



Obtención de líquido combustible a partir de la pirólisis térmica de residuos plásticos de polipropileno

Figuroa Guevara, Juan Carlos

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Ingeniería en Petroquímica

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

Msc. Donoso Quimbita, Caterine Isabel

06 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 líquido combustible a partir de la pirólisis térmica de residuos plásticos de polipropileno" el cual ha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, agosto de 2020

Ing. Donoso Quimbija, Caterine Isabel, MSc

CC.:0502507536

REPORTE DE VERIFICACION



Document Information

Analyzed document Tesis_Figueroa Guevara Juan Carlos.docx (D77208116)
Submitted 7/27/2020 6:46:00 AM
Submitted by Donoso Quimbíta Caterine Isabel
Submitter email cidonoso@espe.edu.ec
Similarity 4%
Analysis address cidonoso.espe@analysis.arkund.com

Sources included in the report

SA	Tesis Sr Joel Játiva.docx Document Tesis Sr Joel Játiva.docx (D76632070)	7
W	URL: https://docplayer.es/114447621-Departamento-de-ciencias-de-la-energia-y-mecanica.html Fetched: 7/24/2020 6:52:31 PM	1
SA	Tesis Joel Játiva - biblioteca.docx Document Tesis Joel Játiva - biblioteca.docx (D77067126)	2
SA	Tesis Srta Ana Bucheli - biblioteca.docx Document Tesis Srta Ana Bucheli - biblioteca.docx (D76829973)	5
SA	Tesis Srta Gabriela Taípe.pdf Document Tesis Srta Gabriela Taípe.pdf (D62831628)	6
SA	TESIS SAMYA MOROCHO.docx Document TESIS SAMYA MOROCHO.docx (D68961018)	4
W	URL: https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/477/1/6111667-2016-2-10.pdf Fetched: 6/9/2020 12:08:31 AM	2
SA	TESIS - CAPITULOS.docx Document TESIS - CAPITULOS.docx (D64131661)	4
W	URL: https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/16002/TESIS_EDWIN%20GUSTAVO_FUENTES_ORD... Fetched: 2/15/2020 4:08:31 PM	1
SA	Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE / Tesis Anabel Herrera.docx Document Tesis Anabel Herrera.docx (D40661682) Submitted by: vevalbuena@espe.edu.ec Receiver: vevalbuena.espe@analysis.arkund.com	1

Ing. Donoso Quimbíta, Caterine Isabel, MSc

DIRECTOR



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

RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA

Yo, Figuroa Guevara, Juan Carlos, con cédula de ciudadanía n° 0603920794, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **"Obtención de líquido combustible a partir de la pirólisis térmica de residuos plásticos de polipropileno"**, es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, agosto de 2020

Figuroa Guevara, Juan Carlos

C.C.: 0603920794



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

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo, **Figuroa Guevara, Juan Carlos** con cédula de ciudadanía n° 0603920794, autorizó a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación "Obtención de líquido combustible a partir de la pirólisis térmica de residuos plásticos de polipropileno", en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Latacunga, agosto de 2020

Figuroa Guevara, Juan Carlos

C.C.: 0603920794

DEDICATORIA

A mi madre, por su arduo trabajo en hacer de mí el hombre que soy, siempre estuviste para mí y siempre lo estaré para ti, eres el amor de mi vida y la mejor madre del mundo. ¡Te quiero!!

A mi hermano, por ser ese niño alegre y lleno de vida que ilumina mis días, vamos a conquistar el mundo juntos, ya lo veras.

A mis abuelos, Octavio y Delia, por su amor incondicional y paciencia, gracias a ustedes tuve la mejor niñez del mundo.

AGRADECIMIENTO

A Dios, porque sé que tú siempre estás conmigo, siento tu presencia en mí y en cada paso que doy; a mi Madre Dolorosa porque feliz con tu recuerdo, desafió las olas de la mar.

A mis tías Lupe, Carmen y Gloria porque son como mi segunda mamá, siempre se preocupan y están pendientes de mí, soy afortunado de tenerlas, son las mejores.

A mi primo José Luis, por todas sus enseñanzas, consejos y aventuras, me han ayudado a formarme, expandir mi mente y buscar cosas mejores para mí y mi familia, gracias hermano.

A mis primitas Jhossy y Vane, por su compañía a lo largo de mi vida desde que tengo recuerdos, su felicidad es la mía.

A mis primos Byron, Sofía, Javier, Raquel por sus enseñanzas, apoyo y motivación a lo largo de mi vida universitaria, comparto su filosofía y sé que vamos a llegar muy lejos.

A mi tutora Msc. Catherine Donoso por sus conocimientos impartidos, tiempo, dedicación y paciencia conmigo a lo largo de esta investigación. Es una excelente docente, su amor por cada cosa que realiza se siente. Gracias por todo.

A Msc. Liliana Guzmán por permitirme realizar los análisis en los laboratorios de combustibles, biocombustibles y aceites lubricantes de la Escuela Politécnica Nacional y a todos los que trabajan ahí, fueron de gran ayuda para conseguir estos resultados; me hicieron sentir como en

casa, de igual manera agradezco a Camilito que estuvo para bríndame su mano en todo momento.

A David Luna por ser mi docente y amigo, gracias por sus consejos, enseñanzas y por confiar en mí. ¡Lo logramos!

A mis amigos de la universidad y de la vida que han estado conmigo desde que tengo memoria, hacen que la vida sea buena vivirla y que los problemas no sean tan malos como parecen.

A Karen, eres la sorpresita más linda que la vida tenía preparada para mí, soy afortunado de tenerte, tus ocurrencias y monadas me llenan de amor, alegría y paz, quiero que cumplamos nuestros sueños y metas juntos. Porque contigo lo quiero todo mi amor.

A la vida, que me da tanto.

Juan Carlos

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARATULA	1
CERTIFICACIÓN.....	2
RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA.....	4
AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN.....	5
DEDICATORIA	6
AGRADECIMIENTO	7
ÍNDICE DE CONTENIDOS	9
ÍNDICE DE TABLAS.....	15
ÍNDICE DE FIGURAS.....	16
INDICE DE ECUACIONES.....	18
RESUMEN	19
ABSTRACT	20
CAPITULO I	
1. INTRODUCCION.....	21
1.1 Antecedentes	21
1.2 Planteamiento del problema.....	24
1.3 Justificación e importancia.....	25
1.4 Objetivos.....	27

	10
1.4.1 Objetivo general	27
1.4.2 Objetivos específicos	27
1.5 Hipótesis	28
CAPITULO II	
2. MARCO TEORICO.....	29
2.1 Plásticos	29
2.2 Estructura química	30
2.2.1 Homopolímero	30
2.2.2 Copolímeros	30
2.3 Tipos de plástico.....	30
2.3.1 Termoplásticos	30
2.3.2 Termoestables.....	31
2.4 Aplicaciones y propiedades.....	31
2.5 Métodos de gestión de residuos plásticos.....	32
2.5.1 Rellenos en tierra	34
2.5.2 Reciclaje mecánico	34
2.5.3 Reciclaje biológico	35
2.5.4 Reciclaje termoquímico.....	35
2.6 Pirólisis térmica	37

	11
2.6.1 Mecanismo de reacción	38
2.6.2 Variables del proceso	42
2.6.3 Reactor de pirólisis	43
2.6.4 Productos de la pirólisis térmica a partir de residuos plásticos de PP	44
2.7 Técnicas analíticas para caracterizar la materia prima	47
2.7.1 Espectrometría de infrarrojo.....	47
2.7.2 Método de flotación.....	49
2.7.3 DSC	49
2.8 Técnicas analíticas para caracterizar el producto	51
2.8.1 Cromatografía de gases.....	51
2.8.2 Destilación ASTM.....	53
2.8.3 Densidad.....	53
2.8.4 Porcentaje de azufre	53
2.8.5 Viscosidad.....	53
2.8.6 Gravedad API.....	54
2.8.7 Poder calórico.....	54
2.8.8 Punto de inflamación	54
2.8.9 Octanaje	54
2.8.10 Número de cetano calculado	55

2.8.11 Presión de vapor.....	55
------------------------------	----

CAPITULO III

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... 56

3.1 Materia prima y equipos	56
3.1.1 Materia prima.....	56
3.1.2 Equipo utilizado.....	57
3.1.3 Equipos de análisis	60
3.2 Caracterización del polipropileno	62
3.2.1 FTIR.....	62
3.2.2 Pruebas de flotación.....	63
3.2.3 Análisis de calorimetría diferencial de barrido	65
3.3 Pirólisis térmica a partir de polipropileno.....	65
3.3.1 Diseño experimental	65
3.3.2 Desarrollo experimental.....	67
3.3.3 Rendimiento	69
3.4 Caracterización de la fracción líquida obtenida a partir de pirólisis	70
3.4.1 Destilación al vacío.....	70
3.4.2 Cromatografía de gases.....	73
3.4.3 Destilación ASTM.....	74

3.4.4	Densidad, viscosidad y gravedad API	75
3.4.5	Azufre	76
3.4.6	Poder calórico.....	76
3.4.7	Gasolina	77
3.4.8	Diésel	79
3.5	Caracterización de la fracción gaseosa obtenida a partir de la pirólisis	80
3.5.1	Cromatografía de gases.....	82

CAPITULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	83	
4.1	Resultados de la caracterización del polipropileno.....	84
4.1.1	FTIR.....	84
4.1.2	DSC	87
4.1.3	Prueba de flotación	89
4.2	Resultados de la pirólisis térmica.....	92
4.2.1	Rendimiento	92
4.2.2	Análisis del diseño experimental.....	95
4.3	Resultados de la caracterización de los productos líquidos.....	98
4.3.1	Destilación al vacío	98
4.3.2	Cromatografía de gases.....	100

	14
4.3.3 Destilación ASTM.....	113
4.3.4 Propiedades físico químicas de los combustibles	117
4.3.5 Densidad.....	122
4.3.6 Viscosidad.....	122
4.3.7 Gravedad API.....	123
4.3.8 Azufre	123
4.3.9 Poder calórico.....	124
4.3.10 Pruebas específicas a gasolina	125
4.3.11 Pruebas específicas a diésel	126
4.4 Resultado de la caracterización de productos gaseosos.....	127
4.4.1 Cromatografía de gases.....	127
CAPITULO V	
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	129
5.1 Conclusiones.....	129
5.2 Recomendaciones	132
REFERENCIAS.....	133
ANEXOS.....	138

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Aplicaciones industriales de los termoplásticos</i>	31
Tabla 2. <i>Productos de pirólisis de polipropileno.</i>	45
Tabla 3. <i>Equipos que se utilizan para la caracterización de la materia prima.</i>	60
Tabla 4. <i>Equipos que se utilizan para la caracterización de los productos.</i>	61
Tabla 5 <i>Diseño experimental para obtener la fracción líquida de PP.</i>	66
Tabla 6. <i>Bandas del espectro de FTIR de PP reciclado</i>	85
Tabla 7. <i>Rendimientos promedios de las pruebas de pirólisis</i>	92
Tabla 8. <i>Análisis de varianza</i>	96
Tabla 9. <i>Compuestos presentes en la gasolina a 450 °C y 75 min</i>	100
Tabla 10. <i>Clasificación PIONA de la gasolina a 450 °C y 75 min</i>	104
Tabla 11. <i>Compuestos presentes en el diésel a 450 °C y 75 min</i>	107
Tabla 12. <i>Clasificación PIONA del diésel a 450 °C y 75 min</i>	111
Tabla 13. <i>Comparación del rango de ebullición de la gasolina de pirólisis con la norma.</i>	113
Tabla 14. <i>Comparación del rango de ebullición del diésel de pirólisis con la norma.</i>	116
Tabla 15. <i>Comparación de las propiedades físico químicas de la fracción líquida sin destilar...</i>	118
Tabla 16. <i>Comparación de las propiedades físico químicas de la fracción de gasolina y diésel.</i> ..	120
Tabla 17. <i>Compuestos presente en la fracción gaseosa.</i>	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Polimerización de un monómero.....	30
Figura 2. <i>Mecanismo de reacción del polipropileno.</i>	41
Figura 3. <i>Estructura del equipo para pirólisis.</i>	44
Figura 4. <i>Aceite de pirólisis de PP a 400°C y 450°C.</i>	45
Figura 5. Espectro de FTIR de PP virgen	48
Figura 6. <i>Temperatura de fusión del PP</i>	50
Figura 7. <i>Cromatograma del aceite de PP</i>	52
Figura 8. <i>Polipropileno triturado</i>	56
Figura 9. <i>Columna de craqueo controlada desde el computador.</i>	57
Figura 10. <i>Codo en forma de T</i>	58
Figura 11. <i>Alargadera</i>	59
Figura 12. <i>Recuperación de plástico reciclado mediante el método de flotación.</i>	64
Figura 13. <i>Equipo para pirólisis durante el proceso.</i>	69
Figura 14. <i>Equipo para destilación al vacío</i>	73
Figura 15. <i>Funda de tedlar para muestra de gas</i>	81
Figura 16. <i>Espectro del PP reciclado.</i>	85
Figura 17. <i>Temperatura de fusión del PP</i>	88
Figura 18. <i>Entalpía de fusión y cristalización</i>	89
Figura 19. <i>PP en agua.</i>	90
Figura 20. <i>PP en etanol al 50% v/v</i>	91
Figura 21. <i>Efectos principales en el rendimiento</i>	97
Figura 22. <i>Color del aceite de PP</i>	98
Figura 23. <i>Gasolina, diésel y fracción pesada</i>	99

Figura 24. <i>Efecto de las condiciones de operación en el rendimiento.</i>	103
Figura 25. <i>Efecto de las condiciones de operación, según la clasificación PIONA.</i>	106
Figura 26. <i>Efecto de las condiciones de operación en el rendimiento.</i>	110
Figura 27. <i>Efecto de las condiciones de operación, según la clasificación PIONA.</i>	112

INDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. <i>Porcentaje en peso de rendimiento</i>	70
Ecuación 2. <i>Número de cetano calculado</i>	80

RESUMEN

El objetivo de este estudio es optimizar la pirolisis térmica de residuos plásticos de polipropileno, para obtener el mayor rendimiento en peso de la fracción líquida. Las variables de operación a manipular son la temperatura y el tiempo de reacción. Se operó en una columna de craqueo térmico a escala de laboratorio marca Edibon bajo condiciones de vacío; se introdujo en el reactor 350 g de PP reciclado y triturado; el rendimiento óptimo que se obtuvo fue de 78.37 % en peso a las condiciones de operación de 450 °C y 75 min. La fracción líquida se separó en un destilador al vacío por puntos de ebullición en: 32.73 % en peso de gasolina y 40,77 % en peso de diésel. Se realizó CG-MS a ambas muestras; la gasolina presenta un alto contenido de olefinas, el compuesto que destaca es el 2,4 dimetil, hept-1-eno con 36.92 % en peso. Mientras que el diésel muestra un alto contenido de alcoholes siendo el 2-isopropil, 5-metil, heptan-1-ol presente en mayor concentración con 29.98 % en peso. En la fracción gaseosa destaco el propano con una concentración de 29.98 %. En cuanto a las características del combustible obtenido del plástico, estas tienen propiedades similares a los combustibles fósiles.

PALABRAS CLAVE

- **PIROLISIS TERMICA**
- **POLIPROPILENO**
- **RECICLAJE TERCARIO**
- **PRODUCCION DE COMBUSTIBLES**

ABSTRACT

The objective of this study is to optimize the thermal pyrolysis of polypropylene plastic waste, to obtain a high yield of the liquid fraction. The operating variables to be manipulated are the temperature and the reaction time. A laboratory scale thermal cracking column was used under vacuum conditions; 350 g of recycled and crushed PP was introduced into the reactor, the optimal yield was 78.37% at 450 °C and 75 min. The liquid fraction was separated in a vacuum distiller by boiling points in: 32.73% gasoline and 40.77% diesel. CG-MS was performed on both samples; gasoline has a high content of olefins, the compound that stands out is 2,4 dimethyl, hept-1-ene with 36.92%. While diesel shows a high content of alcohols, 2-Isopropyl, 5-methyl, heptan-1-ol presents a higher concentration with 29.98%. Propane shows a higher concentration in the gas fraction with 29.98%. The characteristics of the fuel obtained from plastic, they have properties similar to fossil fuels.

KEY WORDS

- **THERMAL PYROLYSIS**
- **POLYPROPYLENE**
- **TERTIARY RECYCLING**
- **FUEL PRODUCTION**

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1 Antecedentes

Los plásticos son polímeros, que se definen como macromoléculas, que se forman por la repetición de una unidad simple que se denomina monómero; un ejemplo de ello es el propileno, etileno, cloruro de vinilo, tetraflouroetileno entre otros. Esta unidad brinda a los polímeros características físicas y químicas que depende de su aplicación, hoy en día tiene muchos usos como revestimientos, adhesivos, materiales estructurales, materiales para ingeniería, envasado, ropa, entre otros. El termino plástico denota un material que se da forma con la ayuda de calor y presión, los más comunes se llaman termoplásticos y dentro de ellos está el polipropileno, el cual tiene un alto consumo global por su gran cantidad en aplicaciones razón por la cual será la materia prima esencial para este trabajo (Rodriguez, Ober, Cohen y Archer, 2015).

Buekens (2006), en su estudio sobre reciclaje de materias primas de plásticos menciona que la pirólisis es un tema de actualidad en círculos académicos que inspiran la investigación y el desarrollo industrial en base a una política amigable con el medio ambiente. Consiste en una descomposición térmica y a veces catalítica del polímero que produce monómeros, fracciones de aceite, fracciones aromáticas, o gas de síntesis; estos productos en su mayoría se encuentran en estado líquido y según las condiciones de operación se puede obtener un compuesto de grado combustible.

La degradación térmica es una reacción en cadena, que consiste en un mecanismo de transferencia de hidrógeno junto con la ruptura progresiva del esqueleto del polímero. El

mecanismo en detalle consta de tres pasos que son: iniciación, propagación y terminación, el primero consiste en la escisión homolítica de un enlace carbono - carbono, ya sea por escisión al azar o por cadena al extremo, da lugar a la aparición de dos radicales. De inmediato se produce reacciones de transferencia de cadena de hidrógeno intramolecular/intermolecular que forman radicales secundarios más estables. Además, estos radicales pueden producir más ruptura por escisión para producir olefinas como etileno y propileno. Por último, en la reacción de terminación existe una desproporción hacia diferentes olefinas sin producirse un reordenamiento radical. Esto es la ventaja que posee el craqueo térmico y una de las razones para que los productos obtenidos se usen como combustibles (Aguado, Serrano y Escola, 2006).

En un estudio para la optimización del proceso de pirólisis de residuos plásticos a combustibles líquidos, que realizó Sontakke, Parvat y Bhagat (2017), mencionan que se necesita una combinación adecuada de variables como son la temperatura, masa de catalizador, tiempo de residencia y tipo de materia prima para conseguir mayor rendimiento en la fracción líquida de la degradación de plásticos. De igual forma Scheirs (2006), explica que se necesita una atmósfera inerte dentro del reactor o a su vez trabajar con presión al vacío para evitar las reacciones de combustión que traen productos oxigenados y agua; estos disminuyen la calidad de los productos y reducen la fracción líquida.

En cuanto al rendimiento de la fracción líquida al trabajar con polipropileno de desecho, Miandad et al. (2016), reportaron un porcentaje de 42% de aceite, 3,5% carbón y un alto rendimiento de gases de 54,6%. La descomposición del plástico inicio a los 240 °C y alcanzó una degradación del 50% a los 350 °C, luego alcanza los 95% de degradación a los 450 °C. Estos datos permiten conocer un rango preliminar de temperatura de degradación de la materia prima a

utilizar en este proyecto y servirá como antecedentes de operación para incrementar la fracción líquida en la pirólisis térmica de PP.

De la misma manera Donoso (2019), reporta temperaturas de degradación del polipropileno reciclado en Ecuador de 450 °C, 473 °C y 478 °C, mediante análisis termogravimétrico. Donde la tasa de calentamiento juega un papel importante ya sea al reducir o aumentar la temperatura de inicio de reacción, en otra investigación realizada por Seung Soo y Seungdo (2004) indica que el polipropileno comenzó a pirolizar a temperatura de 387 °C, 405 °C y 411 °C con tasas de calentamiento de $0.5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, y $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Esto señala que con un calentamiento lento los productos líquidos aparecen a menor temperatura.

Estudios muestran que la degradación térmica de polipropileno es favorable al utilizar un reactor tipo batch, con un flujo de nitrógeno para tener una atmósfera libre de oxígeno, rango de temperatura de 300 °C a 500 °C con tasa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta los 300 °C, debido a que no se degrada por debajo de esa temperatura y posterior a $0.5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta llegar a la máxima conversión de fracción líquida de 94 % en peso con 440 °C. Para condensar los vapores producto de la descomposición se utilizó una mezcla de fluido refrigerante de etanol y agua desionizada a 0 °C (Seung Soo y Seungdo, 2004). Así mismo se requieren tiempos de reacción entre 20 min y 5h (Bockhorn, Hornung, Hornung y Schawaller, 1999).

Según estudios de Thahir, Altway, Juliastuti y Susianto (2019), indica que los vapores que se generan por la descomposición térmica se envían a una columna de destilación, donde por puntos de ebullición se separan en al menos tres fracciones, estas son: ligeras (gasolinas) hasta los 177 °C. Fracciones medias (diésel) hasta los 343 °C y una más pesada en el rango de aceites lubricantes.

El producto líquido que se obtiene de polipropileno contienen en mayor cantidad olefinas ramificadas, de carbono 9 que se identifican como 2, 4-dimetilhept-1-eno. Mientras que el gas no condensable de la pirólisis contiene altos niveles de propileno, isobutileno y n-pentano. La estructura isoalcanoica del polipropileno se mantiene en los productos luego de la pirólisis que muestra un alto valor octanaje y buenas propiedades como combustible. Entre las cuales tenemos: punto de inflamación de 27.8 °C, punto de fluidez de -39 °C, contenido de agua de 0.13 ppm, viscosidad en cSt a 50 °C de 1.9, densidad de 0.792 $g\ cm^{-3}$, número de cetano de 56.8, porcentaje en peso de azufre de 0.01 y poder calorífico de 53371 $KJ\ Kg^{-1}$ (Scheirs, 2006).

Para caracterizar los productos, Mendoza (2016) realizó cromatografía de gases (GC-MS) a los productos líquidos de PP y obtuvo en mayor cantidad los siguientes: 1-metil-4-i-propilbenceno, 3-metilpentano, 2-metilheptano, ciclopentano, 1,1,3-trimetilciclohexano. Otros autores como Wang et al., (2015), indican compuestos similares, los cuales son: 1,3-ciclopentadieno, 2-penteno, 4-metil-2-penteno, 2,4-dimetilhept-1-eno, 2,4,6-trimetilhept-1-eno, 2,4,6-trimetilnon-1-eno, 2, 4, 6, 8-tetrametilundec-1-eno. Cabe recalcar que las condiciones para obtener dichos resultados fueron diferentes tanto para la pirólisis como para la cromatografía, también lo realizaron de la fracción líquida sin la previa destilación para separarlos en fracciones de combustibles como gasolina y diésel.

1.2 Planteamiento del problema

En la actualidad existe una gran variedad de plásticos que se utilizan en diversas industrias como la automotriz, farmacéutica, envases, construcción, transportes, entre otras. Sin embargo, este estudio se centra en el polipropileno, material que se emplea en los hogares, en objetos como envases, juguetes, sillas y lo más común en fundas de supermercados (Buekens, 2006).

Por razones económicas las personas lo desechan en grandes cantidades todos los días y como presentan densidades bajas, es decir, pesan poco pero ocupan un volumen grande, llenan rápido los botaderos de basura, en Ecuador el consumo de plástico es de 20 kilos per cápita al año (Lideres, 2018), y por ello su disposición final crece rápido. Otro aspecto negativo a considerar es el largo periodo de tiempo para degradarse, alrededor de 100 años que causa grandes problemas de contaminación.

Se realizaron varios estudios en busca de medidas para solucionar este grave problema y uno de ellos es el reciclaje químico mediante la pirólisis térmica a partir de residuos plásticos que consiste en la degradación de los materiales por calentamiento en ausencia de oxígeno para obtener fracciones líquidas de grado combustible. La característica del producto depende de la naturaleza del material reciclado, así como de las condiciones del proceso (Mendoza, 2016).

El presente trabajo permitirá optimizar el proceso de pirólisis térmica mediante la variación de las temperaturas y tiempos de residencia en el reactor para obtener mayor volumen de la fracción líquida luego del proceso. Se estudiara los plásticos reciclados de polipropileno debido a que como mezcla juntos con el PE y PS representan el 78% en peso de los desechos plásticos (Walendziewski, 2006).

1.3 Justificación e importancia

El consumo de plástico en el mundo se incrementa 4% cada año por sus buenas propiedades de durabilidad, resistencia, maleabilidad, bajo costo, entre otras, esto permite su adaptabilidad en múltiples aplicaciones, en el diario vivir de las personas (Miandad et al., 2016).

Un propósito de la presente investigación es la reutilización de este tipo de desecho debido a que ocupa volúmenes grandes y por ende requiere grandes espacios para su

disposición final, aproximadamente para una cantidad anual de 10 millones de toneladas de residuos plásticos con un alto porcentaje de polipropileno se requiere 50 millones de metros cúbicos, espacio que cada año ya se ocupa por estos residuos y que se podrá disminuir en la medida que este proceso se emplee a gran escala.

Una forma de mitigar este hecho y reutilizar estos desechos es mediante el reciclaje químico, ya que su degradación natural se encuentra entre 100 y 1000 años, lo que provoca el uso de grandes espacios para su disposición final (Jordan y Zurita, 2018). El tiempo es largo debido a que los plásticos presentan enlaces entre sus moléculas muy fuertes por su naturaleza proveniente de hidrocarburos fósiles, por ende, a temperatura ambiente es imposible la ruptura de sus moléculas y su degradación (Thahir, Altway, Juliastuti y Susianto, 2019).

Por todas estas razones, este estudio se centra en un proceso químico, económico y eficiente que se denomina pirólisis térmica donde se reutilizará los desechos plásticos al restaurar la energía contenida en el (Zadgaonkar, 2006).

Al realizar este proceso se producirá una descomposición de moléculas de cadena larga en cadenas cortas llamadas monómeros, para esto se requiere temperaturas entre 350 a 450 °C en tiempos variables con una atmósfera en ausencia de oxígeno (Sontakke, Parvat, & Bhagat, 2017) con el fin de producir hidrocarburos volátiles que pueden condensarse como combustible (Thahir et al., 2019).

Se investiga el polipropileno porque proporciona gran cantidad de fracción líquida luego de la descomposición y en varios estudios muestra que los productos líquidos presentan características similares a los combustibles provenientes del crudo de petróleo (Thahir et al., 2019). Además, en Ecuador se recicla a diario 277 toneladas de plástico entre el cual el 60 %

corresponde al polímero de este estudio por lo que es un proceso factible que se debe a la gran cantidad de materia prima que se dispone (Medina, 2018).

Al finalizar este estudio se establecerá las variables optimas a considerar para incrementar la fracción líquida de la pirólisis térmica de desechos plásticos de polipropileno, se conocerá las variables de operación y tiempos de reacción adecuados para obtener un rendimiento superior al 70 % en peso. Además, la caracterización físico-química de la muestra determinará si se trata de un combustible y a que tipo corresponde para sugerir su aplicación.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

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

1.4.2 Objetivos específicos

Caracterizar los residuos plásticos de polipropileno mediante espectrometría de infrarrojo y comparar los espectros con una muestra de PP puro que se proporciona por bibliografía; adicional, corroborar el análisis con el método de flotación.

Determinar el punto de fusión y entalpia del PP reciclado a utilizar, por medio del análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y comparar los resultados con una muestra de PP que se halla en bibliografía.

Determinar la combinación de variables adecuadas que permitan obtener la mayor cantidad de fracción líquida como producto de la degradación térmica del PP.

Caracterización físico-química de los compuestos presentes en la fracción líquida mediante cromatografía de gases, destilación al vacío, destilación ASTM, densidad, viscosidad, gravedad API, poder calórico, porcentaje de azufre, octanaje, punto de inflamación, presión de vapor y número de cetano de la mejor muestra siguiendo las normas INEN correspondientes.

Caracterizar los vapores no condensados mediante cromatografía de gases y así obtener un estudio más amplio de todos los productos de la pirólisis del PP.

1.5 Hipótesis

¿Es posible obtener un mayor volumen de fracción líquida de los productos de la pirólisis térmica del PP por incremento de la temperatura de reacción y disminución del tiempo de residencia en el reactor?

CAPITULO II

MARCO TEORICO

2.1 Plásticos

Los plásticos son polímeros que presentan características sintéticas o naturales, formadas por cadenas de alto peso molecular cuyo elemento mayoritario es el carbono en combinación con oxígeno, hidrogeno, nitrógeno y otros materiales orgánicos o inorgánicos (Buekens, 2006).

En su estado final son sólidos, pero durante su etapa de su fabricación se convierten en líquidos y, por lo tanto, presenta varias formas según su aplicación. Los plásticos se fabrican a partir de monómeros, es decir una unidad molecular repetible y un bloque de construcción mediante diversos procesos químicos (Buekens, 2006).

Por su gran variedad de propiedades, los plásticos reemplazan a los materiales metálicos en múltiples industrias y aplicaciones como artículos deportivos, juguetes, automóviles, aviones civiles y militares, etc. Estos usos reflejan las ventajas de los polímeros en función de varias características como:

- Alta resistencia al peso.
- Baja conductividad eléctrica y térmica.
- Baja temperatura de reablandamiento.
- Resistencia a productos químicos.
- Costo bajo.
- Resistencia a la corrosión (Kaalpakjian y Schmid, 2018).

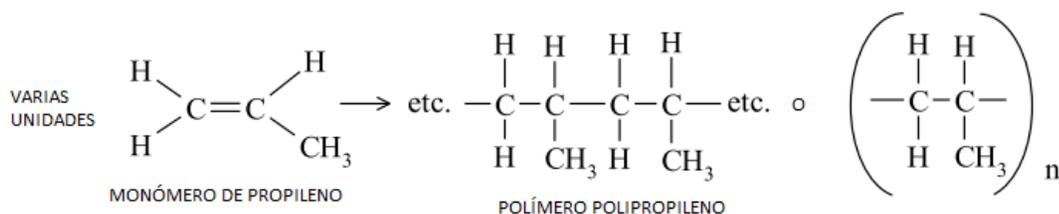
2.2 Estructura química

2.2.1 Homopolímero

Un homopolímero se compone de muchas unidades de repetición formadas por adición secuencial de moléculas monoméricas entre sí, es decir en una molécula polimérica gigantesca. En el caso del polipropileno puede existir entre 1000 y 1000000 de monómeros de propileno (Calgaria, 2009).

Figura 1.

Polimerización de un monómero.



Nota. Tomado de (Calgaria, 2009).

2.2.2 Copolímeros

Los monómeros que son distintos también se pueden unir entre sí, para formar un polímero con una estructura alterna que se denominan copolímeros.

2.3 Tipos de plástico

2.3.1 Termoplásticos

Son polímeros que se deforman y moldean cuando se eleva la temperatura, se debe a que se debilita los enlaces secundarios, los cuales crea vibraciones térmicas en sus moléculas, así las cadenas adyacentes se moldean con facilidad ante una fuerza externa. Cuando la

temperatura disminuye a la inicial las características de dureza y resistencia regresa a la original, pero con la forma dada en caliente, se trata de un proceso reversible. Algunos ejemplos de este tipo es el polipropileno, polietileno (Mendoza, 2016).

2.3.2 Termoestables

Se llaman también termofijos, son polímeros que presentan una estructura particular con enlaces transversales en un arreglo tridimensional y con enlaces covalentes fuertes. Durante la polimerización la unión de moléculas se completa de manera permanente a diferencia de la clasificación anterior esta reacción de curado es irreversible. La respuesta de un termoestable a la temperatura es similar a si se calentara un metal hasta una temperatura alta (sin llegar a fundirse) al momento que se enfría mantiene su forma, es decir, nunca cambia si se recalienta. Algunos ejemplos de estos polímeros son las siliconas, aminas, furanos (Kaalpakjian y Schmid, 2018).

2.4 Aplicaciones y propiedades

Los plásticos presentan una gran variedad de aplicaciones, por sus amplias propiedades físico químicas, en la tabla 1 se presenta las principales aplicaciones de los termoplásticos.

Tabla 1.

Aplicaciones industriales de los termoplásticos

Propiedades	Aplicaciones	Tipos de plásticos
Resistencia mecánica	Engranajes, válvulas, aspas de ventiladores.	Polipropileno, policarbonato.

Propiedades	Aplicaciones	Tipos de plásticos
Soporta el desgaste	Engranajes, rodamientos, hojas de rodillos.	Nailon, fenólicos, poliuretano, PE.
Alta fricción	Neumáticos, zapato deportivo, recubrimientos para pisos.	Elastómeros.
Resistencia eléctrica	Componentes electrónicos.	ABS, fluorocarbonos, nailon, siliconas, hules, polimetilmetacrilato.
Resistencia química	Recipientes, equipo de laboratorio.	Polimetilmetacrilato, fluorocarbonos, policarbonato, polipropileno.
Resistencia al calor	Electrodomésticos, componentes eléctricos para cocina.	Epóxicos, polímidas, polisulfonas, fenólicos,.
Carcasas y formas huecas	Herramientas eléctricas, carcasas, cascos deportivos.	ABS, PE, PP, PS.

Nota. Recuperado de (Kaalpakjian y Schmid, 2018).

2.5 Métodos de gestión de residuos plásticos

Existen diferentes tipos de residuos plásticos que se clasifican por su procedencia, como domésticos e industriales. Los domésticos incluyen envases de comida, espuma de embalaje,

vasos desechables, platos cubiertos, botellas de bebidas, tuberías de drenaje, cajas de equipos electrónicos, espumas de aislamiento térmico, recubrimiento de superficies, agrícolas como bolsas de alimentación, bolsas de fertilizantes, cables y alambres. Los residuos industriales se componen en mayor cantidad de plásticos de empresas de construcción y demolición como tuberías y accesorios de policloruro de vinilo, baldosas y láminas, en la industrias eléctricas y electrónicas se encuentra cajas de interruptores, cubiertas de cables, pantallas de televisores, en la industria automotriz se tiene piezas de automóviles como aspas de ventilador, cubiertas de asientos, contenedores de batería (Panda, 2011).

La procedencia de los residuos plásticos domésticos que se destinan a reutilizar trae desventajas, se debe a que requiere una previa separación de los demás desechos del hogar mientras que los dispuestos de las industrias tiene características físicas buenas y se debe a que están limpias, libres de contaminación y en grandes cantidades.

La demanda de productos plásticos aumentó constante a lo largo de los últimos 40 años, dado que no son biodegradables no pueden devolverse al ciclo natural del carbono. Por esta razón, el ciclo de vida de los materiales plásticos culmina en instalaciones de eliminación de residuos (Panda, 2011). Existe varios métodos para la eliminación de desechos plásticos domésticos e industriales. Que son:

- Rellenos en tierra
- Reciclaje mecánico
- Reciclaje biológico
- Reciclaje termoquímico

2.5.1 Rellenos en tierra

La mayor cantidad de residuos sólidos que incluye los materiales plásticos se depositan en vertederos, sin embargo, las leyes ambientales son cada vez más rigurosas y requieren que los desechos dentro de la tierra se reduzcan en un 35% (Mendoza, 2016).

Con el pasar del tiempo los rellenos sanitarios se han regulado y normado con el propósito de prevenir fugas y contaminación subterráneas, sin embargo, dado que los plásticos ocupan una gran cantidad de volumen con un peso bajo, el espacio para su disposición final se ha vuelto cada vez más costoso, por lo tanto, se deben tomar medidas adicionales en el manejo de desechos que utilicen métodos más eficientes con un valor agregado (Panda, 2011).

2.5.2 Reciclaje mecánico

Se utiliza el reciclaje mecánico con el propósito de volver a procesar para formar productos con características similares, para ello la materia prima debe ser homogénea. Estudios demuestran que este tipo de reutilización trae nuevos polímeros con propiedades inferiores y carecen de durabilidad al compararse con los que se producen a partir de polímeros virgen.

A simple vista esta parece ser una opción amigable con el medio ambiente pero el reprocesamiento no es rentable, ya que necesita alta energía para limpiar, clasificar, transportar y procesar, además de aditivos que utilizan para proporcionar un producto útil (Mendoza, 2016).

El reciclaje de los desechos plásticos domésticos es difícil cuando están contaminados con residuos biológicos o, como suele ser el caso, cuando son una mezcla de diferentes tipos de plásticos. En la actualidad, existe una nueva tecnología para clasificar los plásticos automáticamente, se utiliza diversas técnicas, como fluorescencia de rayos X, electrostática y

flotación. Sin embargo, la viabilidad económica y de dicho proceso en aplicaciones industriales no es evidente, por ende no es un método adecuado (Panda, 2011).

2.5.3 Reciclaje biológico

Existen polímeros naturales o sintéticos, como el isopreno que son resistentes a la biodegradación como consecuencia de la presencia de antioxidantes efectivos que se agregan durante su fabricación. Esto incita varias investigaciones con el fin de obtener materiales que cumplan con los requisitos del usuario y se degraden naturalmente en cortos periodos de tiempo, para ello se busca el desarrollo de polímeros degradables. Los plásticos biodegradables ya se usan con éxito en varios países en especial en la industria de alimentos (Panda, 2015).

2.5.4 Reciclaje termoquímico

En un tipo de reciclaje terciario, se utiliza para transformar materiales plásticos en moléculas más pequeñas que pueden ser líquidos o gases con el propósito de utilizar como materia prima para la fabricación de nuevos productos petroquímicos. Se utiliza el término químico, por el hecho de que una alteración está destinada a ocurrir en la estructura química del polímero. Los productos de este tipo de reciclaje presentan características similares a los combustibles (Contreras, 2014).

La tecnología que se utiliza en estos procesos es la despolimerización, la cual puede resultar muy rentable y sostenible a escala industrial por su alto rendimiento de producto y mínimo desperdicio. De igual forma los procesos de oxidación parcial y craqueo (térmico, catalítico e hidrocaqueo). En la actualidad se presta mucha atención al reciclaje químico mediante pirólisis térmica y catalítica, como un método para producir varias fracciones de

combustibles a partir de residuos plásticos de polipropileno y poliestireno (Al-Salem, Lettieri y Baeyens, 2009).

a) Despolimerización

Este método es contrario a la polimerización, es decir, busca separar los monómeros que conforman la cadena de la macromolécula del polímero mediante reacciones típicas como: glucólisis, hidrólisis y alcoholisis. Se pueden obtener monómeros de alta pureza, para ello se debe tener en cuenta la proporción de masa de plástico que se alimenta junto con la masa de catalizador, el glicol a utilizar y el tiempo de reacción. En el caso de la despolimerización del PET se lo realiza con etilenglicol a 190 °C, entre 2 y 4 horas con una atmósfera inerte de nitrógeno, su producto principal es el monómero de tereftalato de bis-2-hidroxietileno (BHET) (Elgegren et al., 2012).

Una desventaja de este proceso es que trabaja con polímeros que se forman por condensación, como compuestos de la familia de las poliamidas, poliésteres, nailon, tereftalato de polietileno y el 70% de los residuos plásticos tanto domésticos como industriales son polímeros que se forman por adición y pertenecen a la familia de las olefinas que no se pueden despolimerizar (Panda, 2011).

b) Oxidación parcial

La combustión directa de residuos poliméricos puede ser perjudicial para el medio ambiente, se debe a su alto poder calórico y por la emanación de sustancias nocivas como NO_x, óxidos de azufre y dioxinas. Sin embargo, mediante la oxidación parcial (se utiliza oxígeno y vapor) se genera una mezcla de hidrocarburos menos tóxica en la que se obtiene gas de síntesis, depende de la cantidad y calidad del polímero que se emplea. Este método se utiliza en gran

medida en la industria, por la eficiencia en la producción de hidrógeno con un 70% a partir de residuos plásticos y la producción de químicos a granel como el ácido acético a partir de poliolefinas (Buekens, 2006).

c) Hidrocraqueo

El hidrocraqueo es el rompimiento de cadenas de hidrocarburos contenidas en los residuos plásticos se utiliza hidrógeno y un catalizador que incluya metales de transición como platino, níquel, molibdeno soportados en sólidos ácidos como alúmina, sílice amorfa. Con el propósito de obtener una gasolina de alta calidad a partir de una variedad de alimentaciones, con materiales de polietileno, polipropileno, poliestireno o de la misma familia (Mendoza, 2016).

d) Pirólisis catalítica

Es un craqueo de las macromoléculas de un polímero para que exista una ruptura en monómeros y para ello se utiliza un catalizador, que promueve la selectividad de los productos y a la vez reduce las temperaturas de operación. El uso de catalizadores no solo reduce la energía de activación, sino que reduce el consumo de energía (Walendziewski, 2006).

2.6 Pirólisis térmica

La pirólisis también llamada termólisis proviene del (griego pur = fuego, thermos = caliente, luo = ablandar), es un proceso de descomposición química y térmica que transforma las moléculas grandes de un polímero en otras más pequeñas. Se lo realiza en una atmósfera inerte, es decir, sin la presencia de oxígeno por razones de seguridad, calidad de producto y rendimiento (Buekens, 2006).

Las variables para el proceso son varios niveles de temperatura, tiempos de reacción, presiones y porcentaje en peso de catalizador. La pirólisis de los plásticos se produce a baja (<400 °C), media (400–600 °C) o alta temperatura (> 600 °C) (Walendziewski, 2006).

La descomposición térmica de los polímeros produce fracciones de gases, líquidos y sólidos, los cuales pueden usarse como combustibles, compuestos petroquímicos y monómeros, depende del tipo de polímeros que se alimenta, así como las condiciones de operación y los procesos a los que se somete luego de la obtención del producto líquido.

2.6.1 Mecanismo de reacción

Como regla general la pirólisis plástica sigue rutas complejas descritas de manera imperfecta por una o más reacciones químicas. Existen cuatro mecanismos diferentes de descomposición, depende del tipo de polímero en función de su estructura molecular. El polipropileno presenta una ruptura aleatoria de la cadena (Panda, 2011).

Las siguientes reacciones elementales tienen lugar tanto en casos térmicos como termocatalíticos:

- Iniciación.
- Formación de radicales secundarios: puede ser mediante la formación de monómeros, reacciones de transferencia de hidrógeno favorables y desfavorable, transferencia de hidrógeno intermolecular que genera la formación de parafinas y dienos o isomerización a través de grupos vinílicos.
- Terminación por desproporción o recombinación de radicales.

a) Iniciación

El mecanismo de iniciación es radical en la degradación térmica. El craqueo entre los enlaces C-C es homolítica en regiones con fallas estructurales o distorsión de la nube de electrones. La descomposición térmica del polipropileno inicia por un mecanismo de escisión aleatorio.

La energía de disociación de los enlaces C-C y C-H es de 347 KJ/mol y 413 KJ/mol. El craqueo de los enlaces C-C tiene un menor consumo de energía que el C-H y se debe a que tiene una energía de enlace más baja entre 40 a 60 KJ/mol que el enlace C-H. Por lo tanto, la disociación del enlace C-C es el paso de iniciación más probable, ya que es el más débil entre los dos (Panda, 2015).

b) Formación de radicales secundarios

Los radicales que se forma en la reacción de iniciación, participan en reacciones de descomposición con macromoléculas de polímero o radicales e iones que no se agrietan, estos resultan en compuestos inestables secundarios de menor peso molecular. En la pirólisis térmica, los diferentes radicales que se forman a partir de la escisión aleatoria son capaces de estabilizarse por abstracción de hidrógeno o escisión β , que conforman una molécula estable. En su mayoría, a una temperatura más alta, se produce una transferencia de hidrógeno intermolecular seguida de una β -escisión, que justifica la formación de hidrocarburos más ligeros sobre los 350 ° C (Panda, 2011).

c) Terminación por desproporción o recombinación de radicales

Los fragmentos moleculares inestables primarios y secundarios que se forman en las reacciones de craqueo podrían estabilizarse de varias maneras. La recombinación o

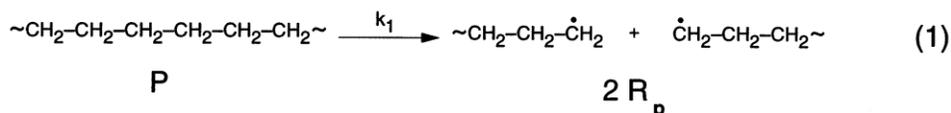
desproporción de fragmentos inestables es una forma simple como resultado de la recombinación, el peso molecular y la ramificación de los productos que podrían aumentar en gran medida. Es importante señalar que tanto la recombinación como la desproporción son reacciones de segundo orden según la cinética de la reacción. Los productos de esta reacción son alquenos y compuestos cíclicos, la terminación depende de las propiedades del polímero y la temperatura (Bockhorn et al., 1999).

d) Esquema del mecanismo de reacción del polipropileno

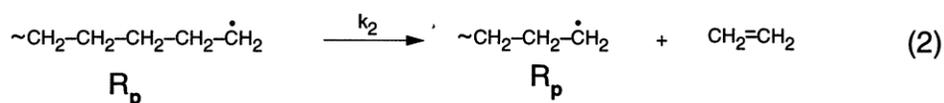
Figura 2.

Mecanismo de reacción del polipropileno.

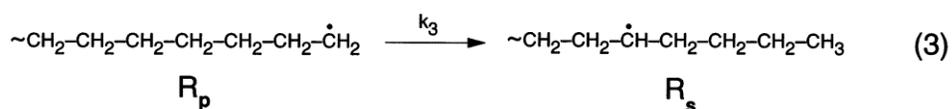
initiation:



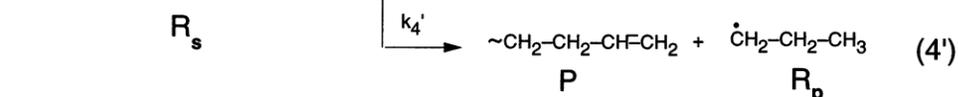
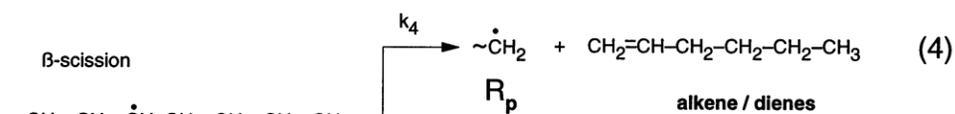
propagation:



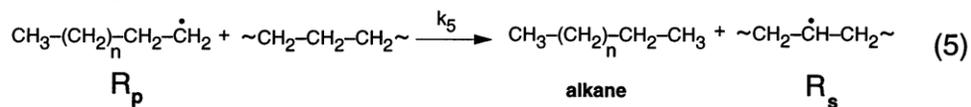
hydrogen transfer, intramolecular



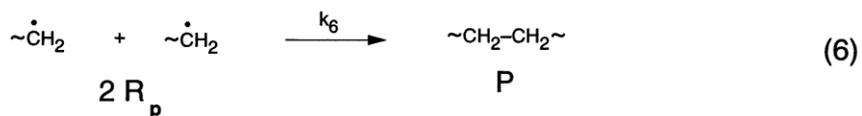
β -scission



hydrogen transfer, intermolecular



termination (2nd order): recombination



Nota. Tomado de (Bockhorn et al., 1999).

2.6.2 Variables del proceso

Las variables principales en la pirolisis térmica son la temperatura de reacción y el tiempo de residencia luego que condensa la primera gota. Donoso (2019), realizó un estudio de TGA donde reporta las temperaturas de degradación del PP en Ecuador y se encuentran entre 450 °C y 478 °C. De la misma manera Seung Soo y Seungdo (2004) indica que el polipropileno comenzó a pirolizar a temperatura de 387 °C, 405 °C y 411 °C esto depende de las tasas de calentamiento, las cuales fueron: 0.5 °C min^{-1} , 1 °C min^{-1} , y 2 °C min^{-1} . Esta información indica que con un calentamiento lento los productos líquidos aparecen a menor temperatura. En varios estudios se realiza en un reactor tipo batch, con un flujo de nitrógeno para tener una atmósfera libre de oxígeno, rango de temperatura de 300 °C a 500 °C con tasa de calentamiento de 10 °C min^{-1} hasta los 300 °C, se debe a que no se degrada por debajo de esa temperatura y luego a 0.5 °C min^{-1} hasta llegar a la máxima conversión de fracción líquida.

El tiempo de residencia del PP que se presenta en bibliográfica, muestra que varía de acuerdo al proceso, según Sontakke et al (2017), tardó 5 horas, utilizó una atmósfera en ausencia de oxígeno que evita la formación de agua y productos secundarios diferentes a los que se encuentran presentes en los combustibles. Contrario a esto Proaño y Crespo (2009), plantean tiempos de 30, 60 y 120 minutos con temperaturas superiores a los 400 °C.

El tiempo de reacción que se emplea por cada autor varia, se debe a que se busca la mayor fracción de condensado y dadas las condiciones diferentes esto no se logra replicar.

2.6.3 Reactor de pirólisis

Se utiliza varios tipos de reactores en pirólisis térmica, los cuales son: batch, semi batch, cama fija, cama fluidizada entre los principales. Sin embargo, el que mayor se emplea es de tipo batch por sus características en cuanto a eficiencia, facilidad de manejo y limpieza.

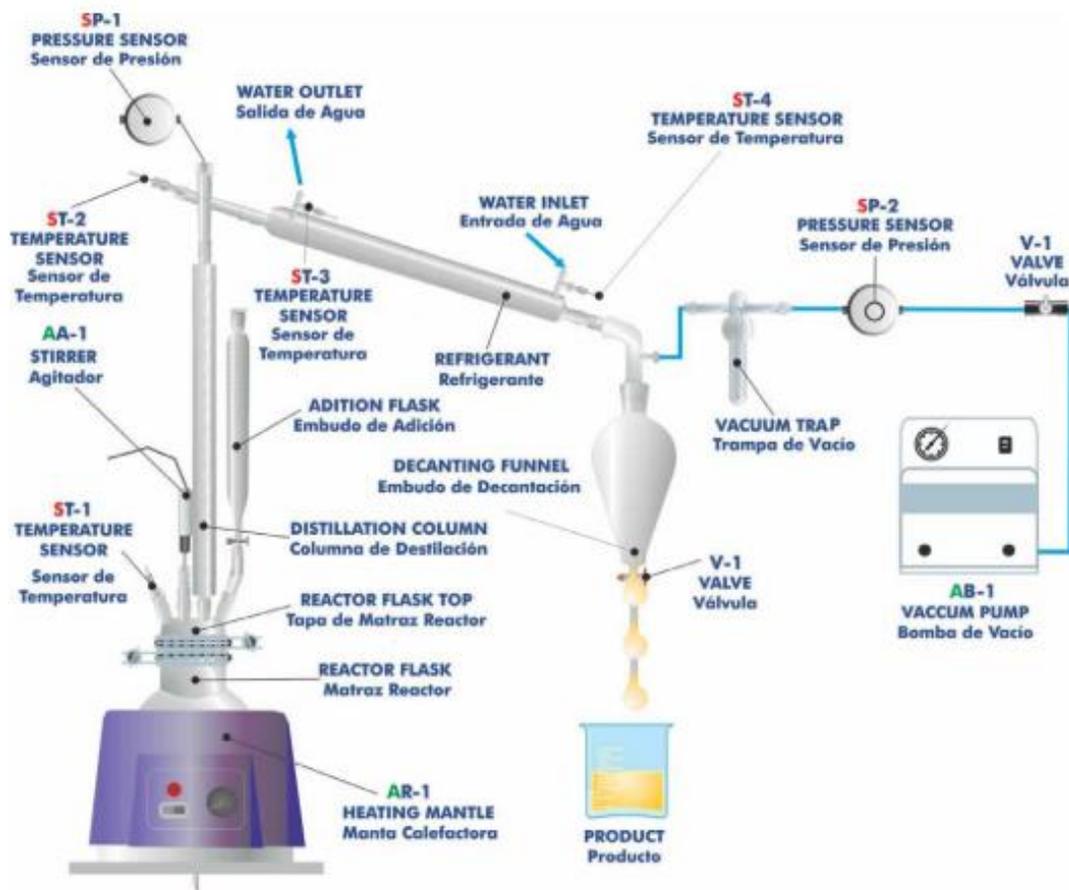
En esta investigación se utilizó una columna de craqueo QCCC marca Edibon, la cual es una herramienta muy práctica ya que permite controlar automáticamente presión y temperatura, además emplea una bomba de vacío para generar una atmósfera inerte.

Consiste en un reactor de vidrio de 1000 ml con dos bocas, la primera para colocar el termopar y la otra con esmerilado donde se sitúa una columna de destilación tipo Vigreux por donde ascienden los vapores durante la reacción, más arriba emplea dos uniones de vidrio, la primera consiste en un T donde se coloca el segundo termopar que mide la temperatura de los condensados y un sensor de presión del sistema, a esta se coloca un tubo de 15 cm de longitud que permite la unión con un condensador de tipo Liebig-West, aquí se coloca mangueras de entrada y salida para el agua de refrigeración. Por último se une un codo de 90 ° en el que se coloca una manguera conectada a la bomba de vacío y que permite realizar la succión, a esta pieza se une por ultimo un embudo de decantación de 500 ml donde se recoge el producto de la pirólisis (Edibon, 2013).

Todo el sistema se conecta a una caja de interface y control, que transforma la señal recibida por los termopares y sensores de presión a señales que puede ser leídas por el computador y visualizadas por el usuario en la pantalla. El calor lo proporciona una manta de calefacción que permite alcanzar una temperatura máxima de 450 °C, en la figura 2 se puede observar la estructura del equipo.

Figura 3.

Estructura del equipo para pirólisis.



Nota. Tomado de (Edibon, 2013).

2.6.4 Productos de la pirólisis térmica a partir de residuos plásticos de PP

Mendoza (2016), investiga la pirólisis térmica a partir de residuos plástico de polipropileno, trabaja con variables de temperatura de 400°C y 450°C durante 120 minutos, también lo realizó a temperaturas inferiores de 300°C y 350°C sin obtener condensados. El calentamiento hasta alcanzar las temperaturas de trabajo fue 37 min y 56 min. Los rendimientos

de la fracción líquida fueron de 60.6 % y 74.6 % en peso, las muestras presentan 13.2 % y 13.3 % en peso de agua.

Figura 4.

Aceite de pirólisis de PP a 400°C y 450°C.



Nota. Tomado de (Mendoza, 2016)

Los principales productos que se obtienen del aceite de pirólisis, según Mendoza (2016) se muestran en la tabla 2.

Tabla 2.

Productos de pirólisis de polipropileno.

Compuestos	Tiempo de retención (min)	% en peso
Aromáticos		
Benceno	20,89	0,443

Compuestos	Tiempo de retención (min)	% en peso
Aromáticos		
Compuestos	Tiempo de retención (min)	% en peso
i-propilbenceno	72,71	0,367
i-butilbenceno	84,86	0,346
1-metil-4-i-propilbenceno	86,91	0,928
4-metilindano	98,92	0,52
1-metil-3-n-butilbenceno	99,49	0,453
1-t-butil-3,5-dimetilbenceno	101,91	0,366
I-Parafinas		
3-metilpentano	15,21	3,975
2-metilheptano	39,99	2,069
2,4,4-trimetilhexano	48,27	0,47
2-metiloctano	63,46	0,597
Naftas		
ciclopentano	14,03	0,763
1c,2-dimetilciclohexano	52,004	0,343
1,1,4-trimetilciclohexano	53,28	1,048

Compuestos	Tiempo de retención (min)	% en peso
1,1,3-trimetilciclohexano	56,93	22,63
Parafinas		
n-decano	85,5	0,323
n-tetradecano	112,8	0,38

Nota. Recuperado de (Mendoza, 2016)

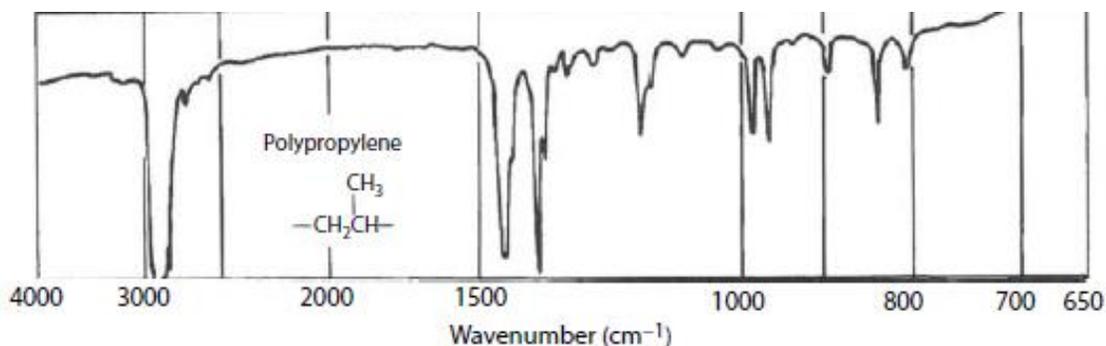
2.7 Técnicas analíticas para caracterizar la materia prima

2.7.1 Espectrometría de infrarrojo

Es una técnica analítica que permite identificar los componentes de una muestra mediante el espectro que se extiende en diferentes longitudes de onda, cada pico indica un componente de la muestra y en conjunto se puede determinar si corresponde al polímero que se busca, ya que se compara con bibliografía existente (Gary, 2009). Se lo realiza bajo normativa ASTM E1252-98, correspondiente a "Técnicas generales para la obtención de espectros infrarrojos para análisis cualitativo" (ASTM, 2013).

Figura 5.

Espectro de FTIR de PP virgen



Nota. Tomado de (Rodriguez et al., 2015).

Shurvell (2006), reporta diferentes longitudes de onda de algunos grupos funcionales y clases de compuestos que absorben en el infrarrojo medio y lejano; el rango comprende desde los 3700 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Los picos que corresponde al polipropileno se encuentran en las siguientes longitudes de onda: 2925 cm^{-1} , que corresponde a $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$ en compuestos alifáticos, estiramiento simétrico y anti simétrico de CH ; a 1447.84 cm^{-1} , que corresponde a CH_3 en compuestos alifáticos, deformación anti simétrico de CH_3 ; a 1385.35 cm^{-1} , que corresponde al grupo isopropilo; a 1187.44 cm^{-1} , que corresponde a $\text{C}-\text{OH}$ en alcoholes, estiramiento de $\text{C}-\text{O}$; a 987.5 cm^{-1} que corresponde a $\text{CH}=\text{CH}_2$ en compuestos vinílicos, = CH deformación fuera del plano; a 968.75 cm^{-1} , que corresponde a $\text{CH}=\text{CH}-$ en alquenos trans di sustituidos, = CH deformación fuera del plano; a 900 cm^{-1} , que corresponde a $\text{CH}=\text{CH}_2$ en compuestos vinílicos, CH_2 fuera del plano de movimiento; a 837.5 cm^{-1} , que corresponde a 1, 3, 5-bencenos tri sustituidos, CH fuera del plano deformación; a 804.87 cm^{-1} , que corresponde a 1, 2, 3, 4-bencenos tetra sustituidos, CH fuera del plano deformación

2.7.2 Método de flotación

Es un método que se utiliza para separar residuos plásticos mediante hundimiento/flotación, de acuerdo a diferencias entre sus densidades y con el medio, este puede ser: agua, alcohol etílico al 50% v/v y una solución de cloruro de calcio al 30% en peso. Los plásticos que cumplen con las características para esta separación son: polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polipropileno, poliestireno y policloruro de vinilo. La separación consiste en colocar a estos materiales en un recipiente con agua de grifo y con agitación a 100 rpm, se separan en alta y baja densidad, los de baja densidad flotan y los contrarios se hunden, luego a cada uno se somete a un vaso con alcohol etílico al 50% v/v y a la solución de cloruro de calcio al 30% en peso. Esto permitirá separar a cada polímero por separado con una eficiencia del 100% (Pongstabodee, Kunachitpimol y Damronglerd, 2008).

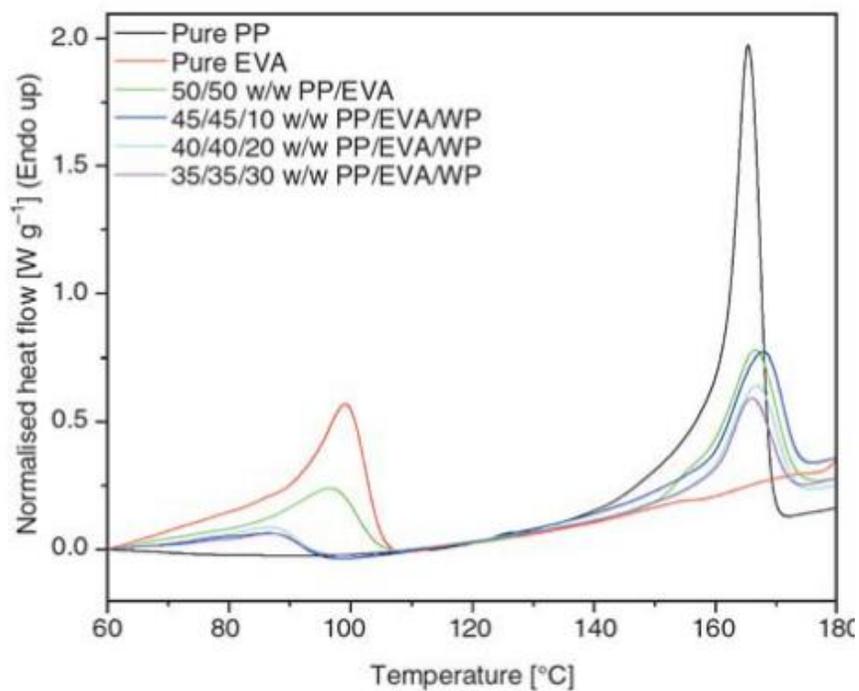
2.7.3 DSC

La técnica de DSC o calorimetría diferencial de barrido permite corroborar materias primas y la calidad de las mismas, mediante una comparación de resultados con una base de datos presente en bibliografía. Se lo realiza bajo la norma ASTM D3418-12 que se denomina, “Método de prueba estándar para las temperaturas de transición, entalpías de fusión y cristalización de polímeros por calorimetría diferencial de barrido” donde se presenta el procedimiento a seguir junto con las condiciones de acuerdo al tipo de muestra a analizar, tales como el grupo de termoplásticos dentro de ellos el polipropileno (ASTM, 2012).

Esta norma permite medir propiedades físico – químicas como transiciones físicas, en la cuales se encuentran: transición vítrea, fusión, cristalización, estabilidad a la oxidación, capacidad calórica, entre otras (INEN-ISO, 2016).

Figura 6.

Temperatura de fusión del PP



Nota. Tomado de (Dikobe y Luyt, 2009).

Los autores Dikobe y Luyt (2009), realizan un estudio para caracterizar varios polímeros reciclados mediante calorimetría diferencial de barrido e indican según las curvas de calentamiento que se muestran en la figura 6 que la temperatura de fusión del polipropileno es 165.3 °C, valor que es semejante al que reporta Seung Soo y Seungdo (2004) de 165.11 °C.

2.8 Técnicas analíticas para caracterizar el producto

2.8.1 Cromatografía de gases

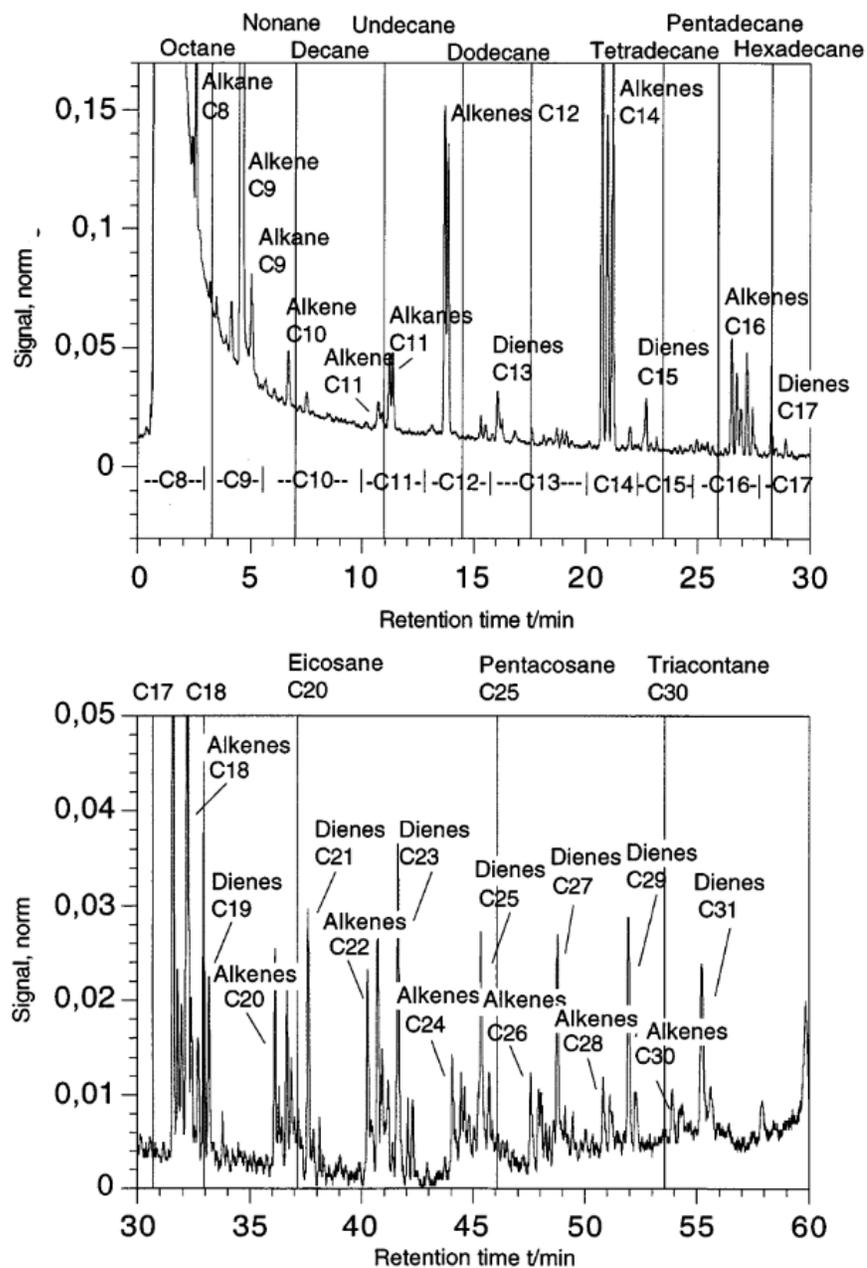
La cromatografía de gases es una técnica de caracterización que permite identificar y cuantificar componentes en un rango de menor a mayor número de carbonos, estos se muestran en forma de picos de acuerdo a su tiempo de elución. El cromatógrafo de gases por medio de la columna que utiliza, permite la separación de los compuestos presentes en la mezcla, mientras que el espectrómetro de masas gracias a su sensibilidad permite detectar la masa y comparar con la base de datos.

Miandad et al. (2016), utiliza un cromatógrafo de gases que se acopla a un espectrómetro de masa para caracterizar los compuestos presentes en el aceite que se obtiene por pirolisis térmica de polipropileno; utiliza una columna capilar de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro, revestido con una película de 0.25 mm de espesor de 5 % fenil-metilpolisiloxano (HP-5). La temperatura inicial para el horno se ajustó a 50 °C durante 2 minutos y luego se aumentó a 290 °C con una tasa de calentamiento de 5 °C/min con un mantenimiento isotérmico de 10 minutos. La inyección se aplicó a 290 °C. La fuente de iones y las temperaturas de la línea de transferencia fueron 230 °C y 300 °C. Los datos se obtuvieron en el rango de masas entre m/z 33-533. Los picos cromatográfico se reconocieron por medio de la biblioteca de datos espectrales de masas NIST08s en función de sus tiempos de retención, utiliza compuestos estándar para comparar.

Bockhorn et al. (1999) reporta los tiempos de elución, para los diferentes grupos de compuestos según el número de carbonos presentes en el aceite de polipropileno y se puede observar el cromatograma en la figura 7.

Figura 7.

Cromatograma del aceite de PP



Nota. Tomado de (Bockhorn et al., 1999).

2.8.2 Destilación ASTM

La destilación ASTM es un método que permite determinar el rango de ebullición de diferentes productos como: combustibles, destilados ligeros o pesados, entre otros; para ello utiliza una unidad de destilación atmosférica a escala de laboratorio y se basa en procesos normalizados como la norma ASTM D 86 (ASTM, 2015).

2.8.3 Densidad

La densidad es una propiedad física que relaciona la masa de un cuerpo por unidad de volumen y se lo realiza mediante la norma NTE INEN 2903 para productos derivados del petróleo.

2.8.4 Porcentaje de azufre

El porcentaje de azufre se determina mediante un equipo de espectrometría de fluorescencia de rayos x por dispersión de longitud de onda en base a la norma ASTM D 2622. Sirve para cuantificar la cantidad de azufre en porcentaje o partes por millón presente en el crudo de petróleo y sus derivados. El azufre presente en los combustibles disminuye su calidad, por lo que se busca eliminar (ASTM, 1997).

2.8.5 Viscosidad

La viscosidad cuantifica la resistencia que tienen los fluidos para deslizarse y se mide en pascal segundo. Para determinar esta propiedad físico química se sigue el procedimiento que indica la norma NTE-INEN 810:2013.

2.8.6 Gravedad API

La gravedad API sirve para determinar cuan liviano o pesado es el crudo de petróleo, y sus derivados, este es un indicador de calidad que permite ponerle precio y se determina mediante un procedimiento normalizado como es la norma NTE INEN 2903.

2.8.7 Poder calórico

El poder calórico permite determinar la cantidad de energía que desprende un combustible luego de quemarse y se lo mide en unidades de energía sobre masa o energía sobre volumen. Existe el poder calórico superior e inferior con la diferencia que en el superior se toma en cuenta el calor de vaporización del agua. Se lo realiza según el método de la norma ASTM D240 (2019).

2.8.8 Punto de inflamación

El punto de inflamación es la temperatura mínima a la presión barométrica (1 atm), en el que un combustible emite vapores al calentarse por una llama, combustiona bajo condiciones normadas. Es una medida que debe cumplir al diésel ecuatoriano según la norma NTE INEN 1493 procedimiento A para que pueda ser utilizado como combustible en vehículos, su mínimo es de 51 °C (INEN, 2013b).

2.8.9 Octanaje

El octanaje es una medida de la capacidad antidetonante de las gasolinas que son utilizadas en motores de combustión interna que se enciende por chispa. Se calcula en base al porcentaje en volumen de isooctano en una mezcla con heptano y según el procedimiento de la norma ecuatoriana NTE INEN 2:102:1998.

2.8.10 **Número de cetano calculado**

El número de cetano que se calcula permite estimar el cetanaje de un combustible, cuando no se cuenta con un motor estándar para el proceso. Para ello se debe seguir el procedimiento que se redacta en la norma NTE-INEN 1495:2013 donde indica la ecuación para calcular este valor en base a la densidad API y punto de ebullición promedio (INEN, 2013).

2.8.11 **Presión de vapor**

La presión de vapor es una medida de fuerza por unidad de área que ejerce los vapores de un combustible luego de someter a temperaturas controladas, dentro de un equipo específico. En Ecuador se regula bajo la norma ASTM D 323.

CAPITULO III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materia prima y equipos

3.1.1 Materia prima

La materia prima utilizada en la pirólisis térmica, son residuos plásticos desechados y triturados como se observa en la figura 8, se los adquirió en una recicladora llamada “Cerro Negro” que se ubica a las afueras de la ciudad de Riobamba en las calles Córdova, a 5 cuadras de la Av. Edelberto Bonilla sector circunvalación, el polímero lo tienen clasificado por colores y provienen de diferentes artículos como juguetes, baldes, tinas, sillas, pellets. Para el presente estudio se utilizó polipropileno de color blanco proveniente de sillas, previo al tratamiento térmico se tamizó por métodos caseros para separar residuos de tierra y piedras, el tamaño de partícula promedio es de 7 mm de lado. Posterior los trozos del polímero se lavaron con abundante agua en un recipiente grande para luego secarlos al sol durante varias horas.

Figura 8.

Polipropileno triturado



3.1.2 Equipo utilizado

a) Columna de craqueo controlada desde computador

El equipo QCCC permite realizar reacciones de craqueo térmico o catalítico mediante el control automático de temperatura y presión. El sistema se muestra en la figura 9 y consiste en varias partes las cuales se detalla a continuación:

Figura 9.

Columna de craqueo controlada desde el computador.



Manta de calefacción: Es una manta calefactora marca Boeco, opera hasta temperaturas de 450°C es adecuada y específica para un balón de 1L, el calentamiento es

mediante fibras flexibles de vidrio, presenta una carcasa de metal con revestimientos plásticos y una perilla de 1 hasta 10 que permite regular la temperatura de calentamiento.

Reactor: Consiste en un balón de vidrio que fabrica la marca Glassco de boro 3.3 con 1 L de capacidad, tiene dos bocas, en la primera se une a la columna de fraccionamiento, mientras que la segunda situada en un extremo de menor diámetro se coloca uno de los cuatro termopares del sistema.

Columna de fraccionamiento: Es de tipo vigreux, se utiliza con la finalidad de separar los compuestos más volátiles de los pesados que al momento de ascender, condensan y se regresan al reactor.

Unión 1: Es un cabezal de 45° que se coloca en la columna de craqueo y permite unir el sistema con el condensador. Presenta un orificio lateral donde se coloca el segundo termopar, que mide la temperatura a la que condensan los vapores que ascienden; otro orificio en la parte superior donde se coloca un sensor de presión. Se puede observar en la figura 10.

Figura 10.

Codo en forma de T



Unión 2: Es una alargadera que permite juntar la unión 1 con el condensador. Se puede observar en la figura 11.

Figura 11.

Alargadera



Condensador: El refrigerante es de tipo Liebig-West de diámetro de boca 29/32, el material presenta dos orificios laterales a la entrada y salida del agua de enfriamiento donde se coloca los últimos dos termopares del sistema.

Unión 3: Consiste en una unión a 90° para unir el condensador con el embudo de decantación, presenta un orificio lateral derecho donde se coloca una manguera que es la entrada a la bomba de vacío.

Embudo de decantación: Al igual que los otros elementos es de vidrio de 500 ml de capacidad.

Bomba de vacío: esta bomba es parte del sistema de marca Edibon, de tipo membrana y permite trabajar con una atmósfera libre de oxígeno con una presión de trabajo de hasta -1 bar.

Caja de control: Esta ubicada en la parte inferior de los elementos de vidrio y es aquí donde se unen todos los termopares de temperatura, sensores de presión para emitir la señal al computador que es donde se visualiza los valores.

Computador: Permite el control automático del proceso ya que se puede observar todos los sensores de presión y las temperaturas de los cuatro termopares, además de iniciar todo el sistema.

3.1.3 Equipos de análisis

La caracterización de la materia prima y de los productos tanto líquidos como gaseosos se lo realizó con los equipos que se detallan en la tabla 3 y tabla 4.

Tabla 3.

Equipos que se utilizan para la caracterización de la materia prima.

Pruebas	Equipo utilizado	Marca	Modelo
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	Calorímetro diferencial de barrido	NETZSCH	DSC 204 F1
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	Espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier	Perkin Elmer, Spectrum One	Frontier

Tabla 4.

Equipos que se utilizan para la caracterización de los productos.

Pruebas	Equipo utilizado	Marca	Modelo
Densidad			
Viscosidad dinámica	Viscosímetro cinemático	Anton Parr	SVM 3001
Viscosidad cinemática			
Gravedad API			
Porcentaje de Azufre	X-Supreme	Oxford Instruments	8000
Punto de inflamación	Medidor automático de punto de inflamación	NERZO BY PAC	OptiFlash
Poder calórico	Calorímetro automático	Parr Instrument Company	6400
Octanaje	Octanometro	Waukesha	CFR-398455
Destilación ASTM	Destilador automático	Tanaka	AD-7
Presión de vapor	Presión de vapor	NORMALAB	CWB CLASIC

Pruebas	Equipo utilizado	Marca	Modelo
Cromatografía de gases (Fracción líquida)	Cromatógrafo de gases	Agilent Technologies	7890B
	Acoplado a espectrómetro de masas	Agilent Technologies	5977B MSD
Cromatografía de gases (Fracción gaseosa)	Cromatógrafo de gases	Perkin Elmer	Clarus 500

3.2 Caracterización del polipropileno

Para desarrollar el proyecto se requirió acondicionar la muestra de plástico, para ello se lavó y tamizó, para asegurar que no exista la presencia de tierra e impurezas que puedan afectar el proceso térmico. También se requirió efectuar varias pruebas analíticas para verificar que el polímero que se empleo fue de polipropileno y para ello se realizó las siguientes pruebas detalladas a continuación.

3.2.1 FTIR

Para el análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se utilizó el equipo marca Perkin Elmer Spectrum One modelo Frontier, que se ubica en la Facultad de Ciencias de la Escuela Politécnica Nacional. Se lo realizó bajo normativa ASTM E1252-98, los datos se analizaron con la ayuda del software Spectrum en una longitud de onda comprendida entre 4000 a 400 cm^{-1} . Se siguió el siguiente procedimiento:

- Limpiar las muestras con 1,2-diclorobenceno.
- Cortar finos trozos de plástico de 1 mm de grosor.

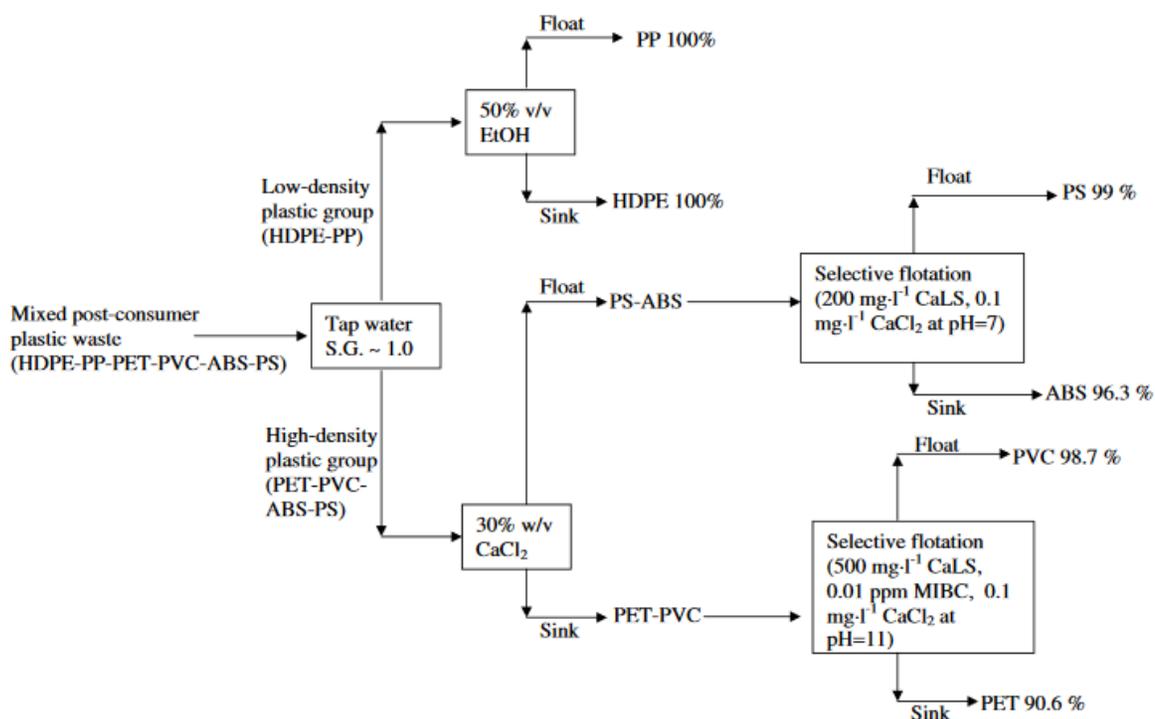
- Colocar directo el PP en el portaobjetos de espectrómetro.
- Iniciar el escaneo de la muestra en condiciones de barrido mediante el software Spectrum.
- Corregir la línea base en caso de requerirlo, eliminar el ruido y normalizar.
- Guardar el espectro que se obtiene y comparar con bibliografía.

3.2.2 Pruebas de flotación

El método de flotación se utiliza para separar diferentes clases de plástico de una mezcla de residuos, entre estos se encuentra desechos que contienen polipropileno, polietileno de alta densidad, cloruro de polivinilo, poliestireno, tereftalato de polietileno y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno. Con la ayuda del agua y agitación a 100 rpm se separan en dos grupos, los de baja densidad flotan, estos son el PP y HDPE mientras que los de alta densidad se hunden, como son el PVC, PET, ABS, PS. Posterior se repite el proceso con diferentes soluciones de acuerdo al polímero de interés a separar. Se utiliza el diagrama de la figura 12 (Pongstabodee, Kunachitpimol y Damronglerd, 2008).

Figura 12.

Recuperación de plástico reciclado mediante el método de flotación.



Nota. Tomado de (Pongstabodee et al., 2008).

El procedimiento que se siguió para una muestra de plástico se detalla a continuación:

- Lavar las muestras de plástico triturado que se obtiene de las recicladoras.
- Pesar varias muestras de plástico de 10 g cada una.
- Colocar $\frac{3}{4}$ partes de agua en un vaso de precipitación de 100 ml, introducir una varilla y ponerlo sobre una plancha de agitación.
- Poner 10 g de plástico en el vaso con agua y agitar a 100 rpm durante 4 minutos, dejar reposar por 10 minutos.
- Si la muestra flota en su totalidad podemos seguir al siguiente paso, caso contrario descartamos que se trate de polipropileno.

- Retirar el plástico del agua y colocarlo en el vaso de precipitación de 100 ml que contiene $\frac{3}{4}$ partes de alcohol etílico al 50% v/v.
- Agitar a 100 rpm durante 4 minutos, dejar reposar por 10 minutos.
- Si la muestra flota en su totalidad, su composición es polipropileno, caso contrario se puede decir que es polietileno de alta densidad.
- Repetir este procedimiento con todas las muestras.

3.2.3 Análisis de calorimetría diferencial de barrido

Para el análisis de calorimetría diferencia de barrido se utilizó un calorímetro marca NETZSCH modelo DSC 204 F1, perteneciente al Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros de la Escuela Politécnica Nacional, se lo realizó mediante la norma ASTM D3418-12.

La muestra que ingreso al equipo fue de 14.67 mg, se utilizó una atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 20 ml min^{-1} , la prueba se realizó en un rango de temperatura de $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con una tasa de calentamiento inicial de 40 K min^{-1} y luego disminuyo a 10 K min^{-1} . Los datos de temperatura se analizaron mediante el software NETZSCH Proteus.

3.3 Pirólisis térmica a partir de polipropileno

3.3.1 Diseño experimental

El diseño experimental es un procedimiento que permite al investigador llegar a conclusiones válidas y objetivas en base al experimento que realiza, este consiste en una serie de pruebas donde se modifica las variables de entrada que afectan a una o más variables de respuesta (Montgomery, 2004). En este estudio se busca evaluar el rendimiento de la fracción líquida de aceite de polipropileno mediante pirólisis térmica, para lo cual se tomara como variables de entrada, la temperatura (Thahir et al., 2019) y tiempo (Panda, 2011) . El diseño

experimental que se utilizará es factorial de 3×2 ; dos factores, que son temperatura y tiempo con 3 y 2 niveles que corresponde a 300 °C, 375 °C y 450 °C con 60 min y 75 min que interactúa entre sí, además de 3 repeticiones por corrida. La variable de respuesta es el rendimiento de fracción líquida.

Tabla 5

Diseño experimental para obtener la fracción líquida de PP.

Pruebas	Variables independientes	
	Temperatura de operación, °C	Tiempo de reacción, min
1	450	60
2	450	60
3	450	60
4	450	75
5	450	75
6	450	75
7	375	60
8	375	60
9	375	60
10	375	75
11	375	75

Pruebas	Temperatura de operación, °C	Tiempo de reacción, min
12	375	75
13	300	60
14	300	60
15	300	60
16	300	75
17	300	75
18	300	75

Los posteriores análisis se realizarán de la muestra con mayor rendimiento, a excepción de la cromatografía de gases, que se realizara para todas las muestras luego de la destilación al vacío.

3.3.2 Desarrollo experimental

Se pesó 350 gramos de PP en una balanza analítica marca Boeco modelo BPS 51 PLUS 4500 g, ubicada en el laboratorio de operaciones unitarias del Complejo de Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE; se introdujo en el reactor de 1 L, luego se colocó sobre la manta de calefacción, de inmediato se colocó el termopar en el orificio lateral del reactor, así como vaselina de contacto en la boca interna del orificio mayor y en todas las bocas internas del material de vidrio; se acopló la columna de fraccionamiento al reactor y se colocó la unión 1 sobre la columna, en esta pieza se puso el termopar de temperatura 2 y el sensor de presión, se agregó la unión 2, que permite juntar el sistema con el condensador, donde anterior se colocó las mangueras de entrada y salida del agua de enfriamiento, se sujetó con abrazaderas

y se puso los termopares de temperatura 3 y 4. A la salida de condensador se colocó la unión 3, en el orificio lateral de esta pieza se colocó la manguera que hace la succión desde la bomba de vacío, por último se acoplo el embudo de decantación a la pieza 3, se sujetó todo el equipo con las pinzas de 3 dedos y se colocó teflón en todas las uniones junto con las respectivas abrazaderas de plástico.

Se encendió la caja de control, la bomba de vacío y la computadora, luego se ingresó en el programa SCADA perteneciente a la columna de craqueo donde se inició todo el sistema y se presionó en el botón de la bomba, esta comienza a generar vacío, succiona todo el aire dentro del sistema. Cuando los sensores de presión 1 y 2 se encuentran en -0.60 bar cerramos la válvula manual de la bomba de vacío para que la presión se mantenga. En la pantalla se pudo observar los valores de presión y temperatura actuales del sistema, luego se encendió la manta de calefacción en la potencia 5, cuando la temperatura en el reactor llegó a 50 °C se cambió la perilla a potencia 7, esta permaneció hasta los 90 °C, luego se cambió a potencia 8 hasta los 220 °C, de nuevo se varió la perilla a potencia 9 hasta los 310 °C y por último cuando cae la primera gota de condensado se coloca la potencia 10 que sube la temperatura hasta 450 °C.

Durante toda la prueba se tomó apuntes de los valores de temperatura y presión cada 5 minutos. El tiempo de calentamiento hasta obtener la primera gota fue de 2 horas y 20 minutos, luego el equipo permaneció encendido por el tiempo de reacción que se indicó en el diseño experimental. Al culminar el tiempo de reacción, se desactivó el vacío y la manta de calefacción. Para finalizar se retiró el sensor de presión que se colocó en la unión 1 y se abrió la válvula del embudo de decantación para sacar el producto líquido que se obtiene de la pirólisis. Este líquido se pesó y se colocó en una botella ámbar para su refrigeración.

El sistema se desarmó, se sacó el teflón de las uniones, las abrazaderas plásticas; se retiró una pieza a la vez y se lavó. Los desechos residuales que contuvo en el reactor se depositaron en un recipiente apropiado y se lavó también el reactor para una prueba siguiente. Esto se repitió para todas las pruebas realizadas con las variables mencionadas en el diseño experimental. El equipo armado se puede observar en la figura 13.

Figura 13.

Equipo para pirólisis durante el proceso.



3.3.3 Rendimiento

Para pesar las muestras tanto sólidas como líquidas se utilizó una balanza analítica marca Boeco modelo BPS 51 PLUS 4500 g, ubicada en el laboratorio de operaciones unitarias del

Complejo de Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE campus Belisario Quevedo.

Para calcular el rendimiento en peso se desarrolló el siguiente procedimiento:

- Pesar 350 gramos de muestra de polipropileno reciclado.
- Pesar la botella donde se va colocar el líquido luego de la pirólisis y anotar el valor.
- Recoger la muestra líquida en la botella luego de la corrida en el equipo de craqueo.
- Pesar la botella con la muestra y anotar el valor.
- Aplicar la ecuación 1 y obtener el rendimiento en porcentaje.

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{masa}_{\text{Líquido+botella}} (g) - \text{masa}_{\text{botella}} (g)}{350g} * 100 \quad \text{Ec 1.}$$

3.4 Caracterización de la fracción líquida obtenida a partir de pirólisis

3.4.1 Destilación al vacío

Los productos líquidos de la pirólisis se sometieron a destilación al vacío en el destilador automático marca B/R Instrument Corporation, el equipo utiliza la norma ASTM D1160 e ISO 6616, pertenece al laboratorio de combustible, biocombustible y aceites lubricantes (LACBAL) de la Facultad de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional.

Luego de la separación se obtuvo tres diferentes fracciones las cuales son: gasolina, diésel y un residuo pesado. Para ello se desarrolló el siguiente procedimiento:

- Encender el equipo en el siguiente orden: computador, sistema en general, equipo de enfriamiento y la bomba de vacío.
- Colocar metanol en el recipiente de vidrio que contiene al serpentín de enfriamiento, esto evita que este se congele, se debe a que el chiller trabaja con un gas de enfriamiento.
- Colocar 5 núcleos de ebullición en el balón del equipo, luego verter 100 ml del líquido de pirólisis y agitar en círculos.
- Ubicar el balón en la manta de calefacción y elevar el sistema mediante la rampa del equipo hasta sellar con la columna de destilación.
- Poner el termómetro en el orificio del balón y agregar la chaqueta de aislamiento térmico sobre este.
- Crear un método para la destilación de biocombustibles dentro del software del equipo, en el consta la velocidad de calentamiento, potencia de la manta de calefacción, temperatura máxima de calentamiento.
- Iniciar la corrida mediante el software, el equipo armado se puede observar en la figura 14.
- Cuando la temperatura de ebullición llegue a 220 °C, parar el sistema y esperar que la presión del sistema se iguale a la externa.
- Descender la rampa que contiene la manta de calefacción junto con el balón, y retirar el termómetro.
- Verter el destilado en un recipiente que se etiquetó como gasolina. Mientras que el residuo que se encuentra en el balón colocar en otro recipiente para una posterior destilación que separe el diésel presente en dicho líquido.

- Repetir el proceso hasta separar toda la gasolina contenida en la muestra líquida de pirólisis.
- Repetir el proceso hasta separar todo el diésel que contiene la muestra de residuos, posterior a la destilación de gasolina. La única diferencia está en parar el sistema cuando llegue a la temperatura de ebullición de 360 °C.
- Verter el destilado en un recipiente que se etiquetó como diésel. Mientras que el residuo que se encuentra en el balón se colocó en otro recipiente que se etiquetó como fracción pesada.
- Lavar el balón y la probeta donde se deposita el destilado.
- Retirar el metanol que contiene el recipiente del serpentín de enfriamiento y verter en su recipiente específico.
- Apagar el sistema en el siguiente orden: bomba de vacío, equipo de enfriamiento, sistema en general y computador.

Figura 14.

Equipo para destilación al vacío



3.4.2 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases permitió conocer los componentes presentes en las muestras de gasolina y diésel y sus concentraciones, se utilizó un patrón interno grado cromatográfico de metilo miristato para la gasolina y metil linoleato para el diésel. Este proceso se desarrolló para todas las variables del diseño experimental y se lo realizó en un cromatógrafo marca Agilent Technologies modelo 7890B acoplado a un espectrómetro de masas de la misma marca, modelo 5977B MSD, utiliza una columna de 30 m de longitud con 0.25 mm de diámetro revestido de (5-fenil) metilpolisiloxano (HP-5MS) con una temperatura máxima de operación de 350 °C; perteneciente al laboratorio de combustible, biocombustible y aceites lubricantes (LACBAL) de la Facultad de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional.

El procedimiento que se desarrolló consistió en:

- Deshidratar las muestras de gasolina y diésel con una sal de sulfato de sodio anhidro durante 12 horas y separar por filtrado al vacío. Esto para prevenir alguna posible presencia de agua.
- Pesar y etiquetar el vial a preparar; poner 50 ul del estándar de metilo miristato para la gasolina o metil linoleato para el diésel y pesar; poner 100 ul de gasolina o diésel y pesar; poner 850 ul de acetona grado cromatográfico y pesar; colocar la tapa del vial y pesar.
- Calibrar el cromatógrafo mediante un auto tune.
- Colocar el método ajustado tanto para gasolina o diésel según corresponda.
- Colocar todos los viales correspondientes a gasolina o diésel en el puerto de inyección del equipo.
- Iniciar la corrida y esperar a los resultados.
- Analizar cada pico de cada corrida y comparar con la librería NISF para identificar los compuestos.
- Guardar los reportes en formato pdf.
- Analizar los resultados.

3.4.3 Destilación ASTM

La destilación se realizó de la muestra de diésel y gasolina, con el propósito de conocer el rango de ebullición y en el caso de la gasolina sirvió para analizar y comparar con la gasolina comercial extra de 87 octanos. Las pruebas se efectuaron en un destilador automático marca Tanaka modelo AD-7 según la norma ASTM D86, perteneciente al laboratorio de combustible,

biocombustible y aceites lubricantes (LACBAL) de la Facultad de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional.

Se efectuó el siguiente procedimiento:

- Encender el equipo y colocar el método adecuado ya sea para gasolina o diésel.
- Limpiar el tubo interior del condensador con el pañuelo apropiado que se encuentra atado a un hilo plástico.
- Verter 100 ml de gasolina o diésel en el balón de destilación junto con los núcleos de ebullición.
- Colocar la tapa del balón y empotrarle al equipo.
- Colocar la probeta de destilado en su sitio y verificar en la pantalla del destilador que el armado sea correcto.
- Iniciar la corrida.
- Retirar el reporte impreso por el equipo.

3.4.4 **Densidad, viscosidad y gravedad API**

La densidad, viscosidad y gravedad API se realizó a las muestras de gasolina, diésel y líquido de pirólisis mediante un viscosímetro cinemático marca Anton Parr modelo SVM 3001 que se basa en la norma ASTM D 445, perteneciente al laboratorio de combustible, biocombustible y aceites lubricantes (LACBAL) de la Facultad de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional.

Se efectuó el siguiente procedimiento:

- Encender el equipo.
- Colocar el método de acuerdo al tipo de muestra.

- Tomar 10 ml de la muestra con una jeringa sin aguja, sea esta diésel, gasolina o fracción líquida.
- Inyectar en el viscosímetro.
- Mirar y anotar los resultados.

3.4.5 **Azufre**

Esta prueba permitió saber la cantidad de azufre presente en las muestras de gasolina, diésel y líquido de pirólisis. Se realizó en el equipo X-Supreme marca Oxford Instruments modelo 8000, perteneciente al laboratorio de combustible, biocombustible y aceites lubricantes (LACBAL) de la Facultad de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional.

El procedimiento que se desarrolló por el personal de la Escuela Politécnica Nacional fue el siguiente:

- Preparar las muestras correspondientes a gasolina, diésel y líquido de pirólisis.
- Colocar las muestras en las bandejas y cerrar la compuerta.
- Presionar la tecla iniciar.
- Guardar los resultados.

3.4.6 **Poder calórico**

El valor de poder calórico de las muestras de gasolina y diésel se realizaron en la bomba calorimétrica marca Parr Instrument Company modelo 6400 perteneciente a la Escuela Politécnica Nacional. Se realizó según la norma ASTM D4809–18, ASTM D240–12 y un procedimiento interno PE 03-7.2 que se detalla a continuación:

- Pesar la muestra líquida.
- Colocar dentro de la bomba calorimétrica y sumergir el cable de ignición en ella.

- Ingresar oxígeno en el tanque durante 5 minutos y regular la presión del sistema a 15 bares.
- Colocar la bomba dentro del agua.
- Equilibrar la temperatura de la camisa adiabática con el agua y la bomba calorimétrica a un valor de 20 °C.
- Comenzar la ignición hasta que la temperatura indicada en el termómetro del sistema sea constante.
- Registrar la temperatura y apagar el equipo.
- Retirar la muestra dentro de la bomba y pesar.
- Calcular el poder calórico mediante fórmula.

3.4.7 **Gasolina**

Las pruebas que se presentan a continuación fueron realizadas para la muestra gasolina.

a) Octanaje

El número de octanos de la muestra de gasolina, se determinó en el Octanometro WAUKESHA modelo CFR de la Escuela Politécnica Nacional. Se realizó bajo la norma NTE INEN 2 102:1998, descrito a continuación:

- Ensayar con una muestra de 500 ml.
- Verificar las condiciones de operación descritas en la norma INEN 2 102:1998 para comenzar la prueba.
- Calentar el aceite del carter hasta la temperatura indicada.
- Arrancar el motor y trabajarlo hasta conseguir una operación a condiciones estándar.
- Parar el motor.

- Colocar en cero la aguja mecánica y el medidor del indicador de detonación.
- Ajustar la intensidad de detonación patrón.
- Obtener la relación combustible/aire para una máxima detonación de la muestra y del patrón.
- Evaluar la tendencia a detonar de la muestra y comparar con los combustibles de referencia.

b) Presión de vapor

La prueba de presión de vapor se realizó en el laboratorio de combustible, biocombustible y aceites lubricantes (LACBAL) de la Facultad de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional, en base a las normas ASTM D 323, ASTM D 4953 y ASTM D 5191. Para ello se siguió los siguientes pasos:

- Conectar y encender el equipo.
- Esperar durante dos horas hasta que el agua se caliente.
- Sacar el contenedor donde se ubica la muestra para analizar del agua y abrir por la parte inferior.
- Verter 50 ml de gasolina en el recipiente y enroscar a tope.
- Introducir el contenedor en el agua caliente y dejar reposar durante 30 minutos.
- Retirar el contenedor del agua, agitar por 2 minutos y anotar el valor de presión que indica el manómetro que se ubica en la parte superior.
- Introducir de nuevo el contenedor en el agua caliente y dejar reposar durante 5 minutos.
- Sacar el contenedor, agitar por 2 minutos y anotar el valor de presión que indica el manómetro que se ubica en la parte superior.

- Repetir este procedimiento hasta que el valor de presión de vapor no cambie.
- Anotar el valor.

3.4.8 Diésel

Las pruebas que se presentan a continuación se realizaron a la muestra de diésel.

a) Punto de inflamación

La prueba de punto de inflamación se realizó en un vaso cerrado tipo Pensky Martens del medidor automático de punto de inflamación marca NERZO BY PAC modelo OptiFlash perteneciente al laboratorio de combustible, biocombustible y aceites lubricantes (LACBAL) de la Facultad de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional.

El procedimiento que se siguió es en base a la norma NTE INEN 1493 correspondiente a “Productos de petróleo. Determinación del punto de inflamación en vaso cerrado (Pensky-Martens)”, el cual consiste en:

- Colocar el diésel en el interior de la copa Pensky-Martens hasta la línea marcada y cerrar.
- Encender la llama de prueba, el calor que se suministra debe ser entre 5 a 6 °C min^{-1} .
- Encender la agitación en una sola dirección a una velocidad entre (90-120) rpm.
- Aplicar la fuente de ignición de acuerdo al valor de punto de inflamación que se espera.
- Tomar apuntes del resultado.
- Esperar que el equipo se enfrié, retirar la tapa y copa y limpiar.

b) Número de cetano calculado

El número cetano calculado se determinó en base a la fórmula tomada de la norma técnica ecuatoriana NTE INEN 1495:2013 que consiste en productos de petróleo, determinación del índice de cetano calculado.

La ecuación que se utilizó es la siguiente:

$$ICC = 454.74 - 1641.416D + 774.74D^2 - 0.554B + 97.803(\log B)^2 \quad \text{Ec 2.}$$

En donde:

$D = 0.7852$ (densidad a 15 °C, g/ml, determinada por el Método de Ensayo ASTM D1298 o ASTM D4052.)

$B = 283.8$ (temperatura media de ebullición (°C), determinada mediante el Método de Ensayo ASTM D86 y corregida a presión barométrica estándar.)

$$ICC = 454.74 - 1641.416 * (0.7852) + 774.74 * (0.7852)^2 - 0.554 * (283.8) + 97.803 * (\log 283.8)^2$$

$$ICC = 454.74 - 1288.835 + 477.657 - 157.225 + 588.509$$

$$ICC = 74.84$$

3.5 Caracterización de la fracción gaseosa obtenida a partir de la pirólisis

La muestra de gases producto de la pirólisis de polipropileno se tomó en la columna de craqueo controlada por computador marca Edibon perteneciente al Complejo de Petroquímica

de la Universidad de las Fuerzas Armadas – ESPE campus Belisario Quevedo. Se utilizó una funda de tedlar de 1 L de capacidad donde se contuvo el gas para su posterior análisis, esta se puede observar en la figura 15.

Figura 15.

Funda de tedlar para muestra de gas



Para tomar la muestra de gas se desarrolló el siguiente procedimiento:

- Realizar el procedimiento normal de pirólisis térmica para la muestra líquida.
- Cuando se condense la primera gota en el embudo de decantación conectar la purga de la bomba de vacío en la válvula de la funda de tedlar.
- Abrir la válvula de la bomba de vacío.
- Abrir la válvula de entrada de la funda de tedlar.
- Esperar hasta que se llene la funda con el gas.
- Cerrar la válvula de la funda de muestreo.

- Retirar la manguera de purga de la funda y cerrar la válvula de la bomba de vacío.
- Almacenar la muestra a temperatura baja para su posterior análisis por cromatografía de gases.

3.5.1 Cromatografía de gases

La muestra de gases fue enviada a la Escuela Politécnica Nacional para su análisis, donde se realizó el procedimiento en base a la norma ASTM D 1945-03 (2014), ASTM D 3588-98 (2017) e interno PE 01-7.2 y PE 02-7.2 el cual se describe a continuación:

- Preparar el cromatógrafo, colocar la columna adecuada, establecer el método y estabilizar el equipo mediante un autotune.
- Correr muestras estándar para establecer la repetibilidad del instrumento.
- Preparar las muestras.
- Realizar las conexiones adecuadas para inyectar el gas al cromatógrafo.
- Realizar una purga al sistema con la muestra a inyectar.
- Inyectar la muestra.
- Analizar los picos que se obtiene y comparar con estándares internos.
- Reportar las concentraciones.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados que se obtienen de las pruebas planteadas en el diseño experimental, se consideró tres temperaturas: 300 °C, 375 °C y 450 °C y dos tiempos de reacción de 60 y 75 minutos. El mejor rendimiento en peso de fracción líquida que se obtuvo fue de 78.36% a las condiciones de 450 °C y 75 minutos de reacción. Los rendimientos de cada diseño experimental se presentan en la segunda parte de esta sección. Asimismo, la materia prima que ingreso a la columna de craqueo para la reacción fue caracterizada por las pruebas de FTIR, DSC y un método complementario de flotación, donde se pudo verificar en todas ellas que se trata de polipropileno.

Posterior se realizó una destilación al vacío del producto líquido con mayor rendimiento, donde se obtuvo tres fracciones, las cuales se asemejaron a gasolina, diésel y una fracción pesada; la gasolina y diésel se caracterizó por diferentes pruebas las cuales son: destilación ASTM, densidad, viscosidad, gravedad API, azufre, poder calórico, pruebas específicas para gasolina como octanaje, presión de vapor y pruebas específicos al diésel como punto de inflamación y número de cetano calculado. El análisis de cromatografía de gases se realizó a todos los combustibles de gasolina y diésel de todas las variables del diseño experimental, previo una deshidratación con sulfato de sodio anhidro para prevenir una posible presencia de agua. La fracción pesada se pesó y almaceno.

4.1 Resultados de la caracterización del polipropileno

4.1.1 FTIR

El análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se realizó al plástico reciclado, con el propósito de identificar los picos correspondientes a polipropileno. Rodríguez et al. (2015) distingue los picos que corresponden a este polímero en sus diferentes longitudes de onda como son a 2925 cm^{-1} , que corresponde a $-CH_3$ y $-CH_2-$ en compuestos alifáticos, estiramiento simétrico y anti simétrico de CH ; a 1447.84 cm^{-1} , que corresponde a CH_3 en compuestos alifáticos, deformación anti simétrico de CH_3 ; a 1385.35 cm^{-1} , que corresponde al grupo isopropilo; a 1187.44 cm^{-1} , que corresponde a $C-OH$ en alcoholes, estiramiento de $C-O$; a 987.5 cm^{-1} , que corresponde a $CH=CH_2$ en compuestos vinílicos, $=CH$ deformación fuera del plano; a 968.75 cm^{-1} , que corresponde a $CH=CH-$ en alquenos trans di sustituidos, $=CH$ deformación fuera del plano; a 900 cm^{-1} , que corresponde a $CH=CH_2$ en compuestos vinílicos, CH_2 fuera del plano de movimiento; a 837.5 cm^{-1} , que corresponde a 1, 3, 5-bencenos tri-sustituidos, CH fuera del plano deformación; a 804.87 cm^{-1} , que corresponde a 1, 2, 3, 4-bencenos tetra sustituidos, CH fuera del plano deformación.

El espectro de este estudio se muestra en la figura 16, mientras que en la tabla 6 se encuentra todas las bandas representativas que caracterizan a este polímero.

Figura 16.

Espectro del PP reciclado.

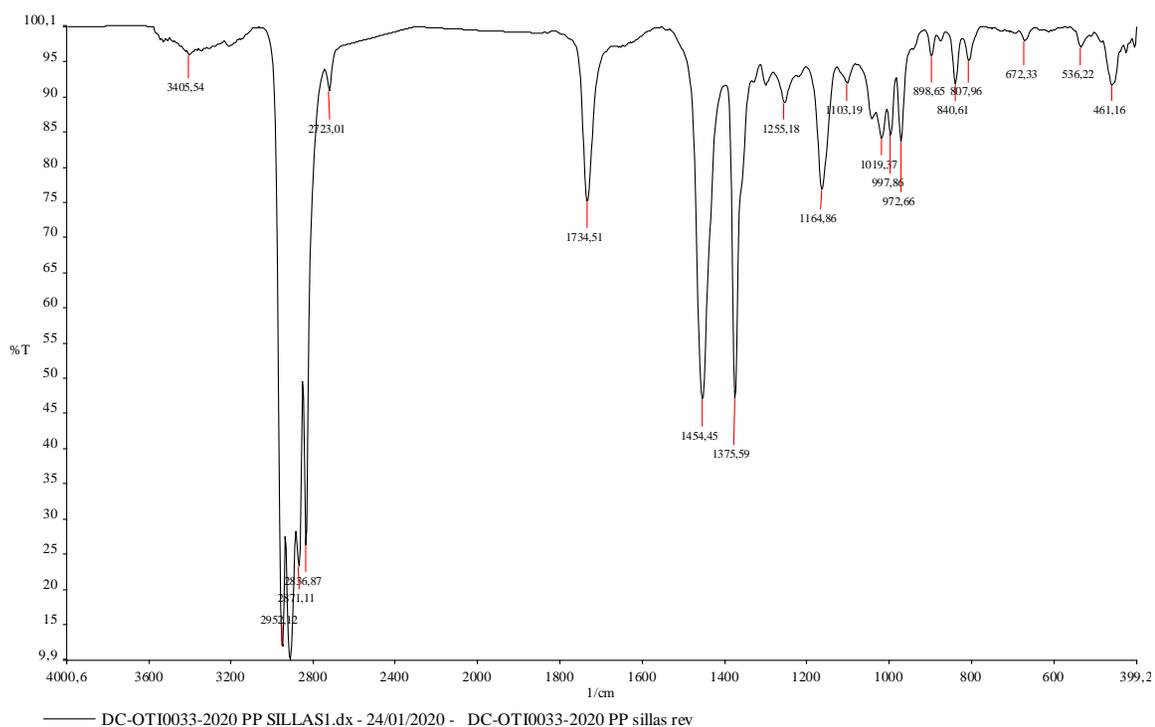


Tabla 6.

Bandas del espectro de FTIR de PP reciclado

Bandas del espectro de FTIR de polipropileno reciclado	
Rango de frecuencia (cm^{-1})	Grupo funcional
2952,12	-CH ₃ y -CH ₂ en compuestos alifáticos
2871,11	
2836,87	-CH ₃ unido a O o N

Bandas del espectro de FTIR de polipropileno reciclado

Rango de frecuencia (cm^{-1})	Grupo funcional
1734,51	C=O en aldehídos
1454,45	CH_3 en compuestos alifáticos
1375,59	Grupo isopropilo
1255,18	iPP
1164,86	iPP
1103,19	iPP
1019,37	iPP
997,86	iPP
972,66	iPP; CH=CH- en alquenos trans di sustituidos
898,65	iPP
840,61	iPP
807,96	iPP
672,33	C-OH en alcoholes
536,22	SO_2 en cloruros de sulfonilo
461,16	C-N-C en aminas

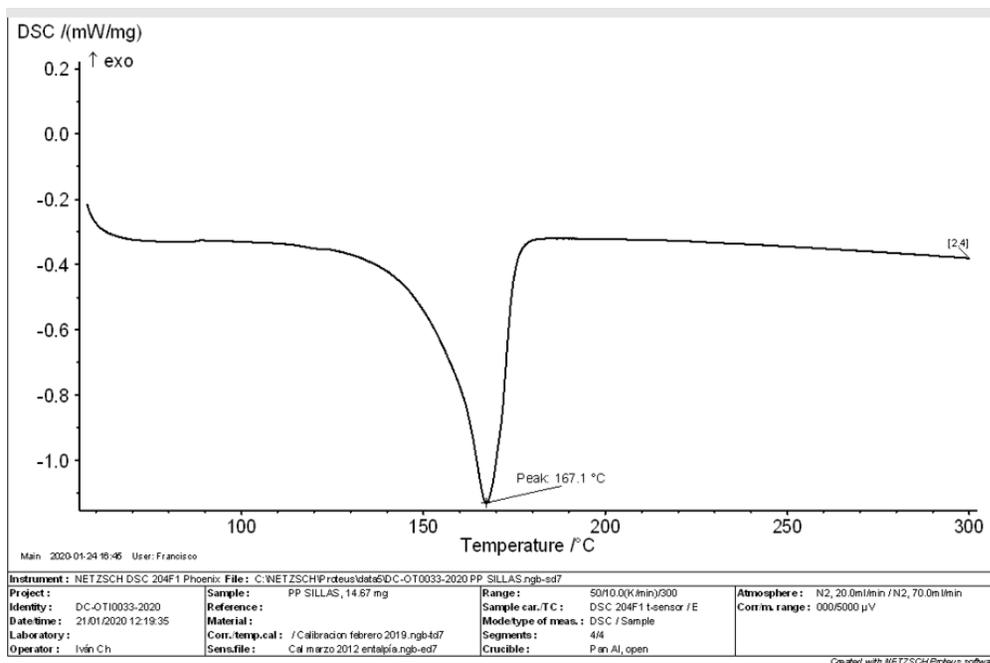
Para identificar al polímero como polipropileno se comparó las bandas representativas que se muestra en la tabla 6, con las que reporta Rodríguez et al. (2015), en el que indica que este plástico presenta bandas fuertes cercanas a 2925 cm^{-1} , 1447.84 cm^{-1} , 1385.35 cm^{-1} , 1187.44 cm^{-1} , 987.5 cm^{-1} y otras de baja intensidad entre 1312.5 cm^{-1} a 804.87 cm^{-1} , los cuales concuerda con el que se presenta en el espectro de la figura 16. Además este polímero presenta bandas de intensidad media en la región entre 1250 cm^{-1} - 835 cm^{-1} , lo que indica que es polipropileno isotáctico (Socrates, 2001).

4.1.2 DSC

Se realizó el análisis de calorimetría diferencial de barrido a la muestra de polipropileno con el propósito de identificar la temperatura de fusión y entalpia del polímero; estos resultados se compararon con datos proporcionados por bibliografía. Dikobe y Luyt (2009), reporto que el polipropileno presenta una temperatura de fusión de $165.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, muy similar al que reporta Seung Soo y Seungdo (2004) en su estudio de caracterización de polipropileno para pirolisis que es de $165.11\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la figura 17 se observa el resultado del análisis que se realizó al plástico reciclado, es un proceso que requiere energía, por lo que el pico endotérmico es negativo, presenta una temperatura de fusión de $167.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ muy semejante al reportado por bibliografía, por lo que se comprueba que se trata de polipropileno.

Figura 17.

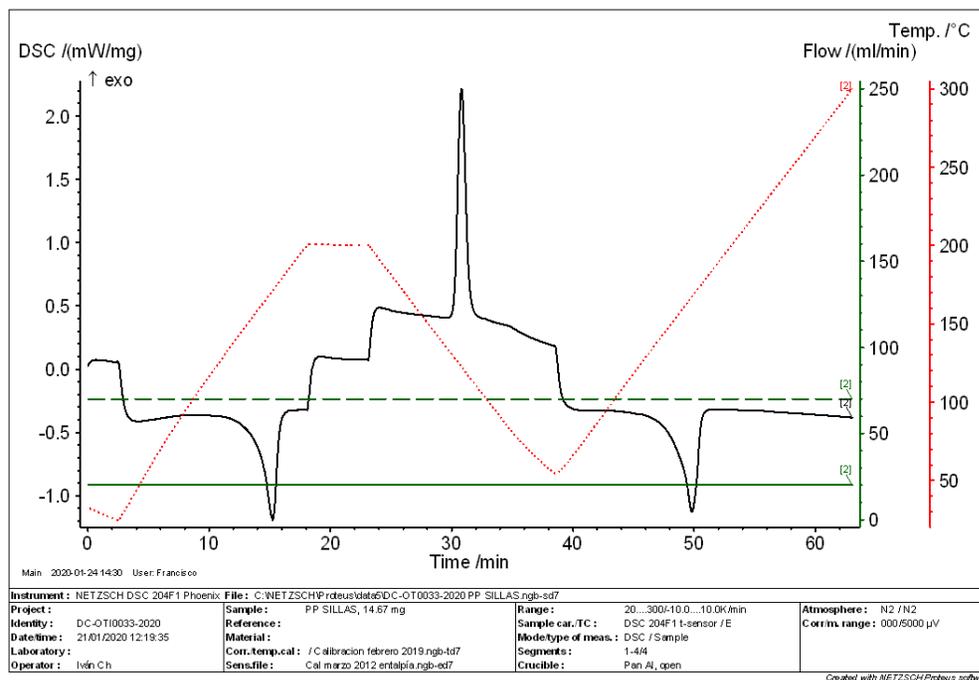
Temperatura de fusión del PP



En la figura 18 se observa el termograma de la entalpia de fusión y cristalización de la muestra de polipropileno reciclado, al calcular en la primera y segunda línea base se obtiene un valor de entalpia de fusión y cristalización de 45.28 Jg^{-1} y 63.24 Jg^{-1} respectivamente; los valores son similares a los que reporta López, Fonthal, y Ariza (2017) en su análisis de polipropileno reciclado mediante DSC donde reporta la entalpia de fusión y cristalización de 55.39 Jg^{-1} y 63.28 Jg^{-1} respectivamente.

Figura 18.

Entalpía de fusión y cristalización



4.1.3 Prueba de flotación

La muestra de polipropileno se sometió al proceso que se detalla en la metodología y dio el siguiente resultado:

La muestra de plástico flotó en el agua, como se puede observar en la figura 19.

Figura 19.

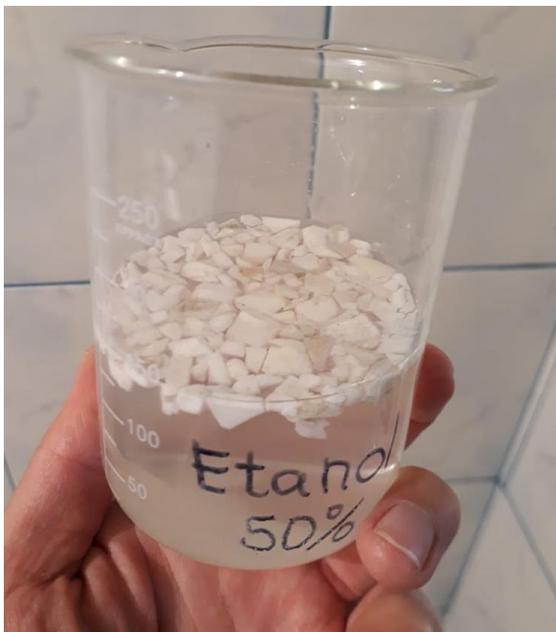
PP en agua.



La muestra de plástico floto en alcohol etílico al 50% v/v, como se puede observar en la figura 20.

Figura 20.

PP en etanol al 50% v/v



El método de flotación es una prueba cualitativa, complementaria al FTIR que permite reconocer al plástico reciclado como polipropileno, mediante la diferencia de densidades al introducirlo dentro de agua y posterior en etanol al 50% v/v. Pongstabodee et al. (2008) realizó este estudio donde separó polipropileno de una variedad de polímeros de desechos plásticos como: HDPE, PP, PET, PVC, ABS y PS; al ser el PP de baja densidad respecto al agua y etanol, este flota, contrario a los demás polímeros que se hunden por tener mayor densidad. Este principio se verificó en este trabajo ya que la muestra del plástico flotó en agua y luego en la solución de etanol, como se puede observar en la figura 19 y figura 20; coincide con lo que reporta Pongstabodee et al. (2008), al ser el PP menos denso que ambos líquidos este se mantiene en la superficie, por lo cual se comprueba que se trata del polímero a emplear en esta investigación.

4.2 Resultados de la pirolisis térmica

El resultado de la pirolisis térmica a partir de polipropileno se calcula en base al rendimiento de la fracción líquida que se obtiene luego de realizar cada tratamiento según el diseño experimental planteado. En la sección siguiente se muestra los rendimientos promedios de estas pruebas junto con el análisis del diseño experimental. Mientras que los valores de todos los rendimientos por cada tratamiento, se puede observar en los anexos.

4.2.1 Rendimiento

En la tabla 7 se observa los rendimientos promedios que se obtiene luego del proceso de pirólisis a las diferentes condiciones de operación que se describe en el diseño experimental, las unidades que se reporta son porcentaje en peso.

Tabla 7.

Rendimientos promedios de las pruebas de pirólisis

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

Pirólisis térmica de residuos plásticos de polipropileno

Repeticiones por cada tratamiento	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Rendimiento promedio (%)
3	300	60	3,98

Se estudió el efecto de la temperatura y tiempo sobre la conversión de la fracción líquida; en la tabla 7 se observa los rendimientos en función de estas dos variables, las cuales tienen un efecto marcado en el comportamiento del craqueo térmico del PP hacia productos líquidos, los cuales indican que a mayor temperatura y tiempo se obtiene el mayor rendimiento, el cual fue de 78.37 % en peso. Esto se debe a que este polímero es fácilmente degradable al poseer una estructura ramificada, mientras mayor es la temperatura mayor es la ruptura de sus enlaces lo que favorece a la generación de vapores condensables (Ahmad et al., 2015); además la estructura del polipropileno presenta gran cantidad de carbonos terciarios, lo que promueve la escisión térmica de los enlaces C-C (Aguado et al., 2006). Sin embargo, esta afirmación tiene un valor máximo de temperatura óptima luego de la cual, el rendimiento comienza a disminuir y favorecer la producción de gases. Según Panda (2011), a temperaturas iguales o superiores a 550 °C se produce un craqueo oligomérico, donde hay una terminación de enlaces poliméricos imperfectos (formación de cera) y las reacciones secundarias que generan los radicales libres, forman hidrocarburos de cadena corta, los cuales no se puede condensar. Este fenómeno se puede identificar en la investigación de Thahir et al. (2019), el cual encontró un rendimiento de 88 % en peso, empleó un rango de temperaturas de 500 °C a 650 °C, su mejor conversión la obtuvo a 580 °C; a más altas temperaturas no todos los vapores pueden ser condensados, a pesar de utilizar agua de enfriamiento con una diferencia de ± 5 °C. En el presente estudio se

utilizó el mismo refrigerante con una diferencia de temperatura de ± 3 °C y se obtuvo un rendimiento de 78.37 % a 450 °C por lo cual se recomienda trabajar a bajas temperaturas respecto a otros autores debido al efecto del sistema de condensación en el rendimiento de la fracción líquida que indica que a mayor temperatura de operación se requiere mayor eficiencia en el enfriamiento.

Los resultados que se reporta en la investigación actual está en consonancia con diversos autores que informan el efecto similar de la temperatura y tiempo sobre los rendimientos de la fracción líquida luego de la pirólisis. Sin embargo, el rendimiento que se reporta difieren de otros estudios, tanto en mayor o menor cantidad debido principalmente a la presión de operación, tasa de calentamiento y el calor removido por el sistema de condensación. Mendoza (2016), obtiene un rendimiento similar al del presente estudio con un valor de 74.6 % en peso a 450 °C y una atmósfera de nitrógeno para realizar el barrido del aire contenido en el reactor; similar a la atmósfera de vacío del presente estudio la cual fue de 0.15 bar. La conversión también se ve afectada al utilizar tasas de calentamiento altas como es 12 °C min^{-1} , esto favorece la producción de gases, mientras que a tasas de calentamiento bajas, inferiores a 5 °C min^{-1} se obtienen altos rendimientos de líquido (Seung Soo y Seungdo, 2004); esto contribuyó para obtener un mejor rendimiento que el mencionado autor ya que el reactor del presente estudio se calentó a 5 °C min^{-1} aproximadamente.

Pinto, Costa, Gulyurtlu, y Cabrita (1999), realizó la descomposición térmica del plástico en presencia de nitrógeno, trabajó con presión inicial de 0,41 MPa; tiempo de reacción, 20 min; temperatura media de ejecución, 430 °C; y presión de funcionamiento media de 3.5 MPa. La conversión total en todas las pruebas fue superior al 90% y el producto principal fue líquido, ya que los rendimientos de gas siempre fueron inferiores al 10%. El rendimiento es superior al que

se obtuvo en la presente investigación que fue de 78.37 %, con temperatura de operación de 450 °C, tiempo de reacción de 75 min y atmósfera al vacío, la máxima presión que se alcanzó durante la reacción fue de 0.15 bar. Al comparar los resultados se observa la elevada presión que utiliza el autor; el rendimiento se incrementa debido a que altas presiones favorece la condensación de vapores generados durante la pirolisis por disminución de su volatilidad.

4.2.2 **Análisis del diseño experimental**

Se realizó un diseño factorial de 3×2 , a partir de la tabla del anexo 1, en la cual se reporta los rendimientos de todos los tratamientos del diseño experimental; se efectuó un análisis de varianza para determinar cuál factor influye más en la cantidad de líquido. El análisis de varianza se muestra en la tabla 8.

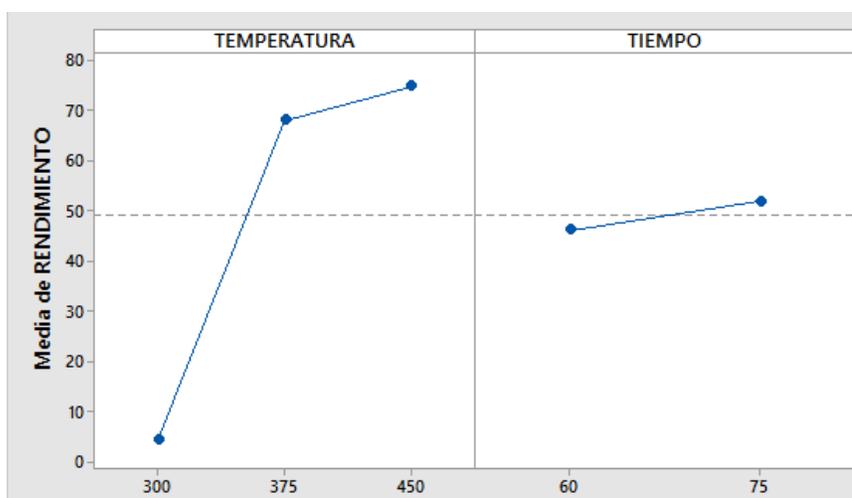
Tabla 8.*Análisis de varianza*

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Temperatura	150,7426722	1	150,7426722	1380,638121	9,26787E-14	4,747225347
Tiempo	18108,82401	2	9054,412006	82928,51783	1,43382E-25	3,885293835
Dentro del grupo	1,3102	12	0,109183333			
Total	18322,03096	17				

Si el valor de probabilidad es menor al nivel de significancia de 0.05 se concluye que los efectos de temperatura y tiempo influye en la variable de respuesta, sin embargo, según la figura 21, se observa que la temperatura ejerce un mayor efecto sobre la variación de rendimiento.

Figura 21.

Efectos principales en el rendimiento



La temperatura juega un papel importante a la hora de obtener un mayor rendimiento de la fracción líquida. En la figura 21 se puede evaluar este comportamiento; mientras la línea correspondiente a la temperatura vs rendimiento se aleje más de la línea media del rendimiento, representado por líneas entre cortadas, este factor afecta en mayor medida al rendimiento, contrario a la línea del tiempo vs el rendimiento que se encuentra cercana a la media, lo que indica que este factor no afecta al rendimiento de manera significativa. Otros autores como Panda (2015), concuerdan en que la temperatura es la principal variable a manipular para incrementar el rendimiento, altas tasas implican tiempos cortos de reacción y un ahorro de (Mendoza, 2016). Otros autores como Ahmad et al. (2015) no reportan el tiempo de

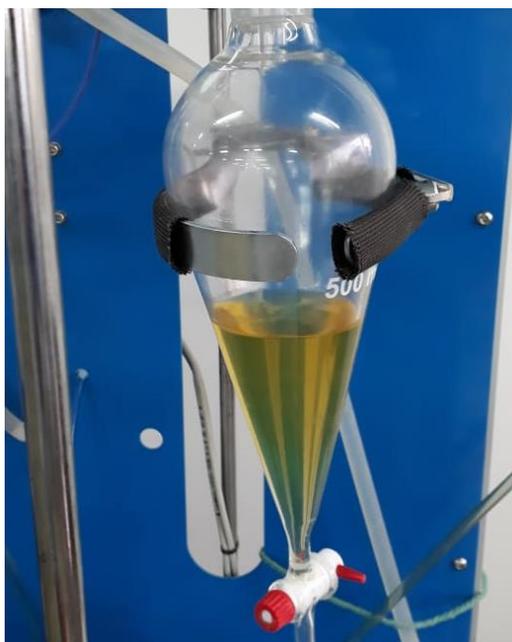
reacción debido a que permiten que la reacción se lleve a cabo en su totalidad dentro del reactor.

4.3 Resultados de la caracterización de los productos líquidos

En la figura 22 se observa el líquido que se obtiene a partir de polipropileno reciclado mediante pirolisis, se almacena en el embudo de decantación hasta que el proceso termina. Luego de este procedimiento se almacena y posterior se destila al vacío para separar por puntos de ebullición las diferentes fracciones de combustible que están presentes en el aceite.

Figura 22.

Color del aceite de PP



4.3.1 Destilación al vacío

Se siguió la metodología del apartado 3.4.1 y se logró separar por puntos de ebullición la gasolina, diésel y fracción pesada contenida en el producto líquido de pirólisis, del mejor

tratamiento del diseño experimental. El resultado de los combustibles que se obtiene se puede observar en la figura 23.

A partir de 2468.59 gramos de fracción líquida de pirólisis, se recuperó: 808.16 gramos de gasolina que representa el 32.73% en peso, 1006.51 gramos de diésel que representa 40.77% en peso y, 447.62 gramos de fracción pesada que corresponde al 18.13% en peso de la fracción líquida, y un contenido de volátiles de 206.29 gramos que representa el 8.35%.

Figura 23.

Gasolina, diésel y fracción pesada



En común, otros autores no realizan destilación al vacío para separar por punto de ebullición su producto de pirolisis, sin embargo, indican que la mejora de la calidad de la fracción líquida se realiza mediante este método con el fin de separar la fracción de gasolina, queroseno y diésel, los cuales se encuentra presente entre un 50 a 80 % (Zadgaonkar, 2006). Una excepción donde si se realiza destilación a la fracción líquida de pirolisis es el estudio de (Thahir et al., 2019), quien obtiene un rendimiento del 88 % de fracción líquida, valor que se aproxima al obtenido en el presente estudio entre gasolina y diésel de 32.7 % y 40.7 %

respectivamente, el rendimiento superior se debe a que la temperatura de operación difiere de 450 °C en el presente trabajo a 580 °C del mencionado autor, lo que incrementa la cantidad de destilado de aceite diésel. De igual manera varios procesos patentados como Royco Process, utilizan la pirolisis de desechos plásticos para producir combustibles comerciales y emplean una planta donde incorporan la torre de destilación al reactor, lo que favorece el rendimiento de estos, razón por la cual si no se utiliza un sistema similar se puede obtener una menor cantidad de combustibles (Scheirs, 2006).

4.3.2 Cromatografía de gases

a) Gasolinas

En la tabla 9 se observa distintos grupos de compuestos presentes en la gasolina luego de destilar al vacío el aceite de pirólisis, mientras que en la tabla 10 se ordena estos compuestos según la clasificación PIONA.

Tabla 9.

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

Compuesto	% Peso
Alcanos	13,812
4-metil-heptano	5,590
2,6-dimetil-nonano	4,127
3-etil-3-metil-heptano	4,094
Alquenos	39,603

Compuesto	% Peso
2,4-dimetil-hept-1-eno	30,004
2,4-dimetil-dequ-1-eno	9,599
Alquinos	0,000
Cicloalcanos	27,851
1,3,5-trimetil-ciclohexano	12,936
1,2,3,4,5-pentametil- ciclopentano	3,484
1,4-dimetil-trans-ciclooctano	11,431
Cicloalquenos	0,000
Esteres	0,000
Alcoholes	18,734
2-isopropil-5-metil-heptan-1-ol	18,734
	100,000

La gasolina obtenida por destilación se sometió al análisis de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas con el propósito de identificar y cuantificar los compuestos en mayor cantidad. En la tabla 9 se observa que los alquenos están presentes en mayor porcentaje en la muestra, se reporta al 2, 4-dimetil-1-hepteno en mayor proporción con una concentración de 36.92 % en peso, se sabe que este tipo de compuestos alifáticos ramificados eleva en gran medida el número de octanos lo que evidencia que las propiedades de

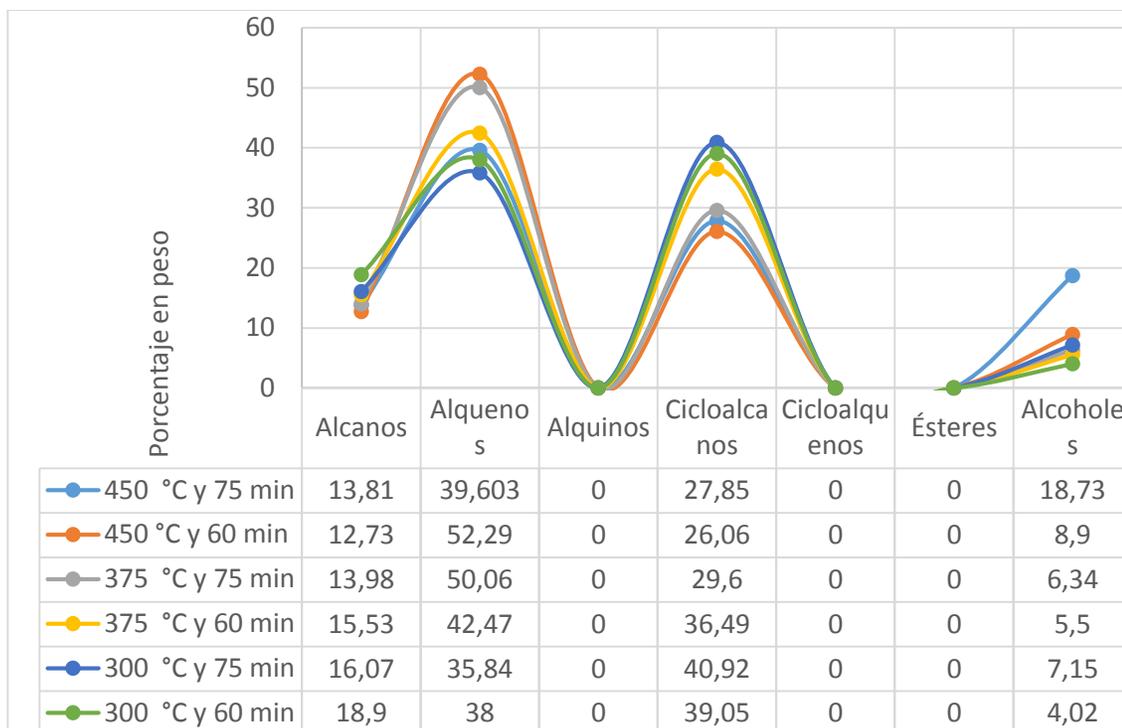
la gasolina serán semejantes a los combustibles provenientes del crudo de petróleo. Predel y Kaminsky (2000) también reporta al 2, 4-dimetil-1-hepteno en mayor composición dentro de su fracción ligera o gasolinas, con una concentración en peso de 19.34 %; este valor es inferior frente al 36.92 % que se reporta en la presente investigación, el mencionado autor emplea 222 minutos como tiempo de reacción frente a 75 minutos que se tardó en la presente investigación, por ende, esto explica la menor concentración de este compuesto debido que a mayor tiempo de residencia existe mayor saturación de los enlaces dobles lo que reduce la concentración de alquenos, en este caso del 2, 4-dimetil-1-hepteno. Un estudio similar indica que la característica distintiva de la pirólisis de PP es la formación predominante de una olefina de carbono nueve en el producto de pirólisis, la concentración de este compuesto C9 identificado como 2,4-dimetil-1-hepteno puede ser tan alto como 25% (Scheirs, 2006).

El alto contenido de alquenos y alcoholes en la fracción líquida obtenida se encuentra fuera de las especificaciones descritas en la norma INEN 935 para la gasolina de Ecuador, donde especifica un máximo de 25 % y 5 % en peso respectivamente, contrario a lo que se reporta en este estudio, con una concentración de 39.60 % y 18.73 % de olefinas y alcoholes respectivamente. La presencia de alcoholes se debe a que se trabajó con atmósfera reducida y no con atmósfera inerte, por lo que los productos de pirólisis reaccionaron con el oxígeno remanente, esto se podría reducir al incrementar el vacío o trabajar con atmósfera inerte.

En la figura 24 se observa el efecto de las condiciones de operación en el rendimiento y selectividad de los productos líquidos frente a la clasificación de alcanos, alquenos, alquinos, cicloalcanos, cicloalquenos, ésteres y alcoholes de todos los tratamientos de operación del diseño experimental para obtener la gasolina.

Figura 24.

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



Mediante GC–MS se investigó la distribución de hidrocarburos con diferente longitud de cadena de carbono de la gasolina derivada de PP. En la tabla 10 se reporta estos compuestos mediante el análisis PIONA, el cual tiene como propósito identificar los principales compuestos que asemejen a la gasolina comercial, comparar con la misma y otros estudios que utilizan pirólisis térmica a partir de desechos plásticos utilizando el mismo polímero como materia prima.

Tabla 10.*Clasificación PIONA de la gasolina a 450 °C y 75 min*

Compuesto	% Peso
Parafinas	6,879
4-metil-heptano	6,879
Isoparafinas	10,117
2,6-dimetil-nonano	5,079
3 etil-3-metil-heptano	5,038
Olefinas	48,733
2,4-dimetil-hept-1-eno	36,921
2,4-dimetil-decu-1-eno	11,812
Naftenos	34,271
1,3,5-trimetil-ciclohexano	15,918
1,2,3,4,5-pentametil-ciclopentano	4,287
1,4-dimetil-trans-ciclooctano	14,066
Aromáticos	0,000
	100,00

Los resultados evidencian que la fracción líquida derivada de PP esta enriquecida en olefinas y naftenos con un porcentaje en peso de 48.73 % y 34.27 % respectivamente, y

empobrecida de parafina e isoparafinas lo que trae resultados desfavorables debido a que la combustión de estos hidrocarburos proporciona más energía en comparación con los hidrocarburos aromáticos o nafténicos. Sin embargo, en la gasolina comercial según la norma INEN 935, se permite un máximo de 30 % en peso de aromáticos sin mencionar un mínimo, por lo cual el nulo contenido de estos compuestos en el presente estudio cumple con los parámetros establecidos en la norma, este resultado se debe a que la estructura del polipropileno no favorece la aparición de compuestos con anillos de benceno, sino en mayor cantidad estructuras ramificadas sean estas de cadena simple o doble; si se requiere estructuras derivadas del benceno se debe utilizar catalizador para que sea selectivo a estos compuestos.

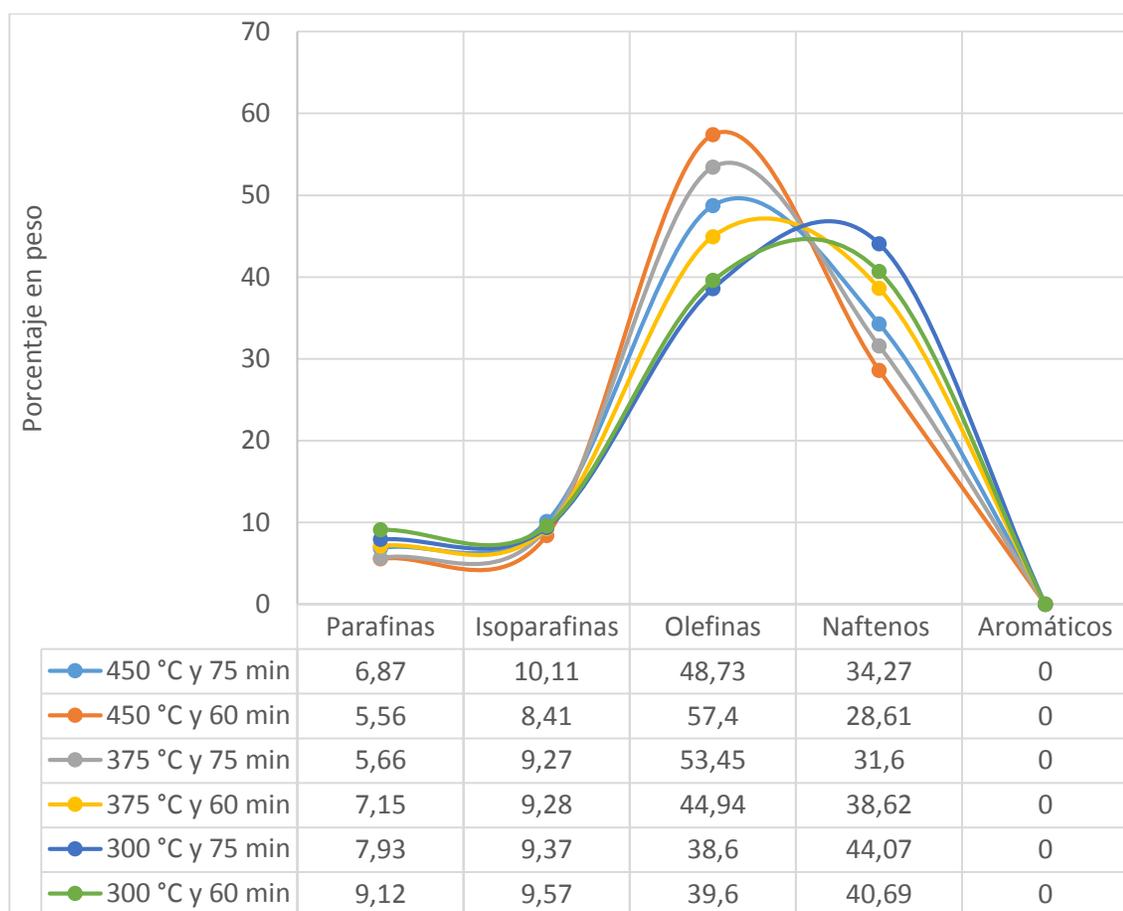
En Ecuador se comercializa la gasolina extra de 87 octanos, la cual tiene un contenido de n-parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos con una concentración en peso de 13.49 %, 47.74 %, 10.10 %, 14.76 % y 19.88 % respectivamente (Sinche, 2012). Esto evidencia una diferencia significativa en la concentración de este grupo de componentes en la gasolina obtenida a partir de polipropileno con una concentración de 6.87 % de n-parafinas, 10.11 % de isoparafinas, 48.73 % de olefinas, 34.27 % de naftenos y 0 % de aromáticos; esto se debe a que el craqueo térmico de PP realiza una ruptura de moléculas al azar, favoreciendo las olefinas y naftenos que también contribuyen a elevar el octano del combustible.

A pesar de que la pirólisis es térmica y parten de la misma materia prima, los productos que se obtiene mediante craqueo térmico no muestra una tendencia única, esto concuerda con lo indica Seung Soo y Seungdo (2004) en su estudio. Por ende, si se desea replicar los resultados del presente estudio, es necesario estandarizar el procedimiento experimental, con el mismo equipo y a las mismas condiciones debido a que la ruptura de las moléculas es sensible frente a todos los parámetros que involucran el proceso.

Mientras que en la figura 24 se observa el efecto de las condiciones de operación en el rendimiento y selectividad de los productos líquidos frente a la clasificación PIONA de todos los tratamientos de operación del diseño experimental para obtener la gasolina.

Figura 25.

Efecto de las condiciones de operación, según la clasificación PIONA.



b) Diésel

En la tabla 11 se observa distintos grupos de compuestos presentes en el diésel luego de destilar al vacío el aceite de pirólisis, mientras que en la tabla 12 se ordena estos compuestos según la clasificación PIONA.

Tabla 11.*Compuestos presentes en el diésel a 450 °C y 75 min*

Compuesto	% Peso
Alcanos	0,0000
Alquenos	25,6605
Tetracos-1-eno	11,8690
Nonadecu-1-eno	13,7915
Alquinos	0,0000
Cicloalcanos	3,2631
1,4-dimetil-trans-ciclooctano	3,2631
Cicloalquenos	0,0000
Ésteres	4,2375
11, 13 dimetil 12 tetradecen-1ol- acetato	4,2375
Alcoholes	66,8389
2-isopropil-5-metil-heptan-1-ol	29,9895
ciclododecano-metanol	3,0997
3, 7, 11, 15-tetrametil-hexadecan-1-ol	8,7104

Compuesto	% Peso
13-docosen-1-ol	4,9176
2-octil-dodecan-1-ol	3,9236
3, 7, 11, 15-tetrametil-hexadecan-1-ol	2,8381
2, 4, 6-trimetil-11-dodequen-1-ol	5,6762
2-hexil-decan-1-ol	2,7923
Octacosanol	4,8914
	100,0000

La fracción de diésel se sometió al análisis de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas con el propósito de identificar y cuantificar los compuestos en mayor cantidad. En la tabla 11 se observa que los alcoholes están presentes en mayor porcentaje en la muestra, con 66.83 % en peso de concentración dentro de los cuales sobresale el compuesto 2-isopropil-5-metil-heptan-1-ol con una concentración de 29.98 %. Los alcoholes se forman por el vapor de agua presente en el sistema al elevarse la temperatura, estos reaccionan con los radicales libres que aparecen al momento de la ruptura molecular y oxigenan los compuestos, mientras que en otra proporción la aparición de este grupo se debe a la presencia de grupos hidroxilo en el plástico reciclado, lo que se corrobora en el análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier que se realizó al polímero. Otros autores en el estudio de Panda (2011), informan que el polipropileno es más susceptible a la oxidación que otros polímeros, debido a que contiene carbonos terciarios y forma peróxido en forma química de –C–

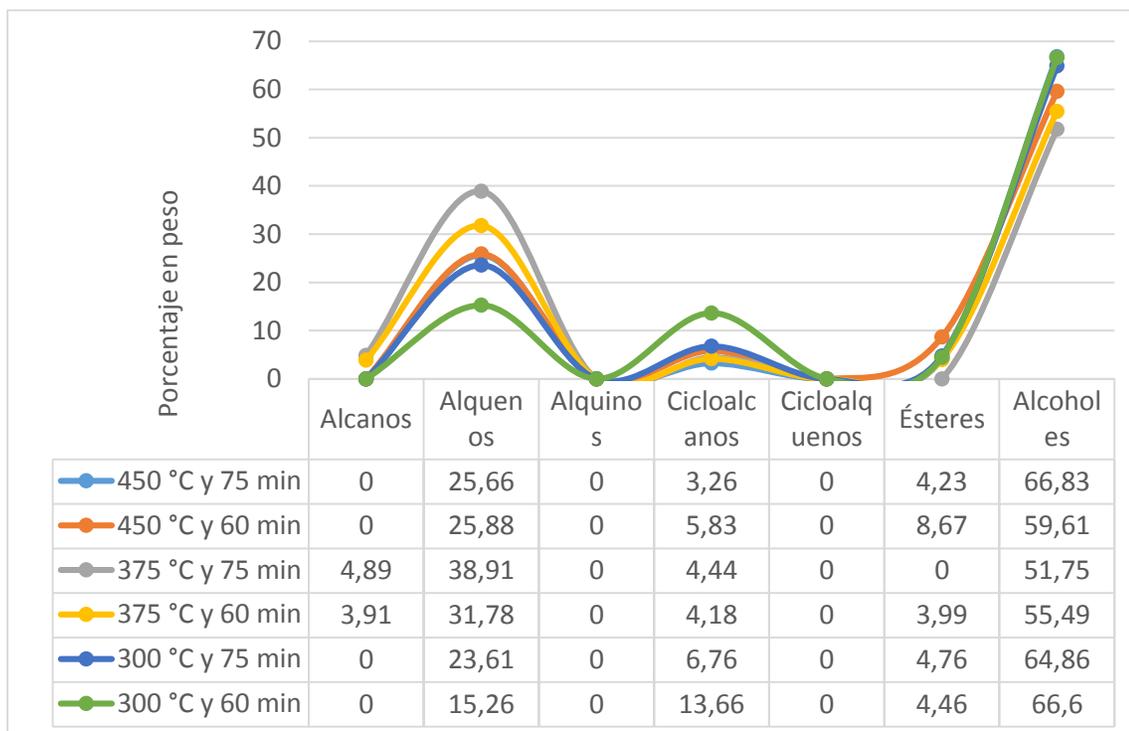
O—O— H en presencia de oxígeno incluso a bajas temperatura iguales a 150 °C . A su vez los peróxidos se descomponen en grupos que contienen oxígeno más estable, como los grupos hidroxilo y carbonilo, lo que se evidencia en el cromatograma. De igual forma este autor reporta el compuesto 2-isopropil-5-metil-1-heptan-1-ol en mayor porcentaje de área en su cromatograma, al hacerlo relación a concentración de porcentaje se obtiene que representa el 12.89 % de los demás compuestos en el aceite que obtiene mediante pirólisis térmica.

La degradación térmica del PP tiene lugar a través de dos mecanismos: escisión aleatoria para producir hidrocarburos de cadena larga; y escisión en el extremo de la cadena de los oligómeros para producir productos de bajo peso molecular. Siguiendo estos dos mecanismos, los radicales libres de hidrógeno se forman a partir de la escisión de la cadena de polímero. Posteriormente, una molécula con un extremo insaturado y la otra con un radical libre terminal se forman a través de la escisión β . Luego, la estabilización de los radicales libres se produce mediante reacciones de transferencia de la cadena de hidrógeno, incluida la reacción de transferencia intermolecular y la reacción de transferencia intramolecular. Los fragmentos radicales se transformaron en dienos, alquenos y alcanos de cadena lineal. La reacción de terminación se produce mediante la desproporción de los radicales libres o la combinación de dos radicales libres (Kassargy, Awad, Burnens, Kahine, y Tazerout, 2017).

En la figura 26 se observa el efecto de las condiciones de operación en el rendimiento y selectividad de los productos líquidos frente a la clasificación de alcanos, alquenos, alquinos, cicloalcanos, cicloalquenos, ésteres y alcoholes de todos los tratamientos de operación del diseño experimental para obtener diésel.

Figura 26.

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



Los compuestos que se reportaron en la tabla 12 se clasifico según parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos dando como resultado un alto contenido de olefinas de 88.71 % en peso de la cual destaca el compuesto 1-nonadequeno con 47.68 % de concentración. La caracterización mediante cromatografía de gases que se realizó a la fracción de diésel que se obtuvo producto de la destilación al vacío, es una prueba adicional con el propósito de darle mayor valor al estudio y tener resultados que abarquen todos los productos obtenidos, por lo que no se puede comparar con otros autores ya que no existe. Sin embargo se compara con la norma INEN (2013), que corresponde a los requisitos de diésel en Ecuador donde no especifica la cantidad de este tipo de compuestos que debe contener en su composición para poder ser apto para ser usado como combustible, por lo que si después de

realizar varios análisis físico-químicos adicionales, se obtiene un resultado que cumple con los rangos de la norma, este diésel es óptimo para que se utilice en vehículos en el país.

Tabla 12.

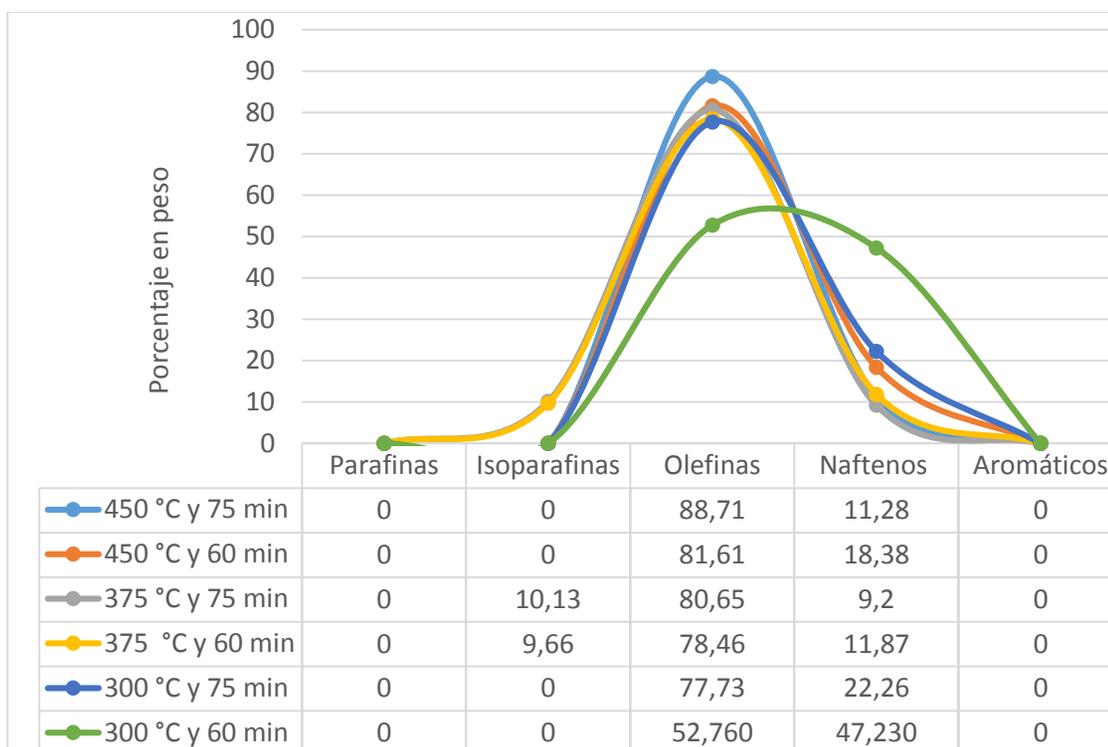
Clasificación PIONA del diésel a 450 °C y 75 min

Compuesto	% Peso
Parafinas	0,0000
Isoparafinas	0,0000
Olefinas	88,7181
Tetracos-1-eno	41,0355
Nonadequ-1-eno	47,6826
Naftenos	11,2819
1,4-dimetil-transciclooctano	11,2819
Aromáticos	0,0000
	100,0000

Mientras que en la figura 27 se observa el efecto de las condiciones de operación en el rendimiento y selectividad de los productos líquidos frente a la clasificación PIONA de todos los tratamientos de operación del diseño experimental para obtener diésel.

Figura 27.

Efecto de las condiciones de operación, según la clasificación PIONA.



A diferencia de la clasificación PIONA de la gasolina donde los grupos en mayor concentración en la muestra son las olefinas y naftenos con una concentración promedio de todos los tratamientos de 47.12 % y 36.31 % respectivamente, en el diésel las olefinas se encuentran en mayor concentración respecto a la gasolina con un valor promedio de 76.65 % y los naftenos en menor concentración respecto a la gasolina de 20.03 %, esto se atribuye a los compuestos de alto peso molecular contenido en el diésel ya que esta mezcla se obtuvo por separación de puntos de ebullición en el rango de los 220 °C a 360 °C, donde predomina las olefinas de cadena larga mientras que la mayor cantidad de naftenos fueron destilados en la gasolina por ser de menor peso molecular.

4.3.3 Destilación ASTM

La destilación ASTM se realizó a la muestra de gasolina y diésel que se obtuvo a 450 °C y 75 min; se reportó el porcentaje de destilado de acuerdo a la temperatura de ebullición correspondiente y una presión de operación de 72,7 KPa. Los valores para los combustibles se pueden observar en la tabla 13 y 14, donde se compara con la temperatura de ebullición para la gasolina de 87 octanos según la norma INEN 935 y el diésel premium según la norma INEN 1489 respectivamente.

Tabla 13.

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

Recuperación %	Gasolina a partir de PP	Gasolina INEN 935
	Temperatura corregida °C	
IBP	84	-
5	112,6	-
10	121,2	70
15	126	-
20	129,1	-
30	134,5	-
40	137,9	-
50	140,7	121

	Gasolina a partir de PP	Gasolina INEN 935
Recuperación %	Temperatura corregida °C	
60	143,2	-
70	153,9	-
80	178,9	-
85	195,3	-
90	215,3	189
Punto final	245,5	220

Al comparar la temperatura de ebullición de la gasolina en los principales puntos de recuperación de 10 %, 50 % y 90 % v/v con la gasolina de 87 octanos que menciona la norma INEN 935, se observa que el combustible del presente estudio presenta fracciones de mayor peso molecular en su composición, estas fracciones corresponden a las olefinas presentadas en las cromatografías, al ser mayor su peso molecular la temperatura de ebullición también se incrementa para todos los porcentajes de recuperación. El equipo que se utilizó para este análisis se observa en la figura 19.

Figura 1.

Equipo para destilación ASTM con gasolina



La fracción de diésel separada de los productos líquidos de pirólisis también contiene compuestos de alto peso molecular que incrementan la temperatura de ebullición en la recuperación de destilado al 90 % de volumen, una de las razones de este fenómeno es el alto contenido de alcoholes siendo el octacosanol el principal causante del aumento de dicha temperatura, el cual ebulle sobre los 450 °C a la presión de 72.7 KPa.

Tabla 14.

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

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

Diésel a partir de PP	Diésel Premium INEN 1489	
Recuperación %	Temperatura corregida °C	
100	373,3	-

4.3.4 Propiedades físico químicas de los combustibles

Las propiedades físico químicas analizadas corresponden a la muestra con el mejor rendimiento en peso, es decir a 450 °C y 75 minutos. En la tabla 15 se compara las propiedades físico químicas de la fracción líquida obtenida en el presente estudio con otros autores que también recuperan fracción líquida mediante pirolisis térmica a partir de polipropileno; posterior en la tabla 16 se compara dichas propiedades entre la gasolina y diésel obtenidos mediante pirolisis y destilación al vacío con otros estudios donde también separan los combustibles por puntos de ebullición, de igual forma se compara con la norma INEN para gasolina y diésel en Ecuador.

Tabla 15.

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

Propiedades	Fracción líquida	Pirólisis térmica de PP (Mendoza, 2016)	Pirólisis térmica de PP (Miandad et al., 2016)	Pirólisis térmica de PP (Ahmad et al., 2015)	Pirólisis térmica de PP (Panda, 2011)
Rendimiento (%)	78,37	74,6	42	69,82	82.25
Densidad (g/cm ³)	0,77032	0,765	0,91-0,92	0,86	0.84
Viscosidad cinemática (cSt)	1,956	5,1696	1,92-2,09	4,09	4.31
Propiedades	Fracción líquida	Pirólisis térmica de PP (Mendoza, 2016)	Pirólisis térmica de PP (Miandad et al., 2016)	Pirólisis térmica de PP (Ahmad et al., 2015)	Pirólisis térmica de PP (Panda, 2011)
Gravedad API	51,9	-	-	33,03	-
Azufre (ppm)	menor a 3	-	-	-	-

Propiedades	Fracción líquida	Pirólisis térmica de PP (Mendoza, 2016)	Pirólisis térmica de PP (Miandad et al., 2016)	Pirólisis térmica de PP (Ahmad et al., 2015)	Pirólisis térmica de PP (Panda, 2011)
Poder calórico (KJ/Kg)	-	43214	Rango 41400- 41800	35,5	-
Octanaje	-	-	-	97,8	-
Presión de vapor	-	-	-	-	-
Punto de inflamación (°C)	-	-	28,1-30,2	30	-
Cetano	-	-	-	49,3	-

Tabla 16.

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

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

Propiedades	Gasolina	Diésel	Pirólisis térmica de PP (Thahir et al., 2019)		
			INEN 935 (Gasolina)	INEN 1489 (Diésel)	
Punto de inflamación (°C)	-	57	-	-	min 51
Número de cetano	-	74,84	D=45,5	-	min 45

4.3.5 Densidad

La densidad se realizó según la metodología del apartado 3.4.4 y se obtuvo los resultados que se muestran en las tablas 15 y 16 que corresponde a la fracción líquida, gasolina y diésel. Con un valor de 0.77 g/cm³, 0.75 g/cm³ y 0.78 g/cm³ respectivamente; el valor de la densidad de la fracción líquida presenta un valor promedio entre la gasolina y diésel debido a que este grupo de compuestos presentan menor y mayor peso molecular respectivamente, esto a su vez se relaciona directamente con la densidad. La densidad de la fracción líquida, es similar al valor que reporta Mendoza (2016), que es de 0,765 g * cm⁻³ esta pequeña variación se debe a los diferentes componentes que presenta la materia prima a pesar de que es polipropileno reciclado, el de Ecuador es diferente al que utilizan en México; la temperatura de operación y el tipo de reactor es el mismo que se emplea para este estudio. Otros autores reportan la densidad de la fracción líquida de pirolisis térmica igual a 0.77 g * cm⁻³, que es el mismo valor que se obtiene en esta investigación (Kassargy et al., 2017).

De igual manera, los valores reportados en los combustibles son similares a los que reportan otros autores, la densidad de la gasolina del presente estudio es de 0,752 g * cm⁻³, muy cercano al que reporta Thahir et al. (2019) de 0,7656 g * cm⁻³, sin embargo en el diésel no se encuentra diferencia, debido a que en ambos estudios se reporta el valor de 0,785 g * cm⁻³. Este autor realiza la separación de las fracciones livianas y medias presentes en el aceite de pirolisis, de igual manera que para la actual investigación.

4.3.6 Viscosidad

La viscosidad se realizó según la metodología del apartado 3.4.5 y se obtuvo los resultados que se muestran en las tablas 15 y 16 que corresponde a la fracción líquida, gasolina y diésel. La viscosidad de la fracción líquida presenta un valor promedio entre la gasolina y

diésel, se relaciona directamente con la composición luego de la descomposición térmica del PP, la cual contiene una mezcla de parafinas y olefinas ramificadas con baja viscosidad; el valor de 1.95 cSt que se obtuvo se encuentra dentro del rango que reporta Miandad et al. (2016), en su análisis físico químicos del producto líquido, que se encuentra entre 1.92-2.09 cSt. Mientras que la viscosidad de la gasolina es de 1.031 cSt y difiere con lo que reporta Thahir et al. (2019) en su combustible con un valor de 1.57, esto se debe a la diferencia en la temperatura de operación que emplea el autor que es de 580 °C. Contrario a esto la viscosidad cinemática del diésel es igual a 3.76 cSt, al comparar con los valores de los combustibles derivados del petróleo, cumple con las especificaciones para el diésel premium según la norma NTE INEN 1489 ya que presenta un rango de 2-5 cSt, lo que es favorable para la presente investigación.

4.3.7 Gravedad API

La gravedad API se realizó según la metodología del apartado 3.4.6 y se obtuvo los resultados que se muestran en las tablas 15 y 16. El valor API de la fracción líquida es igual a 51.9, difiere considerablemente al comparar con el estudio que realiza Ahmad et al. (2015), donde reporta un valor de 33.03; esto se debe a las diferentes temperaturas de operación lo cual cambia las propiedades físico químicas. Sin embargo luego de analizar las muestras de gasolina y diésel se reportó un valor de gravedad API de 56.1 y 44.4 respectivamente, el cual es similar a los resultados que muestra Thahir et al. (2019), en su estudio; él de la misma forma realiza destilación para separar por puntos de ebullición su fracción líquida y reporta un valor de 54.34 y 48.52 para la gasolina y diésel respectivamente.

4.3.8 Azufre

La cantidad de azufre se determinó según la metodología del apartado 3.4.7 y se obtuvo un valor inferior a 3 ppm, en las 3 muestras correspondientes a la fracción líquida, gasolina y

diésel. Según la norma INEN 1498 que corresponde al diésel premium, el combustible diésel de la presente investigación cumple con los requisitos de porcentaje de azufre ya que su valor se encuentra muy por debajo de lo que permite la norma que es un máximo de 500 ppm. De igual forma según la norma INEN 935 para la gasolina, el combustible que se obtiene cumple con los requisitos ya que se encuentra muy por debajo del máximo de 650 ppm. Para los combustibles en general se requiere un mínimo de este compuesto, debido a que reduce el poder calórico, contamina la atmósfera luego de la combustión y corroe las superficies del motor, por lo que tener un valor casi nulo indica un producto de mejor calidad. En la figura 20 se observa el equipo previo al análisis de este componente.

Figura 2.

Medidor de S marca X-Supreme



4.3.9 Poder calórico

El análisis de poder calórico se realizó mediante la norma ASTM D 240 (2019), los resultados se reportan en la tabla 16, que corresponde a gasolina y diésel con un valor de

45968,77 $KJ * Kg^{-1}$ y 46513,53 $KJ * Kg^{-1}$ respectivamente, los valores son similares a los que reporta Thahir et al. (2019); para la gasolina es igual a 46441 $KJ * Kg^{-1}$ y para el diésel es de 45154 $KJ * Kg^{-1}$. La energía contenida en el PP es prometedora debido al alto calor de combustión y la creciente disponibilidad en los desechos plásticos, por lo que podría usarse como combustible similar a los que provienen del crudo de petróleo.

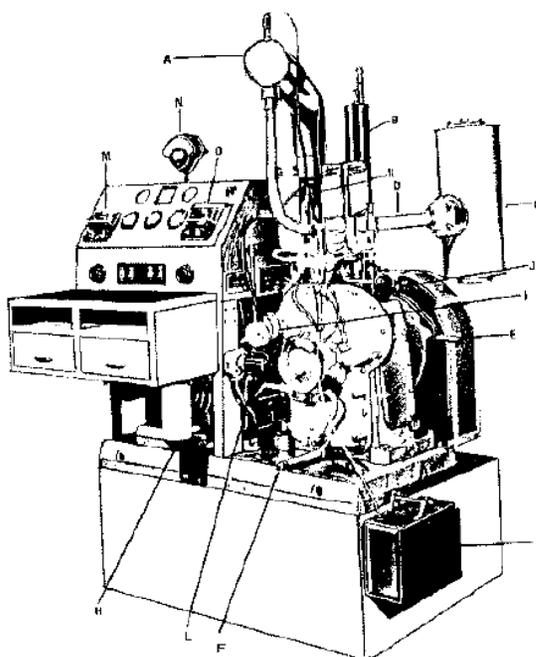
4.3.10 Pruebas específicas a gasolina

a) Octanaje

El ensayo de octanaje se realizó según la metodología descrita en la norma NTE INEN 2 102:1998, para ello se comparó el número de octanos de la gasolina de pirólisis con varias mezclas de octanaje conocido, bajo condiciones normalizadas. El octanómetro que se empleó se puede observar en la figura 21.

Figura 3.

Octanometro de la EPN



El número de octano RON para la gasolina del presente estudio es de 82.5, inferior al que se reporta en la norma INEN 935 para la gasolina de 87 octanos y otros autores como Thahir et al. (2019) donde reporta un valor de 89.1. Una de las razones se debe a que la gasolina de pirólisis parte de polipropileno como materia prima y al craquearse no genera compuestos aromáticos que son los encargados del aumento del octanaje en los combustibles, las olefinas compensan este valor en menor calidad. Para aumentar el octano, es necesario realizar la temperatura de corte a la temperatura de ebullición de los alcoholes livianos presentes en la fracción de diésel, que corresponde a 233 °C aproximadamente.

b) Presión de vapor

La prueba de presión de vapor se realizó según la metodología del apartado 3.4.9.2 y en base a la norma ASTM D 323, ASTM D 4953 y ASTM D 5191; el resultado se observa en la tabla 16. La gasolina de 87 octanos según la norma NTE INEN 935 permite un máximo de 60 kpa, lo cual indica que el resultado que se obtiene se encuentra en el rango, esto trae consecuencias favorables como evitar que el combustible se volatilice dentro del tanque de combustión o en la atmósfera, lo que contamina con emanaciones toxicas y peligrosas con riesgo de explosión.

4.3.11 Pruebas específicas a diésel

a) Punto de inflamación

La prueba de punto de inflamación se realizó según la norma NTE INEN 1493, en un rango de temperatura de 40 °C a 360 °C. El resultado del análisis se observa en la tabla 16, el cual se encuentra dentro del rango de la norma INEN 1489 que corresponde al diésel premium. De manera favorable, el valor se encuentra superior al que reportan autores como Ahmad et al. (2015) con un valor de 30 °C.

b) Número de cetano calculado

El número de cetano del diésel se determinó mediante la ecuación 2 del apartado 3.4.10.2, presenta un valor de 74.84, el cual es favorable y superior al que reporta en la norma INEN 1489 para diésel premium de Ecuador que indica el valor mínimo de 40 cetanos. Mientras más alto es el número de cetano, es mejor la calidad de la combustión dentro del motor ya que la ignición es más rápida; el alto cetanaje se debe a los compuestos presentes en el combustible según se muestra en el resultado de cromatografía de la tabla 11, principalmente a los alcoholes, los cuales representan más del 66 % en la muestra.

4.4 Resultado de la caracterización de productos gaseosos

4.4.1 Cromatografía de gases

El análisis de cromatografía de la fracción de gaseosa, producto de la pirólisis, se lo realizó en base a la norma ASTM D 1945-03 (2014) y ASTM D 3588-98 (2017), el resultado se presenta en la tabla 17.

Tabla 17.

Compuestos presente en la fracción gaseosa.

Cromatografía de la fracción gaseosa a 450 °C y 75 min		
Compuesto	% Peso	% Moles
Nitrógeno	31,22	42,78
Metano	1,64	3,92
CO ₂	6,94	6,06

Cromatografía de la fracción gaseosa a 450 °C y 75 min

Compuesto	% Peso	% Moles
Etano	6,09	7,77
Propano	29,98	26,1
Agua	0,01	0,02
Isobutano	0,15	0,1
n-Butano	4,72	3,12
Isopentano	16,82	8,95
n-Pentano	1,12	0,6
Hexanos	1,32	0,59
Total	100	100

Los compuestos que se obtienen en la cromatografía de gases del presente estudio difiere con lo que reporta Predel y Kaminsky (2000), debido a que este autor reporta gases insaturados, fenómeno que no se corrobora en la tabla 17, y los compuestos que si coinciden en ambas investigaciones se encuentran en menor concentración que el mencionado autor; el compuesto que se obtiene en mayor cantidad en este estudio es el propano, con una concentración de 29.98 % en peso; contrario al 6.61 % que reporta Predel y Kaminsky (2000). Sin embargo el alto contenido de propano, es característico de la pirolisis térmica a partir de polipropileno, de gran importancia y alto valor debido a que es el precursor del propileno, compuesto ampliamente utilizado en la industria química (Scheirs, 2006).

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Se obtuvo líquido combustible a partir de residuos plásticos de polipropileno mediante pirólisis térmica. La fracción líquida fue sometida a destilación al vacío para obtener fracciones de gasolina y diésel con un rendimiento a partir de dicha fracción de 32.73 % y 40.77 % en peso respectivamente.

Los residuos plásticos se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, evidenciándose que el polímero es polipropileno, para ello se comparó las bandas de absorción más representativas con bibliografía, donde se reporta similares grupos funcionales a los determinados en la presente investigación. Estos son: alcanos alifáticos (2952.12 cm^{-1} y 2871.11 cm^{-1}), aldehídos y grupos metil unido a oxígeno o nitrógeno (2836.87 cm^{-1}), CH_3 en compuestos alifáticos (1454.45 cm^{-1}) y grupo isopropilo (1375.59 cm^{-1}). Además, se comparó con el espectro de polipropileno virgen dando como resultado que las bandas de absorción características se encuentran en la misma longitud de onda que el que se reporta en esta tesis.

Se caracterizó el plástico reciclado mediante el método de flotación y luego de flotar en agua y alcohol etílicos al 50 % v/v se determinó que su composición es polipropileno.

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) determinó que el punto de fusión del plástico es de $167.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, similar al que se reporta en bibliografía, lo que permite concluir que es polipropileno; con varios autores existe pequeñas variaciones en el valor, esto se atribuye a los aditivos que presenta el polipropileno reciclado. De igual forma, el análisis de entalpia del PP

para esta investigación verifico que el plástico es el requerido para la pirolisis, ya que el valor encontrado fue similar al de bibliografía.

Las mejores condiciones para obtener una mayor fracción líquida como producto de la pirolisis térmica de polipropileno son: 450 °C y 75 min de reacción, de acuerdo al diseño experimental propuesto. Se obtuvo un rendimiento promedio de 78.36 % en peso a partir de una alimentación de 350 g de PP reciclado.

La gasolina y el diésel obtenido, se caracterizó según la norma NTE INEN 935 de gasolina y NTE INEN 1489 de diésel. Luego de someter las muestras a una destilación ASTM según la norma ASTM D86, se encontró altos puntos de ebullición en cada porcentaje de recuperación según las normas para cada uno, lo que se debe a fracciones de hidrocarburos más pesadas frente a un combustible convencional, sin embargo, los valores de densidad, viscosidad, gravedad API y porcentaje de azufre se encuentran dentro de normativa.

El poder calórico de la gasolina y diésel a partir de polipropileno presenta un valor de 45968.77 $KJ Kg^{-1}$ y 46513.53 $KJ Kg^{-1}$ respectivamente, que al comparar con la gasolina y diésel convencional, tienen mayor energía por unidad de masa. La presión de vapor de 14 kPa se encuentra bajo el máximo de 60 kPa que establece la norma, por tanto, se considera un líquido estable. En el caso de diésel se obtuvo un número de cetano calculado bastante alto de 74.84 respecto al mínimo de 40 cetanos establecidos en normativa; de igual forma se obtuvo un punto de inflamación de 57 °C que también se encuentra dentro de la normativa.

El análisis de cromatografía de gases indico la presencia en mayor porcentaje en peso de: 2,4-dimetil-hept-1-eno y 1, 4-dimetil-trans-ciclooctano en todas las muestras de gasolina; 2-isopropil-5-metil-heptan-1-ol y 2-hexil-decan-1-ol en todas las muestras de diésel. El principal

gas que se identificó fue el propano, precursor petroquímico empleado en la síntesis del monómero de propileno.

En base al análisis del diseño experimental se concluye que la temperatura es la principal variable causante de mejorar el rendimiento de la fracción líquida, producto de la pirólisis, este fenómeno se puede observar en la figura 21; en el primer gráfico de temperatura versus rendimiento, mientras la temperatura cambia, la línea entera se aleja de la línea entre cortada, contrario a lo que sucede en el gráfico de tiempo versus rendimiento donde la línea entera se mantiene sobre la línea entre cortada indicando que el tiempo no afecta significativamente al rendimiento.

5.2 Recomendaciones

Triturar el plástico antes de realizar la pirólisis, ya que mejora la transferencia de calor, reduce el tiempo de reacción, optimiza el espacio dentro del reactor y disminuye la generación de ceras en el producto líquido.

Tamizar el plástico reciclado para separar partículas de tierra, piedras y otros contaminantes, ya que afectan el rendimiento.

Verificar que la bomba de vacío genere una presión entre -0.50 a -0.60 bar para comenzar a operar, caso contrario hermetizar bien el sistema dado que será imposible obtener los rendimientos que se reporta en esta investigación.

Utilizar un equipo que permita controlar las tasas de calentamiento, esto ayudara a obtener mejor calidad en la composición de los productos y aumentar el rendimiento de la fracción líquida.

Utilizar diferente metodología para la toma de muestra de gases que evite que esta se contamine con aire, debido a esto, la cromatografía tendrá un alto porcentaje de nitrógeno en su composición que no proviene de craqueo térmico PP.

Utilizar un solvente fuerte como fuel oil para lavar el reactor luego del proceso de pirólisis. Y los desechos depositar en contenedores apropiados.

REFERENCIAS

- Aguado, J., Serrano, D., & Escola, J. (2006). *Catalytic Upgrading of Plastic Wastes*. Universidad Rey Juan Carlos.
- Ahmad, I., Ismail Khan, M., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K., & Ahmad, W. (2015). *Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products*. International Journal of Green Energy.
- Al-Salem, S. M., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009). *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*. *Waste Management*. University College London (UCL): Elsevier Ltd.
- ASTM. (1997). *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*. ASTM E695:Standard Method of Measuring Relative Resistance of Wall, Floor, and Roof Construction to Impact Loading.
- ASTM. (2012). *Standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning*. ASTM Standard.
- ASTM. (2013). *Standard practice for general techniques for obtaining infrared spectra for qualitative analysis*. Annual Book of ASTM Standards.
- ASTM. (2015). *Distillation of petroleum products and liquid fuels at atmospheric pressure*. ASTM.
- Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., & Schawaller, D. (1999). *Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene*. ELSEVIER, 48, 93–109.
- Buekens, A. (2006). *Introduction to Feedstock Recycling of Plastics*. Universidad Libre de Bruselas (V.U.B.).

- Calgaria, U. de. (2009). *Polymers and plastic*. Canadá.
- Contreras, F. (2014). *Estudio de la pirólisis catalítica de polietileno en un reactor semi-batch*.
Universidad de Chile.
- Dikobe, D., & Luyt, A. (2009). *Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend composites*. *Express Polymer Letters*, 3(3), 190–199.
- Donoso, C. (2019). *Evaluación de la reacción de descomposición térmica de plásticos de polipropileno reciclado como fuente alternativa de combustibles*. ESPOCH.
- Edibon. (2013). *Columna de Craqueo Controlada desde Computador (PC), con SCADA y Control PID*. España.
- Ellegren, M., Tiravanti, G., Ortiz, B. A., Otero, M. E., Wagner, F., Cerrón, D. A., & Nakamatsu, J. (2012). *Reciclaje químico de desechos plásticos*. *Pontificia Universidad Católica Del Perú*, 78(2), 105–119.
- Gary, C. (2009). *Química Analítica, 6ta Edicion*. University of Washington.
- INEN-ISO. (2016). *Plásticos. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*. Ecuador.
- INEN. (2013a). *Productos de petroleo. Determinacion del indice de cetano calculado*. Ecuador.
- INEN. (2013b). *Productos de petróleo. Determinación del punto de inflamación en copa cerrada Pensky-Martens*. Ecuador.
- INEN. (2013c). *Productos derivados del petróleo. Diésel requisitos*. Ecuador.
- INEN. (2016). *Productos derivados del petróleo. Gasolina. Requisitos*. Ecuador.

- Jordan, W., & Zurita, P. (2018). *Diseño Y Construcción De Un Reactor De Pirólisis Térmica, Para El Aprovechamiento De Residuos Plásticos De Polipropileno, Generados En La Epoch*. Ecuador
- Kaalpakjian, S., & Schmid, S. (2018). *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*. Pearson Education (Vol. 3).
- Kassargy, C., Awad, S., Burnens, G., Kahine, K., & Tazerout, M. (2017). *Experimental study of catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over USY zeolite and separation to gasoline and diesel-like fuels*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 127(January), 31–37.
- Lideres. (2018). *La industria del plástico se mueve al ritmo de unas 600 empresas*, p. 3. Ecuador.
- López, J., Fonthal, G., & Ariza, H. (2017). *Análisis de polímeros reciclados mediante calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría*. *Divulgación Científica y Tecnológica*, 1, 105–111.
- Medina, A. (2018). *Quito desecha 277 toneladas de plástico al día*. *El Comercio*, p. 2.
- Mendoza, A. (2016). *Caracterización del proceso de conversión de residuos plásticos en combustible por medio de pirólisis*. Universidad de Guanajuato.
- Miandad, R., Barakat, M., Aburizaiza, A., Rehan, M., Ismail, I., & Nizami, A. (2016). *Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil*. *International Biodeterioration & Biodegradation Xxx (2016) 1-14*, 14.
- Montgomery, D. (2004). *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley.
- Panda, A. (2011). *Studies on process optimization for production of liquid fuels from waste*

plastics. Chemical Engineering Department National Institute of Technology Rourkela.

- Panda, A. (2015). *Waste plastics to fuel: A sustainable method for waste reduction and energy generation*. Dept, of Chemistry School of Engg and Technology, 1–55.
- Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., & Cabrita, I. (1999). *Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1), 39–55.
- Pongstabodee, S., Kunachitpimol, N., & Damronglerd, S. (2008). *Combination of three-stage sink-float method and selective flotation technique for separation of mixed post-consumer plastic waste*. *Waste Management*, 28(3), 475–483.
- Predel, M., & Kaminsky, W. (2000). *Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidized-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes*. *Polymer Degradation and Stability*, 70(3), 373–385.
- Proaño, O., & Crespo, S. (2009). *Obtención de combustibles a partir de residuos plásticos*. *Revista Politécnica*.
- Rodriguez, F., Ober, C., Cohen, C., & Archer, L. (2015). *Principles of Polymer Systems* (Sixth edit). New York.
- Scheirs, J. (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.
- Seung Soo, K., & Seungdo, K. (2004). *Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor*. *Chemical Engineering Journal*, 98(1–2), 53–60.
[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00184-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00184-0)

- Shurvell, H. F. (2006). *Spectra-Structure Correlations in the Mid- and Far-Infrared*. Handbook of Vibrational Spectroscopy.
- Sinche, D. (2012). *Caracterización físico-química de naftas producidas en la refinería estatal de Esmeraldas, mediante cromatografía de gases*. Universidad Central del Ecuador.
- Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman characteristic group frequencies*. Journal of Raman Spectroscopy.
- Sontakke, S., Parvat, B., & Bhagat, S. (2017). *Waste Plastic to Liquid Fuel with Process Optimization*. Pravara Journal of Science & Technology 2017, 1(2).
- Thahir, R., Altway, A., Juliastuti, S. R., & Susianto. (2019). *Production of liquid fuel from plastic waste using integrated pyrolysis method with refinery distillation bubble cap plate column*. Energy Reports, 5, 70–77.
- Walendziewski, J. (2006). *Thermal and Catalytic Conversion of Polyolefins*. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels, 111–127.
- Wang, Y., Huang, Q., Zhou, Z., Yang, J., Qi, F., & Pan, Y. (2015). *Online study on the pyrolysis of polypropylene over the HZSM-5 zeolite with photoionization time-of-flight mass spectrometry*. Energy and Fuels, 29(2), 1090–1098.
- Zadgaonkar, A. (2006). *Process and Equipment for Conversions of Waste Plastics into Fuels*. Process and Equipment for Conversions of Waste Plastics into Fuels, 709–728.

ANEXOS