

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE-L

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

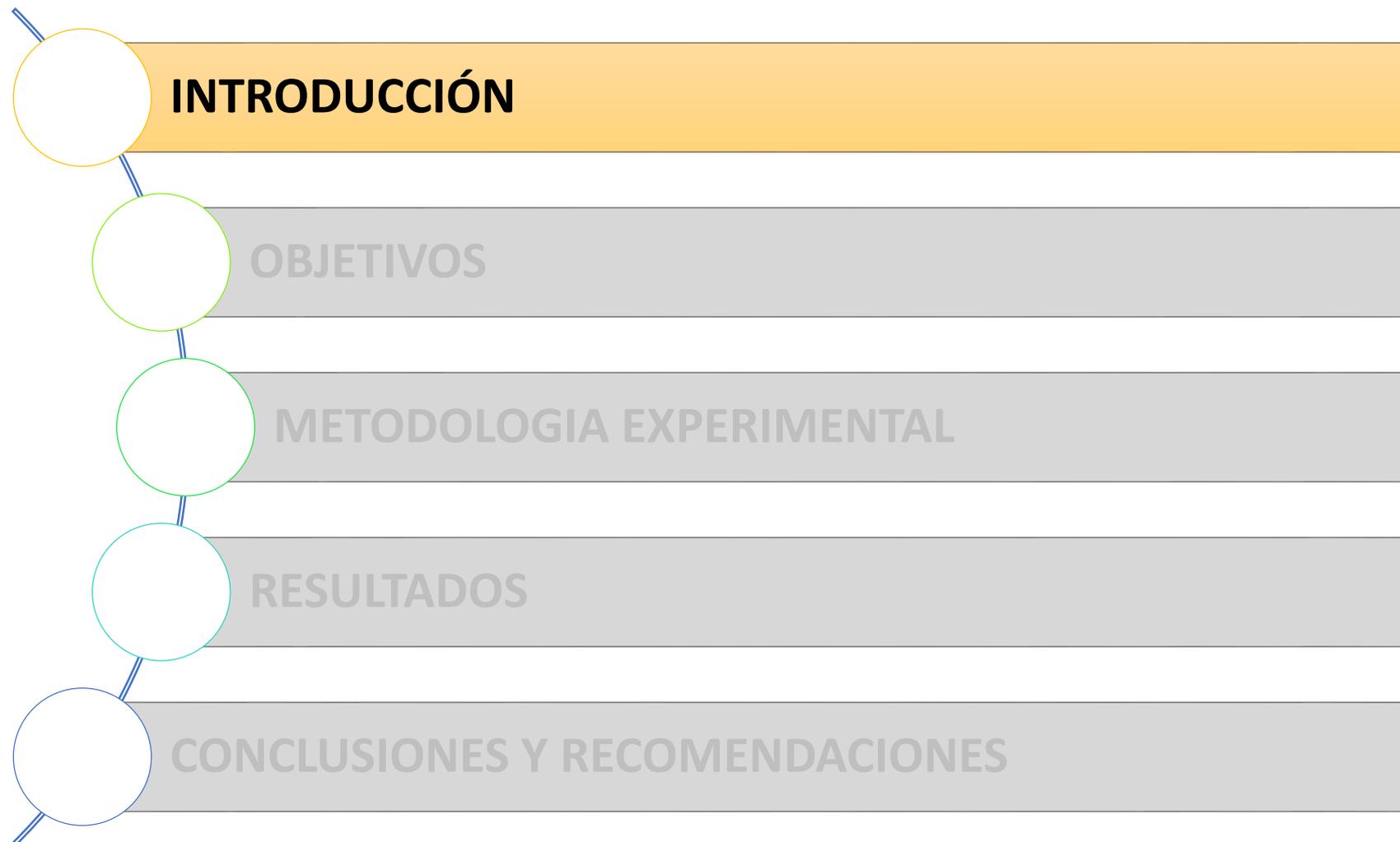
**OBTENCIÓN DE LÍQUIDO COMBUSTIBLE A PARTIR DE LA PIRÓLISIS TÉRMICA
DE RESIDUOS PLÁSTICOS DE POLIPROPILENO**

AUTOR: FIGUEROA GUEVARA, JUAN CARLOS

DIRECTORA: MSc. DONOSO QUIMBITA, CATERINE ISABEL



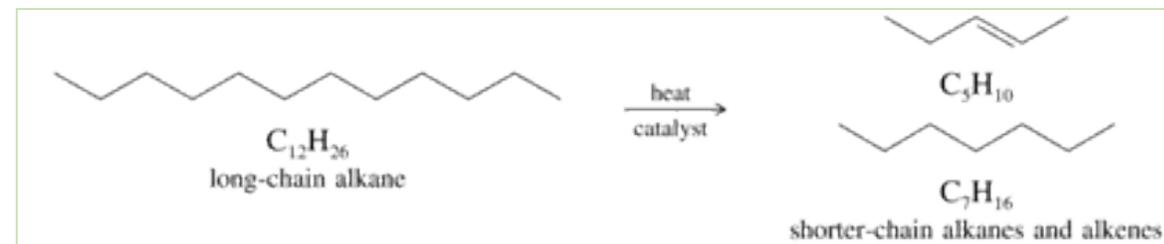




Múltiples aplicaciones



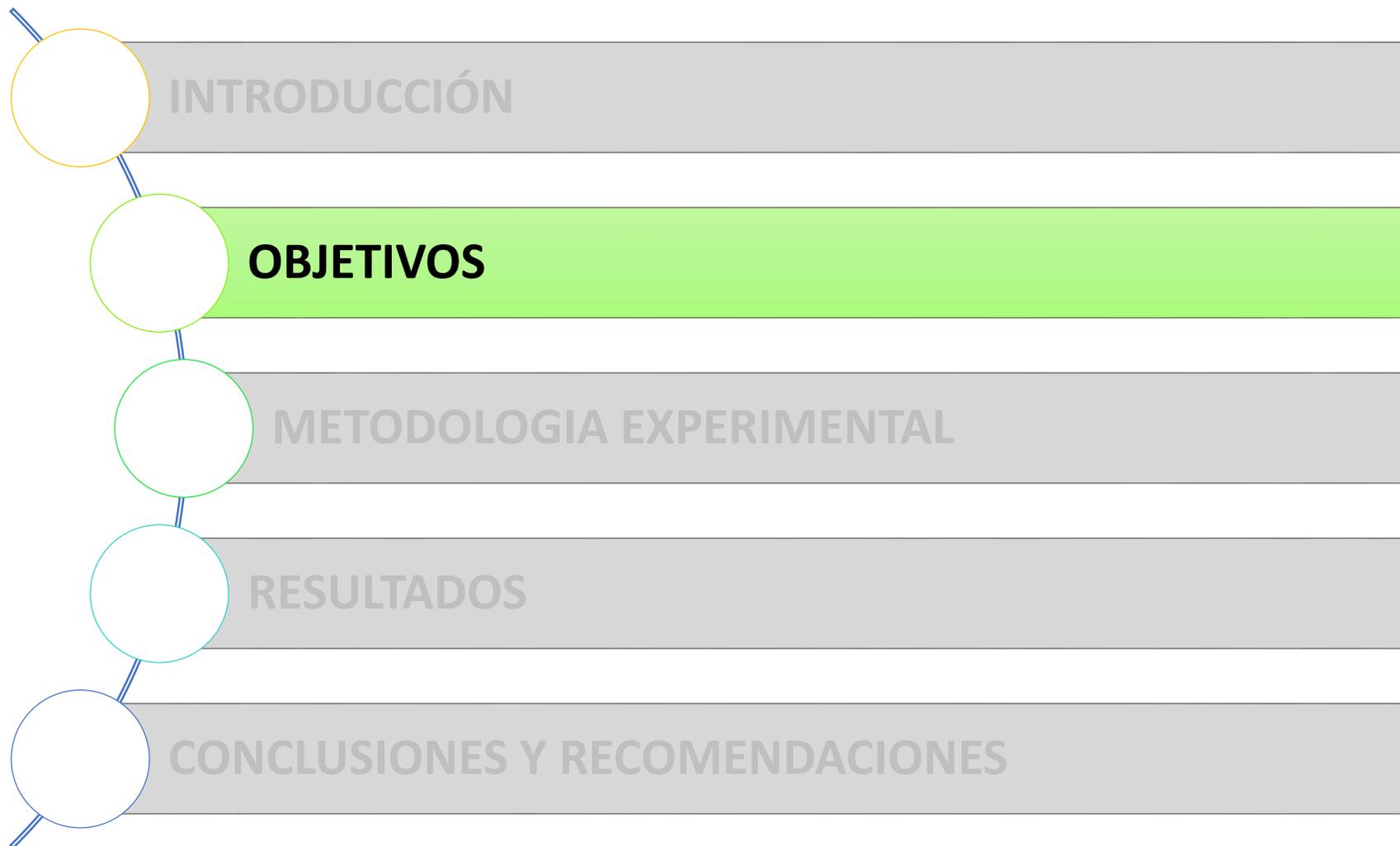
Ocupan grandes espacios



Reacción de craqueo



Combustibles





Objetivo general

- ✓ Obtener líquido combustible a partir de la pirólisis térmica de residuos plásticos de polipropileno.

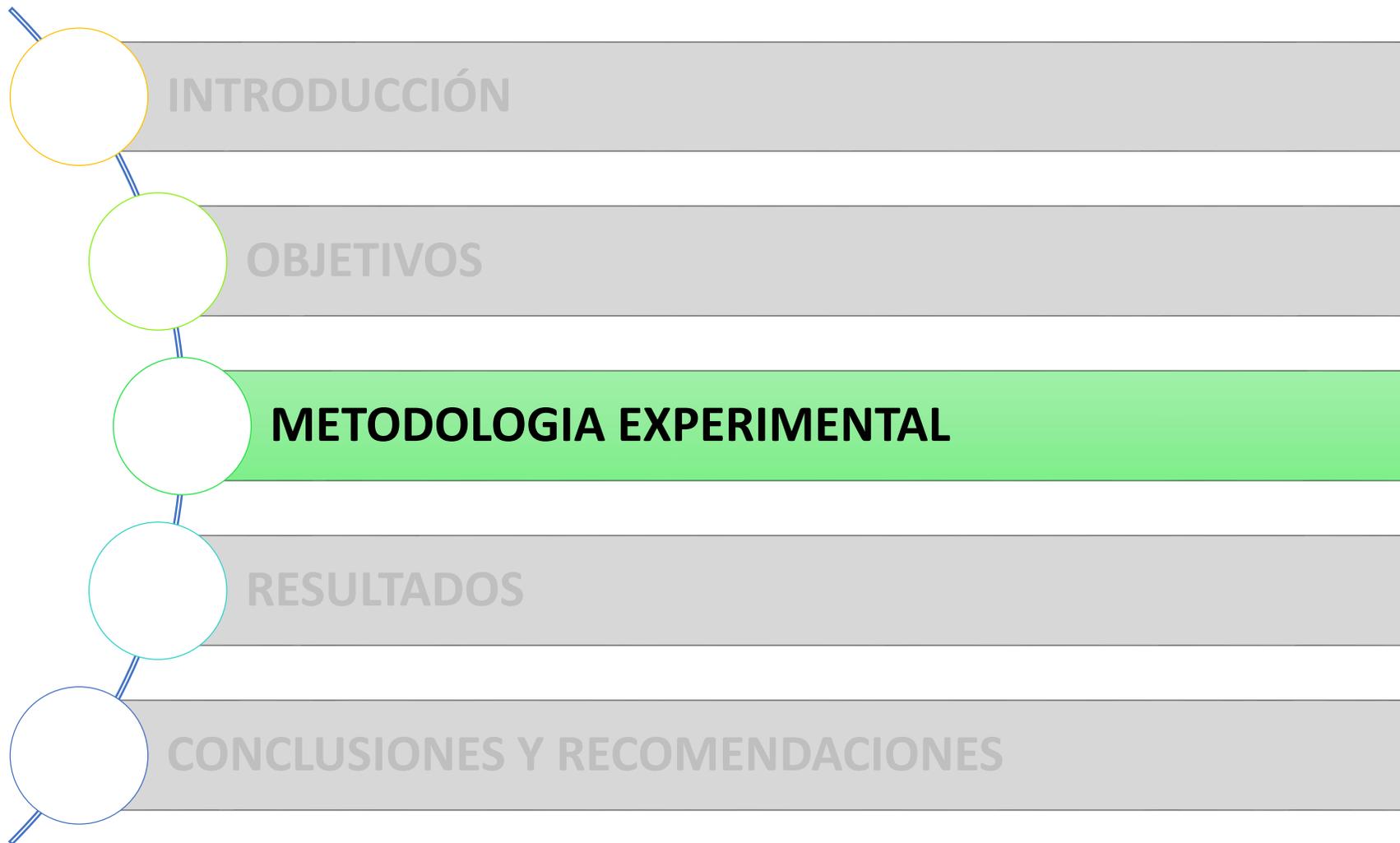
Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar los residuos plásticos de polipropileno mediante espectrometría de infrarrojo y comparar los espectros con una muestra de PP puro que se proporciona por bibliografía; adicional, corroborar el análisis con el método de flotación.
- ✓ Determinar el punto de fusión y entalpia del PP reciclado a utilizar, por medio del análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y comparar los resultados con una muestra de PP que se halla en bibliografía.



Objetivos específicos

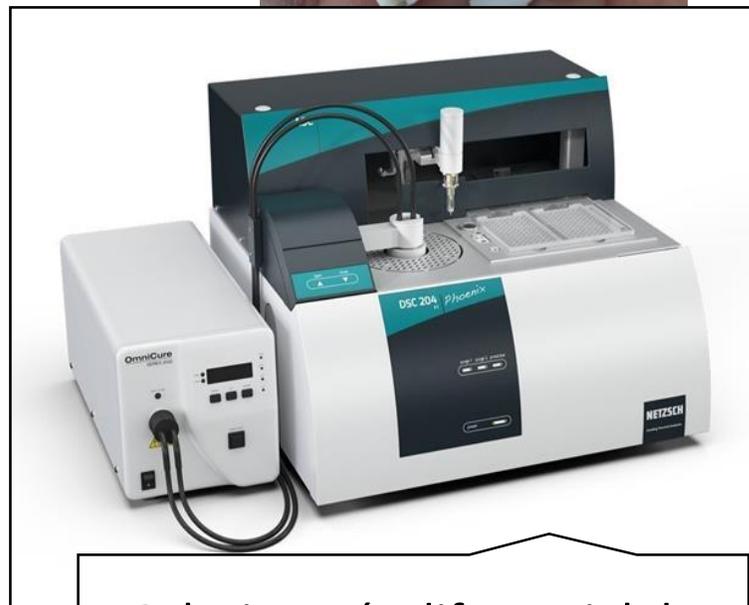
- ✓ Determinar la combinación de variables adecuadas que permitan obtener la mayor cantidad de fracción líquida como producto de la degradación térmica del PP.
- ✓ Caracterización físico-química de los compuestos presentes en la fracción líquida mediante cromatografía de gases, destilación al vacío, destilación ASTM, densidad, viscosidad, gravedad API, poder calórico, porcentaje de azufre, octanaje, punto de inflamación, presión de vapor y número de cetano de la mejor muestra siguiendo las normas INEN correspondientes.
- ✓ Caracterizar los vapores no condensados mediante cromatografía de gases y así obtener un estudio más amplio de todos los productos de la pirólisis del PP.



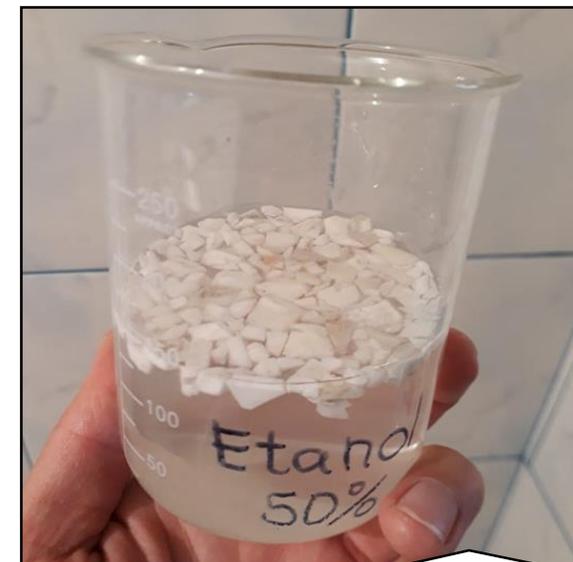
Caracterización de la materia prima



Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

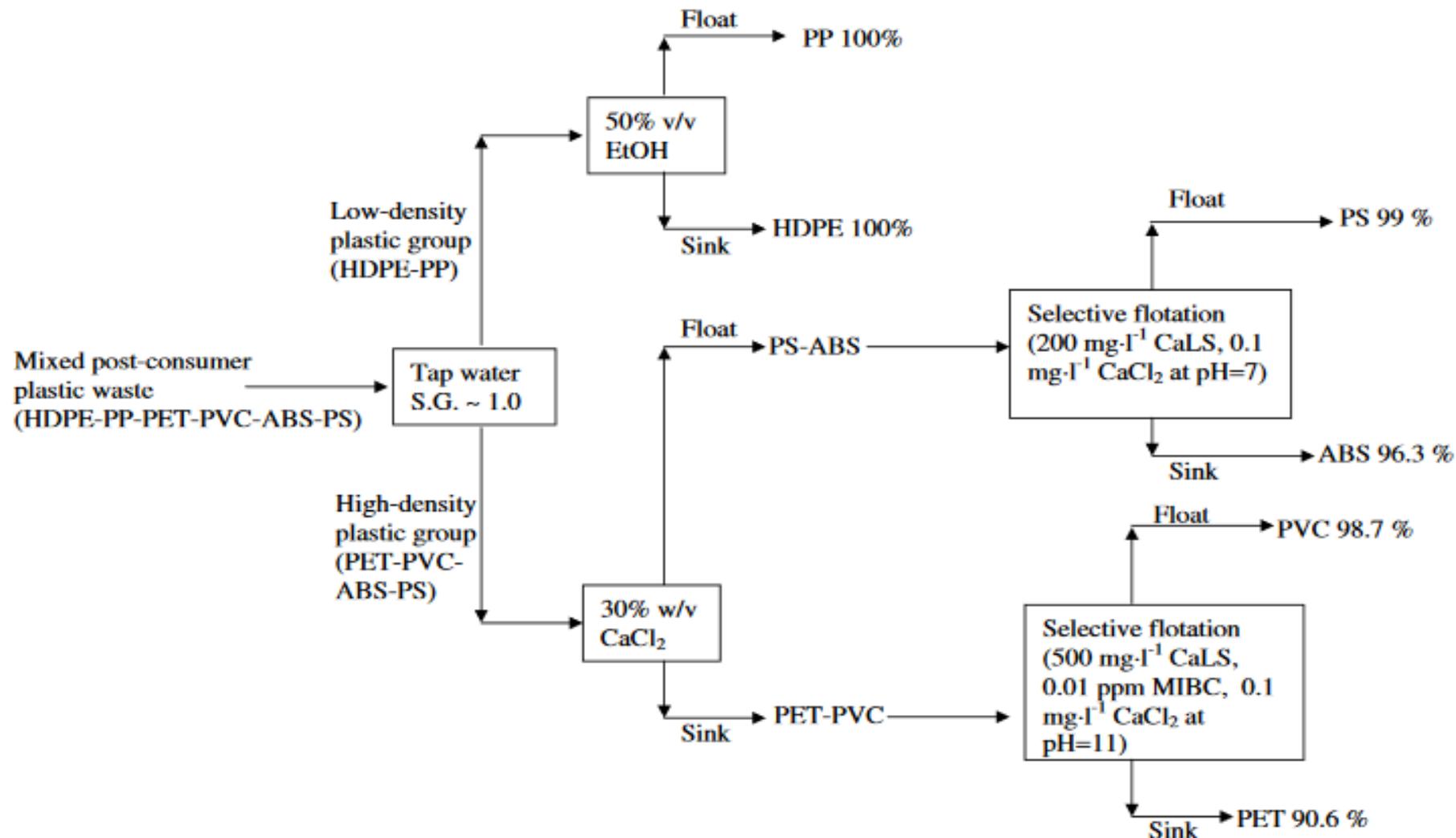


Calorimetría diferencial de barrido



Prueba de flotación

Prueba de flotación



Pirólisis térmica a partir de PP

Tabla 1. Diseño experimental

Tratamientos	Variables independientes	
	Temperatura de operación, °C	Tiempo de reacción, min
3	450	75
6	450	60
9	375	75
12	375	60
15	300	75
18	300	60

Figura 1. Equipo para pirólisis durante el proceso



Rendimiento

$$1) \%R = \frac{\textit{masa}_{\textit{Liquido+botella}} (g) - \textit{masa}_{\textit{botella}} (g)}{350g} * 100$$



Figura 2. Recuperación de la fracción líquida de todos los tratamientos del diseño experimental.

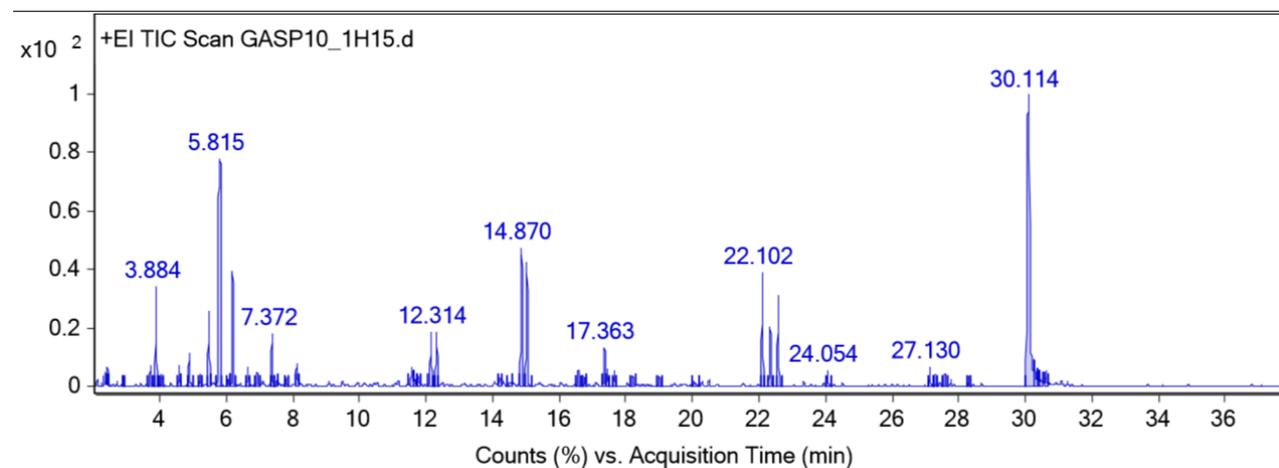
Caracterización de la fracción líquida



1) Destilación al vacío



2) Cromatografía de gases



Caracterización de la fracción líquida

3) Destilación ASTM



4) Densidad, viscosidad, gravedad API



5) Azufre



6) Poder calórico



10) Diésel: Numero de cetano

$$ICC = 454.74 - 1641.416D + 774.74D^2 - 0.554B + 97.803(\log B)^2$$

D = densidad a 15 °C, g/ml

B=temperatura media de ebullición (°C)

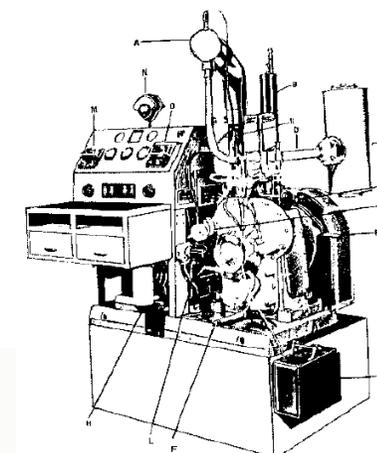
9) Diésel: Punto de inflamación



8) Gasolina: Presión de vapor



7) Gasolina: Octanaje

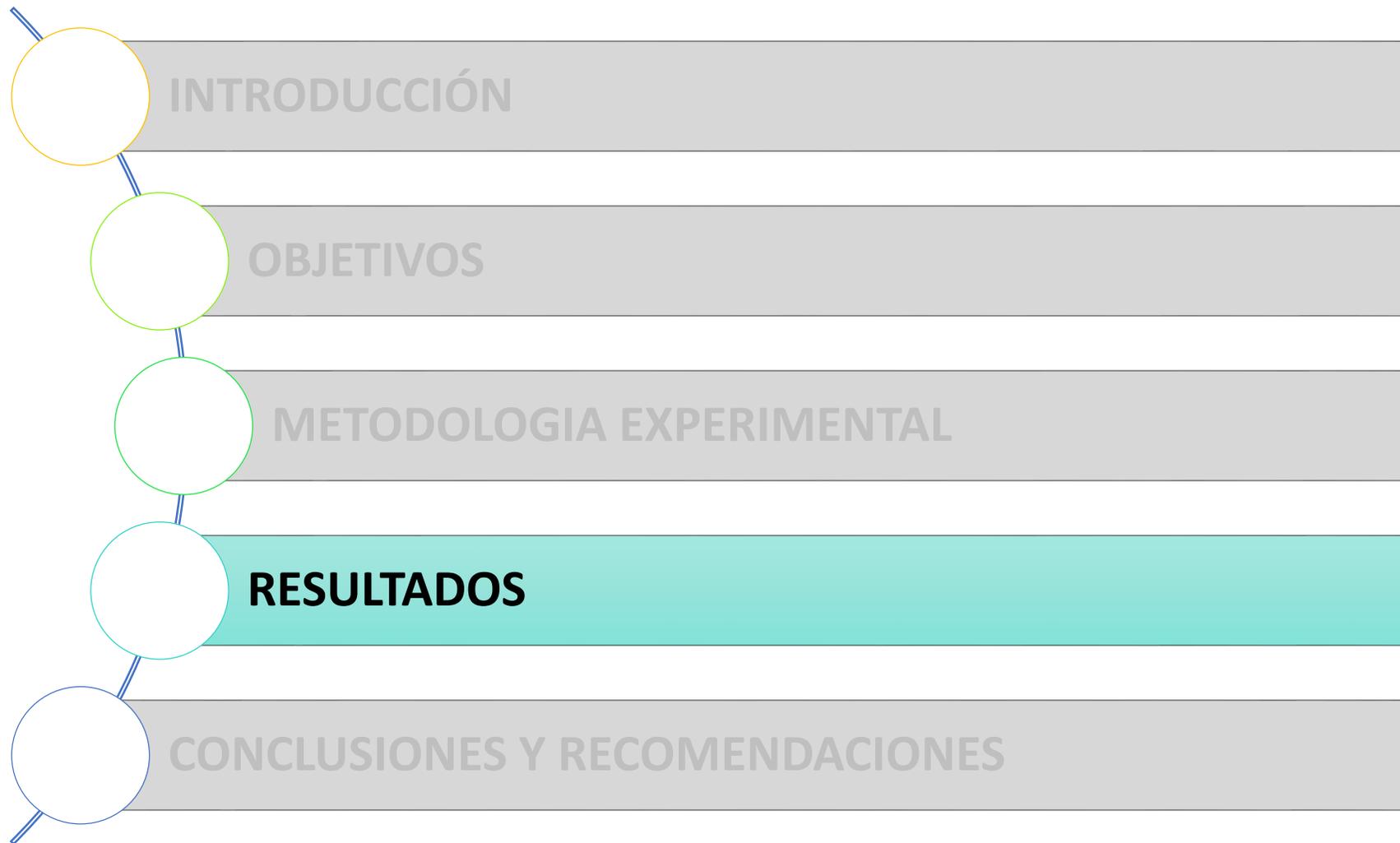


Caracterización de la fracción gaseosa

11) Cromatografía de gases



Figura 3. Funda de Tedlar con la muestra de gas



Caracterización de la materia prima

1) Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

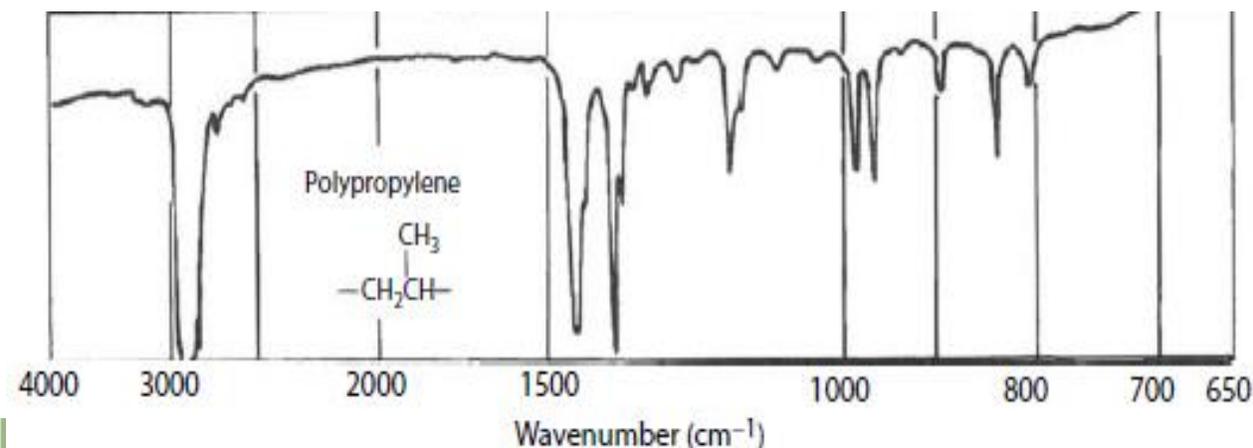
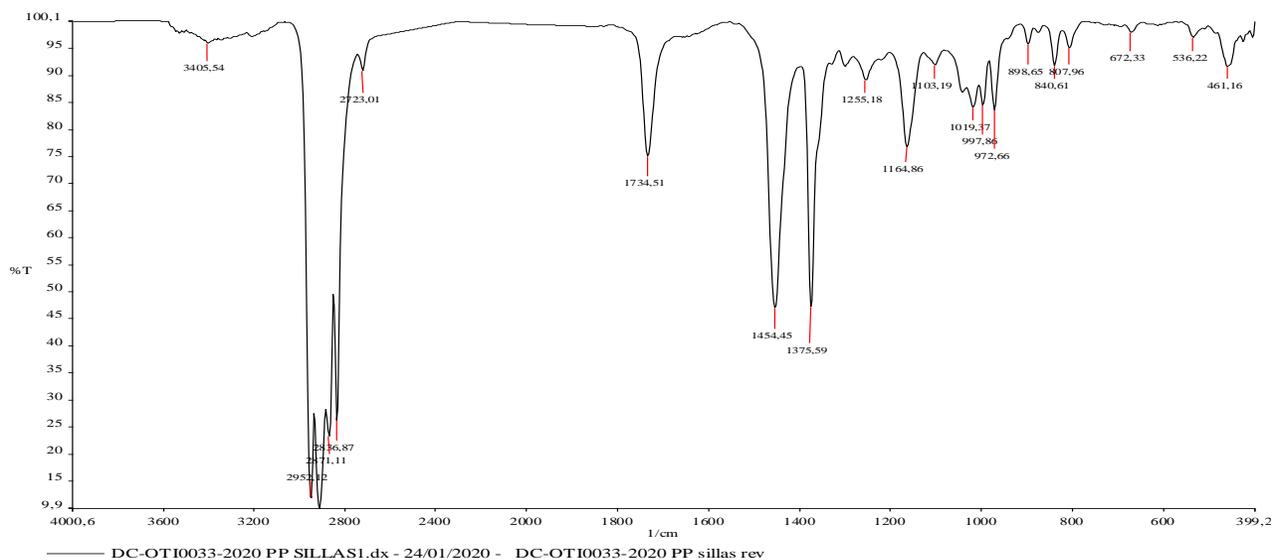


Tabla 2. Picos representativos de PP reciclado comparado con bibliografía

Bandas del espectro de FTIR de polipropileno reciclado		
Rango de frecuencia (cm^{-1})		Grupo funcional
2952,12	2925	$-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$ en compuestos alifáticos
1454,45	1447.84	CH_3 en compuestos alifáticos
1375,59	1385.35	Grupo isopropilo
1164,86	1187.44	iPP
972,66	987.5	iPP; $\text{CH}=\text{CH}-$ en alquenos trans di sustituidos

Caracterización de la materia prima

2) Calorimetría diferencial de barrido

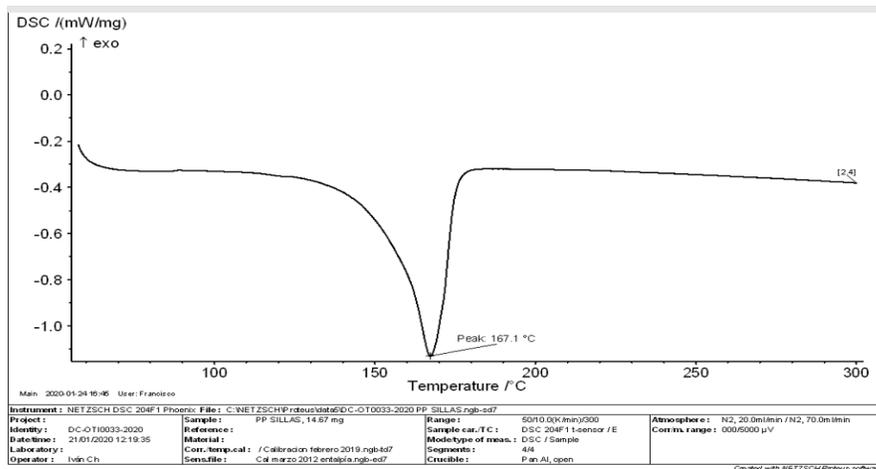
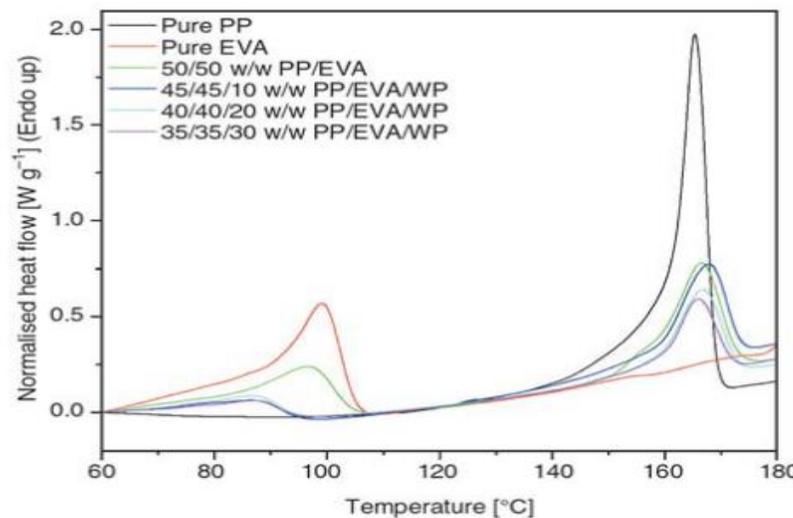


Figura 24. Temperatura de fusión del PP reciclado



✓ Dikobe y Luyt (2009), reportó que la temperatura de fusión del PP es de 165.3 °C, mientras que del PP reciclado fue 167.1 °C.

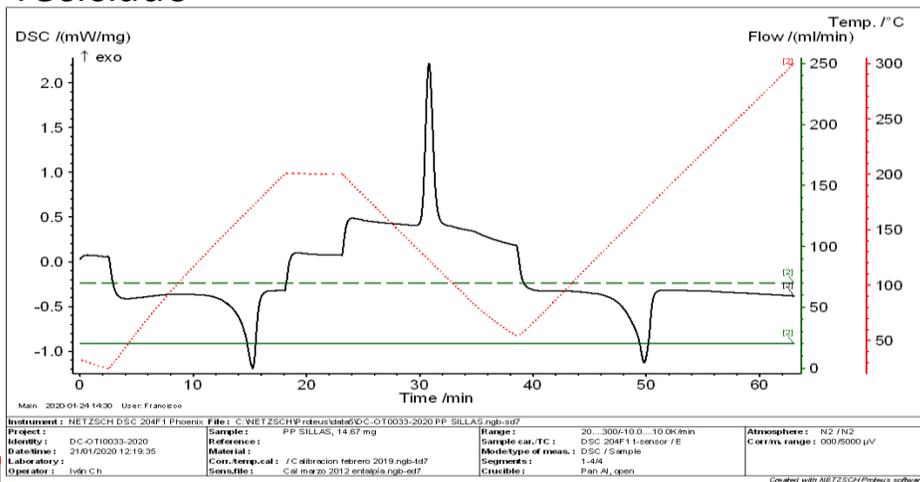
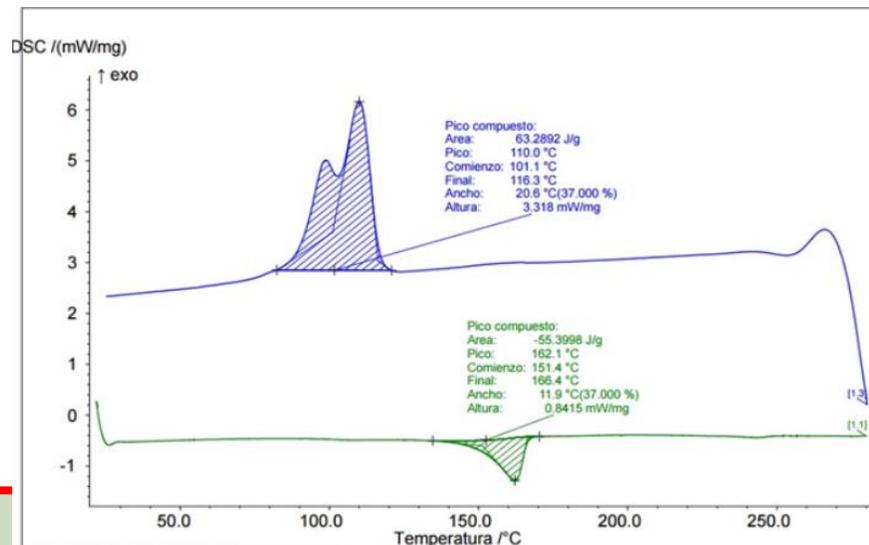


Figura 25. Entalpia del PP reciclado



✓ La entalpia de fusión y cristalización del PP reciclado es de 45.28 Jg⁻¹ y 63.24 Jg⁻¹ respectivamente.

(López, Fonthal, y Ariza, 2017)

Caracterización de la materia prima

3) Prueba de flotación

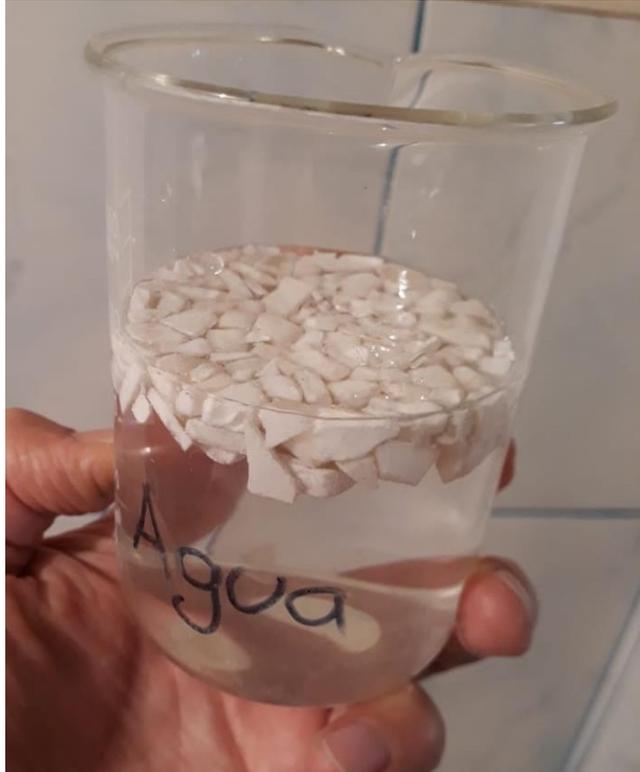


Figura 4. PP flotando en agua



Figura 5. PP flotando en etanol

Pirólisis térmica a partir de PP

Tabla 3. Rendimientos promedios de todos los tratamientos.

Pirólisis térmica de residuos plásticos de polipropileno			
Repeticiones por cada tratamiento	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Rendimiento promedio (%)
9	450	75	78,37
3	450	60	70,12
3	375	75	71,69
3	375	60	64,23
3	300	75	4,66
3	300	60	3,98

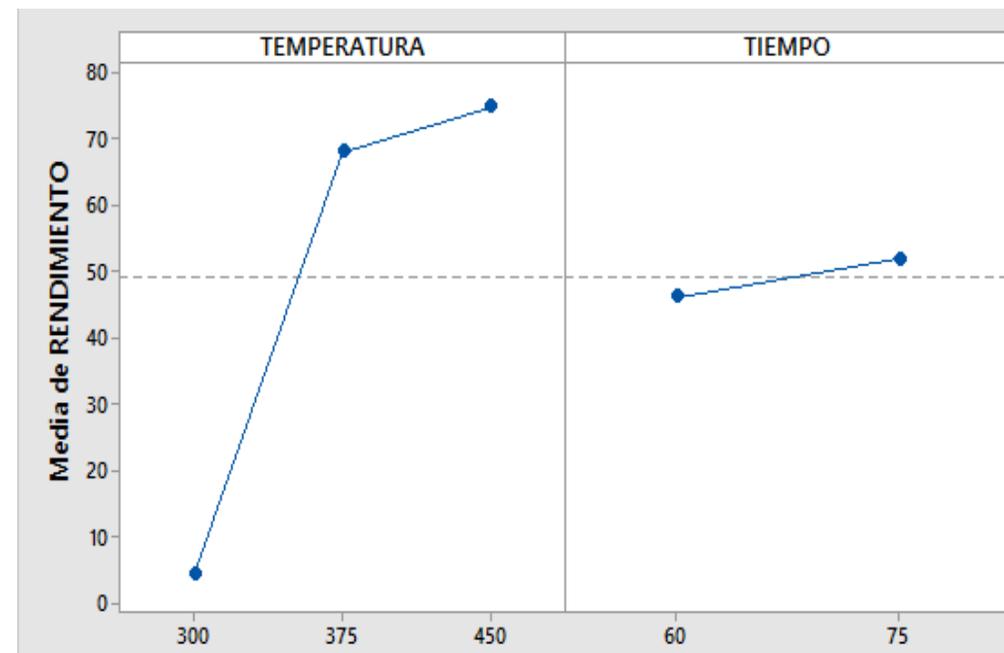


Figura 6. Efectos principales en el rendimiento de la fracción líquida

Caracterización de la fracción líquida

1) Destilación al vacío



Caracterización de la fracción líquida

2) Cromatografía de gases: Gasolina

Compuesto	% Peso
Alcanos	13,812
4-metil-heptano	5,590
2,6-dimetil-nonano	4,127
3-etil-3-metil-heptano	4,094
Alquenos	39,603
2,4-dimetil-hept-1-eno	30,004
2,4-dimetil-dequ-1-eno	9,599
Alquinos	0,000
Cicloalcanos	27,851
1,3,5-trimetil-ciclohexano	12,936
1,2,3,4,5-pentametil-ciclopentano	3,484
1,4-dimetil-trans-ciclooctano	11,431
Cicloalquenos	0,000
Esteres	0,000
Alcoholes	18,734
2-isopropil-5-metil-heptan-1-ol	18,734
	100,000

Tabla 4. Compuestos presentes en la gasolina a 450°C y 75 min.

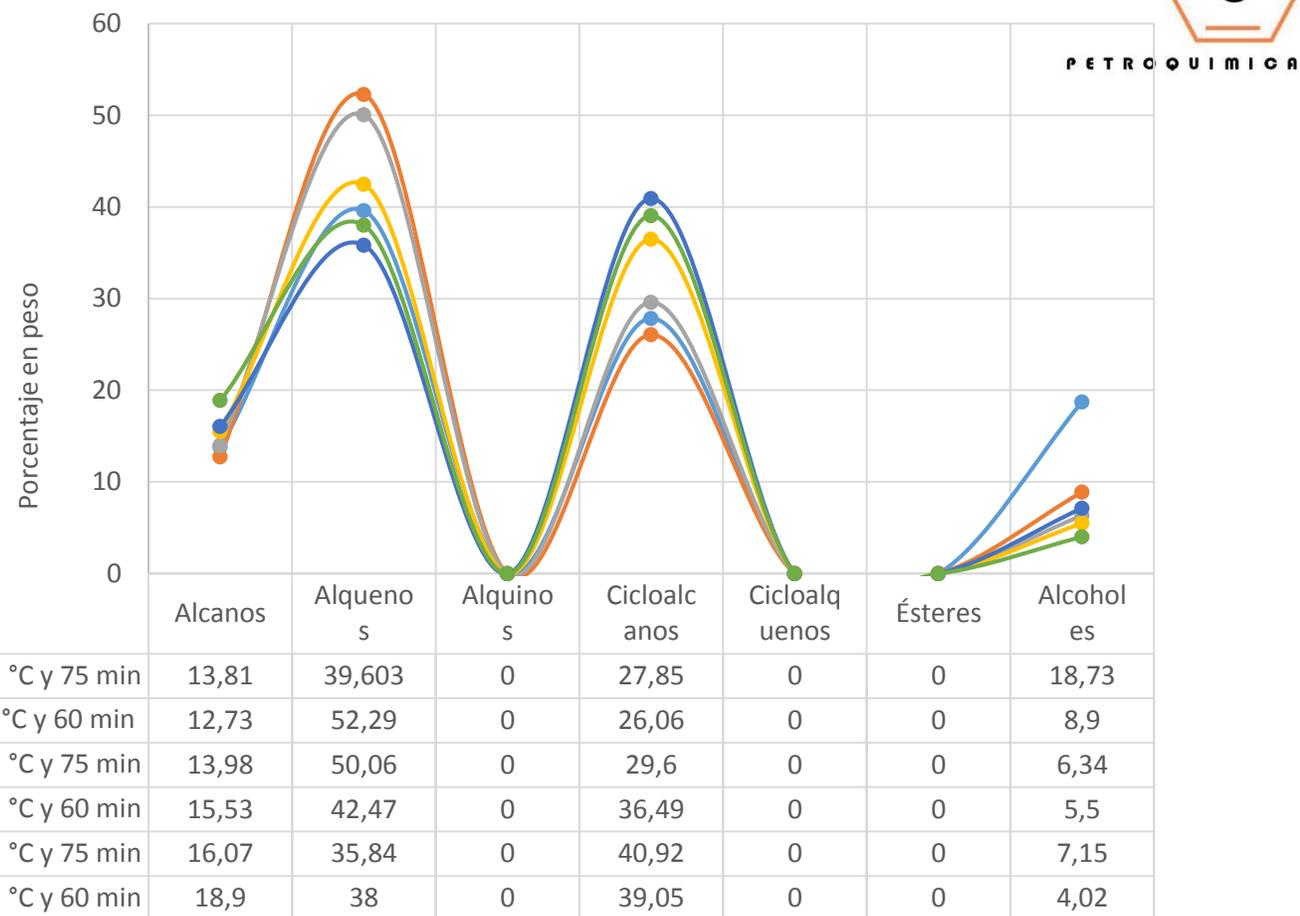


Figura 7. Efecto de las condiciones de operación en el rendimiento de los productos líquidos.

Caracterización de la fracción líquida

3) Cromatografía de gases: Diésel

Compuesto	% Peso
Alcanos	0,0000
Alquenos	25,6605
Tetracos-1-eno	11,8690
Nonadecu-1-eno	13,7915
Alquinos	0,0000
Cicloalcanos	3,2631
1,4-dimetil-trans-ciclooctano	3,2631
Cicloalquenos	0,0000
Ésteres	4,2375
11, 13 dimetil 12 tetradecen-1ol-acetato	4,2375
Alcoholes	66,8389
2-isopropil-5-metil-heptan-1-ol	29,9895
ciclododecano-metanol	3,0997
3, 7, 11, 15-tetrametil-hexadecan-1-ol	8,7104
13-docosen-1-ol	4,9176
2-octil-dodecan-1-ol	3,9236
3, 7, 11, 15-tetrametil-hexadecan-1-ol	2,8381
2, 4, 6-trimetil-11-dodequen-1-ol	5,6762
2-hexil-decan-1-ol	2,7923
Octacosanol	4,8914
	100,0000

Tabla 5. Compuestos presentes en el diésel a 450°C y 75 min.

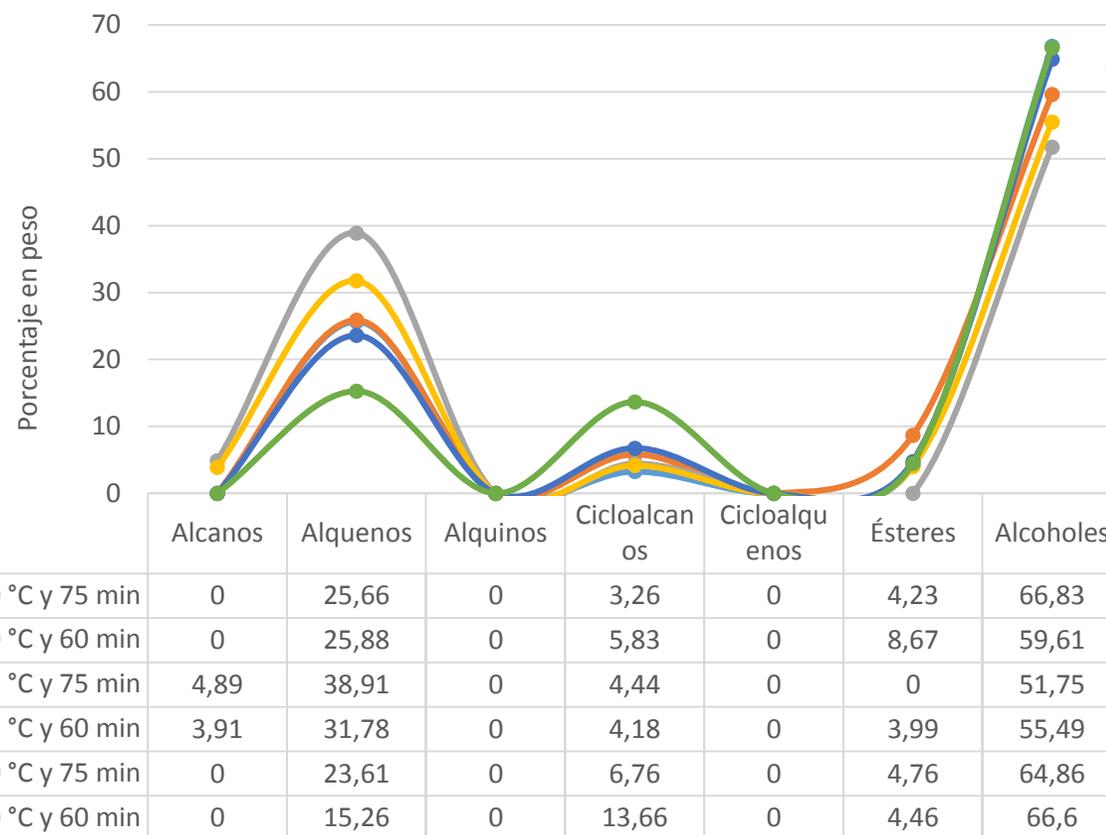


Figura 8. Efecto de las condiciones de operación en el rendimiento de los productos líquidos.

Caracterización de la fracción líquida

Tabla 6. Clasificación PIONA de la gasolina a 450 °C y 75 min.

Compuesto	% Peso
Parafinas	6,879
4-metil-heptano	6,879
Isoparafinas	10,117
2,6-dimetil-nonano	5,079
3 etil-3-metil-heptano	5,038
Olefinas	48,733
2,4-dimetil-hept-1-eno	36,921
2,4-dimetil-dequ-1-eno	11,812
Naftenos	34,271
1,3,5-trimetil-ciclohexano	15,918
1,2,3,4,5-pentametil-ciclopentano	4,287
1,4-dimetil-trans-ciclooctano	14,066
Aromáticos	0,000
	100,000

Tabla 7. Compuestos presentes en el diésel a 450°C y 75 min.

Compuesto	% Peso
Alcanos	0,0000
Alquenos	25,6605
Tetracos-1-eno	11,8690
Nonadecu-1-eno	13,7915
Alquinos	0,0000
Cicloalcanos	3,2631
1,4-dimetil-trans-ciclooctano	3,2631
Cicloalquenos	0,0000
Ésteres	4,2375
11, 13 dimetil 12 tetradecen-1ol-acetato	4,2375
Alcoholes	66,8389
2-isopropil-5-metil-heptan-1-ol	29,9895
ciclododecano-metanol	3,0997
3, 7, 11, 15-tetrametil-hexadecan-1-ol	8,7104
13-docosen-1-ol	4,9176
2-octil-dodecan-1-ol	3,9236
3, 7, 11, 15-tetrametil-hexadecan-1-ol	2,8381
2, 4, 6-trimetil-11-dodequen-1-ol	5,6762
2-hexil-decan-1-ol	2,7923
Octacosanol	4,8914
	100,0000

Caracterización de la fracción líquida

4) Destilación ASTM

Tabla 8. Comparación del rango de ebullición de la gasolina de pirólisis con la norma.

Gasolina a partir de PP		Gasolina INEN 935
Recuperación %	Temperatura corregida °C	
IBP	84	-
5	112,6	-
10	121,2	70
15	126	-
20	129,1	-
30	134,5	-
40	137,9	-
50	140,7	121
60	143,2	-
70	153,9	-
80	178,9	-
85	195,3	-
90	215,3	189
Punto final	245,5	220

Tabla 9. Comparación del rango de ebullición del diésel de pirólisis con la norma.

Diésel a partir de PP		Diésel Premium INEN 1489
Recuperación %	Temperatura corregida °C	
IBP	186,1	-
5	220,5	-
10	229,5	-
15	236,6	-
20	242,8	-
30	254,3	-
40	267,5	-
50	283,8	-
60	303,3	-
70	319,9	-
80	339,9	-
85	353,4	-
90	373,3	360
100	373,3	-

Caracterización de la fracción líquida

Tabla 10. Comparación de las propiedades físico químicas de la fracción líquida de pirólisis sin destilar, respecto a otros estudios con bibliografía

Propiedades	Fracción líquida	Pirólisis térmica de PP (Mendoza, 2016)	Pirólisis térmica de PP (Miandad et al., 2016)	Pirólisis térmica de PP (Ahmad et al., 2015)	Pirólisis térmica de PP (Panda, 2011)
Rendimiento (%)	78,37	74,6	42	69,82	82.25
Densidad (g/cm ³)	0,77032	0,765	0,91-0,92	0,86	0.84
Viscosidad cinemática (cSt)	1,956	5,1696	1,92-2,09	4,09	4.31
Gravedad API	51,9	-	-	33,03	-
Azufre (ppm)	menor a 3	-	-	-	-
Poder calórico (KJ/Kg)	-	43214	Rango 41400-41800	35,5	-
Octanaje	-	-	-	97,8	-
Presión de vapor	-	-	-	-	-
Punto de inflamación (°C)	-	-	28,1-30,2	30	-
Cetano	-	-	-	49,3	-

Caracterización de la fracción líquida

Tabla 11. Comparación de las propiedades físico químicas de la fracción de gasolina y diésel obtenidas de la pirólisis de PP respecto a otros autores.

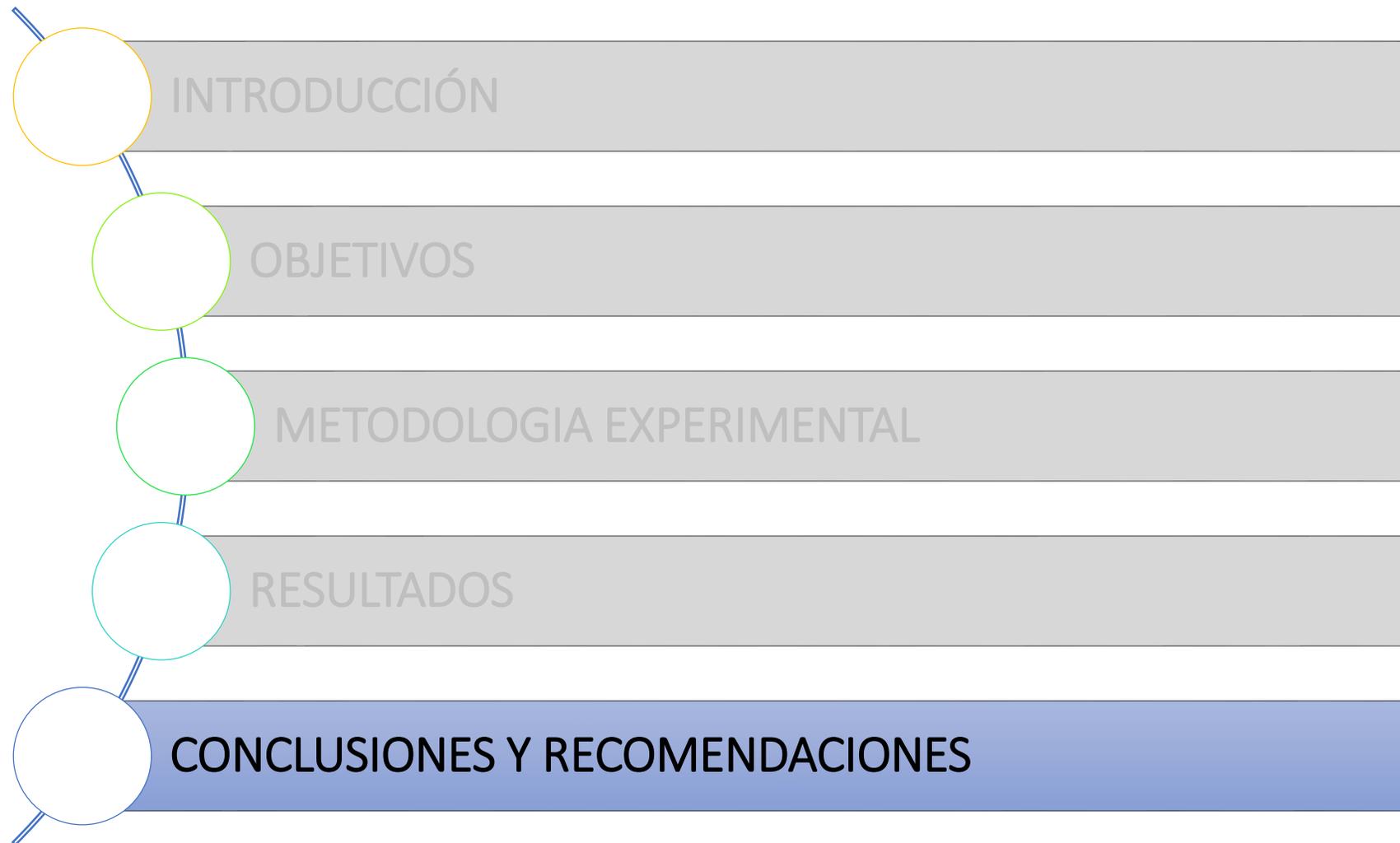
Propiedades	Gasolina	Diésel	Pirólisis térmica de PP (Thahir et al., 2019)	INEN 935 (Gasolina)	INEN 1489 (Diésel)
Rendimiento (%)	32,73	40,77	88	-	-
Densidad (g/cm ³)	0,7528	0,7852	G=0,7656 D= 0,7853	-	-
Viscosidad cinemática (cSt)	1,031	3,769	G=1,578 D=3,15	-	(2-5) cSt
Gravedad API	56,1	44,4	G=54,34 D=48,52	-	-
Azufre (ppm)	menor a 3	menor a 3	-	max 650	max 500
Poder calórico (KJ/Kg)	45968,77	46513,53	G=46441 D= 45154	-	-
Octanaje	82,5	-	G= 89,1	min 87	-
Presión de vapor	14	-	-	max 60	-
Punto de inflamación (°C)	-	57	-	-	min 51
Número de cetano	-	74,84	D=45,5	-	min 45

Caracterización de la fracción gaseosa

6) Cromatografía de gases

Cromatografía de la fracción gaseosa a 450 °C y 75 min.		
Compuesto	% Peso	% Moles
Nitrógeno	31,22	42,78
Metano	1,64	3,92
CO ₂	6,94	6,06
Etano	6,09	7,77
Propano	29,98	26,1
Agua	0,01	0,02
Isobutano	0,15	0,1
n-Butano	4,72	3,12
Isopentano	16,82	8,95
n-Pentano	1,12	0,6
Hexanos	1,32	0,59
Total	100	100

Tabla 12. Compuestos presente en la fracción gaseosa.





- ✓ Se obtuvo líquido combustible a partir de residuos plásticos de polipropileno mediante pirólisis térmica. La fracción líquida fue sometida a destilación al vacío para obtener fracciones de gasolina y diésel con un rendimiento a partir de dicha fracción de 32.73 % y 40.77 % en peso respectivamente.
- ✓ Los residuos plásticos se caracterizaron mediante FTIR, evidenciándose que el polímero es polipropileno, para ello se comparó las bandas de absorción más representativas con bibliografía, donde se reporta similares grupos funcionales a los determinados en la presente investigación.
- ✓ El análisis de DSC determinó que la temperatura de fusión, entalpia de fusión y cristalización del PP son de 167.1 °C, 45.28 Jg^{-1} y 63.24 Jg^{-1} respectivamente. Estos valores fueron corroborados con bibliografía, lo que permite concluir que es polipropileno.



- ✓ Se caracterizó el plástico reciclado mediante el método de flotación y luego de flotar en agua y alcohol etílicos al 50 % v/v se determinó que su composición es polipropileno.
- ✓ Las mejores condiciones para obtener una mayor fracción líquida como producto de la pirolisis térmica de polipropileno son: 450 °C y 75 min de reacción, de acuerdo al diseño experimental propuesto. Se obtuvo un rendimiento promedio de 78.36 % en peso a partir de una alimentación de 350 g de PP reciclado.



- ✓ Triturar el plástico antes de realizar la pirólisis, ya que mejora la transferencia de calor, reduce el tiempo de reacción, optimiza el espacio dentro del reactor y disminuye la generación de ceras en el producto líquido.
- ✓ Tamizar el plástico reciclado para separar partículas de tierra, piedras y otros contaminantes, ya que afectan el rendimiento.
- ✓ Verificar que la bomba de vacío genere una presión entre -0.50 a -0.60 bar para comenzar a operar, caso contrario hermetizar bien el sistema dado que será imposible obtener los rendimientos que se reporta en esta investigación.
- ✓ Utilizar un equipo que permita controlar las tasas de calentamiento, esto ayudara a obtener mejor calidad en la composición de los productos y aumentar el rendimiento de la fracción líquida.
- ✓ Utilizar diferente metodología para la toma de muestra de gases que evite que esta se contamine con aire, debido a esto, la cromatografía tendrá un alto porcentaje de nitrógeno en su composición que no proviene de craqueo térmico PP.
- ✓ Utilizar un solvente fuerte como fuel oil para lavar el reactor luego del proceso de pirólisis. Y los desechos depositar en contenedores apropiados.



GRACIAS