



**Obtención de combustibles a partir de residuos de polipropileno reciclado, mediante  
pirólisis catalítica.**

Taípe Andagua, Jessica Gabriela

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Ingeniería en Petroquímica

Trabajo de titulación, previo a la obtención del título de Ingeniera en Petroquímica

Ing. Donoso Quimbita, Caterine Donoso, MSc.

26 de agosto del 2020



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

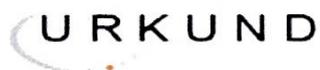
**CERTIFICACIÓN**

Certifico que el trabajo de titulación, "**OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES A PARTIR DE RESIDUOS DE POLIPROPILENO RECICLADO, MEDIANTE PIRÓLISIS CATALÍTICA**" fue realizado por la señorita **TAIPE ANDAGUA, JESSICA GABRIELA**, el mismo que ha sido revisado en su totalidad y analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenidos; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 26 de Agosto del 2020

**Ing. Donoso Quimbata, Caterine Isabel, MSc**

C.C.:050250753-6



## Urkund Analysis Result

Analysed Document: Tesis revisada Srta. Gabriela Taipe.docx (D78168059)  
Submitted: 8/25/2020 9:50:00 PM  
Submitted By: cidonoso@espe.edu.ec  
Significance: 10 %

### Sources included in the report:

Tesis\_Figueroa Guevara Juan Carlos.docx (D77208115)  
TESIS - CAPITULOS.docx (D54131661)  
Tesis RAMOS VASQUEZ, WILLIAMS JAVIER.pdf (D78006623)  
TESIS SAMYA MOROCHO.docx (D58961018)  
10643-Ramos Vásquez Williams Javier\_.pdf (D37638625)  
TESIS 1.docx (D37921450)  
TESIS - URIARTE CACERES DIEGO NICOLAS.pdf (D43691903)  
<https://energia.gob.es/glp/Paginas/Index.aspx#:~:text=Propano%20comercial%252C%20el%20poder%20calor%C3%ADfico,es%253A%2012.052%20Kcal%252FKg.Moore,>  
<https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/477/1/6111667-2016-2-IQ.pdf>  
<https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/5522/1/Oswaldo-Proa%C3%B1o.pdf>  
<https://docplayer.es/11550219-Obtencion-de-combustibles-a-partir-de-residuos-plasticos.html>

### Instances where selected sources appear:

19

A handwritten signature in blue ink, reading "Caterine Donoso Quimbita". The signature is written in a cursive style and is positioned above a horizontal dotted line.

**Ing. Donoso Quimbita, Caterine Isabel, MSc**  
**DIRECTOR**



# ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA**

Yo, **TAIPE ANDAGUA, JESSICA GABRIELA**, con cédula de ciudadanía N°0504154303 declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **“OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES A PARTIR DE RESIDUOS DE POLIPROPILENO RECICLADO, MEDIANTE PIRÓLISIS CATALÍTICA”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Latacunga, 26 de Agosto del 2020

**Taipe Andagua Jessica Gabriela**

C.C.: 050415430-3



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN**

Yo, **TAIPE ANDAGUA, JESSICA GABRIELA**, con cédula de ciudadanía N° 0504154303 autorizo a las Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **“OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES A PARTIR DE RESIDUOS DE POLIPROPILENO RECICLADO, MEDIANTE PIRÓLISIS CATALÍTICA”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 26 de Agosto del 2020



**Taipe Andagua Jessica Gabriela**

C.C.: 050415430-3

## DEDICATORIA

A mis padres:

Miryan Andagua, por su coraje, valentía, paciencia, fortaleza, y un millón de cualidades que no me alcanzaría la vida para describirla. Por fomentar en mí disciplina y perseverancia pero sobre todo por crear mi mejor versión.

Y,

Carlos Taipe, por enseñarme a ser polifacética ante la vida y a vencer los miedos grandotes, medianos y chiquitos.

A mis hermanos:

Wladimir y Alexander por ser persistentes en sus sueños, y proyectar toda esa fortaleza en mí, cada uno con su manera de ser. Este año ¡Ya nos! con pequeños desfases de tiempo pero ya puedo decir que lo logramos,... lo logramos mi Subteniente Taipe.

A mi compañero de vida:

A Javier Sinchiguano que estuvo siempre apoyándome en las buenas, en las malas y en las peores. Por su infinita paciencia y apoyo incondicional.

“Si uno tiene alguien por quién vivir, sabe por quién luchar”

*Gabriela Taipe*

## AGRADECIMIENTOS

“Nada se vuelve real hasta que se experimenta, incluso un proverbio no es un proverbio hasta que tu vida lo haya ilustrado”.

John Keats

A Dios por permitirme compartir este y muchos logros junto a mis seres queridos.

A mi familia por cada madrugada, esfuerzo y palabras de aliento antes de salir de casa, me hicieron una mujer con sueños y grandes expectativas ante la vida.

Un infinito y mil gracias a mi tutora Ing. Caterine Donoso, por confiar en mí, por su tiempo y apoyo en el desarrollo de mi formación profesional y personal. De quién podría decir que está llena de luz.

Al Ing. Paul Palmay por permitirme ser parte del proyecto y por el apoyo brindado hacia mi persona.

A la Escuela Politécnica Nacional y a la Ing. Liliana Guzmán por la apertura para que haya podido complementar mi trabajo de titulación con éxito.

A mi alma mater Universidad de las Fuerzas Armadas “ESPE-L”, docentes, amigos y amigas por toda la travesía universitaria vivida.

Gracias a todas esas personas que de manera directa e indirectamente fueron parte de este logro. Ahora he encontrado mi paz emocional.

**ÍNDICE DE CONTENIDOS**

<b>CARÁTULA .....</b>	<b>1</b>
<b>CERTIFICACIÓN .....</b>	<b>2</b>
<b>REPORTE URKUND .....</b>	<b>3</b>
<b>RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA.....</b>	<b>4</b>
<b>AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN .....</b>	<b>5</b>
<b>DEDICATORIA .....</b>	<b>6</b>
<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>7</b>
<b>ÍNDICE DE CONTENIDOS .....</b>	<b>8</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>12</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>14</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>16</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>17</b>
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>17</b>
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>17</b>
1.1 Antecedentes .....	17
1.2 Planteamiento del problema.....	19
1.3 Justificación e Importancia.....	20
1.4 Objetivos .....	21
1.4.1 Objetivo General .....	21
1.4.2 Objetivos Específicos.....	21
1.5 Hipótesis .....	21
1.6 Variables de investigación.....	21
1.6.1 Variables independientes.....	21
1.6.2 Variables dependientes.....	21

	9
<b>CAPÍTULO II .....</b>	<b>22</b>
<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>22</b>
2.1 Plásticos .....	22
2.1.1 Clasificación de los plásticos.....	22
2.2 Polipropileno .....	23
2.2.1 Tacticidad.....	24
2.3 Residuos plásticos .....	25
2.3.1 Métodos utilizados para la disposición final de residuos sólidos.....	26
2.4 Pirólisis .....	28
2.4.1. Tipos de pirólisis .....	28
2.4.2. Mecanismos de degradación catalítica .....	30
2.4.3. Variables que influyen en la pirólisis de plásticos .....	34
2.5. Productos de pirólisis .....	38
 <b>CAPÍTULO III .....</b>	 <b>39</b>
<b>METODOLOGÍA .....</b>	<b>39</b>
3.1 Equipos, materiales y reactivos.....	39
3.1.1 Equipos .....	39
3.1.2 Materiales .....	40
3.1.3 Reactivos .....	40
3.2 Acondicionamiento de la materia prima.....	41
3.2.1 Muestreo de la materia prima .....	41
3.2.2 Caracterización de la materia prima .....	42
3.3 Caracterización del catalizador .....	45
3.4 Proceso de pirólisis .....	50
3.4.1 Montaje del equipo .....	50
3.4.2 Procedimiento experimental .....	51
3.4.3 Parámetros y variables del proceso de pirólisis catalítica. ....	53

	10
3.4.4 Cuantificación de productos y determinación del rendimiento global del proceso de pirólisis catalítica.....	54
3.5 Análisis de los productos resultantes de la pirólisis.....	54
3.5.1 Cromatografía de Gases acoplado con un Espectrofotómetro de Masa (GC-MS), Perkin Elmer.....	55
3.5.2 Análisis físico-químico.....	56
<b>CAPÍTULO IV .....</b>	<b>59</b>
<b>ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>59</b>
4.1 Caracterización de la materia prima.....	59
4.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR).....	59
4.1.2 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).....	62
4.2 Caracterización del catalizador .....	63
4.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	63
4.2.2 Difractograma del catalizador regenerado de la FCCL .....	67
4.2.3 Composición química del catalizador regenerado de la FCC por análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas mediante EDS. ....	68
4.2.4 Determinación de la Acidez del catalizador regenerado. ....	69
4.3 Proceso de pirólisis catalítica .....	72
4.3.1. Efecto de las condiciones de operación, proporción de catalizador /PP y tiempo de reacción. ....	72
4.3.2 Análisis Estadístico ANOVA de la influencia del tiempo de reacción y la proporción catalizador/PP en la pirólisis catalítica de polipropileno reciclado. ....	73
4.3.3 Distribución másica de los productos de la pirólisis. ....	75
4.4 Análisis de los productos resultantes del proceso de pirólisis catalítica.....	76
4.4.1 Caracterización de la fracción gaseosa .....	76
4.4.2 Caracterización de la fracción líquida, producto del proceso de pirólisis.....	79

4.4.3 Análisis físico-químico de la fracción líquida resultante de la mejor muestra.....	86
4.5 Análisis de la fracción de gasolina y diésel obtenidas por destilación al vacío, del tratamiento seis.....	87
<b>CAPÍTULO V .....</b>	<b>96</b>
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>96</b>
5.1 Conclusiones .....	96
5.2 Recomendaciones .....	97
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>99</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>104</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> Comparación de aspectos generales entre la pirólisis catalítica y térmica.....	29
<b>Tabla 2</b> Condiciones de operación para el análisis DSC de polipropileno reciclado. ....	44
<b>Tabla 3</b> Condiciones de operación y etapas del análisis. ....	44
<b>Tabla 4</b> Condiciones de operación. ....	46
<b>Tabla 5</b> Condiciones de operación del TPD. ....	49
<b>Tabla 6</b> Variables del proceso de pirólisis y número de tratamientos. ....	53
<b>Tabla 7</b> Parámetros del proceso de pirólisis catalítica de polipropileno. ....	53
<b>Tabla 8</b> Condiciones de operación de GC-MS. ....	55
<b>Tabla 9</b> Propiedades y métodos a utilizarse como punto de comparación con los combustibles obtenidos a los comercializados en el país. ....	56
<b>Tabla 10</b> Comparación de las características de la gasolina obtenida por pirólisis catalítica, las gasolinas comerciales en Ecuador y la gasolina ASTM.....	57
<b>Tabla 11</b> Comparación de las características del diésel obtenido por pirólisis catalítica y el aceite combustible diésel ASTM. ....	57
<b>Tabla 12</b> Comparación de las características del diésel obtenido por pirólisis catalítica y el diésel comercial en Ecuador. ....	58
<b>Tabla 13</b> Bandas características de absorción IR del PP isotáctico vs el PP reciclado.....	61
<b>Tabla 14</b> Absorción IR característica de polipropilenos: Números de onda entre 1500 y 700 $\text{cm}^{-1}$ . ....	61
<b>Tabla 15</b> Distribución de partículas de catalizador FCC. ....	65
<b>Tabla 16</b> Granulometría del catalizador de la FCC regenerado.....	65
<b>Tabla 17</b> Nombre, fórmula y parámetros cristalográficos del catalizador regenerado de la FCC. ....	67
<b>Tabla 18</b> Porcentajes atómicos de los compuestos.....	68
<b>Tabla 19</b> Parámetros aplicados, resultados del análisis BET y volumen total del poro. ....	70
<b>Tabla 20</b> Características del catalizador regenerado de la FCC vs un catalizador de la FCC nuevo.....	71
<b>Tabla 21</b> Diseño experimental de las condiciones de operación. ....	72
<b>Tabla 22</b> Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo.....	74
<b>Tabla 23</b> Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo.....	74

<b>Tabla 24</b>	<i>Porcentaje en masa de las fracciones líquida, gaseosa y sólida, como producto de la pirólisis catalítica del polipropileno reciclado. ....</i>	75
<b>Tabla 25</b>	<i>Resultados de la composición de la muestra gaseosa, para un tiempo de reacción de 2 horas. ....</i>	76
<b>Tabla 26</b>	<i>Comparación de la pirólisis del PP: composición fase gas. ....</i>	77
<b>Tabla 27</b>	<i>Propiedades de la muestra gaseosa. ....</i>	78
<b>Tabla 28</b>	<i>Comparación del poder calorífico del gas obtenido versus los principales constituyentes del GLP. ....</i>	78
<b>Tabla 29</b>	<i>Balances de masa de experimentos de la pirólisis catalítica y térmica. ...</i>	84
<b>Tabla 30</b>	<i>Resultados obtenidos de la fracción líquida del tratamiento 6. ....</i>	86
<b>Tabla 31</b>	<i>Resultados de conversión (%) y selectividad (%) a productos. ....</i>	89
<b>Tabla 32</b>	<i>Comparación de las características de la gasolina obtenida por pirólisis catalítica y las gasolinas comerciales en Ecuador. ....</i>	90
<b>Tabla 33</b>	<i>Comparación de las características del diésel obtenido por pirólisis catalítica y el aceite combustible diésel ASTM. ....</i>	92
<b>Tabla 34</b>	<i>Comparación de las características del diésel obtenido por pirólisis catalítica y el diésel comercial en Ecuador. ....</i>	94
<b>Tabla 35</b>	<i>Poder calorífico y densidad de los combustibles obtenidos por pirólisis catalítica. ....</i>	95

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	<i>Intervención de los tipos de reciclaje en la cadena de producción de polímeros.....</i>	27
<b>Figura 2</b>	<i>Mecanismo de reacción de iniciación del polipropileno. ....</i>	31
<b>Figura 3</b>	<i>Mecanismo de reacción de iniciación del polipropileno, escisión beta. ..</i>	31
<b>Figura 4</b>	<i>Mecanismo de reacción de propagación del polipropileno. ....</i>	32
<b>Figura 5</b>	<i>ransferencia intermolecular de hidruros. ....</i>	32
<b>Figura 6</b>	<i>División beta. ....</i>	32
<b>Figura 7</b>	<i>Transferencia termolecular de hidruros.....</i>	33
<b>Figura 8</b>	<i>Reacción de transferencia de hidrógeno.....</i>	33
<b>Figura 9</b>	<i>Isomerización estructural (a) y (b).....</i>	33
<b>Figura 10</b>	<i>Reacción de terminación, doble enlace.....</i>	34
<b>Figura 11</b>	<i>Reacciones de ciclación y aromatización (a) y (b).....</i>	34
<b>Figura 12</b>	<i>Estructura de la N-butilamina.....</i>	40
<b>Figura 13</b>	<i>Residuos de polipropileno reciclado.....</i>	41
<b>Figura 14</b>	<i>Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR. ....</i>	43
<b>Figura 15</b>	<i>Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), marca Netzsch.....</i>	44
<b>Figura 16</b>	<i>Aspecto físico del catalizador regenerado utilizado.....</i>	45
<b>Figura 17</b>	<i>Difractómetro de rayos X, PANalytical Empryan. ....</i>	46
<b>Figura 18</b>	<i>Microscopio Electrónico de Barrido.....</i>	48
<b>Figura 19</b>	<i>Esquema de la Columna de Craqueo controlada por computador QCC.....</i>	50
<b>Figura 20</b>	<i>Rampa de calentamiento del proceso de pirólisis catalítica de Polipropileno reciclado. ....</i>	52
<b>Figura 21</b>	<i>Esquema del proceso de pirólisis catalítica de los residuos del polipropileno reciclado.....</i>	53
<b>Figura 22</b>	<i>Cromatógrafo de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas, Perkin Elmer.....</i>	55
<b>Figura 23</b>	<i>Espectro Infrarrojo de la muestra de PP reciclado. ....</i>	59
<b>Figura 24</b>	<i>Amplificación del espectro infrarrojo de la muestra de PP reciclado, amplificada en el rango del número de onda de 1400 a 800 cm<sup>-1</sup>.....</i>	60
<b>Figura 25</b>	<i>Termograma de la muestra de polipropileno laminado.....</i>	62
<b>Figura 26</b>	<i>Amplificación del termograma de la muestra de polipropileno laminado. ....</i>	63
<b>Figura 27</b>	<i>Micrografía SEM del catalizador regenerado de la FCC. ....</i>	64

<b>Figura 28</b>	<i>Distribución del tamaño de partícula.....</i>	64
<b>Figura 29</b>	<i>Curva granulométrica de la abertura de la malla (<math>\mu\text{m}</math>) versus el porcentaje pasado acumulado.....</i>	66
<b>Figura 30</b>	<i>Difractómetro del catalizador regenerado de la FCC.....</i>	67
<b>Figura 31</b>	<i>Porcentaje de rendimiento de la en fracción líquida a diferentes proporciones de catalizador/PP.....</i>	72
<b>Figura 32</b>	<i>a) Producto gaseoso, b) líquido y c) sólido de la pirólisis catalítica de polipropileno, en base a los parámetros aplicados del tratamiento T6..</i>	73
<b>Figura 33</b>	<i>Muestras de 1.5 mL analizadas por GC-MS. ....</i>	79
<b>Figura 34</b>	<i>Cromatograma de la fracción líquida obtenida de la pirólisis catalítica, con una proporción de catalizador/PP (1.5/50) y tiempo de reacción de 2 horas (T6).....</i>	80
<b>Figura 35</b>	<i>Cromatograma de la fracción líquida obtenida de la pirólisis térmica, en un tiempo de reacción de 2.5 horas.....</i>	81
<b>Figura 36</b>	<i>Cromatograma de gasoline base. ....</i>	82
<b>Figura 37</b>	<i>Destilación programada del combustible resultante del proceso de pirólisis catalítica. ....</i>	87
<b>Figura 38</b>	<i>Destilador al vacío completamente automático. ....</i>	87
<b>Figura 39</b>	<i>Productos purificados y residuo obtenidos de la destilación al vacío de 100ml de combustible.....</i>	88
<b>Figura 40</b>	<i>Descripción de las fracciones obtenidas luego de la purificación. ....</i>	88
<b>Figura 41</b>	<i>Fracción liviana (gasolina) obtenida de la destilación.....</i>	90
<b>Figura 42</b>	<i>Fracción pesada (diésel) de la destilación. ....</i>	92

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene por objeto el aprovechamiento de polipropileno reciclado para la obtención de combustibles mediante pirólisis catalítica, empleando un catalizador regenerado de la unidad de craqueo catalítico fluidizado FCC. El desarrollo experimental comprendió de cinco etapas. Primero se realizó la regeneración y caracterización del catalizador agotado de la FCC. Luego el acondicionamiento de la materia prima (polipropileno reciclado) que fueron residuos de gavetas, sillas, juguetes y tápers; procedentes de centros de reciclaje ubicados en la ciudad de Riobamba, los mismos que fueron recolectados, pesados y tratados para eliminar impurezas. Mediante la técnica FT-IR y DSC se determinó que el polipropileno utilizado es isotáctico. En la tercera etapa se estudió los parámetros cinéticos para el proceso de pirolisis considerándose como variables la relación catalizador/plástico y el tiempo de residencia; mediante un análisis comparativo ANOVA se determinó que la variable tiempo de residencia es el factor que tiene un efecto significativo sobre el rendimiento de la fracción líquida, a un nivel de confianza del 95%. Con una relación catalizador/plástico de 1.5/50 y tiempo de residencia de dos horas, se obtuvo un rendimiento de la fracción líquida del 75.10%. En la cuarta etapa se caracterizó por GC-MS de manera cualitativa y cuantitativa, dando como resultado un contenido de 54.16% alifáticos, 1.7% aromáticos, 5.49% alcoholes. Finalmente, la fracción líquida fue sometida a un proceso de destilación, en el que las fracciones ligeras semejantes a la gasolina corresponden a 70.67% y las fracciones más pesadas, semejantes al diésel, corresponden al 28%. Un análisis global de las propiedades físico-químicas de estas dos fracciones respecto a la normativa ASTM permite considerar estas fracciones como combustibles.

### **PALABRAS CLAVE:**

- **PIRÓLISIS CATALÍTICA**
- **POLIPROPILENO RECICLADO**
- **CATALIZADOR**
- **INGENIERÍA INVERSA**

## ABSTRACT

The purpose of this research work is to take advantage of recycled polypropylene to obtain fuels by catalytic pyrolysis, using a regenerated catalyst from the FCC fluidized catalytic cracking unit. The experimental development comprised five stages. Regeneration and characterization of the spent FCC catalyst was performed first. Then the conditioning of the raw material (recycled polypropylene), which were waste from drawers, chairs, toys and lids; from recycling centers located in the city of Riobamba, the same that were collected, weighed and treated to eliminate impurities. Using the FT-IR and DSC technique, it was determined that the polypropylene used is isotactic. In the third stage, the kinetic parameters for the pyrolysis process were studied, considering the catalyst / plastic ratio and residence time as variables; Through a comparative ANOVA analysis, it was determined that the variable residence time is the factor that has a significant effect on the yield of the liquid fraction, at a confidence level of 95%. With a catalyst / plastic ratio of 1.5 / 50 and residence time of two hours, a yield of the liquid fraction of 75.10% was obtained. In the fourth stage, it was characterized by GC-MS in a qualitative and quantitative manner, resulting in a content of 54.16% aliphatic, 1.7% aromatic, 5.49% alcohols. Finally, the liquid fraction was subjected to a distillation process, in which the light fractions similar to gasoline correspond to 70.67% and the heavier fractions, similar to diesel, correspond to 28%. A global analysis of the physicochemical properties of these two fractions with respect to the ASTM standard allows these fractions to be considered as fuels.

### KEYWORDS:

- CATALYTIC PYROLYSIS
- RECYCLED POLYPROPYLENE
- CATALYST
- REVERSE ENGINEERING

## CAPÍTULO I

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

#### 1.1 Antecedentes

“Los plásticos en los últimos 50 años han registrado un desarrollo sin precedentes, de manera que resulta difícil imaginar la vida cotidiana sin ellos” (Corma, Cardona, & Gaona, 2003). A diferencia de materiales existentes en la naturaleza como la madera y la piel de animales; el plástico, es el primer material sintético creado por el hombre.

El desarrollo del plástico tuvo sus inicios en Estados Unidos en 1860 con Wesley Hyatt quién desarrollo un método de obtención de celuloide, el cual se utilizó para fabricar diferentes objetos, desde placas dentales hasta cuellos de camisa, que a su vez dio origen a la película fotográfica y consecuentemente a la industria de la cinematografía. El celuloide tuvo un notable éxito comercial a pesar de ser inflamable y deteriorarse al exponerlo a la luz (Cano, 2017).

En 1907, Leo Baekeland inventa la baquelita, considerada como el primer plástico termoestable. Este material presenta gran resistencia mecánica, aislamiento eléctrico, resistencia al calor moderado, a ácidos y al agua. En 1930, los científicos estaban creando los polímeros modernos que ahora dominan la industria, como son el polietileno, el poliestireno, el nylon, y después de veinte años el polipropileno (IMPI, 1997). En 1963 la clave de este éxito fue la estrecha integración entre catalizadores, procesos de producción y productos; la introducción de nuevos catalizadores de alto rendimiento desarrolló procesos de polimerización para el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y sobre todo para el polipropileno, en principio de naturaleza isotáctica (iPP), que presenta características similares a las del polietileno de alta densidad (HDPE), pero con mayores temperatura de fusión, rigidez y dureza (Arranz et al., 2011).

El Polipropileno (PP) es ampliamente utilizado para la producción de plásticos moldeados por sus excelentes propiedades como peso ligero y resistencia al impacto. Hoy en día, este material presenta una demanda global que ha logrado desplazar a los materiales metálicos y cerámicos (Caicedo, Crespo, De la Cruz, & Álvarez, 2018). Los beneficios de los plásticos son innegables, el material es barato,

liviano, fácil de hacer, estas cualidades han llevado a un auge en la producción de plásticos durante el siglo pasado y la tendencia continua.

El mundo necesita urgentemente reconsiderar la manera en que se fabrica, usa y administra el plástico (ONU-INDIA, 2018). “El reciclaje químico es una vía en donde los desechos plásticos son una fuente potencial de materia prima para la generación de productos valiosos” (Elgegren et al., 2012). De esta forma los residuos plásticos pueden convertirse en hidrocarburos gaseosos y líquidos, y generar al mismo tiempo cierta cantidad de ceras. En cuanto a las tecnologías basadas en pirólisis catalítica y pirólisis térmica permiten el tratamiento de mezclas de distintos tipos de plásticos, evitando la separación por tipos (Corma et al., 2003).

La pirólisis es una tecnología muy antigua y fue usada por primera vez para la preparación de carbón vegetal en Oriente Medio y el sur de Europa antes de 5500 a.C. Los egipcios usaron esta técnica para producir alquitrán para sellar barcos. La práctica de los procesos de pirólisis ha ido creciendo y se lleva a cabo extensivamente para la fabricación de carbón y coque. El objetivo final de la pirólisis es producir productos energéticos de alto valor para enfrentar y suplantar gradualmente los combustibles fósiles no renovables (Zaman et al., 2017).

En consecuencia, la pirólisis es considerada como una técnica eficaz para transformar el plástico en combustibles sintéticos. Se ha realizado un estudio de la obtención de combustibles líquidos a partir de residuos de polipropileno en donde se presentan los rendimientos de los productos que fueron de un: 88% de líquidos, 2% de sólidos (residuo carbonoso) y 10% de gases. Pudiéndose comprobar que el producto líquido obtenido tenía una composición de 30% de gasolina, 60% de diésel y 10% de lubricante por lo que puede ser utilizado junto a algún crudo como una carga para procesos de refinería (Ramos, 2017). Por lo tanto el principal objetivo de este tratamiento químico es reducir los residuos plásticos y recuperar tanto el valor energético como económico que llevan asociados.

Finalmente, y haciendo referencia a estudios de pirólisis de residuos plásticos, se desarrolló el proceso de tratamiento de residuos plásticos por pirólisis catalítica mediante el contacto directo de dichos residuos en estado fundido con un catalizador de equilibrio o a su vez fresco de unidades FCC, con el fin de romper largas cadenas poliméricas de los plásticos y generar productos principales como hidrocarburos líquidos, ceras e hidrocarburos gaseosos, de menor peso molecular. Durante el proceso de régimen continuo, a una temperatura y tiempo de reacción

fija, la variable controlada fue la conversión del proceso mediante la variación de la relación catalizador/plástico alimentado al reactor. Se realizaron varios experimentos, modificando la relación catalizador/plástico, en un reactor semicontinuo agitado, utilizando un catalizador de FCC en equilibrio y como plástico polipropileno en forma de granza. En donde el análisis de resultados especifica que al incrementar la relación catalizador/plástico aumenta la conversión, con mínimas variaciones en la selectividad de los productos. Entre los residuos plásticos que pueden ser pirolizados son polietileno, poliestireno y preferiblemente el polipropileno (Corma et al., 2003).

## **1.2 Planteamiento del problema**

El Ecuador está conformado por un importante número de empresas de producción y comercialización en el sector de los plásticos. En el año 2014, se identificaron cerca de 600 operadores según fuentes del Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC). De acuerdo con un estudio realizado por la Superintendencia del Control de Poder del Mercado (2016) referente al mercado de producción y comercialización de productos plásticos a base de polipropileno, indica que la materia prima empleada para la manufactura requiere de la importación de compuestos poliméricos como resinas, polvos y polímeros. Ya que la producción nacional de productos plásticos utiliza un cien por ciento de materia prima proveniente de países como Colombia, Brasil, e India, debido a que el Ecuador no cuenta con una Industria Petroquímica que produzca resinas plásticas. Según fuentes del Banco Central la importación de materias primas tiene una tasa de crecimiento anual desde el 2006 al 2014 del 7% y desde el año 2010 al 2016 reporta un incremento en la importación de 86.000 toneladas métricas.

Al cumplir el ciclo de vida de los productos plásticos son considerados como desechos. En Ecuador la última estadística realizada en el 2017 reporta que existe una generación de residuos sólidos estimada en 4'139.512 Tm/año, lo que representa una producción per capita (PPC) de 0.73 kg/día.año de residuos sólidos. El 61% de los residuos generados corresponde a residuos orgánicos; 11% plástico; 9,4% papel y cartón; 2,6% vidrio; 2,2% chatarra; y el restante 13,3% representan otros residuos (Torres, 2017).

La economía actual se sostiene en una dinámica de consumo constante, que provoca una gran presión sobre el planeta debido a la extracción de materias primas y generación de residuos. En Ecuador no se han reportado programas de

recuperación, tratamiento o gestión adecuada de residuos de polipropileno, es por ello que el tratamiento de los desechos plásticos por pirólisis catalítica es un tema de creciente interés en los últimos años como una forma viable para promover el reciclaje de materias primas de estos residuos hacia productos químicos crudos o combustibles.

### **1.3 Justificación e Importancia**

El incremento abismal de los desechos plásticos constituye una problemática en la actualidad, debido a la acumulación excesiva (el volumen que se genera es mayor a la masa que representa) de los mismos, y a la falta de tratamientos viables para su adecuada disposición final. Ya que en tan solo unas décadas ha pasado a ser omnipresente en todo tipo de objetos y materiales por sus características (flexibilidad, durabilidad y ligereza) y bajo precio.

El desarrollo de métodos como el reciclaje químico para reducir desechos plásticos y convertirlos en una fuente de combustible permite cumplir con políticas para la gestión integral de plásticos en el Ecuador, donde en el Acuerdo Ministerial 19, se dice que:

“El reciclaje químico es el tratamiento de residuos plásticos mediante procesos bioquímicos o físico-químicos para convertirlos nuevamente en sustancias químicas básicas aprovechables o en combustibles” (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2014).

Pero, ¿Cómo obtener combustibles a partir de plásticos? Varias investigaciones y con excelentes resultados han sido realizadas para valorizar los desechos plásticos. La creciente demanda de reciclaje de residuos plásticos plantea la cuestión de cómo y a qué tipo de productos se pueden convertir. La pirólisis catalítica demostró ser una técnica adecuada de reciclaje de materia prima, convirtiendo el material polimérico de los desechos en monómeros, combustibles u otros materiales valiosos. En definitiva, el punto más importante, es la efectividad del método pues se ha comprobado según la fuente de Corma et al. (2003), que al desarrollar la pirólisis catalítica de polipropileno de forma directa, se tiene una relación catalizador/plástico muy asertiva, ya que al incrementar la relación aumenta la conversión y a su vez hay mínimas variaciones en la selectividad del producto. Debido a que el polímero fundido envuelve al catalizador y existen menos sitios activos disponibles para la conversión cuando se disminuye la relación catalizador/plástico.

El presente trabajo busca desarrollar combustibles a base de desechos plásticos, empleando polipropileno reciclado con un catalizador en equilibrio de la FCC, puesto que los plásticos provienen del petróleo, y es posible aplicar ingeniería inversa. De manera que cumpla con los requerimientos y especificaciones solicitadas por la normativa ecuatoriana para ser considerado como combustible refinado.

## **1.4 Objetivos**

### **1.4.1 Objetivo General**

Obtener combustibles a partir de residuos plásticos de polipropileno reciclado mediante pirólisis catalítica.

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

- Obtener un rendimiento superior al 50% de fracción líquida de combustible.
- Determinar las propiedades químicas y fisicoquímicas del producto como fracción líquida luego de la pirólisis, empleando Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) y Cromatografía de Gases acoplado a un Espectrómetro de masas.
- Valorar la fracción líquida de producto conforme a los requisitos de la normativa NTE INEN 935 y NTE INEN 1489 para ser considerado como un combustible.

## **1.5 Hipótesis**

¿Se podrá obtener un porcentaje mayor al 50% en fracción líquida como combustible, después de determinar las variables con mayor influencia en la pirólisis catalítica?

## **1.6 Variables de investigación**

### **1.6.1 Variables independientes**

- Tiempo de residencia
- Proporción catalizador regenerado: plástico

### **1.6.2 Variables dependientes**

- Porcentaje de fracción líquida obtenida como combustible.

## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 2.1 Plásticos

Los plásticos o polímeros son cadenas largas de pequeñas moléculas repetidas, presentan propiedades con una gran variedad de aplicaciones a nivel industrial, comercial y doméstico. Tienen la característica de poder cambiar de forma y conservar ésta de modo permanente. Además se caracterizan por una alta relación resistencia/densidad, que son “propiedades excelentes para el aislamiento térmico y eléctrico, y de buena resistencia a los ácidos, álcalis y solventes” (Cano, 2017).

La Superintendencia del control de poder del mercado (2016), afirma que el plástico dependiendo del grado de procesamiento del mismo, se obtienen diferentes tipos de plásticos, que así mismo; luego de varios procesos se obtienen los productos plásticos finales. Entre los principales productos plásticos derivados de la Resina se encuentran: el polietileno, poliestireno, polipropileno, PVC, plastificantes DOP, resina PET, entre otros.

“Las enormes moléculas de las que están integradas pueden ser lineales, ramificadas o entrecruzadas, dependiendo del tipo de plástico” (Cano, 2017). Se pueden dividir en dos grandes grupos en función de su comportamiento ante el calor, como termoplásticos y plásticos termoestables.

##### 2.1.1 Clasificación de los plásticos.

###### **Termoplásticos.**

Un termoplástico es un material sólido que posee gran elasticidad a temperatura ambiente y que se convierte en un líquido viscoso a temperaturas superiores; el cambio puede ser reversible. Este proceso se puede repetir numerosas veces. Se caracterizan por estar compuestos de moléculas lineales con pocos o ningún enlace cruzado. Debido a su alto peso molecular, los polímeros nunca se convierten en fluidos ligeros (de baja viscosidad). Son polímeros que se disuelven o por lo menos se hinchan al contacto con solventes (IMPI, 1997). Entre este tipo de plásticos se encuentran el polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, acrílicos, nailon, entre otros.

### **Termoestables**

Consisten de moléculas lineales que por calentamiento forman irreversiblemente una red de enlaces cruzados, dando un producto final más duro, fuerte y resistente al calor que un termoplástico.

Por ejemplo las resinas epoxi (EP), resina fenólica (PF) o resina de poliéster (UP). En el estado de aplicación los termoestables son duros y quebradizos. Debido a la fuerte resistencia del movimiento molecular causado por la reticulación, la resistencia mecánica y la elasticidad no dependen de la temperatura, como ocurre con los termoplásticos o los elastómeros. Los termoestables no se pueden fundir y no es posible unirlos mediante procesos térmicos como la soldadura ultrasónica o la soldadura láser. Al sobrepasar la temperatura de descomposición  $T_d$ , el material se descompondrá químicamente (Klein, 2012).

### **Elastómeros**

Los elastómeros son plásticos con una amplia red de reticulación entre las moléculas. Normalmente, no pueden fundirse sin degradación de la estructura de la molécula. Por encima de la temperatura vítrea  $T_g$ , según el estado de aplicación, los elastómeros son elásticos blandos. Por debajo de  $T_g$  son elásticos duros a quebradizos. El valor de la temperatura vítrea aumenta al aumentar el número de enlaces cruzados. Ejemplos de elastómeros son la resina de butadieno (BR), resina de estireno butadieno (SBR) o resina de poliuretano (PUR) (Klein, 2012).

## **2.2 Polipropileno**

El polipropileno (PP) es un material termoplástico que se produce al polimerizar moléculas de propileno, que son las unidades monoméricas, en moléculas o cadenas de polímeros muy largas. Hay varias formas de unir los monómeros, pero el PP, como material empleado comercialmente está hecho con catalizadores que producen cadenas poliméricas cristalizables. El PP se clasifica de acuerdo a su tacticidad denominándolos como "isotáctico" (cristalizable) PP (i-PP) y PP "atáctico" (no cristalizable) PP (a-PP), respectivamente (Kissel, Han, & Meyer, 2003).

“El Polipropileno es uno de los plásticos conocidos como "Comodities" por su alto volumen de consumo, ya que en muchos aspectos es parecido al Polietileno de Alta Densidad” (IMPI, 1997).

El polipropileno tiene propiedades físicas, mecánicas y térmicas excelentes y deseables cuando se usa en aplicaciones a temperatura ambiente. Es relativamente rígido y tiene un alto punto de fusión, baja densidad y tiene relativamente una buena resistencia al impacto. Se presentan propiedades que identifican al polipropileno según el Instituto mexicano del plástico industrial (1997):

- Su elevado punto de fusión de 175°C proporciona una mejor resistencia térmica, que permite su uso en productos que requieren esterilización o pasteurización por calor como lo son las jeringas desechables o envases para alimentos.
- Presenta una densidad menor del rango de 0.89 a 0.91 g/cm<sup>3</sup>.
- Presenta excelente resistencia química ya que puede ser ligeramente atacado por algunos hidrocarburos no polares.
- Es sensible a la degradación por oxidación con calor o radiación UV, pero puede protegerse con aditivos adecuados.
- Presenta una moderada rigidez y tenacidad por lo que se clasifica como un plástico semirígido.
- Su resistencia a la abrasión es particularmente buena en comparación con el Polietileno.

Estas propiedades pueden variar de una manera relativamente simple al alterar el contenido y la distribución de la regularidad (táctica) de la cadena, las longitudes promedio de las cadenas, la incorporación de un comonomero como el etileno en las cadenas de polímeros y la incorporación de un modificador de impacto en la formulación de resina (Kissel et al., 2003).

Siendo un producto derivado de la Industria Petroquímica, es utilizado para la elaboración de diferentes insumos de consumo masivo como empaques flexibles, envases, material desechable, cuya demanda o adquisición proviene principalmente de los grandes centros industriales, agroindustriales y empresas productoras de material plástico (Superintendencia del Control de Poder del Mercado, 2016).

### **2.2.1 Tacticidad**

Las características de estado sólido del PP se producen porque el monómero de propileno es de forma asimétrica. Esta naturaleza asimétrica del monómero de propileno crea así varias posibilidades para unirlos en cadenas poliméricas que no son posibles con el monómero de etileno simétrico, y da lugar a lo que se conoce como isómeros estructurales e isómeros estereoquímicos en la cadena PP.

En Arranz et al. (2011) se detalla los tipos de polipropileno según su tacticidad, como se menciona a continuación:

- Polipropileno Atáctico (aPP): El grupo metilo tiene una ubicación espacial aleatoria dando lugar a un polímero totalmente amorfo y por tanto, blando y pegajoso, cuyas aplicaciones comerciales están en el campo de la modificación de asfaltos, impermeabilizaciones y adhesivos.
- Polipropileno Isotáctico (iPP): Los grupos metilo están situados en el mismo plano, por lo que las cadenas macromoleculares son capaces de cristalizar y este factor determina las propiedades mecánicas características de este material, como son: tenacidad, resiliencia, rigidez y resistencia al impacto.
- Polipropileno Sindiotáctico (sPP): Los grupos metilo adoptan disposiciones alternas a ambos lados del plano, formando una configuración regular que se repite a lo largo de la cadena. Debido a su peculiar estructura posee una menor cristalinidad que el PP isotáctico, por lo que tiene menor rigidez pero mayor resistencia al impacto y transparencia.

El elevado control del proceso es el que suscita que sea el polipropileno isotáctico el grado de mayor interés industrial con respecto a las configuraciones sindiotáctica y atáctica, debido a que presenta mejores propiedades mecánicas, que se derivan de una mayor cristalinidad.

### **2.3 Residuos plásticos**

El crecimiento de los niveles de bienestar en la sociedad moderna durante las últimas décadas ha provocado un enorme aumento en la producción de todo tipo de productos, que generan residuos de manera indirecta. Los plásticos han sido uno de los materiales con el crecimiento más rápido debido a su amplia gama de aplicaciones, versatilidad y costo relativamente bajo.

La cantidad de residuos plásticos generados es considerablemente menor que la de los plásticos producidos. La mayoría de los desechos plásticos se encuentran en los desechos sólidos municipales, así como en los flujos de desechos que surgen en aplicaciones de distribución, agricultura, construcción y demolición, muebles y artículos para el hogar, automotrices, electrónicos y eléctricos, o médicos.

“Hasta hace pocos años un producto que terminaba su vida útil se transformaba en basura. Hoy en día gran parte de los residuos se reinsertan en la economía de mercado como recursos” (ECOPLAS, 2011).

Los plásticos en la actualidad son materia prima de uso masivo, que tarda trescientos años en empezar a degradarse, lo que quiere decir que tarda muchos más en restituirse a la naturaleza, aproximadamente se consume un millón de bolsas por minuto en todo el mundo, y se sabe que aproximadamente un 5% de la producción mundial de derivados del petróleo se usan en la fabricación de plásticos, de los cuales solo el 1% de la producción mundial se recicla, por lo que el resto está en basureros, en ríos, mares, entre otros (Flores, 2009).

### **2.3.1 Métodos utilizados para la disposición final de residuos sólidos.**

#### **2.3.1.1 Rellenos sanitarios**

Como un primer intento de tratamiento de los residuos, se desarrollaron los rellenos sanitarios, es decir, se los comenzó a enterrar en condiciones controladas. Un relleno sanitario según el Texto Único de Legislación Secundaria Medio Ambiental, TULSMA (2017) dice que: “Es una técnica para la disposición de los desechos sólidos en el suelo sin causar perjuicio al medio ambiente y sin causar molestia o peligro para la salud y seguridad pública”.

Un relleno sanitario consiste en disponerlos en celdas debidamente acondicionadas y en un área del menor tamaño posible. Comprende el esparcimiento, acomodo y compactación de los desechos y/o residuos, reduciendo su volumen al mínimo aplicable, para luego cubrirlos con una capa de tierra u otro material inerte, por lo menos diariamente y efectuando el control de los gases, lixiviados y la proliferación (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2017).

El estudio que consiste en la investigación del manejo de los residuos sólidos, lo realizó el INEC, en coordinación con la Asociación de Municipalidades Ecuatorianas (AME), a los 221 Gobiernos Autónomos Descentralizados (GAD) del Ecuador, entre octubre del 2014 y junio del 2015. Según esta investigación, en el Ecuador se recolectaron, durante el 2014, 11.203,24 toneladas diarias de residuos sólidos. Siendo la Costa, la región que mayor recolección, la misma que se la registró con 6.229,92 toneladas diarias.

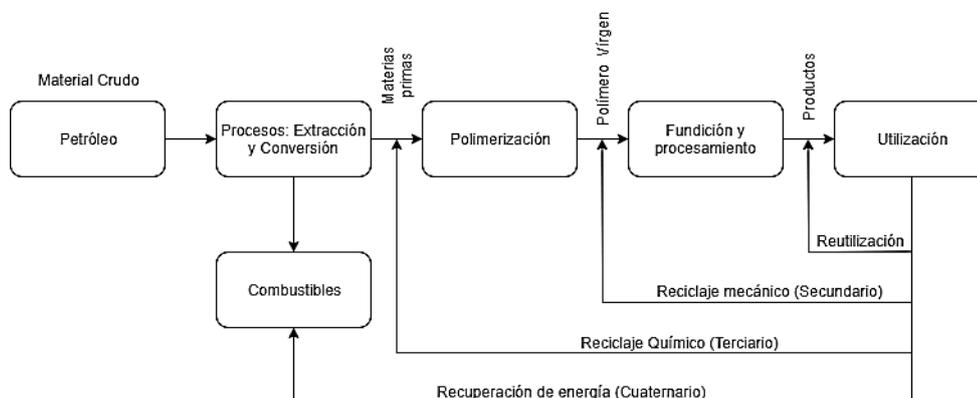
“En Ecuador, el 39% de los municipios disponen sus residuos sólidos en rellenos sanitarios, el 26% en botaderos controlados, el 23% en botaderos a cielo abierto y el 12% en celdas emergentes” (AME-INEC, 2014).

Con el paso de los años se fue percibiendo que los rellenos sanitarios llegarían a ser insuficientes para dar cabida al enorme caudal de residuos, y entonces se empezó a pensar en otras alternativas.

### 2.3.1.2. Reciclaje de materiales plásticos.

**Figura 1**

*Intervención de los tipos de reciclaje en la cadena de producción de polímeros.*



De acuerdo al Ministerio del Ambiente del Ecuador (2014) las técnicas de reciclaje se describen de la siguiente manera:

#### a) Reciclaje Mecánico Post Industrial (primario)

Este tipo de reciclaje es el que tiene lugar dentro del mismo proceso en que se genera el residuo, alternativa de valorización conducente a preservar el valor intrínseco de los residuos plásticos. Hace referencia al reciclaje de materiales plásticos industriales y se lleva a cabo normalmente mediante la reincorporación al proceso de fabricación del material plástico recuperado, que permite obtener un producto con desempeño equivalente al producto original elaborado con resina virgen.

#### b) Reciclaje Mecánico Post Consumo (secundario).

Se denominan así los procesos para aprovechar los residuos de productos hechos con materiales plásticos, una vez que estos han terminado su vida útil, para obtener productos que tienen una menor exigencia de desempeño a los elaborados a partir de resina virgen.

Solo un 15-20% de todos los residuos de plástico se pueden reciclar de manera efectiva mediante tecnologías de reciclaje mecánico convencionales (es decir, clasificación / trituración / lavado / extrusión). Más allá de este nivel, los plásticos se vuelven cada vez más mezclados y contaminados con materiales extraños como tierra, papel de aluminio, etiquetas de papel y restos de alimentos (Scheirs & Kaminsky, 2006).

**c) Reciclaje Químico (terciario).**

Es el tratamiento de residuos plásticos mediante procesos bioquímicos o físico-químicos para convertirlos nuevamente en sustancias químicas básicas aprovechables o en combustibles. Los tipos de reciclaje químico son: Pirolisis, Hidrogenación, Gasificación y otros.

**d) Reciclaje de Recuperación de Energía (cuaternario)**

Son los procesos que mediante combustión controlada aprovechan el alto contenido energético de los residuos plásticos como combustible alternativo.

**2.4. Pirólisis**

La pirólisis es la degradación de los polímeros a altas temperaturas en condiciones no oxidativas para producir productos valiosos (por ejemplo, combustibles y aceites). Considerada como una técnica de reciclaje terciario o de materia prima capaz de convertir residuos plásticos en combustibles, monómeros u otros materiales valiosos mediante procesos de craqueo térmico y catalítico. Este método puede aplicarse para transformar termoplásticos y termoestables en combustibles y productos químicos de alta calidad (Scheirs & Kaminsky, 2006). La tecnología de pirólisis también se conoce como craqueo de polímeros y sus principales ventajas son:

- Se puede tratar los desechos plásticos que de otra manera son difíciles de reciclar y crear productos reutilizables con una aceptación ilimitada en el mercado.
- Capacidad para manejar plástico sin lavar y sin clasificar. Esto significa que los plásticos muy contaminados, como la película de mantillo (que a veces contiene hasta un 20% de suciedad adherente / tierra) puede procesarse sin dificultad (Scheirs & Kaminsky, 2006).

El reciclaje pirolítico de desechos plásticos ya se ha logrado a escala comercial, aunque de manera limitada. Sin embargo, el desarrollo y la mejora de las tecnologías de reciclaje de plásticos de pirólisis en los últimos años tiene un gran potencial comercial.

**2.4.1. Tipos de pirólisis**

La temperatura es el parámetro de pirólisis de mayor influencia. Tomando como caso las poliolefinas (POs), en la medida en que la temperatura disminuya, las ceras y las fracciones parcialmente convertidas, tenderán a aumentar su rendimiento. Butler, Devlin, & McDonnell (2011) anuncia que:

- a) Pirólisis térmica:** Es usualmente realizada a altas temperaturas ( $>700^{\circ}\text{C}$ ), para producir una mezcla gaseosa C1-C4 junto con compuestos aromáticos (benceno, tolueno y xileno), o a bajas temperaturas ( $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$ ) en las que se obtienen gases con alto poder calorífico, aceites y ceras.
- b) Pirólisis catalítica:** Se realiza a temperaturas entre los  $390$  y  $425^{\circ}\text{C}$ , puede obtenerse una óptima producción de diésel. Procurando obtener vectores energéticos incorporables en el mercado, opera a bajas temperaturas. Adicionalmente, el aumento de la velocidad de reacción reduce el volumen necesario del reactor, y se puede aumentar la producción de iso-alcanos y compuestos ramificados, cíclicos y aromáticos; útiles en múltiples ámbitos de la industria petroquímica.

**Tabla 1**

*Comparación de aspectos generales entre la pirólisis catalítica y térmica.*

<b>Pirólisis Térmica</b>	<b>Pirólisis Catalítica</b>
Alta producción de gases C <sub>1</sub> y C <sub>2</sub> .	Alta producción de gases C <sub>3</sub> s y C <sub>4</sub> s
Olefinas son menos ramificadas.	Olefinas son más ramificadas.
Algunas diolefinas se generan a altas temperaturas.	Las parafinas se generan mediante transferencias de hidrógeno. Los aromáticos son producidos mediante la deshidrogenación de naftenos y ciclación de olefinas.
Productos con amplia distribución de pesos moleculares (limitada selectividad hacia la gasolina).	Alta selectividad hacia la gasolina (compuestos C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> ).
Reacción lenta comparada con la pirólisis catalítica.	Disminución en el tiempo de reacción y la temperatura de degradación.
Conversión limitada de los residuos carbonosos.	La distribución de los productos puede controlarse dependiendo del tipo de polímero y del tipo de catalizador. Catalizadores no adecuados pueden generar exceso de coque o de gas.

*Nota.* Tomado de Butler, Devlin, & McDonnell, 2011.

### 2.4.2. Mecanismos de degradación catalítica

La pirólisis de los plásticos sigue rutas complejas que no pueden ser descritas por una o más reacciones químicas, pero de manera única e imperfecta mediante fórmulas empíricas que presentan coeficientes estequiométricos fraccionados o sistemas completos de reacciones elementales. Por otra parte, la composición y la estructura de estos sistemas de reacción pueden variar con los detalles de la estructura molecular, tales como irregularidades de la cadena, incorporación de iniciadores o catalizadores, entre otros.

Los fragmentos formados en las primeras reacciones de craqueo se agrietan aún más en hidrocarburos de menor peso molecular en los sitios activos del catalizador. Los fragmentos primarios inestables se agrietan en reacciones de descomposición adicionales. El craqueo catalítico de hidrocarburos es una reacción en cadena que se supone que sigue la teoría de los iones de carbenio. Este mecanismo de cadena tiene tres etapas básicas: iniciación, propagación y terminación. Las siguientes reacciones elementales son las que se aplican, según Scheirs & Kaminskyn (2006):

#### a) Iniciación

#### b) Formación de radicales secundarios

- Despolimerización, formación de monómeros;
- Reacciones favorables y desfavorables de transferencia de hidrógeno;
- Transferencia intermolecular de hidrógeno (formación de parafinas y dienos);
- Isomerización a través de grupos vinilo;

#### c) Terminación por desproporción o recombinación de radicales.

El mecanismo de degradación de PP es similar al del PE ya que ambas son poliolefinas. Por lo tanto, la formación inicial de iones de carbono puede ocurrir por protonación causada por los sitios de ácido de Brønsted, o por una abstracción de hidruros por los sitios ácidos de Lewis (Negelein, Lin, & White, 1998).

Negelein et al. (1998) describe las reacciones que se dan en la pirólisis catalítica de PP.

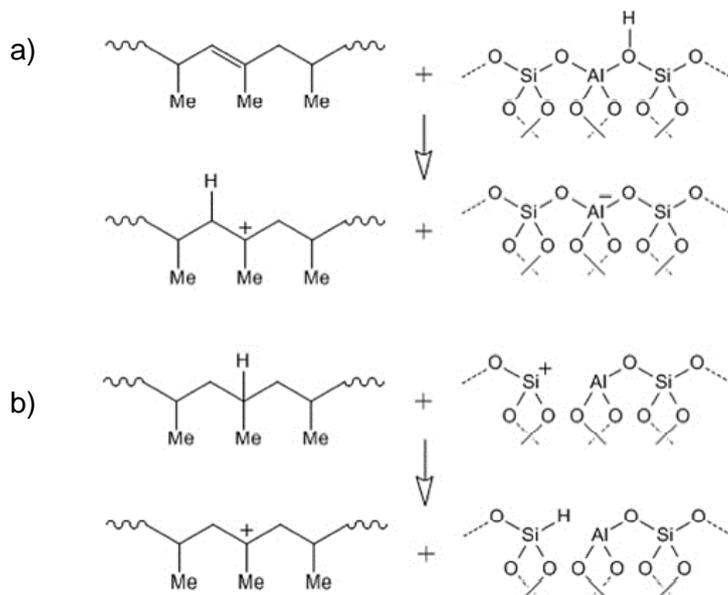
#### a) Reacción de iniciación

El craqueo catalítico generalmente pasa a través de un ion de carbenio, que se considera que ocurre por la extracción del ion hidruro del polímero o la adición de protón en la macromolécula de polímero en el paso inicial de la reacción. Los

sitios ácidos de los catalizadores ayudan a formar fragmentos moleculares más inestables a bajas temperaturas.

### Figura 2

*Mecanismo de reacción de iniciación del polipropileno.*

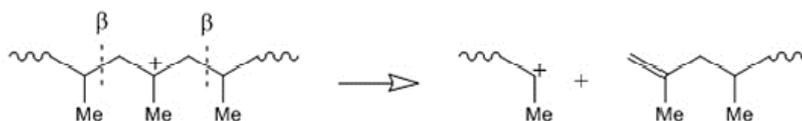


*Nota.* Tomado de Negelein et al., 1998.

Este catión puede sufrir una escisión  $\beta$  que da como resultado un fragmento polimérico insaturado y un ion de carbono secundario.

### Figura 3

*Mecanismo de reacción de iniciación del polipropileno, escisión beta.*



*Nota.* Tomado de Negelein et al., 1998

### b) Reacción de propagación

Estos pueden extraer hidruros de otras moléculas, dando lugar a parafinas y nuevos iones de carbono.

**Figura 4**

*Mecanismo de reacción de propagación del polipropileno.*

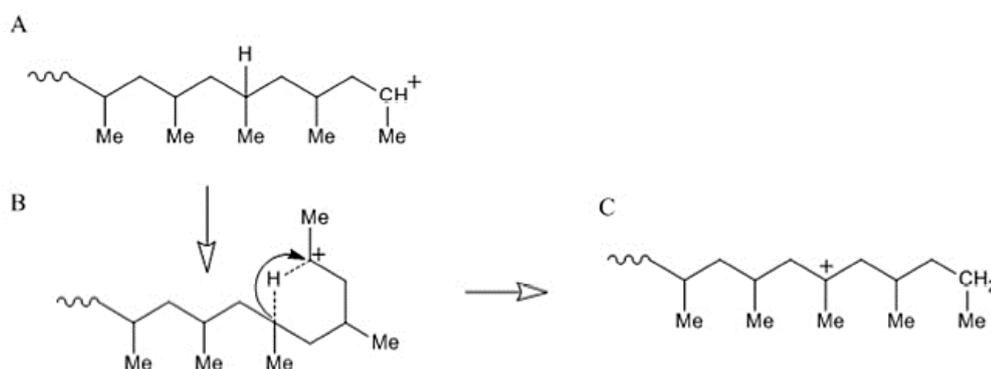


*Nota.* Tomado de Negelein et al., 1998.

O pueden convertirse en iones de carbono terciarios por transferencia intramolecular de hidruros para lograr una mayor estabilidad.

**Figura 5**

*Transferencia intermolecular de hidruros.*

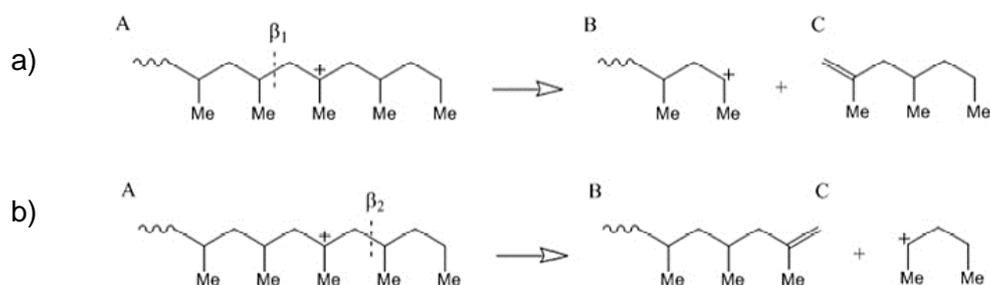


*Nota.* Tomado de Negelein et al., 1998

A su vez, estos iones terciarios pueden sufrir una división  $\beta$  y dar lugar a un compuesto olefínico y un ion de carbono secundario (a) y (b).

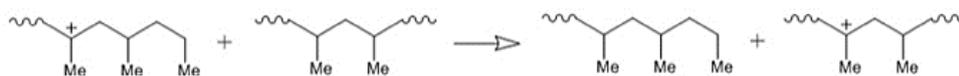
**Figura 6**

*División beta.*

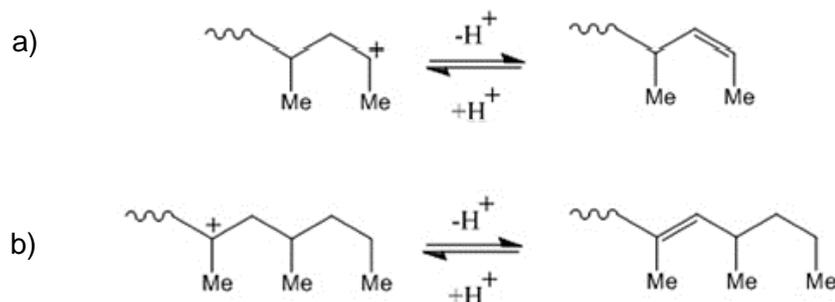


*Nota.* Tomado de Negelein et al., 1998.

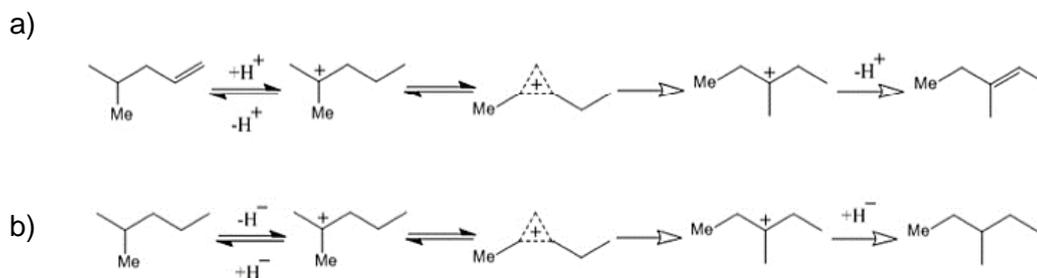
También puede sufrir una transferencia intermolecular de hidruros, lo que lleva a parafinas y nuevos iones de carbono.

**Figura 7***Transferencia termolecular de hidruros.**Nota.* Tomado de Negelein et al., 1998.**c) Reacción de transferencia del hidrógeno**

Cualquier dióxido de carbono secundario o terciario puede perder un protón y dar una olefina. Este último aún puede protonarse y generar iones de dióxido de carbono terciario (a) y (b).

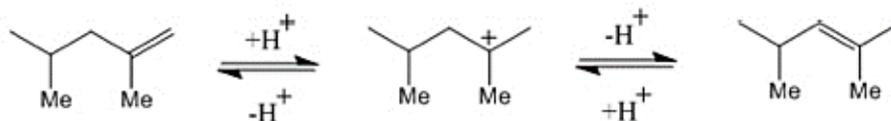
**Figura 8***Reacción de transferencia de hidrógeno.**Nota.* Tomado de Negelein et al., 1998.**d) Reacción de terminación**

Los compuestos formados pueden experimentar además reacciones de:

**Figura 9***Isomerización estructural (a) y (b).**Nota.* Tomado de Negelein et al., 1998

**Figura 10**

Reacción de terminación, doble enlace.

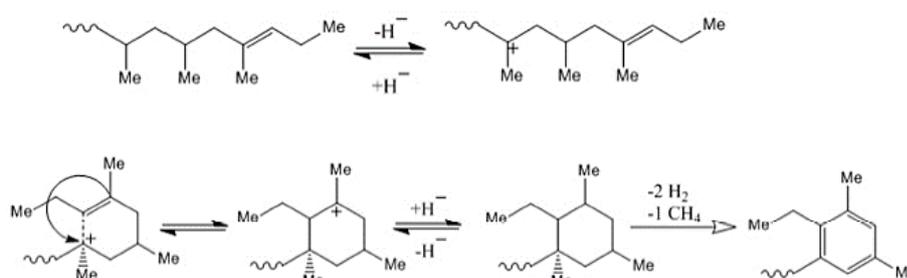


Nota. Tomado de Negelein et al., 1998.

Y,

**Figura 11**

Reacciones de ciclación y aromatización (a) y (b).



Nota. Tomado de Negelein et al., 1998.

Los mecanismos de estas reacciones son idénticos a compuestos formados por la degradación catalítica de PE.

### 2.4.3. Variables que influyen en la pirólisis de plásticos

La pirólisis catalítica puede llevarse a cabo variando factores tales como: el nivel de temperatura, tiempo de reacción, presión, proporción de catalizador y este a la vez puede estar en presencia o ausencia de gases o líquidos reactivos, según Scheirs & Kaminsky (2006) se detalla a continuación:

#### 2.4.3.1 Tipo de plásticos

Los polímeros están constituidos estructuralmente por átomos de carbono unidos por enlaces simples o dobles.

Por lo tanto, cada polímero tiene un valor calorífico específico. Por ejemplo: el polietileno y el polipropileno tienen valores caloríficos de 18 720 BTU / lb y 18 434 BTU / lb, respectivamente.

Cuando cualquier polímero se descompone o la estructura del polímero se fragmenta aleatoriamente, cada fragmento, dependiendo del número de átomos de carbono, puede clasificarse en varios tipos de combustibles

Por lo tanto, la pirólisis de polímeros como PE, PP y PS produce hidrocarburos valiosos.

#### **2.4.3.2 Temperatura**

La temperatura es la variable operativa más importante, ya que determina tanto la velocidad de descomposición térmica como la estabilidad de la materia prima y los productos de reacción.

La pirólisis de los plásticos se produce a baja ( $<400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), media ( $400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) o alta temperatura ( $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

#### **2.4.3.3 Tiempo de residencia**

Los tiempos de residencia más largos favorecen una conversión secundaria de los productos primarios, lo que produce más coque, alquitrán y productos térmicamente estables, lo que oculta gradualmente el efecto de la estructura del polímero original.

#### **2.4.3.4 Tipo de reactor**

Determina principalmente la calidad de la transferencia de calor, la mezcla, los tiempos de residencia en fase líquida y gas y el escape de productos primarios.

#### **2.4.3.5 Presión**

La presión es generalmente atmosférica. Operación subatmosférica, ya sea utilizando vacío o diluyentes, por ejemplo se puede seleccionar vapor si los productos más deseables son térmicamente inestables.

La baja presión (al vacío, o en presencia de un diluyente inerte) favorece la producción de productos primarios, incluido el monómero, aumenta el rendimiento de alquitranes y la alta presión favorece las fracciones líquidas complejas (Scheirs & Kaminsky, 2006).

#### **2.4.3.6 Tipos de catalizadores:**

Los catalizadores son una clase de compuestos especialmente seleccionados, diseñados y optimizados para influir en la cinética y el mecanismo de reacción, y por lo tanto, la distribución del producto.

El objetivo principal de los catalizadores es:

- Convertir los productos en fase de vapor en una gasolina (gasolina) de mayor octanaje. Otro propósito puede ser acelerar la descomposición, utilizando ácidos y bases para promover la descomposición de poliamidas y poliésteres.
- Reduce significativamente las temperaturas y tiempos de reacción. Se obtienen conversiones mayores con temperaturas y tiempos menores en comparación con el craqueo térmico (Aguado, Serrano, Escola, & Briones, 2011).
- Proporciona un mejor control sobre la distribución de productos en el craqueo de PEBD, PEAD y PP. Mientras la degradación meramente térmica da como resultado un amplio intervalo de productos, la selectividad hacia determinadas fracciones puede incrementarse mediante la utilización de un catalizador adecuado. Por ejemplo, la selectividad a productos en el intervalo de la gasolina (C5-C12) aumenta en gran medida usando catalizadores. Los aceites obtenidos mediante craqueo catalítico contienen, además, menos compuestos lineales y más compuestos ramificados y aromáticos (Aguado et al., 2011).

Se pueden usar catalizadores desechables para eliminar las impurezas. La actividad del catalizador, la selectividad y la estabilidad son consideraciones importantes.

Mediante el uso de catalizadores de pirólisis al vacío y craqueo a baja temperatura, es posible obtener un rendimiento de combustibles líquidos de hasta el 80%, y el producto resultante se asemeja al combustible diésel, queroseno, gasolina u otros líquidos de hidrocarburos útiles.

En presencia de catalizadores, se produce un craqueo catalítico heterogéneo en la interfaz de la superficie del polímero fundido y los catalizadores sólidos. Los pasos principales de las reacciones son los siguientes: difusión en la superficie del catalizador, adsorción en el catalizador, reacción química, desorción del catalizador, difusión a la fase líquida. La velocidad de reacción de las reacciones catalíticas siempre está determinada por la reacción elemental más lenta. Las reacciones elementales dominantes del controlador de velocidad son la unión del polímero al sitio activo del catalizador.

Pero la selectividad de los catalizadores en materias primas y productos podría ser importante. La selectividad se ve afectada por el tamaño molecular y la forma de las materias primas, productos intermedios y productos.

En base a las investigaciones de Hernández (2007), anuncia parámetros adicionales que afectan al proceso de pirólisis y que debería ser tomados en cuenta, como se menciona a continuación:

#### **2.4.3.7 Velocidad de calentamiento**

Se puede distinguir dos tipos de procesos extremos en función de la velocidad de calefacción utilizada: pirolisis lenta y pirolisis rápida. En una pirolisis lenta, la velocidad de calefacción es del orden de K/min o incluso K/h. En este caso, la fracción sólida aumenta su rendimiento descendiendo el de gases y líquidos. En una pirolisis flash se emplean velocidades de calefacción superiores a 250 K/s y se favorece la formación de productos líquidos y gaseosos.

#### **2.4.3.8 Cantidad de carga en el reactor y tamaño de la partícula del catalizador.**

Afectan fundamentalmente a la transferencia de la materia y a la transmisión de calor en el reactor, ya que las partículas grandes no se calientan tan rápidamente como las pequeñas. Existen trabajos en donde se ha evaluado esta variable y muestran que “cuanto menor es el tamaño de la partícula degradada menor es la cantidad de fracción sólida obtenida, mientras que la producción de la fracción líquida y gaseosa aumenta” (Karaduman, Simsek, Cicek, & Bilgesu, 2001)

El tamaño de partícula del catalizador utilizado también puede influir en el proceso puesto que puede afectar a la efectividad de la degradación, debido a la influencia que el tamaño de poro y acidez del catalizador tiene sobre el proceso de craqueo.

Se observaron que los catalizadores con un pequeño tamaño de partícula daban lugar a una rápida degradación del material evaluado, incrementando la fracción de los hidrocarburos más pesados (por encima de C<sub>12</sub>) debido a la gran actividad de los sitios ácidos situados en la superficie externa del mismo. Por el contrario de los catalizadores con un mayor tamaño de partícula presentaba una menor actividad y producían una fracción líquida con una distribución de átomos de carbono más estrecha.

#### **2.4.3.9 Densidad y humedad de la carga en el reactor.**

Una elevada densidad de la muestra a pirolizar provoca la captura de los productos como alquitranes conduciendo a una mayor degradación de los mismos y por lo tanto un descenso de producción de la fracción sólida e hidrocarburos pesados. Además si la muestra presenta un alto contenido de 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 líquida.

## 2.5. Productos de pirólisis

Los principales productos de salida son las fracciones de hidrocarburos gaseosos y líquidos que son notablemente similares a los productos de craqueo de la refinería. Su composición química y sus propiedades dependen en gran medida a la composición de la carga de entrada.

El proceso de pirólisis catalítica se caracteriza por el alto rendimiento de combustible líquido, mientras que los rendimientos de residuos sólidos y gaseosos no condensables son inferiores respecto a la pirólisis térmica.

El proceso convierte los plásticos de desecho mediante pirólisis catalítica a 270–370 ° C en presencia de un catalizador de intercambio iónico (descrito como un catalizador de zeolita de aluminosilicato de sodio y altamente cristalino). La composición de los productos finales de la despolimerización catalítica que describe Scheirs & Kaminsky (2006) es:

- Combustible líquido (diésel) 93–95%
- Gas no condicional 4–5%.
- Residuos sólidos <1%

La producción de gasolina, queroseno y diésel a partir de desechos plásticos es una solución tecnológica emergente ante la gran cantidad de plásticos que no pueden ser recuperados económicamente por el reciclaje mecánico convencional (Scheirs & Kaminsky, 2006).

## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA

El trabajo de titulación se llevó a cabo en el Complejo de Laboratorios de la Carrera de Ingeniería Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE Sede Latacunga, y en el Laboratorio de Combustibles, Biocombustibles y Aceites Lubricantes de la Escuela Politécnica Nacional (EPN). El catalizador regenerado fue proporcionado a través de un proyecto de titulación de pre-grado conjunto con la Escuela Politécnica de Chimborazo (ESPOCH) el mismo que sirvió para el desarrollo de esta investigación y fue almacenado herméticamente para su posterior uso en un desecador al vacío. A continuación se detalla una lista de equipos, materiales de laboratorio y reactivos:

#### 3.1 Equipos, materiales y reactivos

##### 3.1.1 Equipos

- Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR con accesorio de muestre universal ATR, marca Perkin Elmer.  
Modelo: Spectrum One, PerkinElmer modelo Frontier.  
Rango de barrido 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  y resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$
- Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), marca Netzsch.  
Modelo: DSC 204 F1 Phoenix®  
Intervalo de temperaturas:  $-180^{\circ}\text{C}$  a  $700^{\circ}\text{C}$   
Tasas de calentamiento: 0,001 K/min a 200 K/min  
Intracooler para el rango extendido:  $-85^{\circ}\text{C}$  a  $600^{\circ}\text{C}$
- Difractómetro, marca PaNalytical EMPYREAN  
Configuración:  $\theta - 2\theta$  (Geometría de Bragg-Brentano)  
Rango: Desde  $5.000^{\circ}$  hasta  $60.000^{\circ}$  y 3 sec/step.  
Características del tubo de rayos X  
Material: Cobre  
Radiación  $K \propto \lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  a 45 kV y 40 mA.
- Microscopio Electrónico de Barrido, marca TESCAN  
Modelo: MIRA 3 FEG SEM  
Resolución: 1.0 nm a 30 kV  
1.8 nm a 1 kV  
0.8 nm a 30 kV (STEM)

- Balanza analítica digital, marca BOECO  
Modelo: BPS 40 PLUS  
Max 750 g, min 20 mg; Resolución de 1mg.
- Estufa de Convección Forzada, marca ESCO  
Modelo: Isotherm OFA  
Capacidad: 115 L
- Desecador al vacío.
- Columna de craqueo controlada desde computador (PC), con SCADA y Control PID, marca BOECO.  
Modelo: QCCC.
- Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.  
Cromatógrafo de gases, marca Perkin Elmer  
Modelo: Clarus 680  
Tipo de detector: GC/MS  
GC/Espectrómetro de masas, marca Perkin Elmer  
Modelo: Claurus SQ 8 T  
Columna  
Descripción: Zebron™ ZB-5MS  
Espesor de la película (µm): 0,25  
Temperatura Max.: 325°C  
L(m):30  
ID(mm):0,25

### 3.1.2 Materiales

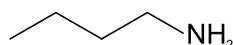
- Vasos de precipitación de 50, 400, 600 mL.
- Corchos esmerilados.

### 3.1.3 Reactivos

- N-butilamina, suministrado por MERCK KGaA.  
Pureza  $\geq 99,0$  %, No. CAS 109-73-9

#### Figura 12

*Estructura de la N-butilamina*



- Catalizador regenerado de la unidad de craqueo catalítico fluidizado FCC.

### 3.2 Acondicionamiento de la materia prima.

La materia prima utilizada son residuos triturados de gavetas, sillas, juguetes, tápers y botellas; proceden de centros de reciclaje ubicados en la ciudad de Riobamba. Los residuos fueron recolectados, pesados y tratados para eliminar impurezas como: aceites, grasas, combustibles, tierra, entre otros; con el propósito de obtener combustibles limpios. A continuación se detalla el procedimiento: Se retiró las etiquetas y tapas (en el caso de botellas) del material reciclado.

- Se procedió a lavar estos residuos con NaOH y abundante agua.
- Y finalmente se los secó, extendiéndolos en una superficie limpia y al ambiente.

#### Figura 13

*Residuos de polipropileno reciclado.*



El código de la resina de polipropileno es colocado por el fabricante generalmente en su envoltura y en ocasiones en el producto; lo que dificulta la identificación de la resina que conforma el plástico, por lo que es necesario caracterizarlo mediante métodos como la Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

#### 3.2.1 Muestreo de la materia prima

El proceso experimental de polipropileno reciclado se realizó seleccionando una cantidad determinada de materia prima.

El tamaño de la muestra se determina mediante la ecuación de Martínez (2012) para poblaciones infinitas.

$$n = \frac{Z^2 PQ}{E^2} \quad (1)$$

Donde:

n: El tamaño de la muestra

Z: Valor dependiente del nivel de confianza fijado por el investigador

$E^2$ : Error de muestreo (margen de error que el investigador fija)

PQ: Grado de variabilidad de la muestra, en caso de desconocerse P:0.5 y Q: 1-P

Para obtener una muestra representativa de la población, se establece un nivel de confianza del 95%, con un valor  $Z=1.96$  de acuerdo a las tablas de distribución de Gauss. "Teniendo en cuenta la variedad de la población, se admite un 10% de error en el muestreo"(Martínez, 2012).

El tamaño de muestra estimado es de

$$n = \frac{Z^2 PQ}{E^2} = \frac{(1.96)^2 * 0.5 * 0.5}{(0.1)^2} = 96.04 \text{ kg}$$

Del lote de trabajo se seleccionó muestras de manera aleatoria y se las homogeneizó. La masa de trabajo fue de 10kg.

Para realizar la parte experimental, primero se caracterizó el plástico reciclado para asegurarnos que sea polipropileno. Por lo que se procedió a tomar una muestra representativa mediante el método de cuarteo, que se detalla a continuación:

- a) Se extendió sobre una superficie plana todo el plástico.
- b) Luego se formó un círculo con el plástico y se lo dividió en 4 partes iguales.
- c) El procedimiento anterior se realizó sucesivamente hasta tener una muestra de 10 g, la misma que fue analizada.

Considerando la capacidad del reactor, se asignó 320 gramos para cada ensayo.

### **3.2.2 Caracterización de la materia prima.**

Los análisis de FT-IR Y DSC fueron desarrollados en el Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros (CIAP) de la Escuela Politécnica Nacional.

#### **3.2.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)**

##### **1. Acondicionamiento**

La muestra se sometió a secado en una estufa a 120°C por tres horas con el propósito de eliminar restos de humedad.

Se pesan 50 mg de la muestra de polipropileno reciclado para fundirla.

## 2. Preparación del FT-IR

Seleccionar el tipo de cristal HATR, en este caso para sólidos y colocarlo en la parte superior de HATR.

Limpiar el HATR con algodón y alcohol asegurándose de que se encuentre sin muestra.

Seleccionar las condiciones de trabajo.

## 3. Medición

En la ventana *Spectrum Scan and Instrument Setup*, seleccionar el icono *sample* y llenar los siguientes campos: nombre de la muestra y una pequeña descripción para la identificación de la misma.

En el icono *scan* seleccionar el rango de longitud de onda ( $4000-650\text{ cm}^{-1}$ ).

Seleccionar el número de scans dependiendo del ruido instrumental esperado.

Definir la resolución del espectro en  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Colocar la muestra y verificar el ajuste de pie de presión.

Se cierra la cámara del FT-IR y se procede con el análisis.

## 4. Espectro

Los datos obtenidos son seleccionados para el rango  $4000-650\text{ cm}^{-1}$  e identificados con la base de datos de la biblioteca del equipo.

### Figura 14

*Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR.*



### 3.2.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se emplea el análisis de DSC para determinar las transiciones térmicas del polipropileno reciclado.

**Figura 15**

*Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), marca Netzsch.*



Se pesó 14.38 mg de la muestra, la misma que fue colocada en una celda de aluminio y luego fue sellada. El análisis se realizó bajo condiciones que se muestran a continuación.

**Tabla 2**

*Condiciones de operación para el análisis DSC de polipropileno reciclado.*

<b>Característica</b>	<b>Condiciones de operación</b>
Gas empleado	Nitrógeno
Flujo	250 mL/min

Realizándose dos barridos en diferentes etapas, las mismas que se muestran en la Tabla 3. Con la ayuda del software Netzsch Proteus propio del equipo se determinó la temperatura de fusión del polipropileno reciclado.

**Tabla 3**

*Condiciones de operación y etapas del análisis.*

<b>Etapas</b>	<b>Rango de temperatura</b>	<b>Tasa de calentamiento (°C/min)</b>
Primer calentamiento	Desde la temperatura ambiente ( $T_a$ ) hasta 200°C	10
Paso isotermal	Temperatura constante de 200°C, por 5 min.	
Primer enfriamiento	Desde 200°C hasta la 50°C	
Segundo calentamiento	Desde 50°C hasta los 300°C	10
Segundo enfriamiento	Desde 300°C hasta la $T_a$	

La fusión de polipropileno se produce como una gama, por lo que un punto de fusión se determina mediante la búsqueda de la temperatura más alta de un gráfico de calorimetría diferencial de barrido.

### 3.3 Caracterización del catalizador

La muestra se precalentó en una estufa a 100°C por tres horas para asegurarnos de que no contenga agua y si fuere el caso eliminar el agua absorbida así como otros volátiles.

Los análisis de Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X fueron realizados en el Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales del Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CENCINAT), perteneciente a la Universidad de las Fuerzas Armadas "ESPE" Matriz.

#### Figura 16

*Aspecto físico del catalizador regenerado utilizado.*



#### 3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica permite identificar la estructura cristalina de los sólidos. Existen algunos tipos de zeolitas, cada una tiene una característica y disposición espacial cristalina específica, por lo que permite identificar el tipo y pureza de la zeolita que se está utilizando.

**Figura 17**

*Difractómetro de rayos X, PANalytical Empyrean.*



Para determinar la estructura cristalina del catalizador regenerado, se analizó los picos obtenidos en los difractogramas. El desarrollo de este análisis fue realizado de la siguiente manera:

**a) Preparación de la muestra**

La muestra de zeolita utilizada para el análisis fue un polvo fino y homogéneo, con el objetivo de que al colocarla en un porta muestras sea prensada y ligeramente compactada manteniendo firme la muestra. La superficie debe ser lo más plana y lisa posible para que al exponerla a un haz de rayos X, los numerosos y pequeños cristales estén orientados en todas las direcciones posibles y atraviesen el material. Se espera que un número significativo de partículas estén orientadas de forma que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles.

**b) Colocación de la muestra**

La muestra en forma de polvo se colocó en un portamuestra que se ubica en forma vertical.

**Tabla 4**

*Condiciones de operación.*

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Promedio de mediciones	3
Ángulos	Intervalos de 5°C a 90°C ( $\theta - 2\theta$ )
Número de corridas por muestra	5

El difractómetro consta de un detector móvil de rayos X que para cada ángulo  $2\theta$  registra la intensidad permitiendo obtener el difractograma propio del material.

### c) Interpretación de los diagramas de difracción

La identificación de las especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas, mediante el software High Score Plus. El Software determina el ángulo de difracción  $2\theta$  por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg, la distancia  $d$  se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos.

Ecuación de Bragg

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (2)$$

Donde:

$n$ =Número entero que representa el orden de la difracción

$d$ =Distancia interplanar del cristal

$\lambda$ =Longitud de onda de los rayos X

$\theta$ =Ángulo entre los incidentes y los planos de dispersión

Para la identificación de las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizó patrones de difracción contenidos en la base de datos del software.

### 3.3.2 La microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å) (Musci, 2018).

**Figura 18**

*Microscopio Electrónico de Barrido.*



El análisis se realizó en diferentes puntos de la muestra seleccionada aleatoriamente, con el objetivo de obtener una colección representativa de valores que describa dicho material.

Se tomó una muestra de 2 mg de catalizador regenerado, se adhirieron a una cinta de fibra de carbono y se analizaron bajo vacío a 1 Pa. Estas condiciones permiten hacer las mediciones SEM y EDS sin recubrir las muestras con un conductor.

Posterior a ello se colocó la muestra en una rejilla F/C Cu para microscopía de transmisión, se insertó la rejilla en el carrusel, y luego en el Microscopio Electrónico de Barrido. El ensayo se realizó en modo transmisión con campo claro, a una distancia de trabajo de 5 nm, una tensión de 15 kV y modo de escaneo Resolution.

Después se midió el diámetro de la partícula por medio del programa Fitch.

### **3.3.3 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)**

El análisis de dispersión de energía de rayos X permite la obtención de “firmas” características de los distintos elementos químicos presentes en la muestra. Es un análisis de intensidades relativas de cada elemento que permiten obtener concentraciones de elementos como es en este caso de estudio la relación Si/Al y carbono.

El análisis se realizó en condiciones similares al SEM, y utilizando el mismo equipo ya que la interacción de haz de electrones brinda distintos tipos de respuestas en función a la energía de haz de electrones incidentes.

### 3.3.4 Determinación de la acidez del catalizador regenerado por desorción programada a temperatura por amonio.

El contenido de ácido total de los catalizadores se midió mediante desorción programada a temperatura de NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-TPD), usando un sistema automatizado Micromeritic Autochem II 2920. El catalizador se calentó y en el perfil de TPD se detectó mediante un detector TCD, se analizó con un software Microactive Data Analysis. Finalmente se tituló con una solución acuosa de HCl 0,01 N, el resultado se preparó con el acidez de las áreas de los perfiles de desorción.

**Tabla 5**

*Condiciones de operación del TPD.*

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
Caudal medido	25.07	cm <sup>3</sup> STP/min
Señal de desplazamiento	-1.64836	-
Velocidad	5	°C/min
Calibración con Amoniaco	0.1-1	mL

### 3.3.5 Área superficial (BET) absorción de N<sub>2</sub>

Esta técnica determina el área superficial específica de materiales sólidos porosos como la zeolita utilizada en este estudio. Las mediciones se realizaron en los laboratorios de la Universidad Central del Ecuador.

Las muestras fueron inicialmente desgasificadas a 200°C al vacío por una hora aproximadamente a modo de eliminar contaminantes absorbidos (principalmente H<sub>2</sub>O del ambiente), luego se enfrió hasta temperatura ambiente y se procede a la medición a la temperatura de licuefacción del nitrógeno (-196°C).

El área superficial BET del catalizador regenerado medido por este método es utilizado para compararlo con otros catalizadores naturales y sintéticos usados en procesos similares. Esto debido a que la reacción de degradación es una reacción esencialmente superficial, por lo que su área específica se hace un antecedente relevante.

### 3.4 Proceso de pirólisis

#### 3.4.1 Montaje del equipo

**Figura 19**

*Esquema de la Columna de Craqueo controlada por computador QCC.*



La Columna de Craqueo controlada por computador QCC es empleada para el estudio de los parámetros de reacción de la pirólisis catalítica según el diseño experimental propuesto. El equipo que se muestra en la figura 18 tiene las siguientes características:

- El equipo es controlado desde un ordenador que permite registrar los datos obtenidos en cuanto a variables de temperatura y presión.
- Los sistemas que intervienen en la reacción como: refrigeración, vacío y calefacción son de vidrio; se encuentran fijados mediante una estructura de perfil de aluminio anodizado y paneles en acero pintado que garantizan estabilidad y resistencia.
- El matraz esférico esmerilado con 2 bocas está diseñado para ubicar la columna de destilación y la termocupla, dicho matraz tiene una capacidad de 1 L y se

encuentra constituido de vidrio borosilicato 3.3 de alta resistencia térmica y mecánica.

- d) El sistema de separación comienza desde la columna de destilación, la cual posee una combinación de uniones vidrio-vidrio. Las uniones horizontales permiten el contacto entre el vapor y el líquido, mientras que el cabezal de vidrio (inclinación de 45°) garantiza que el líquido de las paredes regrese al centro de la columna. Luego el refrigerante Liebig-west para la condensación con ajustes intercambiables que se encuentra conectado al cabezal en la parte superior de la columna de destilación, y se deposita en el embudo de decantación de 500 mL.
- e) El sistema consta de 4 termopares tipo J y 2 sensores de presión, para la respectiva toma de temperatura y presión, los cuales que se encuentran situados en puntos clave.
- f) La manta calefactora permite el incremento de la temperatura del reactor hasta 450°C como temperatura máxima de trabajo.
- g) La bomba de vacío posee una trampa para protegerla de la deposición de vapor químico.
- h) El equipo posee seis agarraderas de plástico que están constituidas de PTFE de alta resistencia térmica.
- i) La interface del software SCADA permite controlar y adquirir datos de las variables de temperatura y presión, además se las puede visualizar en un entorno gráfico.

### 3.4.2 Procedimiento experimental

Se llevó a cabo nueve ensayos de pirólisis catalítica de PP reciclado y un ensayo de pirólisis térmica en la columna de craqueo controlada desde computador, con SCADA y Control PID.

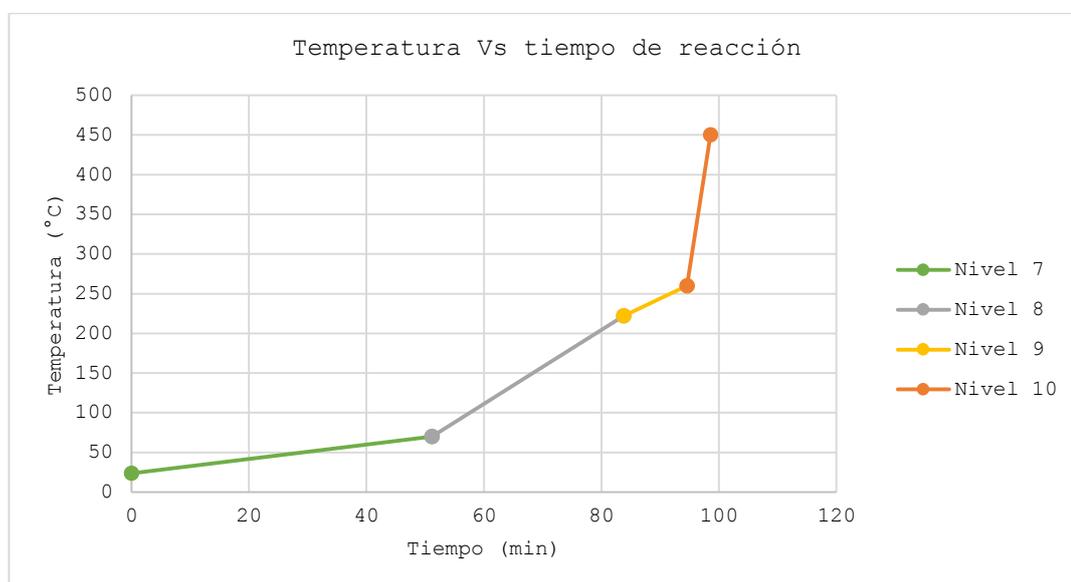
Para cada ensayo se pesó 320 gr de muestra de PP reciclado en una balanza analítica. Luego la muestra pesada se depositó en un reactor de vidrio de 1L, junto a las proporciones catalizador/plástico mencionadas en la Tabla 7, en dicha tabla se describe tres relaciones catalizador/plástico empleadas en cada uno de los ensayos, con tiempos de residencia definidos.

El equipo se armó conforme se muestra en la figura 19, adicional a esto en las uniones vidrio-vidrio se colocó teflón para una mejor hermetización del sistema.

Luego se procedió a purgar el interior con vacío durante un minuto para crear un ambiente libre de oxígeno, y se reguló la tasa calentamiento, así como la temperatura final del ensayo que fue de 450°C (temperatura máxima del reactor). Se programó la manta de calentamiento a un nivel inicial de 7 hasta la temperatura de 70°C, luego se realizó el cambio a un nivel 8 hasta la temperatura de 222°C, posteriormente a un nivel 9 hasta la temperatura de 260°C y finalmente se cambió al nivel 10 para llegar a una temperatura de 450°C, como se muestra en la figura 20.

**Figura 20**

*Rampa de calentamiento del proceso de pirólisis catalítica de Polipropileno reciclado.*



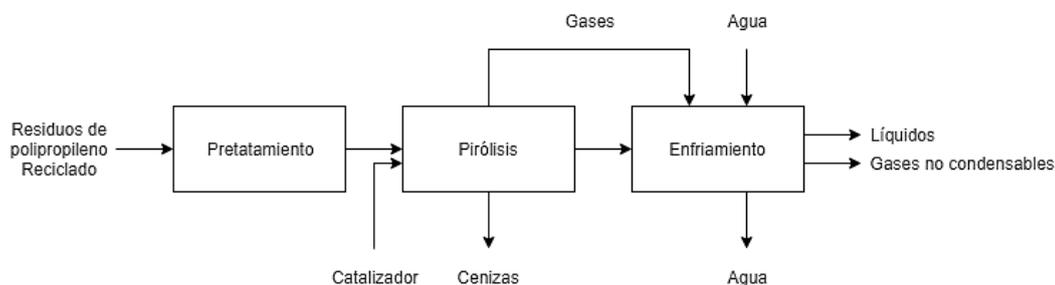
Una vez completado el ensayo, el sistema se enfrió a temperatura ambiente y se recolectaron los productos resultantes del proceso de pirólisis.

Los productos gaseosos, líquidos y sólidos fueron recolectados por separado, los líquidos en botellas ámbar, los gases en bolsas de Tedlar de 1 L y los sólidos en papel aluminio, para proceder con los respectivos análisis.

De forma resumida se puede visualizar el procedimiento experimental llevado a cabo en el esquema de la figura 21.

**Figura 21**

*Esquema del proceso de pirólisis catalítica de los residuos del polipropileno reciclado.*



### 3.4.3 Parámetros y variables del proceso de pirólisis catalítica.

Se realizó ensayos experimentales a la temperatura de 450°C, con las relaciones catalizador/plástico de 1/50, 1.5/50, 2/50, en tiempos de residencia de 1 h, 1.5 h y 2 h de reacción; las relaciones catalizador/plástico se seleccionaron en base a bibliografía de Corma et al. (2003), para realizar el proceso de pirólisis catalítica y obtener de esta forma la distribución de productos por cada 320 gr de polipropileno reciclado.

Las variables en el proceso son la relación catalizador/plástico y el tiempo de residencia, mientras que los parámetros son la cantidad de muestra, temperatura y presión. En la Tabla 7 y 8 se muestran los valores de los parámetros y el número de tratamiento para cada una de las variables.

**Tabla 6**

*Variables del proceso de pirólisis y número de tratamientos.*

Tiempo de residencia (h)	Relación catalizador/plástico		
	1/50	1.5/50	2 /50
1	T1	T4	T7
1.5	T2	T5	T8
2	T3	T6	T9

**Tabla 7**

*Parámetros del proceso de pirólisis catalítica de polipropileno.*

Parámetro	Valor
Cantidad de muestra (polipropileno reciclado)	320 gr
Temperatura	450°C
Presión de operación	0.45 bar

### 3.4.4 Cuantificación de productos y determinación del rendimiento global del proceso de pirólisis catalítica.

Se realizó un balance de masa para cada tratamiento, en donde los porcentajes en peso se obtuvieron por el método gravimétrico identificando la fracción de gases, líquidos y residuos, y así determinando el mayor rendimiento de la fracción líquida obtenida.

- a) Se pesó los productos sólidos y líquidos, y la cantidad de productos gaseosos se determinó por diferencia entre el peso inicial de la muestra pirolizada y el peso de los productos sólidos y líquidos, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$W_G = W_i - W_L - W_S \quad (3)$$

Donde:

$W_G$ : Cantidad de gas producida de la pirólisis, gr.

$W_i$ : Peso inicial de la muestra, gr.

$W_L$ : Peso de los productos líquidos obtenidos, gr.

$W_S$ : Peso de sólidos en el reactor, gr.

- b) Rendimiento global del proceso de pirólisis, se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\eta_{parcial(\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_{PP}} \times 100 \quad (4)$$

Donde:

$\eta_{parcial}$ : Rendimiento del proceso de pirólisis respecto a los productos líquidos obtenidos, %.

$W_2$ : Peso del envase y de los productos líquidos producidos de la pirólisis.

$W_1$ : Peso del envase.

$W_{PP}$ : Peso de la muestra inicial de polipropileno.

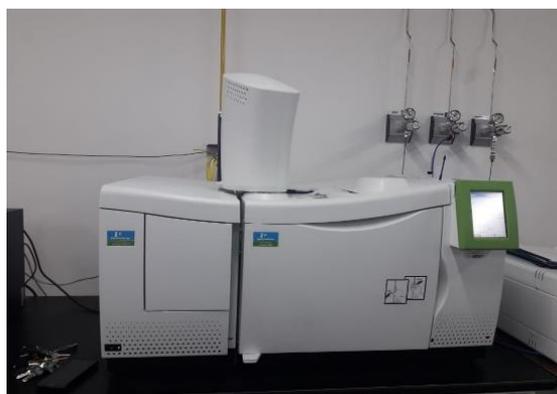
### 3.5 Análisis de los productos resultantes de la pirólisis.

La composición de los productos gaseosos por cromatografía de gases fue analizado en la EPN y las fracciones líquidas de la pirólisis catalítica fueron evaluados por Cromatografía de Gases en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo, de la carrera de Ingeniería Petroquímica de la Escuela Politécnica del

Ejército sede Latacunga. Cromatografía de Gases acoplado con un Espectrofotómetro de Masa (GC-MS), Perkin Elmer.

**Figura 22**

*Cromatógrafo de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas, Perkin Elmer.*



**a) Análisis de productos gaseosos.**

Los gases resultantes del proceso de pirólisis catalítica del tratamiento con mayor rendimiento en fracción líquida, fue recuperado en una bolsa Tedlar y analizado por cromatografía de gases identificando los componentes presentes en esa fase de productos. Para este análisis se utilizó un cromatógrafo de gases, se midió la cantidad de componentes orgánicos y se estimó en qué rangos de tiempos de elución se encuentran los compuestos de determinado número de carbonos.

**b) Análisis de productos líquidos.**

No se realizó ninguna destilación previa, debido a que la fracción líquida obtenida presentó una buena transparencia y visualmente no presentaba impurezas que pudieran afectar el análisis.

Las muestras líquida obtenidas de los tratamientos de pirólisis se mantuvieron refrigeradas a 5°C, y fueron analizadas bajo las siguientes condiciones.

**Tabla 8**

*Condiciones de operación de GC-MS.*

<b>Parámetros</b>	<b>Condiciones</b>
Gas Portador	Helio
Caudal del Gas portador	1 ml/min
Temperatura del inyector	250°C
Temperatura del detector	250°C
Volumen de muestra	0.5 µL

Las muestras fueron inyectadas puras sin dilución.

En cada vial se colocó 1ml de la muestra y se inyectó al cromatógrafo 0.5  $\mu$ L. Se desarrolló el método de análisis con una temperatura inicial de 50°C en el cromatógrafo, la cual se mantuvo por tres minutos, luego se hizo una rampa de calentamiento de 220°C a una velocidad de 7°C/min, posterior a ello se hizo una segunda rampa hasta llegar a los 250°C con una velocidad de calentamiento de 25°C/min por 6.51 minutos.

El escaneo realizado por el Espectrómetro de Masas, fue en un tiempo total de 35 minutos.

Luego de esperar los 35 minutos se obtuvo el cromatograma y se realizó la integración de los 60 picos más representativos, y a la vez se generó el reporte en un archivo de Excel, en donde se mostraban los tiempos de retención de cada pico, área y porcentaje de área.

Para la determinación de los compuestos presentes se realizó una comparación con la base de datos de la librería NIST para cada pico del cromatograma.

### 3.5.1 Análisis físico-químico

Para evaluar la calidad del combustible obtenido en el proceso de pirólisis se realizó el análisis en el Laboratorio de Combustibles, Biocombustibles y Aceites Lubricantes (LACBAL) de la Escuela Politécnica Nacional, en donde se determinó las propiedades físico-químicas a ser comparadas con las propiedades de los combustibles comercializados en el país, en base a métodos referenciales de las normas ASTM.

Adicional a esto, los métodos descritos se realizaron a la muestra que presentó el mejor rendimiento en fracción líquida con referencia a la entrada.

**Tabla 9**

*Propiedades y métodos a utilizarse como punto de comparación con los combustibles obtenidos a los comercializados en el país.*

<b>Propiedades</b>	<b>Métodos referencial</b>
Contenido de Azufre	ASTM-D4294
Corrosión en lámina de cobre	ASTM-D130
Ensayo de destilación	ASTM-D86

Luego de ello, se procedió a destilar la fracción líquida del tratamiento seis para separar las fracciones de diésel y gasolina, y caracterizarlas por separado. El procedimiento de los métodos de ensayo a ser aplicados se adjunta en el Anexos A y B, y los métodos para determinar la viscosidad y densidad del diésel y gasolina se detalla en el Anexo C.

**Tabla 10**

*Comparación de las características de la gasolina obtenida por pirólisis catalítica, las gasolinas comerciales en Ecuador y la gasolina ASTM.*

<b>Requisito</b>	<b>Método de Ensayo</b>
Número de octano Research (RON)	NTE INEN 2102
Destilación	ASTM D86
Presión de vapor	ASTM D323
Corrosión a la lámina de cobre	ASTM D130
Contenido de azufre	ASTM D4294

**Tabla 11**

*Comparación de las características del diésel obtenido por pirólisis catalítica y el aceite combustible diésel ASTM.*

<b>Requisito</b>	<b>Método de Ensayo</b>
Apariencia	ASTM D4196
Color ASTM	ASTM D1500
Índice de cetano calculado	ASTM D976
Corrosión a la lámina de cobre	ASTM D130
Contenido de cenizas	ASTM D482
Contenido de azufre	ASTM D129
Residuo de carbón Conradson en 10% de residuo	ASTM D189
Agua y sedimentos	ASTM D2709
Punto de Inflamación (Flash Point)	ASTM D93
Viscosidad cinemática a 40°C	ASTM D445
Destilación	ASTM D86

**Tabla 12**

*Comparación de las características del diésel obtenido por pirólisis catalítica y el diésel comercial en Ecuador.*

<b>Requisito</b>	<b>Método de Ensayo</b>
Punto de Inflamación (Flash Point)	NTE INEN 1493
Contenido de agua y sedimento	NTE INEN 1494
W contenido de residuo carbonoso sobre el 10% del residuo de la destilación	NTE INEN 1491
W contenido de cenizas	NTE INEN 1492
Temperatura de destilación del 90%	NTE INEN 926
Viscosidad cinemática a 37.8°C	NTE INEN 810
W contenido de azufre	ASTM 4294
Corrosión a la lámina de cobre	NTE INEN 927
Índice de cetano calculado	NTE INEN 1495

## CAPÍTULO IV

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 4.1 Caracterización de la materia prima

A partir de la muestra seleccionada según el procedimiento descrito en la sección 3.2.1 fue analizada mediante los métodos que se describen a continuación.

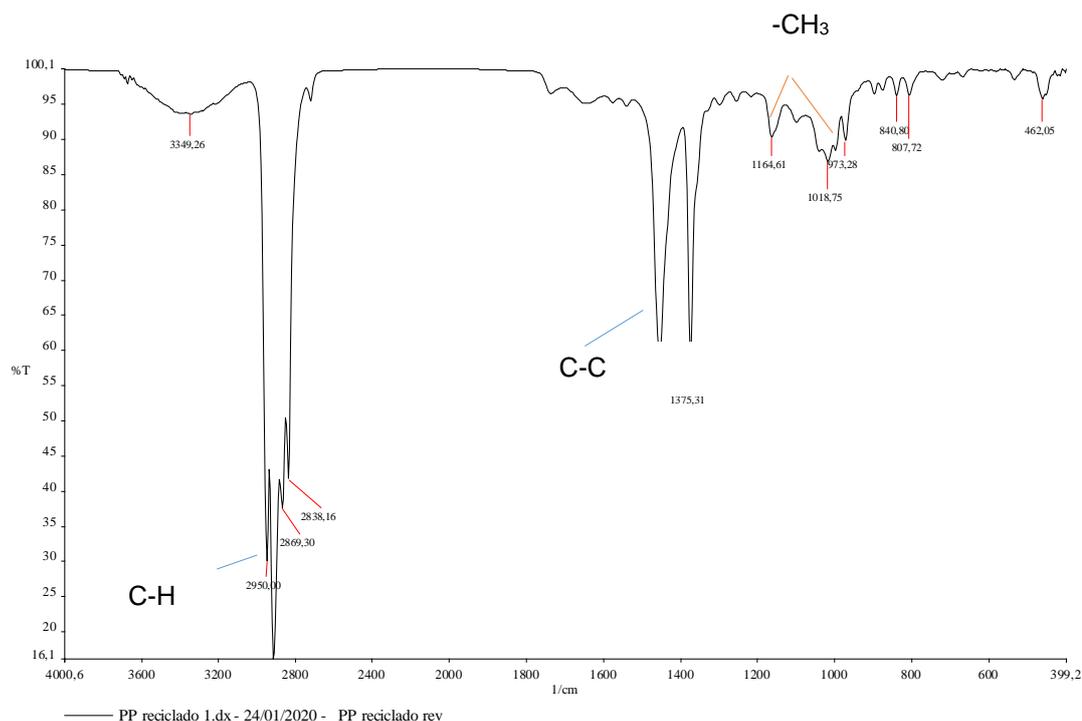
##### 4.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

El análisis fue realizado en un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier en base al procedimiento descrito en la sección 3.2.2. Este análisis se realizó para conocer los grupos funcionales representativos del polipropileno reciclado, plastificantes y aditivos que modifican su cinética.

En el espectro infrarrojo se identificó bandas fuertes características del polipropileno entre 1167, 998 y 875  $\text{cm}^{-1}$ . Teniendo en cuenta, la presencia de una banda de absorción menor a 1168  $\text{cm}^{-1}$ , característica del grupo metilo, esta banda corresponde a la secuencia regular de cabeza a cola y es característica del polipropileno isotáctico (Nishikida y Coates, 2003, p. 210).

#### Figura 23

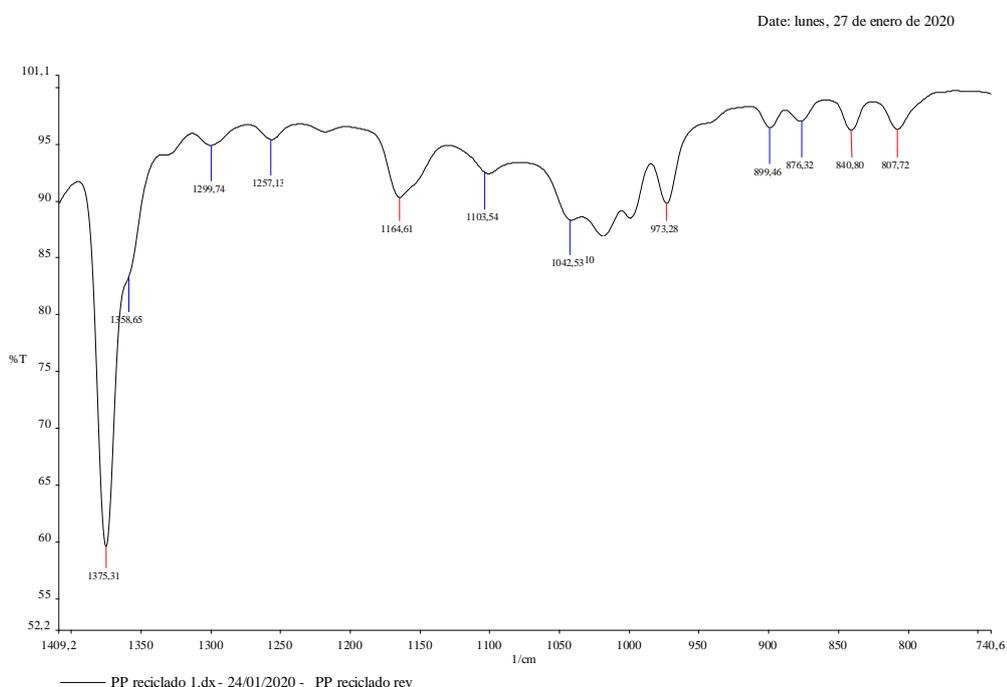
*Espectro Infrarrojo de la muestra de PP reciclado.*



En el espectro de la figura 23, se observan bandas fuertes de adsorción de 1164.61, 973.28 y 841  $\text{cm}^{-1}$  que se aproximan a las reportadas por Nishikida y Coates (2003) para el polipropileno. Además se observan tres grupos de bandas correspondientes a desplazamientos de tensión de los enlaces C-H a 2950.55  $\text{cm}^{-1}$ , desplazamientos de tensión C-C en 1375-1455  $\text{cm}^{-1}$  y a desplazamientos de flexión de  $-\text{CH}_3$  entre 1165-973  $\text{cm}^{-1}$ .

### Figura 24

*Amplificación del espectro infrarrojo de la muestra de PP reciclado, amplificada en el rango del número de onda de 1400 a 800  $\text{cm}^{-1}$ .*



Se muestra una amplificación del espectro en donde existen bandas de 1164.61 a 973.28  $\text{cm}^{-1}$  menores a la banda de absorción de 1168  $\text{cm}^{-1}$ , característico del grupo metilo por lo que se tiene una primicia de que la muestra corresponde a polipropileno isotáctico.

**Tabla 13**

*Bandas características de absorción IR del PP isotáctico vs el PP reciclado.*

Polímero	Bandas características de absorción IR, $\text{cm}^{-1}$
PP isotáctico <sup>a</sup>	2950, 2920, 1470, 1380, 1160, 970
PP reciclado	2950, 2920, 1455.34, 1375, 1164, 973.28

Nota. <sup>a</sup> Datos tomados de Naranjo, Noriega, Osswald, Roldan & Sierra, 2008, p. 17.

Al comparar las bandas de absorción características del PP isotáctico vs el PP reciclado analizado se verifica un desplazamiento en las bandas de absorción IR, por lo que se atribuye el desplazamiento a tratamientos térmicos y aditivos durante la polimerización del PP.

Además en la Tabla 14, se especifican características para cada una de las bandas de adsorción en donde las bandas dan a conocer de que el material analizado es polipropileno y que en las bandas 972 y 840 se determinan secuencias isostáticas.

**Tabla 14**

*Absorción IR característica de polipropilenos: Números de onda entre 1500 y 700  $\text{cm}^{-1}$ .*

$\omega(\text{cm}^{-1})$	Asignación
1456	Flexión simétrica de metilo
1379	Flexión simétrica de metilo
1167	Atribuido a la conformación helicoidal del polipropileno
972	Asignado a dos o más unidades cabeza a cola de los siguientes polipropilenos
840	Conformación helicoidal. También es atribuible a una longitud de secuencias isotácticas de 13 a 15 unidades. <sup>a</sup>

Nota. <sup>a</sup>Las bandas marcadas con asterisco (\*) corresponden a la conformación helicoidal de polipropileno asociada con una estructura isotáctica, tomado de Naranjo et al., 2008, p. 20.

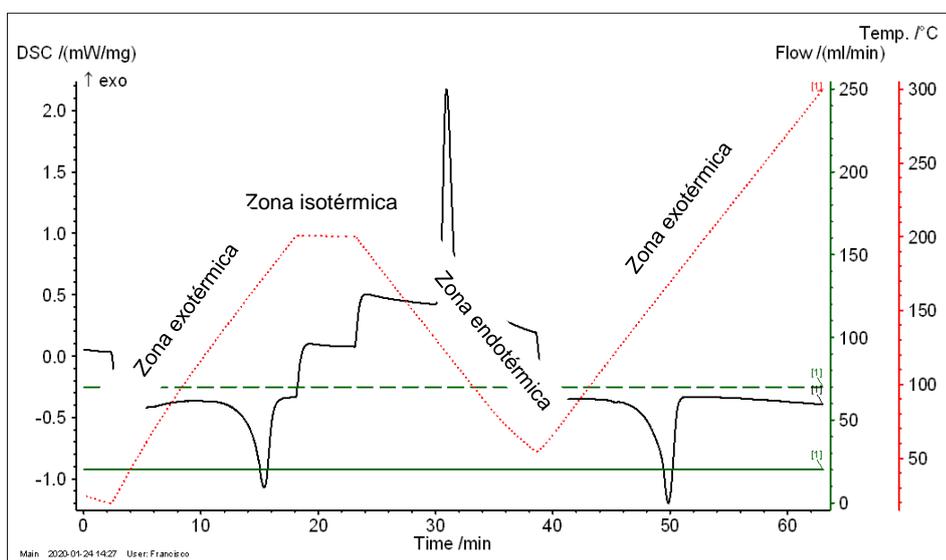
Para aseverar con certeza de que la muestra corresponde a polipropileno del tipo isotáctico es necesario realizar un análisis complementario, como por ejemplo un análisis DSC con el fin de corroborar la información obtenida del plástico y compararla con bibliografía.

#### 4.1.2 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

El análisis DSC fue realizado bajo las condiciones que se presentan en la sección 3.2.2. En la Figura 25 se presenta el termograma del comportamiento térmico de la muestra reciclada de polipropileno laminado, en donde se visualizan las zonas endotérmicas, exotérmicas e isotérmicas. Se realizaron dos barridos, en el primero se eliminó la historia térmica, y en el segundo se analizó las propiedades térmicas del material a ser utilizado en este proyecto.

**Figura 25**

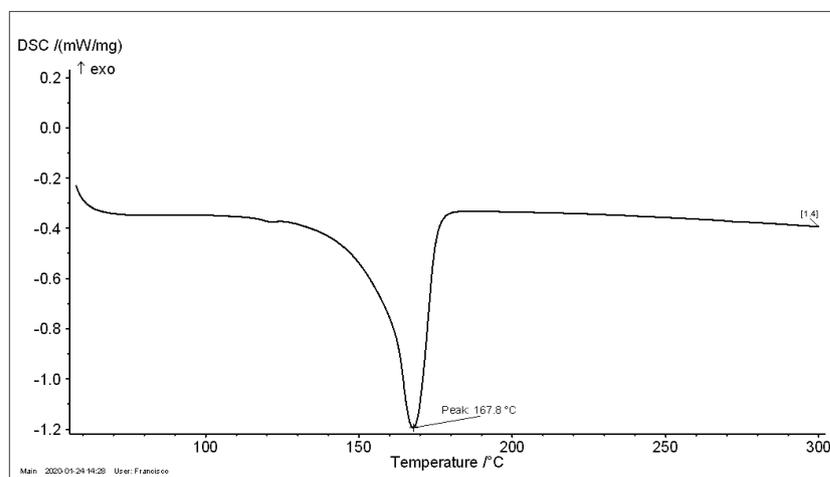
*Termograma de la muestra de polipropileno laminado.*



Para analizar la temperatura de fusión del segundo barrido de calentamiento obtenido del ensayo térmico por DSC, se realizó una ampliación del termograma en el intervalo de temperaturas entre 50 y 300°C, obteniéndose como resultado un pico endotérmico claramente definido de  $167.8^{\circ}\text{C} \pm 1.1^{\circ}\text{C}$ .

**Figura 26**

*Amplificación del termograma de la muestra de polipropileno laminado.*



Según Naranjo et al. (2008) presentan datos característicos DSC de polímeros, como la temperatura de fusión del PP isotáctico puro que va de 165 a 176 °C. p.105

En cambio el punto de fusión de un PP sindiotáctico reportado por Miller & Seeley (1982) es de  $159 \pm 2^\circ\text{C}$  siendo un polímero altamente cristalino, mientras que el isómero atáctico es un polímero amorfo (no cristalino), blando con un punto de fusión de  $75^\circ\text{C}$  según Seymour & Carraher (1995).

Al comparar la temperatura de fusión del PP de esta investigación ( $168.7^\circ\text{C}$ ) con las temperaturas de fusión de polipropileno virgen según su tacticidad es posible confirmar que corresponde a polipropileno, sin embargo su tacticidad se evalúa de manera conjunta con los resultados del FTIR para verificar que es isotáctico. En la figura 26 no se observan otras ramificaciones en la cadena, lo que quiere decir que la temperatura de fusión corresponde a un solo compuesto y no a mezclas.

## 4.2 Caracterización del catalizador

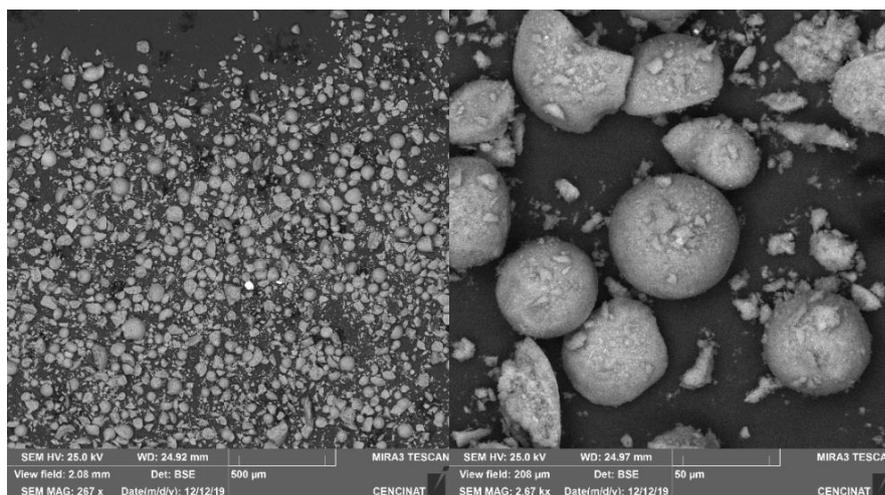
### 4.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 27 se presentan las imágenes resultantes del análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del catalizador regenerado, en la que se muestran partículas que son de formas esféricas o esferoidales con una alta porosidad, lo que le confiere una alta superficie específica.

Borrachero et al., (2014) afirma que la forma de los poros es la propiedad más importante que rige la selectividad del catalizador, dentro de estos se producen las reacciones de craqueo catalítico de hidrocarburos. p. 62

### Figura 27

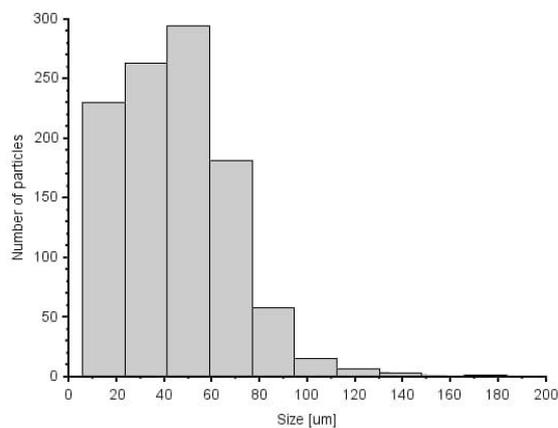
*Micrografía SEM del catalizador regenerado de la FCC.*



Al tratarse de un material reciclado se observa residuos de la atrición ocurrida durante su operación en la FCC; el diámetro promedio de las partículas de catalizador regenerado es de 44.7 µm. Aproximadamente el 58% del catalizador fue recuperado como una partícula completa o funcional, el resto corresponde a residuos amorfos.

### Figura 28

*Distribución del tamaño de partícula.*



En la figura 28 se muestra la distribución del tamaño de partícula del catalizador, siendo un indicador importante de las características que afectan la fluidización del catalizador pues provee información sobre las condiciones de circulación y características de atrición.

**Tabla 15**

*Distribución de partículas de catalizador FCC.*

Rango de porcentaje en peso	Tamaño de partículas, um	<sup>a</sup> Tamaño de partículas, um (distribución ideal)
0 a 2%	<22	<20
10 a 20%	<42	<40
55 a 65%	<72	<80
90 a 95%	<91	<105
95 a 100%	<185	<149

Nota. <sup>a</sup> Carrera (2013)

El catalizador utilizado posee un 42% de finos provocado por la erosión del catalizador guiando a una pérdida gradual del mismo, detallado en la tabla 15. El análisis del catalizador de la FCC de la Refinería de Esmeraldas regenerado y en equilibrio reportado por Carrera (2013), presenta que el catalizador contiene una gran cantidad de finos de 26.5% y 30.1% respectivamente, cuantificados como partículas menores a 70um. Mientras que teóricamente un catalizador fresco tiene un 10% de partículas menores a 20um. Por lo que al comparar con el porcentaje de finos obtenidos en el análisis de este proyecto se evidencia que existe una parcial desintegración mecánica de las partículas del catalizador regenerado.

**Tabla 16**

Granulometría del catalizador de la FCC regenerado.

Malla (µm)	#Partículas retenidas	%Retenido	%Retenido Acumulado	%Pasado acumulado
185	2,5	0,24%	0,24%	100,00%
165	1	0,09%	0,33%	99,91%
159	5	0,47%	0,80%	99,43%
130	10	0,94%	1,74%	98,49%
112,5	15	1,41%	3,16%	97,08%

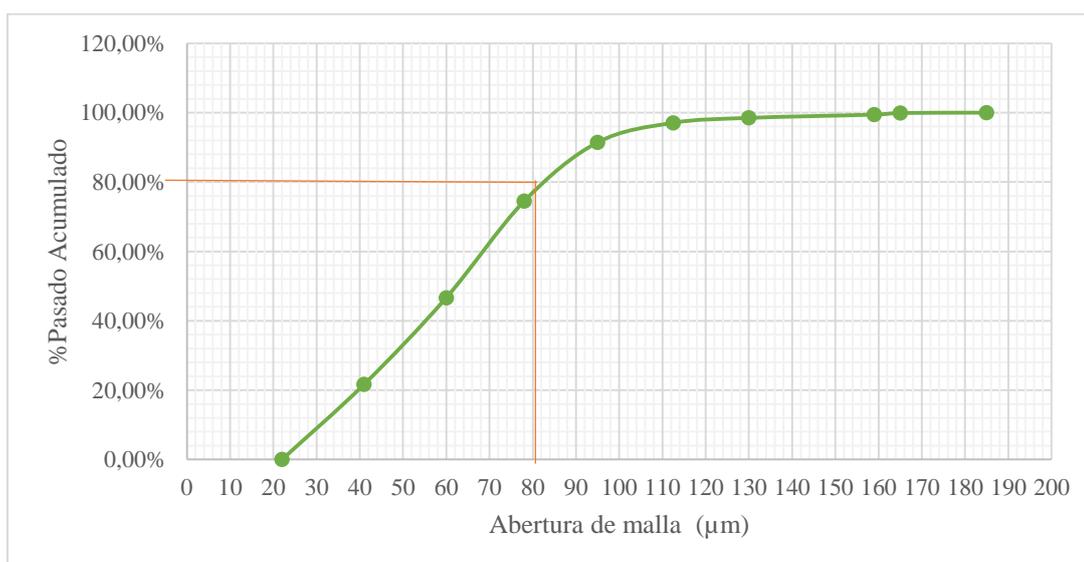
Malla ( $\mu\text{m}$ )	#Partículas retenidas	%Retenido	%Retenido Acumulado	%Pasado acumulado
95	60	5,66%	8,81%	91,42%
78	180	16,97%	25,78%	74,46%
60	295	27,80%	53,58%	46,65%
41	265	24,98%	78,56%	21,68%
22	230	21,68%	100,24%	0,00%
Total	1061	100,00%		

*Nota.* Se presenta los resultados de análisis granulométrico, los cuales fueron utilizados para determinar el d80 en base a la curva granulométrica generada.

En la curva granulométrica del catalizador de la FCC regenerado de la figura 29, se observa que el 80% de la muestra es retenida en aberturas mayores a 82  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto el d80 corresponde a una abertura de 82  $\mu\text{m}$  siendo un tamaño mucho mayor al reportado por Carrera (2013), haciendo que existan pequeñas pérdidas de masa al vibrar los tamices moleculares, pudiéndose visualizar la cantidad de finos presentes. El tamaño de partículas corresponde de entre 5 a 80  $\mu\text{m}$  mayoritariamente.

### Figura 29

*Curva granulométrica de la abertura de la malla ( $\mu\text{m}$ ) versus el porcentaje pasado acumulado.*



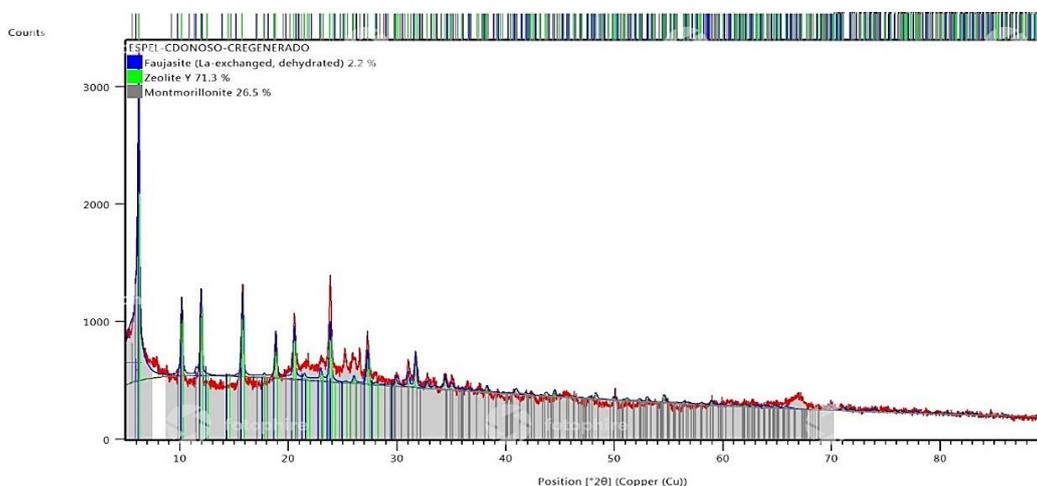
#### 4.2.2 Difractograma del catalizador regenerado de la FCCL

En el difractograma de la figura 30 se observa la presencia de picos cristalinos. Mediante el cálculo de áreas se detectó una cristalinidad del 71.3% de zeolita Y, 2.2% de faujasita y de un 26.5% de montmorillonita.

Por lo tanto, este estudio priorizó inicialmente el conocimiento de la mejor temperatura y tiempo para la regeneración, a fin de obtener ZEO-Y de calidad comercial regenerada (Anexo D).

**Figura 30**

*Difractómetro del catalizador regenerado de la FCC.*



**Tabla 17**

*Nombre, fórmula y parámetros cristalográficos del catalizador regenerado de la FCC.*

Nombre	Fórmula	Parámetros de cristalografía	
Faujasita	$Al_4La_{1.3}O_{32}Si_{12}$	a(Å):	24.7300
		b(Å):	24.7300
		c(Å):	24.7300
		Alpha(°):	90.0000
		Beta(°):	90.0000
		Gamma(°):	90.0000
Zeolita Y	$C_{190.2}D_{190.2}O_{384}Si_{192}$	a(Å):	24.2560
		b(Å):	24.2560
		c(Å):	24.2560
		Alpha(°):	90.0000
		Beta(°):	90.0000
		Gamma(°):	90.0000
Montmorillonita	$H_1Al_2Ca_{0.5}O_{12}Si_4$	a(Å):	5.1800
		b(Å):	8.9800
		c(Å):	15.0000
		Alpha(°):	90.0000
		Beta(°):	90.0000
		Gamma(°):	90.0000

Los parámetros de red medidos mediante difracción de rayos X para la faujasita y la zeolita Y son tres a, b, y c que corresponden a una estructura cristalina cúbica. Además la coincidencia de los parámetros de red  $a=b=c$  hacen posible que las capas finas de estos dos materiales crezcan uno sobre otro. Mientras que en la estructura de la montmorillonita los parámetros son diferentes, por lo que tiende a formar irregularidades en la capa posibilitando el crecimiento de nuevas capas sin defectos.

El componente activo presente en el catalizador tiene un porcentaje en peso de 71.3% constituido por la zeolita Y y como matriz activa la faujasita conjuntamente con la zeolita Y (actúa como parte catalítica y de soporte) la cual está presente dentro del catalizador envuelto en una matriz conformada por montmorillonita. La presencia de la arcilla montmorillonita en el catalizador sirve como soporte para la faujasita constituyendo la matriz inerte del catalizador, la cual Woltermann, Magee & Griffith (2003) afirman que le proporciona estabilidad mecánica y fluidización más eficiente, minimizando la producción de finos del catalizador durante el proceso de craqueo catalítico.p.125

#### 4.2.3 Composición química del catalizador regenerado de la FCC por análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas mediante EDS.

**Tabla 18**

Porcentajes atómicos de los compuestos.

Elemento	Catalizador Regenerado, utilizado en la pirólisis catalítica de PP reciclado	Catalizador Fresco	Catalizador Agotado
	% Masa	% Masa	% Masa
Al <sup>a</sup>	21,68193	32	30,4
Si <sup>a</sup>	21,01163	30	29,7
Fe <sup>a</sup>	3,33359	-	1.1
La <sup>a</sup>	2,636798	2,5	2,3
Mg <sup>b</sup>	2,194861	0,40	0,35
Ti <sup>c</sup>	0,534099	1,4	1,4
Na <sup>b</sup>	0,140124	0,09	0,54
Zn <sup>c</sup>	0,029463	<0.001	<0.001

Nota. <sup>a</sup> Al, Si, Fe, La fue obtenido de Barrera, 2015, p.50. <sup>b</sup> Tomados de Zhou et al. 2020, p.3. <sup>c</sup> Datos en ppm y transformados a % m/m, tomados de la bibliografía de Carrera, 2013.

Se muestra en la tabla 18 las composiciones de un catalizador nuevo, gastado o en equilibrio y del catalizador regenerado utilizado en este proyecto, en donde se evidencia que en los 3 casos existe una cantidad abundante de Si (Silicio) y aluminio (Al) que forman la matriz del catalizador y los demás componentes se encuentran a nivel de trazas (porcentajes menores al 3%). Esto se debe a que están conformados por una matriz de sílice y alúmina lo que corresponde a una zeolita Y y faujasita.

Además los otros metales como La (lantano) y Mg (Magnesio), se asume que fueron agregados para mejorar las propiedades mecánicas y resistencia térmica al catalizador, con el propósito de disminuir las pérdidas por atrición.

Las concentraciones de los cuatro metales restantes como Hierro (Fe), Titanio (Ti), Sodio (Na) (metal alcalino) y Zn (Zinc) son derivados potencialmente de la materia prima (crudo) con el que interactúa el catalizador, al ser metales pesados son la principal fuente de envenenamiento del catalizador, por lo que su concentración es variable con el paso del tiempo.

El contenido de hierro (Fe) y sodio (Na) del catalizador regenerado son mayores al del catalizador fresco y en equilibrio, siendo evidente que estos elementos son los principales contaminantes. Moore, Mitchell & Hoffman (2003) describen que estos metales neutralizan los sitios ácidos, destruyen la zeolita, disminuyen el rendimiento de nafta y aumentan la producción de coque. p.315 El Al, Si y Mg son característicos del soporte que le proveen una determinada acidez al catalizador; mientras que la presencia de Zn y Na intervienen como componentes de la fase metálica para orientar a las reacciones de hidrogenación.

Se puede visualizar que en la lista de componentes suministrados no están presentes elementos como el vanadio y níquel, por lo que el catalizador regenerado de la FCC no se encuentra contaminado con Hidrocarburos Totales de Petróleo.

#### **4.2.4 Determinación de la Acidez del catalizador regenerado.**

La acidez del catalizador regenerado mediante el análisis de desorción a temperatura programada por amonio es de  $66.0548 \mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$  catalizador comparado con un catalizador FCC nuevo de  $167 \mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$  catalizador de acidez según Elordi, Olazar, Lopez, Castaño & Bilbao (2011), se vería reducida en un 40%. Por lo que la capacidad de favorecer las reacciones de craqueo (formación de iones carbonio) del catalizador regenerado sería del 60% y su eficiencia en cuanto a la conversión se vería reducida.

#### 4.2.5 Determinación del Área Superficial Específica BET.

**Tabla 19**

*Parámetros aplicados, resultados del análisis BET y volumen total del poro.*

Resumen del Análisis BET	
Presión atmosférica (P)	542 mmHg
Presión saturada (Po)	557 mmHg
Área de sección transversal	0.162 nm <sup>2</sup>
Volumen de la monocapa	30.801 cm <sup>3</sup> *g <sup>-1</sup>
Área superficial BET	134.0828 m <sup>2</sup> *g <sup>-1</sup>
Resumen del análisis del volumen total del poro	
Presión atmosférica	542 mmHg
Presión saturada	557 mmHg
Factor de conversión del adsorbato	0.0015468
Volumen total del poros	0.067cm <sup>3</sup> *g <sup>-1</sup>

Volumen total de poros (Anexo E)

$V_{\text{Poros}} = \text{Cantidad Adsorbida (cm}^3\text{STP} * \text{g}^{-1}) \times \text{Factor de conversión}$

$V_{\text{Poros}} = (43.33 \text{ cm}^3\text{STP} * \text{g}^{-1})(0.0015468) = 0.06703 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$

Para determinar la porosidad de la partícula, se utilizaron datos de la tabla 19, la cual es calculada en base a la bibliografía de Seader, Henley & Roper (1998, p. 572).

$$\varepsilon_P = \frac{\text{Volumen de poros de la partícula}}{\text{Volumen total de la partícula}} \quad (5)$$

$$\varepsilon_P = \frac{30.81}{43.49937} = 0.71$$

A continuación se presenta en la tabla 20 el resumen de la caracterización del catalizador regenerado de la FCC.

El área superficial BET del catalizador de estudio es de 134.0828 m<sup>2</sup>\*g<sup>-1</sup> en comparación con un catalizador nuevo reportado por Carrera (2013, p.42) que es de 250.44 m<sup>2</sup>\*g<sup>-1</sup>, viéndose reducida en un 53.5% debido a tratamientos hidrotérmicos.

La reducción del área superficial (BET) regenerado puede deberse al envenenamiento por metales o a la temperatura de regeneración de 700°C aplicada

que sufre la estructura cristalina de la faujasita para mejorar su estabilidad, y esto a su vez provoca un cambio en la estructura porosa.

La alta porosidad obtenida se atribuye al desgaste mecánico sufrido por el material durante el flujo de gases a través de sus poros.

Una baja área específica está asociada a una mayor porosidad del sólido, lo que se traduce en una menor superficie con sitios activos internos o externos del sólido por lo que generaría una menor actividad del catalizador.

Sin embargo, la baja área superficial del catalizador es compensado por su bajo costo (casi nulo) comparado con los catalizadores sintéticos.

### Tabla 20

*Características del catalizador regenerado de la FCC vs un catalizador de la FCC nuevo.*

Parámetro	Valores del catalizador regenerado analizado	Valores del catalizador FCC nuevo	Unidades
Si/Al <sup>a</sup>	1.44	1.5-3	w*w <sup>-1</sup>
Área superficial BET	134.08	250.44	m <sup>2</sup> *g <sup>-1</sup>
Tamaño promedio de partícula	44.7	70	µm
Área transversal	0.162		nm <sup>2</sup>
Volumen monocapa	30.683		cm <sup>2</sup> * g <sup>-1</sup>
Volumen total del poros	0.067	0.236	cm <sup>3</sup> *g <sup>-1</sup>
Acidez	66.055	167.000	(µmol NH <sub>3</sub> * g <sup>-1</sup> )
Porosidad <sup>b</sup>	0.71	0.47	

Nota. <sup>a</sup>Relación Si/Al tomada de Scheirs & Kaminsky, 2006, <sup>b</sup> El parámetro de porosidad es tomado de Seader, Henley & Roper, 2011, p. 572 y el resto de datos fueron tomados de Carrera, 2013.

Los catalizadores de FCC gastados aún mantienen suficiente actividad para ser reciclados al proceso de craqueo. Como se puede visualizar se presenta una superficie específica baja para un volumen dado, por lo que reduce la eficacia del catalizador y conduce a un mayor desgaste de este.

El área superficial es buena sin embargo la disponibilidad de los sitios activos es baja, lo que indicaría el tratamiento de regeneración no es el más adecuado.

Al ir disminuyendo la relación Si/Al aumenta la acidez debido a que existe un incremento del número de centros ácidos.

### 4.3 Proceso de pirólisis catalítica

#### 4.3.1. Efecto de las condiciones de operación, proporción de catalizador /PP y tiempo de reacción.

**Tabla 21**

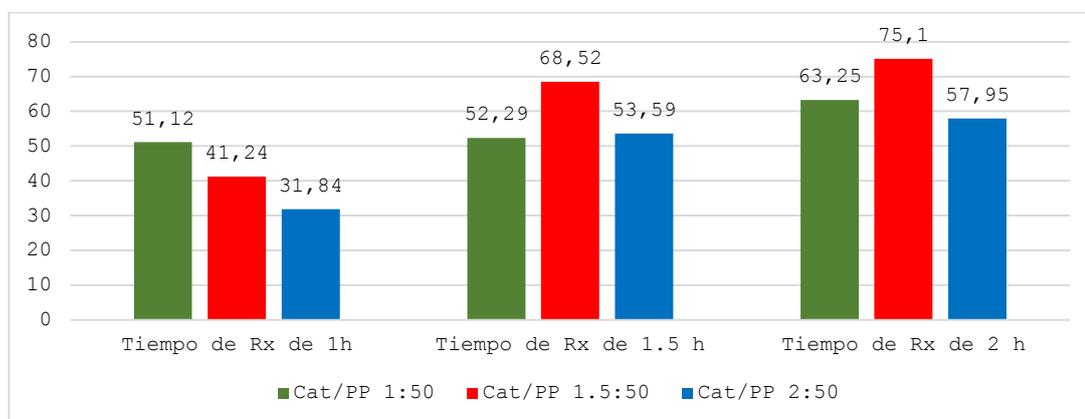
*Diseño experimental de las condiciones de operación.*

		Proporción de catalizador/PP		
		1/50	1.5/50	2/50
Tiempo de reacción	1	51.12	41.24	31.84
	1.5	52.29	68.52	53.59
	2	63.25	75.10	57.95

Para el rango de proporciones catalizador/PP se observa que el rendimiento de la fracción líquida incrementa hasta proporciones de 1.5, sin embargo para proporciones mayores a 1.5 el incremento en el rendimiento de la fracción líquida no es significativo.

**Figura 31**

*Porcentaje de rendimiento de la en fracción líquida a diferentes proporciones de catalizador/PP.*



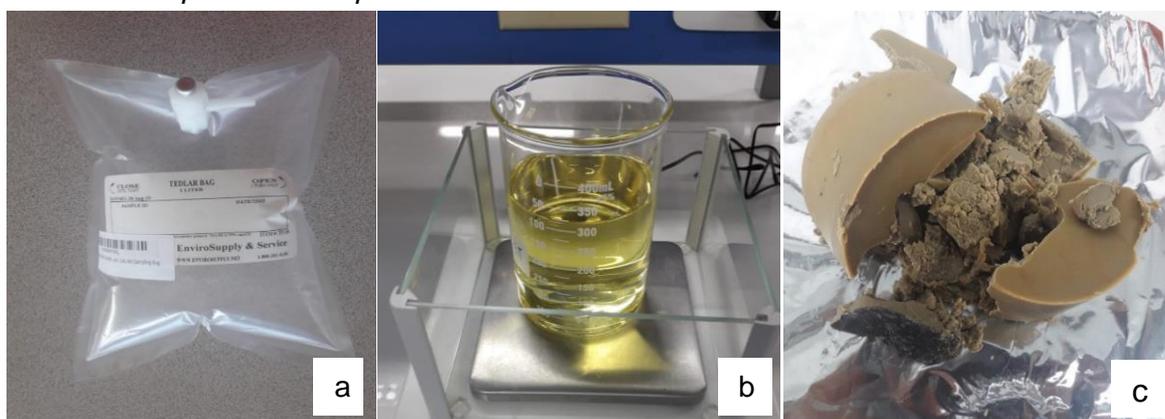
El incremento de la fracción líquida con el incremento de la proporción de catalizador /PP de la figura 31, guarda coherencia con lo reportado en la bibliografía

de Corma, Cardona, & Gaona (2003). Viéndose favorecida la fracción gaseosa antes que la líquida al incrementar la proporción de catalizador en la alimentación. Por lo tanto resulta conveniente para el caso de estudio trabajar con proporciones de catalizador 1.5/50 y un tiempo de residencia de 2 horas.

A continuación se muestran los productos obtenidos en el proceso de pirólisis catalítica de polipropileno reciclado del tratamiento 6. Estos productos están divididos en función a su estado físico y propiedades con respecto a la temperatura y cantidad de catalizador utilizada, siendo estos productos gaseosos, líquidos y sólidos conforme salen del reactor.

### Figura 32

a) Producto gaseoso, b) líquido y c) sólido de la pirólisis catalítica de polipropileno, en base a los parámetros aplicados del tratamiento T6.



Del tratamiento T6, con una proporción de catalizador de 1.5/50, se obtienen productos líquidos de un tono amarillo intenso; el material se funde y al paso de 2 horas las ceras que quedan en el fondo del reactor forman una masa sólida dura, color café. Que en comparación con la misma proporción de catalizador al tiempo de 1 y 1.5 horas la masa sólida es blanda, es decir mientras mayor sea el tiempo de reacción el residuo sólido tendrá la posibilidad de seguir craqueándose en fracciones más pequeñas. La tasa de calentamiento aplicada es moderada de 9 °C/min.

#### 4.3.2 Análisis Estadístico ANOVA de la influencia del tiempo de reacción y la proporción catalizador/PP en la pirólisis catalítica de polipropileno reciclado.

Para la evaluación del efecto del tiempo de reacción versus la proporción de catalizador/PP en el rendimiento de la fracción líquida se realizó un ANOVA, para establecer una diferencia significativa entre estas dos variables. En la tabla 23 se detalla los criterios obtenidos considerando un nivel de confianza del 95%.

**Tabla 22**

*Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo.*

<b>Resumen</b>	<b>Cuenta</b>	<b>Suma</b>	<b>Promedio</b>	<b>Varianza</b>
1 h	3	124.2	41.4	92.9488
1.5 h	3	174.4	58.1333333	81.3346333
2 h	3	196.3	65.4333333	77.1058333
Catalizador/PP (1/50)	3	166.66	55.5533333	44.7712333
Catalizador/PP (1.5/50)	3	184.86	61.62	322.3324
Catalizador/PP (2/50)	3	143.38	47.7933333	195.634033

**Tabla 23**

*Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo.*

<b>Origen de las variaciones</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Promedios de los cuadrados</b>	<b>F</b>	<b>Probabilidad</b>	<b>Valor crítico para F</b>
Tiempo de reacción	910.89555	2	455.44777	8.49004	0.03635	6.94427
Proporción de catalizador/PP	288.19875	2	144.09937	2.68616	0.18214	6.94427
Error	214.57977	4	53.644944			
Total	1413.6740	8				

El valor del F calculado de las filas (tiempos de reacción) es mayor al F crítico, por lo tanto la variación de los tiempos de reacción tienen un efecto significativo en el rendimiento de combustible obtenido del proceso de pirólisis catalítica de PP reciclado.

El valor de F calculado de las columnas (proporción catalizador/PP) es menor al F crítico, lo que significa que el porcentaje de rendimiento se obtendrá al variar el tiempo de reacción. Como es el ejemplo del tratamiento 6, se obtendrá un mayor rendimiento en la producción de combustible al utilizar una relación de catalizador/PP de 2/50, pero solo cuando se realice en un tiempo de reacción de dos horas.

### 4.3.3 Distribución másica de los productos de la pirólisis.

**Tabla 24**

*Porcentaje en masa de las fracciones líquida, gaseosa y sólida, como producto de la pirólisis catalítica del polipropileno reciclado.*

Número de tratamiento	Condiciones de operación	Rendimiento		
		Fracción líquida (%)	Fracción sólida (%)	Fracción Gaseosa (%)
T1	Relación catalizador/PP (1/50) Tiempo: 1 h	51.12	36.90	11.98
T2	Relación catalizador/PP (1/50) Tiempo: 1,5 h	52.30	37.82	9.88
T3	Relación catalizador/PP (1/50) Tiempo: 2 h	63.25	25.23	11.51
T4	Relación catalizador/PP (1.5/50) Tiempo: 1 h	41.24	50.60	8.16
T5	Relación catalizador/PP (1.5/50) Tiempo: 1,5 h	68.52	20.58	10.9
T6	Relación catalizador/PP (1.5/50) Tiempo: 2 h	75.10	18.53	6.37
T7	Relación catalizador/PP (2/50) Tiempo: 1 h	31.84	62.32	5.84
T8	Relación catalizador/PP (2/50) Tiempo: 1,5 h	53.59	31.36	15.05
T9	Relación catalizador/PP (2/50) Tiempo: 2 h	57.95	37.35	4.70

En la Tabla 24, se puede apreciar que el rendimiento de los productos líquidos aumentó en T1, T2, T3 de 51.12 (% en peso) a 63.25 (% peso) al aumentar el tiempo de reacción con una proporción de catalizador/PP de 1/50, en un 14 %. Mientras que en los tratamientos T4, T5, T6 con una proporción de catalizador/PP 1.5/50 la fracción líquida aumentó de 41.24% a 75.10%, en un 34%. En los tratamientos T7, T8, T9 con una relación de catalizador/PP de 2/50 se observa una variación del 26% en fracción líquida. Sin embargo a medida que se aumenta la relación catalizador/plástico genera una disminución en la fracción líquida y un aumento en la fracción gaseosa y sólida, por lo que el efecto del catalizador ya no es significativo y esto podría deberse a la alta relación catalizador/plástico. Viéndose de esta manera que la relación catalizador /PP versus un tiempo de reacción de dos horas son las variables significativas para un rendimiento óptimo de la fracción líquida del 75.10%, correspondiente a la muestra del tratamiento seis.

Ramos, Pretell, & Lujan (2019), reportan que a una temperatura de 600°C, con una relación catalizador/plástico del 10% se obtiene un rendimiento en la fracción líquida del 80.25% (en peso), mientras que Hakeem, Aberuagba & Musa (2018) reportan que a una temperatura de 450°C, con una relación catalizador/plástico de 1:3 se obtiene un 79,85% (en peso). Además se observa que al incrementar la proporción catalizador/PP, se ve incrementado el rendimiento de productos gaseosos.

#### **4.4 Análisis de los productos resultantes del proceso de pirólisis catalítica.**

##### **4.4.1 Caracterización de la fracción gaseosa**

En la tabla 25 y 27 se muestran los resultados tanto de composición como de propiedades del gas analizado (Anexo F).

**Tabla 25**

*Resultados de la composición de la muestra gaseosa, para un tiempo de reacción de 2 horas.*

<b>Componente</b>	<b>% Peso</b>	<b>% Moles</b>
Nitrógeno	14.91	21.92
Metano	2.39	6.15
CO <sub>2</sub>	3.99	3.74
Etano	7.62	10.45
Propano	39.35	36.76
Agua	0.31	0.71

Componente	% Peso	% Moles
Isobutano	3.12	2.22
nButano	13.99	9.92
Isopentano	1.65	0.94
nPentano	12.31	7.03
Hexanos	0.35	0.17

El componente en mayor proporción en el gas es el propano con un 39.35 % en peso, el mismo que es empleado como combustible industrial y doméstico. Además se presentan proporciones de metano y CO<sub>2</sub> bajas, lo cual es una ventaja ya que hay una reducción en la emisión de gases contaminantes producto de la transformación de plásticos reciclados a combustibles, en comparación con la emisión de gases de efecto invernadero de procesos hidrocarbúricos.

En la tabla 25, se identifica la presencia de nitrógeno, dióxido de carbono y agua lo que indica que hubo aire al momento de sellar el sistema de craqueo. Por lo que a más de desarrollarse el proceso de pirólisis catalítica, existió un proceso de combustión de la muestra debido al aire contenido.

El desarrollo del proceso de craqueo catalítico de polipropileno se ve reflejado por la presencia de compuestos como propano, n-butano, y n-pentano en porcentajes de peso altos. Scheirs (2006) detalla que debido a los sitios terciarios en el PP permite que la cadena pueda dividirse y reorganizar fácilmente de acuerdo con el mecanismo de Rice-Kossiasoff que se muestra en el Anexo G, haciendo posible que el gas no condensable de la pirólisis de PP contenga niveles elevados de propano, isobutano, y n-pentano.

Se muestra una tendencia clara de la pirólisis catalítica hacia compuestos de C3-C5 (parafinas).

### Tabla 26

*Comparación de la pirólisis del PP: composición fase gas.*

Tipo de ensayo	Metano (%)	Etano (%)	Propano (%)	i-butano (%)
Pirólisis del PP del ensayo 6	2,39	7,62	39,35	3,12
Pirólisis rápida de PP <sup>a</sup>	6,8	6,9	10,3	4

Nota. <sup>a</sup>Tomado de Jung & Fontana,2006, p.258.

Al ser comparados los compuestos en la fase gas obtenidos en mayor proporción con los de bibliografía se puede apreciar que a pesar de que se trabajó con una velocidad de reacción moderada a una temperatura de 450°C, se logró obtener compuestos con valores cercanos al de una pirólisis rápida.

**Tabla 27**

*Propiedades de la muestra gaseosa.*

Propiedades	Valor	Unidades
Densidad Relativa	1.43	
Peso Molecular Promedio	41.20	g*mol <sup>-1</sup>
Densidad de la muestra	1.74	g*L <sup>-1</sup>
Poder calorífico superior	70676.98	kJ*m <sup>-3</sup>
Poder calorífico inferior	65087.72	kJ*m <sup>-3</sup>
Factor de compresibilidad	1.0000	Z

**Tabla 28**

*Comparación del poder calorífico del gas obtenido versus los principales constituyentes del GLP.*

Propiedad	Muestra gaseosa de pirólisis	<sup>a</sup> Propano	<sup>a</sup> Butano
Poder calorífico superior (KJ/Kg)	70676.98	45795.22	46398.12
Poder calorífico inferior (KJ/Kg)	65087.72	50459.31	50459.32

Nota. <sup>a</sup>Tomado de Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, s.f.

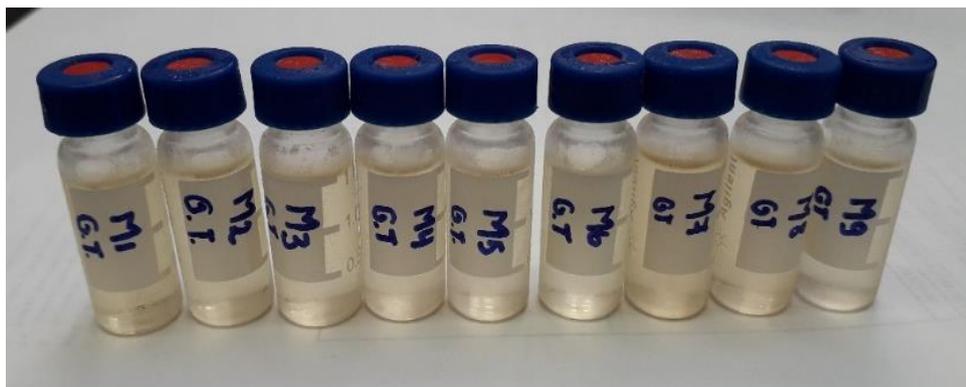
Uno de los principales parámetros para determinar la calidad del gas es el poder calorífico, el cual en la Tabla 28 se pone en comparación con el gas propano y butano (constituyentes principales del GLP). En donde el poder calorífico del gas producto de pirólisis contiene propano en mayor proporción con un poder calorífico superior e inferior aproximadamente del 35% y 25% respectivamente, mayor al poder calorífico del propano y butano comercial, confiriéndole al gas una mayor generación de calor en menor tiempo, y a su vez una cantidad menor de volumen para generar energía de combustión.

#### 4.4.2 Caracterización de la fracción líquida, producto del proceso de pirólisis.

Fueron analizados por GC/MS los 9 tratamientos de pirólisis catalítica y 1 tratamiento de pirólisis térmica.

#### Figura 33

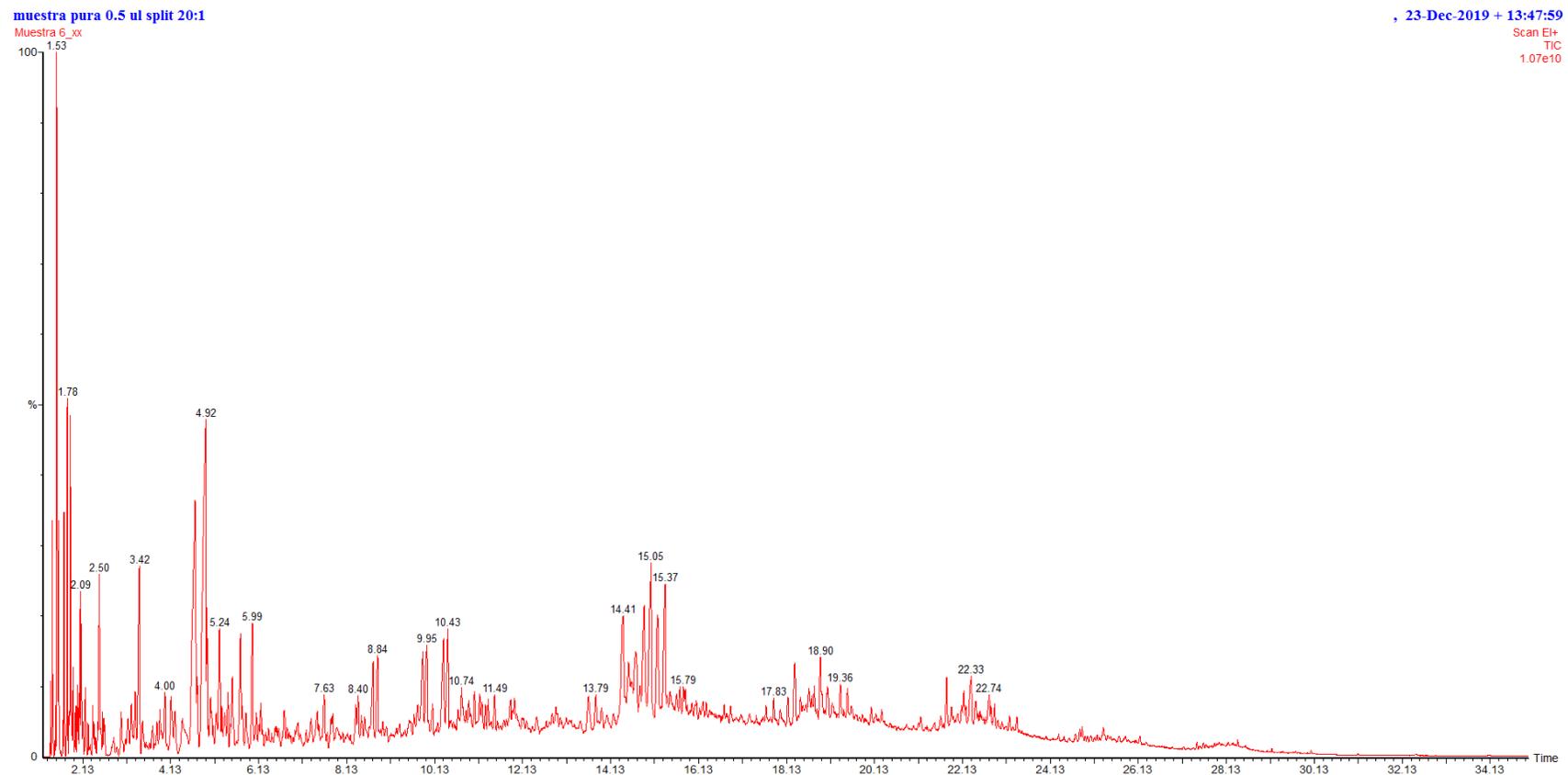
*Muestras de 1.5 mL analizadas por GC-MS.*



Para determinar el contenido de compuestos alifáticos, aromáticos, presentes en el combustible obtenido en el proceso de pirólisis catalítica, se aplicó el método cuantitativo (información de los tiempos de retención e identificación del componente) y cualitativo (información de las áreas y porcentaje de las mismas) mediante el software proporcionado por el GC-MS. El mismo que se basa en el cálculo de áreas de los picos que se forman en el cromatograma.

### Figura 34

Cromatograma de la fracción líquida obtenida de la pirólisis catalítica, con una proporción de catalizador/PP (1.5/50) y tiempo de reacción de 2 horas (T6).



**Figura 35**

*Cromatograma de la fracción líquida obtenida de la pirólisis térmica, en un tiempo de reacción de 2.5 horas.*

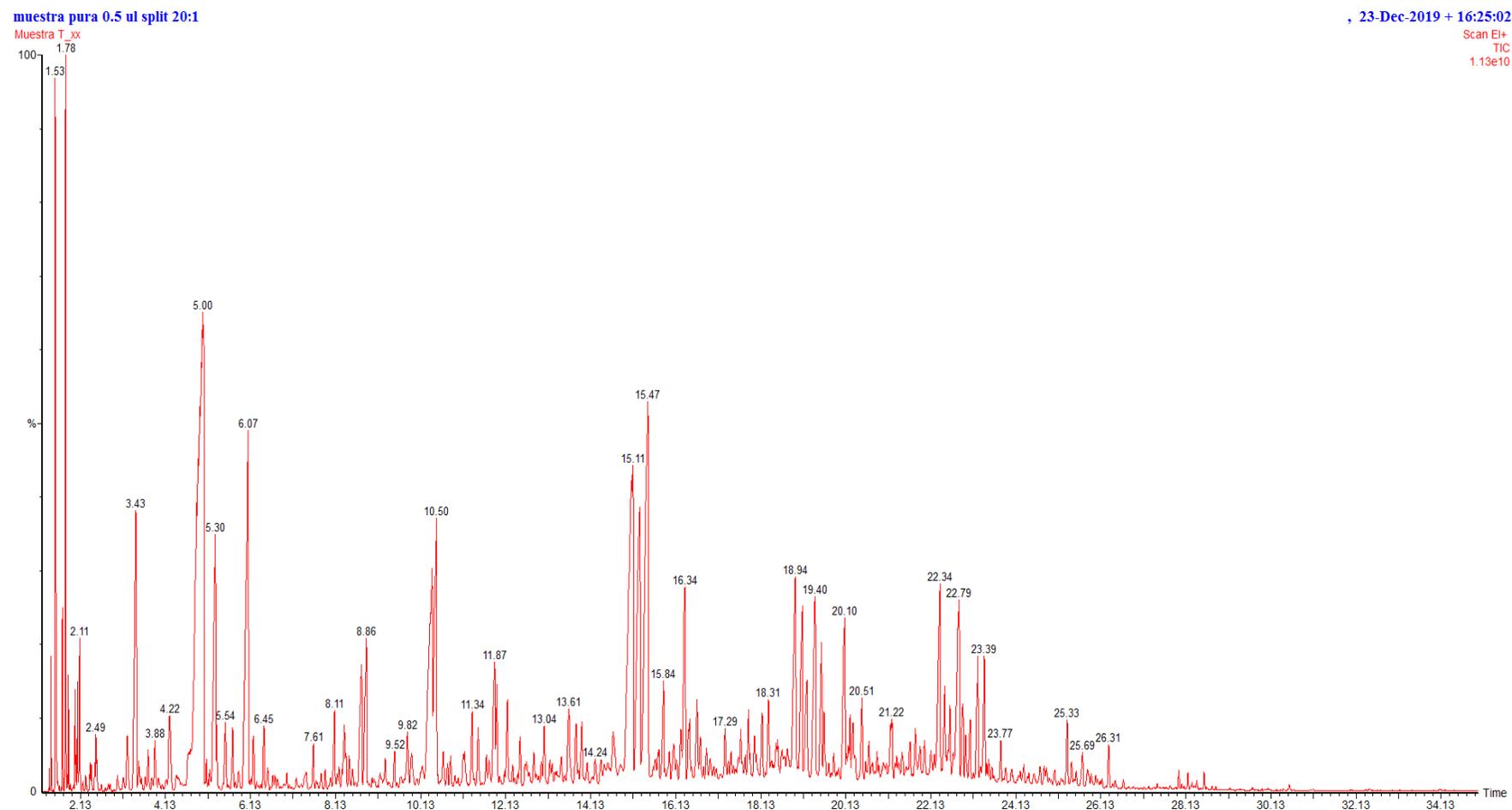
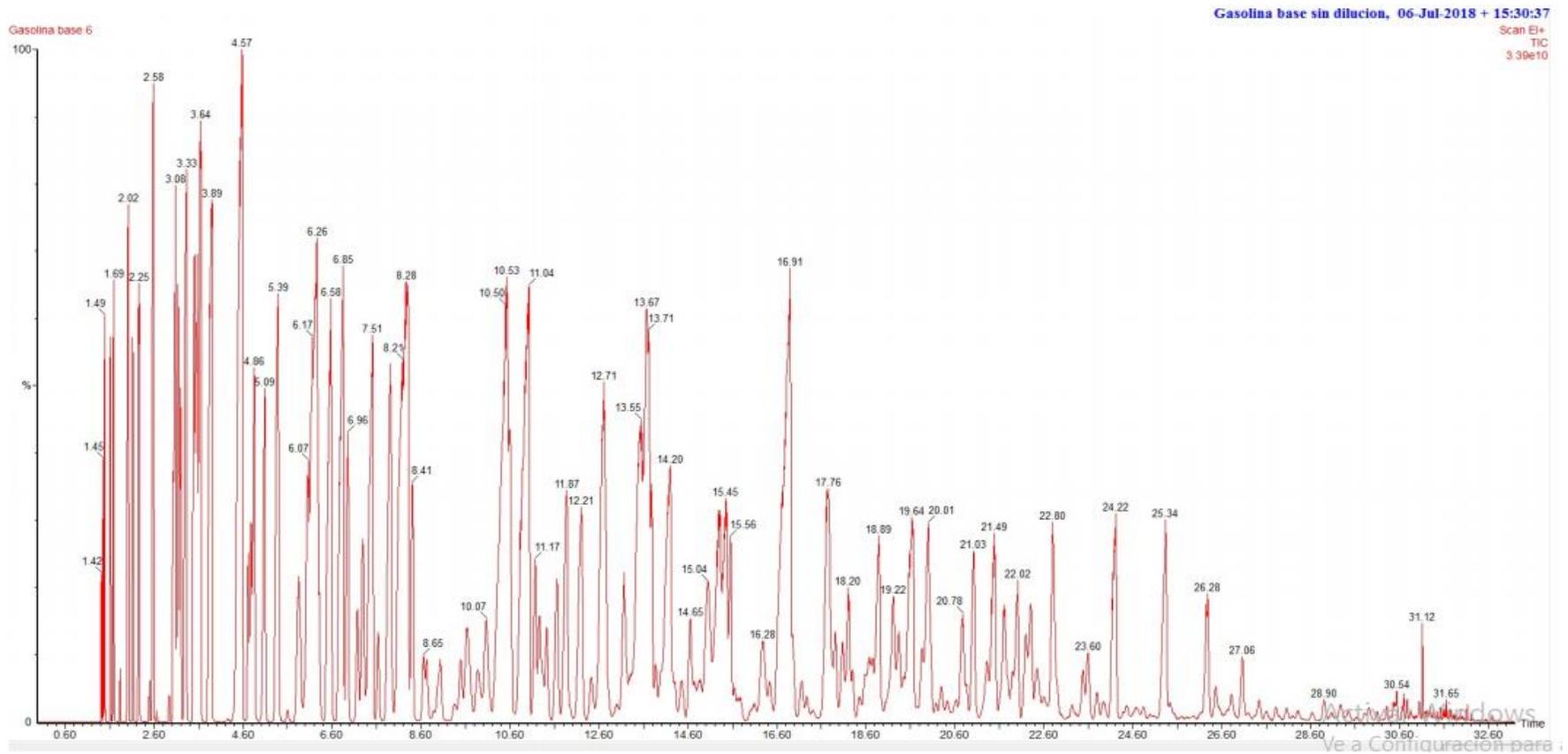


Figura 36

Cromatograma de la gasolina base.



Nota. Tomado de Herrera, 2018.

Como se observa en el figura 34, 35 y 36, los cromatogramas presentan varias señales debido a que son muestras complejas, por lo que se han tomado 60 picos representativos en un intervalo de tiempo de 0 a 15.5 min. En base a los cromatogramas obtenidos de la composición en función al número de átomos de carbono presentes en cada combustible se evidencia que existe una mayor cantidad de compuestos de bajo peso molecular en el cromatograma de pirólisis catalítica del T6, mientras que la cantidad de compuestos de alto peso molecular es relativamente menor en comparación con el cromatograma de la pirólisis térmica.

Al parecer el catalizador mejora la conversión y calidad del combustible, reduciendo el tiempo de reacción y sobre todo proveyendo de un mejor control en la distribución de productos de la pirólisis de Polipropileno, obteniéndose de tal manera una selectividad hacia productos en el rango de C5 a C12.

Las tasas de calentamiento durante la pirólisis han permanecido constantes debido a que estas no pueden ser manipuladas desde el HMI (Interface Humano Máquina) de la QCC. Por tanto se ha trabajado con tasas moderadas de 9 °C/min.

Mediante los resultados obtenidos de la cuantificación de los cromatogramas descritos en la tabla 30, se puede decir que el aumentar la proporción catalizador/PP reduce el porcentaje de alcanos.

El tratamiento térmico fue realizado con el fin de comparar los productos obtenidos y sus proporciones. Además el tratamiento de la gasolina base fue tabulado en base a los datos cualitativos que se presenta en la bibliografía de Herrera (2018).



Además se muestra la distribución de alifáticos saturados e insaturados, aromáticos, alcoholes, éteres y compuestos no identificados del producto líquido en función al tiempo de reacción, aplicados a los procesos de pirólisis catalítica ( $M_{1+n}$ ) y térmica (MT) del PP reciclado a 450 ° C. En el caso de la pirólisis térmica, los componentes alifáticos saturados e insaturados son los principales productos y apenas el 0.941 % aparecen como compuestos aromáticos.

En cambio en la pirólisis catalítica usando un catalizador de la FCC regenerado mostró que aproximadamente un 34% corresponde a productos alifáticos insaturados como producto principal. Además, disminuyeron los productos parafínicos mientras que se incrementó parcialmente la cantidad de compuestos aromáticos con cambios en el tiempo de reacción, en comparación con el obtenido en el ensayo de la muestra de pirólisis térmica (MT).

En el Anexo H relacionado con la tabla 29, se puede apreciar notablemente que el trímero de propeno (2,4-dimetilhepteno) se forma en cantidades muy elevadas a partir de PP (una cuarta parte de la fracción líquida,  $8 \pm 9\%$  en peso total). Por lo que el catalizador de la FCC regenerado mejoró la fracción de olefinas líquida y componentes aromáticos con un índice alto de octano del 85%, (valor detallado en la tabla 32).

Mediante el proceso térmico se obtienen principalmente oligómeros, mientras que en el proceso catalítico se producen oligómeros de menor concentración, por lo que estos compuestos se hidrogenan parcialmente, produciendo productos que podrían ser usados como combustibles.

La pirólisis catalítica permite romper moléculas grandes en pequeñas, produciendo de tal manera hidrocarburos con dobles enlaces (olefinas muy reactivas), los cuales se obtienen en el rango de 4 a 20 átomos de carbono en sus moléculas, confiriendo una producción preferencial de gasolina de alto octano. Al producirse una gran cantidad de olefinas reactivas, estas se vuelven a polimerizar formando gomas que perjudican a los motores, por lo que a esta gasolina es necesario agregarle aditivos que inhiban dicha formación, u otra forma de aplicación es que se incorpore este tipo de gasolinas (C5-C9) para incrementar el índice de octano.

Las fracciones ligeras (gasolina) obtenidas por pirólisis catalítica contienen hidrocarburos altamente ramificados, como compuestos parafínicos y olefínicos, haciendo que dichas ramificaciones en la molécula le impartan un alto índice de octano.

Además de la fracción líquida, gasolina, diésel y otros productos más pesados también se produce gas, como i-butano (átomos de carbono ramificados), propano, butanos y pentanos en cantidades relativamente altas.

#### 4.4.3 Análisis físico-químico de la fracción líquida resultante de la mejor muestra.

El producto resultante del proceso de pirólisis catalítica del tratamiento 6, fue inicialmente sometido a ensayos físico-químicos que se describen en la tabla 30.

**Tabla 30**

*Resultados obtenidos de la fracción líquida del tratamiento 6.*

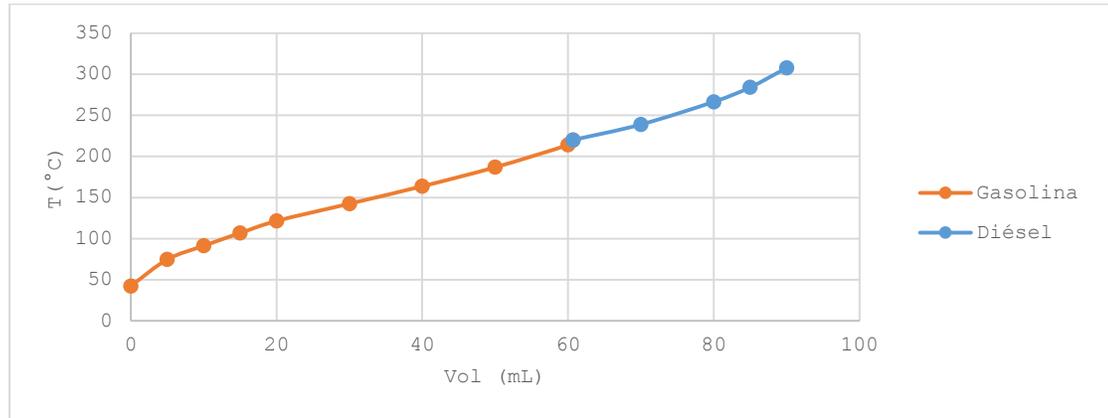
Ensayo	Norma del método	Unidad	Valor Obtenido
Contenido de Azufre	ASTM-D4294	Ppm	122.5
Corrosión en lámina de cobre	ASTM-D130	----	1A
Ensayo de destilación	ASTM-D86	10%	90
		50%	186.60
		90%	307.60
		Punto Final	334.10
		Residuo de Destilación	1

El contenido de azufre de la fracción líquida se encuentra dentro de especificación de la normativa nacional para ambos tipos de combustibles al igual que la categoría 1A del ensayo de corrosión en lámina de cobre, lo que representa una ventaja para su aplicación como combustible o aditivo.

En la figura 37 se muestra la curva de destilación en donde aproximadamente el 60.70% de la muestra corresponde a fracciones ligeras comparables con la gasolina y el 39.3% corresponde a fracciones pesadas semejantes al diésel.

**Figura 37**

*Destilación programada del combustible resultante del proceso de pirólisis catalítica.*



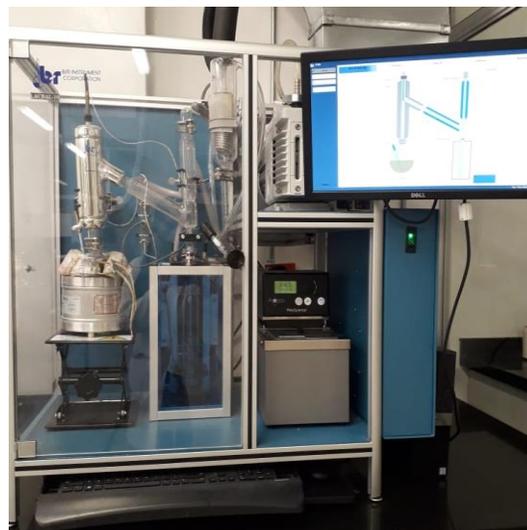
Para llevar a cabo el análisis físico-químico propuesto en la sección 3.5.2, se realizó una destilación al vacío para eliminar impurezas y luego en un destilador manual se separó los productos livianos de los pesados.

#### **4.5 Análisis de la fracción de gasolina y diésel obtenidas por destilación al vacío, del tratamiento seis.**

##### **Destilación al vacío**

**Figura 38**

*Destilador al vacío completamente automático.*



**Figura 39**

*Productos purificados y residuo obtenidos de la destilación al vacío de 100ml de combustible.*

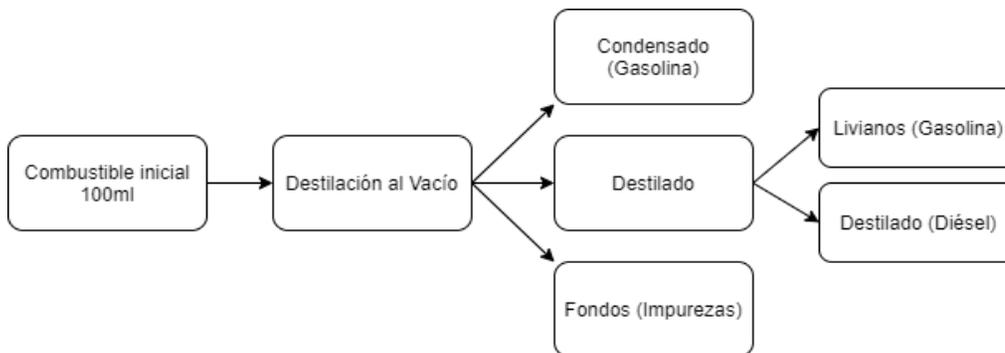


La necesidad de varios grados de aceite producto de la pirólisis es evidente, ya que se encuentran normas estandarizadas para cada país por lo que resulta necesario comparar las propiedades del aceite obtenido con la gasolina y diésel comercial, y acreditar que el combustible producido se lo pueda comercializar. Es por ello que al combustible se le realizó una destilación al vacío para purificar una muestra de 100 mL, de la que se obtuvo el 85% de destilado, 12 % de condensado y 3% de residuo.

La fracción de destilado fue separada en diésel y gasolina de acuerdo a las temperaturas de ebullición de sus componentes.

**Figura 40**

*Descripción de las fracciones obtenidas luego de la purificación.*



Obteniéndose del tratamiento seis los siguientes porcentajes en peso, 70.67% de gasolina, 28 % de diésel y 1.33% de volátiles. El mismo procedimiento fue llevado a cabo para las nueve muestras restantes, obteniéndose el siguiente resultado.

**Tabla 31**

*Resultados de conversión (%) y selectividad (%) a productos.*

N° de Tratamiento	Relación catalizador/plástico	Tiempo de reacción (h)	Conversión en fracción líquida (%)	Selectividad (%)		
				Volátiles	Gasolina	Diésel
T1	1/50	1	51.12	13.38	44.4	42.22
T2	1/50	1.5	52.3	16	48	36
T3	1/50	2	63.25	17	45	38
T4	1.5/50	1	41.24	15.07	50.68	34.25
T5	1.5/50	1.5	68.52	9.22	44.73	46.05
T6	1.5/50	2	75.1	1.33	70.67	28
T7	2/50	1	31.84	11	48	41
T8	2/50	1.5	53.59	13.34	50	36.66
T9	2/50	2	57.95	10.01	46.66	43.33
T. Térmico	-	2.5	50	2.5	53.75	43.75

Al incrementar conjuntamente la relación catalizador/PP de 1/50 a 1.5/50 con el tiempo, se verifica un incremento directamente proporcional de la conversión con su selectividad, sin embargo al aumentar la relación catalizador/PP de 1.5/50 a 2/50 la conversión se ve reducida y existen mínimas variaciones en la selectividad con respecto a los 6 primeros tratamientos.

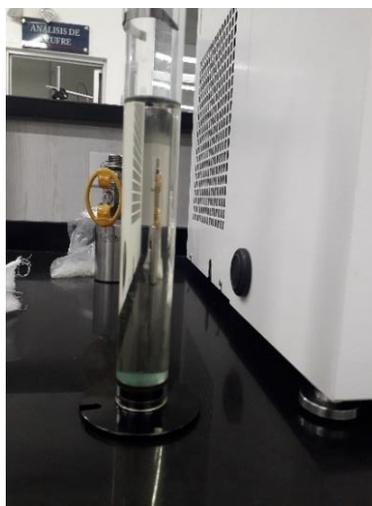
Los resultados obtenidos del tratamiento 6 de la tabla 31 de la selectividad hacia la gasolina es del 70.67%, en una conversión del 75.10% comparados con los resultados reportados por Corma, Cardona & Gaona (2000) a una temperatura de 380°C con una relación de catalizador/plástico 1.5/35, se tiene una selectividad hacia la gasolina del 74.4% en una conversión del 54%, por lo que existe un incremento en la

selectividad de la gasolina y esto se debe al equipo utilizado y a las condiciones de operación aplicadas en este proyecto.

Una vez separadas tanto la fracción liviana (gasolina) de la pesada (diésel) del tratamiento seis, se procedió a determinar las propiedades físico-químicas de los combustibles de acuerdo a los métodos de ensayo ASTM.

**Figura 41**

*Fracción liviana (gasolina) obtenida de la destilación.*



**Tabla 32**

*Comparación de las características de la gasolina obtenida por pirólisis catalítica y las gasolinas comerciales en Ecuador.*

Requisito	Gasolina (Pirólisis catalítica)	<sup>a</sup> Gasolina Súper	<sup>b</sup> Gasolina Extra	Cumple	Método de Ensayo
Número de octano Research (RON)	85	Mín 92 Máx ----	Mín 87 Máx ---	No	NTE INEN 2102
Destilación : 10%	97.9°C	Mín --- Máx 70°C	Mín --- Máx 70°C	No	ASTM D86
50%	144.7°C	Mín 77°C Máx 121°C	Mín 77°C Máx 121°C	No	ASTM D86
90%	180.9°C	Mín --- Máx 190°C	Mín --- Máx 189°C	Si	ASTM D86
Punto Final	206.4°C	Mín --- Máx 220°C	Mín --- Máx 220°C	Si	ASTM D86

Requisito	Gasolina (Pirólisis catalítica)	<sup>a</sup> Gasolina Súper	<sup>b</sup> Gasolina Extra	Cumple	Método de Ensayo
Residuo de destilación	1%	Mín --- Máx 2%	Mín --- Máx 2%	Si	ASTM D90
Presión de vapor	5.5 kPa	Mín --- Máx 60 (kPa)	Mín --- Máx 60 (kPa)	Si	ASTM D323
Corrosión a la lámina de cobre	1A	Mín --- Máx 1	Mín --- Máx 1	Si	ASTM D130
Contenido de azufre	0.00148 %	Mín --- Máx 0.065%	Mín --- Máx 0.065%	Si	ASTM D4294

*Nota.* <sup>a y b</sup> Datos tomados de INEN 935, 2016.

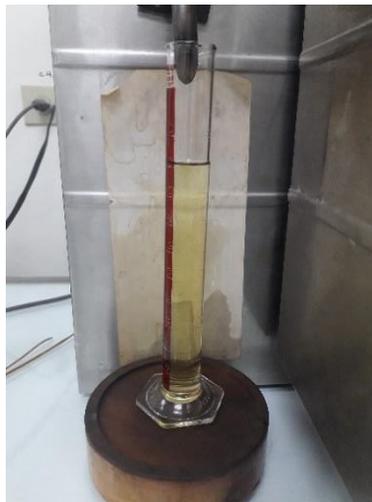
Como se puede apreciar 2 de los 6 parámetros no cumplen los límites requeridos, para ser considerados como gasolina extra y súper. El número de octano RON establecido por las normas INEN ecuatorianas determinan que es del 87, sin embargo el RON obtenido es de 85 un valor no tan lejano que el establecido, el cual es mayor a investigaciones realizadas en donde el RON es de 40 a 60% máx.

Ji, Qian, & Wang (2001) detalla sobre el craqueo catalítico de desechos de polipropileno en un reactor de lecho fluidizado, en donde el rendimiento de producto líquido obtenido es del 50%, el índice de octano de la gasolina producida fue de 86, lo que permite hacer referencia a que la gasolina obtenida es de buena calidad.

Además Herrera (2018) presenta una gasolina base producida en la Refinería de Lago Agrio- Ecuador, en el cual posee un octanaje del 66,9%, aproximadamente un 21% menor al octanaje obtenido por pirólisis catalítica, siendo una opción para ser empleado como aditivo en la mejora del octanaje. El parámetro de la destilación ASTM D-86 no cumple con las condiciones esto se debe a que la gasolina obtenida es inestable.

**Figura 42**

*Fracción pesada (diésel) de la destilación.*



La norma ASTM D 975 presenta la clasificación del Diésel conforme a su volatilidad, y cantidad de azufre, es así como el Diésel obtenido por pirólisis de plásticos detallado en la tabla 33 se lo compara con un diésel de grado 2- D y de acuerdo a su contenido de azufre en S15.

**Tabla 33**

*Comparación de las características del diésel obtenido por pirólisis catalítica y el aceite combustible diésel ASTM.*

<b>Requisito</b>	<b>Diésel (Pirólisis catalítica)</b>	<b>Aceite Combustible Diésel Grado 2-D, S15</b>	<b>Cumple</b>	<b>Método de Ensayo</b>
Apariencia	Claro y brillante	Claro y brillante	Si	ASTM D4196
Color ASTM	Semi amarillo	Reportar	Si	ASTM D1500
Índice de cetano calculado	68.92	Mín 40 Máx ----	Si	ASTM D976
Corrosión a la lámina de cobre	1A	Mín --- Máx 3	Si	ASTM D130
Contenido de cenizas	0.00056%	Mín --- Máx 0.01%		ASTM D482
Contenido de azufre	0.00141%	Mín --- Máx 0.05%	Si	ASTM D129

<b>Requisito</b>	<b>Diésel (Pirólisis catalítica)</b>	<b>Aceite Combustible Diésel Grado 2-D, S15</b>	<b>Cumple</b>	<b>Método de Ensayo</b>
Residuo de carbón Conradson en 10% de residuo	0.04388%	Mín --- Máx 0.10%	Si	ASTM D189
Agua y sedimentos	0.001%	Mín --- Máx 0.05%	Si	ASTM D2709
Punto de Inflamación (Flash Point)	87°C	Mín 52°C Máx ---	Si	ASTM D93
Viscosidad cinemática a 40°C	2.5649 mm <sup>2</sup> /s	Mín 1.9 mm <sup>2</sup> /s Máx 4.1 mm <sup>2</sup> /s	Si	ASTM D445
Destilación : 10%	220.2	Reportar	Si	ASTM D86
50%	249.3	Reportar	Si	ASTM D86
90%	296.2	Máx 338	Si	ASTM D86
Punto Final	300.1	Reportar	Si	ASTM D86

El diésel analizado bajo las normas ASTM, presenta resultados favorables ya que cumple todos los requisitos para ser considerado como un combustible de calidad comercial.

Este combustible al cumplir con los requisitos puede ser clasificado como diésel de Grado No. 2-D S15, el cual es de uso general en aplicaciones de motores diésel que requieren un combustible con 15 ppm de azufre (máximo). “Es especialmente adecuado para su uso en aplicaciones con condiciones de velocidad y carga variables” (ASTM, 2015).

**Tabla 34**

*Comparación de las características del diésel obtenido por pirólisis catalítica y el diésel comercial en Ecuador.*

Requisito	Diésel (Pirólisis catalítica)	<sup>a</sup> Diésel N°1	<sup>b</sup> Diésel N°2	<sup>c</sup> Diésel Premium	Cumple	Método de Ensayo
Punto de Inflamación (Flash Point)	87°C	Mín 40°C Máx ---	Mín 51°C Máx ---	Mín 51°C Máx ---	Si	NTE INEN 1493
Contenido de agua y sedimento	0.00%	Mín --- Máx 0.05%	Mín --- Máx 0.05%	Mín --- Máx 0.05%	Si	NTE INEN 1494
W contenido de residuo carbonoso sobre el 10% del residuo de la destilación	0.04388%	Mín --- Máx 0.15%	Mín --- Máx 0.15%	Mín --- Máx 0.15%	Si	NTE INEN 1491
W contenido de cenizas	0.00056%	Mín --- Máx 0.01%	Mín --- Máx 0.01%	Mín --- Máx 0.01%	Si	NTE INEN 1492
Temperatura de destilación del 90%	296.2°C	Mín --- Máx 288°C	Mín --- Máx 360°C	Mín --- Máx 360°C	No cumple para Diésel N°1 Si cumple para Diésel N°2 y premium	NTE INEN 926
Viscosidad cinemática a 37.8°C	2.565 mm <sup>2</sup> /s	Mín 1.3mm <sup>2</sup> /s Máx 3 mm <sup>2</sup> /s	Mín 2 mm <sup>2</sup> /s Máx 5 mm <sup>2</sup> /s	Mín 2 mm <sup>2</sup> /s Máx 5 mm <sup>2</sup> /s	No cumple para Diésel N°1 Si cumple para Diésel N°2 y premium	NTE INEN 810
W contenido de azufre	0.00141%	Mín --- Máx 0.3%	Mín --- Máx 0.7%	Mín --- Máx 0.05%	Si	ASTM 4294

Requisito	Diésel (Pirólisis catalítica)	<sup>a</sup> Diésel N°1	<sup>b</sup> Diésel N°2	<sup>c</sup> Diésel Premium	Cumple	Método de Ensayo
Corrosión a la lámina de cobre	1A	Mín --- Máx 2	Mín --- Máx 3	Mín --- Máx 3	Si	NTE INEN 927
Índice de cetano calculado	68.92	Mín 40 Máx ---	Mín 45 Máx ---	Mín 45 Máx ---	Si	NTE INEN 1495

*Nota.* <sup>a, b y c</sup> Datos tomados de INEN 1489, 2016.

En la tabla 34 se muestra un resumen de las propiedades analizadas a ser comparadas con el producto resultante de este proyecto, en donde se cumplen todas las propiedades para ser considerado como un diésel N°2 y Premium, mientras que para el diésel N°1 las propiedades de destilación y viscosidad sobrepasan los límites máximos permitidos.

Las propiedades que presentan un resultado extraordinario son: el contenido de azufre y el índice de cetano. Se tiene un índice de cetano alto, el mismo que le confiere una calidad alta de combustión y menor retraso de ignición, haciendo que este no se quemara tan rápidamente y no genere tantas emisiones, mejorando de esta manera el rendimiento del vehículo. En tanto que el contenido de azufre cumple los parámetros establecidos en las normas INEN para cualquiera de los combustibles comercializados en el país, siendo este menos contaminante y corrosivo por lo que es innecesario realizarle un tratamiento adicional para su uso directo.

### Tabla 35

*Poder calorífico y densidad de los combustibles obtenidos por pirólisis catalítica.*

Combustible	Poder Calorífico (kJ*kg <sup>9</sup> )	Densidad (g*cm <sup>-3</sup> )
Gasolina	31817.00	0.74463
Diésel	46285.07	0.7813

El diésel presenta una densidad baja en comparación con combustibles comerciales en Ecuador que presentan densidades de entre 0.82-0.85, corroborando que a su vez esta propiedad le atribuye un alto poder calífico. (Anexo I)

Gallegos (2005) presenta el cálculo de densidades de la gasolina comercial tanto extra como Premium de 0.73508 y 0.7316 g\*cm<sup>-3</sup> respectivamente, en donde la densidad gasolina obtenida es mayor en un 2%.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

- La pirólisis catalítica se llevó a cabo a la temperatura de 450°C, a una presión de vacío de 0.45 bar, sin oxígeno y con una columna de rectificación para mejorar las características del producto resultante (fracción líquida), en comparación con otras investigaciones que obtienen una fracción líquida con aspecto turbio.
- La proporción de catalizador empleada en la pirólisis de polipropileno influyó en rendimiento de la fracción líquida, al igual que la tasa de calentamiento.
- La pirólisis catalítica realizada con el catalizador regenerado de la FCC respecto a la pirólisis térmica en condiciones de operación similares, genera una mayor producción de fracción líquida debido al efecto de craqueo o ruptura del soporte del catalizador.
- Para una relación catalizador/PP de 1.5/50, con un tiempo de reacción de 2 horas, condiciones de presión, velocidad de calentamiento de 9°C/min y temperatura de 450°C establecidas la fracción líquida obtenida fue de 75.10%.
- Además se determinó que la proporción catalizador/PP óptima para el proceso de pirólisis catalítica es de 1.5/50, ya a que a mayores proporciones la fracción líquida disminuye y la fracción gaseosa aumenta.
- El tiempo de reacción y proporción catalizador/PP presentan un efecto positivo sobre la distribución de productos, a su vez este efecto es modificado por la velocidad de calentamiento.
- Para un mismo tiempo de reacción se observa que incrementar la proporción catalizador/PP (2:50) ya no existe un efecto significativo en la formación de alquenos. Sin embargo al incrementar el tiempo de reacción el porcentaje de compuestos saturados disminuye.
- Al realizar la comparación entre una gasolina base y el combustible obtenido en el tratamiento 6, el incremento en el porcentaje de alcanos es del 28.34%, lo que representa que el proceso de pirólisis craqueo inhibe parcialmente la formación de alcanos para producir compuestos olefinicos.

- El contenido de azufre resultante del proceso de pirólisis catalítica propuesto en este estudio presenta concentraciones de compuestos sulfurados equivalentes a 122.5 ppm, lo que representa una disminución del 80% respecto a otros estudios de pirólisis de plástico presentados.
- La fracción líquida obtenida del proceso de pirólisis catalítica, presenta un rendimiento del 70.67% de fracciones de bajo peso molecular que se asemejan a los compuestos de la gasolina y un 28% a las de diésel.
- De acuerdo a los requisitos establecidos por las normas INEN y ASMT para combustibles de calidad comercial, se determinó que el combustible de fracciones ligeras obtenido se lo puede clasificar como una gasolina extra y súper, siempre y cuando se cumpla con los parámetros de la destilación ASTM D-86 y el octanaje de 95 y 87 respectivamente. Por otra parte el combustible de fracciones pesadas cumple con todos los parámetros de diésel 2 y premium, además cumple con las condiciones para ser considerado como un combustible de Grado 2D, S15 según la clasificación de diésel determinada en la norma ASTM-975.
- El combustible producido en la pirólisis catalítica puede usarse como sustituto de los combustibles en el motor.
- El diésel obtenido cumple con los parámetros de azufre comercializado en Ecuador, y requisitos necesarios para ser un combustible de calidad comercial, siendo adecuado como Diésel N°2 para utilizarlo en el sector industrial, pesquero, eléctrico y con mucha más aplicabilidad como diésel Premium en motores de autoignición para la propulsión de vehículos.
- La fracción de gas obtenida del proceso de pirólisis catalítica del tratamiento 6 está constituida por trazas de hidrocarburos C1-C5 predominando significativamente la formación de alcanos en donde el componente en mayor cantidad es el propano y butano, siendo los principales componentes de un gas de GLP.

## **5.2 Recomendaciones**

- Trabajar con chaquetas de calentamiento verticales con el fin de conseguir una distribución homogénea de la temperatura y reducir el tiempo del proceso.
- Sellar el sistema meticulosamente a fin de evitar fugas entre las uniones vidrio-vidrio, colocando teflón para lograr hermeticidad del proceso.

- Generar un buen vacío para que exista mayor arrastre de los productos para su posterior condensación.
- Caracterizar los residuos sólidos para valorarlos y darles una adecuada disposición final.
- Realizar en futuras investigaciones la evaluación de la pirólisis catalítica con el mismo sistema pero con otro tipo de gas inerte y a diferentes velocidades de flujo para observar otro tipo de beneficios.
- Realizar un balance energético del proceso, en donde se determine un valor aproximado de la energía consumida por el proceso.
- Investigar la viabilidad y autosostenibilidad energética del proceso continuo, a partir del gas producido durante el proceso de pirólisis catalítica.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguado, J., Serrano, D.-P., Escola, J.-M., & Briones, L. (2011). El papel de la química en la valorización de los residuos plásticos. *Real Sociedad Española de Química*, 107(1), 76–83. Retrieved from <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/3434017.pdf>
- Amaya, Á. A., González, C. A., & Martínez, F. (2020). The behavior of the surface Si/(Si+ Al) ratio in the FCC catalyst deactivation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 239, 146932.
- AME-INEC. (2014). Estadística de información ambiental en Gobiernos Autónomos Descentralizados Municipales, 12–24.
- Arranz, J., Benavente, R., Blázquez, E., Campos, J., Caveda, S., Cerrada, M., Vallés., E. (2011). *Desarrollo sostenible de la industria del polipropileno: Propiedades controladas a medida y optimización del consumo energético y de la degradación*.
- ASTM. (1993). *Annual Book Of ASTM Standards*. (Primera Ed). Philadelphia, USA: ASTM. American Society for testing and materials.
- ASTM. (2015). 975 Standard Specification for Diesel Fuel Oils. *Annual Book of Standards*.
- Barrera, A. (2015). *Recuperación de níquel, vanadio y molibdeno del catalizador agotado de la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)* (Bachelor's thesis).
- Butler, E., Devlin, G., & McDonnell, K. (2011). Waste polyolefins to liquid fuels via pyrolysis: Review of commercial state-of-the-art and recent laboratory research. *Waste and Biomass Valorization*, 2(3), 227–255. <https://doi.org/10.1007/s12649-011-9067-5>.
- Caicedo, C., Crespo, L., De la Cruz, H., & Álvarez, N. (2018). Propiedades termomecánicas del Polipropileno: Efectos durante el reprocesamiento. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 18(3), 345–352. <https://doi.org/10.22201/fi.25940732e.2017.18n3.022>
- Cano, M. (2017). ¿Qué son los polímeros?. Recuperado el 15 de Abril del 2019 de <https://docplayer.es/43982896-Que-son-los-polimeros.html>
- Carrera, H. (2013). Evaluación y caracterización del catalizador del proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC) (Tesis de pregrado). Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador.

- Corma, C., Cardona, N., & Gaona, M. (2003). Proceso para el craqueo catalítico de residuos plásticos. España.
- ECOPLAS. (2011). Manual de valorización de los residuos plásticos. El plástico protege el medio ambiente. PLASTIVIDA., 5 Edición, 155.
- Elgegren, M., Tiravantia, G. J., Ortiza, B. A., Oteroa, M. E., Wagnerb, F., Cerróna, D. A., & Nakamatsua, & J. (2012). Reciclaje químico de desechos plásticos. *Revista de La Sociedad Química Del Perú-Redalib*, 78(2), 105–119. Recuperado el 18 de Abril del 2019 de [http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1810-634X2012000200005](http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2012000200005)
- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Castaño, P., & Bilbao, J. (2011). Role of pore structure in the deactivation of zeolites (HZSM-5, H $\beta$  and HY) by coke in the pyrolysis of polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102(1-2), 224-231.
- Faust, SD y Aly, OM (2018). Química del tratamiento del agua . Prensa CRC.
- Flores, C. E. (2009). Polímeros vs. plásticos. *Facultad de Ingeniería - Universidad Rafael Landívar*, (14), 51–60. Recuperado el 21 de Junio de 2019 de [http://fgsalazar.net/LANDIVAR/ING-PRIMERO/boletin14/URL\\_14\\_MEC01.pdf%0Ahttp://www.tec.url.edu.gt/boletin/URL\\_14\\_MEC01.pdf](http://fgsalazar.net/LANDIVAR/ING-PRIMERO/boletin14/URL_14_MEC01.pdf%0Ahttp://www.tec.url.edu.gt/boletin/URL_14_MEC01.pdf)
- Gallegos, M. (2005). Análisis termoquímico de los motores de combustión interna a gasolina mediante el antidetonante metil terbutil eter (MTBE). (Tesis de pregrado). Escuela Politécnica del Ejercito ESPE, Latacunga, Ecuador.
- Hakeem, I., Aberuagba, F., & Musa, U. (2018). Pirólisis catalítica de polipropileno residual usando caolín Ahoko de Nigeria. *Appl Petrochem Res* 8, 203–210.
- 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*. Universidad de Alicante.
- Herrera A. (2018). Estudio de mezclas de diferentes alcoholes con la gasolina base producida en la refinería de Lago Agrio por la empresa Petroamazonas EP, para mejorar sus propiedades y potencializar su uso como combustible (tesis de pregrado). Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Latacunga, Ecuador.
- IMPI. (1997). *Enciclopedia del plástico*. (Impi, Ed.). México. Recuperado el 27 de Junio del 2019 de <https://www.yadvashem.org/es/holocaust/encyclopedia/nacional->

socialismo nazismo.html

- INEN 935. (2016). NTE INEN 935: Productos derivados del petróleo. Gasolina. Requisitos. Quito, Ecuador: Instituto Ecuatoriano de Normalización. Recuperado el 10 de enero del 2020 de <https://www.controlhidrocarburos.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2016/06/nte-inen-935-9.pdf>
- INEN 1489. (2016). NTE INEN 1489: Productos derivados del petróleo. Diésel. Requisitos. Quito, Ecuador: Instituto Ecuatoriano de Normalización. Recuperado el 10 de enero del 2020 de [https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/nte\\_inen\\_1489-8.pdf](https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/nte_inen_1489-8.pdf)
- Ji X., Qian L., & Wang J.(2001). Study on the conversion of polypropylene waste to oil in a fluidized bed reactor, *Energy Sources*, 23(2), 157.
- Jung, G. C., & Fontana, A. (2006). Production of gaseous and liquid fuels by pyrolysis and gasification of plastics: Technological approach. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*, 249-283.
- Kaiser, W. (2011). *Kunststoffchemie für Ingenieure von der Synthese bis zur Anwendung*. München: Hanser, (3), 247.
- Karaduman, A., Simsek, E., Cicek, B.&Bilgesu, A.(2001). Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60(2), 179-186.
- Kissel, W., Han, J., & Meyer, J. (2003). *Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications*. (H. Karian, Ed.) (2da ed.). Michigan, Estados Unidos: Marcel Dekker, Inc.
- Klein, R. (2012). *Laser Welding of Plastics* (First). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Martínez, C. (2012). *Estadística y muestreo*. (ECOPE, Ed.) (13ra ed.). Bogotá.
- Miller, R. & Seeley, E. (1982). *Crystallization kinetics of syndiotactic polypropylene*. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 20, 2297.
- Ministerio del Ambiente del Ecuador. (2014). Políticas para gestión integral de plásticos en el Ecuador, 1–9. Recuperado el 15 de Mayo del 2019 de <http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2018/06/Acuerdo-19.pdf>
- Ministerio del Ambiente del Ecuador. (2017). Texto Unificado Legislación Secundaria de

- Medio Ambiente. *Registro Oficial Edición Especial 2*, 1–319.  
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (s. f.). Gases licuado del petróleo (GLP). Energía. Recuperado el 12 de Abril del 2020 de  
<https://energia.gob.es/glp/Paginas/Index.aspx#:~:text=Propano%20comercial%20C%20el%20poder%20calor%C3%ADfico,es%3A%2012.052%20Kcal%20FKg.>
- Moore, H., Mitchell, M., & Hoffman, J. (2003). *Residual feed cracking catalyst*. En Magee, J. y Mitchell, M. (Ed.). *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*, 297-330. Amsterdam:Elsevier.
- Musci, J. (2018). *Conversión de biomasa en productos químicos valiosos y combustibles renovables por vías enzimáticas y químicas*. Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
- Naranjo, A., Noriega, M., Oswald, T., Roldán-Alzate, A., Sierra, J. (2008). *Plastics Testing and Characterization: Industrial Applications*. Munich, Alemania: Hanser.
- Negelein, D. L., Lin, R., & White, R. L. (1998). Effects of catalyst acidity and HZSM-5 channel volume on polypropylene cracking. *Journal of Applied Polymer Science*, 67(2), 341–348. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19980110\)67:2<341::aid-app15>3.3.co;2-m](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19980110)67:2<341::aid-app15>3.3.co;2-m)
- ONU-INDIA. (2018). El estado de los plásticos. Perspectiva del día mundial del medio ambiente 2018, 20. Recuperado el 11 de Mayo del 2019 de  
[https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/25513/state\\_plastics\\_WED\\_SP.pdf?isAllowed=y&sequence=5%0Ahttp://wedocs.unep.org/xmlui/bitstream/handle/20.500.11822/25513/state\\_plastics\\_WED\\_SP.pdf?sequence=5&isAllowed=y](https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/25513/state_plastics_WED_SP.pdf?isAllowed=y&sequence=5%0Ahttp://wedocs.unep.org/xmlui/bitstream/handle/20.500.11822/25513/state_plastics_WED_SP.pdf?sequence=5&isAllowed=y)
- Ramos, W., Pretell, V., Luja, C., (2019). *Catalytic Pyrolysis of Polypropylene Residues for the Obtaining of Liquid Fuels*. Universidad Nacional de Ingeniería Lima-Perú.
- Scheirs, J., & Kaminsky, W. (2006). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. Wiley & Sons, Ltd.
- Scheirs, J., & Kaminsky, W (2006). Overview of commercial pyrolysis processes for waste plastics. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*, 381-433.
- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2011). *Separation process principles*. (3ra ed). John Wiley & Sons. New York
- Seymour, R., & Carraher, C. (1995). Introducción a la química de los polímeros.

Reverté.

- Superintendencia del Control de Poder del Mercado. (2016). Estudio de mercado sobre “ La producción y comercialización de plásticos de polipropileno en el Ecuador ,” (593).
- Torres, M. (2017). *K009 MAE -Programa Nacional para la Gestión Integral de Desechos Sólidos (MAE- PNGIDS)*. Recuperado el 27 de Julio del 2019 de <http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2017/10/PNGIDS-SEPTIEMBRE-2017.pdf>
- Woltermann, G., Magee, J. & Griffith, S. (2003). Commercial preparation and characterization of FCC catalysts. En Magee, J. y Mitchell, M. (Ed.). *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*, 125-130. Amsterdam:Elsevier.
- Yurdakoç, M., Akçay, M., Tonbul, Y., & Yurdakoç, K. (1999). Acidity of silica-alumina catalysts by amine titration using Hammett indicators and FT-IR study of pyridine adsorption. *Turkish Journal of Chemistry*, 23(3), 319–327.
- Zadgaonkar, A.(2006). Process and Equipment for conversions of waste plastic into fuels. En Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Ed.), *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels* (pp.709-720). West sussex, UK:John Wiley y Sons, Ltd.
- Zaman, C., Pal, K., Yehye, W., Sagadevan, S., Shah, S., Adebisi, G.,& Johan, R. Bin. (2017). Pyrolysis: A sustainable way to generate energy from waste. *Intech*, 1, 13. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/57353>
- Zhou, Q., Qi, Y., Liu, Q., Ren, F., Chen, Z., Zhu, Y., ... & Zhang, L. (2020). A Detailed Speciation of Iron on FCC Catalysts Based on an Integrated Use of Advanced Characterisation Methods and Thermodynamic Equilibrium Simulation. *Applied Catalysis A: General*, 117597.

**ANEXOS**

## **ANEXO A**

### **NORMAS ASTM UTILIZADAS PARA EL ANÁLISIS DE LA GASOLINA**

#### **a) Número de Octano Research (RON)**

Norma ASTM D2699-94/ INEN 2102: Método de prueba estándar para las características de detonación del combustible de motor mediante el método de investigación.

El número de octano RON de una gasolina se determina comparando su capacidad antidetonante, con la obtenida en las mezclas de referencia con número de octano RON conocidas, que operan bajo condiciones normalizadas.

#### **Procedimiento:**

1. Tomar aproximadamente 500cm<sup>3</sup> de la muestra de gasolina.
2. Constatar que las condiciones de operación sean conforme la norma cumpliendo las estrictamente para su calibración.
3. Constatar el funcionamiento del motor.
4. Ajustar los instrumentos de medición de detonación.
5. Verificar las condiciones de operación.
6. Obtener la relación combustible/aire para máxima detonación e intensidad de detonación patrón.
7. Evaluar la muestra por el procedimiento de delimitación.
8. Evaluar la muestra por el procedimiento de relación de compresión.
9. Promediar las lecturas obtenidas en el indicador de detonación para la muestra y para los dos combustibles de referencia.
10. Utilizar el promedio de las lecturas obtenidas en el procedimiento anterior y calcular el número de octano hasta la segunda cifra decimal.

#### **b) Destilación**

Norma ASTM D-86: Método de prueba estándar para destilación de productos del petróleo. Este método de prueba cubre la destilación de gasolina natural, gasolina para motores, gasolina para aviación, naftas, kerosene, gas oil y productos similares del petróleo utilizando equipos manuales o automáticos. (ASTM, 1993)

### *Destilador automático*



*Nota.* Equipo de LACBAL

#### **Procedimiento:**

1. Se limpió el condensador
2. Se tomó 100 mL de la muestra a destilar en una probeta.
3. Trasvasar la muestra al balón de destilación con tubo de desprendimiento lateral.
4. Colocar el balón en la plancha de calentamiento.
5. Observar y notar el punto de ebullición inicial del diésel y gasolina.
6. Esperar 30 min aproximadamente para que el equipo realice la destilación y los resultados.

#### **c) Presión de vapor**

Norma ASTM –D323 /INEN 928: Método estándar de prueba para la presión de vapor de los productos del petróleo.

Solo para gasolinas y solventes. Presión de Vapor Reid es la presión que ejerce los vapores producidos al someter a la muestra a una temperatura de 100 °F ( 37,8°C).Debido a una pequeña vaporización de la muestra y a la presencia de vapor de agua y de aire en el espacio confinado de la cámara en la que se realiza la determinación. 1 Atmósfera = 101,325 Pázcales =14,7 Psi.

**Procedimiento:**

1. Preparar el baño termostático a 100°F.
2. Medir 100 cc de la muestra fría y se la coloca en la cámara de muestra. Tanto la cámara como el recipiente empleados deben estar previamente enfriados para evitar pérdidas por evaporación.
3. Enjuagar la cámara de aire con agua e introducir un termómetro para registrar la temperatura de esta cámara.
4. Ensamblar ambas cámaras y el manómetro.
5. Agitar la muestra y colocar en el interior del baño termostático a 100°F y tomar la lectura.
6. Sacar el aparato con la muestra, agitar nuevamente y poner en el baño y repetir este procedimiento hasta tener un valor contante de presión, la cual será la presión de vapor Reid.

*Baño termostático.*



*Nota.* Equipo de LACBAL

**d) Corrosión a la lámina de cobre**

Norma ASTM D-130 /INEN 927: Método de prueba de corrosividad del cobre mediante prueba de tira de cobre.

Este método cubre la determinación de la corrosión sobre la lámina de cobre, producida por: gasolina de aviación, combustibles para turbinas de aviación, gasolina para motores de combustión interna, gasolina natural, kerosene, diesel, aceites combustibles destilados, aceites lubricantes, solventes y otros productos derivados del petróleo, con excepción de ciertos productos, como aceites aislantes eléctricos y grasas.

**Procedimiento:**

1. Colocar la lámina de cobre en el soporte y fijar su superficie.
2. Introducir la lámina de tubo de ensayo que contiene el hidrocarburo a ser ensayado.
3. Posteriormente colocar el tubo anterior en el interior de un tubo metálico con tapa roscada.
4. Luego de armar esta bomba, colocarla en baño termostático a temperatura y por un tiempo determinado, dependiendo del tipo de muestra.
5. Después de este tiempo retirar del baño y con una pinza extraer la lámina colocar sobre el estándar para obtener el valor de la corrosión según la coloración.



*Lámina de cobre de la gasolina (izquierda) y lámina de cobre del diésel (derecha).*

**e) Contenido de azufre**

Norma ASTM 4294 /INEN 929: Determinación del contenido de azufre.

**Procedimiento:**

1. Armar la celda correctamente. Colocar el plástico de manera que quede sin ninguna arruga.

2. Verter la muestra en la celda hasta la línea de aforo y tapparla.
3. Introducir la celda en el equipo.
4. Seleccionar la opción, nivel bajo y esperar.
5. Imprimir el valor reportado.
6. Retirar la celda del equipo



*a)Celda con la muestra de gasolina y b) equipo de análisis de azufre.*

*Nota. Equipo de LACBAL*

## ANEXO B

### NORMAS ASTM UTILIZADAS PARA EL ANÁLISIS DEL DIÉSEL.

#### a) Punto de Inflamación (Flash Point)

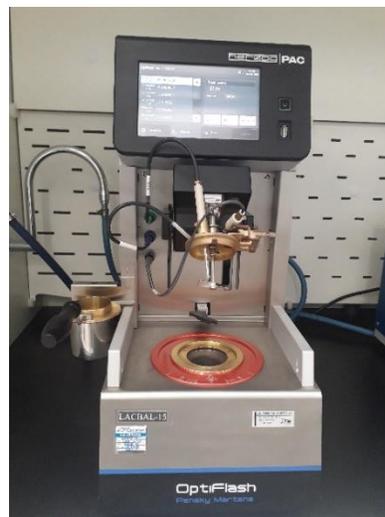
Norma ASTM 93-52/ INEN 1493: Determinación del punto de inflamación en vaso cerrado (Pensky-Martens).

Este método se aplica a los productos de petróleo líquidos, como kerosén, diésel, petróleo combustible, aceites lubricantes y en general a productos cuyo punto de inflamación en vaso cerrado sea superior en 15 °C (por lo menos) a la temperatura ambiente (ASTM, 1993).

#### Procedimiento:

1. Llenar la copa con la muestra problema hasta la línea de aforo.
2. Llevar la copa al equipo Pensky-Martens, taparlo y adaptar el termómetro.
3. Iniciar el calentamiento, activar la agitación a 100 rpm y regular la llama a 4mm.
4. Pasar la llama sobre la muestra con un intervalo de 2 ° C hasta que se produzca la primera inflamación con una pequeña detonación.
5. Registrar esa temperatura la cual corresponde a la del punto de inflamación.

*Analizador del punto de inflamación.*



Nota. Equipo de LACBAL

**b) Contenido de agua y sedimento.**

Norma ASTM 96/INEN 1494: Determinación de agua y sedimento por centrifugación.

El método de la centrífuga para la determinación de agua y sedimento no es completamente satisfactorio debido a que la cantidad de agua obtenida es casi siempre inferior al contenido real de agua. Sin embargo, debido al uso extendido de la centrífuga para este objeto, es deseable que el método para efectuar la determinación sea normalizado hasta donde sea posible. Se debe entender claramente que el volumen total que se lee en el tubo de la centrífuga incluye tanto el sedimento como el agua precipitada. La determinación exacta del contenido de agua si se desea, debe efectuarse de acuerdo con el método para la determinación de agua por destilación.

**Procedimiento:**

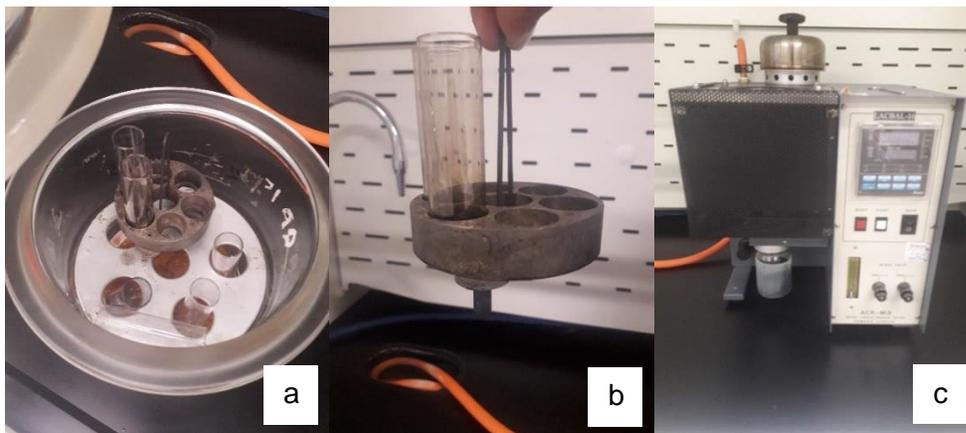
1. En dos tubos graduados se adicionan iguales volúmenes de xileno y la muestra.
2. Adicionar una gota de demulsificante a cada tubo.
3. Posteriormente se llevan los tubos a baño maría a 50 °C por 5 min.
4. Llevar los tubos a esa temperatura a la centrífuga, después de 15 min apagar el
5. mando de la centrífuga y sacar los tubos.
6. Observar las distintas fases formadas y medir el volumen de agua y sedimento formados.



*Muestra centrifugada.*

**c) W contenido de residuo carbonoso sobre el 10% del residuo de la destilación.**

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.



a) y b) viales con la muestra, c) equipo de análisis de microcarbón.

El porcentaje de carbón en la muestra se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{Carbón} = \frac{M_1}{M} * 100 \quad (7)$$

Donde:

M1: Cantidad de carbón (g).

M: Peso de la muestra colocada en el vial (g).

*Peso de viales con y sin muestra.*

Peso de viales sin muestra				
vial	Peso 1 (g)	Peso 2 (g)	Peso 3 (g)	Promedio peso (g)
1	10.2680	10.2683	10.2682	10.2682
Peso de viales con muestra				
1	14.3565	14.3562	14.3560	14.3562
Peso de viales después del análisis (microcarbón)				
1	10.2747	10.2745	10.2742	10.2745

*Contenido total de microcarbón en las muestras.*

Total de microcarbón en las muestras					
Vial	Peso 1 (g)	Peso 2 (g)	Peso 3 (g)	Promedio peso (g)	% Carbón
1	0.0067	0.0062	0.006	0.0063	<b>0.04388</b>

**d) W contenido de cenizas**

Norma ASTM 482-07 /INEN 1492: Método de pruebas para cenizas de productos de petróleo.

Este método de ensayo cubre la determinación de cenizas en el rango de 0.001 a 0.180 %P, de combustibles destilados y residuales, combustible de turbinas de gas, parafinas y otros productos del petróleo, en los cuales el material formador de ceniza que ésta presente se considera como una impureza indeseable o contaminante. Este método de ensayo se limita a los productos del petróleo que no tienen aditivos ni compuestos de fósforo.

**Procedimiento:**

Se determinó el contenido de cenizas de los productos líquidos finales 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.



a) Residuo de la destilación ASTM D-86, b) Colocación de la muestra en los crisoles, y c) Mufra utilizada para el análisis.

Nota. Ensayo realizado en LACBAL

Mientras que el porcentaje de cenizas en la muestra se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{Carbón} = \frac{M_1}{M} * 100 \quad (8)$$

$$\% \text{Cenizas} = \frac{M_3}{M} * 100$$

Donde:

M3: Cantidad de cenizas (g).

M: Peso de la muestra colocada en el crisol (g).

Peso de crisoles sin muestra					
Crisol	Peso 1 (g)	Peso 2 (g)	Peso 3 (g)	Promedio peso (g)	
1	34.3902	34.3906	34.3903	34.3904	
Peso de crisoles con muestra					
1	35.8253	35.8253	35.8255	35.8254	
Peso de crisoles después del análisis (compuestos inorgánicos)					
1	34.3905	34.3908	34.3904	34.3906	
Total de cenizas en la muestra					
Crisol	Peso 1 (g)	Peso 2 (g)	Peso 3 (g)	Promedio peso (g)	% Cenizas
1	0.0003	0.0002	0.0001	0.0002	<b>0.00056</b>

**e) Temperatura de destilación del 90%**

Se determinó mediante la norma ASTM D-86 descrita en el literal b de las pruebas de análisis para la gasolina (Anexo A), con la diferencia de que en este caso se utiliza un plato de calentamiento diferente y además una programación del destilador automático ideal para el diésel.

**f) Viscosidad cinemática a 37.8°C**

Detalles del procedimiento para determinar la viscosidad cinemática se encuentra reportada en el anexo C.

**g) W contenido de azufre**

El contenido de azufre es determinado mediante la norma ASTM 4294 /INEN 929: Determinación del contenido de azufre, detallada en el literal e de análisis de gasolina.

**h) Corrosión a la lámina de cobre**

Para este análisis se aplicó la norma ASTM D-130 /INEN 927: Método de prueba de corrosividad del cobre mediante prueba de tira de cobre.

**i) Índice de cetano calculado.**

Norma ASTM D-976. El método de prueba estándar para el índice de cetano calculado de combustibles destilados.

El índice de cetano calculado es una herramienta complementaria para estimar el número de cetano, la fórmula representa un medio para una estimación directa cuando no se dispone de un motor de prueba para determinar esta propiedad (ASTM, 1993). Por lo que se determinará mediante la siguiente ecuación:

$$ICC = -420.34 + 0.016G^2 + 0.192G \log M + 65.01(\log M)^2 - 0.0001809M^2 \quad (9)$$

ó

$$ICC = 454.74 - 1641.416(D) + 774.74 (D)^2 - 0.554B + 97.803(\log B)^2 \quad (10)$$

Donde:

$G$  = gravedad API determinada mediante el Método de Ensayo ASTM D-287, D-1298 o D-4052.

$M$  = temperatura media de ebullición en °F, determinado mediante el Método de Ensayo ASTM D-86 y corregido a presión barométrica estándar.

$D$  = densidad a 15 °C, g/ml, determinado mediante el Método de Ensayo D-1298 ó D- 4052

$B$  = Temperatura media de ebullición en °C, determinado mediante el Método de Ensayo ASTM D-86 y corregido a presión barométrica estándar.

## **ANEXO C**

### **PARÁMETROS DE VISCOSIDAD Y DENSIDAD DEL DIÉSEL Y GASOLINA RESPECTIVAMENTE.**

#### **a) Viscosidad**

Norma ASTM D-445: Método de prueba estándar para viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (cálculo de la viscosidad dinámica). La determinación de la viscosidad cinemática de productos líquidos del petróleo, transparentes u opacos, es un método que permite medir el tiempo de un volumen de líquido que fluye por gravedad a través de un viscosímetro capilar de vidrio calibrado. La viscosidad dinámica puede ser obtenida multiplicando la viscosidad cinemática por la densidad del líquido. (ASTM, 1993)

#### **Procedimiento:**

1. Cargar el viscosímetro de la manera que se describe en el diseño del instrumento, si la muestra contiene partículas sólidas utilizar un filtro de 75µm.
2. Cuando ciertos productos que exhiben un comportamiento “similar a un gel”, tener cuidado de que las mediciones se realicen a temperaturas suficientemente altas para que dichos materiales fluyan libremente, de modo que se obtengan resultados similares de viscosímetros de diferentes diámetros capilares.
3. Permitir que el viscosímetro cinemático cargado permanezca en el baño el tiempo suficiente para alcanzar la temperatura de prueba, se recomienda que sea de 30 min.
4. Usar succión (si la muestra contiene constituyentes no volátiles) o presión para ajustar el nivel de la cabeza de la muestra de prueba a una posición en el brazo capilar del instrumento, unos 5 mm por delante de la primera marca de sincronización. Cuando la muestra fluya libremente mida en segundos, hasta 0.2s, el tiempo requerido para que el menisco pase de la primera a la segunda marca de tiempo. Si el tiempo de flujo es menor que el especificado, seleccione el viscosímetro con un capilar de menor diámetro y repita la operación.
5. Repita el procedimiento descrito para hacer una segunda medición del tiempo de flujo.
6. Una vez tomado el tiempo de flujo, para el cálculo de la viscosidad cinemática se aplica la siguiente fórmula:

$$v=Ct \quad (11)$$

Dónde:

$v$ = viscosidad cinemática, cSt (mm<sup>2</sup>/s)

$C$ = constante de calibración del viscosímetro cSt/s, y

$t$ = tiempo de flujo,s.

7. Para calcular la viscosidad dinámica se aplica la siguiente ecuación:

$$\eta=\rho v \quad (12)$$

Dónde:

$\eta$ = viscosidad dinámica, cP (mPa.s)

$\rho$ =densidad, g/mL, a la misma temperatura usada para la medición del tiempo de flujo  $t$ , y

$v$ = viscosidad cinemática, cSt (mm<sup>2</sup>/s)

8. Reportar los valores obtenidos de viscosidad dinámica y cinemática.

### c) La densidad API o grados API

“Norma ASTM D-1298: Prueba estándar para densidad, densidad relativa (gravedad específica), o °API de crudo de petróleo y productos líquidos de petróleo por método del hidrómetro” (ASTM, 1993).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{GS_{\frac{60}{60^{\circ}F}} - 131.5} \quad (13)$$

Donde:

$^{\circ}API$ : Grados API

$SG_{\frac{60}{60^{\circ}F}}$ : Gravedad específica, determinada a 60 °F.

### Procedimiento:

1. Tomar un volumen (500-1000 cm<sup>3</sup>) de la sustancia problema, y cuidar que no se formen burbujas en la superficie.
2. Introducir el hidrómetro adecuado y dejarlo que flote libremente, sin que roce las paredes de la probeta.
3. Realizar la lectura de la densidad API y simultáneamente medir la temperatura de la muestra.

4. Anotar los datos obtenidos y realizar los cálculos de corrección de temperatura de la densidad API a 60°F

Para calcular el índice de cetano se corrigen los valores de la temperatura, del 50% en volumen de destilado y la densidad API a 60 °F, y con los datos obtenidos se utiliza la ecuación antes descrita o el nomograma para el índice de cetano calculado que se encuentra en la norma ASTM D-976.

## ANEXO D

### REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

El catalizador regenerado fue proporcionado por la señorita Liseth Andrade a través de un proyecto de titulación de pre-grado conjunto con la Escuela Politécnica de Chimborazo (ESPOCH), en el cual se detalla el procedimiento seguido para la regeneración del catalizador.

El solvente de lavado utilizado para la regeneración del catalizador fue etanol, en ambos casos.

#### PROCEDIMIENTO PARA LA RAMPA 1.

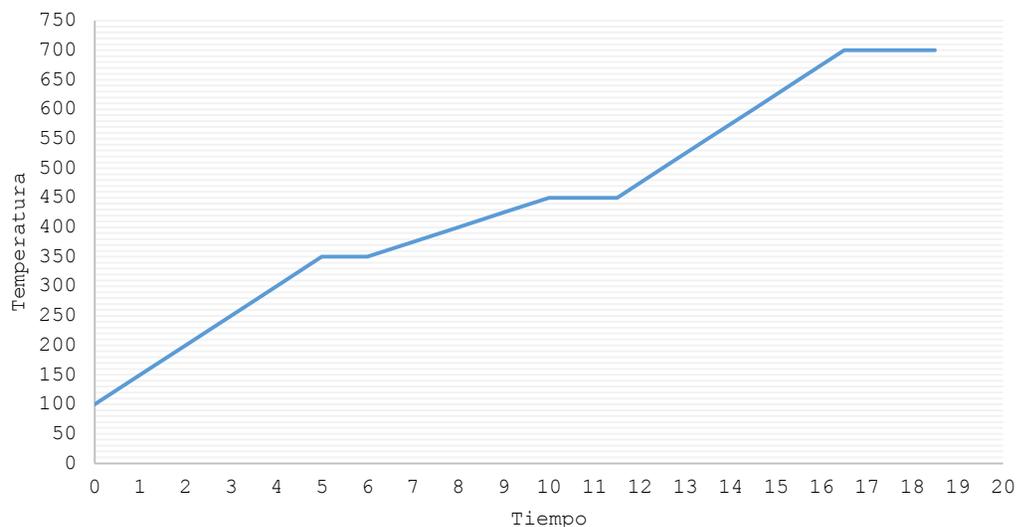
- Prender la mufla hasta alcanzar la temperatura de 100 °C.
- Pesar en un crisol de 50 mL, 20 g de catalizador agotado seco.
- Introducir el crisol en la mufla, cuando este haya alcanzado los 100 °C.
- Al momento de introducir el crisol con la muestra, la estufa pierde calor, por lo tanto, esperar a que el equipo marque nuevamente 100 °C y mantener en la estufa por 20.5 horas como se detalla a continuación.

*Primera rampa en un intervalo de tiempo de 20.5 horas con una temperatura inicial de 100°C.*

Temperatura	Velocidad de calentamiento (°C *h <sup>-1</sup> )	Tiempo (horas)
100		
100-350	50	
350		1
350-450	25	1.5
450-700	50	2
25°C		2

- Al finalizar este periodo de tiempo, el crisol es sacado de la mufla.
- Dejar enfriar por una hora al ambiente.
- Pesar el catalizador calcinado, para poder determinar mediante ecuaciones matemáticas el porcentaje de pérdida de materia orgánica.

Gráfica tiempo versus temperatura de la rampa 1.



## PROCEDIMIENTO DE LA RAMPA 2

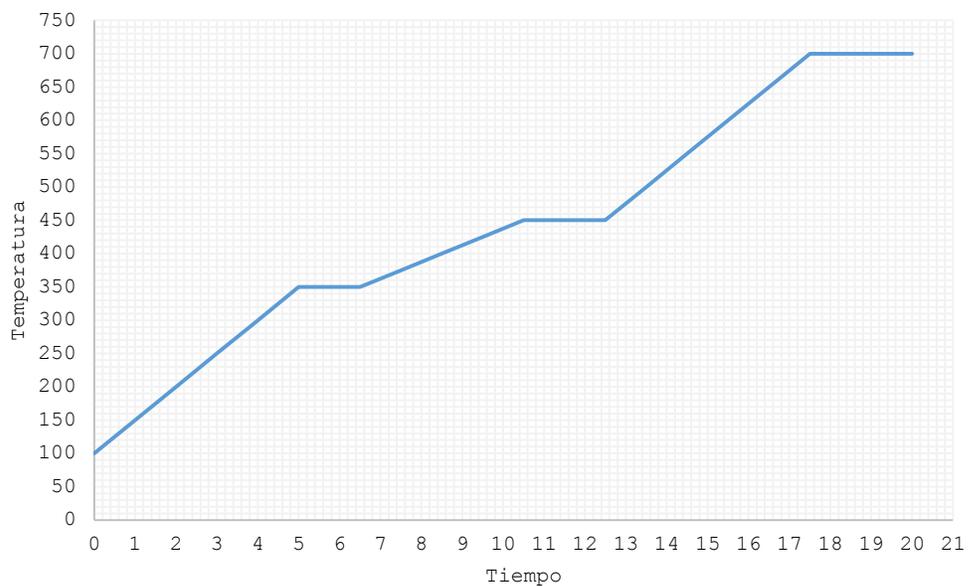
- Prender la mufla hasta alcanzar la temperatura de 100 °C.
- Pesar en un crisol de 50 mL, 20 g de catalizador agotado seco.
- Introducir el crisol en la mufla, cuando este haya alcanzado los 100 °C.
- Al momento de introducir el crisol con la muestra, la estufa pierde calor, por lo tanto, esperar a que el equipo marque nuevamente 100 °C y mantener en la estufa por 22 horas como se detalla en la siguiente tabla.

Segunda rampa en un intervalo de tiempo de 22 horas con una temperatura inicial de 100°C.

Temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (°C *h <sup>-1</sup> )	Tiempo (horas)
100		
100-350	50	
350		1.5
350 a 450	25	1.5
450		2
450 a 700	50	
700		2.5

- Al finalizar este periodo de tiempo, el crisol es sacado de la mufla.
- Dejar enfriar por una hora al ambiente.
- Pesarse el catalizador calcinado, para poder determinar mediante ecuaciones matemáticas el porcentaje de pérdida de materia orgánica.

*Gráfica tiempo versus temperatura de la rampa 2.*



# ANEXO E

## REPORTE DEL ÁREA SUPERFICIAL BET



BET

AutoChem II 2920 V5.02

Unit 1

Serial # 940

Page 1

Sample: 000-559 BET cat reg. M1  
Operator: PLL  
Submitter:  
File: C:\2920\DATA\000-559.SMP

Started: 16/12/2019 10:09:43  
Completed: 16/12/2019 11:30:24

Sample Mass: 0.2000 g  
Report Time: 19/12/2019 15:19:41

### Summary Report

#### Experiment 1: preparation

Analysis Type: Other  
Calibration: None  
Measured Flow Rate: 0.00 cm<sup>3</sup> STP/min  
Signal Offset: 0.00000  
Signal Inverted: No

4246- There are no peaks available for this experiment.

#### Experiment 2: BET

Analysis Type: Physisorption Surface Area  
Calibration: (292\_0032) BET calibration 0-1-10ml (jul-2019)  
Measured Flow Rate: 50.21 cm<sup>3</sup> STP/min  
Signal Offset: 0.00000  
Signal Inverted: Yes

Peak Number	Temperature at Maximum (°C)	Quantity (cm <sup>3</sup> /g STP)	Peak Height
1	-115.6	43.49937	1.77493



BET

AutoChem II 2920 V5.02

Unit 1

Serial # 940

Page 2

Sample: 000-559 BET cat reg. M1  
Operator: PLL  
Submitter:  
File: C:\2920\DATA\000-559.SMP

Started: 16/12/2019 10:09:43  
Completed: 16/12/2019 11:30:24

Sample Mass: 0.2000 g  
Report Time: 19/12/2019 15:19:41

BET Single Point Tabular Report

Experiment 2: BET

Analysis Type: Physisorption Surface Area  
Calibration: (292\_0032) BET calibration 0-1-10ml (jul-2019)  
Measured Flow Rate: 50.21 cm<sup>3</sup> STP/min  
Signal Offset: 0.00000  
Signal Inverted: Yes

Peak Summary

Experiment Number	Active Concentration	Relative Pressure	Cumulative Quantity (cm <sup>3</sup> /g STP)	1 / [Q(Po/P-1)] (g/cm <sup>3</sup> STP)
1	0.0000	0.0000	43.49937	0.000000

BET Analysis Summary

Atmospheric Pressure: 542 mmHg  
Saturated Pressure: 557.00 mmHg  
Cross-Sectional Area: 0.162 nm<sup>2</sup>  
Monolayer Volume: 30.801 cm<sup>3</sup>/g  
BET Surface Area: 134.0828 m<sup>2</sup>/g



BET

AutoChem II 2920 V5.02

Unit 1

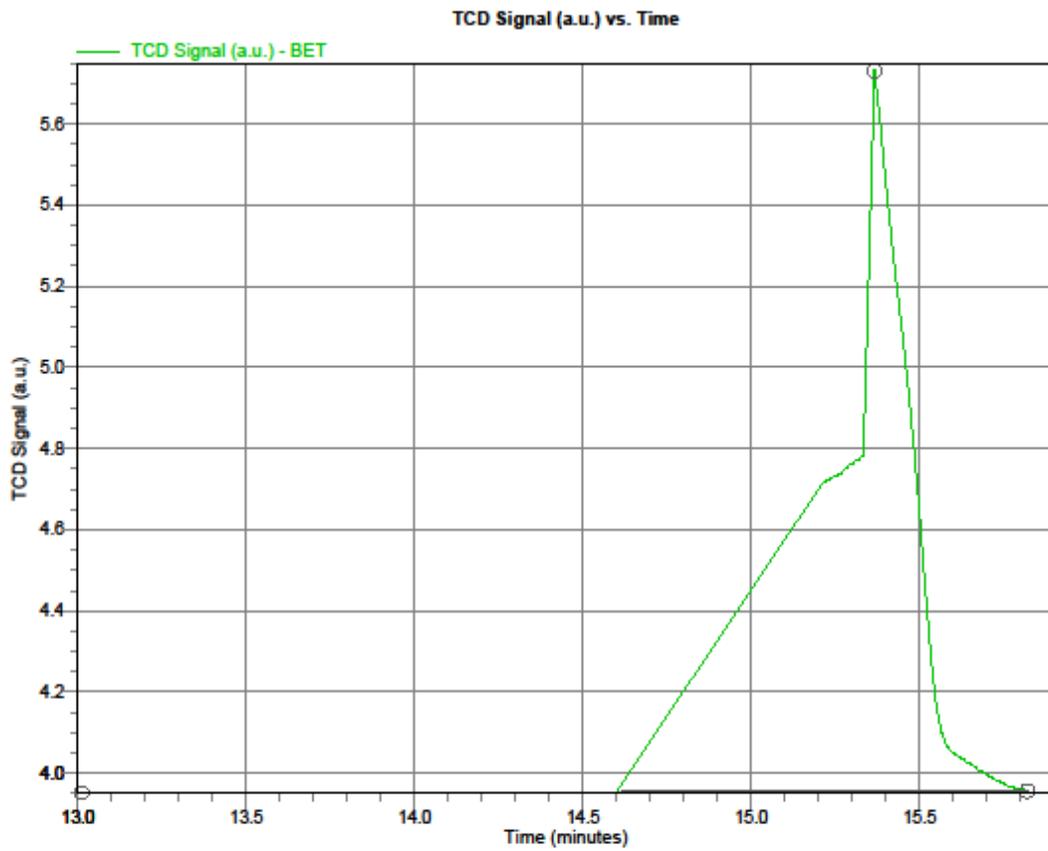
Serial # 940

Page 3

Sample: 000-559 BET cat reg. M1  
Operator: PLL  
Submitter:  
File: C:\2920\DATA\000-559.SMP

Started: 16/12/2019 10:09:43  
Completed: 16/12/2019 11:30:24

Sample Mass: 0.2000 g  
Report Time: 19/12/2019 15:19:41





BET

AutoChem II 2920 V5.02

Unit 1

Serial # 940

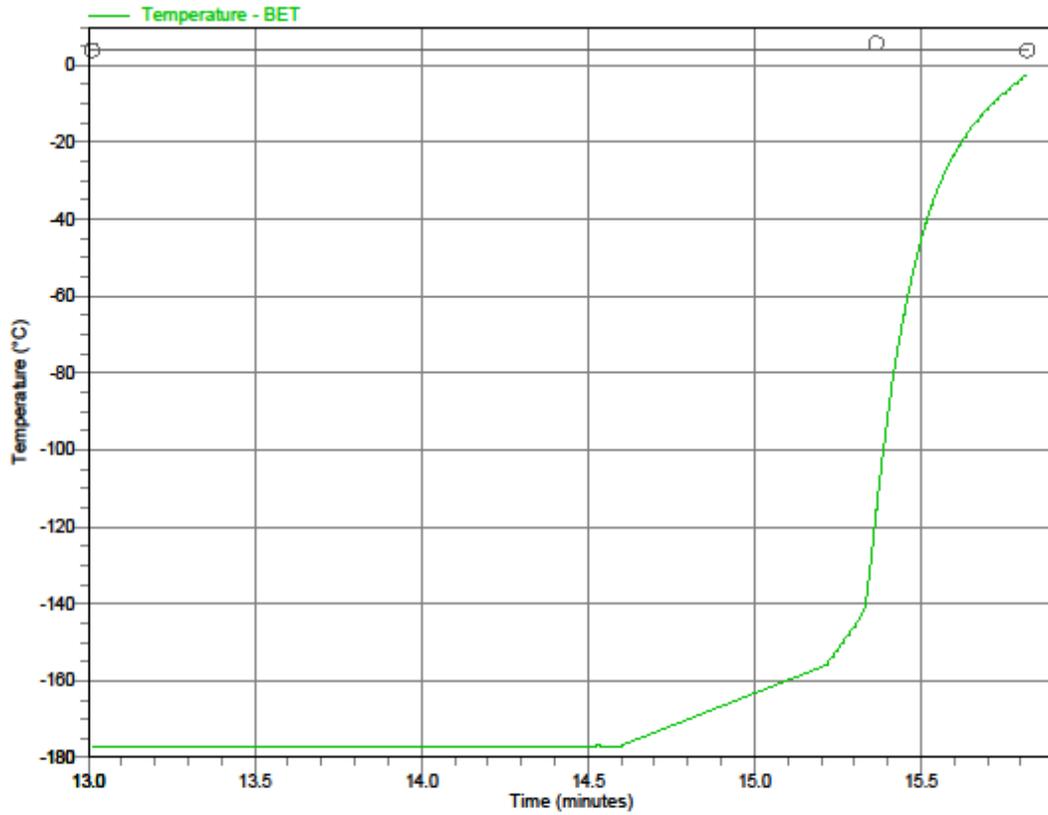
Page 4

Sample: 000-559 BET cat reg. M1  
Operator: PLL  
Submitter:  
File: C:\2920\DATA\000-559.SMP

Started: 16/12/2019 10:09:43  
Completed: 16/12/2019 11:30:24

Sample Mass: 0.2000 g  
Report Time: 19/12/2019 15:19:41

Temperature vs. Time





BET

AutoChem II 2920 V5.02

Unit 1

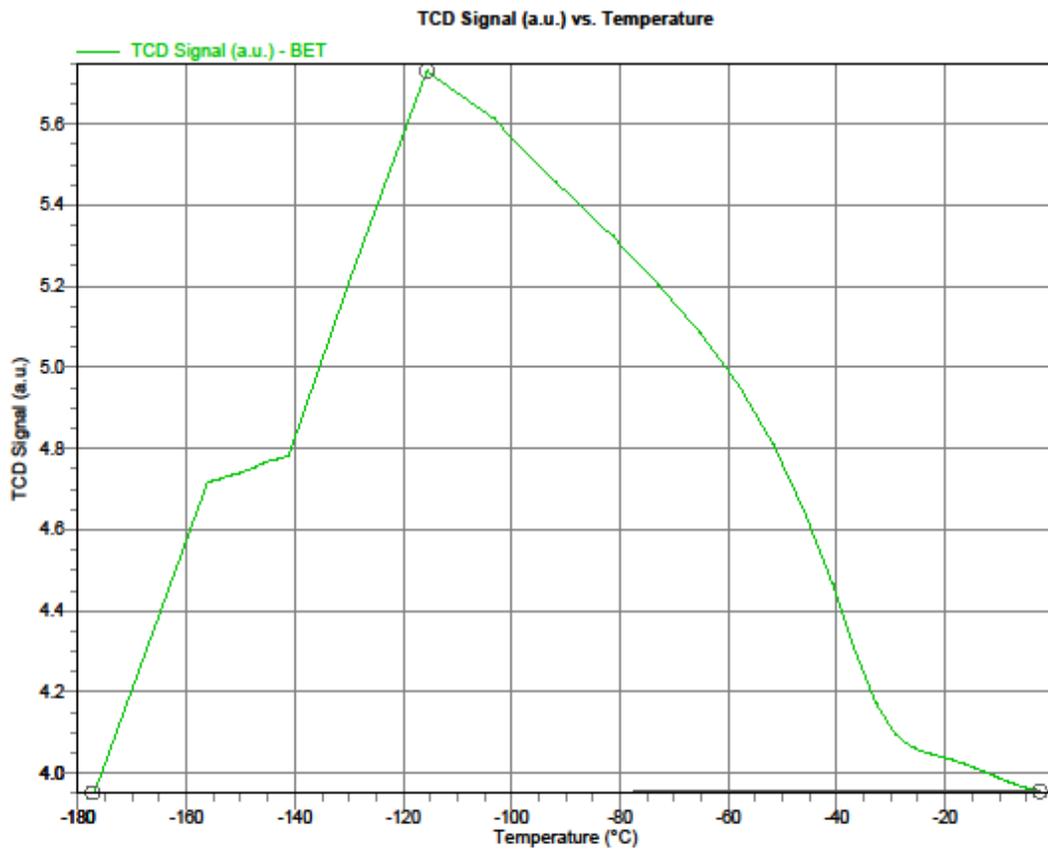
Serial # 940

Page 5

Sample: 000-559 BET cat reg. M1  
Operator: PLL  
Submitter:  
File: C:\2920\DATA\000-559.SMP

Started: 16/12/2019 10:09:43  
Completed: 16/12/2019 11:30:24

Sample Mass: 0.2000 g  
Report Time: 19/12/2019 15:19:41



# REPORTE DEL VOLUMEN DE PORO



BET

AutoChem II 2920 V5.02

Unit 1

Serial # 940

Page 1

Sample: 000-559 BET cat reg. M1  
Operator: PLL  
Submitter:  
File: C:\2920\DATA\000-559.SMP

Started: 16/12/2019 10:09:43  
Completed: 16/12/2019 11:30:24

Sample Mass: 0.2000 g  
Report Time: 07/01/2020 11:12:33

## Summary Report

### Experiment 1: preparation

Analysis Type: Other  
Calibration: None  
Measured Flow Rate: 0.00 cm<sup>3</sup> STP/min  
Signal Offset: 0.00000  
Signal Inverted: No

4246- There are no peaks available for this experiment.

### Experiment 2: BET

Analysis Type: Physisorption Surface Area  
Calibration: (292\_0032) BET calibration 0-1-10ml (jul-2019)  
Measured Flow Rate: 50.21 cm<sup>3</sup> STP/min  
Signal Offset: 0.00000  
Signal Inverted: Yes

Peak Number	Temperature at Maximum (°C)	Quantity (cm <sup>3</sup> /g STP)	Peak Height
1	-115.6	43.33295	1.77362



BET

AutoChem II 2920 V5.02

Unit 1

Serial # 940

Page 2

Sample: 000-559 BET cat reg. M1  
Operator: PLL  
Submitter:  
File: C:\2920\DATA\000-559.SMP

Started: 16/12/2019 10:09:43  
Completed: 16/12/2019 11:30:24

Sample Mass: 0.2000 g  
Report Time: 07/01/2020 11:12:33

BET Single Point Tabular Report

Experiment 2: BET

Analysis Type: Physisorption Surface Area  
Calibration: (292\_0032) BET calibration 0-1-10ml (jul-2019)  
Measured Flow Rate: 50.21 cm<sup>3</sup> STP/min  
Signal Offset: 0.00000  
Signal Inverted: Yes

Peak Summary

Experiment Number	Active Concentration	Relative Pressure	Cumulative Quantity (cm <sup>3</sup> /g STP)	1 / [Q(Po/P-1)] (g/cm <sup>3</sup> STP)
1	0.0000	0.0000	43.33295	0.000000

BET Analysis Summary

Atmospheric Pressure: 542 mmHg  
Saturated Pressure: 557.00 mmHg  
Cross-Sectional Area: 0.162 nm<sup>2</sup>  
Monolayer Volume: 30.683 cm<sup>3</sup>/g  
BET Surface Area: 134.07599 m<sup>2</sup>/g



BET

AutoChem II 2920 V5.02

Unit 1

Serial # 940

Page 3

Sample: 000-559 BET cat reg. M1  
Operator: PLL  
Submitter:  
File: C:\2920\DATA\000-559.SMP

Started: 16/12/2019 10:09:43  
Completed: 16/12/2019 11:30:24

Sample Mass: 0.2000 g  
Report Time: 07/01/2020 11:12:33

Total Pore Volume Report

Experiment 2: BET

Analysis Type: Physisorption Surface Area  
Calibration: (292\_0032) BET calibration 0-1-10ml (jul-2019)  
Measured Flow Rate: 50.21 cm<sup>3</sup> STP/min  
Signal Offset: 0.00000  
Signal Inverted: Yes

Peak Summary

Peak Number	Temperature at Maximum (°C)	Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	Cumulative Quantity (cm <sup>3</sup> /g STP)
1	-115.6	43.33295	43.33295

Total Pore Volume Analysis Summary

Atmospheric Pressure: 542 mmHg  
Saturated Pressure: 557.00 mmHg  
Adsorbate Conversion Factor: 0.0015488  
Total Pore Volume: 0.0670 cm<sup>3</sup>/g



BET

AutoChem II 2920 V5.02

Unit 1

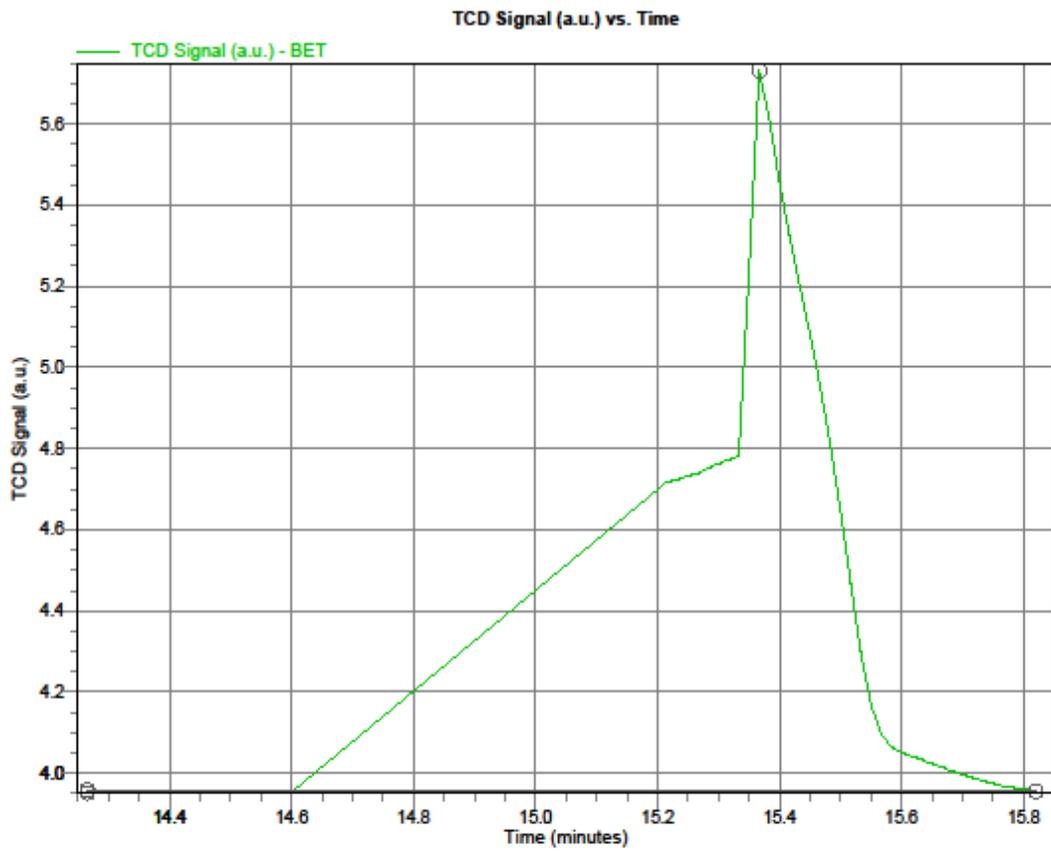
Serial # 940

Page 4

Sample: 000-559 BET cat reg. M1  
Operator: PLL  
Submitter:  
File: C:\2920\DATA\000-559.SMP

Started: 16/12/2019 10:09:43  
Completed: 16/12/2019 11:30:24

Sample Mass: 0.2000 g  
Report Time: 07/01/2020 11:12:33





BET

AutoChem II 2920 V5.02

Unit 1

Serial # 940

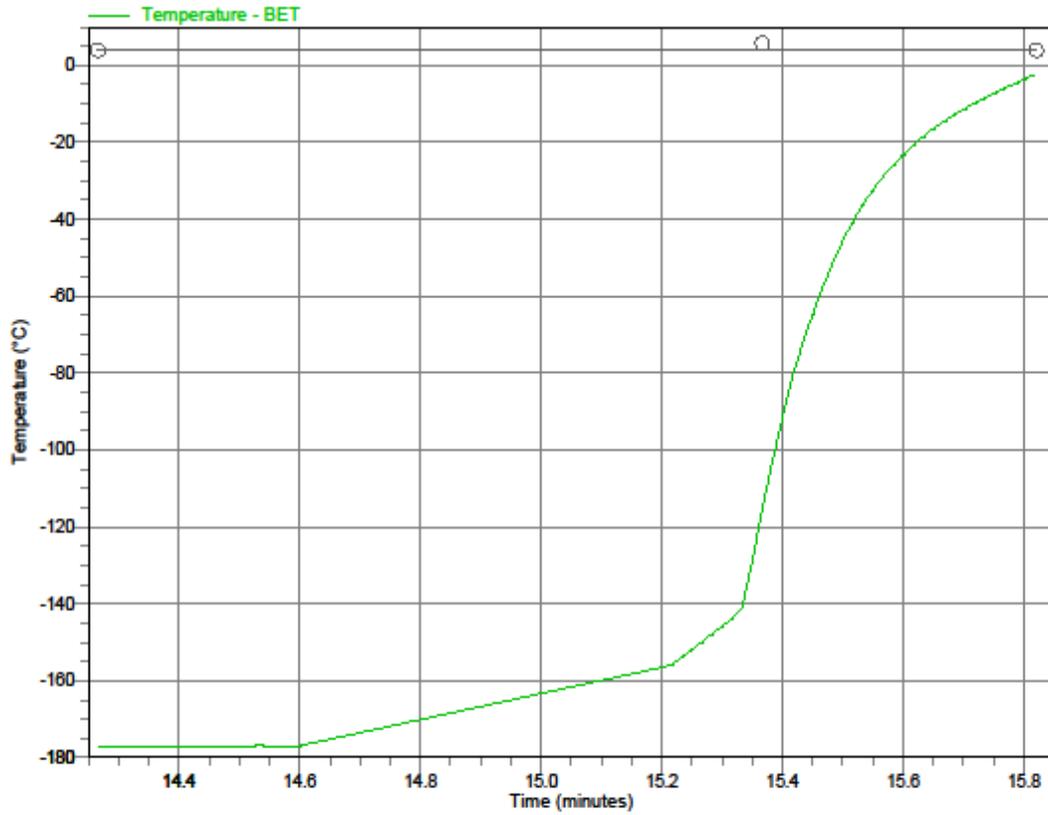
Page 5

Sample: 000-559 BET cat reg. M1  
Operator: PLL  
Submitter:  
File: C:\2920\DATA\000-559.SMP

Started: 16/12/2019 10:09:43  
Completed: 16/12/2019 11:30:24

Sample Mass: 0.2000 g  
Report Time: 07/01/2020 11:12:33

Temperature vs. Time





BET

AutoChem II 2920 V5.02

Unit 1

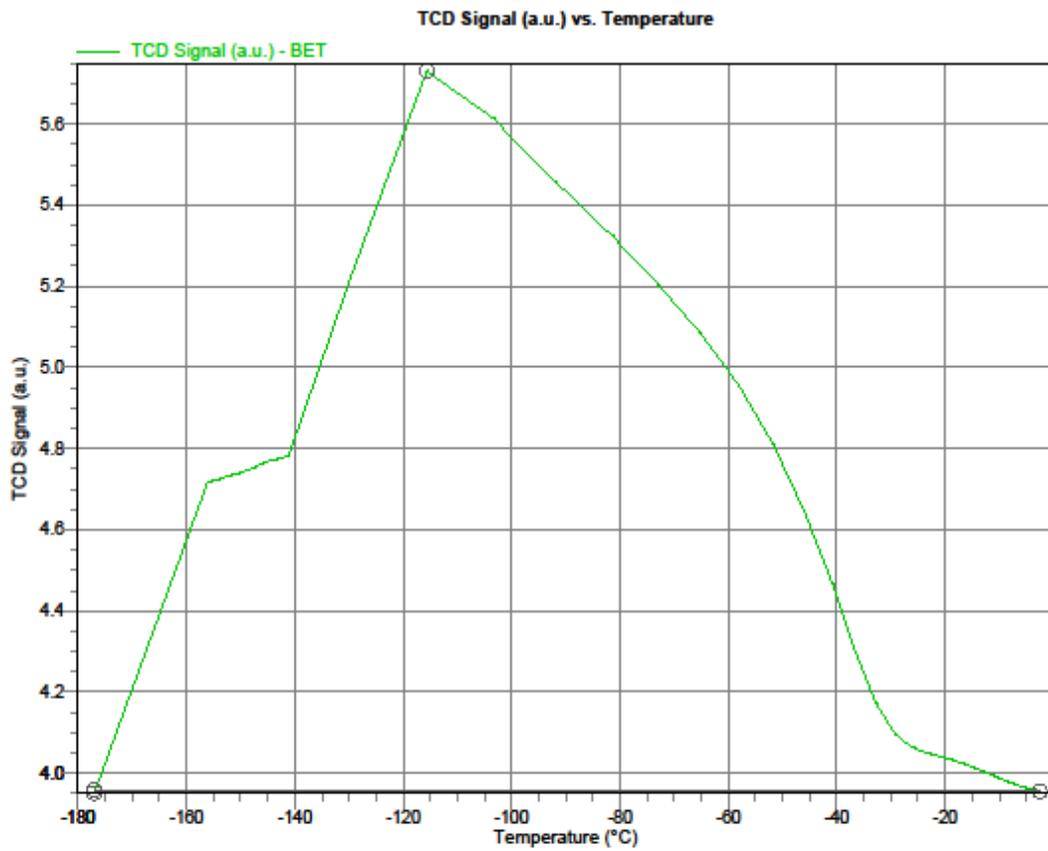
Serial # 940

Page 6

Sample: 000-559 BET cat reg. M1  
Operator: PLL  
Submitter:  
File: C:\2920\DATA\000-559.SMP

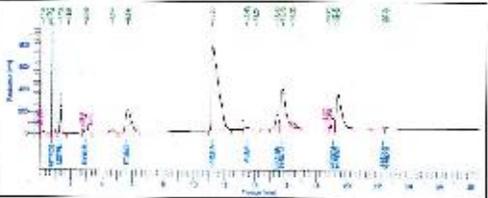
Started: 16/12/2019 10:09:43  
Completed: 16/12/2019 11:30:24

Sample Mass: 0.2000 g  
Report Time: 07/01/2020 11:12:33



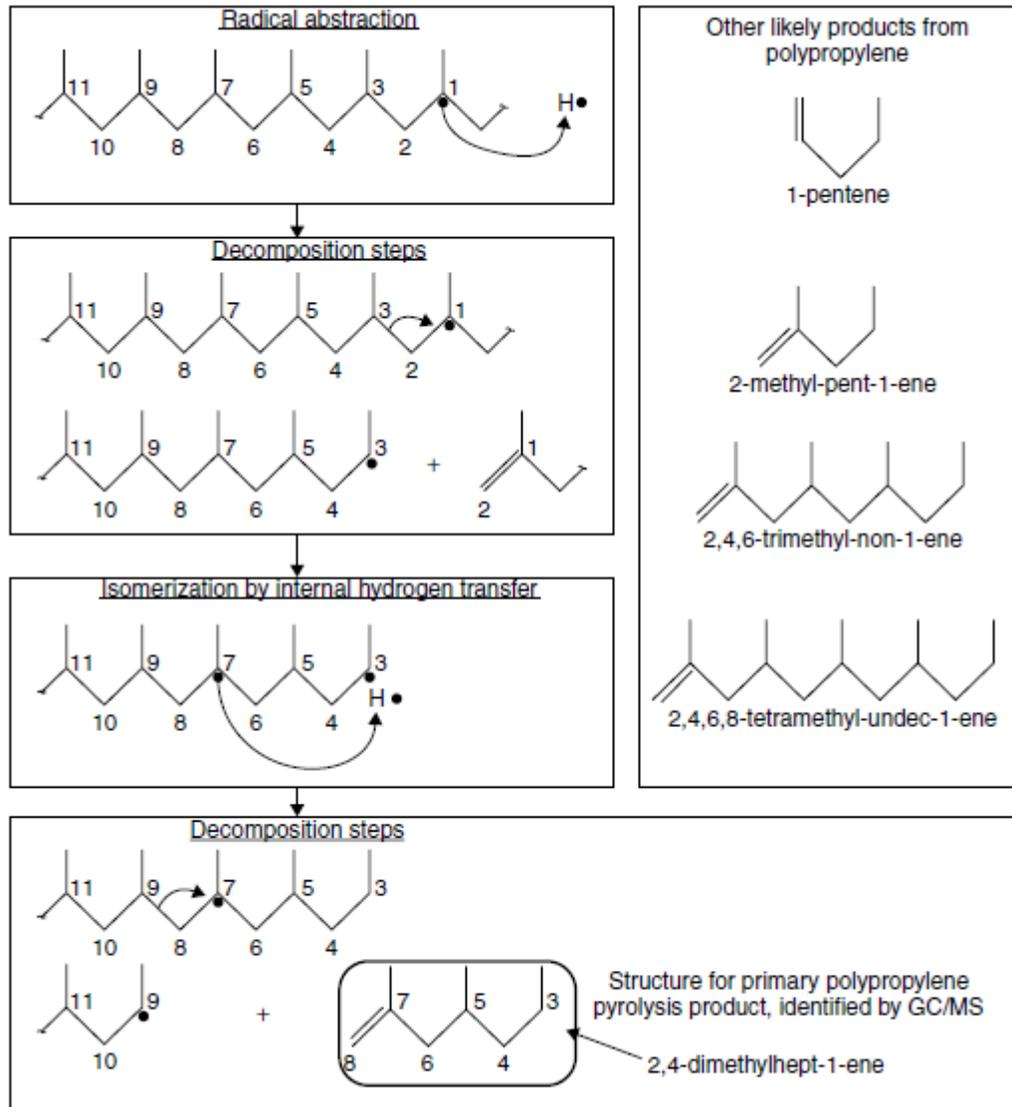
ANEXO F

RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS DE LA FRACCIÓN GASEOSA.

		INFORME DE RESULTADOS	Página: 1 de 1 FPI01-7.2-01	
<b>INFORME No. LAI-020-10</b> Orden de Trabajo No. DQ-OT10012-2020				
<b>INFORMACIÓN CLIENTE</b>				
Cliente / Empresa:	EPI/Estudio Ing. T. Roca 45 mm	Persona de contacto:	Liliana Guzmán	
Dirección / Tel.:	Ladrón de Guevara E11-253	E-mail:	liliana.guzman@pu.edu.ec	
<b>PARÁMETROS DE LA MUESTRA</b>				
Identificación:	BI-LAI-020-10-05	Fecha de muestreo:	Sin información provista por el cliente	
Tipo de muestra:	Gas	Plan de muestreo:	Sin información provista por el cliente	
Tipo de contenedor:	Bolsa teflon	Fecha inicio del ensayo:	12/2/2020	
Fecha de recepción:	11/2/2020	Fecha entrega informe:	17/2/2020	
<b>CONDICIONES DE TRABAJO</b>				
Temperatura y %HR ambiente:	21,70 °C / 68,08 %	Norma de referencia:	ASTM D 383-02 (2014) ASTM D 3888-08 (2017)	
Temperatura y Presión de la muestra:	20,22 °C / 9,75 atm	Procedimiento interno:	PI 01-7.2 PI 02-7.2	
<b>RESULTADOS</b>				
<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>COMPONENTE</b>		<b>% Peso</b>	<b>% Moles</b>
	Nitrógeno		14,54	31,32
	Metano		7,38	6,12
	CO2		5,09	9,42
	Etano		7,62	10,45
	Propano		39,35	38,78
	Agua		0,31	0,51
	Isobutano		3,12	7,32
	n-Butano		13,35	6,92
	Isopentano		1,65	1,04
	n-Pentano		12,31	7,02
	Hexanos		0,35	6,15
Total		100,00	100,00	
<b>PROPIEDADES</b>	Densidad relativa		1,44	
	Peso molecular promedio (g/mol)		41,26	
	Densidad de la muestra (g/L)		1,51	
	Poder calorífico superior (kJ/mol)		79876,58	
	Poder calorífico inferior (kJ/mol)		65387,72	
Factor de compresibilidad (z)		0,000		
<b>CROMATOGRAMA</b>				
			<b>MUESTRA</b>	
				
<b>DECLARACIONES</b>				
* Este informe es válido para el uso de los resultados en el laboratorio.				
* Los métodos reportados como analíticos cumplen con los requisitos.				
* El laboratorio no es responsable por la forma o el contenido de la muestra a menos que se especifique lo contrario.				
* El presente es un resultado de control y no método aplicado a la muestra como método.				
* Cualquier otro requerimiento para el informe debe ser solicitado al momento de la recepción.				
* Si usted requiere cualquier otro resultado, favor comunicarlo al momento de la recepción.				
OBSERVACIONES				
Elaborado por:		Revisado por:		
 Ing. Gabriela Perez ANALISTA DE LABORATORIO		 Ing. Liliana Peña RESPONSABLE TÉCNICA		

## ANEXO G

### MECANISMO DE RICE-KOSIASKOFF



**ANEXO H****RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA, T6.**

Resultados cromatográficos de la fracción líquida correspondiente al tratamiento 6.

#	Area %	Norm %	Compuesto	Fórmula
1	1,259	15,46	isobutilene	C4H8
2	4,905	60,24	2 metil pentanal	C6H12O
3	1,347	16,54	2-butene, 2-methyl	C5H10
4	1,426	17,52	2- pentene	C5H10
5	2,152	26,43	1-penten, 2-methyl	C6H12
6	2,163	26,56	1-butene, 2,3-dimethyl	C6H12
7	0,66	8,1	1-penteno, 2,4-dimetil	C7H14
8	1,135	13,94	2-pentene, 3,4-dimethyl-, (Z)	C7H14
9	0,586	7,2	Heptanal	C7H14O
10	1,584	19,45	2,3-pentadieno, 2,4-dimetil	C7H12
11	0,584	7,18	2-hexene, 2,3-dimethyl	C8H16
12	0,447	5,49	3,5-dimethylcyclopentene	C7H12
13	0,503	6,18	heptane, 4-methylene-	C8H16
14	0,563	6,92	2-hexene, 2,5-dimethyl	C8H16
15	2,264	27,8	heptane, 4-methyl-	C8H18
16	0,466	5,72	2-heptene, 4 methyl	C8H16
17	0,515	6,32	3-heptene, 4-methyl	C8H16
18	0,959	11,78	3,5-dimethyl-1-cyclohexene cyclopentane, 1,1,3,4-tetramethyl-	C8H14
19	0,66	8,11	, CIS-	C9H18
20	1,047	12,85	2-Cyclohexylpropane	C9H18
21	6,253	76,79	cyclohexane, propyl	C9H18
22	0,625	7,67	cyclohexane, 1,3,5-trimethyl	C9H18
23	8,143	100	2,4-dimethyl-1-heptene	C9H18
24	0,747	9,17	2,3-dimethyl-3-heptene, (Z)-	C9H18
25	0,679	8,33	2,3-dimethyl-3-heptene, (Z)-	C9H18

			cyclopentane, 1,1,3,4-tetramethyl-	
26	0,402	4,94	,CIS-	C9H18
27	1,229	15,09	cyclohexane, 1,2,4-trimethyl	C9H18
28	0,447	5,5	3,3-dimethyl-1,6-heptadiene	C9H16
29	1,184	14,54	cyclohexene, 3,3,5-trimethyl	C9H16
30	1,614	19,82	2-Hexene, 4,4,5-trimethyl-	C9H18
31	0,527	6,47		C9H18
			cyclopropane, 1,1,2-trimethyl-3-(2-	
32	1,456	17,88	methylpropyl)-	C10H20
33	0,453	5,57	cyclohexene, 1,4,6,6-tetramethyl-	C10H18
			(1S,2S,3R)-2-isopropenyl-1,3-	
34	0,547	6,72	dimethylcyclopentane	C10H18
35	0,44	5,41	2-octene, 2,6-dimethyl	C10H20
36	0,763	9,38	2-octene, 2,6-dimethyl	C10H20
37	0,434	5,34	2-octene, 2,6-dimethyl	C10H20
38	0,51	6,26	benzene, 1,2,4-trimethyl	C9H12
39	1,159	14,23	octane, 3,3-dimethyl	C10H20
40	1,076	13,22	4-methyldecane	C11H24
41	0,417	5,12	cyclopentane, 1-butyl-2-propyl-	C11H22
42	1,255	15,42	2-decene, 2,4-dimethyl-	C12H24
43	1,167	14,33	2-decene, 2,4-dimethyl-	C12H24
44	1,477	18,14		
45	1,323	16,25		
46	0,603	7,4		
47	0,413	5,07		
48	0,423	5,19	1-butyl-2,4,6-trimethylcyclohexane	C13H26
49	0,484	5,94		
			cyclopropane, 1-(1,1-	
			dimethylethyl)2-	
50	0,432	5,3	(1,2,2trimethylpropylidene)-,(Z)	C13H24
51	0,699	8,58		

#	Area %	Norm %	Compuesto	Fórmula
52	0,782	9,6		
53	2,066	25,38		
54	0,714	8,77		
55	0,531	6,53	1-methyl-3-propyl-cyclooctane	C12H24
56	1,378	16,92		
57	1,982	24,34		
58	2,688	33,01		
59	1,742	21,39		
60	1,913	23,5	1-nonadecene	C19H38

*Nota.* Espacios en blanco: compuestos no identificados

## RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS DE LA PIRÓLISIS TÉRMICA (MT).

*Resultados cromatográficos de la fracción líquida correspondiente al tratamiento térmico.*

# Peak	Area %	Norm %	Component	Formula
1	0,359	1,69	isobutileno	C4H8
2	3,763	17,68	1-propene, 3-propoxy	C6H12O
3	0,675	3,17	1-butene, 2-methyl	C5H10
4	2,99	14,05	1-penten, 2-methyl	C6H12
5	0,425	2	2-butene, 2,3-dimethyl	C6H12
6	0,48	2,26	1,3-pentadiene, 2-methyl-, €-	C6H10
7	0,339	1,59	1-pentene, 2,4-dimethyl	C7H14
8	0,666	3,13	2,4-dimethyl 1,4-pentadiene	C6H12
9	0,399	1,88	1,3-pentadiene, 2,4-dimethyl	C7H12
10	0,57	2,68	butane, 2-cyclopropyl-3-methyl	C8H16
11	3,531	16,59	2,3-dimethylhexane	C8H18
12	0,292	1,37	1-heptene, 2-methyl	C8H16
13	0,399	1,87	cyclopentene, 1,2,3-trimethyl	C8H14
14	1,017	4,78	cyclopentane, 1,1,3,4-tetramethyl,CIS	C9H18
15	0,323	1,52	hexane, 2,3,4-trimethyl	C9H20
16	21,286	100	2,4-dimethyl-1-heptene	C9H18
17	3,052	14,34	cyclohexane, 1,3,5-trimethyl-	C9H18
18	0,331	1,55	ethylbenzene	C8H10
19	0,656	3,08	cyclohexene, 3,3,5-trimethyl	C9H16
20	0,523	2,46	cyclohexene, 3,3,5-trimethyl	C9H16
21	5,578	26,2	p-Xylene-2-sulfonic Acid	C8H10O3S
22	0,381	1,79	1,6-octadiene, 5,7-dimethyl	C10H18
23	0,487	2,29	1,6-octadiene, 2,7-dimethyl	C10H18
24	0,26	1,22	2-octene, 2,6-dimethyl	C10H20
25	0,384	1,8	nonane, 4-methyl	C10H20
26	0,61	2,87	alpha -methylstyrene	C9H10

# Peak	Area %	Norm %	Component	Formula
27	0,618	2,9		C8H18O
28	0,242	1,14		
29	1,65	7,75	heptane, 3,3,5-trimethyl	C10H22
30	1,731	8,13	3,3-dimethyloctane	C10H22
31	0,317	1,49	nonycyclopropane	C12H24
32	0,29	1,36	1-ethyl-2,2,6-trimethylcyclohexane	C11H22
33	0,594	2,79		C22H40O4
34	0,424	1,99		
35	0,331	1,55		C10H20O
36	5,377	25,26	7-methyl-1-undecene	C12H24
37	4,225	19,85	(3E)-3-octadecene	C18H36
38	0,378	1,77	7-tetradecene	C14H28
39	0,265	1,24	dodecane, 2,6,11-trimethyl	C15H32
40	0,243	1,14	3-(cyclopentylmethyl)-3,7-dimethylocta-1,6-diene	C16H28
41	0,325	1,53	1,3-diisopropylcyclohexane	C12H24
42	0,694	3,26		
43	0,579	2,72	1-methyl-3-propyl-cyclooctane	C12H24
44	1,503	7,06	(2,4,6-trimethylcyclohexyl)methanol	C10H20O
45	0,758	3,56	(2,4,6-trimethylcyclohexyl)methanol	C10H20O
46	0,793	3,73	1-isopropyl-1,4,5-trimethylcyclohexane	C12H24
47	0,394	1,85	1,3-diisopropylcyclohexane	C12H24
48	0,257	1,21	(2,4,6-trimethylcyclohexyl)methanol	C10H20O
49	0,275	1,29	cyclododecane	C12H24
50	0,543	2,55	1-isopropyl-1,4,5-trimethylcyclohexane	C12H24
51	0,275	1,29		
52	0,996	4,68	nonadecane	C19H40
53	0,598	2,81		
54	0,579	2,72	heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl	C21H44
55	0,27	1,27	1-tetracosene	C24H48

# Peak	Area %	Norm %	Component	Formula
56	0,288	1,36	1-tetracosene	C24H48
57	0,331	1,56	(2,4,6-trimethylcyclohexyl)methanol	C10H20O
58	0,773	3,63	1-tetracosene	C24H48
59	9,573	44,97	cyclotetracosane	C24H48
60	5,312	24,96	cyclotetracosane	C24H48

*Nota.* Espacios en blanco: compuestos no identificados



# INFORME DEL PODER CALORÍFICO DE LA MUESTRA DE DIÉSEL (GT).

	<b>INFORME DE RESULTADOS</b>	Página: 1 de 3	
		FPE01-7.2-01	

## INFORME No. LAI-020-10

Orden de Trabajo No. DO-01012-2020

INFORMACIÓN CLIENTE							
Cliente / Empresa:	EPN-Tecnia Ing. Línea:		Persona de contacto:	Liliana Guzmán			
Dirección / Teléfono:	Ladrón de Guevara E11-253		E-mail:	liliana.guzman@epn.edu.ec			
PARÁMETROS DE LA MUESTRA							
Identificación:	M-LAI-20-10-01		Fecha de muestreo:	Sin información provista por el cliente			
Tipo de muestra:	Diesel		Plan de muestreo:	Sin información provista por el cliente			
Tipo de contenedor:	Frasco de vidrio		Fecha inicio del ensayo:	13/2/2020			
Fecha de recepción:	11/2/2020		Fecha entrega informe:	13/2/2020			
CONDICIONES DE TRABAJO							
Temperatura y %HR ambiente:	23,9	°C	30	%	Norma de referencia: ASTM D4809 - 18 / ASTM D240 - 9		
			Procedimiento Interno: PA 03-02				
RESULTADOS							
COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA			Azúcar	3,00	ppm	0,005	%W
PROPIEDADES DE LA MUESTRA			Poder calorífico	11117,00	[cal/g]	46544,56	kJ/kg
PARÁMETROS DE LA MUESTRA							
Identificación:	M-LAI-20-10-02		Fecha de muestreo:	Sin información provista por el cliente			
Tipo de muestra:	Diesel		Plan de muestreo:	Sin información provista por el cliente			
Tipo de contenedor:	Frasco de vidrio		Fecha inicio del ensayo:	13/2/2020			
Fecha de recepción:	11/2/2020		Fecha entrega informe:	13/2/2020			
CONDICIONES DE TRABAJO							
Temperatura y %HR ambiente:	23,9	°C	30	%	Norma de referencia: ASTM D240 (2019)		
			Procedimiento Interno: PE 02-7.2				
RESULTADOS							
COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA			Azúcar	14,10	ppm	0,014	%W
PROPIEDADES DE LA MUESTRA			Poder calorífico	11055,00	[cal/g]	46285,07	kJ/kg
DETALLE DEL ENSAYO		MUESTRA	DETALLE DEL ENSAYO		MUESTRA		
<p>Para más detalles: Ver: 020101020</p> <p>ID de muestra: 8446-02-10057-101</p> <p>OT: 101050</p> <p>Proced. Equipamiento: 03-02-02</p> <p>Asa: 03-02-02-02</p> <p>Temperatura 20,730 [valor 11] 20,000</p> <p>Temperatura 25,870 [valor 11] 25,000</p> <p>Peso: 0,17024 [valor 11]</p> <p>Vol: 0,10000</p> <p>Factor: 0,17024 [valor 11] 0,10000</p> <p>Factor: 0,17000</p> <p>Valor real: 11117,00 [valor 11]</p>			<p>Para más detalles: Ver: 020101020</p> <p>ID de muestra: 8446-02-10057-101</p> <p>OT: 101050</p> <p>Proced. Equipamiento: 03-02-02</p> <p>Asa: 03-02-02-02</p> <p>Temperatura 20,730 [valor 11] 20,000</p> <p>Temperatura 25,870 [valor 11] 25,000</p> <p>Peso: 0,16800 [valor 11]</p> <p>Vol: 0,10000</p> <p>Factor: 0,16800 [valor 11] 0,10000</p> <p>Factor: 0,16800</p> <p>Valor real: 11055,00 [valor 11]</p>				
M-LAI-20-10-01			M-LAI-20-10-02				
<b>DECLARATORIAS</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Los ensayos fueron realizados dentro de las instalaciones del laboratorio LAI.</li> <li>Los resultados reportados en este informe son válidos a la fecha expedida.</li> <li>El laboratorio no se responsabiliza por la forma ni almacenamiento de la muestra antes de llegar a las instalaciones de la institución.</li> <li>El usuario es responsable del manejo de los resultados aplicando las precauciones en su laboratorio.</li> <li>Queda por usted la reproducción parcial o total del presente informe sin previa autorización.</li> </ul>					
<b>OBSERVACIONES</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>No se detectaron anomalías ni desviaciones durante el ensayo.</li> </ul>					
Elaborado por:		Revisado por:					
 Ing. Gabriela Pérez		 Ing. Eliana Peña					
ANALISTA DE LABORATORIO		RESPONSABLE TÉCNICA					



Dirección: Quito | Ladrón de Guevara E11-253 | Edificio Nro. 17 | 5to. Piso

Laboratorio de Análisis Instrumental | Teléfonos: 022976300 ext. 4334/4332