de métodos y técnicas que permiten el desarrollo de combustibles o energías alternativas ha tenido un impacto significativo en el campo socioeconómico mundial, en el caso particular de los residuos plásticos se observa un rápido aumento lo que genera un gran impacto ambiental.¹ Una rápida reflexión sobre la situación actual en el aprovechamiento de los plásticos nos lleva a concluir que son un residuo de alto valor, relativamente fácil de recuperar y abundante²

Paradójicamente no ha sido objeto de una recolección selectiva y prácticamente la mayoría del que se recupera procede de las plantas de tratamiento de residuos domésticos. En conjunto, el porcentaje de recuperación del plástico utilizado en diferentes sectores industriales es muy bajo. En toda Europa en el año 2009 se produjeron 24,3 millones de toneladas de desechos plásticos, de los cuales 13,1 millones fueron recuperados, ya sea por reciclaje o recuperación energética, de esta cantidad 5,5 millones de toneladas fueron recicladas mecánica o químicamente, y las 7,6 millones de toneladas restantes fueron recuperadas para la producción de energía.

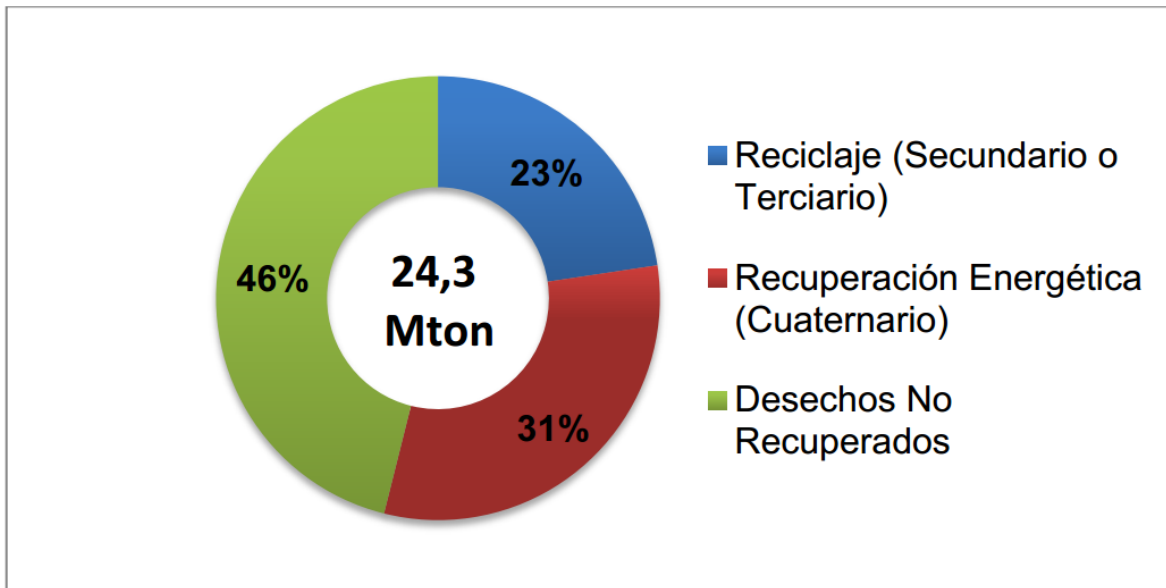
Esta situación se resume en la Figura 1, donde se aprecia que el 46% de los desechos plásticos tiene como destino final un relleno sanitario, siendo la mayor parte de estos recuperada por alguna vía, previamente citada.³

¹ GARCIA, María & TUTOR, Jose. Estudio y Análisis Económico de Viabilidad de una Planta de Reciclaje de Residuos Neumáticos y Plásticos. Universidad Politécnica de Catalunya, España. 2012

² HERNÁNDEZ, María. Revista Hypatia. Revista de divulgación científico-tecnológica. *El impacto de los plásticos*. [En línea]. Disponible en: <http://revistahypatia.org/ciencias-ambientales.html>.

³ CONTRERAS, Francisco. *Estudio de la pirólisis catalítica de polietileno en un Reactor semi-batch*. Santiago de Chile. 2014.

Grafica 1. Recuperación de desechos plásticos en Europa el año 2009



Fuente: CONTRERAS, Francisco. *Estudio de la pirólisis catalítica de polietileno en un Reactor semi-batch. Santiago de Chile. 2014.*

Además, en el año 2008 la Unión Europea (UE) lanzó el Reglamento Marco sobre Desechos (Waste Framework Directive) que apunta a proteger la salud humana y el medio ambiente; una de las metas es alcanzar tasas de reciclaje de desechos urbanos superiores al 50% para el año 2020, excluyendo la recuperación energética.⁴ Este tipo de políticas ha generado incentivos para que empresas se introduzcan al mercado de reciclaje e inserten nuevas tecnologías para alcanzar las directrices propuestas a nivel continental.⁵

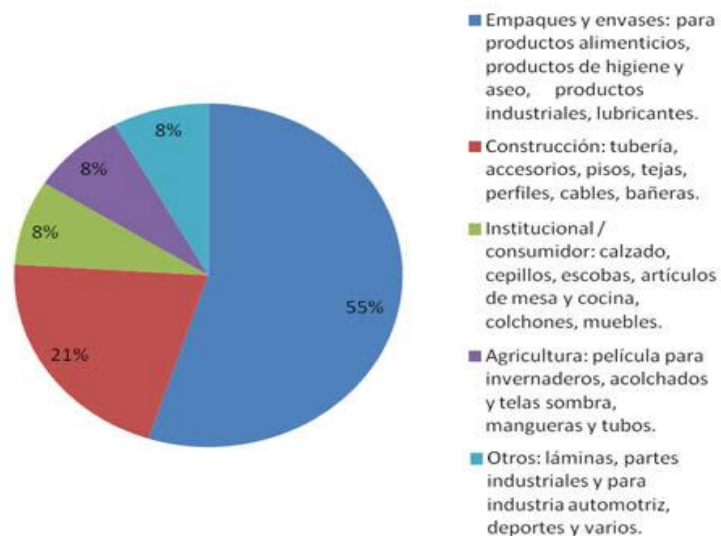
Lo anterior representa la importancia de incentivar el desarrollo de estas tecnologías en Colombia en un grado mayor. En la figura 2 se observa la

⁴ ARANDES, José; BILBAO, Javier & LÓPEZ, Danilo. Revista Iberoamericana De Polímeros. *Reciclado de residuos plásticos*. [En línea]. Volumen 5(1), Marzo de 2004. Disponible en: <http://www.arpet.org/docs/Reciclado-de-residuos-plasticos-Revista-Iberoamericana-de-Polimeros.pdf>.

⁵ CONTRERAS, Francisco. *Estudio de la pirólisis catalítica de polietileno en un Reactor semi-batch. Santiago de Chile. 2014.*

distribución del consumo de materiales plásticos por sector en Colombia, de acuerdo con cifras de Acoplásticos tomadas entre 2010 y 2012. Siguiendo la tendencia que se ha venido observando desde hace varios años, el sector de empaques plásticos en Colombia continúa creciendo donde la tecnología más utilizada para el aprovechamiento de los materiales plásticos es el reciclaje mecánico. El 55% de los materiales plásticos corresponde a empaques y envases los cuales una vez desechados se pueden recuperar. En una proporción no muy significativa, se están dando también experiencias en el reciclaje químico y se está evaluando la incineración con recuperación de energía para el manejo de algunos empaques y envases plásticos contaminados con agroquímicos.

Grafica 2. Principales sectores consumidores de materiales plásticos en Colombia 2010-2012.



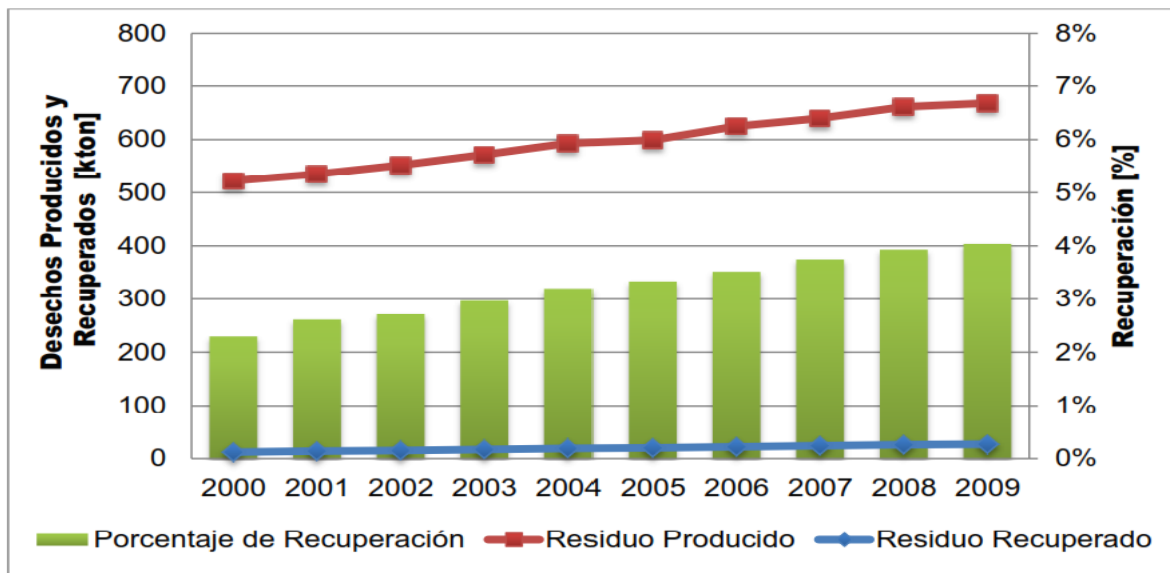
Fuente: FLORES, Laura. ACOPLÁSTICOS. *Industria de envases plásticos en Colombia: crecimiento a través de calidad y especialización*. El empaque. [En línea]. Abril de 2014. Disponible en: <http://www.elempaque.com/temas/Industria-de-envases-plasticos-en-Colombia,-crecimiento-a-traves-de-calidad-y-especializacion+97344?pagina=5>.

Distribución del consumo de resinas plásticas por sector en Colombia

En cuanto a la producción y recuperación de desechos plásticos es factible encontrar un reflejo de la importancia de la obtención de energía alternativa, coordinado con un plan de gestión integral de residuos [Manejo de residuos sólidos en Chile, 2010]; un ejemplo sobre este estudio se adoptó en Chile, donde se buscó implementar la Política de Gestión Integral de Residuos Sólidos (PGIRS) y propiciar la integración de nuevas tecnologías para el tratamiento de desechos sólidos.⁶

Producción y recuperación de desechos plásticos en Chile entre los años 2000 y 2009.

Grafica 3. Producción y recuperación de desechos plásticos



Fuente: CONTRERAS, Francisco. *Estudio de la pirólisis catalítica de polietileno en un Reactor semi-batch. Santiago de Chile. 2014.*

⁶ CONTRERAS, FRANCISCO. *Estudio de la pirólisis catalítica de polietileno en un Reactor semi-batch. Santiago de Chile. 2014.*

Estas nuevas tecnologías requieren un enfoque en la recuperación energética. La combustión es una idea interesante desde esta perspectiva, dado que contribuye a la intensificación de la recuperación de los materiales plásticos, los cuales poseen un elevado poder calorífico (PE, 43 MJ/kg; PP, 44 MJ/kg; PS, 40 MJ/kg; PVC, 20 MJ/kg) dando lugar al aprovechamiento energético.⁷

En la tabla 1 se denota el poder calorífico de algunos materiales plásticos.

Tabla 1. Muestra del poder calorífico de algunos plásticos comparado con otros.

PODER CALORÍFICO DE ALGUNOS MATERIALES PLÁSTICOS	
Residuo	Poder Calorífico (kJ/kg)
Residuos de cocina y de jardín	8372
Lodo seco de tratamiento de agua	9849,6
Papel revistas	12139,4
Cartón	15697,5
Papel periódico	16744
Textiles orgánicos naturales	16744
Policloruro de vinilo (PVC)	18837
Llantas usadas	27209
Fibras sintéticas	34743,8
Engrasantes, aceites y grasas	37674
Polietileno (PE)	46046
Poliestireno (PS)	46046

Fuente: Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2004

⁷ ARANDES, JOSÉ; BILBAO, JAVIER & LÓPEZ, DANILO. Revista Iberoamericana De Polímeros. *Reciclado de residuos plásticos*. [En línea]. Volumen 5(1), Marzo de 2004. Disponible en: <http://www.arpet.org/docs/Reciclado-de-residuos-plasticos-Revista-Iberoamericana-de-Polimeros.pdf>.

De acuerdo a la tabla se denota el gran poder calorífico del polietileno, que se valora como una gran fuente de obtención de energía alternativa, en la que se aproveche la combustión. Sin embargo la combustión debe estar sujeta a fuertes controles medioambientales, para neutralizar los residuos sólidos y los efluentes gaseosos⁸.

⁸ QUINTERO, Carlos. *Reciclaje termo-mecánico del poliestireno expandido (Icopor), como una estrategia de mitigación de su impacto ambiental en rellenos sanitarios*. Facultad de Ciencias Contables Económicas y Administrativas, Universidad de Manizales.2013

1. GENERALIDADES

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

1.1.1. Formulación del problema. Los residuos de polietileno de baja densidad causan un gran impacto ambiental lo cual hace necesario buscar una alternativa para su aprovechamiento. Una fuente alternativa de obtención de combustibles o energías alternativas es la pirólisis, la cual consiste en la descomposición fisicoquímica de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante; es un proceso térmico de conversión en el que se utiliza generalmente un material con alto contenido de carbono para producir compuestos más densos y con mayor poder calorífico⁹.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo general.

- Analizar la producción de combustibles alternativos a partir de la pirólisis de polietileno de baja densidad en un reactor discontinuo.

1.2.2. Objetivos específicos.

- Caracterizar los productos obtenidos para poder valorar el aprovechamiento de los residuos.

⁹ MORALES, Javier. *Impacto ambiental de la actividad azucarera y estrategias de mitigación*. Facultad de ciencias químicas, universidad veracruzana, México. 2011

- Analizar la influencia de los parámetros involucrados en el proceso de pirólisis.
- Estudiar el efecto de las variables de operación (temperatura de operación, tamaño de partícula, humedad, velocidad de calentamiento y tiempo de residencia) en la distribución de productos obtenidos a partir de la pirólisis térmica de polietileno.

1.3. MARCO CONCEPTUAL

1.3.1. Proceso de Pirólisis. Los productos de la pirólisis son gases, líquidos y residuo carbonoso, cuyas cantidades relativas dependen de las propiedades de la masa a tratar y de los parámetros de operación del equipo. En los últimos años la pirólisis se viene utilizando para la obtención de combustibles líquidos y productos químicos a partir del carbón y residuos orgánicos¹⁰. Una técnica para generar combustibles líquidos consiste en realizar una pirólisis rápida de masa, con la cual se producen aceites, que luego de etapas posteriores de refinado, puede generar compuestos con propiedades similares a las de los combustibles fósiles, tales como el diésel o la gasolina¹¹.

En el caso particular de polietileno, la degradación térmica procede principalmente a través de un mecanismo de ruptura de la cadena aleatoria para formar especies intermedias, que generan reacciones secundarias para producir los productos finales (principalmente parafinas, olefinas y terminales insaturados diolefinas). El rendimiento de gases generalmente es bajo y el rendimiento líquido es realmente

¹⁰ VILLAQUIRAN, Antonio. *Diseño y construcción de una unidad de investigación en pirólisis continua de biomasa*. Facultad de ingeniería, Universidad del Valle, Colombia. 2011

¹¹ MORALES, Javier. *Impacto ambiental de la actividad azucarera y estrategias de mitigación*. Facultad de ciencias químicas, universidad veracruzana, México. 2011

la fracción más importante obtenida con la formación de parafinas en este tipo de proceso.¹² .

1.3.2. Parámetros que influyen en el proceso de pirólisis. En un proceso de pirólisis se obtienen tres fracciones de productos diferentes: fracción gas, líquida y sólida. A continuación se explica el efecto de algunas de las variables más representativas sobre los distintos productos obtenidos en un proceso de pirólisis.

1.3.2.1. Temperatura de reacción. El parámetro más importante en un proceso de pirólisis es la temperatura. A medida que aumenta mayor será el craqueo producido, por lo que se favorecerán los productos volátiles¹³. Teniendo en cuenta el reactor y desde el punto de vista de la temperatura de reacción, se puede denotar el predominio de distintas fracciones (líquidas, sólidas y gaseosas) que se generan durante el tratamiento pirolítico.

1.3.2.2. Velocidad de calefacción. Se pueden distinguir el proceso en función de la velocidad de calefacción utilizada: pirólisis lenta y pirólisis flash. En este estudio (pirólisis lenta) la fracción sólida aumenta su rendimiento descendiendo la de gases y líquidos.

1.3.2.3. Tiempo de residencia de los gases en el medio de reacción. Durante el proceso de degradación del polímero, los compuestos resultantes de este craqueo ocurren entre la entrada y salida del reactor, los productos de descomposición del plástico están sometidos a una temperatura similar a la que fueron generados, por lo que el proceso de craqueo sobre estos compuestos podría continuar a lo largo del reactor modificando la distribución de los productos

¹² MARCILLA, A; Beltrán, M & NAVARRO, R. evolución de los productos durante la degradación de polietileno en un reactor discontinuo. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 13 de enero 2009.

¹³ CIDEAD. *Compuestos de carbono*. Torrelaguna, Madrid, España. [En línea]. {citado 10 de junio} Disponible en: <http://recursostic.educacion.es/secundaria/edad/4esofisicaquimica/4quincena12/impresos/quincena12.pdf>.

obtenidos en el primer paso. Cuanto menor es el tiempo de descomposición, mayor influencia tiene el tiempo de residencia para la obtención de sustancias volátiles.¹⁴

1.3.3. Parámetros que afectan al proceso de pirólisis. Con respecto a la transferencia de materia y la transmisión de calor del reactor, es considerable la cantidad de muestra y tamaño de partícula ya que las partículas grandes no se calientan tan rápidamente como las pequeñas.¹⁵

1.3.3.1 Densidad y humedad de la muestra. Si la muestra presenta un alto contenido en agua, parte del calor suministrado para la degradación de dicho material será consumida en secar la muestra y la descomposición de la misma se producirá a una temperatura inferior a la nominal favoreciéndose la formación de la fracción sólida y líquida¹⁶. [

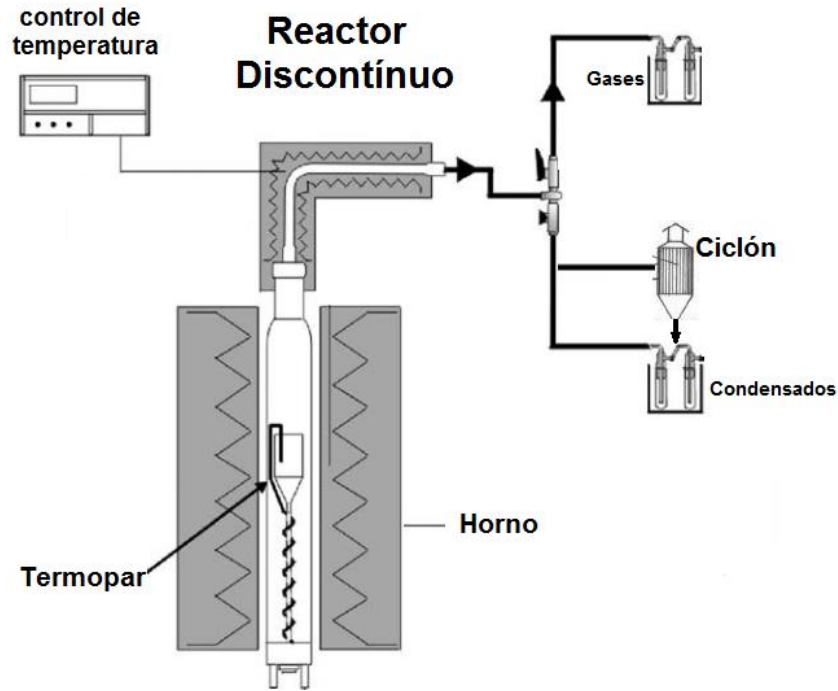
1.3.3.2 Tipo de reactor utilizado. Además de los anteriores parámetros en el proceso de pirólisis de plásticos, existe un factor que se desempeña con gran influencia en los resultados obtenidos, que afecta el contacto y el tiempo de residencia, se trata del tipo de reactor a tratar.

¹⁴ MUÑOZ, Deseada. *Craqueo catalítico de polímeros; estudio de diferentes sistemas polímero/catalizador*. Departamento de ingeniería química. Universidad de Alicante. España. 2008

¹⁵ KARADUMAN, E. SIMSEK, B. CICEK, A. BILGESU. *Pirólisis flash de poliestireno en un reactor de caída libre al vacío*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2001

¹⁶ PETERS, B; SCHRÖDER, E; BRUCH, C & NUSSBAUMER, T.. *Mediciones y partículas, modelado resuelto de calentamiento y secado de un lecho empacado*. Biomasa y Bioenergía. [Fecha de revisado: el 12 de marzo de 2002].

Figura 1. Reactor discontinuo para LDPE.



1.3.4. Proceso térmico de degradación. La descomposición térmica del polietileno (LDPE) da lugar a la formación de radicales libres y puede ser descrito a través de la propagación y culminación de las reacciones involucradas.

Estas son descritas por una ruptura inicial de polímeros, seguida de una obtención de monómeros que se presentan en el material que se está pirolizando, proceso que se lleva a cabo mediante la transferencia de hidrógeno y desde luego está favorecido por la transferencia intramolecular que se encuentra en la cadena polimérica dando como resultado un compuesto insaturado característico¹⁷.

¹⁷ HERNADEZ, Remedio. *Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados.* Departamento De Ingeniería Química. Universidad de Alicante, España. 2007

2. METODOLOGÍA.

Figura 2. Diagrama de flujo metodológico.



La pirólisis de polietileno se realizó en un reactor discontinuo a escala de laboratorio desempeñado en el tratamiento de biomasa y obtención de biocarbón¹⁸; el cual era el propicio para el montaje y obtención de productos. Se operó bajo cuatros etapas: carga, calentamiento y reacción de pirólisis, enfriamiento de los gases de salida del reactor y descarga del reactor.

¹⁸ BELTRAN, Angel & ROJAS, Ivan. *Diseño y montaje de un reactor de pirólisis a escala Laboratorio para el tratamiento de biomasa vegetal residual Procedente de plazas de mercado de Bucaramanga*. Facultad de ingenierías fisicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, Colombia. 2014

2.1. CARGA DEL REACTOR.

Se alimentó el reactor con 100 g aproximadamente de polietileno de baja densidad (LDPE) (bolsa procesada y previamente cortada en tiras), con un porcentaje de humedad inferior al 0,1%. Una vez introducidos los 100 g se procede al cierre hermético del reactor, para esto se utiliza silicona formador de sellos para motores con resistencia a altas temperaturas por lo cual no es necesario un tiempo de espera para proceder al calentamiento del reactor. Se colocan las tapas en su lugar y se cierra.

2.1.1. Calentamiento y Reacción de pirólisis. El reactor utilizado fue diseñado por¹⁹ el cual consta de las siguientes características: Cuerpo del reactor elaborado con un tubo de acero A304L Sch40 con una longitud de 50 cm con diámetro interno de 3.68 cm y un horno tubular eléctrico. Para llevar a cabo la reacción de pirólisis, una resistencia tubular de 1800W de potencia a 110V con 25 cm de longitud, envuelve el cuerpo del reactor con un diámetro de 4.826 cm, garantizando una transferencia de calor conductiva uniforme a lo largo de las paredes del reactor.

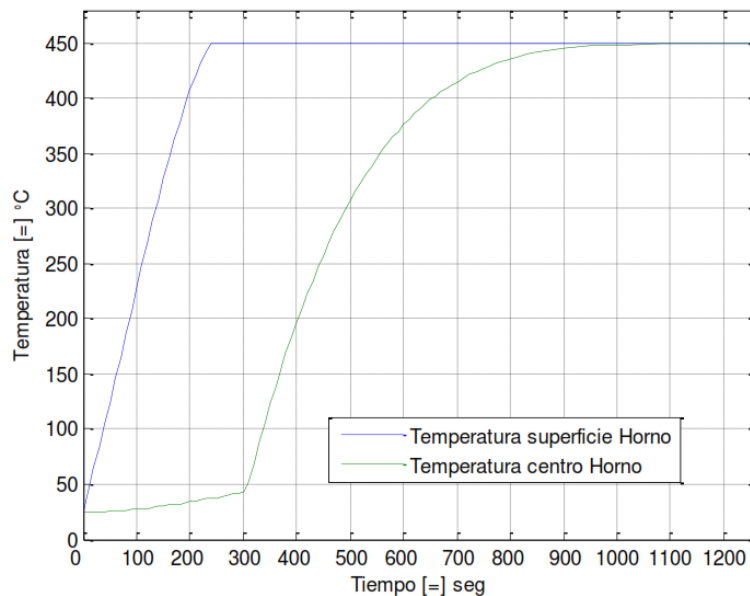
La carcasa externa del horno está elaborada con un cilindro de 20 cm de diámetro y 36 cm de longitud, elaborado en lámina de acero A304L con 0.03 cm de espesor, como medio aislante se utiliza malla Kaowool con un espesor de 5 cm y conductividad térmica de 0.9 W/m·K, una capa externa de cerámica refractaria envuelve aislamiento térmico. El control de temperatura del reactor se realiza por medio de una termocupla tipo K (rango de temperatura de -200 °C a +1372 °C) conectada a un indicador controlador electrónico EBCHQ 58008,²⁰. En este se fija el set point de temperatura del sistema de 600 °C, dado que a esta temperatura se

¹⁹ Ibid

²⁰ Ibid

da una mayor obtención de aceite y parafinas; la velocidad media de calentamiento es de 23 °C/min logrando la siguiente gráfica:

Grafica 4. Distribución de temperaturas para la resistencia y el interior del horno.



2.1.2. Enfriamiento de los gases de salida del reactor. Se decide reducir la temperatura de los efluentes gaseosos obtenidos durante el proceso de pirólisis, con la finalidad de separar la fracción gaseosa de los condensables. El tiempo de residencia y la temperatura entre la formación de los vapores de pirólisis y su enfriamiento súbito influyen sobre la composición y calidad del producto líquido. Las altas temperaturas favorecen que los vapores se sigan craqueando y cuanto más tiempo están a altas temperaturas, mayor es la extensión del proceso de craqueo²¹, para ello se optó con un ciclón para el sistema de salida del reactor.

²¹ ELIAS, Xavier. Tratamiento y valorización energética de residuos. Madrid: Ediciones Díaz de Santos. 478-537.España. 2005.

2.1.3. Recolección de productos. Sin necesidad de esperar a que haya reaccionado todo el polietileno la fracción gaseosa puede ser retirada durante el proceso, teniendo en cuenta que no se considera influyente en el proceso. Una válvula y un tapón hermético permiten la recuperación del gas mediante jeringas para su posterior acumulación en tubos de ensayo al vacío, las muestras son almacenadas a temperaturas inferiores a los 4°C con el fin de realizar un análisis y caracterización posteriores²²; de igual forma esto permite verificar la ausencia de condensables en el gas obtenido. Una vez terminado el proceso de pirólisis y enfriamiento del reactor (4 horas aproximadamente de acuerdo con la experiencia del reactor), se procede a la descarga del mismo para la obtención de olefinas y parafinas el cual se recupera en la parte inferior del ciclón y del reactor.²³.

2.2. REALIZACIÓN DE PRUEBAS EXPERIMENTALES.

Se realizaron nueve pruebas experimentales utilizando como materia prima polietileno de baja densidad (LDPE), el tratamiento se inició con un proceso de corte del plástico. Las pruebas se desarrollaron de acuerdo al protocolo de carga, arranque y parada, contenidos en el manual del reactor (Anexo A.). La reacción se llevó a cabo a condiciones atmosféricas. Las cinco primeras pruebas se realizaron a diferentes temperaturas para estimar las mejores condiciones de operación del sistema.

Las siguientes cuatro pruebas se realizaron con el fin de garantizar la reproducibilidad del sistema. Se registraron datos cualitativos cada 5 minutos en cada prueba para estimar el momento de producción de gas combustible y el tiempo de producción del mismo. Una vez terminada cada prueba, los efluentes

²² Op cit Beltran .

²³ Ibid

líquidos y sólidos fueron recolectados para su caracterización y cuantificación. Debido a que no se cuenta con los instrumentos adecuados para la medición de flujo de gases no es posible realizar un balance de masa preciso del sistema.

2.3. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS GENERADOS

2.3.1 Caracterización de masa y efluentes de reacción.

2.3.1.1. Caracterización de LDPE. El análisis próximo se hizo mediante un análisis termogravimétrico (ATG), usando una balanza termogravimétrica ATG 2050 de la marca TA Instruments. El método utilizado corresponde al presentado por la norma ASTM D7582. Se utilizó una muestra de 3.958 mg de polietileno previamente tratada, en atmósfera de nitrógeno (56ml/min). Se sigue el siguiente protocolo para la prueba ATG:

- *Rampa de calentamiento 30°C/min hasta 107°C; isoterma durante 60.00 min.*
- *Rampa de calentamiento 30°C/min hasta 960°C; isoterma de 7 min.*
- *Diminución de temperatura hasta 600°C.*
- *Rampa de calentamiento 2,5°C/min hasta 750°C; isoterma de 30 min²⁴.*

2.3.1.2. Caracterización de la parafina. Se prepararon cuatro muestras con 5 g de parafina cada una, dos se disolvieron en acetona y otras dos muestras en cloroformo con el fin de disolver las sustancias presentes; posteriormente se realiza un análisis de cromatografía GC/MS, (columna HP-5MS). El método utilizado fue el siguiente: temperatura del horno 50°C por 2 min, rampa de 5°C/min

²⁴ Ibid

hasta 290°C durante 2 min (tiempo total 52 min), 30 inyector 270°C, flujo gas transportador helio: 0,8747 ml/min, modo Split 100:2 y detector a 270°C.

De acuerdo al análisis de cromatografía acoplado a masas se obtiene en detalle el espectro en el anexo B, para cada solvente utilizado.

2.3.1.3. Caracterización del gas. Los gases fueron recuperados en tubos de ensayo al vacío durante el pico más alto de producción (15 min. aproximadamente) y almacenados a temperatura inferior a los 4°C para logra reducir pérdidas de muestra y además se prueba que no exista presencia de condensables en el gas obtenido²⁵]. Las muestras de gas recolectadas fueron analizadas por cromatografía GC/SM (columna HP-5MS) en el que se analizó su composición química.

2.3.1.4. Caracterización de olefinas. Se empleó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, utilizando una columna HP-5MS (30 m 0,25 mm ID). La fracción de olefinas obtenidas fue significativa a las condiciones de operación. Para el análisis de cromatografía es necesario preparar una serie de muestras en diferentes solventes que diluirán los componentes de las olefinas según la naturaleza de los mismos.

Se utilizaron acetona y cloroformo como diluyentes para identificar y cuantificar los productos obtenidos en los experimentos de pirólisis. Las fracciones de líquido (olefina), fueron analizadas por cromatografía GC/MS (columna HP-5MS); el método utilizado fue el siguiente: temperatura del horno 50°C por 2 min, rampa de 5°C/min hasta 290°C durante 2 min (tiempo total 52 min), 30 inyector 270°C, flujo gas transportador helio: 0,8747 ml/min, modo Split 100:2 y detector a 270°C.

²⁵ CONSESA, Juan. *Estudio de la pirólisis de residuos plástica de polietileno y neumáticos usados*. Departamento de ingeniería química. Universidad de alicante., 1996

2.4. VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL SISTEMA.

Se realizó un tratamiento estadístico de los rendimientos de gas, parafina y olefinas, en base a los datos obtenidos con pruebas efectuadas con las mismas condiciones de operación. Se verificó que las desviaciones estándar de los datos fueran aceptables y se estableció el intervalo de confianza. Utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}$$

$$\bar{y} - t_{\alpha/2} * \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{y} + t_{\alpha/2} * \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

2.5. VERIFICACIÓN DEL BALANCE DE MASA DEL SISTEMA.

No fue posible cuantificar la cantidad de gas producido por ende se estimó el gas mediante un balance de masa global del sistema. Se obtuvieron los porcentajes de la producción en base a los gramos de polietileno de baja densidad alimentados, de la siguiente manera:

$$\frac{\text{polietileno alimentado} - (\text{parafinas} + \text{olefinas})}{\text{polietileno alimentado}} * 100 = \% \text{ gas}$$

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización del polietileno de baja densidad (LDPE).

Tabla 2. Análisis próximo mediante prueba TGA para LDPE.

Análisis	Peso (mg)	%P Humedad	%P Volátiles	%P Carbón fijo	%P Cenizas
1	3.958	0.09191	95.51	1.9090	2.489

Los resultados del análisis próximo para el polietileno en base seca son mostrados en el Anexo B.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA PARAFINA.

Debido a la naturaleza del solvente en el cual se recuperó la parafina, inicialmente las muestras analizadas contenían trazas del mismo lo que generó dificultad en la apreciación de los espectros obtenidos. Cabe resaltar que la mayor cantidad de productos sólidos y líquidos formados durante la degradación térmica de LDPE se recogió entre 475 y 500 °C.

Este comportamiento es similar a los resultados obtenidos en diferentes estudios realizados con otros plásticos (HDPE) reportando la presencia de mayores ramificaciones en la cadena polimérica del polietileno de baja densidad, lo que

indica que favorece la generación de radicales libres²⁶. En el anexo C se encuentran los espectros y las composiciones presentes en la parafina.

Los compuestos más significantes presentes en la muestra para cada solvente se indican a continuación:

3.2.1. Resultados obtenidos para las parafinas.

Tabla 3. Composición presente en la parafina.

Solvente acetona (Parafina)	Solvente cloroformo (Parafina)
1-Octadeceno	1-Octadeceno
1-Hexadeceno	1,19-Icosadieno #
1,19-Icosadieno #	1-Hexadeceno
Nonadecano	Ciclopropano, 1-Metil-2-pentil-
1-Deceno	3-Eicoseno, (E)-
5-Eicoseno, (E)-	Hexadecano
Ciclopropano, 1-heptil-2-metil	1-Deceno
2-Dodeceno, (Z)-	1-Tetradeceno
1-Tetradeceno	7-Hexadeceno, (Z)-
1-Trideceno	Eicosano
1-Noneno	Nonadecano
(Cis)-2-Nonadeceno	1-Dodeceno
(2E)-2-Octeno	1-Trideceno
Benceno, metil	2-Octeno
1,13-Tetradecadieno	5-Eicoseno, (E)-
1,12-Tridecadieno	1,12-Tridecadieno
Octadecano	Pentadecano

²⁶ MARCILLA, A; BELTRÁN, M & NAVARRO, R. Evolución de los productos durante la degradación de polietileno en un reactor discontinuo. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 13 de enero 2009. [Fecha de consulta: 5 de marzo 2009].

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS OLEFINAS.

Las olefinas (familia de compuestos regidos por la cadena polimérica, según el número de átomos de carbono) se obtuvieron en mayor proporción en el pico de 600 °C del proceso de pirólisis; según el protocolo descrito anteriormente para dos muestras de olefinas disueltas en acetona y cloroformo se realizó el análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría anteriormente descrito. Los espectros obtenidos para cada solvente se encuentran en el Anexo D junto con los compuestos obtenidos.

Los compuestos más representativos se presentan en la siguiente tabla para cada solvente:

3.3.1. Resultados obtenidos para muestras líquidas.

Tabla 4. En el anexo E se incluyen los espectros y demás compuestos en las olefinas.

Solvente acetona (Olefinas)	Solvente cloroformo (Olefinas)
Isotiazol[3,4-E]-2,1,3-Benzotiadiazol, 4-metil-	Ciclotrisiloxano, hexametil-
2-Pentanona, 4-hidroxi-4-metil-	Ciclotrisiloxano, octametil-
Octametilciclotetrasiloxano	Nonadecano
Metano, Tricloro	Metano, dicloro-
1-Octadeceno	Octadecano
Nonadecano	Eicosano
Eicosano	Heptadecano
1-Hexadeceno	1-Hexadeceno
5-Eicoseno, (E)-	Hexadecano
3-Eicoseno, (E)-	Pentadecano

3.4. CARACTERIZACIÓN DE 1-OLEFINAS.

El rendimiento de los gases es muy bajo y pocos compuestos presentaron rendimientos importantes encontrando compuestos cíclicos y aromáticos, pero en cantidades pequeñas, lo que se ajusta con ciertos resultados reportados en diferentes artículos²⁷. La determinación de los flujos de gas no fue realizada dado que no se contaba con el equipo adecuado. La producción de gases combustibles se da a partir de los 15 minutos (375°C aproximadamente al interior del reactor). De igual manera se realizó el análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas según el protocolo descrito anteriormente para tres muestras recolectadas en las pruebas. El espectro se encuentra en el Anexo E.

3.4.1. Resultados obtenidos para muestras gaseosas.

Tabla 5. Composiciones del gas.

1-OLEFINAS
1-Hexeno
1,3-Ciclopentadieno
1,3-Butadieno, 2-metil-
Ciclopentene
Benceno
Hexano
1-Hepteno
Ciclopentano, 3-metil
1,3-ciclopentadieno, metil-
1,5-Hexadieno
Benceno, metil
Heptano
Ciclohexeno

²⁷ Ibid

3.5. VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL SISTEMA.

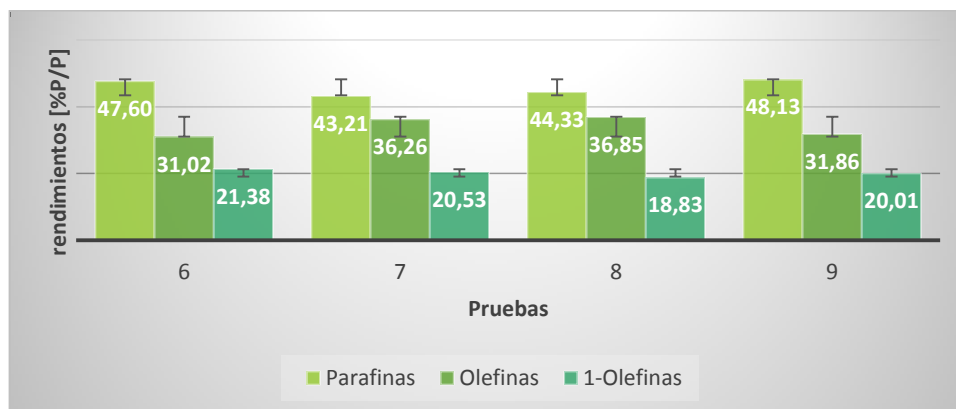
Se realizaron cuatro pruebas a condiciones constantes de operación del sistema. Las condiciones de operación fueron: temperatura: 600°C, presión atmosférica y masa de LDPE promedio 100g. Los rendimientos obtenidos se representan en la siguiente tabla:

Tabla 6. Pruebas de rendimientos obtenidos.

No. Prueba	Parafinas (%P)	Olefinas (%P)	1-Olefinas (%P)
	Ceras	Biooil	Biogás
6	47,60	31,02	21,38
7	43,21	36,26	20,53
8	44,33	36,85	18,83
9	48,13	31,86	20,01

De acuerdo a la desviación estándar las comparaciones de las pruebas no presentan gran significancia en la divergencia. En la figura 3 se puede denotar lo anterior:

Figura 3. Divergencia del rendimiento con respecto a la desviación estándar.



La desviación estándar y los intervalos de confianza del 90% para los rendimientos de parafinas olefinas y 1-olefinas se presenta en los siguientes resultados:

Tabla 7. Tratamiento estadístico a intervalo de confianza del 90%.

\hat{y} (%)	σ (%)	Int. Inferior	Int. Superior
45,82	1,21	43,84	47,80
33,99	1,49	31,55	36,44
20,19	0,53	19,32	21,062

3.6. ESTIMACIÓN DE LOS GASES OBTENIDOS POR DIFERENCIA DEL SISTEMA Y PODER CALORÍFICO.

Debido al impedimento de la medición del gas producido se realizó la estimación de este valor por medio de la diferencia entre la cantidad ingresada al sistema y la cantidad de olefinas y parafinas obtenidas. Se calcularon los porcentajes de producción de 1-olefinas según la cantidad en gramos de masa alimentada obteniéndose los siguientes datos:

Tabla 8. Gases obtenidos por diferencia.

No. Prueba	Parafinas (g)	Olefinas (g)	1-Olefinas (g)
6	47,60	31,02	21,38
7	43,21	36,26	20,53
8	44,33	36,85	18,83
9	48,13	31,86	20,01

Se obtuvo una mayor fracción sólida de acuerdo a las condiciones de temperatura tiempo de residencia y tamaño de partícula.

Tabla 9. Poder calorífico de las sustancias.

PODER CALORÍFICO DE BAJA PROMEDIO	
PRODUCTO	Poder Calorífico (kJ/kg)
Parafinas (sólido)	47134.11
Olefinas (líquido)	48173.88

La tabla 10 indica el poder calorífico del polietileno de baja densidad, estos resultados son similares a los reportados en la literatura los cuales pueden ser comparados con algunos combustibles comunes (Diésel, Keroseno entre otros).²⁸

²⁸ CONTRERAS, Francisco. *Estudio de la pirólisis catalítica de polietileno en un Reactor semi-batch*. Santiago de Chile. 2014.

4. CONCLUSIONES

- Con la pirólisis de polietileno de baja densidad se logró obtener las características de los productos (parafinas, olefinas y 1-olefinas) y teniendo en cuenta el alto poder calorífico se pudo valorar el aprovechamiento de los residuos plásticos como una fuente de energía alternativa.
- Con las condiciones de operación estudiadas se obtuvo una mayor proporción de gases, líquidos y sólidos, siendo la de los sólidos la de mayor porcentaje.
- Los análisis cromatográficos muestran la presencia de una amplia gama de sustancias.
- El análisis estadístico demostró la reproducibilidad del sistema de pirólisis, luego el reactor utilizado podría utilizarse para el desarrollo de futuros proyectos de pirólisis.

5. RECOMENDACIONES

- Mejorar la etapa de calentamiento en la degradación térmica se logra incluyendo un lecho en el interior del reactor discontinuo, dicho lecho modifica el contacto, dando lugar a tiempos de residencia más cortos en los que se generan el espectro de productos, de igual modo la transferencia de calor es más uniforme en el sistema logrando el aprovechamiento de la energía suministrada al reactor.
- Aumentar el rendimiento en la obtención de productos valiosos haciendo uso de ciertos materiales como lo son los catalizadores, para ello se debe modificar el diseño del reactor; en este caso se reduciría notablemente la temperatura en la que se obtiene la amplia gama de productos favoreciendo el craqueo térmico a través de las reacciones secundarias y la obtención de productos más valiosos industrialmente.

BIBLIOGRAFÍA

ARANDES, José; BILBAO, Javier & LÓPEZ, Danilo. Revista Iberoamericana De Polímeros. *Reciclado de residuos plásticos*. [En línea]. Volumen 5(1), Marzo de 2004. Disponible en: <http://www.arpet.org/docs/Reciclado-de-residuos-plasticos-Revista-Iberoamericana-de-Polimeros.pdf>.

BELTRAN, Angel & ROJAS, Ivan. *Diseño y montaje de un reactor de pirólisis a escala Laboratorio para el tratamiento de biomasa vegetal residual Procedente de plazas de mercado de Bucaramanga*. Facultad de ingenierías fisicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, Colombia. 2014

CIDEAD. *Compuestos de carbono*. [En línea]. Torrelaguna, Madrid, España. Disponible en: <http://recursostic.educacion.es/secundaria/edad/4esofisicaquimica/4quincena12/impresos/quincena12.pdf>.

COMISIÓN NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE. *Primer reporte sobre manejo de residuos sólidos en Chile*. [En línea]. Santiago de Chile. 2010. Disponible en: http://www.sinia.cl/1292/articles-49564_informe_final.pdf.

CONSESA, Juan. *Estudio de la pirólisis de residuos plástica de polietileno y neumáticos usados*. Departamento de ingeniería química. Universidad de Alicante, 1996.

CONTRERAS, Francisco. *Estudio de la pirólisis catalítica de polietileno en un Reactor semi-batch. Santiago de Chile. 2014.*

ELIAS, Xavier. Tratamiento y valorización energética de residuos. Madrid: Ediciones Díaz de Santos. 478-537.España. 2005

FLORES, Laura. ACOPLÁSTICOS. *Industria de envases plásticos en Colombia: crecimiento a través de calidad y especialización.* El empaque. [En línea]. Abril de 2014. Disponible en: <http://www.elempaque.com/temas/Industria-de-envases-plasticos-en-Colombia,-crecimiento-a-traves-de-calidad-y-especializacion+97344?pagina=5>.

GARCIA, María & TUTOR, José. *Estudio Y Análisis Económico De Viabilidad De Una Planta De Reciclaje De Residuos Neumáticos Y Plásticos.* Universidad Politécnica de Catalunya, España. 2012.

HERNADEZ, Remedio. *Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados.* Departamento De Ingeniería Química. Universidad de Alicante, España. 2007

HERNÁNDEZ, María. Revista Hypatia. Revista de divulgación científico-tecnológica. *El impacto de los plásticos.* [En línea]. Disponible en: <http://revistahypatia.org/ciencias-ambientales.html>.

KARADUMAN, E. SIMSEK, B. CICEK, A. BILGESU. *Pirólisis flash de poliestireno en un reactor de caída libre al vacío.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis .2001.

MARCILLA, A; BELTRÁN, M & NAVARRO, R. Evolución de los productos durante la degradación de polietileno en un reactor discontinuo. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 13 de enero 2009. [Fecha de consulta: 5 de marzo 2009].

MORALES, Javier. *Impacto ambiental de la actividad azucarera y estrategias de mitigación*. Facultad de ciencias químicas, universidad veracruzana, México. 2011.

MUÑOZ, Deseada. (2008). *Craqueo catalítico de polímeros; estudio de diferentes sistemas polímero/catalizador*. Departamento de ingeniería química. Universidad de alicante. España.

PETERS, B; SCHRÖDER, E; BRUCH, C & NUSSBAUMER, T. *Mediciones y partículas, modelado resuelto de calentamiento y secado de un lecho empacado*. Biomasa y Bioenergía. [Fecha de revisado: el 12 de marzo de 2002].

QUINTERO, Carlos. *Reciclaje termo-mecánico del poliestireno expandido (Icopor), como una estrategia de mitigación de su impacto ambiental en rellenos sanitarios*. Facultad de Ciencias Contables Económicas y Administrativas, Universidad de Manizales. 2013

VASILE, C; PAKDEL, H; MIHAI, B; ONU, P; DARIE, H & CIOCÂLTEU, S. *Descomposición térmica y catalítica de plásticos mezclados*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001

VILLAQUIRAN, Antonio. *Diseño y construcción de una unidad de investigación en pirólisis continua de biomasa*. Facultad de ingeniería, Universidad del Valle, Colombia. 2011.

ANEXO A. Manual técnico del reactor de pirólisis

**MANUAL TECNICO DEL REACTOR DE PIRÓLISIS
- PRBR MARK II -**

**ANGEL GABRIEL BELTRAN BARRERA
IVAN RODRIGO ROJAS REYES**

Verificado

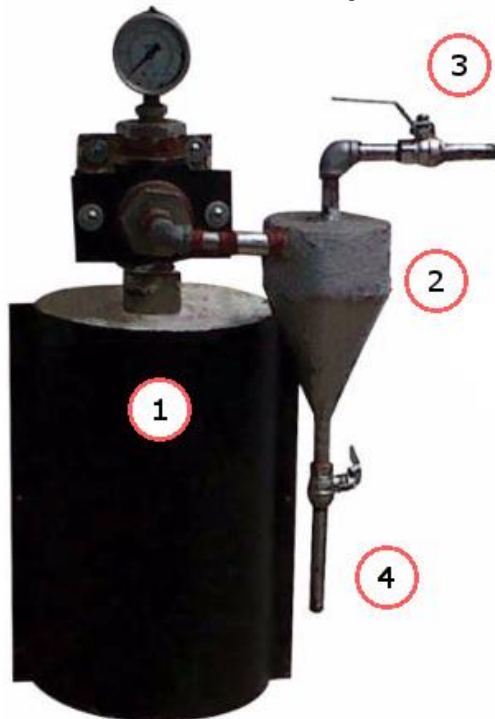
LUIS MARIANO IDARRAGA BERNAL
Ingeniero Químico, Msc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA, 2014**

1. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

El sistema está conformado por cuatro (4) zonas, una zona de calentamiento en la cual se lleva a cabo la reacción de pirólisis, una zona de enfriamiento y condensación, una zona de salida de gases y una zona de recolección de líquidos pirolíticos. Se explicará a continuación en detalle cada una de las zonas que conforman el equipo y el funcionamiento de cada una de ellas.

1. *Zona de calentamiento y reacción.*
2. *Zona de enfriamiento y condensación.*
3. *Salida de gases.*
4. *Salida de líquidos pirolíticos.*
5. *Sistema de control de temperatura.*



1.1. ZONA DE CALENTAMIENTO Y REACCIÓN

En esta zona se lleva a cabo la reacción de pirólisis de la biomasa vegetal residual, a una temperatura de 450°C. Una resistencia tubular eléctrica de 1800W es la encargada de proporcionar calor al sistema, su diseño garantiza una transferencia de calor conductiva uniforme a lo largo de las paredes del reactor, la velocidad media de calentamiento es de 23 °C/min. El control de temperatura del reactor se realiza por medio de una termocupla tipo K (rango de temperatura de -200 °C a +1372 °C) conectada a un indicador-controlador electrónico EBCHQ 58008, en este se fija el set point de temperatura del sistema de 450°C. Como medio aislante se utiliza malla Kaowool con un espesor de 5 cm y conductividad térmica de 0.9 W/m·K, una capa externa de cerámica refractaria envuelve el Kaowool dando un mayor aislamiento térmico y una carcasa elaborada con un cilindro de 20 cm de diámetro y 36 cm de longitud, acero A304L con 0.03 cm de espesor conforma la carcasa externa de la zona de calentamiento. El cuerpo del reactor fue elaborado con un tubo de acero A304L Sch40 con una longitud de 50 cm y diámetro interno de 3.68 cm. Una vez terminado el proceso de pirólisis y posterior enfriamiento del reactor, 4 horas aproximadamente se procede a su descarga para la recuperación del biochar.

1.2. ZONA DE ENFRIAMIENTO Y CONDENSACIÓN

En esta etapa del proceso se busca disminuir la temperatura efluentes gaseosos obtenidos durante el proceso de pirólisis desde 450°C hasta una temperatura ambiente, con el fin de separar la fracción gaseosa de la de condensables. Esta zona cuenta con un ciclón y 65 cm de tubería de acero, el tiempo de residencia en el ciclón y tuberías garantiza un intercambio continuo de calor con el ambiente,

esto permite la condensación de los líquidos pirolíticos los cuales son recuperados en la parte inferior del ciclón.

1.3. ZONA DE SALIDA DE GASES

La fracción gaseosa es retirada durante el proceso, sin necesidad de esperar a que haya reaccionado toda la biomasa y sin que esto influya en el proceso. Una válvula y un tapón hermético permiten la recuperación del Biogás mediante jeringas para su posterior acumulación en tubos de ensayo al vacío, las muestras son almacenadas a temperaturas inferiores a los 4°C con el fin de realizar un análisis y caracterización posteriores; esto también permite verificar que no haya presencia de condensables en el biogás obtenido.

1.4. ZONA DE RECOLECCIÓN DE LIQUIDOS PIROLÍTICOS

Una vez terminado el proceso de pirólisis y posterior enfriamiento del reactor, 4 horas aproximadamente, se procede a la recuperación de los líquidos pirolíticos en la parte inferior del ciclón, una válvula de bola permite la salida de los líquidos hacia los recipientes de almacenamiento.

2. PROTOCOLOS DE CARGA, ARRANQUE Y PARADA DEL SISTEMA

2.1. PROTOCOLO DE CARGA

El reactor se alimenta con aproximadamente 50 g de cascara de maíz, yuca y cebolla larga, con un porcentaje de humedad inferior al 15%, ocupando por completo el área de calentamiento provista por el horno eléctrico (25 cm), 50 g es el equivalente a 2/3 de la máxima capacidad de operación permitida por el reactor (75 g). Se deben retirar la tapa superior para realizar la carga del reactor.

Una vez introducida la biomasa se procede al cierre hermético del reactor, para esto se utiliza silicona formador de sellos para motores con resistencia a altas temperaturas, una vez se aplica un cordón de silicona alrededor de la rosca, se colocan las tapas en su lugar y se procede a ajustarlas, el formador de sellos se endurece a altas temperaturas por lo cual no es necesario esperar para proceder con el calentamiento del reactor.





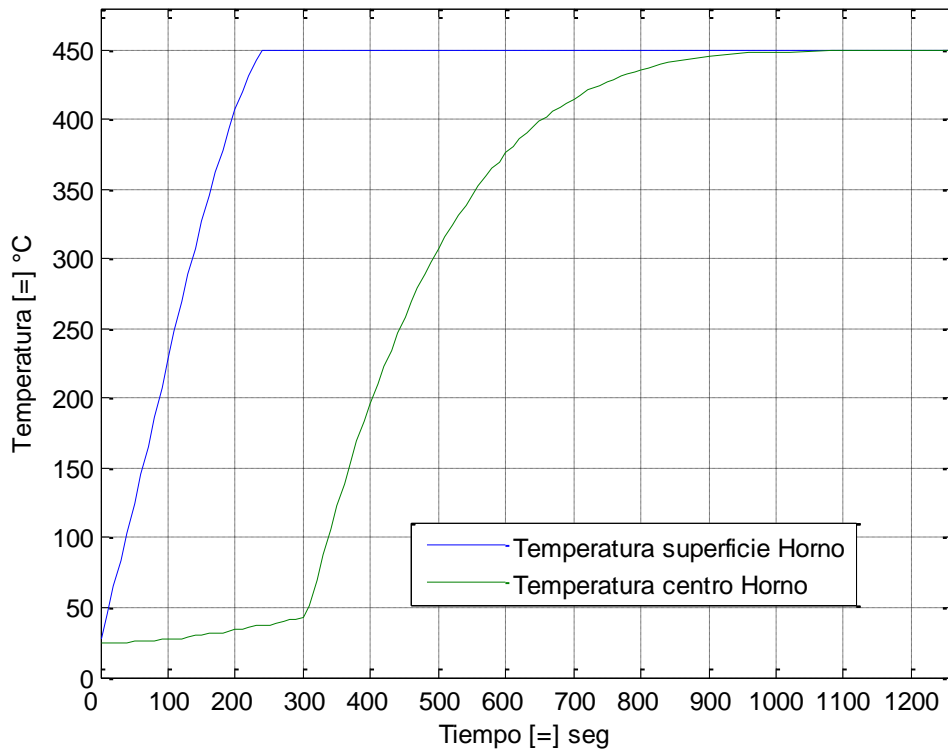
2.2. PROTOCOLO DE ARRANQUE

Inmediatamente después de realizado el cierre hermético del reactor se procede a abrir la válvula de salida de gases en la parte superior del sistema, a 1/3 de su apertura máxima, posteriormente se verifica que la válvula de salida de líquidos en el fondo del ciclón se encuentre cerrada. Tras finalizar el ajuste de las válvulas se procede al encendido del sistema de calentamiento, se fija el set point de 450°C en el sistema de control (o cualquier otro valor al que se desee realizar la pirólisis, teniendo en cuenta una temperatura máxima comprobada permitida por la resistencia de 600°C).

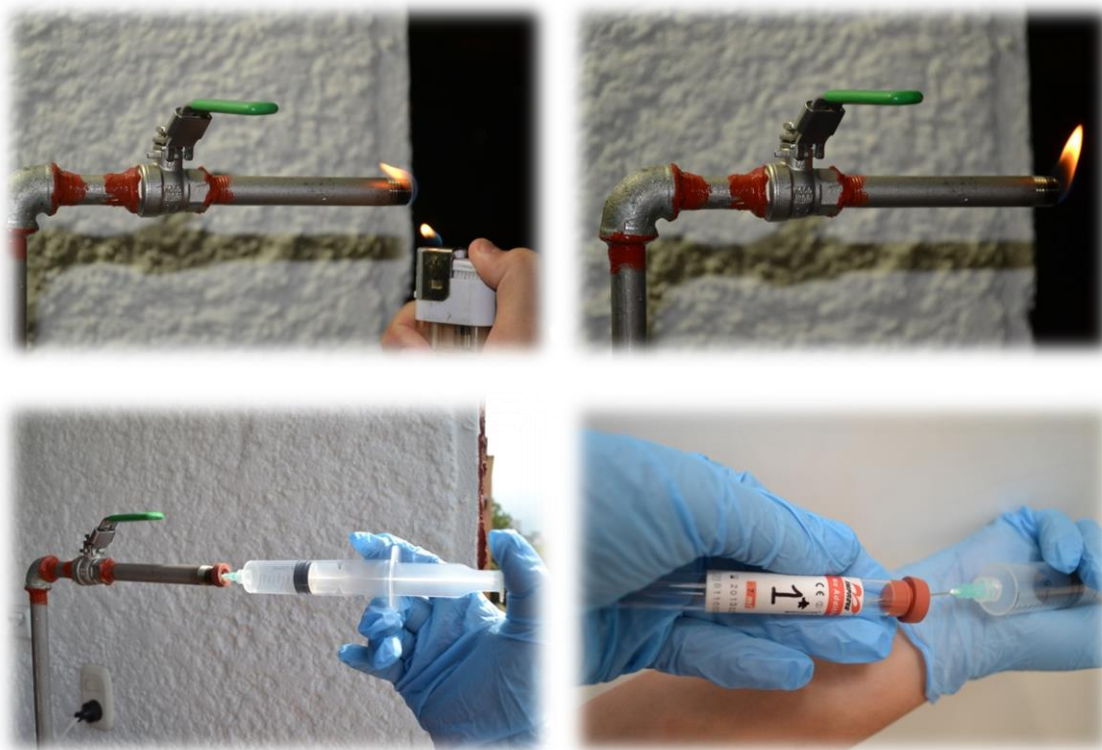


Se procede a la toma de datos registrados en el sensor de temperatura cada 10 segundos durante 5 minutos (tiempo de aproximado de estabilización del set

point), esto permite verificar la velocidad de calentamiento de la chaqueta utilizando para ello la gráfica de distribución de temperaturas para la resistencia y el interior del horno.



Transcurridos 10 minutos se puede iniciar con las pruebas cualitativas para verificar la presencia de gases combustibles en la parte superior de salida de gases del reactor, este procedimiento se realiza por medio de un mechero como medio de ignición del gas producido. El gas combustible puede ser recuperado colocando un tapón en la zona de salida y recolectándolo con ayuda de una jeringa, el embolo se desplazara debido a la presión del gas, una vez llenada la jeringa se procede al envasado inmediato en tubos de ensayo al vacío y a su posterior almacenamiento a 4°C.



NOTA: *Bajo ninguna circunstancia se debe mantener cerrada la válvula de salida de gases por tiempos superiores a 30 segundos, esto causa un aumento de la presión del sistema lo cual no solo disminuye el rendimiento de la reacción, puede levantar los sellos de seguridad lo que conlleva a una fuga y un necesario reemplazo de los sellos.*

2.3. PROTOCOLO DE PARADA

Una vez transcurrido el tiempo de residencia de la prueba de pirólisis (1 hora aproximadamente para 50g de biomasa), se debe apagar y dejar enfriar el horno para realizar la descarga del reactor (2 a 3 horas aproximadamente a condiciones normales de 25°C y presión atmosférica). Cuando se llegue a temperatura inferior a los 50°C se procede a recuperar la fracción de líquidos pirolíticos en la parte

inferior del reactor y al abrir la tapa inferior para proceder a la descarga del reactor, recuperar el biochar producido y el alquitrán depositado en esta tapa.



Una vez vacío el reactor se debe hacer una limpieza correcta del mismo para ello se lava con Thinner u otro solvente disponible para este fin.

3. PRUEBA DE FUGAS

La prueba de fugas en el sistema permite garantizar la eficiencia del mismo y evitar pérdidas de gas en las tuberías, es necesario realizar una prueba de fugas en todo el sistema periódicamente con el fin de verificar el estado del mismo. Para ello se utiliza una solución de agua y jabón, la cual se aplica en todas las uniones del sistema, podrá observarse la formación de burbujas de jabón en donde se presenten escapes de gas. Se realiza un cierre completo del reactor siguiendo los protocolos mencionados anteriormente, una vez completamente cerrado se procede a la apertura de la válvula de salida de gases y posteriormente inyectar aire a presión hasta observar un aumento en la presión entre 3 y 5 psi (la resistencia máxima de los sellos formados por la silicona es de 20 psi), se mantiene esta presión al sistema por cerca de 20 minutos, se aplica continuamente la solución de agua y jabón con ayuda de un Spray en las diferentes uniones que se presentan a lo largo del montaje y se verifica que no haya formación de burbujas.

En las zonas donde haya formación de burbujas se deberá realizar una completa limpieza con Thinner (u otro solvente disponible para tal fin) y se procederá a aplicar un nuevo sello de silicona, se deberá esperar un secado completo del sello (24 horas aproximadamente) para realizar nuevamente la prueba de fugas.

4. SEGURIDAD EN EL PROCESO

Para el desarrollo de las prácticas en el reactor de pirólisis PRBR MARK II, es necesario tener presentes todas las condiciones de seguridad para evitar accidentes (tapabocas, guantes de nitrilo, bata). Los gases que se liberan pueden ser tóxicos por inhalación, por lo cual no se deben realizar pruebas en espacios cerrados, exceptuando cuando se utilice una campana extractora.

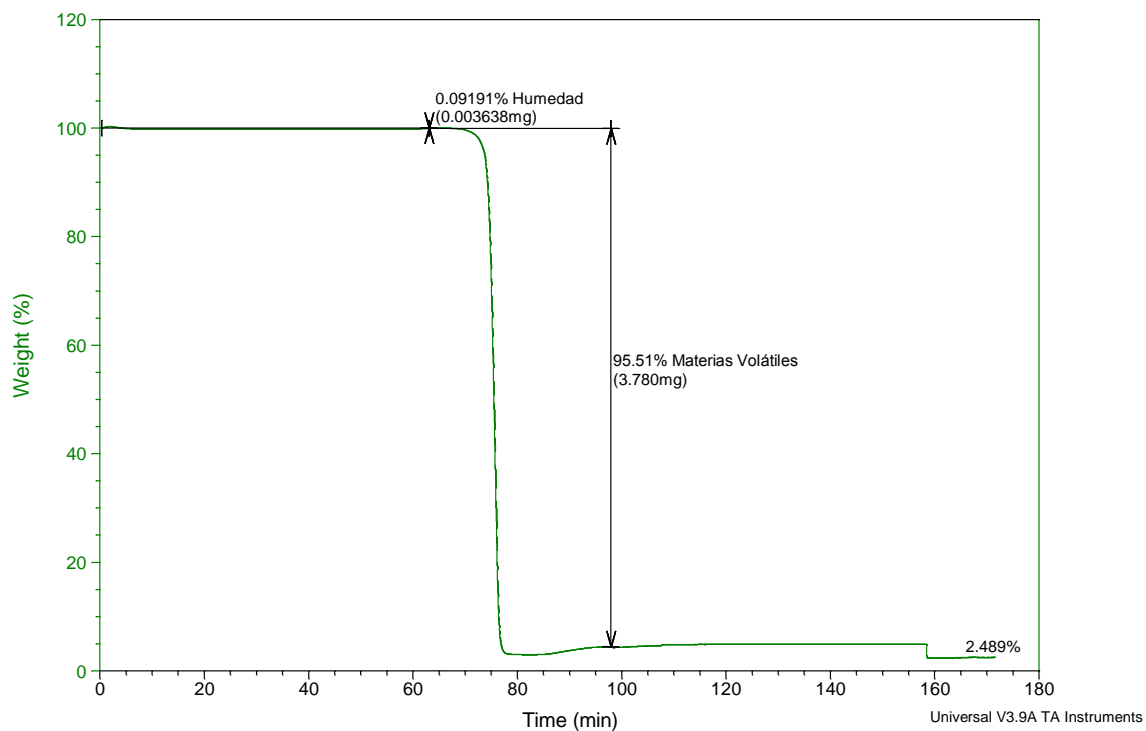
ANEXO B: Análisis próximo para el polietileno por TGA

CENTRO INTEGRADO DE LABORATORIOS DE INGENIERÍA QUÍMICA-CILIQ	
Fecha Recibido	Diciembre 17 de 2014
Análisis	<i>Análisis Próximo:</i> Análisis termo-gravimétrico(TGA) Equipo: TA Instruments TGA 2050
Material	Polietileno de Baja Densidad #1
Solicitante	

Sample: PE baja Densidad #1
Size: 3.9580 mg
Method: Gilles 2Cmin

TGA

File: C:\...\Desktop\PE baja Densidad #1.001
Operator: G.A.M.
Run Date: 30-Nov-06 06:32
Instrument: 2050 TGA V5.1A



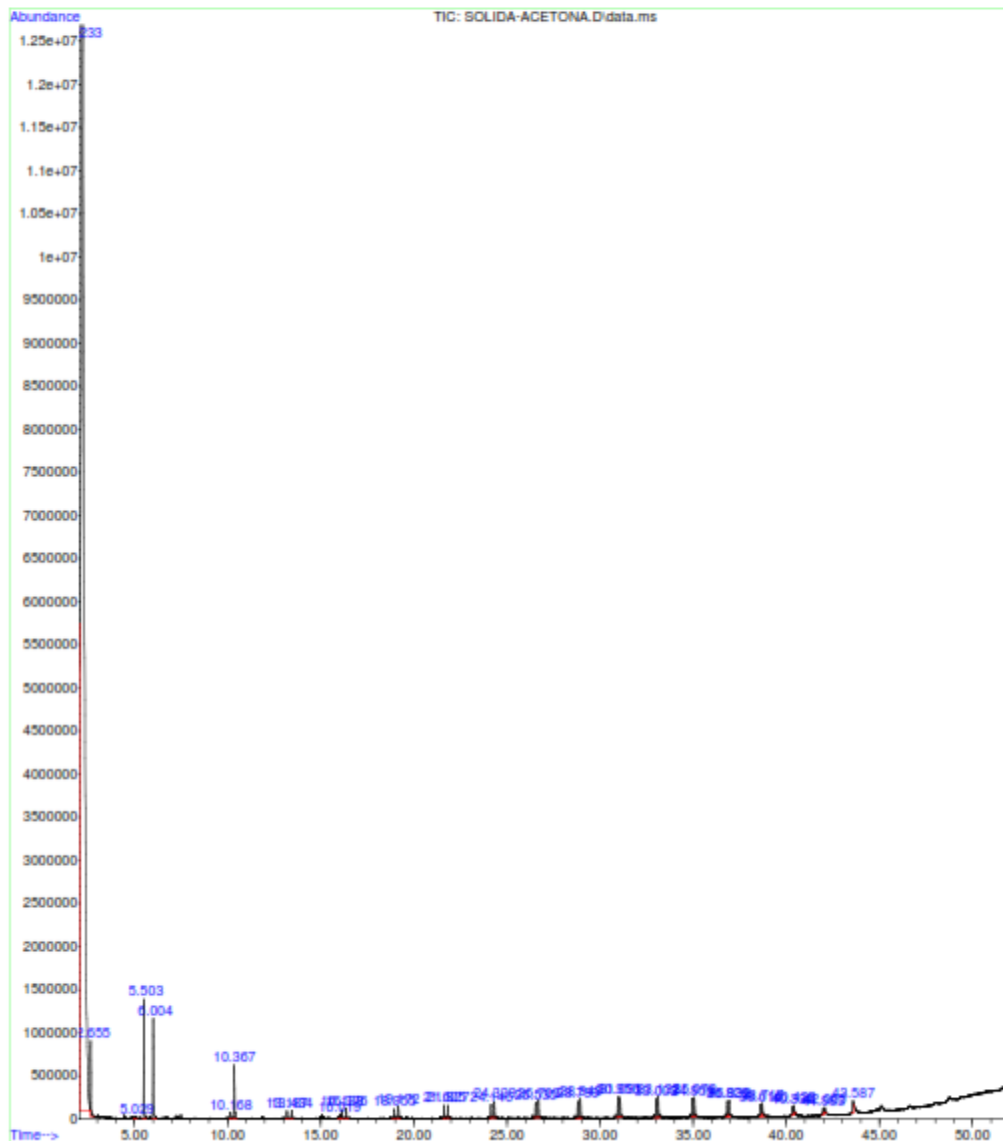
ANEXO C: Espectros para la parafina y compuestos obtenidos

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\CORRIDAS\victor rodriguez\
Data File : SOLIDA-ACETONA.D
Acq On : 3 Feb 2015 10:22
Operator :
Sample : solida-acetona
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\DATABASE\W8.1 Minimum Quality: 70

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: RTE Integrator - rteint.p

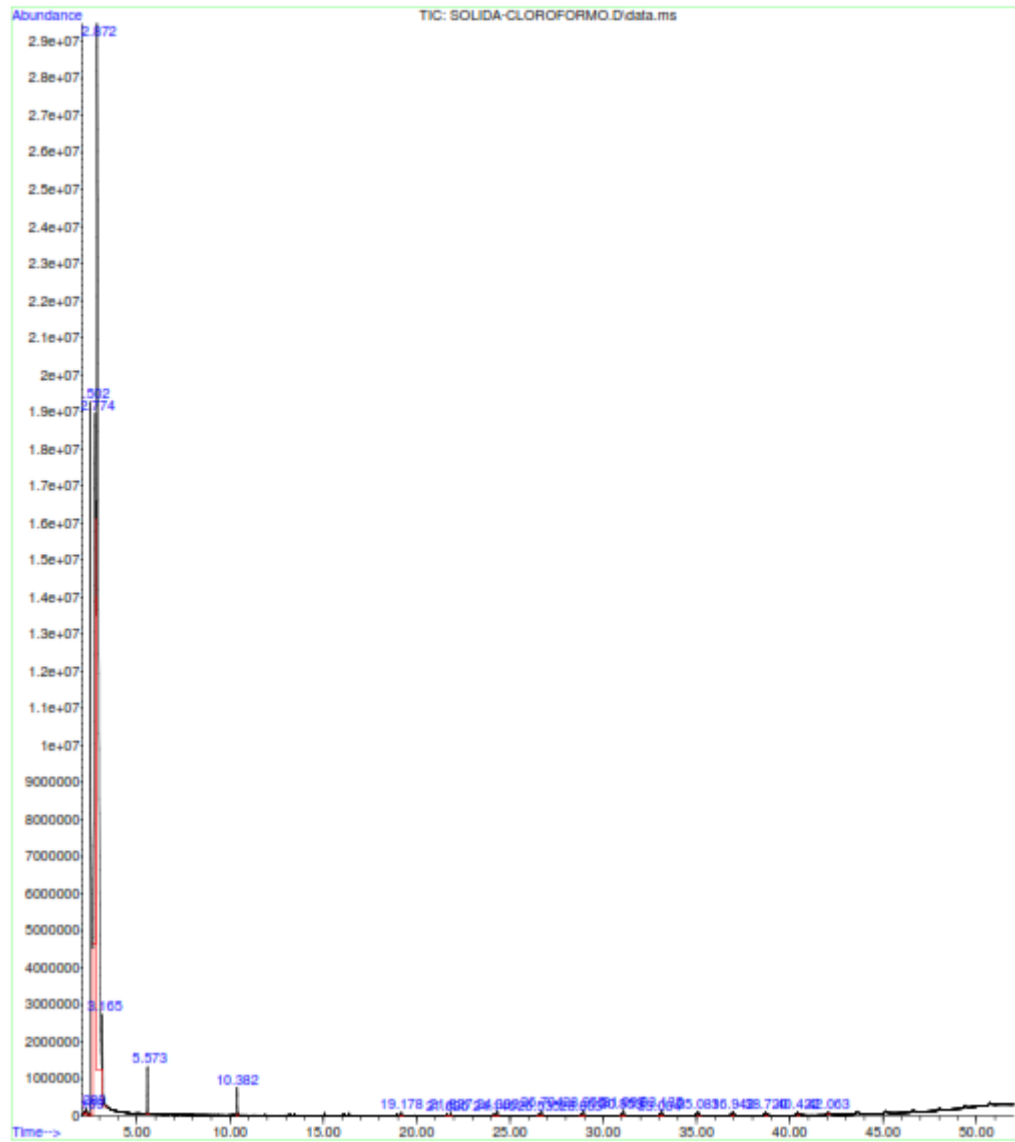


Library search report

Data Path : C:\msdchem\CORRIDAS\vicior rodriguez\
Data File : SOLIDA-CLOROFORMO.D
Acq On : 3 Feb 2015 9:18
Operator :
Sample : solida-cloroformo
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\DATABASE\W8.1 Minimum Quality: 70

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: RTE Integrator - rteint.p



Compuestos obtenidos en los análisis en la parafina.

Parafinas disueltas en cloroformo
Ciclotrisiloxano, hexametil-
Ciclotrisiloxano, octametil-
Nonadecano
Metano, dicloro-
Octadecano
Eicosano
Heptadecano
1-Hexadeceno
Hexadecano
Pentadecano
Tetradecano
Tridecano
1-Heptadeceno
1-Octadeceno
5-Eicoseno, (E)-
Tetradeceno, (E)-

Parafinas disueltas en acetona
Isotiazol[3,4-E]-2,1,3- Benzotiadiazol, 4-metil-
2-Pentanona, 4-hidroxi-4-metil-
Octametilciclotetrasiloxano
Metano, Tricloro
1-Octadeceno
Nonadecano
Eicosano
1-Hexadeceno
5-Eicoseno, (E)-
3-Eicoseno, (E)-
Heptadecano
Eicosano, 2-metil-
Octadecano
Hexadecano
1-Heptadeceno
1-Nonadeceno
Pentadecano

ANEXO D: Espectro obtenido para olefinas y los compuestos obtenidos.

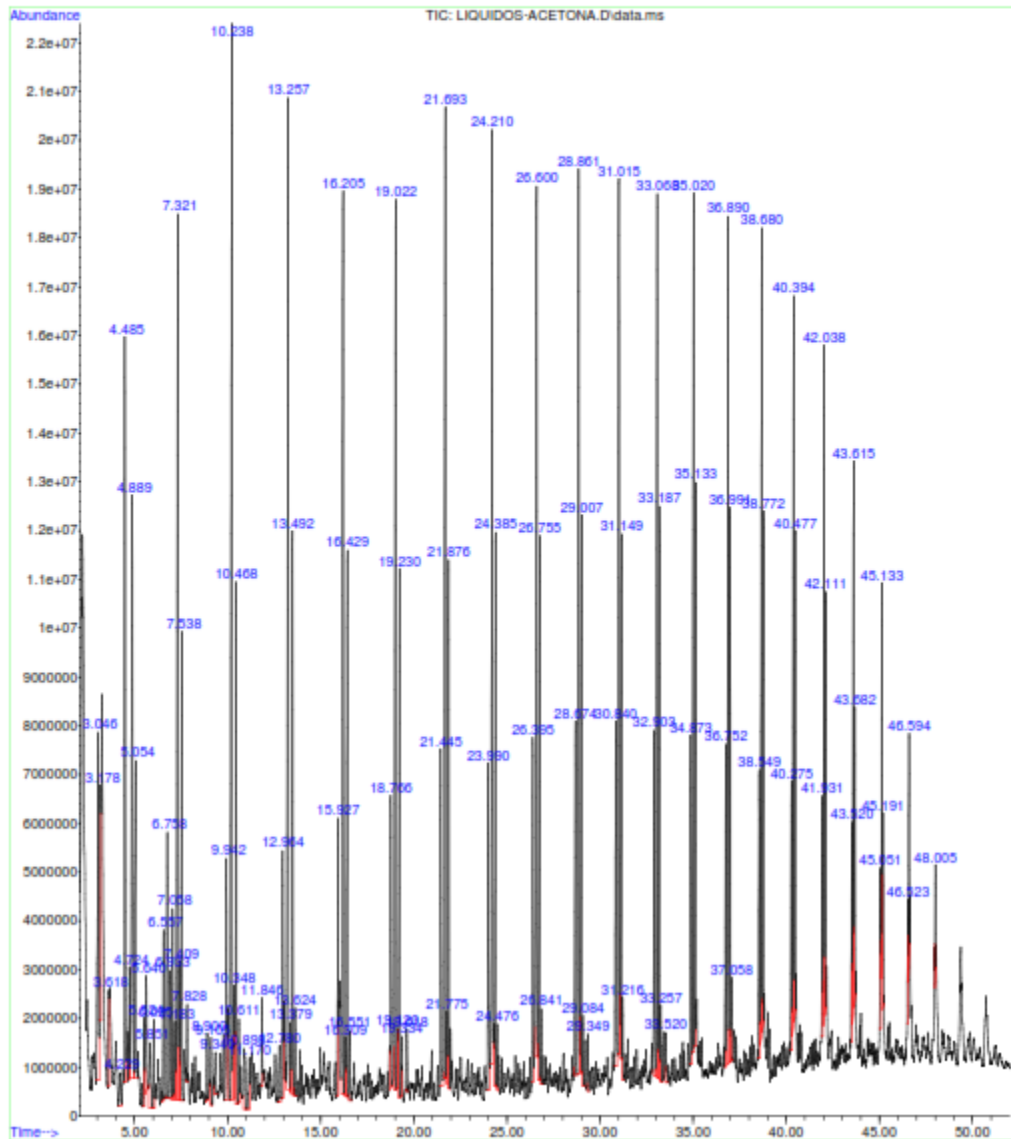
Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\CORRIDAS\victor rodriguez\
 Data File : LIQUIDOS-ACETONA.D
 Acq On : 3 Feb 2015 12:20
 Operator : martha barajas
 Sample : liquidos-acetona
 Misc :
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\DATABASE\W8.1

Minimum Quality: 70

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: RTE Integrator - rteint.p



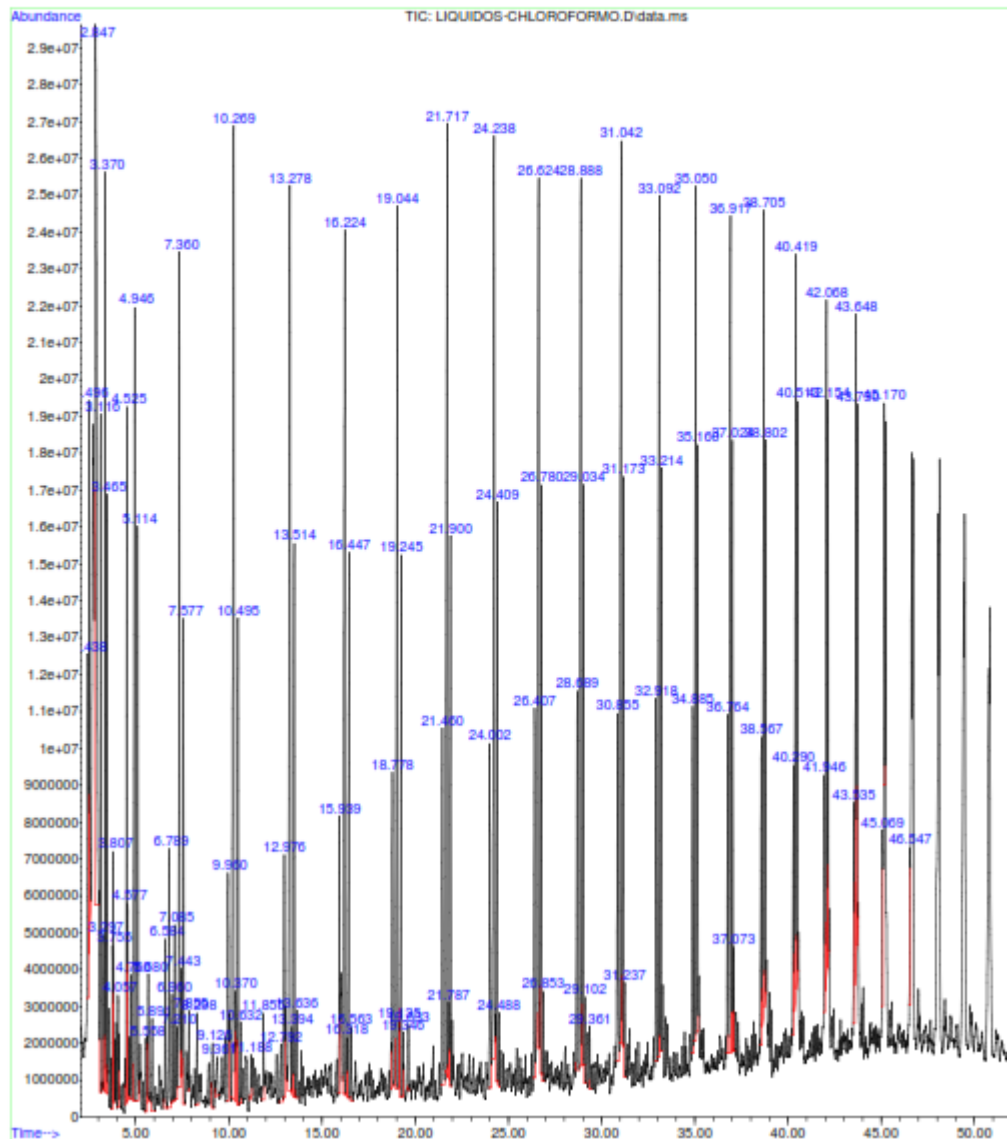
Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\CORRIDAS\victor rodriguez\
 Data File : LIQUIDOS-CHLOROFORMO.D
 Acq On : 3 Feb 2015 14:13
 Operator : martha barajas
 Sample : liquidos-cloroformo
 Misc :
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\DATABASE\W8.1

Minimum Quality: 70

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: RTE Integrator - rteint.p



Compuestos involucrados en las olefinas disueltas en acetona
1-Octadeceno
1-Hexadeceno
1,19-Icosadieno #
Nonadecano
1-Deceno
5-Eicoseno, (E)-
Ciclopropano, 1-heptil-2-metil
2-Dodeceno, (Z)-
1-Tetradeceno
1-Trideceno
1-Noneno
(Cis)-2-Nonadeceno
(2E)-2-Octeno
Benceno, metil
1,13-Tetradecadieno
1,12-Tridecadieno
Octadecano
Tetradecano
Hexadecano
Undecano

Benceno
Dodecano
Eicosano
3-Eicosano, (E)-
1-Heneicoseno
Pentadecano
Tridecano
Heptadecano
Decano
Nonano
Octano
Docosano

Olefinas disueltas en cloroformo
1-Octadeceno
1,19-Icosadieno #
1-Hexadeceno
Ciclopronano, 1-Metil-2-pentil-
3-Eicoseno, (E)-
Hexadecano
1-Deceno
1-Tetradeceno
7-Hexadeceno, (Z)-

Eicosano
Nonadecano
1-Dodeceno
1-Trideceno
2-Octeno
5-Eicoseno, (E)-
1,12-Tridecadieno
Pentadecano
1-Hepteno
Heptadecano

Dodecano
Undecano
Tridecano
Benceno, metil
Tetradecano
Octadecano
Tetracosano
Decano
Octano
Nonano

ANEXO E. Espectro obtenido para 1-olefinas y los compuestos obtenidos

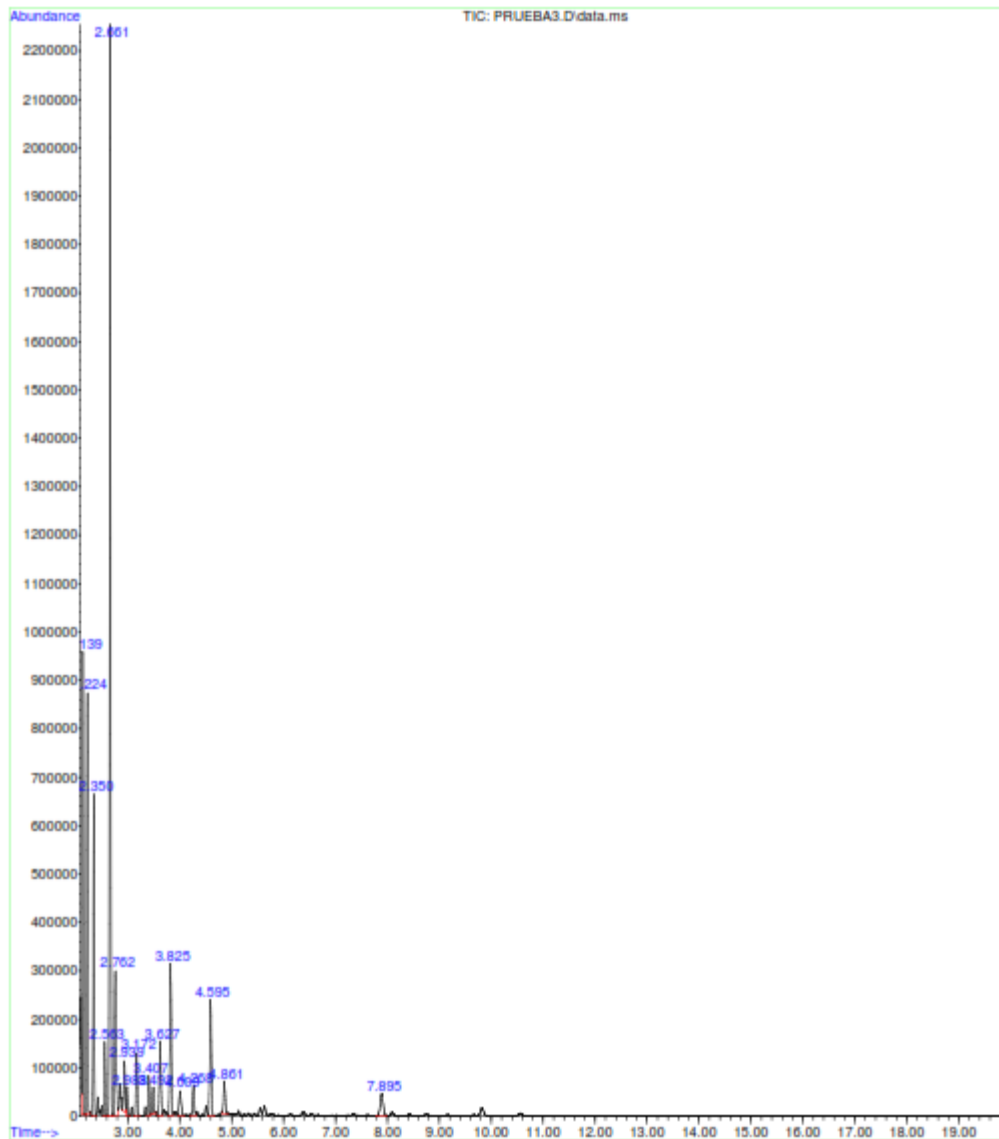
Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\CORRIDAS\victor rodriguez\
Data File : PRUEBA3.D
Acq On : 3 Mar 2015 11:23
Operator : martha
Sample : prueba3
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\DATABASE\W8.1

Minimum Quality: 70

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: RTE Integrator - rteint.p



Compuestos involucrados en las 1-olefinas

gases
1-Hexeno
1,3-Ciclopentadieno
1,3-Butadieno, 2-metil-
Ciclopenteno
Benzeno
Hexano
1-Hepteno
Ciclopentano, 3-metil
1,3-ciclopentadieno, metil-
1,5-Hexadieno
Benzeno, metil
Heptano
Ciclohexeno