La Producción de Combustibes Vehiculares a partir de Plásticos de Deshecho

2016

Un Problema..?

Esta es...

...nuestra Solución !

Compendio de Investigaciones

Se describen en este documento los antecedentes, fundamentos, aspectos básicos y ensayos de Laboratorio, Banco y Planta Piloto realizados para poner a punto una Tecnología para la producción de Combustibles Industriales y Vehiculares a partir de plásticos de deshecho.

Por:
Felipe Calderón Sáenz
Dr. Calderón Laboratorios
06/07/2016

La Producción de Combustibles Vehiculares a partir de Plásticos de Deshecho.

Compendio de Investigaciones.

Se describen en este documento los antecedentes, fundamentos, aspectos básicos y ensayos de Laboratorio, Banco y Planta Piloto realizados por el autor para poner a punto una Tecnología para la producción de Combustibles Industriales y Vehiculares a partir de plásticos de deshecho.

Por: Felipe Calderón Sáenz
Dr. Calderón Laboratorios
06/0//2016

Versión 1.0 Iniciada en Julio 12 de 2013,

Revisiones.

Sep. 28, 2013; Oct. 13, 2013;
Abr. 8, 2014; Jun. 1, 2014; Nov. 1, 2014; Nov. 4 de 2014; Dic. 16 de 2014; Dic 21 de 2014
Ene. 4, 2015; Enero 11, 2015; Marzo 24 de 2015; Abril 2 de 2015; Diciembre de 2015;
Enero 25 de 2016; Abril de 2016; Mayo de 2016

1 Introducción 8

2 Antecedentes 9

2.1 Alemania 9
2.1.1 Alphakat (http://www.alphakat.de/temp/company.php) 9
2.1.2 Haw-Hamburg University 10
2.1.3 Hamburg University 10
2.1.4 Nill Technology; Proceso Syntrol 11
2.1.5 Clyvia 13

2.2 Estados Unidos 13
2.2.1 Agilyx 13
2.2.2 Plastic2oil 14
2.2.3 Vadxx, Ohio, USA 15
2.2.4 Polyflow. Akron, Ohio, USA 16

2.3 Costarica 18

2.4 Canada 19
2.4.1 Enerkem 19
2.4.2 GreenMantra 19

2.5 Australia 19
2.5.1 P-Fuel 19
2.5.2 Toxfree Systems 19

2.5.3 Ozmotech 19
2.6 Inglaterra 21
2.6.1 Cynar (http://www.cynarplc.com) 21
2.7 Japón 23
2.7.1 Blest Corporation 23
2.7.2 Sapporo Plant 24
2.8 Corea 25
2.8.1 Eco Creation 25
2.9 Holanda 25
2.10 Suiza 26
2.11 Rusia 30
2.11.1 Tkomplex 30
2.12 Ucrania 32
2.12.1 TTgroupworld 32
http://ttgroupworld.com/en/ 32
2.13 Pakistán 33
2.14 México 33
2.14.1 Sr. Marcelo Fernández; Monterrey 33
2.14.2 Sr. Gerardo Nungaray de Zacatecas 34
2.14.3 Ing. Edgar Padilla de Salamanca Gto. 34
2.15 Filipinas 34
2.16 India 36
2.16.1 EPF Zadgaonkars' Eco-friendly Plastic Fuel. 36
2.16.2 Pyrocrat; 36
2.16.3 Baghirat; 36
2.17 China 36
2.17.1 Niutech; 36
2.17.2 Parc 36
2.17.3 Hong Kong 37
2.18 Indonesia. 37
2.19 Honduras 37
2.20 Etiopia. 37
3 Justificación 0
4 Objetivos 1
4.1 Técnicos 1
4.2 Económicos 1
4.3 Jurídicos 1

5 Resultados Experimentales Preliminares. 1

5.1 Introducción 1

5.2 Resultados Experimentales 1

5.2.1 Primera Fase Pruebas de Laboratorio con Biochar (20 de Septiembre de 2011) 1

5.2.2 Segunda Fase Pruebas de Laboratorio con Plástico. (24 de Octubre de 2011) 2

5.2.3 Tercera Fase. Planta de Laboratorio (Pirolizador No. 1; 30 de Julio de 2012) 3

5.2.4 Cuarta Fase Planta de Banco (Pirolizador No. 3: 12 de octubre de 2012) 6

5.2.5 Ensayos previos de Destilación 11

6 Conceptualización Química -Despolimerización de Plásticos Vía Pirólisis 13

6.1 Materias Primas; Plásticos 13

6.1.1 Polietileno de Baja Densidad (PEBD) 16

6.1.2 Polietileno de Alta Densidad (PEAD) 19

6.1.3 Polipropileno (PP) 22

6.1.4 Poliestireno (PS) 25

6.1.5 Polietilen Tereftalato (PET) 27

6.1.6 Cloruro de Polivinilo (PVC) 31

6.1.7 Poliester 34

6.1.8 Poliamida (PA) 34

6.1.9 Etileno Vinil Acetato (EVA) 34

6.1.10 Poliuretano (PU) 35

6.1.11 Acrilo Nitrilo Butadieno Estireno (ABS) 35

6.1.12 Policarbonato (PC) 37

6.1.13 Acrílico (PMA) 37

6.2 Caracterización Técnica de los Plásticos de deshecho 37

6.2.1 Análisis Proximal 37

6.2.2 Presentación Física 37

7 Sitio; Requisitos Legales y Locativos 38

7.1 Licencia Ambiental 38

7.2 Requisitos en cuanto al POT Municipal 38

8 Conceptualización Operacional - Proceso 38

8.1 Tipo de reactor 38

8.2 Efecto del tipo der reactor sobre la marcha del proceso. 44

8.3 Aspectos Operacionales del Proceso 44

8.3.1 Clases de materiales 46

8.3.2 Necesidad de Molienda y/o Destrozado 46

8.3.3 El secado 46

8.3.4 Prensado y Compactación 47

8.3.5 La Alimentación del Horno o Cargue 50

8.3.6 Marcha del proceso de pirólisis 52

8.3.7 Enfriamiento 53

8.3.8 Descargue 54
8.3.9 Limpieza del Horno 54
8.3.10 Condensación 54
8.3.11 Influencia del Reflujo y Formación de Parafinas 54
8.3.12 Separación de Parafinas por Reflujo 58
8.3.13 Separación de fases 59
8.3.14 Influencia del Catalizador 61
8.3.15 Reacciones del Cracking 64
8.4 Ventajas 66
9 Resultados Experimentales a Nivel de Planta Piloto 67
9.1 Balance Térmico del Horno 67
9.1.1 Calor que sale con los productos de la reacción. 67
9.1.2 Calor que se necesita para calentar el equipo. 67
9.1.3 Calor que sale con los gases de combustión y va a la atmósfera. 68
9.1.4 Calor que se pierde a través del refractario y el aislamiento. 68
9.1.5 Suministro de calor para suplir las necesidades Térmicas del Proceso. 69
9.1.6 Cálculo de los Quemadores de Gas del Horno 69
9.1.7 Tabla Maestra de Hornos de Pirólisis 69
9.2 Diseño detallado 70
9.2.1 Horno Rotatorio Pirolizador 70
9.2.2 Foso del Horno 72
9.2.3 Ducto de salida del horno 72
9.2.4 Prensa Estopa 73
9.2.5 Tanque de la Torre de Condensación. 74
9.2.6 Ventilador Exaustor 78
9.2.7 Venturi Scrubber 80
9.2.8 Condensador 81
9.2.9 Tanque de Condensados 82
9.2.10 Tanque Represurizador 83
9.2.11 Tanque Decantador 84
9.2.12 Tanque de Almacenamiento de Crudo TQ1 84
9.2.13 Tanque de Almacenamiento de Crudo TQ2 85
9.3 Construcción 85
9.4 Operación de la Planta Piloto de Pirólisis 85
9.4.1 Operación de la Planta Piloto con Carbón 85
9.4.2 Operación de la Planta Piloto con Gas GLP 85
9.4.3 Introducción de la Torre de Desparafinado 1 85
9.4.4 Reforma de la Torre de Desparafinado 2 91
9.5 Planta de Destilación 94
10 Uso de Recursos 106
10.1 Insumos 106

10.2 Rendimientos 107

10.3 Duración del proceso 107

11 Tipos de producto 108

11.1 Crudos 108
11.1.1 Crudos Parafínicos 108
11.1.2 Crudos Benzóicos 109
11.1.3 Crudos Livianos 110

11.2 Destilados 114
11.2.1 Fracción Gasolina 114
11.2.2 Fracción Kerosene 115
11.2.3 Fracción diesel 115

12 Caracterización de los productos - Pruebas de Calidad 116

12.1 Para Crudo 116
12.1.1 Agua y Sedimento 116
12.1.2 Densidad. 117
12.1.3 Viscosidad 118
12.1.4 Pour Point 118
12.1.5 Curva de destilación atmosférica ASTM D-86 119
12.1.6 Curva de destilación TBP 120
12.1.7 Caracterización Kuop 122
12.1.8 Caracterizaciones PNA, PONA y PIONA 123
12.1.9 Caracterización en cuanto a Olefinas (Doble enlaces) 126
12.1.10 Caracterización en cuanto a Compuestos Provenientes de Biomasa (Oxigenados) 126
12.1.11 Azufre 126
12.1.12 Cloro Orgánico (ASTM D4929-07) 126

12.2 Para Gasolina (NTC 1380; ASTM 4814) 127
12.2.1 Densidad o Gravedad API 127
12.2.2 Curva de destilación ASTM D-86 127
12.2.3 Numero Octano, MON, RON y AKI 127
12.2.4 Flash Point 127
12.2.5 RVP Reid Vapor Pressure 127
12.2.6 Poder Calorífico 128
12.2.7 Contenido de Azufre 128
12.2.8 Contenido de Gomas (Goma Existente) 128
12.2.9 Prueba de Corrosión al Cobre 129
12.2.10 Estabilidad a la Oxidación (Período de Inducción) 129
12.2.11 Índice de Cierre de Vapor ICV 129
12.2.12 Contenido de Plomo 129
12.2.13 Contenido de Benceno 129
12.2.14 Contenido de Aromáticos 129
12.2.15 Contenido de Agua 129
12.2.16 Contenido de Oxígeno 129

12.2.17 Contenido de Etanol 129
12.3 Para Diesel (NTC 1438; ASTM D-975) 129
12.3.1 Densidad; Gravedad API 129
12.3.2 Curva de destilación ASTM D-86 129
12.3.3 Viscosidad 129
12.3.4 Índice Cetano ASTM D-4737 129
12.3.5 Número Cetano 130
12.3.6 Contenido de Azufre 130
12.3.7 Contenido de Aromáticos (BTEX) 130
12.3.8 Prueba de corrosión al Cobre 130
12.3.9 Color 130
12.3.10 Carbón Micro (Conradson..?) 131
12.3.11 Agua 131
12.3.12 Punto de Vertido -Pour Point- 131
12.3.13 Temperatura de Obstrucción del Filtro (CFPP) 131
12.3.14 Punto de Nube -Cloud Point- 131
12.3.15 Punto de Inflamación -Flash Point- 131
12.3.16 Cenizas 131
12.3.17 Lubricidad 131
12.3.18 FAME 131
12.3.19 Poder Calorífico 131
12.3.20 Punto de Anilina 131
12.3.21 Estabilidad a la oxidación. 131
12.3.22 Estabilidad Térmica 133
12.4 Para Fuel Oil o Bunker 133
12.4.1 Sedimento y Agua. BSW (Basic Sediment and Water) 133
12.4.2 Pour Point 133
12.4.3 Poder Calorífico 133
12.4.4 Contenido de Azufre 133
12.4.5 Cenizas 133

13 Resultados de las pruebas químicas realizadas en Laboratorios de Terceros. 133

14 Marco Jurídico, Legal, Tributario, Institucional y Ambiental. 160

14.1 Constitución 161
14.2 Leyes 161
14.2.1 Ley 39 de 1987, http://juriscol.banrep.gov.co/contenidos.dll/Normas/Leyes/1987/ley_39_1987 161
14.2.2 Ley 812 de 2003 161
14.3 Decretos 162
14.4 Resoluciones 162

15 Aspectos Económicos 163

15.1 Costo de Operación (OPEX) 163

15.1.1 Costo de la Materia Prima. 163
15.1.2 Rendimiento 164
15.1.3 Tiempo de operación del Horno 165
15.1.4 Mano de Obra 165
15.1.5 Combustible 165
15.1.6 Catalizador 166
15.1.7 Agua de enfriamiento 166
15.1.8 Consideraciones finales 167

16 Pruebas Vehiculares 167

Bibliografía 183

1 Introducción

La producción de combustibles vehiculares líquidos, tales como gasolina, kerosene y diesel a partir de residuos plásticos, mediante el proceso de pirólisis, es una tecnología emergente que brinda una solución para la disposición adecuada de una gran cantidad de residuos plásticos post-consumo y post-industria, que no pueden ser recuperados económicamente por operaciones convencionales de reciclado mecánico y que usualmente van a parar a los rellenos sanitarios. Estos residuos no son apetecidos por los recicladores tradicionales ya que no encuentran quien los compre en el mercado.

La Pirólisis de plástico es un proceso mediante el cual se produce la degradación térmica de los residuos en ausencia de oxígeno/aire. Sirve para la eliminación/transformación de los desechos de plástico a la vez que permite la obtención de precursores de valiosos productos tales como gasolina, queroseno, diesel y una amplia gama de hidrocarburos.

Durante la pirólisis, los materiales poliméricos se calientan a altas temperaturas, de manera que sus estructuras macromoleculares se descomponen en moléculas más pequeñas, dando lugar a una amplia gama de hidrocarburos líquidos y gaseosos.

Los productos pirolíticos del plástico generalmente consisten de una fracción semilíquida, líquida o aceite, compuesta de ceras, parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos; de unos residuos sólidos llamados aquí carbonillas, y de una fracción de gases combustibles no condensables que se utilizan como fuente de calor en el mismo proceso.

La pirólisis de residuos plásticos parece simple en concepto. Sin embargo, el craqueo térmico produce a menudo mezclas (cocteles) de hidrocarburos de composición muy amplia que, a veces se extienden desde alcanos ligeros de 2 o 3 carbonos hasta coque, pasando por hidrocarburos líquidos, aceites pesados y parafinas sólidas de mayor o menor peso molecular.

Es por lo tanto necesario utilizar las condiciones óptimas de pirólisis y acertar en el uso de un catalizador apropiado para obtener productos comercializables, que emulen por ejemplo, al combustible diesel y/o la gasolina a partir de los desechos plásticos.

La degradación catalítica en contraposición a la degradación térmica, produce una distribución mucho más estrecha de hidrocarburos en cuanto a número de átomos de carbono y reduce la temperatura necesaria para la reacción. Estos productos pueden ser destinados a la elaboración de combustibles vehiculares líquidos.

Un gran número de instalaciones dedicadas a la producción de combustibles derivados del plástico con alta tecnología han surgido en países tales como: Alemania (http://www.alphakat.de/temp/company.php), Estados Unidos (http://www.plastic2oil.com/site/home), Inglaterra (http://www.cynarplc.com/), Japón (http://www.blest.co.jp/seihin-english.html), Corea (http://www.ecocreation-in.com/index20_e.html), entre otros. Otras de mediana tecnología han surgido en países como Suiza (http://www.granit.net/typo3/index.php?id=4 , Ucrania, Pakistán y México. Y finalmente un gran número

de instalaciones de baja tecnología han surgido en países como Filipinas (http://www.youtube.com/watch?v=uZr_Ze9rGuo), India, China y Malasia. Incluso existe producción artesanal de combustibles derivados del plástico con extremadamente baja tecnología en países como Etiopia.

Es necesario destacar los trabajos realizados por investigadores como Akinori Ito y Eiichi Ino en el Japón, Christian Koch, Walter Kaminsky, Thomas Willner, Wolf Eberhard Nill en Alemania, John Bordynuik en Estados Unidos, Alka Zadgaonkar en la India, el Dr. John Scheirs en Australia, Michael and Paul Murray en UK, entre otros, quienes han contribuido con su esfuerzo y publicaciones al desarrollo de esta incipiente industria.

En Latinoamérica, aun no se han empleado o apenas se comienza en la utilización de estas tecnologías a nivel comercial, especialmente en México, destacándose los trabajos de Marcelo Fernández y Francisco Gerardo Nungaray en Monterrey y Zacatecas entre otros y la Planta de Reimpsa en Honduras.

Teniendo en cuenta que uno de los mayores limitantes para el desarrollo industrial en los países del tercer mundo, es la falta de capital, se hace necesario explorar tecnologías menos intensivas en capital que aquellas desarrolladas para países como Alemania, Estados Unidos y Canadá entre otros. Es así como hemos encontrado que tecnologías como las desarrolladas en la India y en la China en los últimos 10 años, las cuales en su mayoría no alcanzan a figurar en las memorias de los simposios internacionales sobre el tema realizados hasta el año 2008, pueden ser atractivas para países en los que, como Colombia, escasea el capital de riesgo.

Por otro lado, el alto costo de los combustibles vehiculares líquidos frente al ingreso bruto per Cápita, especialmente en Colombia, se convierte en un acicate para la búsqueda de alternativas y es así como hemos visto que la obtención de combustibles vehiculares líquidos mediante la pirólisis de residuos plásticos mediante el uso de hornos rotatorios tipo “batch”, muy usado en países como China e India, bien puede ser una alternativa de emprendimiento en nuestro medio que amerite al menos un estudio de factibilidad y/o una planta piloto, que permitan resolver cuestiones tales como los alcances, los principales limitantes, los aspectos regulatorios y ambientales y en general todos los desafíos que se presentan para llevar a cabo esta clase de ideas.

2 Antecedentes

Entre las diversas instalaciones en el mundo dedicadas a la producción de combustibles derivados del plástico tenemos las siguientes:

2.1 Alemania

2.1.1 Alphakat (http://www.alphakat.de/temp/company.php)

El Dr. Christian Koch en Alemania ha desarrollado un proceso de despolimerización catalítica a temperaturas alrededor de 350° C con calentamiento por fricción de los plásticos y/o de Biomasas lignocelulósicas secas suspendidas en un aceite, adicionadas de un catalizador y de Cal. La mezcla de materiales suspendidos en

aceite pasa por una turbina de fricción, donde se genera el calor necesario para el proceso, además de someter la carga a una muy íntima mezcla con los catalizadores. Luego los vapores allí generados pasan por una torre de fraccionamiento. Los sólidos que se van acumulando en el aceite recirculante, se separan mediante un sofisticado sistema de tamizado. El Dr. Koch sostiene que este sistema es capaz de realizar la desoxigenación de la celulosa y producir a partir de la misma alrededor de 30 % de aceite Diesel en un solo paso.

El autor en compañía del Dr. Christian Koch en Eppendorf, Saxony, Germany, Junio de 2014

2.1.2 Haw-Hamburg University

En este grupo figuran los trabajos realizados por el Prof. Dr. Thomas Willner y su equipo de estudiantes de doctorado. Especialmente se destacan los trabajos en el área de la pirólisis directa de aceite de palma para la producción de NERD (Non Esther Renewable Diesel).

Dr. Thomas Willner, Haw Hamburg University.

2.1.3 Hamburg University

Cabe destacar aquí los trabajos del Prof. Dr. Walter Kaminsky, especialmente en el campo de la pirolisis en lecho Fluidizado.

Prof. Dr. Walter Kaminsky

El Prof. Dr. Walter Kaminsky nació en 1941 en Hamburgo y estudió química en la Universidad de Hamburgo. Desde 1979 ha sido profesor de Técnica y Química Macromolecular en la Universidad de Hamburgo. Recibió cátedras en las Universidades de Oldenburg y Karlsruhe.

Su grupo se compone actualmente de 12 estudiantes y personal en el campo de metaloceno/MAO catálisis y en el reciclaje de plásticos y neumáticos por pirólisis en lecho Fluidizado. Su investigación incluye el descubrimiento de un sistema catalizador de metaloceno altamente activo, soluble para la polimerización de olefinas y el desarrollo de plantas de pirólisis técnicas para la recuperación de las fracciones útiles de residuos que contienen hidrocarburos. Ha realizado además otras investigaciones y conferencias sobre las áreas de la ingeniería química, la generación de energía, el reciclaje y la química macromolecular.

Fue Presidente de la Sociedad Química Alemana (GDCh), la categoría de Hamburgo, Decano de la Facultad de Química de la Universidad de Hamburgo, director del Instituto de Técnica y Química Macromolecular y es miembro de GDCh, DECHEMA, científicos y médicos, Asociación de Ingenieros Alemanes y American Sociedad Química , Prof. Kaminsky ha publicado más de 300 artículos y libros y tiene 20 patentes.

Ha organizado varios simposios internacionales en los campos de la polimerización de olefinas y la pirólisis de residuos plásticos y fue profesor visitante de Química Macromolecular en Rennes, Francia.

Prof. Kaminsky es un consultor para agencias gubernamentales y empresas en el campo de la catálisis de metaloceno, la polimerización de olefinas, el reciclaje de plástico y la protección del medio ambiente.

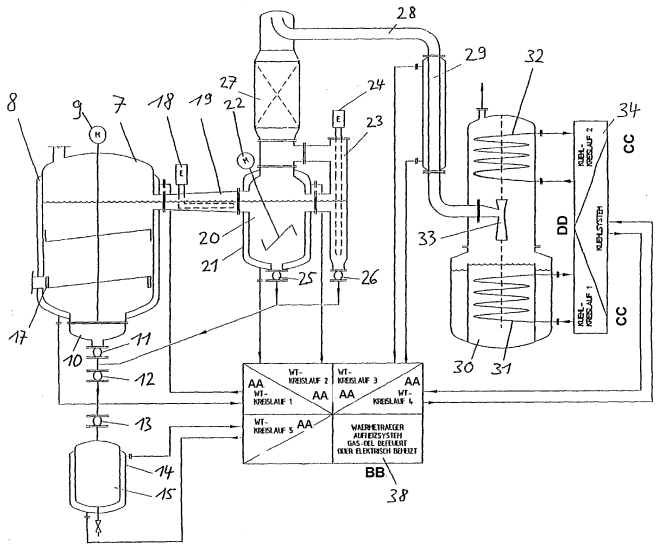
2.1.4 Nill Technology; Proceso Syntrol

Wolf Eberhard Nill; NILL-TECH GmbH; Max-Eyth-Straße 23; D-71088 Holzgerlingen; Germany

El Sr. Wolf-Eberhard Nill de Stuttgart, Alemania.

El Sr. Wolf-Eberhard Nill de Stuttgart, Alemania ha inventado un proceso en el cual el plástico reciclado es sometido a una serie de pasos de calentamiento y separación de fases para obtener unas cadenas largas de hidrocarburos derivados del plástico. El proceso utiliza una torre de cracking para romper los hidrocarburos en moléculas más pequeñas para producer gas oil finalmente condensado en aceite. El Sr Nill ha pobtenido la patente de invención US 7,847,136. Esta patente ha sido asignada a Nill Tech GmbH, también de Alemania.

El Dr. Nill goza de Buena reputación Técnica y sus plantas son un éxito en Europa.



https://www.youtube.com/watch?v=gbynYVj2PUQ

2.1.5 Clyvia

Esta empresa operó en Alemania durante los años 2005 a 2009. Fue dirigida por el Dr. Manfred Sappok, quien obtuvo varias patentes sobre sus inventos para el procesamiento del plástico y aceite usado de motor y para la depuración de los productos, especialmente para la eliminación de la formación de gomas en el Diesel.

Su patente de eliminación de gomas se basaba en la exposición prolongada de los productos del cracking al oxígeno, con la cual el reclamaba, que se oxidaban las gomas fáciles de oxidar, permaneciendo el resto de producto en mejores condiciones que las iniciales.

Manfred Sappok

Manfred Sappok (PhD, nuclear physics, University of Heidelberg, Federal Republic of Germany, 1973) worked on the development of high-temperature reactors for electricity and nuclear process heat at Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH from 1975 to 1980. He has been technical president at Siempelkamp Giesserei GmbH since 1980.

En la actualidad esta planta en Wegberg Alemania pertenece a la empresa Depo Anlagenbau y se desconoce si está operando a la fecha.

2.2 Estados Unidos

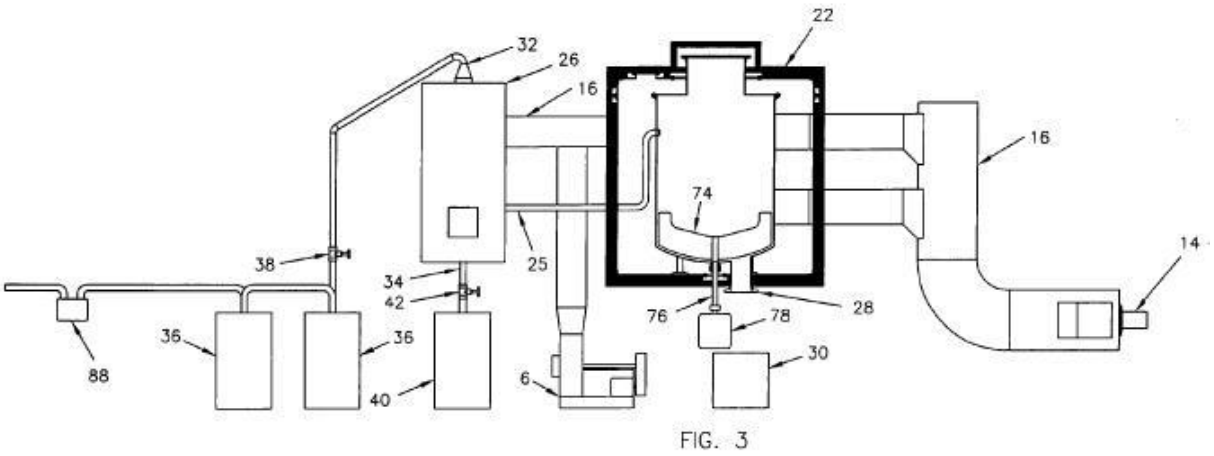
2.2.1 Agilyx

http://www.agilyx.com/

En Portland Oregon (USA), la Compañía americana Agylix, dirigida por el Sr. Chris Ulum, ganadora y ganador de varios premios respectivamente, opera la conversión de plásticos basura en Combustible "Crudo". Trabaja con cuatro hornos estacionarios, de retorta Vertical, extraíbles, cargados aparentemente con plástico molido, calentados con gases de combustión. No habla de catalizador. El crudo obtenido es de colores sepia, mediana a alta viscosidad, no translucido. Lo venden a una refinería de petróleo local en el estado. Ver video en http://www.youtube.com/watch?v=mM_yRGlMIe0; Su capacidad aparentemente es baja para una empresa de esa magnitud. (Mencionan 10 ton/dia). Producen 60 bbl de crudo por día. Con nuestras cuentas su producción sería: 10000 kg*.75 rdto /0.813 kg/lt /3.785 lt/gl /42 gl/bbl = 58 bbl, con lo cual se demorarían 4 o 5 días para despachar un carrotanque de 9000 gls.

El Sr. Chris Ulum, CEO de la empresa Agylix de Oregon USA, junto con el Sr. Kevin DeWhitt, CTO y socio fundador de la misma. Observamos la materia prima que exhiben como plástico denso picado.

Kevin DeWhitt of Longview Washington has invented a process for turning waste plastic into oil. He assigned his invention, United States Patent 7,758,729, entitled "system for recycling plastics" to Plas2Fuel Corporation of Tigard, Oregon. Plas2Fuel is now Agilyx according to the Agilyx website. Agilyx has a good presentation on how they convert plastic into oil.
The patented process is made up of a vessel in which the plastic is heated to a temperature that results in pyrolytic cracking. The vapours are then pulled by the vacuum into a vapour treatment vessel that condenses the heavier products of the cracked plastic. The remaining gases are treated in a scrubbing system.



DeWhitt plastic to oil patent; Kevin Clark DeWhitt is Founder and CTO of Agylix (2013)

2.2.2 Plastic2oil

http://www.plastic2oil.com/site/home

JBI was born out of the innovation of its founder, John Bordynuik. Mr. Bordynuik's data recovery and restoration process has provided the Company access to valuable engineering discoveries dating back to the 1950s.

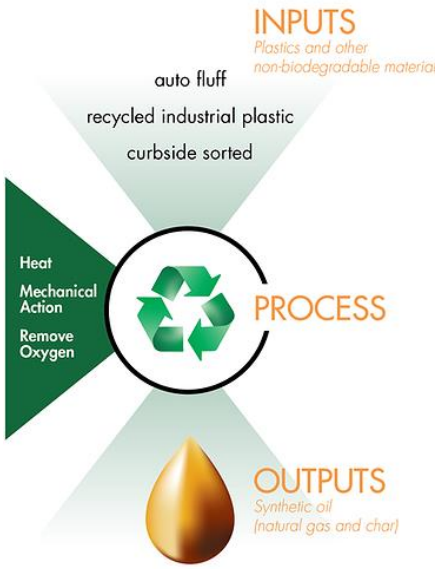
El Sr. John Bordynuik fundador y primer CEO de JBI "Plastic2Oil" en su planta en Niagara Falls.

In 2009, JBI began developing its Plastic2Oil technology with a laboratory desktop unit. The laboratory unit was used to perform initial tests on the conversion process and to determine the quality of the fuel product. Several reputable independent labs verified that the fuel output passed ASTM testing. The Company continued to test and scale the P2O process by building a 1-ton processor. In December 2009, JBI contracted Isle Chem, LLC of Grand Island, NY to assist with chemical, analytical and process engineering. In April 2010, after multiple test runs, Isle Chem validated that JBI's P2O process was repeatable and scalable. It was concluded that almost 90% of the hydrocarbon composition in the plastic feedstock is converted into ready-to-use liquid fuel. Mr. Bordynuik and his team developed technology in the process to separate and refine the fuel (as Fuel Oils) that can be sold as a finished product directly to the Company's customers without the need for further refining.

2.2.3 Vadxx, Ohio, USA

The plastic to energy process

Vadxx's proven technology, which produces no hazardous by-products, continuously converts plastic waste to valuable energy products by cooking, cleaning, and cooling the plastic in a closed and controlled system. The Vadxx proprietary process is run in proven, off-the shelf equipment such as an extruder, boiler, condensers, and closed piping. The cooking is performed in a closed vessel with heat similar to how water is boiled on a stove. The solid plastic melts and turns into a vapor that that is routed through pipes to another closed vessel where it is cooled and condensed back into a liquid. The liquid is then piped to a storage tank and ready for pick up by a tanker truck.

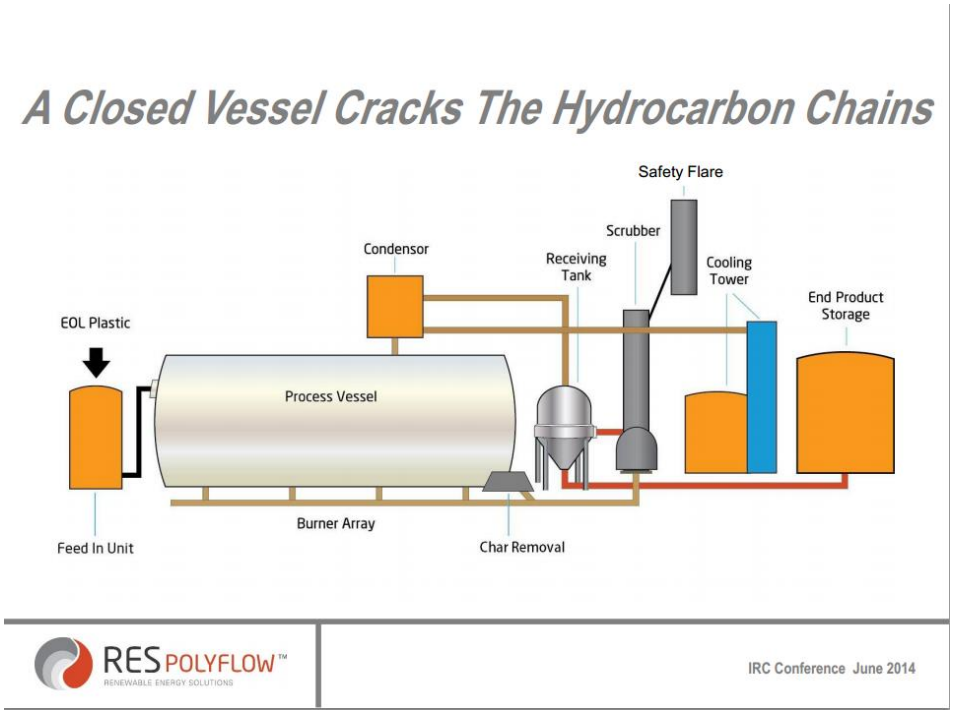


The system's design utilizes one common exhaust system that manages the hot air produced by all of the processing units, while one state-of-the-art wet scrubber ensures that the system meets the most stringent air quality requirements. Regardless of the mix of plastics used, there will be a small amount of nearly clear, odorless emissions from the facility – no more than what would be generated by a large building boiler over the course of a year. The Ohio EPA has issued a final permit for the plastics-to-energy facility, which it has designated as a true minor emitter, the agency's lowest possible emissions rating.

Vadxx's engineering and construction partner, Rockwell Automation, has designed a standard, modular system that can be delivered and constructed anywhere. This standard design requires roughly a 20,000 square foot of building space on a 2 acre site, access routing for about 8-12 trucks per day, standard industrial utilities, and 60 tons per day of waste.

2.2.4 Polyflow. Akron, Ohio, USA

At the core of the RES Polyflow technology is a process vessel with the ability to handle up to 60 tons per day of mixed polymer waste streams that other recycling systems typically have to discard in landfills. By taking in as a lightly sorted and unwashed polymer stream, we make preparation of materials less labor and capital intensive for operators of RES Polyflow equipment. Reduced handling equals higher profitability. For higher volume feedstreams, multiple RES Polyflow process vessels can be installed in parallel with shared feed-in and product removal sub-systems.



Aparentemente se trata de un recipiente cilíndrico fijo, calentado por fuera, alojado en una cámara aislada, el cual mediante un tornillo sin fin movido por un eje central, desplaza el material hacia adelante, permitiendo que la carbonilla salga por el extremo posterior. Los gases de combustión salen directamente a la atmósfera por la parte superior y los gases de pirolisis se conducen hacia un condensador por la parte superior del recipiente.

No explica que sucede con la coquización del material al interior del cilindro

En la página web de la empresa a la fecha (Abril de 2015) se puede ver la siguiente descripción: http://www.respolyflow.com/

…"The finished product generated by the RES Polyflow process is a light, sweet liquid that is highly marketable to a variety of industries. Known as pygas, this stream is equivalent in quality and consistency to benchmark crude oil and can be tailored to the specific requirement of an off-take customer. Diesel fuel, octane enhancers and gasoline blendstocks are just several of the cuts that can be yielded from our end-product. Additional refining equipment can be installed to further extract valuable aromatics from the finished product which in turn can be marketed to a broad audience of petrochemical blenders and manufacturers.

By-products of the production process, namely inert char and a light non-condensable off gas can be safely disposed of or used as a source of fuel for the production vessel itself. Alloys from tire wire, e-waste and other consumer products remain intact due to the low temperature process conditions and can be recovered for recycling as scrap metal. …"

También en la página de la empresa ENRETEC, http://enretecllc.com/technology/ puede verse:

…" ENRETEC, LLC is a recently formed Nevada-based company directing the implementation of Energy Recovery Facilities in the Western United states featuring Powered by RES Polyflow™ patented end-of-life plastic recycling technology.

ENRETEC, was created to exclusively represent, sell, build, own and operate facilities that produce crude oil from "end-of-life" polymers (plastic waste) utilizing a patented, proven, pyrolysis technology. These facilities, termed Energy Recovery Facilities, will receive plastic waste as raw materials and produce crude oil that is equivalent to West Texas Intermediate crude, an industry standard, high grade oil. This patented process was designed for the current waste stream supply of end-of-life mixed-polymers found in Material Recycling Facilities (MRFs), landfills and other sources. "

2.3 Costarica

Noticia aparecida en los diarios el 21 de Abril de 2015

Científicos de Costa Rica convierten desechos plásticos en combustible

Científicos de la Universidad Nacional (UNA) de Costa Rica han encontrado una forma de convertir desechos plásticos en combustible, informó el ingeniero químico Germán Jiménez.

El científico explicó en un comunicado que de cada kilo de desecho plástico pueden producir un litro de diésel, “además de otros subproductos como carbón y un gas similar al propano”.
Jiménez indicó que el descubrimiento se realizó como parte del proyecto “Energías balanceadas” de la UNA, con el que pretendían “encontrar una fuente alternativa para producir combustible”.
“Lo logramos, lo hemos bautizado con el nombre de polidiesel”, expresó el ingeniero químico.
El proyecto ha estado apoyado por el programa UNA Emprendedores y el proyecto UNA Incuba.
“Articulamos lo necesario para que Germán contara con el respaldo de la Escuela de Química de la Universidad Nacional (UNA), y particularmente del estudiante Daniel Arroyo, quien aportó sus conocimientos para el desarrollo del proyecto de polidiesel”, dijo el coordinador del programa UNA Emprendedores, Gerardo Villalobos.
La empresa Constructora Industrial B & B (COBYBSA) se interesó por el proyecto y cuenta ya con “un prototipo funcionando a pequeña escala, y no solo es un negocio, es también un aporte social. Solo imagine cuantas familias se podrían beneficiar con la recolección de plástico”, agregó el gerente de la empresa Roberto Bolaños.
Tanto UNA Emprendedores como UNA Incuba gestionan la eventual salida al mercado del proyecto, orientando al emprendedor, de tal manera que resulte beneficiado.
Según cifras de organizaciones ambientalistas, en Costa Rica se producen mensualmente unas 15.000 toneladas de plástico, de las cuales un 90% no son recicladas.
Vía: EFEVerde
Foto de Reciclado Creativo (cc)
Gestores de Residuos: Plásticos

2.4 Canada

2.4.1 Enerkem

2.4.2 GreenMantra

2.5 Australia

2.5.1 P-Fuel

2.5.2 Toxfree Systems

2.5.3 Ozmotech

Ozmotech, Melbourne-based environmental technology manufacturer, developed its ThermoFuel system using a pyrolysis chamber, a patented catalytic converter and a series of specially built condensers to produce energy-rich diesel fuel from unsorted waste plastics. Plastics that are unsuitable for other recycling purposes because of an undesirable or contaminated mix of polymers are no problem. Ozmotech has spent two years developing the original pyrolysis technology into a

fully operational system capable of producing over 19,000 litres of diesel fuel per day for less than 30 cents per liter. Several systems are already in operation in Japan but the fuels produced are used exclusively for power generation through diesel generators.

Esta es la descripción que hace la Dra. Alka Zadgaonkar, del proceso Ozmotech en el libro (Scheirs, Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics; Overview of Commercial Pyrolysis Processes for Waste Plastics, 2006)

…" THERMOFUEL OF WASTE PLASTIC BY OZMOTECH
Ozmotech have developed a Thermofuel process whereby waste plastic is converted into diesel by thermal degradation in the absence of oxygen. In this process the plastic waste is first melted and then cracked in a stainless steel chamber at a temperature of 350–425◦C under inert gas (nitrogen). The catalytic reaction tower is designed in such a way that hot pyrolytic gases take a spiral or zigzag path to maximize contact area and time with the metal catalyst. The metal catalyst cracks hydrocarbon chains longer than C25 and reforms chains shorter than C6. This leads to the formation of saturated alkanes.
The catalyst is not consumed or poisoned, unlike zeolite catalysts. The catalyst metal plate needs periodic cleaning and polishing.
Polymers containing heteroatoms other than carbon and hydrogen, such as chlorine, oxygen, nitrogen, etc. (polyurethane, Nylon, PVC, ABS, PET) are not suitable for the process as they may cause problems such as plant corrosion and poor fuel quality.

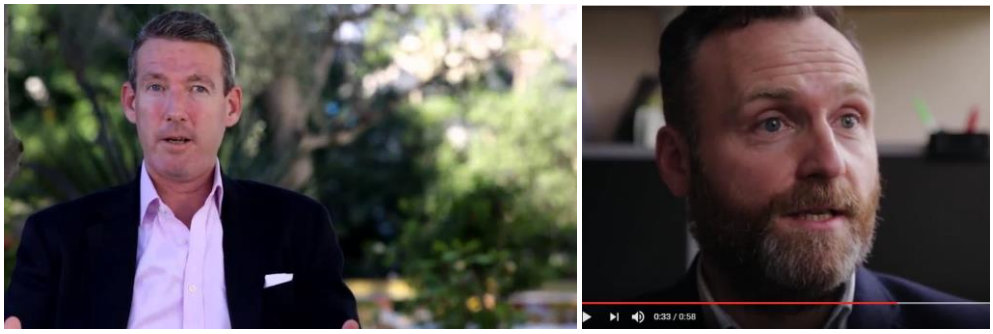
…"

En realidad está por verse si en la mencionada torre de platos metálicos en Zigzag los gases pasan por un proceso catalítico de ruptura para moléculas > C25 y a su vez de "reforming" para moléculas < C6.

Este parte del proceso es muy parecida a la que usa Nill Tech en Alemania y al que usamos en Colombia, cuya labor se circunscribe a una separación fraccionada de ceras de parafina y no a un efecto catalítico.

2.6 Inglaterra

2.6.1 Cynar (http://www.cynarplc.com)



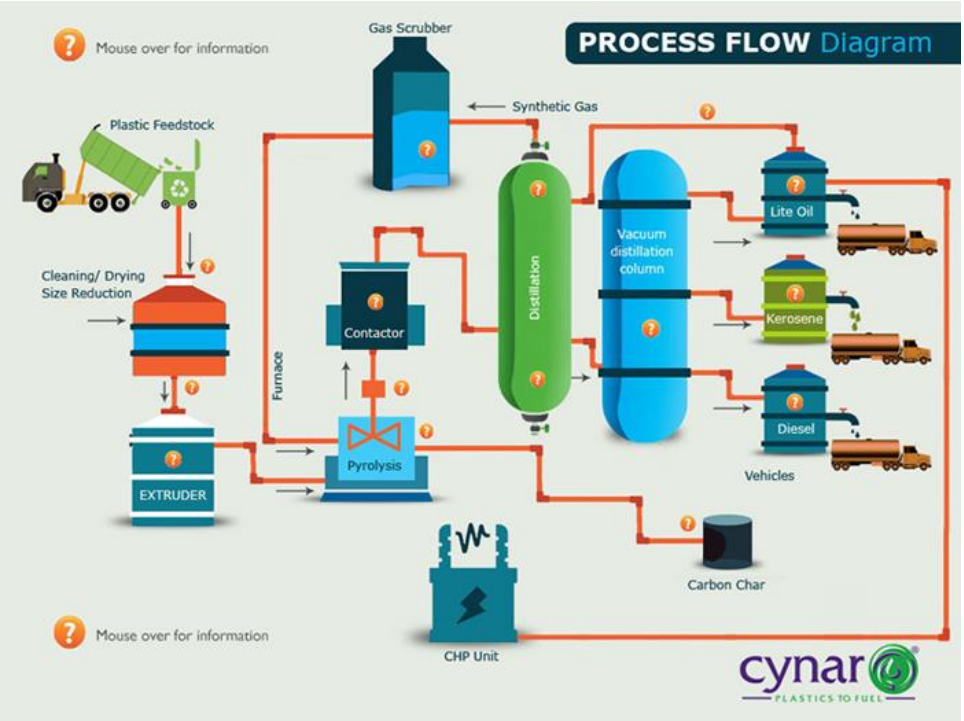
Michael Murray y David McNamara CEO y Director Técnico de Cynar PLC.

Esta compañía ha desarrollado su tecnología en Irlanda y luego ha construido plantas en otras partes del mundo. Cuenta con el apoyo tecnológico e la Universidad de Loughborough University, Department of Chemistry R&D. Ha ganado algunos premios de Innovación en Europa y ha realizado importantes desarrollo en otros países, especialmente en España, donde se han instalado con sutecnología dos plantas en producción. Una en Almería y otra en Sevilla con la sociedad Plastic Energy que dirige el Sr. Carlos Monreal.

El Sr. Carlos Monreal Pdte. de la Compañía española Plastic Energy, licenciatarios de Cynar PLC.

El principio básico de la tecnología Cynar es un proceso en el que se calienta y se degrada térmicamente el plástico en ausencia de oxígeno, llamado conversión anaeróbica térmica (TAC). Los gases resultantes del proceso se separan por destilación a tres CynFuels líquidos™: CynDiesel™, CynLite™ y CynKero ™. Estos según la empresa representan combustibles de bajo contenido de azufre y de alto Cetano.

En el proceso Cynar, los plásticos utilizados son pre-procesados para reducir el tamaño y eliminar cualquier contaminante, humedad y/o materiales no plásticos de la materia prima. El plástico triturado se carga a través de un sistema de fusión en caliente (Extrusora) directamente en las cámaras del horno. Allí la agitación comienza a igualar la temperatura y homogeneizar las materias primas. El proceso TAC comienza entonces y el plástico se convierte en un vapor. Los materiales no plásticos caen al fondo de la cámara.



El vapor del horno pasa al contactor, el cual rompe (hace cracking) los carbonos de cadena larga y permite que los vapores condensables necesarios de cadenas más cortas pasen a la columna de destilación. El sistema desvía el gas no condensable a través de un lavador y luego de nuevo a los hornos para calentar las cámaras. Los vapores condensables pasan a la columna de destilación para producir aceite ligero y Diesel en bruto. El aceite ligero se pone en el almacenamiento. El Diesel en bruto se hace pasar a la columna de destilación al vacío para ser refinado adicionalmente y producir Diesel, queroseno y aceite ligero. Los destilados luego pasan a los depósitos de almacenamiento.

El sistema clave de la tecnología TAC es la cámara primera, en la cual se realizan las funciones esenciales de la homogeneización y la descomposición controlada en un solo proceso.

De acuerdo a la patente No. WO2011077419 (A1) (McNamara & Murray, 2011) asignada al Sr. David McNamara y Michael Murray el procedimiento para el tratamiento de residuos plásticos para proporcionar al menos un producto de combustible dentro de especificaciones es el siguiente:

“El material de plásticos se funde (4) y luego se piroliza en una atmósfera libre de oxígeno para proporcionar gases de pirólisis. Los gases de pirólisis se ponen en contacto con las placas (13) en un recipiente contactor (7) de manera que algunos componentes de los gases de cadena larga se condensan y vuelven a pirolizar más para lograr la degradación térmica. Los componentes de los gases de cadena corta salen del contactor en forma gaseosa; y proceden a la destilación para proporcionar uno o más productos de combustible bajo especificación. Hay una tubería (12) que une directamente la cámara de pirólisis (6) para el contactor (7), adecuado para el transporte hacia arriba en movimiento gases de pirólisis y hacia abajo fluyen líquidos de cadena larga para la degradación térmica. Hay una torre de destilación al vacío (26) para su posterior procesamiento de los líquidos provenientes de la primera columna (atmosférica) de destilación (20). Se ha encontrado que por tener la degradación térmica en la cámara del contactor y

pirólisis y por tener una segunda columna de destilación, al vacío, se ayuda a proporcionar una particular buena calidad del combustible líquido en la especificación."

2.7 Japón

2.7.1 Blest Corporation

http://www.blest.co.jp/

El Sr. Akinori Ito de Blest Co. Japón, ha desarrollado un proceso con una máquina portable de pequeña escala, con capacidad de 1 kg, que transforma plásticos en combustibles líquidos. La empresa fabrica hoy en día máquinas de mayor capacidad. Esta máquina es llevada a los colegios y el Sr. Ito realiza así una labor educativa a nivel de escuelas de primaria y secundaria.

El Sr. Akinori Ito de Blest Co. Japan.

From the University of United Nations in Tokyo …. "Akinori Ito created a company called "Blest Co." and decided to use his new invention to teach the younger generation. His machine is small enough that he can take it on a plane. He and his team travels to Africa, The Philippines, and The Marshal Islands to teach kids about plastic conversion to oil. They gather garbage from the ground or trashcans and show the children how they can convert plastic into oil. Ito's company also started the "School Oil Field Caravan". It looks similar to a food truck, but it is full of conversion equipment. This caravan travels to different schools and Universities in Japan, and other parts of Asia, such as India and Nepal. They encourage the students to gather up their plastic garbage and bring it to the caravan and then do demonstrations on how to convert plastic to oil. Ito says, "People begin to see that this is not garbage, the bottle cap, the lunch container is oil. People don't know that garbage is oil, that's why they are throwing it away. If they know it becomes oil, they collect it. They see it isn't waste, it's treasure." Ito believes that the world's CO2 emissions could be decreased by 80% if the whole world converted their trash back into oil, instead of relying on oil that is transported from far away countries.

Fuera de lo anterior, la compañía del Sr. Akinori Ito también construye máquinas para la destilación fraccionada de los combustibles de diversos tamaños hasta Industriales.

Igualmente el Sr. Akinori Ito ha publicado un video que se ha hecho viral en la red.

https://www.youtube.com/watch?v=8CD_FZssFT4

El vehículo de la campaña "School Oil Field Caravan" liderada por el Sr. Akinori Ito en una parada de su itinerario.

La campaña escolar educativa denominada "School Oil Field Caravan" ha transitado por varias ciudades del Japón y otros países asiáticos llevando un mensaje educativo a la niñez sobre la utilidad del plástico como fuente de petróleo.

http://www.ecoparty.tv/2011/04/21/ecoparty-school-oilfield-caravan-report-013/

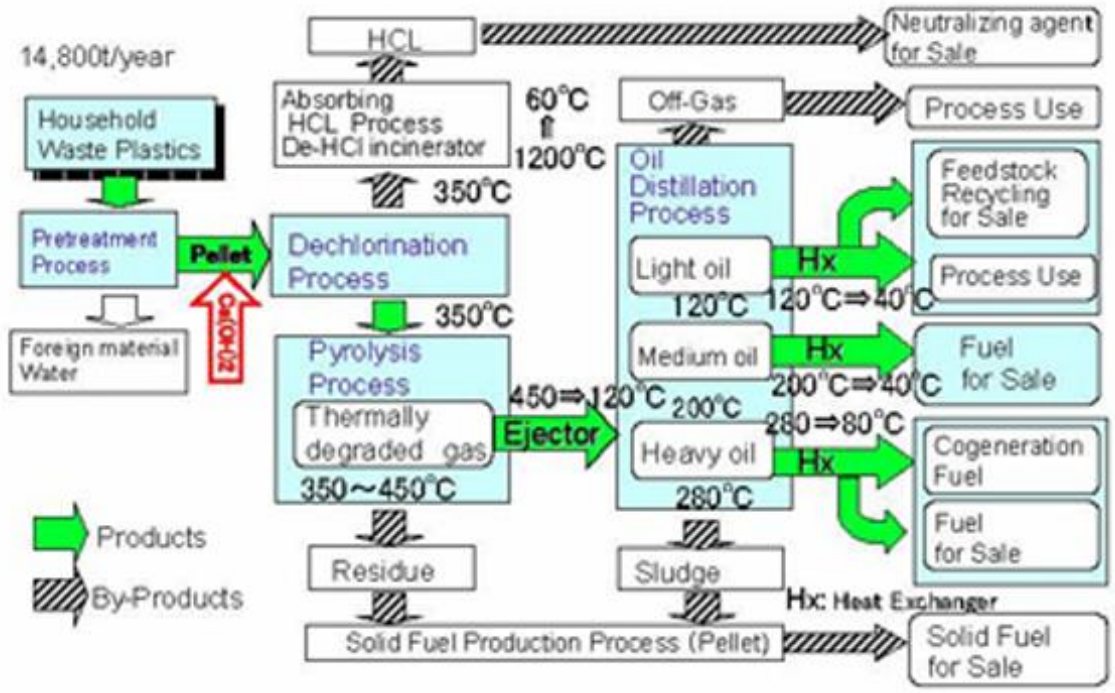
2.7.2 Sapporo Plant

The Sapporo Plastic Recycling ("SPR") established a fully commercial plastic liquefaction facility on the island of Hokkaido in 2000 that has the capacity to recycle over fifty tons a day of mixed plastic waste. From this waste stream, the advanced thermal process recovers light oil that is used as a chemical feedstock for the production of new plastics, a medium fuel oil equivalent to diesel and a heavy oil that is used to generate electricity for export to the grid.

SPR has developed a unique and flexible business model that allows it to not only recycle the 3P's but large loadings of PET and PVC (20% by weight), which are considered contaminants in other liquefaction facilities. The SPR technology has a patented the de-chlorination process that removes the hydrochloric gas produced by the thermal decomposition of PVC and uses water to convert the gas into hydrochloric acid leaving only 100 ppm of chlorine in the oil products. Additionally, by undertaking several years of research using a special catalyst mixed with the plastic waste in optimal quantities, SPR has learned to deal with the benzoic

acid produced by the liquefaction of large loadings of PET, without affecting the pH of the oil product.

These advances and numerous other technology refinements has allowed SPR to develop the Cascade Recycling System, where plastic from the municipal solid waste stream can be mixed with the rejects and residues from other mechanical or material recycling operations, which typically amount to forty or fifty percent of their throughput. The residue material has a high PET and PVC content, but in the SPR system it can be blended with the MSW plastic stream at up to forty percent by weight without any adverse effect on the reactor or product quality. Over 100,000 tons of plastic has since been recycled and SPR has an excellent safety record and consistently produces high grade products.



Flow sheet of the Sapporo Plant in Hokaido Japan.

2.8 Corea

2.8.1 Eco Creation

http://www.ecocreation-in.com/default/

https://www.youtube.com/watch?v=qyHEZhTg01M

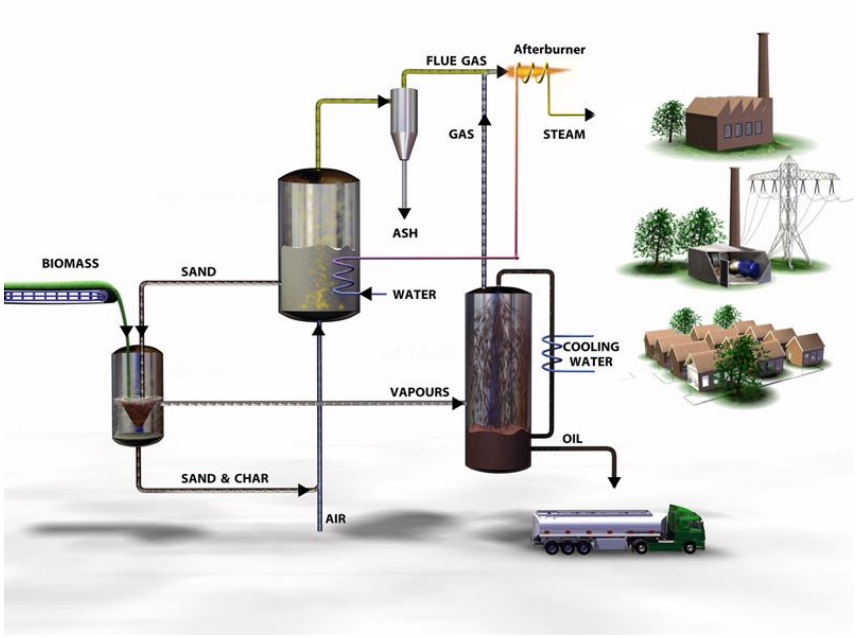
2.9 Holanda

Aunque en Holanda no hemos encontrado trabajos de despolimerización de plástico, los mencionamos aquí por los muy importantes trabajos de BTG – (Biomass Technology Group)- de la Universidad de

Twente. Importante por la invención y el desarrollo del reactor de cono hueco para la reacción de la Biomasa con Arena Caliente para la producción de Bio-oil.

BTG-BTL pyrolysis process

Our pyrolysis process converts up to 70 wt. % of the biomass feedstock into bio-oil and the remaining part into char and gas. Since 1993 BTG has played an active role in numerous projects on fast pyrolysis. BTG's unique and patented pyrolysis technology is characterised by an intense mixing without the need for an inert carrier gas. BTG-BTL's has taken BTG's patented RCR (Rotating Cone Reactor) fast pyrolysis technology and engineered it into a commercial industrial installation. The improved RCR design results in a remarkably **small reactor, reduced system complexity and minimum down-stream equipment size** compared to competing pyrolysis technologies. A process flow diagram of BTG's fast pyrolysis process is given below.



2.10 Suiza

http://www.granit.net/typo3/index.php?id=4
http://www.diesoil.eu/technologie/
http://www.plastoil.com/

Process overview

Major process steps:

Plastic preparation and storage
Melting
Cracking

Distillation
Final treatment and analysis
Storage and offloading

•No catalysts are used in the PLASTOIL process.
• Waste gases and light fraction liquids are used for heat generation.

•Fuel Distribution

Clients for a PLASTOIL plant's end products are particularly the chemical industry, utility providers and large logistics companies.

PLASTOIL plants offer their clients low-sulphur (<50ppm) diesel fuel, while constituting a solution to a steadily increasing waste problem and a way to improving energy efficiency

Notas de Prensa

Plastoil

18 de diciembre de 2006 - 19:28

'Del final, otra vez al principio'. Una firma suiza transforma la basura de plástico en su materia prima original: el petróleo.

Por este proyecto, la Reststoffverwertungs AG (RVA) ha recibido el premio a la Innovación del cantón de Zug. La técnica de transformación de plástico en petróleo es conocida desde los años 30, pero en el ámbito industrial es aplicada a partir de las investigaciones de la firma alemana Nill Tech, socia de la Reststoffverwertungs AG (RVA).

Esta empresa de aprovechamiento de residuos ubicada en Sihlbrugg (pueblo ubicado entre los cantones Zug y Zúrich) es la primera a escala mundial que está en condiciones de producir 1.000 litros de petróleo por hora.

Bolsas, sillas del jardín, juguetes, botellas de champú, envolturas... la basura de plástico aumenta inexorablemente, también los problemas para deshacerse de este material que no se descompone naturalmente.

Recolectan basura de plástico y pagan por ella.

Mientras las plantas de incineración de basura en Suiza evitan los desechos de plástico hasta donde es posible, la RVA de Sihlbrugg la busca y hasta paga por ella. Desde hace dos meses, la basura de plástico de los municipios de la región de Zug es recolectada en sacos especiales y transportada a Sihlbrugg. Un saco con un volumen de 400 litros cuesta 15 francos, mucho menos que una bolsa de basura corriente.

En promedio, 100.000 habitantes suizos tiran 2.000 toneladas de plástico a la basura en un año. Si se considera a los negocios y a la industria, pueden ser hasta 6.000 toneladas. A partir de esta basura, la RVA

puede producir 7,5 millones de litros de combustible, cantidad suficiente para calentar a 3.000 viviendas unifamiliares durante un año, sostiene Joe Imgrüth, jefe de esta planta procesadora de plásticos.

Hasta el momento, el petróleo producido en Sihlbrugg – 1.000 litros por hora – es utilizado por la Firma Nutritec de Hochdorf (cantón Lucerna) para el propio suministro de energía.

Duplicará su capacidad

"El petróleo 'extra light' que producimos puede ser usado como combustible fósil o en aplicaciones técnicas e industriales", señala Imgrüth. La planta, donde trabajan por ahora cinco personas, tiene capacidad para transformar 4.000 toneladas de plástico al año. Esta es la primera instalación de esta dimensión a escala mundial y pronto esta capacidad será duplicada, agrega.

El sistema de recolección de la basura de las viviendas, los negocios, la industria, la agricultura y la construcción, junto con la técnica de separación automática, garantizan la cantidad de plástico necesaria, según Imgrüth.

La instalación en Sihlbrugg está equipada para un funcionamiento automático. Allí la basura de plástico es triturada mecánicamente. Luego, con un imán y un tambor para limpiar desechos, se separan los cuerpos extraños como madera, papel, metal, vidrio y minerales.

Tecnología cara pero eficiente

"Con la actual tecnología de imanes y de separación apoyada en sensores no es un problema separar la basura. No es una tecnología barata pero sí muy eficiente, lo cual es decisivo, pues la limpieza del plástico influye en la calidad del producto final", aclara Imgrüth.

El proceso de transformación de plástico en petróleo se realiza a temperaturas que oscilan entre 300 y 400 grados en un reactor sin presión. El calor quiebra las cadenas de moléculas de la materia plástica y los gases que se forman en este proceso son condensados, enfriados y licuados en combustible.

El balance energético de la RVA es excelente, según Imgrüth. "En la polimerización del petróleo en plástico se pierde alrededor del 15% de la masa. El proceso inverso – la conversión de plástico en petróleo – es igualmente eficiente".

Es decir, de un kilo de plástico doméstico, en Sihlbrugg se produce casi un litro de petróleo. Y como un litro de petróleo pesa sólo 0,84 kilos, aquí se pierde nuevamente sólo 15% de la masa.

Por estos resultados, la RVA considera vender su petróleo como combustible compatible con el medioambiente. "Visto en conjunto, el reaprovechamiento de una materia prima es un proceso sostenible", asegura Imgrüth.

Además, "el gasto de energía de nuestra planta es bajo, pues con los gases producidos durante el proceso de transformación se puede accionar al mismo tiempo el sistema de calefacción. Por lo tanto, el consumo de electricidad no es muy alto".

Una alternativa para países en desarrollo

Lukas Gutzwiller, experto de la sección Política Energética de la Oficina Federal de Energía, considera que el proyecto tiene perspectivas. "En la primera línea de reactores han invertido cinco millones de francos con los que pueden captar 7,5 millones de litros de petróleo por año. Son cifras impresionantes".

El desafío, según Gutzwiller, es cómo esta firma va a captar tanta basura de plástico. "Tiene que recibir suficiente cantidad de basura - probablemente no sólo de la Suiza central como hasta ahora - más aún si se considera que en adelante va a ampliar su infraestructura".

Aun cuando la basura provenga de otras regiones del país, se justificaría el transporte, ya que éste no demanda mucha energía. Por ejemplo, si se trae etanol de Brasil en barco, el gasto energético por litro es del 5%, máximo 10%, lo que en realidad no es significativo, explica.

Gutzwiller explica que otro desafío para la RVA es la separación del plástico de otros residuos. "Conseguir un plástico limpio, libre de desperdicios orgánicos, metales u otras sustancias es decisivo en el éxito de esta empresa. Sería de gran ayuda que los municipios puedan separar el plástico de otros residuos".

La tecnología para reconvertir el plástico en petróleo, aun cuando necesita mucho mantenimiento, sería apropiada para los países en desarrollo, donde la separación manual del plástico sería más barata. Una instalación como la de Sihlbrugg en esos países sería, de hecho, una mejor alternativa que los rellenos sanitarios, considera Gutzwiller.

En una fase piloto, esta firma evalúa la calidad del petróleo. También la Oficina Federal de Medioambiente recibe los resultados de las mediciones y de los análisis. "En principio producimos sólo combustible, pero en una fase posterior sería posible que los motores Diesel también funcionen con el 'plastOil', dice Imgrüth.

El primer equipo de reactores en la RVA costó 5 millones de francos. Para duplicar la capacidad a 8.000 toneladas anuales se calcula que se necesitan inversiones adicionales de tres millones de francos y tres puestos de trabajo suplementarios.

Según Imgrüth, la planta de Sihlbrugg también está disponible como instalación de experimentación.

7 Datos clave

El Premio a la Innovación del cantón Zug está dotado de 20.000 francos. A la edición 2006 del premio postularon 16 empresas. El jurado eligió el proyecto 'plastOil' de la RVA AG.

Esta empresa fue fundada en 1993 por Risi AG para desarrollar y aplicar nuevas tecnologías medioambientales. La Risi AG está especializada en el manejo y eliminación de desperdicios.

Contexto

La basura compuesta por plástico es un problema cada vez mayor. No se descompone y las plantas incineradoras de desperdicios la evitan en lo posible.

El plástico se compone casi exclusivamente de petróleo.

La polimerización es una reacción química en la que dos o más moléculas se combinan para formar otra en la que se repiten unidades estructurales de las primitivas y su misma composición porcentual cuando estas son iguales.

Con una superficie de 239 km², el cantón Zug es uno de los más pequeños y más ricos de Suiza.

Swissinfo, Rosa Amelia Fierro.

2.11 Rusia

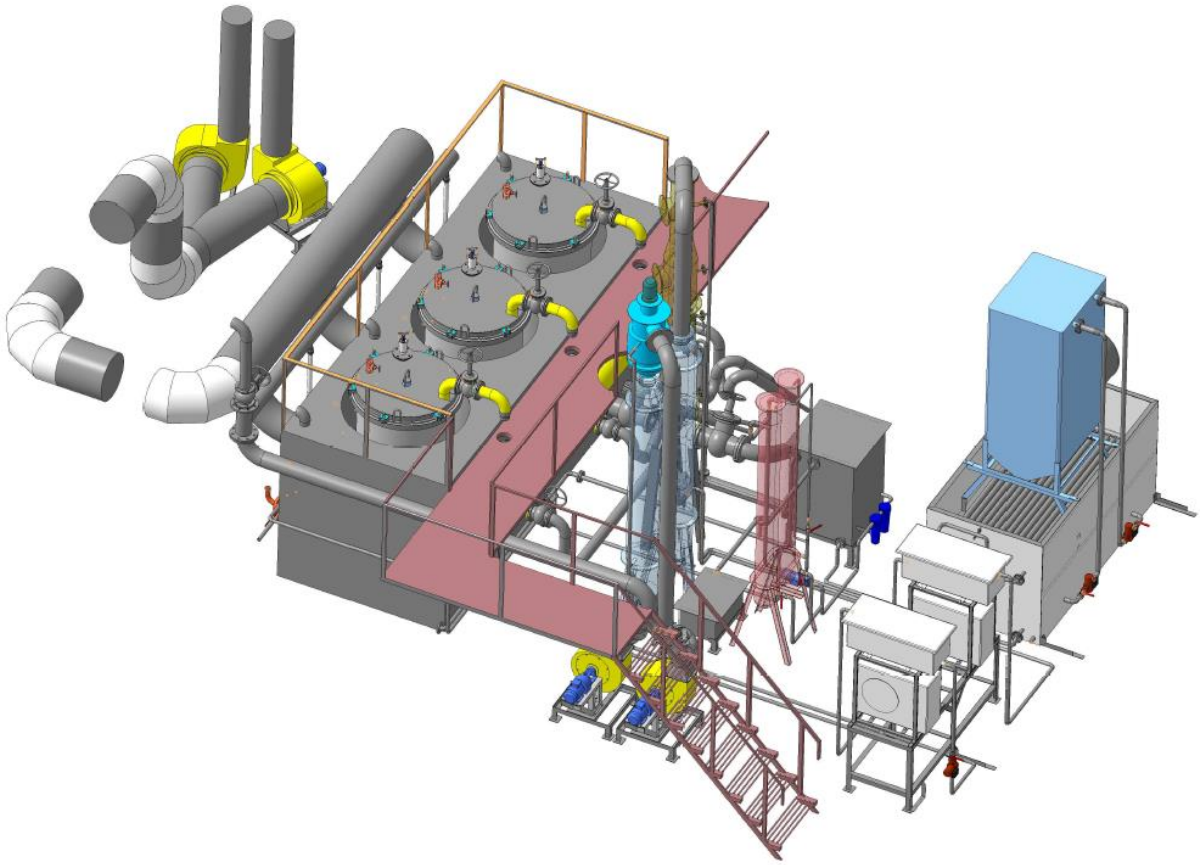
En Rusia existen dos compañías que trabajan con la tecnología de marmita vertical estacionaria, tecnología de operación intermitente muy difundida en esa región del mundo. Algunas de ellas operan en forma semi-continua a base de varias marmitas en serie. Ellas son:

2.11.1 Tkomplex

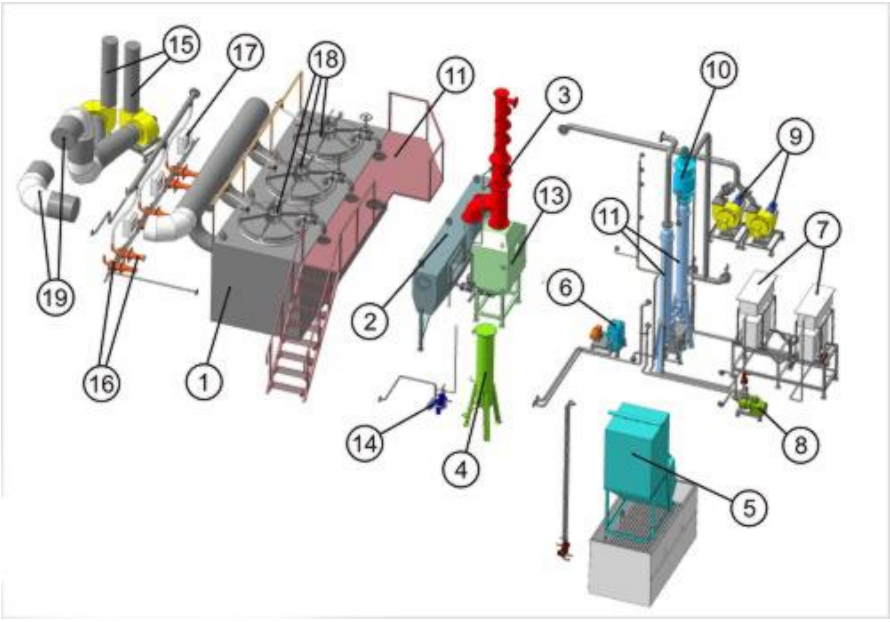
Ubicada en la provincia rusa de Rostov del Don, Technokomplex es un fabricante y proveedor de plantas de pirólisis a pequeña escala, suministra máquinas de pirólisis y equipos auxiliares para procesar productos en combustible líquido en fracciones comerciales.

Sus máquinas son relevantes en el campo de la pirolisis de artículos industriales de caucho, plástico, petróleo crudo y aceites usados para convertirlos en productos comercializables (carbon black u hollín industrial, carbono activo, mazut, diesel, gasolina).

Technokomplex ha desarrollado tecnología de pirolisis y ha mejorado con cada nueva planta, mediante un constante análisis de datos, y la retroalimentación obtenida con el contacto de los socios que operan este equipo.



Batería de tres crisoles TKomplex, torre de condensación y Chiller de enfriamiento.



1 – lined pyrolysis furnace
2 – collector
3 – scrubber
4 – tank for pyrolysis fuel supply
5 – cooling tower
6 – heavy fractions pump
7 – chillers
8 – agent transfer pump
9 – pyrolysis gases fans
10 – centrifugal separator
11 – tube condenser
12 – operational site
13 – receiver for condensed pyrolysis fuel
14 - pump for transfer of pyrolysis fuel into burners
15 – exhaust gases fan
16 – combined burners
17 – burners control unit
18 – crucibles
19 – smoke exhauster

Planta en Barramquilla, Colombia. Dos (2) Baterías de 3 marmitas c/u. Al Fondo las baterias de enfriamiento y crisoles e reserva.

Una característica relevante de sus equipos es la batería de tres marmitas, en la cual hay una caliente otra a medio proceso y otra empezando proceso mas fria. Con esto logran una relativa economía de combustible al emitir los gases a la atmósfera no tan calientes.

2.12 Ucrania

2.12.1 TTgroupworld

http://ttgroupworld.com/en/

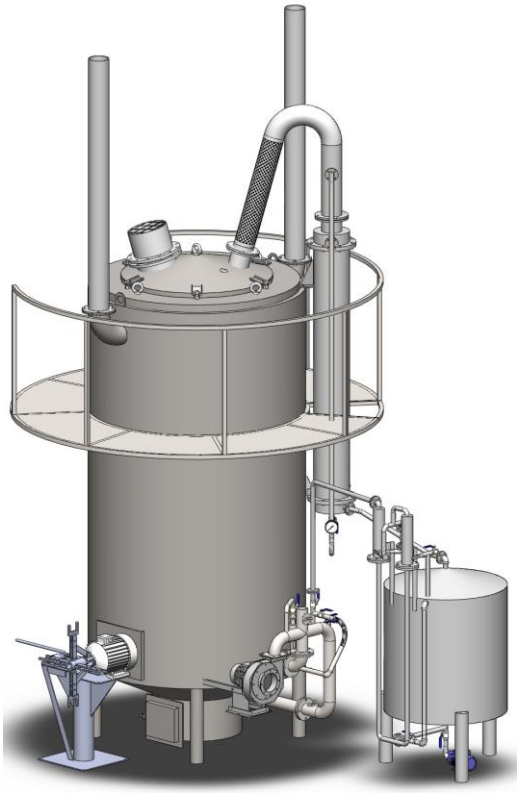
Inicialmente creada en la Republica de Crimea, Biodiesel Crimea, hoy funciona como empresa Rusa.

Offices:

1. 295013, Russian Federation, Republic of Crimea, Simferopol, Danilova str. 43
2. 286-288, CHARMINSTER ROAD, BOURNEMOUTH, BH8 9RT, UNITED KINGDOM

Tel: +44 1202 28 11 55

Se distingue por el tipo de reactor extraíble consistente en una retorta vertical estacionaria.



https://www.youtube.com/watch?v=XwJYKGpoQ0M
https://www.youtube.com/watch?v=uSZ1yIPMddQ

2.13 Pakistán

2.14 México

2.14.1 Sr. Marcelo Fernández; Monterrey

https://www.youtube.com/watch?v=lYvmv8xSNYc

El Sr. Marcelo Fernández, Partner de Alphakat, Alemania.

2.14.2 Sr. Gerardo Nungaray de Zacatecas

El Sr. Francisco Gerardo Nungaray Benítez de Zacatecas ha hecho una máquina portátil de aproximadamente 200 kg de capacidad. Tiene un domo como tapa, el cual le permite cierta cantidad de reflujo. Además posee un cilindro pequeño a la salida del domo, cuya función aparente es alojar catalizador para la realización de catálisis en fase gaseosa. También utiliza una centrífuga, aparentemente para separar las parafinas sólidas cristalizadas. Su sistema de condensación y enfriamiento es bastante compacto. Utiliza para la calefacción del horno los gases de combustión así como algunos aceites que resultan como subproducto del proceso.

https://www.youtube.com/watch?v=WzTEY2VFeLo

El Ing. Francisco Gerardo Nungaray de Zacatecas con su máquina portátil de pirolizar plástico.

2.14.3 Ing. Edgar Padilla de Salamanca Gto.

El Ingeniero Edgar Padilla de Salamanca, Guanajuato, ha desarrollado un proceso utilizando un reactor de tipo estacionario Vertical, calentado por convección, el cual le permite obtener por condensación fraccionada combustibles tales como Gas, Gasolina, Diesel, Fuel Oil, Parafina y Coque.

https://www.youtube.com/watch?v=tZhw9udMc7U
https://www.youtube.com/watch?v=Q3VhiFetCwQ&feature=youtu.be&a=

2.15 Filipinas

https://www.youtube.com/watch?v=Smwu3_GwUs0

FILIPINO INVENTOR TURNS PLASTIC TRASH INTO LIQUID GOLD July 18, 2012

El Sr. Jayme Navarro en las Filipinas, ha desarrollado una tecnología pirolítica que le permite convertir plásticos de deshecho en Diesel, Gasoline, & LPG de bajo contenido de Azufre.

A commerce undergraduate, who have been passionately fascinated by the versatility of plastics, have continuously evolved his products over time.

He started off around 1970 when he started to recycle plastic scraps to make plastic twine, straws and sticks in Bacolod. Around 1983, when the plastic resin was in all time high, he experimented again and was able to produce liquid hydrocarbons, but, the project was not yet feasible at that time so he just recycled banker oil to get clean motor oil for two stroke motor engines. After 10 years, he then invented and recycled discarded batteries as the materials for plastic pipes for drainage.

But not until 2005 when his sister, encouraged him to try to find ways to recycle plastic bags and the likes to something useful… and he did.

Plastic trash into fuel - Gasoline, Diesel & Kerosene

Pyrolysis is a fairly simple process, it starts by drying plastics to be processed. They are then shredded into smaller pieces, and heated in a thermal chamber. The melted plastic is continually heated until it boils and

produce vapors. The vapor is passed into cooling pipes and distilled into a liquid which is chemically identical to regular fuel.

The process itself is already amazing, but what is more amazing is the fact that the fuel it produces actually burns cleaner the regular fuel. Since gas from plastic has lower sulfur content. Plus with low production costs and an overwhelming supply of plastic trash, the fuel is about 10% to 20% cheaper.

The thermal chamber used in the process is designed to have very low oxygen, causing the plastics to melt into a liquid rather than burn. The vapor it produces is just like vapor produced when boiling water. Not only is the process producing a cheaper and cleaner fuel and reducing plastic trash and pollution, it is also an environment friendly process.

The company does not claim to have invented the process, since several inventors and companies has already turn plastics to fuel. However, they have created their own unique system and have an approved patent with the Intellectual Property Office of the Philippines.

A Pyro-Green plant has now been running for three months, producing 1,600 liters of fuel from 2 metric tons of plastic daily. The fuel produced is continually being tested in vehicles, and so far they have very good results.

Large-scale implementation of the system will definitely help the environment and significantly reduce the country's garbage problems. In can provide an alternative source of fuel, and if widely used, it would decrease pollution from vehicle emissions as well.

2.16 India

2.16.1 EPF Zadgaonkars' Eco-friendly Plastic Fuel.

https://www.youtube.com/watch?v=hwka_iV-4nI
http://www.ipiindia.org/recycling?task=callelement&format=raw&item_id=967&element=cf0577f3-519f-4fe3-9d25-658179076aff&method=download

2.16.2 Pyrocrat;

2.16.3 Baghirat;

Video de Baghirat en la India. Horno Rotatorio mediano, con Tapa Full Sección
http://www.youtube.com/watch?v=z5c_a-onB6E

2.17 China

2.17.1 Niutech;

http://www.niutech-energy.com/

2.17.2 Parc

http://www.plastic2x.com/downloads/eP2FPresentation.pdf

2.17.3 Hong Kong

La empresa Ecotech Recycling dirigida por el Sr. Ming Cheung realiza el proceso de pirólisis y apoya a la población desfavorecida. Desconocemos si a la fecha está realizando la refinación de los combustibles producidos para uso vehicular.

http://www.ecotechrecycling.com/eng/ecotech_eng.html

Ver Video

https://www.youtube.com/watch?v=BeccQTyGVX0

2.18 Indonesia.

Video Callejero
http://www.youtube.com/watch?v=XDJFt0Ui-Z8&feature=related
Chicas de Bachillerato haciendo Pirólisis
http://www.youtube.com/watch?v=gIC7ofYxzoQ&feature=related

2.19 Honduras

Video de la Planta de Reinpsa en Honduras; Obtención de Diesel a partir de Aceite usado y Plástico
http://www.youtube.com/watch?v=BsnkjGzWLbg

2.20 Etiopia.

Video del Hombre de Etiopia

a) http://www.youtube.com/watch?v=lYuX_rMCfbk
b) http://www.youtube.com/watch?v=1Qi54pTAXZ4

2.21 Otros

A continuación publicamos una lista de las empresas que manejan proyectos de energías alternativas, entre ellos algunos de conversión de plásticos en Combustibles, que han sido identificadas en todo el mundo aparecida en la publicación Silicon Investor el 8/2/2013.

Dow - Klean Industries
Waste Management - Agilyx - AG Plastic
Alphakat - Covanta
ABRI-Tech
AK-ER Bioenergy-AKER BIOENERJI
Active Pyro
Agri-Therm
Air Products - AlterNRG
Alka Zadgaonkar
Alter NRG
Alton Technologies
Anhui Oursun Environmental
Technologies China Hefei in Anhui, China
Arrow Line
BLEST
BTG-BTL
Bhagirath Equipments
BioSyngas
Biobot
Blowdec

Blue Horizon Industries Inc.
Cassandra Oil
Centre for Renewable Energy and Sustainable Technologies - CREST
Chevron
Chinook Energy
Cielo Gold Corp.
Climax Global Energy* Allendale, South Carolina
Cool Planet Biofuels, Inc.
CT Systems
Cynar
DAP
DINTER
Divya International
Dynamotive Energy Systems
ECO – Int'l Marketing Korea
EPYR - Ecoproject
Eco Creation
EcoFuel Technologies
Ecoplastifuel
Eco Waste Solutions
Energy Dynamics Corporation
International- EDCI
ENRETEC
Expander Energy
International (EDCI)
Enerkem
Envion* Washington, D.C.
Erus
Fueltech
Fuji Recycle Industry
Fulcrum BioEnergy
GB Pyrolysis
GEEP* Barrie, Ontario (Alphakat tech)
GIPO - Garbage In Power Out - Sustainable Waste Power Systems, Inc.
GRANIT SYSTEM S.A.
GenAgain Technologies (Agilyx)
Global Clean Energy, Inc.
Globalfinest
Green Light Energy Solutions Corp. - GLES
GreenMantra Recycling Technology
Toronto , Ontario
Harita-NTI
Harris Corporation
Homogenizer
HTF - United States Patent Application 20120266529
IWT - Interstate Waste Technologies
IndoGrec Ltd.
InEnTec
Ineos
InterGen Energy Ltd.
Jiangsu
Jinan Eco-Energy Technology Co.
Joule Unlimited
KK Plastic Waste Management Limited (KKPWM)
KleanTech Industries
Kool Manufacturing Company
Kouei Industries International
Linck - United States Patent Application 20100132258
Lisa Sreejith, N. Sitaraman
Lyns Ltd
Manoj Sharma/Nilachal Bhattacharya
Martin Linck Gas Technology Institute
Mazda
Metso
Mitsui Bussan Plant & Project Corp (MBP)
Mitsui Takuma
Mobil
Mobil Catalysts
Moonlight Engineering Company
NTIC
Natural State Research (NSR)Stamford, Connecticut
Nature's Fuel
New Fuel Systems Inc
Nexus Fuels Atlanta, Georgia
NiuTech Energy Ltd.
Northcore Technologies Inc.
Northeastern University Gas (skips

distillation process)
Northern Technologies International Corporation - NTIC
NWRWMG
Origo
OSGC
P-Fuel, Ltd. Australia
PARC - Plastic Advanced Recycling Corp
PATPERT TEKNOW SYSTEMS - Patpert Technow Systems
PER Global Solutions
PYTEC
Pacific Pyrolysis - PacPyro
Phoenix/Phoenix Depot International Inc.
PK Clean
Pirotex
Plasco
Plasma Energy
Plastic2Fuel
PlastOil Switzerland
Poly-Green Technology and Resources
Polyflow - RES Polyflow
Polymer Energy
Polymer Energy U.S. Thailand, India
PyroPure
Pyrocrat
Pyrolysis Oil (http://www.pyrolysisoil.net/)
RESEM - Ruixin Environmental Specialty Equipment Manufacturing
RODECS
Rational Energies
Recarbon corp. Kingston, Pennsylvania
Reklaim
Recycle Energy Co., Ltd.
Recycled Energy Corporation (REC)
Recycling Technologies
RES Polyflow
Robau
Royco process
Ruixin Group
Sapporo Plastic Recycle Co. LTD. (SPR)
SBC2 - Scandinavian Biofuel Company
Siemens
SIERRA ENERGY
SITA
Sanjivani Phytopharma Pvt Ltd
Smuda Process
Solazyme
Solena
Splainex Ecosystems
Standard Oil International Ltd.
Steeper Energy
Suez Environnement
Syngas
TPL GMBH
T Technology Poland (Zbigniew Tokarz)
Technokomplex
Telford Envirotech Group Ltd.(Hong Kong)
Texaco gasification technology
Titan Machnery
Tosoh Corp
UE Korea
USED TYRE DISTILLATION RESEARCH LIMITED
Vadxx* Cleveland, Ohio
VC Cooke
Ventana
Vipar Engineering
WO2011077419
WO2012065342
WTEC - Waste To Energy Canada
Xinxiang Huayin
Xinxiang Xinda Energy Equipment Co., Ltd.
Xybernetizen
Zorba Industries
ZSCT Equipment

3 Justificación

Las razones y considerandos que justifican un emprendimiento para la obtención de combustibles a partir del Plástico Basura son los siguientes:

1.1. En Colombia se producen diariamente alrededor de 16000 toneladas de basura, de las cuales aproximadamente 6000 ton corresponden a Bogotá.

1.2. De estas basuras solo se aprovecha el 12-13 % ya que en su gran mayoría la basura está compuesta de materiales que en la actualidad no son reciclados.

1.3. Muchos de estos materiales, no son reciclados debido a su alto grado de contaminación y mezcla con desechos orgánicos y otra clase de materiales, lo cual los hace inservibles para los procesos de reciclado tradicional mecánico.

1.4. La necesidad de caminar hacia un esquema de Basura Cero, para alargar la vida e impedir la colmatación de los rellenos sanitarios y hacer más eficiente la sociedad en su conjunto.

1.5. De estos materiales se pueden obtener diversos tipos de combustibles, entre ellos, pellets sólidos, Briquetas, Aceites pesados, Aceites livianos y destilados equivalentes al Fuel Oil, Kerosene, Diesel y Gasolina.

1.6. De los deshechos que van a los rellenos sanitarios, cerca del 40 % corresponde a residuos con potencial uso como fuente de los combustibles ya mencionados.

1.7. No existe en Colombia una Normatividad que estimule y favorezca el desarrollo de esta clase de industria, que defina su status jurídico y que abra puertas a la posibilidad de comercialización de productos vehiculares, toda vez que la comercialización de los mismos se encuentra monopolizada por la estatal petrolera y normalizada en Colombia únicamente para Combustibles sólidos como el Carbón, combustibles líquidos derivados del Petróleo y Biocombustibles como el Alcohol y el Biodiesel derivados de cultivos agrícolas.

1.8. El procesamiento de estos materiales trae enormes beneficios al país, en el campo Social, Ambiental y Económico tales como:

1.8.1. Reducción de las emisiones de CO_2 en el transporte de combustibles derivados del Petróleo.

1.8.2. Reducción de las emisiones de Metano en los rellenos Sanitarios.

1.8.3. Generación de empleo para la población recicladora.

1.8.4. Disminución de los volúmenes de residuos que van a los rellenos Sanitarios.

1.8.5. Economía en el uso de recursos como petróleo crudo.

1.8.6. Contribución a la Limpieza de playas, ríos y océanos.

1.8.7. Disposición adecuada y protección de marca para empresas.

4 Objetivos

4.1 Técnicos

Establecer la viabilidad técnica a nivel de Planta Piloto de 350 kg/día de un proceso para la obtención de combustibles derivados de plásticos de desecho, su calidad, sus posibles aplicaciones al transporte vehicular y sus implicaciones ambientales.

4.2 Económicos

Establecer la viabilidad Económica de dicho proceso y su proyección para una planta Industrial de 10 ton/día. La inversión necesaria, los costos de operación y los rendimientos obtenibles mediante la comercialización de los productos.

4.3 Jurídicos

1.8.8. Estudiar y comprender el ámbito jurídico en el que pueda desarrollarse esta clase de industrias dedicadas a la producción de Combustibles derivados de residuos.

1.8.9. Abrir una puerta a la comercialización de Combustibles derivados de residuos de tal manera que las empresas dedicadas a la producción de estos, puedan comercializar sus productos en el territorio nacional, en forma directa, bien sea a Distribuidores Mayoristas o como distribuidores Minoristas propios incluyendo la venta de combustibles vehiculares líquidos equivalentes a la gasolina, el kerosene y el Diesel con sujeción a la reglamentación que exista y la que para el efecto propio determine el Ministerio de Minas y Energía.

1.8.10. Establecer un estímulo a la creación de esta clase de empresas, en atención a los beneficios sociales y ambientales que genera, buscando la exención de los Impuestos del IVA, Impuesto Global y Sobretasas a los combustibles.

5 Resultados Experimentales Preliminares.

5.1 Introducción

El presente informe resume los trabajos previos que fueron realizados por parte de Dr. Calderón Laboratorios y que de cierta forma han servido como antecedentes del presente trabajo de producción de Combustibles derivados del plástico mediante el proceso de despolimerización Catalítica.

5.2 Resultados Experimentales

5.2.1 Primera Fase Pruebas de Laboratorio con Biochar (20 de Septiembre de 2011)

La primera fase de este proyecto se inició el 20 de Septiembre de 2011, en la cual se probó la posibilidad de utilizar la pirólisis en ausencia de oxígeno, en lecho estacionario, calentado por fuera por medio de carbón vegetal, para la obtención de Biochar, Ácido piroleñoso, Alquitrán natural y alquitrán alcalinizado a partir de paja llanera.

Pirólisis de "Paja Llanera", producción de Biochar, acido Piroleñoso y Gas. Fotos del autor; Sep-2011.

Este primer trabajo fue realizado por los Ings. Felipe Calderón Sáenz, Pedro H. Llanos P. y Manuel Arjona S.

El reactor consistió en un tarro de pintura, con un tubo de desprendimiento adosado a la tapa, calentado por fuera, por medio de una hornilla de carbón. El refrigerante consistió en un tubo de acero galvanizado de media pulgada, aproximadamente de 1 mt de longitud, enfriado externamente por medio de un trapo humedecido con agua. Dicho tubo tenía una derivación en la parte inferior para permitir la salida de los gases. Por la parte inferior desembocaba en una botella para recoger los líquidos condensados.

En este primer ensayo que tuvo una duración aproximada de 2 horas, se obtuvo un rendimiento en Biochar del 33 %. La fracción alquitrán fue del 5 %, cerca del 30 % fue acido piroleñoso acuoso y el resto, cerca del 30 % fue gas. No se realizó ningún control de temperatura.

Posteriormente, pirólisis No. 13, se realizó este mismo experimento pero utilizando raquis de racimo de frutos vacío (EFB) de palma africana, con mayor nivel de mediciones y control de temperatura. (Ver Informe para Interventoría, proyecto CIE 018-2013 No. 1.4)

5.2.2 Segunda Fase Pruebas de Laboratorio con Plástico. (24 de Octubre de 2011)

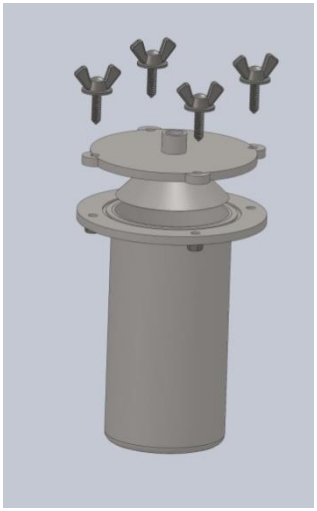
En esta segunda fase, utilizando el mismo dispositivo experimental usado en la primera fase, se llevó a cabo un experimento con el fin de conocer el comportamiento del plástico, específicamente del Polipropileno (Experimento con trozos de plástico de una silla “Rimax”) sometido a pirólisis en un horno de carbón.

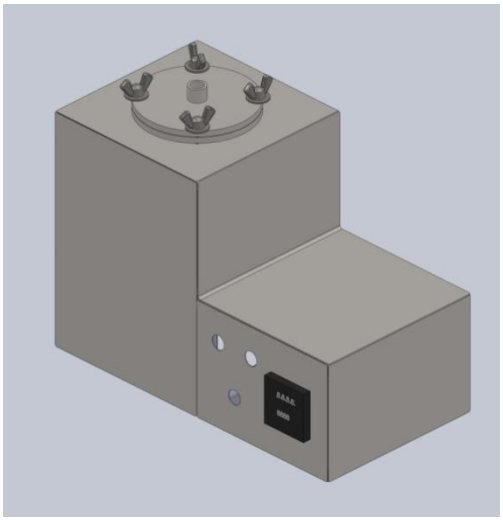
En este experimento se obtuvieron 400 ml de aceite liviano. En la mitad de este experimento fue necesario abortar debido que el reactor (tarro de pintura) botó la tapa y se formó un incendio.

5.2.3 Tercera Fase. Planta de Laboratorio (Pirolizador No. 1; 30 de Julio de 2012)

Esta fase se realizó durante el primer semestre de 2012. Se construyó un pirolizador conformado por una marmita vertical de acero Inoxidable, de 2 lts de capacidad, calentada externamente mediante un manto eléctrico actuado por un controlador PID, con rampa de subida, meseta y rampa de bajada. Este equipo con pequeñas modificaciones aún está funcionando en la actualidad. En él se realizaron las Pirólisis Nos. 1 a 7.

A partir de la pirólisis No. 1, el controlador se independizó del cuerpo de la marmita, ya que se estaba calentando demasiado la pared del mismo y con ello se mejoró la condición de temperatura del controlador.





Los resultados obtenidos en esta fase pueden verse en el cuadro siguiente:

		PESO CARGA					CRUDO PRODUCIDO		CARBONILLA PRODUCIDA			PERDIDAS POR VOLATILIZACION	
PIROLISIS	CARGA	TOTAL (g)	CAT. (g)	MATERIAL (g)	ACEITE (g)	IROLIZABLE (g	CRUDO (g)	% PESO	ARBONILLA + CAT (g	CARBONILLA (g)	% PESO	PPV (g)	% PESO
2	Botella No. 2, plastico picado y cera de pirolisis #1	787	0	787	0	787	594	75.5%	96	96	12.2%	97	12.3%
5	Botella No. 8, picado (PP+PS+HDPE) y Cal al 4,7%	665.4	30	635.4	0	635.4	473	74.4%	130	100	15.7%	62.4	9.8%
6	Torta de pirolisis #4, picado (PP+HDPE) y Cal al 5%	567	27	540	0	540	478	88.5%	58	31	5.7%	31	5.7%
7	Botella No. 7 de picado (PP+PS+HDPE) y Cal al 5%	1119	54	1065	0	1065	1033	97.0%	65	11	1.0%	21	2.0%

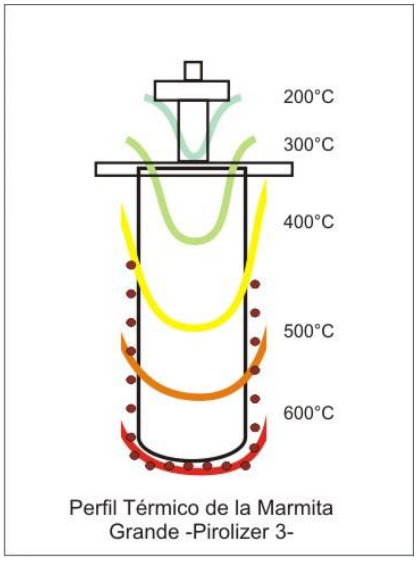
El rendimiento promedio de aceite fue del 83.9 %, la carbonilla de 9.7 % y el resto (6.4 %) fue gas. En estas pruebas no se utilizó catalizador y como puede verse en el registro fotográfico de las mismas, el crudo resultó bastante parafínico con ceras (Wax) de elevado peso molecular.

Este reactor fue pronto escalado a otro del doble de su tamaño con el fin de alojar botellas de gaseosa completas de 3 lts de capacidad.

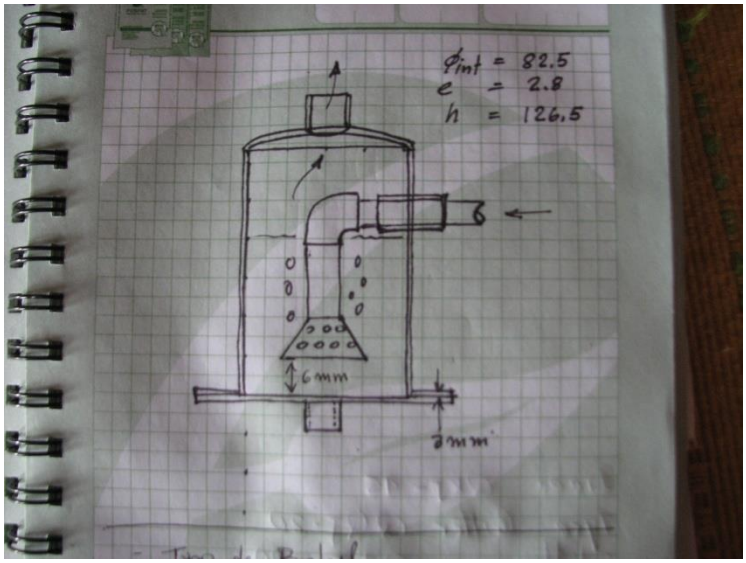
Pirólisis No. 2 (28 de Julio de 2012; 7:48 PM)

5.2.4 Cuarta Fase Planta de Banco (Pirolizador No. 3: 12 de octubre de 2012)

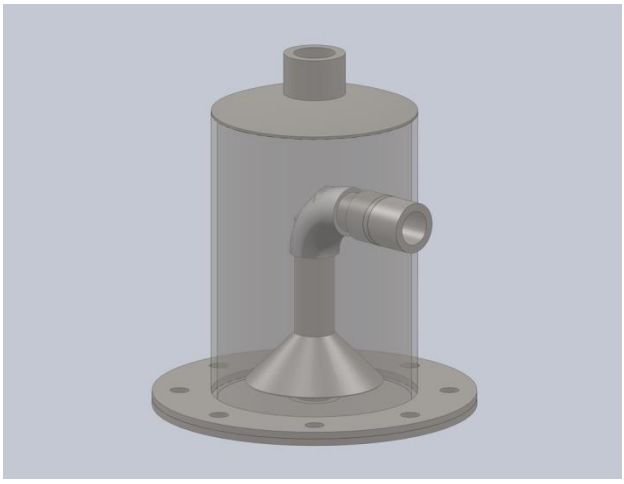
Esta cuarta fase se inicia con la construcción de la marmita o pirolizador No. 3, de mayor capacidad y de mejor instrumentación que la anterior. Se determinó el perfil térmico de la misma y se determinaron los sitios claves para las mediciones de temperatura. Igualmente se determinó la forma óptima de colocar las termocuplas a fin de preservar su integridad y la fidelidad de las lecturas. También se determinó el tipo de termocupla más adecuado para la medición de las temperaturas. Se probó la válvula de seguridad (Medidor de agua) y se determinó el tipo de sellamiento que mejor resultado podía dar a las temperaturas de la pirólisis. Se probaron dos clases de Teas para la combustión de los gases de escape así como el supresor de llama.



Perfil térmico de la Marmita No. 3



Diseño del "Flame Arrester"



Detalle constructivo del "Flame Arrester"

Marmita del Pirolizer No. 3

A partir de la pirólisis No. 9 se empezó a experimentar con el uso de catalizadores. Igualmente se continuó experimentando con diversas clases de plásticos, solos o mezclados. En esta fase se probaron los residuos plásticos de las empresas Enka de Colombia, Microplast Antonio Palacio y Cia., Ajover y Etipress (Raflatac), presentando cada uno de ellos un comportamiento particular en función de su composición. Ver informes individuales de cada uno de ellos.

Pirólisis No. 11 (30 de Octubre de 2012)

Los resultados de esta fase pueden resumirse en el cuadro siguiente:

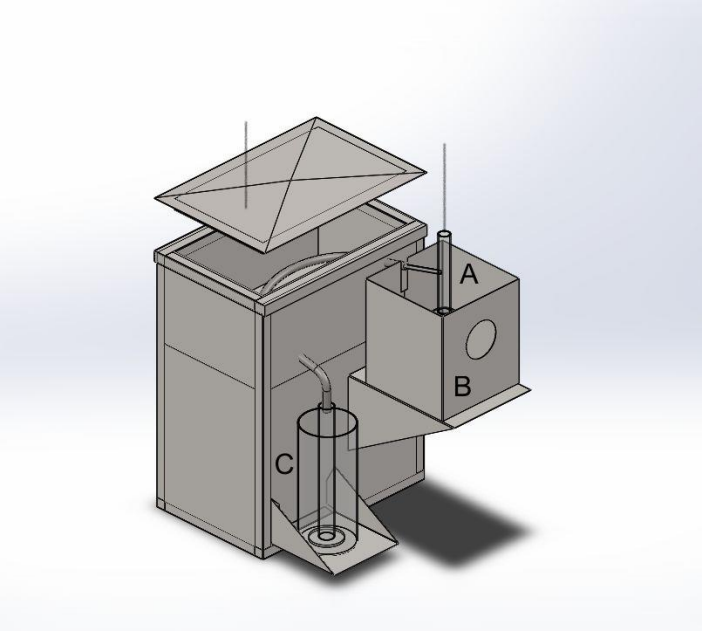
		PESO CARGA					CRUDO PRODUCIDO		CARBONILLA PRODUCIDA			PERDIDAS POR VOLATILIZACION	
PIROLISIS	CARGA	TOTAL (g)	CAT. (g)	MATERIAL (g)	ACEITE (g)	IROLIZABLE (g	CRUDO (g)	% PESO	ARBONILLA + CAT (g	CARBONILLA (g)	% PESO	PPV (g)	% PESO
8	Botella No. 12 sin cuello y fondo, pasta pirolisis #3 y #4, Cal al 4,2% y 200 ml de aceite	1338	55	1107	176	1283	783	61.0%	173	118	9.2%	382	29.8%
9	Botella No. 5 sin cuello y fondo, pasta pirolisis #3 y #4, 50 ml de aceite, Cal al 3,4% y 4,8% pomez	1118	85	989	44	1033	558	54.0%	212	127	12.3%	348	33.7%
10	Botella No. 13 (sin botella), 50 ml de aceite y Pomez al 5,2%	1002.2	50	908.2	44	952.2	599	62.9%	136	86	9.0%	267.2	28.1%
11	Botella No. 10 (sin botella PET), 50 ml de aceite, plastico picado (HDPE) y Pomez al 4,2%	1224	50	1130	44	1174	1036	88.2%	50	0	0.0%	138	11.8%
12	Llanta picada 87%, platico picado (PP+PE), 50 ml de aceite y Pomez al 2,7%	1868	50	1774	44	1818	562	30.9%	896	846	46.5%	410	22.6%
13	Botella No. 26 sin PET (plastico contaminado) + tapas plasticas 152g + 41 cat + 10 cal	1054	51	1003	0	1003	333	33.2%	333	282	28.1%	388	38.7%
14	Botella No. 22 (lab/cafeteria) sin PET, 20g cal, 40g cat, 44g aceite y 115g tapas	908	60	804	44	848	500	59.0%	123	63	7.4%	285	33.6%
15	Botella No. 40 sin PET, 181g tapas plasticas, 64g cat, 44g aceite	1355	64	1247	44	1291	1146	88.8%	64	0	0.0%	145	11.2%
16	Botella No. 27 sin PET + 132g tapas, 44g aceite, 15g cat	780	15	721	44	765	576	75.3%	72	57	7.5%	132	17.3%
17	Botella Gustavo Salazar, 2% cal y cat, 44g aceite y 58g tapas	1303	50	1209	44	1253	740	59.1%	191	141	11.3%	372	29.7%
18	Botella No. 14 sin PET, 4% cat y cal, 44g aceite	1221	90	1087	44	1131	840	74.3%	130	40	3.5%	251	22.2%
19	Rollo 2 menor densidad, 1% cal y 4% cat (pegante de PU)	1084	52	1032	0	1032	631	61.1%	114	62	6.0%	339	32.8%
20	Rollo 2 menor densidad, 25g cal y cat, 44g aceite (pegante de PU)	764	50	670	44	714	512	71.7%	69	19	2.7%	183	25.6%
21	Rollo 1 mas denso, 4% cat, 44 g aceite	1402	52	1306	44	1350	916	67.9%	155	103	7.6%	331	24.5%
22	Botella No. 30 sin PET, 44g aceite y 5% CAOLIN (producto deficiente en cracking)	1527	70	1413	44	1457	1361	93.4%	80	10	0.7%	86	5.9%
23	Repirolisis crudo La Holanda de PP, crudo # 1+2, crudo # 22	1721	0	1721	0	1721	1578	91.7%	57	57	3.3%	86	5.0%
24	Rollo 1 mas denso, 88g aceite, 80g cat	968	80	800	88	888	872	98.2%	80	0	0.0%	16	1.8%
25	Plastico picado ENKA , 44 g aceite, 50 g cat	1094	50	1000	44	1044	783	75.0%	56	6	0.6%	255	24.4%
26	Plastico picado ENKA , 44 g aceite, 50 g cat	1094	50	1000	44	1044	874	83.7%	53	3	0.3%	167	16.0%
27	Rollo 2 menor densidad, 120g cat, 44g aceite (pegante de PU)	975	120	811	44	855	602	70.4%	142	22	2.6%	231	27.0%
28	Plastico envoltura Nacional de Chocolates (Corona), 44g aceite, 80g cat	1719	80	1595	44	1639	1035	63.1%	114	34	2.1%	570	34.8%
29	Plastico envoltura Nacional de Chocolates, tapas (PP), 44g aceite, 50g cat	1029	50	935	44	979	673	68.7%	87	37	3.8%	269	27.5%
30	Espuma de Poliestireno reducido en varsol y un poco de thinner, 44g aceite, 74g cat	1602	74	1484	44	1528	1420	92.9%	74	0	0.0%	108	7.1%
31	Espuma de PS AJOVER Molido Espumoso	470	0	470	0	470	450	95.7%	0	0	0.0%	20	4.3%
32	Espuma de PS AJOVER Amarillo Polvillo	800	0	800	0	800							
33	Espuma de PS AJOVER Amarillo Polvillo	1142	0	1142	0	1142	1014	88.8%	0	0	0.0%	128	11.2%
34	Espuma de PS AJOVER Barrido Espumado, 30g Cat Volc, 44g aceite	574	30	500	44	544	458	84.2%	30	0	0.0%	86	15.8%
35	Espuma de PS AJOVER Amarillo Polvillo	950	0	950	0	950	900	94.7%	12	12	1.3%	38	4.0%
36	Espuma de PS AJOVER Molido Espumoso	600	0	600	0	600	549	91.5%	8	8	1.3%	43	7.2%
37	Espuma de PS AJOVER Barrido Espumado	750	0	750	0	750	614	81.9%	17	17	2.3%	119	15.9%
38	Espuma de PS AJOVER (56% Amarillo Polvillo + 44% Molido Espumoso)	910	0	910	0	910	842	92.5%	6	6	0.7%	62	6.8%
39	Espuma de PS AJOVER Molido Espumoso	700	0	700	0	700	651	93.0%	10	10	1.4%	39	5.6%
40	Plastico picado ENKA , 44 g aceite, 65 g cat	1409	65	1300	44	1344	1073	79.8%	83	18	1.3%	253	18.8%
41	Plastico envoltura Nacional de Chocolates, 44g aceite, 166g cat (1/4"<X<1/2")	1782	166	1572	44	1616	924	57.2%	294	128	7.9%	564	34.9%

En esta fase, el rendimiento promedio fue del 75.3% de aceite y de 5.5 % de carbonilla. Las calidades fueron variables pero en general se fueron obteniendo crudos con menor contenido de parafinas de alto peso molecular, esto último dependiendo bastante del tipo de materia prima utilizada.

Imágenes representativas de los crudos obtenidos en las pruebas Nos. 28 a 41 y a la derecha, sin numeración, algunos destilados. (Foto del autor).

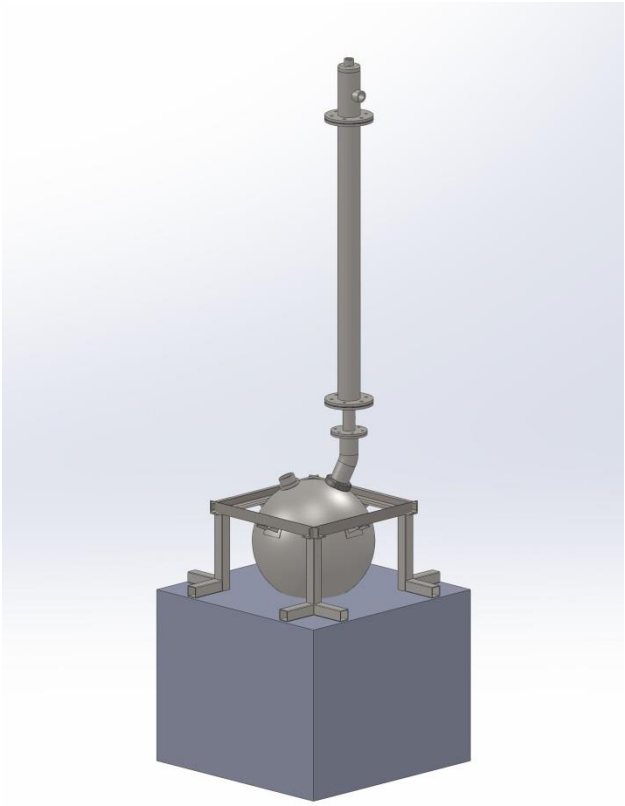
5.2.5 Ensayos previos de Destilación

Los ensayos previos de destilación fueron realizados en dos equipos de laboratorio especialmente diseñados para dicho propósito. Uno de ellos el ASTM D-86 y el otro el TBP.



Equipo de Destilación ASTM D-86

El destilador llamado ASTM D-86 fue el equipo convencional para la prueba de destilación ASTM D-86, el cual consta de un balón de calefacción (A) con capacidad para 100 ml hasta cerca de la mitad del balón, una manta de calefacción (B) y un condensador (C) enfriado mediante una piscina de agua, atravesada por un tubo de acero inoxidable el cual conduce el destilado hacia una probeta graduada (C).



Equipo de Destilación TBP. Torre de 2" de diámetro x 65 cm de altura con un rendimiento de 6 lts/hr.

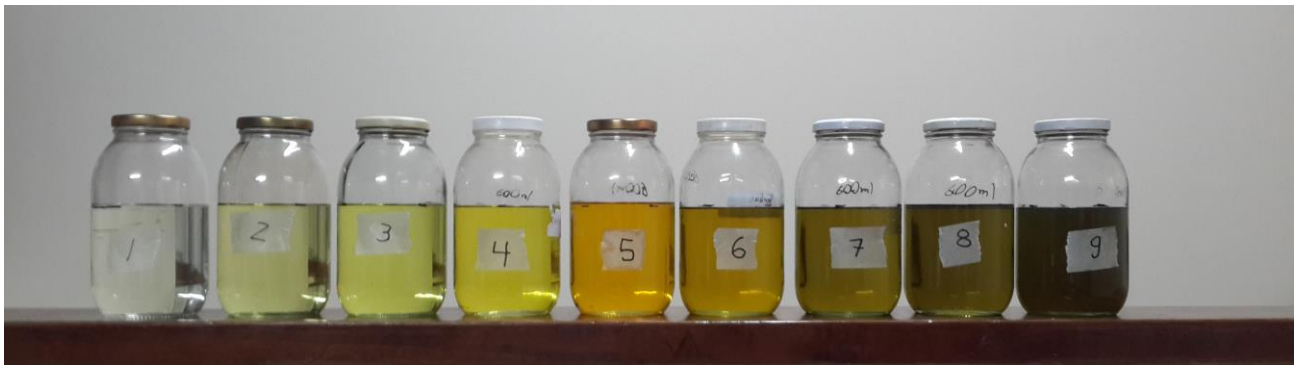
El destilador llamado TBP, consistió de un recipiente esférico con capacidad para 6 lts hasta la mitad del hervidor, calentado por medio de una estufa a gas y dotado de una columna de rectificación empacada en viruta fina de 1 mm de acero inoxidable.

Sus dimensiones fueron:

Destilador Esfera de Radio externo 138.46 mm
Área Total: 240927.63 mm2
Media Área (Parte Inferior Calentada): 120463.5 ~ 12 dm2
Volumen (100%): 11.1 lts
Rendimiento: 6 lt/hr (Verificados, Ver Informe Pruebas de destilación de Estireno Monómero)
Tasa de Evaporación: 6 lt/hr/12 dm2 = 0.5 lt/hr/dm2

Las características de la torre fueron:
Área de la Torre (2") = 0.202 dm2
Altura de la torre en la parte recta: 65 cm
Capacidad de la Torre: 6 lts/hr

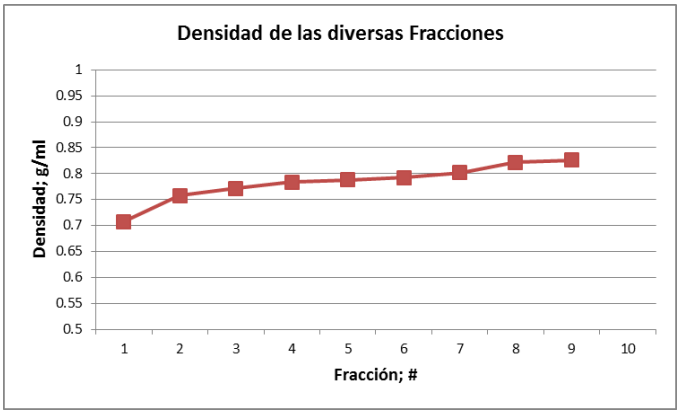
La calidad de la separación realizada por este equipo operando en condiciones atmosféricas fue bastante buena obteniéndose el resultado que se ilustra en la siguiente fotografía:



Fraccionamiento de un crudo proveniente de pirólisis de plástico realizado en el equipo TBP del Laboratorio del Autor. Se obtuvieron 600 ml de cada fracción proveniente de 6 l. de crudo. Recuperación total 90 %. El 10 % remanente permaneció en el hervidor como bunker residual al final de la destilación.

La densidad del crudo y los destilados puede verse en la siguiente tabla:

Densidad de las Fracciones	
#	g/ml
1	0.708
2	0.758
3	0.772
4	0.784
5	0.788
6	0.792
7	0.802
8	0.822
9	0.826
Promedio	0.784



6 Conceptualización Química -Despolimerización de Plásticos Vía Pirólisis

6.1 Materias Primas; Plásticos

Los plásticos más utilizados como materia prima para este proceso son en términos generales el Polietileno, tanto de alta como de baja densidad -PEAD y PEBD, el Polipropileno –PP en todas sus versiones y el Poliestireno –PS no expandido, todos los cuales están compuestos solo de Carbono e Hidrógeno y son los que mejor rendimiento y comportamiento han tenido durante nuestras investigaciones en el proceso de pirolisis.

Los plásticos en general son materiales derivados del petróleo mediante un proceso complejo de refinación y polimerización de gases e hidrocarburos líquidos volátiles, con la adición de otros componentes tales como plastificantes, colorantes y aditivos para modificar y acondicionar sus propiedades a las diferentes necesidades de cada uso en particular.

En general, al igual que los hidrocarburos están compuestos de Carbono e Hidrógeno, a veces en las mismas proporciones. Esto los postula como posibles precursores o "Materias Primas" para la obtención de hidrocarburos líquidos mediante el proceso de pirolisis (operaciones de cracking térmico y catalítico en ausencia de oxígeno).

Algunos plásticos tales como el PET y el Policarbonato (PC) contienen considerable cantidad de oxígeno en su molécula. Eso los hace poco apropiados para la obtención de hidrocarburos como resultado del proceso de pirólisis.

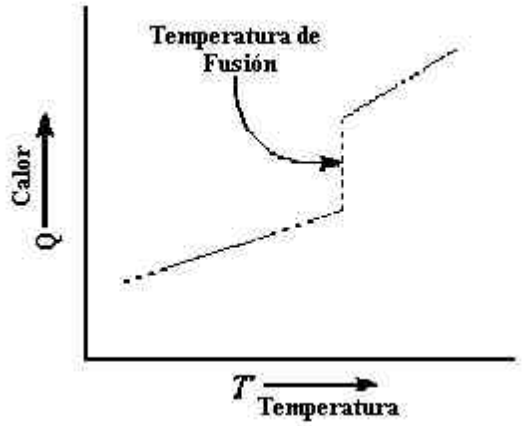
Otros plásticos contienen como componente estructural importante heteroátomos como Cloro, Nitrógeno y Azufre, cuya presencia es inconveniente ya que pasan como impurezas a los productos obtenidos en la pirólisis. Es así como el PVC contiene Cloro, lo cual lo hace poco aptos para el proceso de obtención de hidrocarburos a través de la pirolisis. La Poliamida (Nylon), el Poliuretano y el Nitrilo contienen Nitrógeno, el cual también es un elemento indeseable en los hidrocarburos líquidos con destino a ser usados como combustibles vehiculares. El Caucho contiene Azufre el cual también es un elemento indeseable en los combustibles líquidos vehiculares. Este último, aunque no es un material plástico propiamente dicho, también se considerará en el presente trabajo debido a que a partir de él es posible obtener hidrocarburos líquidos mediante el proceso de pirolisis.

Temperatura de Fusión

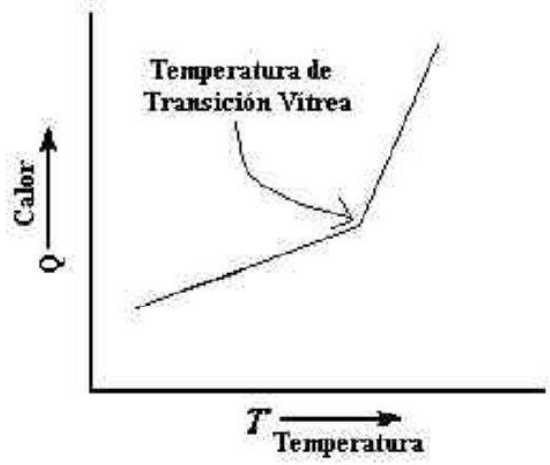
Una de las principales propiedades de los plásticos en relación con el tema de la pirólisis o despolimerización catalítica, es el relativo a la temperatura de fusión. A este respecto haremos algunas precisiones:

De acuerdo con (Muñoz Pinto, http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/fidel.pdf) en "Procesamiento y Propiedades de algunas Poliolefinas"
(Muñoz Pinto, Procesamiento y Propiedades de algunas Poliolefinas, 2000), la Temperatura de Transición vítrea (Tg) es la temperatura en el cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable, está presente sólo en polímeros amorfos y es diferente para cada polímero.
La Temperatura de fusión (Tm) es la temperatura a la cual un polímero pasa de un estado sólido a un estado líquido (fundido); sólo se aprecia en polímeros cristalinos.

Estas dos propiedades físicas pueden ser medidas a través de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), la cual mide la cantidad de o el cambio de calor absorbido en función de la temperatura.
Realmente la principal responsable de que un polímero sea blando o rígido es la temperatura de transición vítrea Tg. Supongamos que tenemos un polímero cuya Tg está por encima de la temperatura ambiente, entonces este polímero será un material rígido, vítreo. Si por el contrario la Tg de un polímero está por debajo de la temperatura ambiente, este será un material cauchoso, flexible y blando.



Calor en función de la temperatura para un polímero cristalino.



Calor en función de la temperatura para un polímero amorfo.

En la Figura 1 se observa en la línea punteada un aumento del calor sin variación de la temperatura, esa es la temperatura de fusión, también conocido como calor latente de fusión, mientras que en la Figura 2 se aprecia sólo un cambio de pendiente, ese punto de inflexión es el

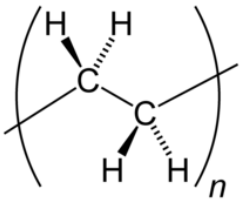
que se conoce como temperatura de transición vítrea. En resumen podemos decir que la fusión es una propiedad sólo de los polímeros cristalinos, mientras que la transición vítrea es exclusiva de los polímeros amorfos. Un polímero en particular puede tener dominios tanto cristalinos como amorfos, entonces la muestra exhibirá un punto de fusión y una Tg, pero las cadenas que funden no son las mismas que experimentan transición vítrea. A veces preparamos un polímero, pero es muy rígido, o sea que su Tg está por encima de la temperatura ambiente, pero queremos que nuestro polímero sea más blando, entonces lo que tenemos que hacer es agregar un plastificante para bajar su Tg y hacer nuestro polímero más maleable. En realidad lo que hace el plastificante es penetrar entre las cadenas del polímero, separándolas de tal forma que aumenta el volumen libre y como hay mas volumen libre entre las cadenas de polímeros, éstas se pueden mover con mayor facilidad a temperaturas más bajas; cosa que no podrían hacer sin el plastificante. De esta manera bajamos la Tg de un polímero para convertirlo en un material más flexible y maleable.

A continuación daremos una visión más detallada de cada uno de los polímeros de Interés en este trabajo.

6.1.1 Polietileno de Baja Densidad (PEBD)

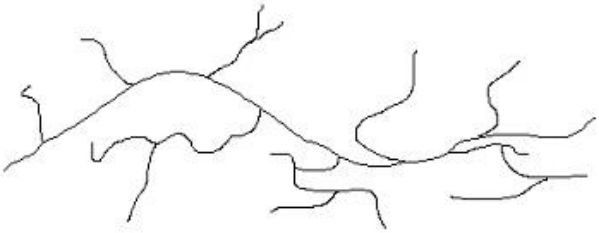
Es un plástico blanco, opalino o transparente en capas delgadas, muy flexible, de brillo craso, fácilmente fusible.

Está formado por cadenas largas de -(CH2-CH2)n- más o menos ramificadas. Su símbolo de reciclaje es el No. 4



A veces algunos de los carbonos, en lugar de tener hidrógenos unidos a ellos, tienen asociadas largas cadenas de polietileno. Esto se llama polietileno ramificado, o de baja densidad, o LDPE. Cuando no hay ramificación, se llama polietileno lineal, o HDPE. El polietileno lineal es mucho más fuerte que el polietileno ramificado, pero el polietileno ramificado es más barato y más fácil de fabricar.

Una molécula de polietileno lineal (HDPE)



Una molécula de polietileno ramificado (LDPE)

Su principal uso se encuentra en bolsas para vegetales en supermercados, bolsas para pan, envolturas de alimentos, botellas para salsas exprimibles, frasquitos para goteros, plástico para Invernaderos, mangueras de riego, plásticos para acolchados (mulch) agrícolas, etc.

PEBD o LDPE por sus siglas en inglés (Low Density Polyethylene) representa aproximadamente el 33% de todos los plásticos del mercado.

Su fórmula estructural lo hace muy apto para el proceso de pirolisis ya que la ruptura de sus cadenas produce una gran cantidad de hidrocarburos alifáticos.

Su ruptura térmica se produce alrededor de 500 °C como puede apreciarse en el siguiente diagrama TGA. El uso de catalizadores apropiados permite que la ruptura catalítica se dé a menor temperatura.

De acuerdo con un trabajo realizado por (Ademiluyi & Akpan, 2007), sobre bolsas residuales de agua, al calentarlas entre 25 y 450 °C todas se habían convertido en aceite combustible, sin cera de residuo. El análisis cromatográfico del aceite obtenido mostró que la pirólisis de las bolsitas residuales de agua hasta 450 °C, produjo parafinas, isoparafinas, olefinas, naftaleno, compuestos aromáticos y poliaromáticos que iban de C3 - C34, con alta concentración de C6-C23. Sus resultados también indicaron que el aceite combustible producido fue un corte amplio de combustible consistente en gasolina (C5-C10), queroseno (C10- C16) y diesel oil (C14-C20). Los alcanos ramificados, alquenos e hidrocarburos aromáticos también presentes aunque en

menor proporción revelaron que el aceite combustible tendría excelentes cualidades antidetonantes (Morrison & Boyd, 1973).

De acuerdo con los trabajos realizados por (Chung, 2006), las curvas de descomposición termogravimétricas (TGA) para polietileno de baja densidad, indican que en presencia de catalizador, la temperatura del cracking se reduce en alrededor de 50 C, como puede verse en la siguiente figura.

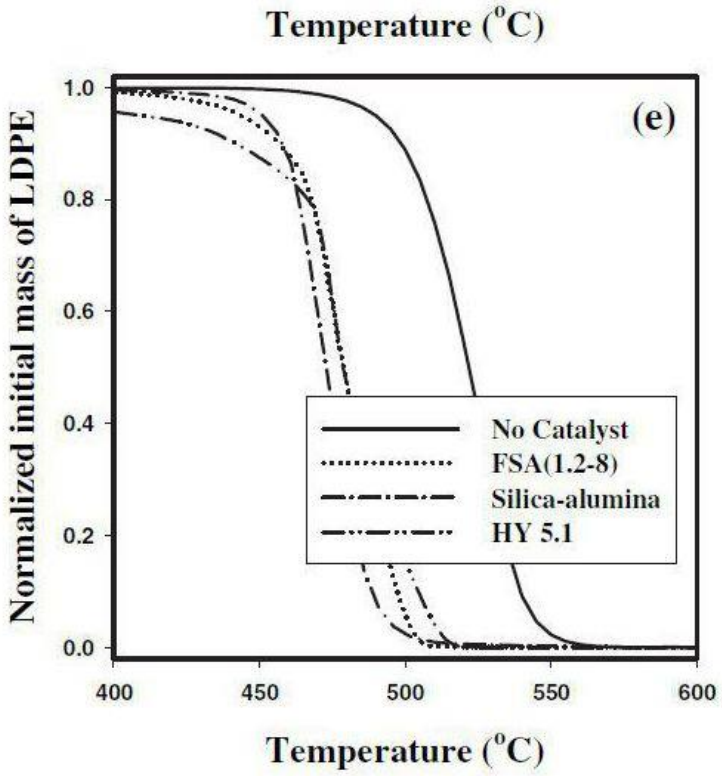


Fig. 2a–e. Weight loss patterns on pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE) using different fly ash-derived silica–alumina catalysts (FSAs). **a** FSA(0.7), **b** FSA(1.2), **c** FSA(1.7), **d** selected FSAs, and **e** FSA(1.2-8) and commercial catalysts

By: Jeong-Geol Na, Byung-Hwan Jeong, Soo Hyun Chung, Seong-Soo Kim
Pyrolysis of low-density polyethylene using synthetic catalysts produced from fly ash.
Energy Conversion Research Department, Korea Institute of EnergyResearch,
Daejeon 305-343, Korea Tel. +82-42-860-3638; Fax +82-42-860-3134
e-mail: chung@kier.re.kr
Received: November 2, 2005 / Accepted: May 30, 2006

Otro estudio .....

Title: Thermo-catalytic degradation of low density polyethylene to liquid fuel over kaolin catalyst

Author: Achyut Kumar Panda; Raghubansh Kumar Singh

Address: Department of Chemistry, School of Engineering and Technology, Centurion University of Technology and Management, Bhubaneswar, Ramchandrapur, P.O.: Jatni, Dist: Khurda, Orissa, PIN: 752050, India ' Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Rourkela (Orissa) PIN: 769008, India

Journal: Int. J. of Environment and Waste Management, 2014 Vol.13, No.1, pp.104 - 114

Abstract: Waste low-density polyethylene samples were subjected to thermo-catalytic degradation using kaolin as catalyst in a batch reactor at temperature range of 400 to 500°C and atmospheric pressure. The quality and yield of the condensable product has been studied as a function of temperature and amount of catalyst. Both in thermal and catalytic degradation, the condensable fraction was less viscous liquid oil at low temperatures (up to 450°C), whereas with increase of temperature (from 475°C) the fraction became viscous and waxy. The recovery of condensable fraction increased from 30.8 wt.% at 400°C to 71.45% at 450°C and further increased to a maximum of 86.65wt.% at 500°C in absence of catalyst. The catalyst increased the yield of the condensable product and decreased the reaction time. The highest yield of liquid fraction at 450°C was 79.5 wt.% with 1:2 catalyst to plastics ratio. The composition of the oil obtained at optimum reaction condition was characterised by gas chromatography-mass spectroscopy (and found consisting of paraffins and olefins with mainly C10-C16 components. Fuel properties of the oil obtained by different standard methods are similar to petrochemical fuels.

Keywords: low-density polyethylene; LDPE; thermocatalytic degradation; kaolin catalyst; batch reactors; petrochemical fuels; solid waste management; plastic waste; thermal degradation; catalytic pyrolysis; fuel oil; waste recycling; liquid fuel.

DOI: 10.1504/IJEWM.2014.058803

6.1.2 Polietileno de Alta Densidad (PEAD)

El polietileno de alta densidad es un polímero de la familia de las políolefinas (como el polipropileno). Es un polímero termoplástico conformado por unidades repetitivas de etileno. Se designa como HDPE (por sus siglas en inglés, High Density Polyethylene) o PEAD en español (polietileno de alta densidad). Este material se encuentra en envases plásticos desechables. Su símbolo de reciclaje es el No. 2:

Posee excelente resistencia térmica y química y muy buena resistencia al impacto.
Es sólido, incoloro, translúcido, casi opaco, con muy buena procesabilidad, es decir, se puede procesar por los métodos de conformado empleados para los termoplásticos como inyección y extrusión. Es flexible, aún a bajas temperaturas, es tenaz, es más rígido que el polietileno de baja densidad y es muy ligero. Su densidad es igual o menor a 0.952 g/cm3. No es atacado por los ácidos, resistente al agua a 100ºC y a la mayoría de los disolventes ordinarios.

Como principales desventajas tenemos que presenta dificultades para imprimir, pintar o pegar sobre él.

Algunas de sus aplicaciones son: Bolsas plásticas, Envases de alimentos, detergentes, y otros productos químicos, Artículos para el hogar, Juguetes, dispositivos protectores (cascos,

rodilleras, coderas...), Impermeabilización de terrenos (vertederos, piscinas, estanques, pilas dinámicas en la gran minería).

El Polietileno de alta densidad, es un buen material para la pirolisis, exento de Oxígeno y de heteroátomos como Azufre, Cloro y Nitrógeno.

De acuerdo con (Abbas & Shubar, 2008), la clase de hidrocarburos producidos por la pirolisis del polietileno de alta densidad (HDPE) en el rango de 400 °C a 500 °C depende ligeramente de la temperatura de reacción y de los tiempos de exposición, dando como resultado principalmente alcanos y en menor proporción alquenos (olefinas) y aromáticos.

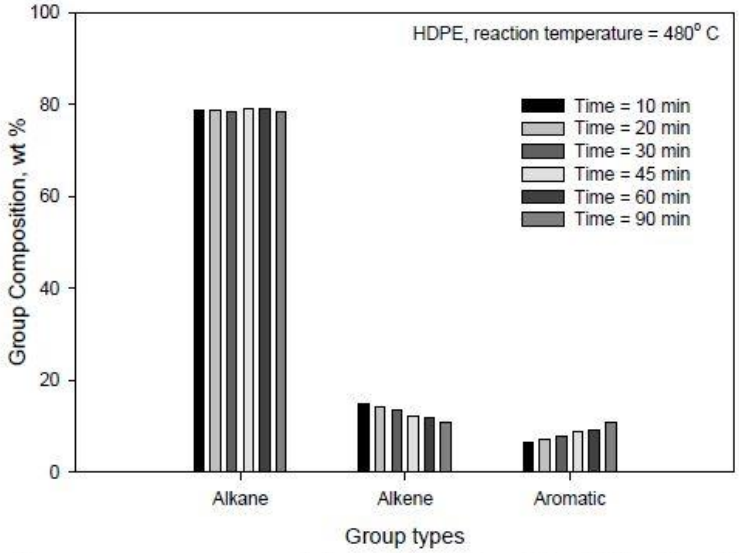


Fig. 6 Group composition analysis of fuel like liquid (<270° C) produced from pyrolysis of HDPE at 480° C reaction temperature

6.1.2.1 Punto de Fusión del Polietileno.

Segun informaciones de: http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2012/07/polietileno-pe.html, dependiendo de la cristalinidad y el peso molecular, un punto de fusión y de transición vítrea puede o no ser observables. La temperatura a la que esto ocurre varía fuertemente con el tipo de polietileno. Para calidades comerciales comunes de polietileno de media y alta densidad, el punto de fusión está típicamente en el rango de 120 a 130°C (248 a 266°F). El punto de fusión promedio polietileno de baja densidad comercial es típicamente 105 a 115°C (221 a 239°F)

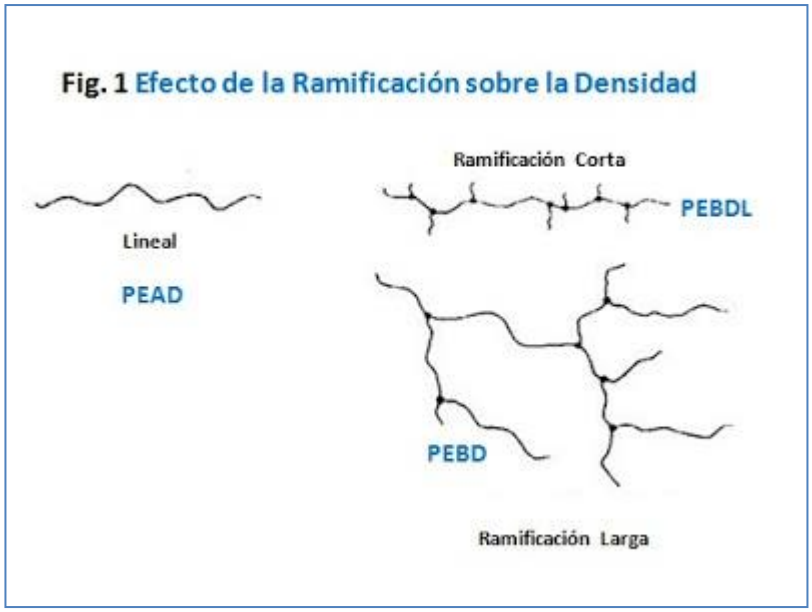


Imagen según (Sepe, 2012).

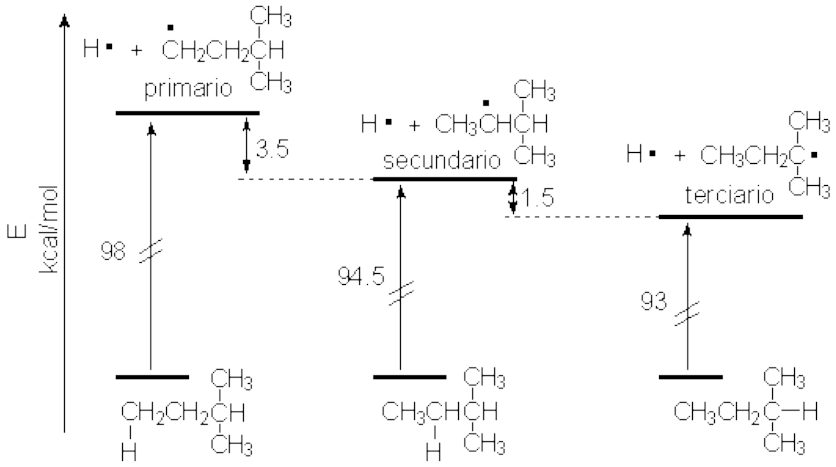
Durante las operaciones de cracking, tanto el polietileno de alta densidad (Lineal) como el polietileno de baja densidad (Ramificado) tienden a generar parafinas lineales, dado que en el primer caso, las moléculas se parten por la mitad dando origen a fragmentos a su vez lineales y en el segundo caso, las moléculas se parten por los carbonos terciarios, liberando fragmentos lineales.

Segun (Brunet, Ernesto; Departamento de Química Orgánica; Universidad Autoónoma de Madrid), la Energía de Disociación C-H (kcal/mol) de algunos alcanos es la siguiente:

Energía de Disociación C-H (kcal/mol) de algunos alcanos

Enlace C-H	Radical	Tipo	ΔH^0
$H_3C—H$	$H_3C\bullet$	metilo	105
$H_3C—CH_2—H$	$H_3C—CH_2\bullet$	primario	98
$CH_3—CH_2—CH_2—H$	$CH_3—CH_2—CH_2\bullet$	primario	98
$(CH_3)_2CH—CH_2—H$	$(CH_3)_2CH—CH_2\bullet$	primario	98
$(CH_3)_2CH—H$	$(CH_3)_2CH\bullet$	secundario	95
$(CH_3)_3C—H$	$(CH_3)_3C\bullet$	terciario	92

La ruptura homolítica de un enlace C-H cuesta más o menos energía dependiendo de dónde se encuentre el enlace en la molécula. Es más fácil romper un enlace C-H de tipo terciario (92 kcal/mol) que uno secundario (95 kcal/mol) o que uno primario (98 kcal/mol). Romper homolíticamente el metano es especialmente difícil (105 kcal/mol).



El diagrama de energía de la ruptura homolítica en el metilbutano de sus enlaces C-H primarios, secundarios y terciario nos muestra claramente que la diferencia de energía debe atribuirse a la diferente estabilidad de los radicales resultantes. Así, el radical terciario es 1.5 kcal/mol más estable que el secundario y éste a su vez 3.5 kcal/mol más que el primario.
Orden de estabilidad: **terciario > secundario > primario > CH_3**

La ruptura homolítica de enlaces C-C en alcanos nos permite llegar a la misma conclusión:

Enlace C-C	Radicales	ΔH^0
CH_3-CH_3	2 x ·CH_3	90
C_2H_5-CH_3	·primario+ ·CH_3	87
C_2H_5-C_2H_5	2 x ·primario	82
$(CH_3)_2CH$-CH_3	·secundario+ ·CH_3	86
$(CH_3)_3C$-CH_3	·terciario+ ·CH_3	84
$(CH_3)_3C$-$C(CH_3)_3$	2 x ·terciario	72

Los datos experimentales nos permiten deducir que los radicales son tanto más estables cuanto mayor es la sustitución del carbono donde se producen.

6.1.3 Polipropileno (PP)

El polipropileno es un hidrocarburo que pertenece a la familia de las poliolefinas y es producido a través de la polimerización del propileno (el cual es un gas resultante como subproducto de la industria petroquímica), utilizando catalizadores de tipo Ziegler Natta o Metallocenos para su reacción. Su estructura molecular consiste de un grupo metilo (CH3) unido a un grupovinilo (CH2)5. El polipropileno también puede ser copolimerizado con etileno para formar los copolimeros random (mejor transparencia y brillo) y los copolímeros de impacto (buena resistencia al impacto a temperatura ambiente y bajas temperaturas). Es un termoplástico semicristalino, que se produce en presencia de un catalizador estereo específico. El polipropileno tiene múltiples aplicaciones, por lo que es considerado como uno de los productos termoplásticos de mayor desarrollo en el futuro. Es un producto inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante, y su tecnología de producción es la de menor impacto ambiental. Esta es una característica atractiva frente a materiales alternativos.

Tiene gran resistencia contra diversos solventes químicos, así como contra álcalis y ácidos. El PP tiene un grado de cristalinidad intermedio entre el polietileno de alta y el de baja densidad.

El PP es muy similar al polietileno, excepto por las siguientes propiedades:

- Menor densidad: el PP tiene un peso específico entre 0,9 g/cm³ y 0,91 g/cm³, mientras que el peso específico del PEBD (polietileno de baja densidad) oscila entre 0,915 y 0,935, y el del PEAD (polietileno de alta densidad) entre 0,9 y 0,97 (en g/cm³)
- Temperatura de reblandecimiento más alta
- Gran resistencia al *stress cracking*
- Mayor tendencia a ser oxidado (problema normalmente resuelto mediante la adición de antioxidantes)

Es utilizado en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen empaques para alimentos, tejidos, muebles, sogas, zunchos plásticos, tela verde para divisiones provisionales, empaques de lona, equipo de laboratorio, componentes automotrices y películas semi transparentes.

El polipropileno ha sido uno de los plásticos con mayor crecimiento en los últimos años y se prevé que su consumo continúe creciendo más que el de los otros grandes termoplásticos (PE, PS, PVC, PET). En 2005 la producción y el consumo de PP en la Unión Europea fueron de 9 y 8 millones de toneladas respectivamente, un volumen sólo inferior al del PE.

Comportamiento durante la Pirólisis

De acuerdo con (Ju Parka, Yimb, Jeonc, Ji Man, Kyung-Seun, & Parka, 2008), la pirolisis del Polipropileno en presencia de catalizadores apropiados produce hasta un 85 % de aceite, de 10 a 15 % de gas y de 2 a 3% de carbonilla, estando este aceite en su mayoría compuesto por alkenos del rango C7 a C13. La descomposición del polipropileno en presencia del catalizador Al-MCM-48 ocurre aproximadamente a 350 °C.

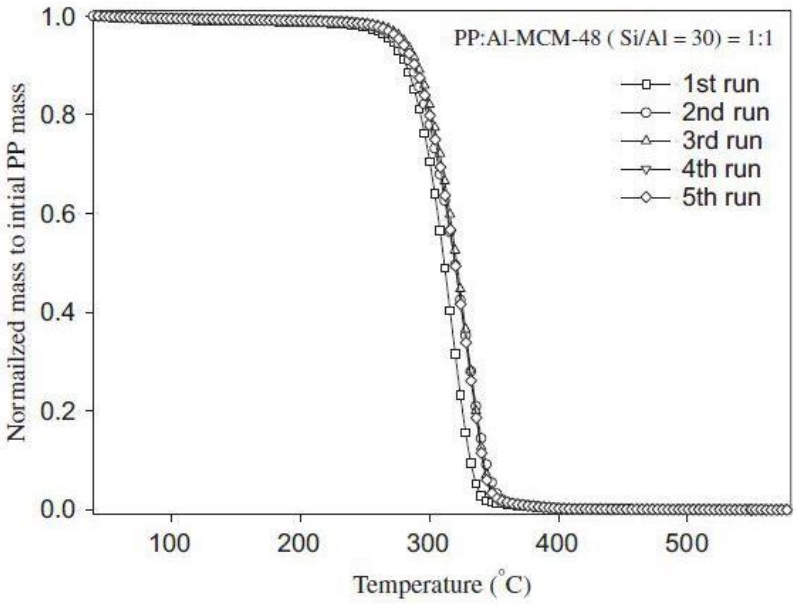


Fig. 4. TG curves of five repetitive catalytic degradation of PP over Al-MCM-48 (Si/Al = 30).

Pyrolysis of polypropylene over mesoporous MCM-48 material
Hyun Ju Parka, Jin-Heong Yimb, Jong-Ki Jeonc, Ji Man Kimd, Kyung-Seun Yooe, Young-Kwon Parka,
Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Republic of Korea
Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Gongju 314-701, Republic of Korea
Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Gongju 314-701, Republic of Korea
Department of Chemistry, BK21 School of Chemical Materials Science and SKKU Advanced Institute of Nanotechnology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Republic of Korea
Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, Seoul, Republic of Korea

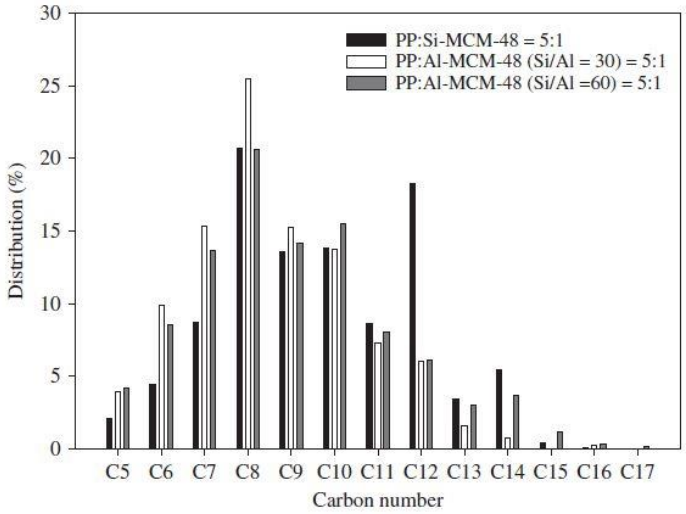


Fig. 3. Product distribution of oil.

6.1.3.1 Punto de Fusión del Polipropileno

6.1.4 Poliestireno (PS)

El Poliestireno (PS) es un polímero aromático sintético hecho a base de estireno monómero, un producto petroquímico líquido. El Poliestireno puede ser rígido o espumado. El poliestireno puede ser de color natural transparente, pero puede ser coloreado con colorante. El Poliestireno de uso general es claro, duro y quebradizo. Como polímero termoplástico, el poliestireno es un sólido (cristalino) a temperatura ambiente, pero por encima de aproximadamente 100 ° C, su temperatura de transición vítrea, fluye ampliamente. Se vuelve rígido de nuevo cuando se enfría. Este comportamiento a diversas temperaturas es aprovechado para el moldeo y la extrusión, ya que puede ser fundido en moldes con gran detalle. Su barrera es bastante pobre para el oxígeno y el vapor de agua y tiene un punto de fusión relativamente bajo.

En cuanto al Poliestireno Expandido, su nombre técnico es Poliestireno Expandido, EPS por sus siglas en ingles y dependiendo la región del mundo recibe otra infinidad de nombres como:

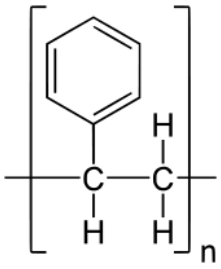
Unicel en México
Telgopor en Argentina
Corcho Blanco en España
Estereofon en Costa Rica
Tecnopor en Perú
Plastoformo en Bolivia
Pluvamit en Chile
Espuma Plast en Uruguay

Anime en Venezuela
Icopor en Colombia (El nombre es un acrónimo de Industria COlombiana de PORosos)

Aunque el ICOPOR ® es una Marca registrada de BASF para el poliestirol expandido (EPS), también hay otros fabricantes del producto tales como BP Chemicals GmbH, Dow Deutschland Inc., ENIChem Deutschland, NOVA Deutschland GmbH, Sunpor Kunststoff GmbH.

El poliestireno expandido se comercializa en tres densidades, a saber: Densidad mínima aparente de acuerdo a la norma DIN 53420; kg/m³ 15, 20 y 30.

Su formula condensada es(C8H8)n y su formula estructural consiste de un anillo de benceno y dos grupos -CH-; No contiene oxígeno ni heteroátomos como Colro, Azufre y Nitrógeno.



Sus usos incluyen el embalaje de protección de alimentos, cajas de CD y DVD, contenedores de alimentos como "clamshell", platos, bandejas, vasos y cubiertos desechables. También incluye embalajes de artefactos electrónicos tales como televisores, equipos de sonido y computadores entre otros. Otro uso que genera grandes cantidades de deshechos de este material incluye las formaletas para vaciado de concreto en obras civiles y el relleno para aligerar las placas en edificaciones.

El poliestireno es uno de los plásticos más utilizados, la escala de su producción es miles de millones de kilogramos por año. Es una resina muy barata por unidad de peso.

Es muy lento para biodegradarse y por lo tanto es objeto de controversia, ya que es a menudo abundante como una forma de la basura en el medio ambiente al aire libre, particularmente a lo largo de costas y vías fluviales especialmente en su forma de espuma (Icopor).

La empresa Alemana CreaCycle ha desarrollado un proceso con un solvente propietario para reciclar el ICOPOR pero sus principales inconvenientes siguen siendo el alto costo del transporte y la limpieza del material.

El Cracking térmico (Pirólisis) ha sido propuesto como método para aprovechar los residuos de poliestireno. Es un producto fácil de crackear, con temperatura de ruptura térmica alrededor de 450 C, la cual se ve rebajada en presencia de catalizadores.

De acuerdo con (Ling & White), los principales productos de la pirolisis del Poliestireno, dependen de la presencia y de la clase de catalizadores usados. En ausencia de catalizadores, el cracking térmico produce principalmente estireno monómero, dímero y trímero, mientras que en presencia de catalizadores se producen principalmente benceno, etil-benceno, isopropil benceno, indano y metil indano y en menores proporciones otros productos aromáticos como naftaleno y metil Naftaleno.

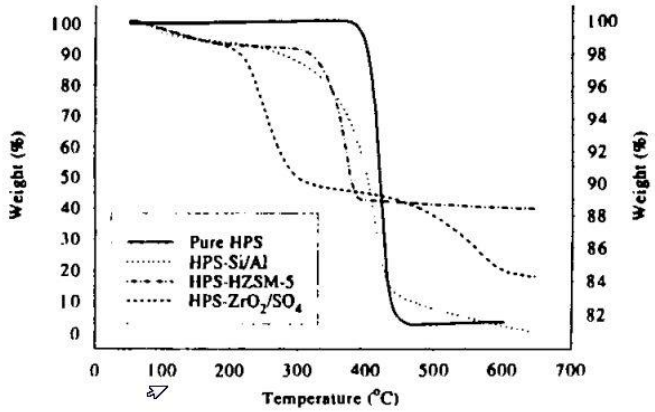


Figure 2. TG weight loss curves for neat HPS (left axis) and HPS-catalyst samples (right axis) obtained by heating samples at a rate of 10 °C/min.

Las curvas anteriores, del trabajo de los mencionados autores, muestran como los catalizadores en general disminuyen las temperaturas del cracking, a la vez que modifican profundamente la composición de los productos resultantes.

La presencia de poliestireno en mezcla con otras poliolefinas (PP y PE) en las cargas de la pirolisis se ve como benéfica puesto que produce compuestos aromáticos, todos los cuales en general aumentan el octanaje de la gasolina derivada de ellos.

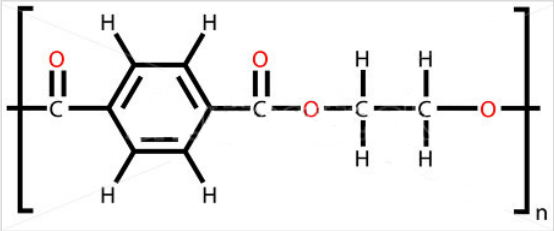
El Poliestireno es un plástico que permite, en cierta forma, regular la cantidad de aromáticos resultantes del proceso de pirólisis de plásticos mezclados, de acuerdo al porcentaje de PS sobre PEAD, PEBD y PP y de esta forma permite regular el octanaje deseado en el producto final.

6.1.5 Polietilen Tereftalato (PET)

Según Wikipedia…. “El tereftalato de polietileno, politereftalato de etileno, polietilentereftalato o polietileno tereftalato (más conocido por sus siglas en inglés PET,polyethylene terephtalate) es un tipo de plástico muy usado en envases de bebidas y textiles. Algunas compañías

manufacturan el PET y otros poliésteres bajo diferentes marcas comerciales, por ejemplo, en los Estados Unidos y el Reino Unido usan los nombres de Mylar y Melinex.

Químicamente el PET es un polímero que se obtiene mediante una reacción de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol. Pertenece al grupo de materiales sintéticos denominados poliésteres.



Su formula molecular, $(C_{10}H_8O_4)_n$ indica que el PET contiene 33 % de oxígeno en su molécula.

Presenta como características más relevantes:

Alta transparencia, aunque admite cargas de colorantes; alta resistencia al desgaste y corrosión; muy buen coeficiente de deslizamiento; buena resistencia química y térmica; muy buena barrera a CO2, aceptable barrera a O2 y humedad; compatible con otros materiales barrera que mejoran en su conjunto la calidad barrera de los envases y por lo tanto permiten su uso en mercados específicos; reciclable, aunque tiende a disminuir su viscosidad con la historia térmica; aprobado para su uso en productos que deban estar en contacto con productos alimentarios; las propiedades físicas del PET y su capacidad para cumplir diversas especificaciones técnicas han sido las razones por las que el material haya alcanzado un desarrollo relevante en la producción de fibras textiles y en la producción de una gran diversidad de envases, especialmente en la producción de botellas, bandejas, flejes y láminas

La pirolisis del PET se produce entre 400 y 450 C.

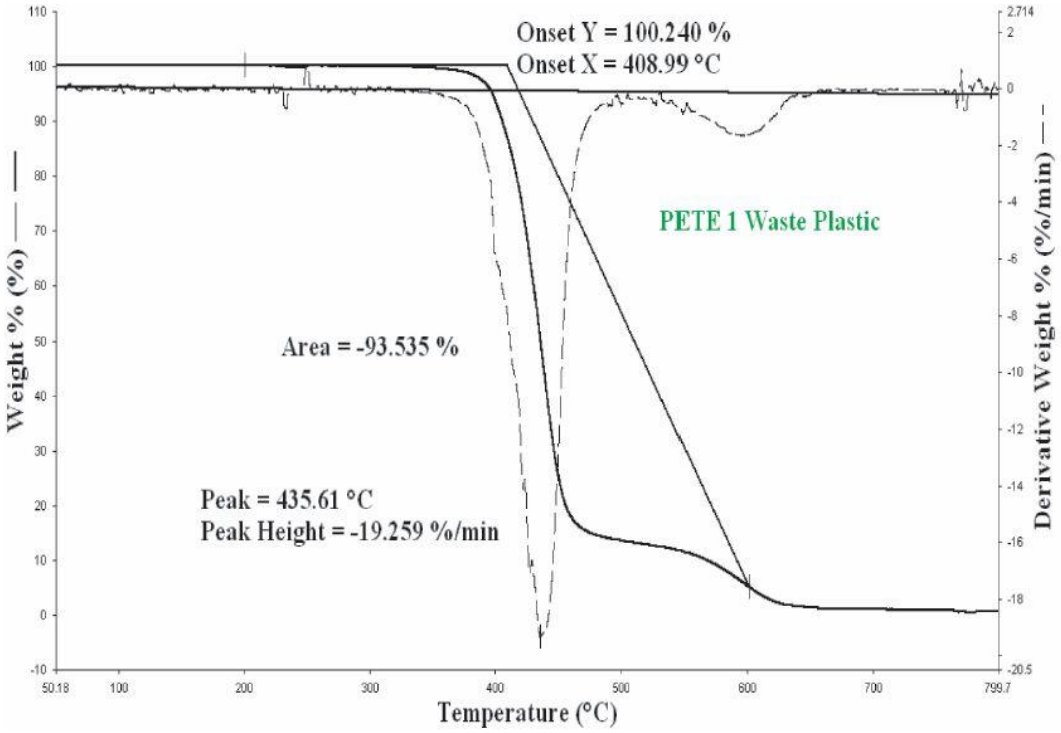


Figure 1: TGA graph of PETE-1 solid waste plastic.

El comportamiento del PET durante la pirolisis da lugar a la formación de sublimados sólidos de sustancias tales como el Acido Tereftálico (TPA) y Acido Benzoico (BA), causando obstrucción y corrosión de las tuberías de las instalaciones de tratamiento. Cuando el PET se piroliza en mezcla con otros plásticos, los ácidos Tereftálico y Benzoico que se forman se condensan como una masa algodonosa de cristales los cuales se absorben en el aceite que se forma y hacen muy difícil su separación. (Formación de crema). Una parte de ellos queda en el agua, cuando se hace refrigeración por medio de agua.

1. Depósito de cristales de acido Tereftálico (TPA) y acido Benzoico (BA)en la parte superior fría de la marmita durante la pirólisis del PET y 2. Depósito de cristales de los mismos ácidos en el cuello de salida de la marmita durante la misma pirólisis. (Fotos del autor)

Algunos autores (Grause, Mizoguch, Yoshioka, Okuwaki, & Handa, 2011) han estudiado la descarboxilación de los derivados de la pirolisis del PET mediante el uso de CaO y han logrado obtener benceno de buena calidad aunque los rendimientos han sido bajos.

En la pirólisis del PET, hay dos rutas químicas extremas posibles. En ambas rutas se produce en primer lugar la ruptura térmica del PET que produce grandes cantidades de Ácido Tereftálico y Acido Benzoico, los cuales tienden a sublimar sin descomponerse. El punto de fusión del PET esta reportado como 260°C, mientras que el punto de ebullición del ácido benzoico esta reportado como 249°C. El ácido tereftálico por su parte sublima a 404 °C

Taponamiento de los tubos de salida de los gases del horno de la planta piloto con sólidos sublimados de ácido benzoico y Acido Tereftálico provenientes de la pirólisis del PET. (Foto del autor)

Luego de la ruptura térmica, hay dos rutas posibles. Una en presencia de Cal (CaO) en la cual buena parte del Oxígeno de los ácidos Tereftálico y Benzoico sale como CO2 y el etileno sale como gas combustible, posiblemente como eteno revuelto con el CO2 y el producto restante sale como Benceno. Esta ruta obedece a la posible reacción global así:

Ruptura térmica del PET

2 C10H8O4 ----------> 2 C8H6O4 + 2C + C2H4 ..... (1)
(Pet ---------->Acido Tereftálico + Carbonilla + Eteno)

2C10H8O4 ----------->2 C7H6O2 + 2CO2 + 2C + C2H4 ..... (2)
(Pet ----------> Acido Benzoico + CO2 + Carbonilla + Eteno)

El proceso siguiente sería la descarboxilación de los ácidos benzoico y tereftálico reacciones que se verían favorecidas en presencia de CaO.

De tal suerte que las rutas finales serían las siguientes:

2C10H8O4 ----------> 4 CO2 + 2C6H6 + 2C + C2H4 (Ruta del CO2) ..... (3)

La mezcla anterior como puede observarse se constituye en un Gas Pobre por la alta proporción de CO2.

y la otra ruta extrema en la cual saldría el Oxígeno como agua asi:

C10H8O4 ---------- > 10C + 4 H2O (Ruta del Agua) ..... (4)

dando: 62.5 % de Carbonilla y 37.5 % de Agua

Está por investigar qué tipo de ambiente (temperatura, presión, atmósfera), que tipo de reactor y qué tipo de catalizador favorece cada una de las rutas señaladas. Aparentemente la presencia de Oxido de Calcio en el material de pirólisis favorece la ruta del CO2.

De acuerdo a nuestras experiencias (Calderón, F.) un catalizador alcalino, CaO por ejemplo, favorece la salida del oxígeno como CO2 (Calderón, F.). De hecho la presencia de CaO en la pirólisis del PET siempre aumenta el rendimiento de benceno a expensas de los ácidos Tereftálico y Benzoico, disminuye el residuo (carbonilla) y aumenta la producción de CO2 y Gas.

En ausencia de catalizador, los principales productos de la pirolisis del PET son Ácidos Benzoico y Tereftalico, productos primarios de la ruptura térmica.

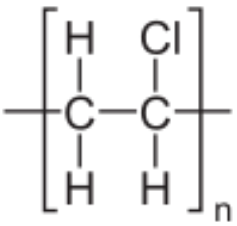
En general la temperatura a la cual ocurre la ruptura catalítica, necesariamente está por encima del punto de fusión y siempre, aunque más baja, es cercana a aquella en la cual ocurre la ruptura térmica. Inevitablemente en este tipo de horno, siempre se tendrá algo de ruptura catalítica al lado de la ruptura térmica. Cuando la temperatura de la ruptura térmica está cercana al punto de ebullición y/o sublimación, se tendrá adicional y simultáneamente evaporación del producto.

Por otra parte, la ruptura del anillo de benceno, requiere de mayores energías de activación, por lo que su ruptura se daría únicamente en fase gaseosa. Aun a 500°C el benceno es relativamente estable.

6.1.6 Cloruro de Polivinilo (PVC)

El PVC está compuesto por el polímero cloruro de vinilo -(C2H3Cl)-, y es uno de los plásticos más versátiles conocidos. Puede ser rígido o flexible y va desde transparente hasta coloreado según la aplicación.

Su fórmula estructural y su símbolo de reciclaje son:



El PVC se utiliza ampliamente en la Industria de la construcción, principalmente para tuberías de agua, bajantes de aguas lluvias, guarda-escobas, pisos laminados, persianas, canales de aguas lluvias, enchapes para paredes etc.

En la Industria eléctrica es ampliamente usado como recubrimiento de cables y en multitud de artefactos eléctricos tales como interruptores de pared, plafones, tomacorrientes entre otros.

En la industria del envase se utiliza en la fabricación de recipientes para cocina y cantimploras para bebidas. También se utiliza para la fabricación de etiquetas termoencogibles y capuchones de seguridad.

En la industria del calzado sus aplicaciones son incontables.

El PVC participa mucho en el mercado en forma de productos durables, más que desechables. Por dicha razón la producción doméstica de deshechos de PVC es menor que la de otros plásticos como el polietileno de alta y baja densidad, el polipropileno y el poliestireno. Algunas etiquetas de productos alimenticios son aun hechas de PVC, como las termoencogibles utilizadas por la Industria de bebidas y de derivados lácteos.

El PVC, de acuerdo con su fórmula molecular -(C2H3Cl)- , contiene 35.5/(35.5+24+3) = 57 % de Cloro. Este Cloro, durante la pirólisis se desprende mayoritariamente como Ácido Clorhídrico (HCl), el cual arrastra parte del hidrógeno del polímero, dejando solamente un hidrógeno por cada Carbono, cantidad que no alcanza para formar ningún hidrocarburo líquido.

De acuerdo con (Miranda, Yang, Roy, & Vasile) el PVC al ser calentado sufre primero una deshidroclorinación, en la cual pierde gran parte del Cloro en forma de Ácido Clorhídrico. Esta reacción ocurre entre 250 y 350 grados C. hasta aquí el PVC habrá perdido el 64 % en peso. Posteriormente a mayor temperatura, aproximadamente entre 420 y 480 grados C., se piroliza el residuo carbonoso restante, dando lugar a algunos hidrocarburos en menor proporción.

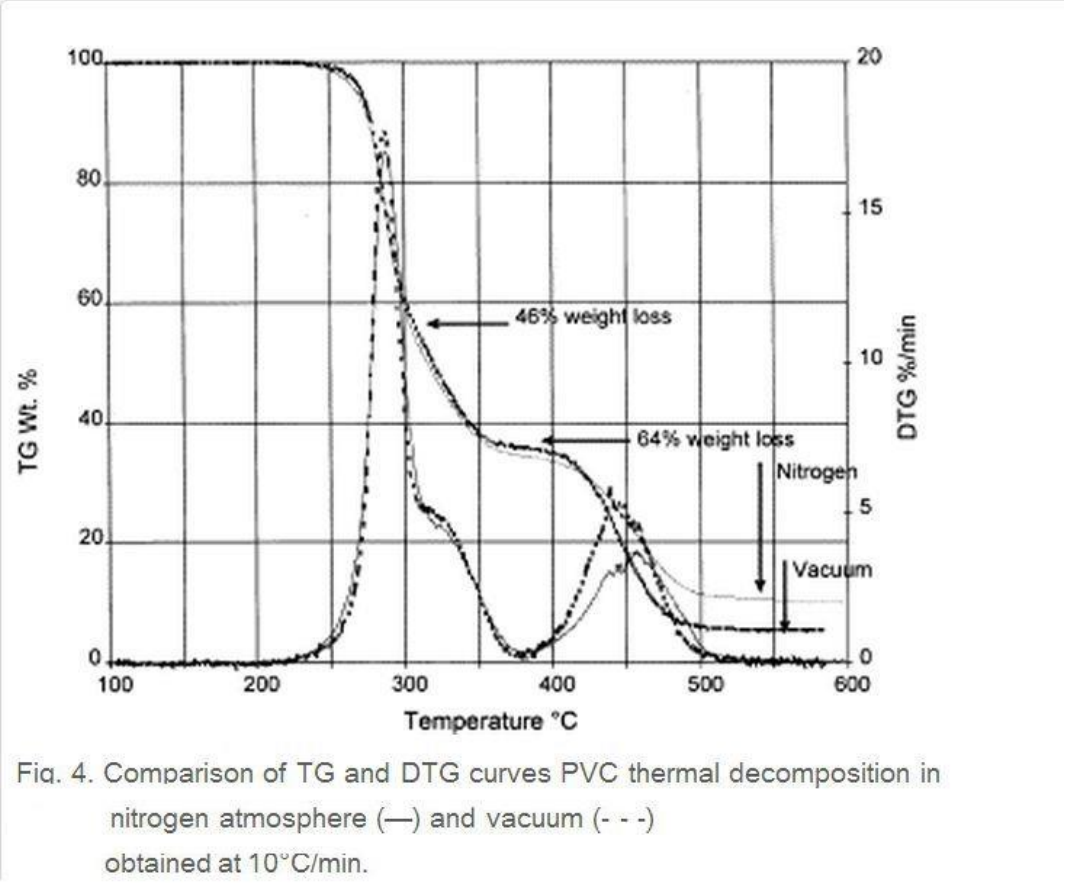


Fig. 4. Comparison of TG and DTG curves PVC thermal decomposition in nitrogen atmosphere (—) and vacuum (- - -) obtained at 10°C/min.

El PVC es supremamente tóxico cuando se incinera o aun cuando se producen hidrocarburos mediante el proceso de pirólisis. En lugar de mejorar, deteriora la calidad de los hidrocarburos obtenidos y no contribuye para nada con el rendimiento de la operación. Solo contribuye a la carbonilla.

El PVC durante la pirólisis puede dar lugar a la formación de hidrocarburos clorinados, estos a su vez al ser quemados pueden producir Dioxinas y Furanos, dos de los compuestos más tóxicos que se conocen, fuertemente cancerígenos.

En caso de que alguna refinería recibiera los crudos obtenidos a partir de pirólisis de plástico, penalizaría fuertemente por el contenido de Cloro.

Por su parte, el rendimiento en productos líquidos de la pirólisis del PVC es casi nulo.

Para distinguir el PVC de otros tipos de plástico en caso de dudas se utiliza el test de Beilstein, el cual se lleva a cabo de la siguiente manera:

Se construye un aza de cobre con alambre de 1 mm de diámetro. Este es el espesor ideal del alambre, ya que si es muy delgado, se quema rápidamente y dura muy poco y si es muy grueso transmite mucho calor y se quema el operario.

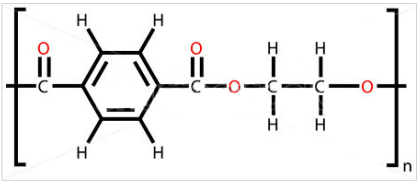
Se clienta el aza por unos minutos en la llama de gas de una estufa corriente. Se presiona contra el material a ensayar y se vuelve a introducir en la llama nuevamente, Si se desprende una coloración verde, es porque el material ensayado es PVC. Ningún otro plástico da esta coloración. Debemos dejar el aza en la llama hasta que la coloración verde desaparezca con el fin de dejar el aza libre de PVC para la próxima prueba.

Link del Video del test de Beilstein:

https://dl.dropbox.com/u/85232500/20120208153849.MTS

6.1.7 Poliester

El Poliester es un plástico muy utilizado en la fabricación de fibras sintéticas tales como el Dacrón y el Terylene entre otras. Se utiliza mucho en la industria textil. También tiene múltiples aplicaciones en medicina y en la confección de prendas desechables.
La fórmula estructural del poliester indica un contenido elevado de oxígeno, muy similar al del plastico PET



Este contenido de oxígeno hace del poliester un plástico poco apto para el proceso de obtención de hidrocarburos mediante pirólisis. Podría dársele en principio el mismo tratamiento que al PET.

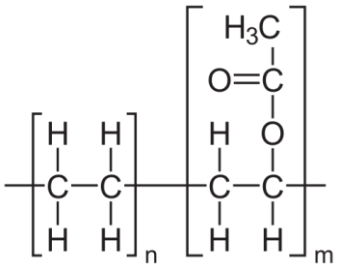
6.1.8 Poliamida (PA)

Su volumen en los deshechos domésticos es tan bajo que este plástico no tiene importancia para el proceso.

6.1.9 Etileno Vinil Acetato (EVA)

El Etileno Vinil Acetato o EVA, es un tipo de plástico que se utiliza en manualidades domésticas y en aplicaciones industriales como "liner" de algunas tapas de gaseosas.

El Etileno Vinil Acetato (Foamy, Goma Eva o espuma Eva) es un polímero de adición formado por unidades repetitivas de Etileno y Acetato de Vinilo, como se puede ver a continuación: Su peso molecular es [114] x n y su contenido de oxígeno es del 28 %.



El producto está elaborado con un material que recibe el nombre técnico y comercial de EVA o Goma EVA, que proviene de la abreviación de sus componentes químicos: ETILENO VINIL ACETATO. Este es un polímero termoplástico conformado por unidades repetitivas de etileno y acetato de vinilo. Sus principales características físicas y de apariencia son las siguientes: Suave al tacto, 100 % Atoxico, de colores brillantes, de apariencia texturada y porosa, muy manejable y maleable, se deja cortar muy fácilmente, se deja pintar con diferentes técnicas y materiales, permite pegues rápidos y fáciles, baja absorción del agua, se puede lavar, se puede moldear al calor, es termo-formable, gran resistencia al desgarre, alto porcentaje de elongación.

Por su contenido de Oxígeno no se considera un buen material para el proceso de pirólisis aunque en pequeñas cantidades no molesta, como es el caso con el que viene en las tapas de gaseosas.

6.1.10 Poliuretano (PU)

6.1.11 Acrilo Nitrilo Butadieno Estireno (ABS)

El Acrilonitrilo Butadieno Estireno o ABS es un plástico muy resistente al impacto (golpes) muy utilizado en automoción y otros usos tanto industriales como domésticos. Es un termoplástico amorfo.

Se le llama plástico de ingeniería, debido a que es un plástico cuya elaboración y procesamiento es más complejo que los plásticos comunes, como son las polioleofinas (polietileno, polipropileno). El rasgo más importante del ABS es su gran tenacidad, incluso a baja temperatura (sigue siendo tenaz a -40 °C). Además es duro y rígido, posee una resistencia química aceptable, una baja absorción de agua, por lo tanto buena estabilidad dimensional; alta resistencia a la abrasión y se deja recubrir con una capa metálica con facilidad. El ABS se puede, en una de sus variantes, cromar por electrólisis dándole distintos baños de metal a los cuales es receptivo.

Se utiliza comúnmente en aplicaciones:

Automotrices: Partes cromadas, partes internas en las vestiduras e interiores y partes externas pintadas en color carrocería. Para partes no pintadas se usa el ASA.

Jugueteras: Bloques de LEGO y Airsoft, piezas plásticas de casi todas las figuras de acción de BANDAI.

Electrónicas: Como carcasas de televisores, radios, computadores, mouses e impresoras.

Oficina: Grapadoras, carpetas pesadas.

Se puede usar en aleaciones con otros plásticos. Así por ejemplo, el ABS con el PVC da un plástico de alta resistencia a la llama que le permite encontrar amplio uso en la construcción de televisores. También se le puede añadir PTFE para reducir su coeficiente de fricción, o compuestos halogenados para aumentar su resistencia al fuego.

En los últimos tres años su uso ha disminuido en América Latina y en Norteamérica debido principalmente a la mejora en las propiedades del Poliestireno de alto impacto o HIPS que además ha disminuido en precio, ventajas que el ABS no incrementó.

Los principales productores de ABS en América y Europa son BASF (bajo el nombre comercial de Terluran); Lanxess, actualmente INEOS ABS; y GE-plastics, actualmente SABIC. A nivel mundial el primer productor es CHIMEI de Taiwán, y el segundo LG Chem de Korea.

7Pyrolysis of waste plastic crusts of televisions.

Liu X, Wang Z, Xu D, Guo Q.

8Source

College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, PR China.

9Abstract

The disposal of waste plastic crusts of televisions is an issue that is gaining increasing interest around the world. In this investigation, the pyrolysis and catalytic cracking of the waste television crusts mainly composed of acrylonitrile--butadiene-styrene copolymer was studied. Thermogravimetric analysis was used for initial characterization of the pyrolysis of the waste plastic, but most of the investigations were carried out using a 600 mL tubing reactor. Effects of temperature, reaction time and catalyst on the pyrolysis of the waste television crusts were investigated. The results showed that the oil yield increased with increasing temperature or with prolongation of reaction time. With increasing temperature, the generating percentage of gasoline and diesel oil increased, but the heavy oil yield decreased. Zinc oxide, iron oxide and fluid catalytic cracking catalyst (FCC catalyst) were employed to perform a series of experiments. It was demonstrated that the liquid product was markedly improved and the reaction temperature decreased 100 degrees C when FCC was used. The composition of pyrolysis oils was analysed using gas chromatography-mass spectrometry, and they contained

36.49% styrene, 19.72% benzenebutanenitrile, 12.1% alpha-methylstyrene and 9.69% dimethylbenzene.

6.1.12 Policarbonato (PC)

6.1.13 Acrílico (PMA)

6.2 Caracterización Técnica de los Plásticos de deshecho

6.2.1 Análisis Proximal

6.2.1.1 Identificación

6.2.1.2 Densidad aparente

6.2.1.3 Humedad

6.2.1.4 Componentes extraños

6.2.2 Presentación Física

7 Sitio; Requisitos Legales y Locativos

7.1 Licencia Ambiental

Proyectos que Requieren Licencia Ambiental Competencia de la Corporación Autónoma Regional. La Corporación Autónoma Regional de Cundinamarca otorgará o negará la licencia ambiental para los siguientes proyectos, obras o actividades, que se ejecuten en el área de su jurisdicción: …. La industria manufacturera para la fabricación de: Sustancias químicas básicas de origen mineral.

De acuerdo con la Clasificación Industrial Internacional Uniforme de todas las actividades económicas, CIIU REV 3.1 A.C. Revisión 3.1 Adaptada para Colombia, se considera dentro de esta clase de sustancias químicas básicas a las sustancias orgánicas básicas tales como hidrocarburos acíclicos y cíclicos, saturados o insaturados obtenidos mediante transformación química o mediante destilación del alquitrán de hulla o de aceites minerales; por ejemplo, las olefinas y diolefinas como el etileno, propileno, butadieno y el isopreno.

7.2 Requisitos en cuanto al POT Municipal

8 Conceptualización Operacional - Proceso

8.1 Tipo de reactor

Al escoger el tipo de reactor más adecuado para efectuar la reacción de despolimerización catalítica, son varios los factores que se deben tener en cuenta. Unos de orden teórico científico, como son aquellos inherentes a la reacción misma y otros de tipo práctico como son los relacionados a la duración del ciclo y aspectos como el cargue de los productos iniciales y el descargue de los productos finales (Carbonillas).

Los principales tipos de reactores que figuran en la literatura tanto científica como comercial son los siguientes: (Ilustrar con algunas figuras)

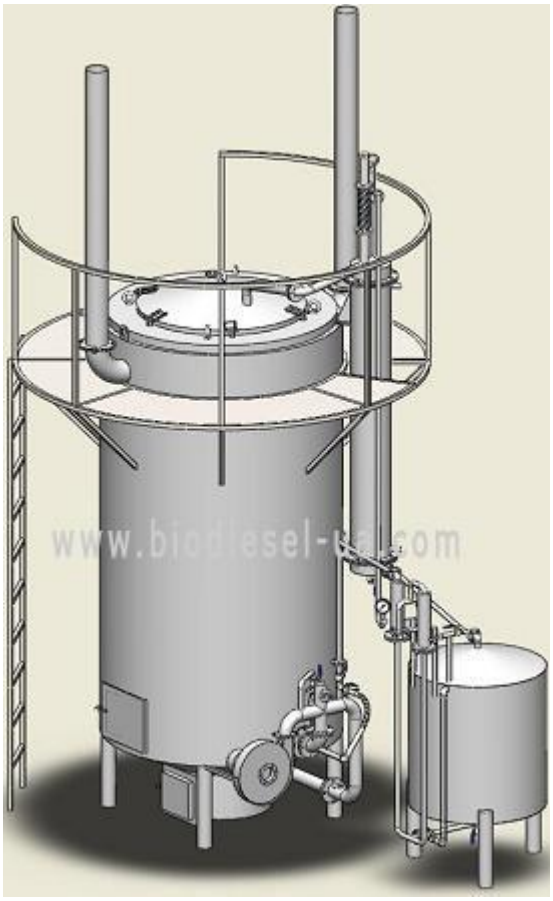
- Reactor de tipo Tanque Vertical, con o sin agitación
- Reactor de lecho Fluidizado, con material de transferencia inerte o activo catalíticamente (FCC)

- Reactor de Tornillo
- Reactor de Horno Rotatorio,
- Reactor de Turbina (Alphakat)

Existen numerosas variantes de los mismos y solo discutiremos algunos de los aspectos más importantes a tener en cuenta en su diseño.

Desde el punto de vista teórico, los aspectos más importantes a tener en cuenta en el diseño de un reactor para el proceso de pirólisis, son la transferencia de Calor y la evacuación de los productos de la reacción, en resumidas cuentas transferencia de calor y de masa. En este orden de ideas, es necesario tener en cuenta que los coeficientes de transferencia de calor dentro de una masa fundida de plástico son en general muy bajos. Por ello, la superficie de transferencia de calor deberá ser lo más grande posible para compensar los bajos coeficientes de transferencia de calor sin necesidad de recurrir a diferenciales de temperatura demasiado grandes. Igualmente la renovación de la masa de plástico en contacto con la superficie de transferencia también tiene una influencia marcada en el proceso de la reacción al evitar sobrecalentamientos locales los cuales conducen a reacciones indeseadas.

Los reactores de lecho fijo, suelen ser recipientes simplemente calentados por el fondo y las paredes. Tienen la ventaja de su enorme simplicidad, pero grandes desventajas desde el punto de vista operativo, tales como la mala transferencia de calor y de masa, la poca superficie de transferencia, la adherencia del coque al fondo del recipiente, el sobrecalentamiento del fondo o de las paredes secas, la deformación del cuerpo, especialmente del fondo, la limpieza de los productos de coque adheridos al fondo y las paredes.



Reactor Vertical Estacionario de Biodiesel Crimea

Cuando se utiliza agitación, en este tipo de reactores, mejoran algunos factores como la transferencia de calor y de masa, a costa de un gran consumo de potencia, debido a la alta viscosidad de la masa. A menudo se origina la formación de costras que van engrosando con el tiempo llegando a afectar la transferencia de calor y el funcionamiento del agitador. No todas las cargas son susceptibles de ser agitadas.

El reactor estacionario de Biodiesel Crimea, es un ejemplo típico de esta clase de reactor. La retorta usualmente es de Acero Inoxidable y es importante tener en cuenta la relación Longitud diámetro, sobre todo para determinar el área optima de calentamiento en función del tipo de carga a pirolizar. La relación diámetro altura suele ser de entre 1:2 y 1:3, aunque esto puede variar dependiendo del objetivo de la marmita.

Cuando la carga no forma líquido, es importante calentar las paredes del pirolizador. En cambio cuando la carga se funde y forma líquido, esta va al fondo, aumentando su densidad inicial. En el caso de plásticos termofusibles, es posible alcanzar densidades de carga de hasta 0.34 kg/dm3, los cuales al ser fundidos alcanzarán densidades de 0.8 a 0.9 kg/dm3.

Por consiguiente durante la fusión, el recipiente lleno originalmente, quedará a un tercio de su capacidad aproximadamente y por ende no deberá recibir calor más que en la zona donde se encuentra el plástico fundido.

Caso contrario ocurre cuando se pirolizan productos no termofusibles, para los cuales resulta más conveniente calentar la marmita a través de las paredes del reactor en toda su extensión.

En los sistemas de lecho móvil como los reactores de tornillo, con o sin elementos inertes de transferencia de calor tales como el reactor de esferas recirculantes, la transferencia se realiza de un medio calefactor a los cuerpos de calentamiento y de estos a la masa de plástico. Desde el punto de vista de transferencia de calor, estos suelen ser bastante eficientes, pero suelen ser de alta complejidad mecánica y elevado costo.

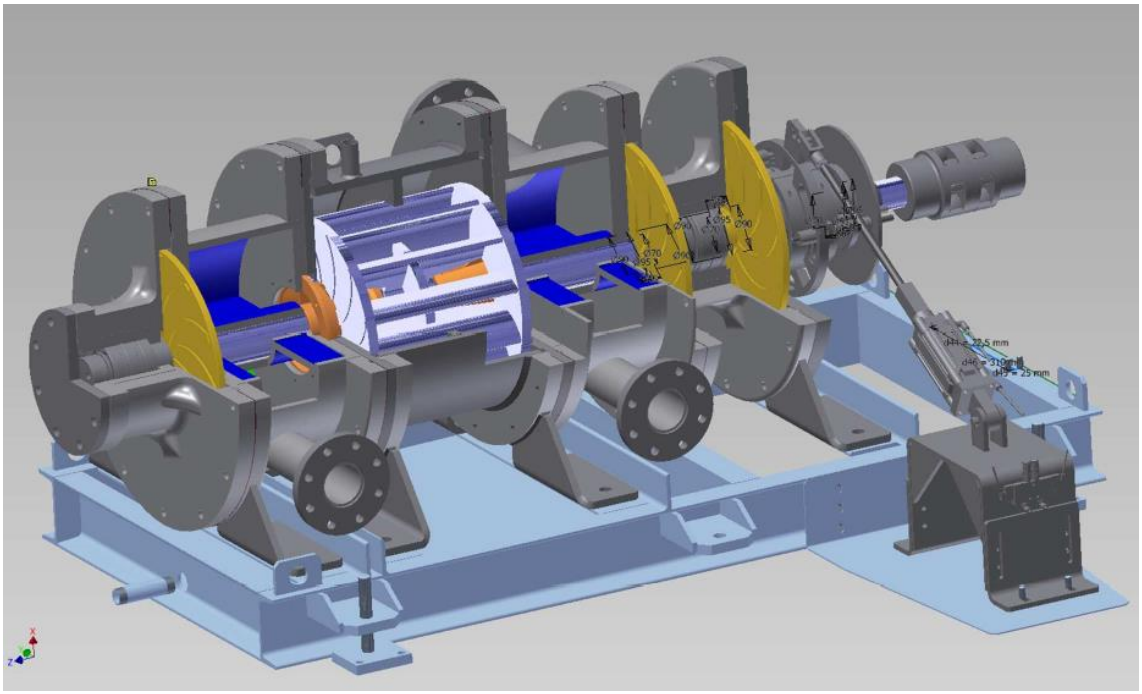
El Reactor de lecho Fluidizado es el reactor por excelencia para las reacciones de Cracking catalítico en la industria petrolera. Utiliza como elemento de transferencia de calor el mismo catalizador, el cual se calienta mediante la combustión de la carbonilla depositada sobre el mismo durante el ciclo de combustión y cede el calor a los productos de reacción durante el ciclo de cracking. Este es un reactor de alta complejidad y elevado costo. Permite la utilización de una gran cantidad de Catalizador en relación con la Carga (Rel Cat/Carga hasta 10:1)

El reactor de horno rotatorio calentado por fuera, reúne algunas ventajas en cuanto a transferencia de calor, ya que posee una gran superficie de calentamiento, comparada con un reactor Vertical estacionario. Por otro lado la remoción continua de los materiales en contacto con la superficie de transferencia, mejora enormemente los coeficientes de transferencia de calor. La adhesión del coke a la superficie del reactor presumiblemente es un problema menor que en un reactor estacionario vertical, debido a la flexibilidad natural que posee la carcaza de un horno rotatorio y que hace que la costra que se forma se desprenda con facilidad.

La deformación térmica de la lámina por efecto del calor localizado, también será en este tipo de horno un problema menor que en un reactor estacionario vertical.

Reactor tipo Horno Rotatorio Chino.

El reactor de Turbina tipo Alphakat es un reactor patentado, inventado por el Dr. Christian Koch de la empresa alemana Alphakat, en Eppendorf, Alemania, en el cual el calor se genera por fricción en una turbina, a través de la cual circula una mezcla de aceite, catalizador y plástico finamente dividido. Una vez que el material se ha calentado, se desprenden vapores que circulan a una torre de destilación, donde se separan los productos más volátiles y el aceite sobrante regresa a la turbina. La mezcla con el catalizador es bastante homogénea en este tipo de reactor.



Reactor tipo Turbina para el proceso KDV de Alphakat.

El cargue del material, y el estado del material susceptible de ser cargado en el reactor implica aparatos y operaciones auxiliares extras según el tipo de alimentador. En las plantas de operación continua, suele ser necesario tener los materiales en fino estado de disgregación, lo cual generalmente implica la molienda del material. Esta suele ser una operación costosa y en general no agrega valor a los productos del proceso. En los equipos discontinuos de tipo horno rotatorio se pueden cargar grandes volúmenes de plástico generalmente en el estado en que se encuentran, sin necesidad de molienda previa.

La remoción de la carbonilla (coke) de la superficie de transferencia de calor es otro aspecto a tener en cuenta. Las reacciones de pirólisis a menudo conducen a la formación de carbonillas de coke sobre las superficies de transferencia, las cuales se van acumulando y tiende a disminuir el coeficiente de transferencia de calor hasta valores inoperantes. Esto es especialmente crítico en reactores estacionarios de gran tamaño. Por otro lado, la agitación de un reactor estacionario de gran tamaño, mediante un agitador mecánico, es bastante dificultosa.

La necesidad del prensado en el caso de los plásticos nace como una respuesta al problema de la baja densidad de estos residuos ..... (prensa Hidráulica de 12 a 15 Ton para hacer "Ladrillos" de 20 x 20 x 40 cm. (5 kg de peso) facilita el cargue en línea (Banda transportadora etc.)

8.2 Efecto del tipo der reactor sobre la marcha del proceso.

En Noviembre de 2014, después de las primeras seis operaciones en un Horno Rotatorio (planta piloto), se observó que en los productos de la pirólisis estaba saliendo una gran cantidad de parafinas (~60 %) , haciendo el crudo sólido a temperatura ambiente y dificultando las labores de bombeo de dicho crudo.

Al analizar el comportamiento de este tipo de horno, comparativamente con el horno de la planta de banco, se pudieron derivar las siguientes observaciones:

En el Horno de Retorta vertical estacionaria, calentada solo en la mitad inferior, se presenta simultáneamente cuatro fenómenos concurrentes a saber: Cracking Catalítico, Cracking térmico, Evaporación y Reflujo de condensados. Este último da origen a reacciones de cracking secundario.

En el horno rotatorio a diferencia del horno de marmita vertical estacionaria, no se presenta Reflujo de condensados y por consiguiente no hay lugar a reacciones de cracking secundario.

En cierta forma es similar aunque menos intenso que el fenómeno que sucede en la despolimerización en lecho fluidizado, en la cual los primeros productos del cracking abandonan el horno tan rápidamente como alcanzan su punto de ebullición. En este caso en particular la despolimerización de Polipropileno y de Polietileno produce mayoritariamente parafinas de peso molecular comprendido entre C20 y C40.

Mientras más rápida sea la evacuación de los gases del horno y su subsecuente enfriamiento, menos oportunidad habrá de que las moléculas se sigan rompiendo hasta alcanzar pesos moleculares menores a C20. (Arabiourrutia, Elordi, Lopez, Borsella, Bilbao, & Olazar, 2012)

Por el contrario, mientras más lenta sea la evacuación de los gases del horno y su subsecuente enfriamiento, mayor oportunidad habrá de que las moléculas se sigan rompiendo hasta alcanzar pesos moleculares menores a C20, como por ejemplo en la técnica "Delayed Cooking".

Es por esta razón que el Horno rotatorio al contrario del Horno de marmita vertical estacionaria, produce una menor cantidad de crackeo y un producto más rico en parafinas de peso molecular elevado.

8.3 Aspectos Operacionales del Proceso

Los aspectos operacionales del proceso, empiezan con la recolección de la "Materia Prima", la cual en general puede darse recogiendo residuos Post Consumo o Post Industria. Entre las principales

fuentes de plásticos Post Consumo, tenemos, los Colegios, las Universidades, los Centros Comerciales y los Centros de Separación de Reciclaje.

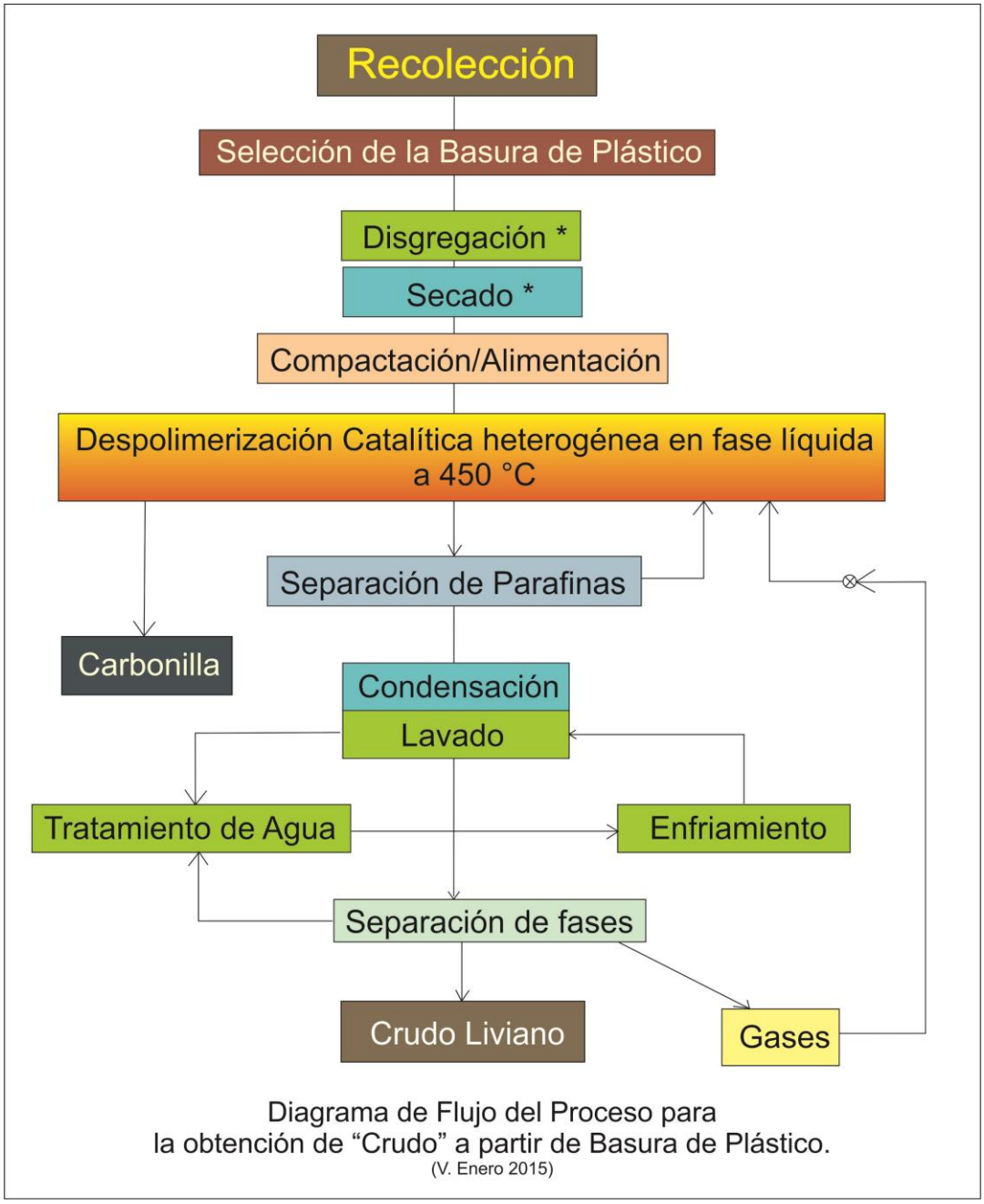


Diagrama de Flujo del Proceso para
la obtención de "Crudo" a partir de Basura de Plástico.
(V. Enero 2015)

En el diagrama anexo pueden verse las diversas operaciones unitarias necesarias para llevar a cabo el proceso hasta la producción de "Crudo".

8.3.1 Clases de materiales

La primera operación unitaria del proceso de despolimerización catalítica del plástico es la selección de los materiales de partida. En este sentido debemos realizar la separación de las diversas clases de plásticos, siendo las mas útiles para el proceso de producción de combustibles, el Polietileno de Alta densidad, el Polietileno de baja densidad, el Polipropileno, laminado o no, y el Poliestireno espumado o no. El tratamiento preliminar de cada uno de ellos dependerá del estado físico en que se encuentren.

En general no se deben incluir el PVC ni el PET ya que estos no presentan buen comportamiento durante el proceso. Tampoco son aconsejables el ABS-FR ni el Poliuretano, ya que no producen combustibles de buena calidad.

8.3.2 Necesidad de Molienda y/o Destrozado

En cuanto al aspecto físico, la molienda se debe considerar en función del gasto energético que representa y de las ventajas que agrega al proceso. En los procesos continuos, la facilidad de alimentación es una de las principales necesidades y en ese sentido es necesaria la molienda previa del plástico hasta cierto tamaño antes de introducirlo en el alimentador. Otro aspecto a considerar es la homogeneidad y las bondades de la mezcla íntima del plástico con los aditivos y/o catalizadores del proceso. En este sentido es más fácil realizar esta mezcla con plástico finamente dividido. Por otro lado, cuando el plástico se encuentra en forma de película y se encuentra húmedo tal como sucede cuando se extrae plástico de basurero o plástico Post consumo, bolsas de lácteos, leche, agua o jugos o plástico agrícola de mulch o de invernadero, el cual suele encontrarse húmedo, es imprescindible un cierto grado de disgregación (molienda) para poder ser secado eficientemente.

8.3.3 El secado

La humedad del material es un factor de consideración ya que reduce el rendimiento y aumenta enormemente la demanda energética y el consumo de combustible durante el proceso de pirólisis. Dependiendo del origen, el plástico puede venir con un contenido de humedad elevado y a veces es necesario secarlo. Para el secado es imperativo el destrozamiento del material, al menos hasta un tamaño lo suficientemente pequeño como para permitir la evacuación de las humedades presentes en el interior.

El calor latente de la vaporización del agua en general es mucho más grande que el calor necesario para la fusión, cracking y vaporización de los hidrocarburos derivados del plástico, por lo cual la necesidad de transferencia de calor aumenta desproporcionadamente con el contenido de humedad del plástico. De ahí la importancia de utilizar un plástico lo más seco posible.

8.3.4 Prensado y Compactación

En los sistemas donde la carga del material se realiza por baches, es decir en los sistemas discontinuos, no es tan necesaria la molienda previa, aunque si esta se efectúa por alguna otra razón, es bienvenida. Lo que si se requiere para aprovechar el volumen del reactor durante una corrida, es de una elevada densidad en el material a cargar y esta se logra bien mediante molienda o bien mediante prensado y compactación, dependiendo del estado original del material. Para película de polietileno de baja densidad, (bolsas en general y otros tipos de empaques) es más apropiada la compactación, aunque se ha mencionado en algunos casos el aglutinado e incluso la peletización. Para envases rígidos o semi-rígidos de polietileno de alta densidad, suele ser atractiva la molienda, ya que esta deja el producto en optimas condiciones para la mezcla y el cargue del reactor. Para materiales extremadamente rígidos como las tapas de envases y otras piezas similares, definitivamente la molienda es la mejor forma de densificación.

Ladrillos de plástico hechos por "Byfusion" New Zeland.

La compactación es una condición requerida durante el reciclaje mismo, ya que no es económico transportar grandes volúmenes de plástico de baja densidad. Lo ideal pues, es compactarlo en la fuente. En este orden de ideas surge la alternativa de la botella de gaseosa, rellena de plástico o "Ladrillo Ecológico", la cual se constituye en el sistema doméstico de prensado por excelencia. Observaciones realizadas por el autor, han mostrado que las densidades que se pueden lograr en una botella mediante un sencillo artefacto como un palo de compactación, son similares a las que se logran con una prensa hidráulica convencional de 30 toneladas en una paca de 1 mt x 80 cm x 60 cm. Esta densidad suele estar alrededor de 0.34 kg/dm3.

Cantidad de plástico (817.8 gr) contenida en una botella de 2.5 lts. (Foto del autor).

Igualmente el uso de prensas hidráulicas pequeñas en los Chuts de basura de las unidades residenciales, de los centros comerciales, vacacionales o de los centros educativos, se convierte en una herramienta casi que absolutamente necesaria para lograr la reducción de volumen apropiada en a fuente.

Una prensa pequeña (ER-8 Ramonerre). Herramienta ideal para la reducción de volumen del plástico de desecho. Foto del Autor.

Para materiales espumados, como el Poliestireno Expandido, es necesario un método auxiliar de reducción de volumen previo a la pirólisis. Esta reducción de volumen pude darse por vía mecánica, térmica o química. Por vía mecánica como la compresión de alta cizalladura y destrozamiento por tornillo sin fin asistida o no por medio de calor. Por vía química, mediante solventes verdaderos apropiados tales como el estireno monómero o también mediante destructores de la red espumada tales como el Varsol http://www.youtube.com/watch?v=nnVMHvqeAEI . Y por vía térmica mediante extrusión a temperatura de fusión.

Por su parte la compactación cumple doble función. Por una parte permite densificar el material, permitiendo un adecuado rendimiento en los reactores y por otra parte excluye el oxígeno presente en los intersticios, lo cual es una de las condiciones esenciales para una buena pirólisis.

8.3.5 La Alimentación del Horno o Cargue

En la mayoría de procesos continuos, la alimentación del reactor se realiza por medio de algún sistema de extrusión, el cual requiere por lo general de plástico molido o en un estado de disgregación considerable. En otros casos la alimentación se realiza, también con plástico disgregado por medio de sistemas de doble exclusa o por medio de embutidores hidráulicos a través de tubos largos, tornillos sinfín o extrusores térmicos o no, que eviten en lo posible la entrada de oxígeno al sistema.

En los sistemas discontinuos o batch, el cargue se realiza en forma manual o semimecanizada a través de puertas, por medio de mano de obra directa o mediante la ayuda de embutidores hidráulicos o bandas transportadoras.

Embutidor hidráulico de carga para un horno Chino.

Cargue manual de un horno chino con llantas de bicicleta.

Cargue por medio de una banda transportadora.

Para un óptimo llenado del horno, es necesario acomodar los fardos en el interior del mismo, de tal forma que se logre la máxima densidad y la mayor exclusión de oxígeno. Por ello es importante que los fardos a su vez tengan la mayor densidad posible y una forma que permita acomodarlos compactamente en su interior.

8.3.6 Marcha del proceso de pirólisis

El proceso de Pirólisis es el proceso térmico mediante el cual se somete la materia prima a la influencia de altas temperaturas, en general en ausencia de oxígeno. Durante el proceso ocurren diversas reacciones de cracking de las moléculas originales, dando lugar a hidrocarburos de menor peso molecular cuya composición está fuertemente influenciada por la clase de materiales originales. En general las moléculas producto de la pirólisis son más pequeñas y menos poliméricas que las originales. El proceso de carbonización para obtener carbón de leña es un proceso de pirólisis llevado a cabo en presencia de oxígeno escaso. Algunos productos destilan (Alquitrán y líquido piroleñosos) y otros quedan como residuo del proceso (Carbón vegetal). El proceso de despolimerización catalítica del plástico es un proceso de pirólisis llevado a cabo a bajas temperaturas, (~450 °C) en ausencia de oxígeno y en presencia de un catalizador. El proceso de gasificación de biomasa es un

proceso de pirólisis especial llevado a cabo en presencia de oxígeno escaso y generalmente en presencia de vapor de agua.

A continuación nos referiremos al proceso de la pirólisis, tal como debería ser llevado a cabo en un horno rotatorio de tipo discontinuo. La presente descripción está basada en la experiencia obtenida en el laboratorio durante la operación de la planta de banco. El proceso se inicia después del cargue y cerrado del horno con un calentamiento gradual de la parte externa del reactor mediante carbón, leña, bunker o algún otro tipo de combustible externo, hasta que la temperatura de la bóveda alcance los 550 °C. Dependiendo del tamaño del horno esto requerirá de un tiempo comprendido entre 1 y 4 horas. Es extremadamente importante asegurar el cierre hermético del horno para evitar fugas de gases y productos combustibles. Una vez lograda la temperatura de régimen (550 °C) es necesario mantenerla durante las 4 horas siguientes, tiempo durante el cual estará ocurriendo la despolimerización catalítica. Durante todo este tiempo es necesario prestar atención a la recirculación del gas el cual se deberá empezarse a usar en el calentamiento del horno, tan pronto como se empiece a producir. La graduación de la cantidad de gas consumida, deberá obedecer a la temperatura de la bóveda del horno. No sobrepasar de los 600 °C. Cuando la presión en el sistema es muy grande (> 150 cm H_2O) es porque hay mucha generación de gas e indica que la despolimerización está siendo muy activa. Cualquier excedente de gas debe mandarse a la Tea. Hacia el final del proceso, cuando empieza a disminuir la cantidad de gas disponible, deberá volverse a utilizar combustible externo con el fin de mantener la temperatura de 600 °C hasta el final del proceso.

La evolución del proceso puede ser monitoreada mediante la temperatura de salida de los gases. Siendo estos los que transportan la temperatura hasta el termómetro de salida, a falta de gases, este termómetro empezará a marcar una declinación en la temperatura, la cual indicará que se acerca el final de la pirólisis. Igualmente la presión del sistema es un indicativo de la generación de gases.

Se reconoce que una pirólisis terminó el proceso y discurrió relativamente completo cuando la carbonilla o el residuo queda relativamente seco y polvoso. Cuando la pirólisis queda algo cruda, es decir le queda falta de tiempo, el residuo queda húmedo de aceite y relativamente blando.

8.3.7 Enfriamiento

El enfriamiento es la etapa final del proceso antes de abrir el reactor para retirar los residuos. Cumple dos funciones. Una poder manipular la puerta sin riesgo de quemaduras y otra evitar la autoignición de la carbonilla al abrir la puerta y ponerla en contacto con el oxígeno del aire. Este proceso puede durar, dependiendo de la temperatura de los gases (aire) de enfriamiento, el mismo tiempo que toma el calentamiento inicial. Usualmente 1 hora en la planta de banco y presumiblemente 2 horas en la planta piloto.

8.3.8 Descargue

8.3.9 Limpieza del Horno

8.3.10 Condensación

La condensación es la etapa siguiente a la despolimerización catalítica. En ella se obtienen los productos líquidos de la pirólisis. Para la operación de condensación existen dos opciones básicas a saber: Condensación en forma tradicional por intercambio de calor a través de una superficie metálica refrigerada externamente por agua o condensación por contacto directo de los gases calientes con líquido frio a modo de "quenching". Esta última puede ser realizada con agua o con el mismo condensado previamente enfriado.

La condensación tradicional pose las ventajas de la simplicidad del equipo, la simplicidad de operación y la separación del refrigerante del condensado y la escalabilidad de su diseño. Mientras que posee las desventajas de la corrosión de las superficies de intercambio por la posible presencia de gases corrosivos en el condensado.

La condensación por "quenching" directo con líquidos posee la ventaja de poder neutralizar los vapores ácidos presentes en el condensado, tan pronto se convierten en líquidos, mediante la inclusión de un agente alcalinizante tal cono hidróxido o carbonato de Sodio en la fase líquida.

También es un concepto escalable y su operación es relativamente sencilla.

8.3.11 Influencia del Reflujo y Formación de Parafinas

La influencia del reflujo en los sistemas de pirólisis es bastante pronunciada por cuanto permite que el material objeto de tratamiento sea sometido a reacciones de cracking secundario, dando lugar a productos de más bajo peso molecular, especialmente cuando se trata del cracking de poliolefinas tales como el polietileno y el polipropileno.

De acuerdo con (Scheirs, 2006) …"Polyethylene-derived diesel is susceptible to waxing problems. It is not just the molecular weight (i.e. chain length) that will cause waxing, it is the presence of linear (unbranched) n-alkane chains (i.e. paraffins) and these are more likely to be formed from PE feedstocks. Such straight chains can readily fold and pack tightly to form crystals.

The solubility of linear alkanes present in diesel quickly decreases with temperature. The temperature at which the first crystals appear is called the cloud point and is one of the most important specifications for fuels concerning their low temperature behavior. The utilization of a fuel is restricted to temperatures above their cloud point. Cloud point measures the temperature at which the wax crystals form a haze. Below the cloud point, the presence of crystals in suspension impairs the flow, plugging fuel filters. Immediately below the cloud point the fluid stops flowing, reaching what is known as pour point. The CFPP test measures the highest temperature at which wax separating out of a sample can stop or seriously reduce the flow of fuel through a standard filter under standard test conditions. …"
Y continua más adelante el mismo autor, (Scheirs, 2006) …"Diesel made predominantly from polyethylene has a higher proportion of paraffinic compounds and therefore a higher cloud point. The paraffins crystallize as the temperature is lowered, leading to small visible crystals forming in the diesel. It is these wax crystals that can plug filters at low temperatures. The addition of small amounts of cold flow improvers (also known as pour point depressants) brings the pour point of the diesel into the normal range. This can be achieved for example by addition of 1000 ppm of Callington Haven Roxdiesel Pour Point Depressant. It has been found that additives such as pour point depressants can lower the pour point, but not the cloud point. It has been found empirically that styrene monomer can lower the cloud point since the paraffinic wax crystals are more soluble in the styrene than in the diesel. Styrene monomer is proposed as a suitable additive to depress the cloud point. …"

Observemos los trabajos de (Jetijs, 2007) publicados en el "Energetic Forum", parte de los cuales transcribimos a continuación:

....."These are samples from polyethylene, in the first run out comes mostly paraffin like liquid that solidifies at temperatures below 20 degrees celsius, the other clear sample is from the same paraffin that is gone through the process one more time."

Puede observarse que durante una segunda opción de cracking, el peso molecular ha bajado al punto que el producto obtenido se mantiene líquido a 20 °C.

De acuerdo con (Feng, 2010),

...."The oils from low reflux rate process contained heavy molecular weight products and formed yellow cream; while the oils from high reflux rate process was clear liquid. (Figure 5-6) The cream product from low reflux rate process turned into clear liquid when it was heated to 60ºC."

Igualmente, en la pirólisis del Polipropileno, según (Feng, 2010) los productos obtenidos se ven influenciados fuertemente por la cantidad de reflujo presente en el sistema:

"...The liquid from high and medium reflux rate PP pyrolysis processes was yellow-brown oils at medium reflux rate which was similar to PE pyrolysis oils. (Figure 6-5).The condensed product from low reflux rate process was yellow creamy wax that was also similar to that from LDPE low reflux rate pyrolysis.

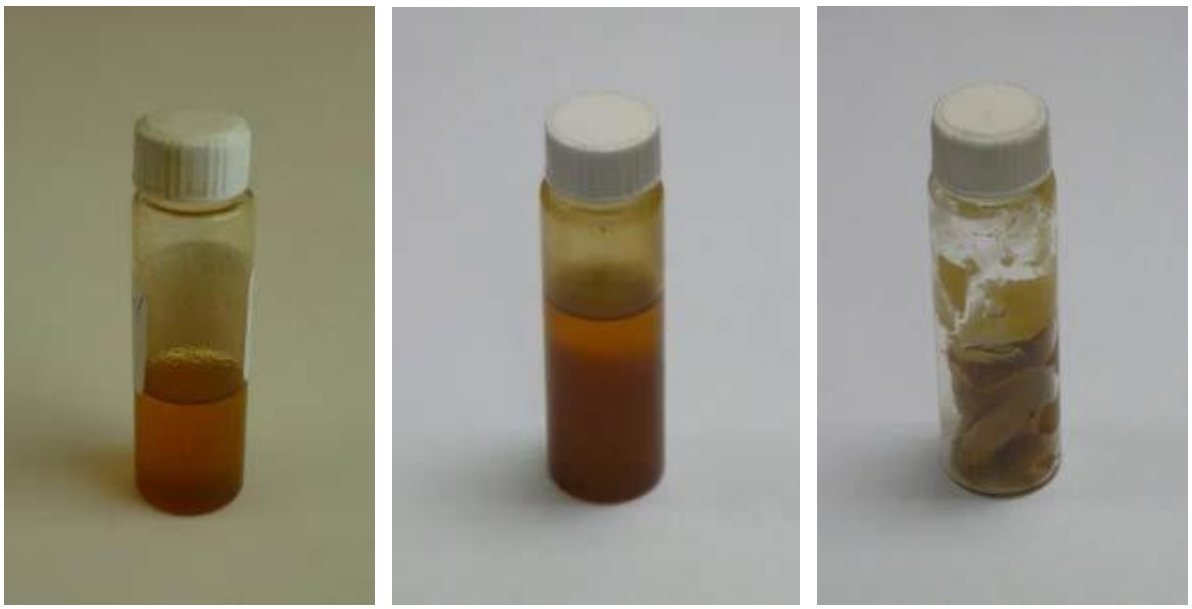


Figure 6-5 Comparison of liquid oil from PP pyrolysis at high (a), medium (b), and low (c)

reflux rates processes

> De acuerdo con (Sarthak & Saurab, 2007), trabajando con HDPE,
> ...." Cracking of plastic without using any catalyst yielded good amount of liquid product but the only problem was that the product solidified after settling for some time."

Cuando revisamos el tipo de reactor utilizado por estos autores, vemos lo siguiente:

> ..." The molten waste plastic pellets were taken into a cylindrical cast iron reactor of 5.8 cm diameter and 11.2 cm height. The reactor was completely packed with the material. The reactor was perfectly sealed with M-Seal to prevent the leakage of vapours from the reactor. The reactor was put inside a furnace with the support of a stand. The reactor was placed inside the furnace such that it does not touch the side of the furnace and is uniformly heated from all the sides."

Como se desprende de la anterior revisión, los autores estaban trabajando con un reactor completamente inmerso en la mufla u horno de calefacción, el cual carecía completamente de reflujo.
El resultado de la pirólisis térmica del polietileno de alta densidad fue completamente sólido a temperatura ambiente.

Producto sólido del Cracking térmico del Polietileno (HDPE) .

Los mismos autores sin embargo obtuvieron productos líquidos a temperatura ambiente cuando utilizaron en la pirólisis catalizadores como Silica Alumina, Mordenita y Carbón activado, si bien en dosis entre el 25 y el 50 % de la carga.

Productos líquidos resultado de cracking catalítico del HDPE. Obsérvese en ellos la presencia de parafinas parcialmente solubles en la fase líquida, las cuales le aumentan considerablemente el “Cloud Point”.

8.3.12 Separación de Parafinas por Reflujo

La separación de Parafinas por reflujo a la salida del reactor de despolimerización, es una operación completamente necesaria, cuando se trata de obtener crudos líquidos a temperatura ambiente, partiendo de cargas ricas tanto en Polietileno lineal (alta densidad) como de polietileno ramificado (Baja densidad).

En este sentido hemos realizado experiencias que así lo demuestran procesando polietilenos bajo diversas condiciones de temperatura y reflujo.

Torre de Desparafinado en la Plana Piloto. Foto del Autor.

8.3.13 Separación de fases

La separación de fases, es la etapa correspondiente a la separación de la fase oleosa de la fase acuosa. La fase acuosa se puede originar tanto en el proceso (Materia prima húmeda y agua producto de las reacciones) como agua usada para la refrigeración de los gases. Cuando la condensación de los vapores se realiza directamente por contacto de estos con el refrigerante en fase acuosa, es necesario realizar la separación de fases al final del proceso.
En los experimentos preliminares, a nivel de planta de banco no hemos tenido dificultad alguna con esta separación. No obstante este es un punto a tener en cuenta en las pruebas piloto de mayor escala. Debido a la contaminación del agua de refrigeración con hidrocarburos y ácidos orgánicos entre otros, es necesario prever alguna forma de disponer de estas aguas. El posible uso de alcalinizantes destinados a neutralizar la acidez de esta agua podría dificultar la separación de fases ya que se podrían formar algunos jabones durante el proceso, los cuales tendrían un efecto

emulsificante sobre los hidrocarburos a condensar. Además de lo anterior la presencia de partículas sólidas aumentaría la dificultad de la separación.

Es así que se ha previsto un tanque separador, de fondo cónico, con el cual se tendrá un margen de maniobra de 24 horas para realizar esta separación, sin interferir con la operación del tanque de condensación.

En la práctica de la planta Piloto, se presentó una seria dificultad para realizar la separación de fases, sobretodo cuando la fase oleosa era rica en parafinas de elevado peso molecular (Ceras, Wax) . En las primeras pruebas de producción la fase oleosa salía con un elevado contenido de parafinas o ceras (wax) de elevado peso molecular (> C17), las cuales se solidifican por debajo de 20 °C. Esta fase con un contenido de estas ceras > 50 % se vuelve semisólida a temperatura ambiente, alojando espacios porosos llenos de agua, todo lo cual dificulta mucho su separación. Así que para realizar eficientemente su separación, es necesario mantener el aceite a una temperatura alrededor de 60 - 70 °C con el fin de evitar la solidificación de las parafinas. Una vez realizada la separación, el aceite se solidifica en una masa de aspecto ceroso.

Producto pastoso obtenido en la planta piloto (Operación No. 4) con una alta proporción (> 50 %) de parafinas lineales (>C17). Al solidificarse parcialmente a la temperatura ambiente (< 20 °C) se dificulta mucho la separación del agua. Foto del autor.

Crudo ceroso (waxy oil) con elevado contenido (>50%) de parafinas lineales (>C17) antes y después de la separación del agua por medio del calor. Foto del autor (Operación N. 1 Planta Piloto).

También se ha notado tendencia a la acidificación del agua de refrigeración bastante marcada. Igualmente se ha notado la presencia de Amonio el cual se emite cuando esta agua se alcaliniza. Este amonio provendría de la presencia de materia orgánica así como la posible presencia de algunos plásticos nitrogenados (PA) en la carga.

8.3.14 Influencia del Catalizador

La influencia del catalizador en la despolimerización de los plásticos es bastante marcada, operando en general como un elemento de partición de las macromoléculas del polímero para dar lugar a productos de menor peso molecular, entre los cuales se encuentran las fracciones más valiosas de los derivados del petróleo tales como la gasolina el kerosene y el diesel.

De acuerdo con (Scheirs, 2006), la pobre selectividad de la descomposición térmica de poliolefinas ha promovido el desarrollo del craqueo catalítico. El craqueo catalítico disminuye la temperatura de proceso de pirólisis y reduce la gama de temperaturas de ebullición de los productos líquidos resultantes. El uso de tamices moleculares y catalizadores amorfos de sílice-alúmina para el cracking de polímeros de desecho resulta en una amplia gama de hidrocarburos.

El Cracking en fase líquida tiene la ventaja de permitir que la reacción se realice por debajo del punto de ebullición de los reactantes. Por su parte cuando se pretende realizar cracking del plástico en fase gaseosa, necesariamente ocurre primero el cracking térmico ya que para poner el producto en contacto con el catalizador, es necesario llevarlo hasta la fase gaseosa por medio de temperatura y a esta temperatura ya empieza a ocurrir el cracking térmico.

Para obtener un buen cracking catalítico, el catalizador debe ser puesto en contacto con el plástico en estado líquido. Así tendrá la oportunidad de efectuar una partición regulada de las moléculas, antes de que ocurra el cracking térmico, el cual inevitablemente ocurrirá unas cuantas decenas de grados más arriba y producirá una crackeo más aleatorio (random). Un problema común en muchos tipos de hornos es que el plástico alcanza temperatura de cracking térmico mucho antes de ser lo suficientemente líquido como para tener buen contacto con el catalizador. La transferencia de masa y el contacto íntimo entre el catalizador y el plástico en melts de alta viscosidad suele ser muy precaria.

Por otra parte cuando se somete plástico "sucio", plástico recogido en la calle, o contaminado con suelo, se suele presentar una catálisis autógena producida por los mismos contaminantes y esta puede llegar a ser de tal magnitud que disminuye mucho la producción de líquidos y aumenta mucho la producción de carbonilla y gases.
El craqueo catalítico tiene algunas ventajas sobre el craqueo térmico, tales como, bajar la temperatura del cracking, aumentar la velocidad de reacción y aumentar la producción de iso-alcanos y compuestos aromáticos que son deseables para el combustible Diesel. Los catalizadores adecuados de craqueo tienen la capacidad tanto de reducir sustancialmente la temperatura de pirólisis como la de controlar los productos de la pirólisis.

El uso de catalizadores no sólo disminuye la energía de activación, sino que reduce el consumo de energía y mejora la eficiencia del proceso, aunque también puede mejorar la selectividad y la calidad de los productos obtenidos.

Los catalizadores con sitios superficiales ácidos y capacidad de donar iones hidrógeno mejoran la isomerización de productos y aumentan así el rendimiento de los hidrocarburos isómeros que tienen un efecto beneficioso sobre el índice de cetano y la calidad del combustible. Los catalizadores que tienen sitios fuertemente ácidos son por lo tanto más eficaz en el cracking de las poliolefinas. Sin embargo, la fuerte acidez y el tamaño de poro grande, pueden conducir rápidamente a la desactivación del catalizador. Los catalizadores que tienen acidez suave y larga vida son los preferidos para el craqueo de poliolefinas.

Un problema importante con el uso de catalizadores en la pirólisis de plásticos mezclados es que la formación de coque tiende a desactivar el catalizador con el tiempo. El costo de

estos catalizadores también influye en su selección y la viabilidad comercial. La cantidad de catalizador que se añade al plástico de residuos en craqueo catalítico es al menos 5% en peso (% en peso típicamente 5-10).

La dosis de catalizador usualmente se especifica en unidades de **gramos cat. x tiempo/gramos de plástico**. P. ej. cuando usamos 50 gr de catalizador (5%) para 1000 gramos de plástico y el proceso dura 4 horas (240 min) , la dosis de catalizador resultante ha sido de: 50 gr_{cat} x 240 min/1000 gr_{plast} = 12 gr_{cat}-min/gr_{plast}. Esto queda mejor expresado como la **dosis-tiempo de catalizador**.

La efectividad del catalizador en este proceso, es crucial para la buena marcha del mismo. Un buen catalizador producirá hidrocarburos del peso molecular deseado, a la temperatura más baja posible y en el menor tiempo posible. Muchos son los catalizadores mencionados en la Literatura, muchos de ellos derivados de las Zeolitas, tanto naturales como sintéticas. También se ha utilizado el Caolín y las cenizas volantes de carbón (Fly Ash). En experimentos de laboratorio se han utilizado trozos de cerámica así como trozos de ladrillo de arcilla calcinada. (Calderón, F.)

La efectividad del catalizador deberá medirse en términos de: grs de Plástico Crackeado/(hr x gr de Plástico Residente) a una temperatura dada, a una presión dada y con una dosis de catalizador dada p. ej. 10 % de catalizador y 2 horas de duración. Esto equivale a una dosis-tiempo de catalizador de 100 x 120 / 1000 = 12 gr_{cat}-min/gr_{plast} (Calderón, F.). En este tema hay mucho por investigar y entre más rápidos y continuos sean los procesos, más efectivos deberán ser los catalizadores. Otro tema es la especificidad y selectividad del catalizador.

Los problemas asociados con el uso de un catalizador en el recipiente de pirólisis son:
- El catalizador es un consumible y por lo tanto se suma a los costos de funcionamiento;
- El catalizador puede tener un ciclo de vida corto debido al envenenamiento y/o desactivación;
- El catalizador conduce a mayores niveles de residuo sólido que requieren su eliminación.
- El catalizador debe ser regenerado mediante combustión de la carbonilla asociada al mismo.

Figura 15.1 pone de relieve las diferencias entre el craqueo térmico y catalítico en términos de la amplitud y la distribución de longitudes de cadena de carbono de los productos obtenidos.

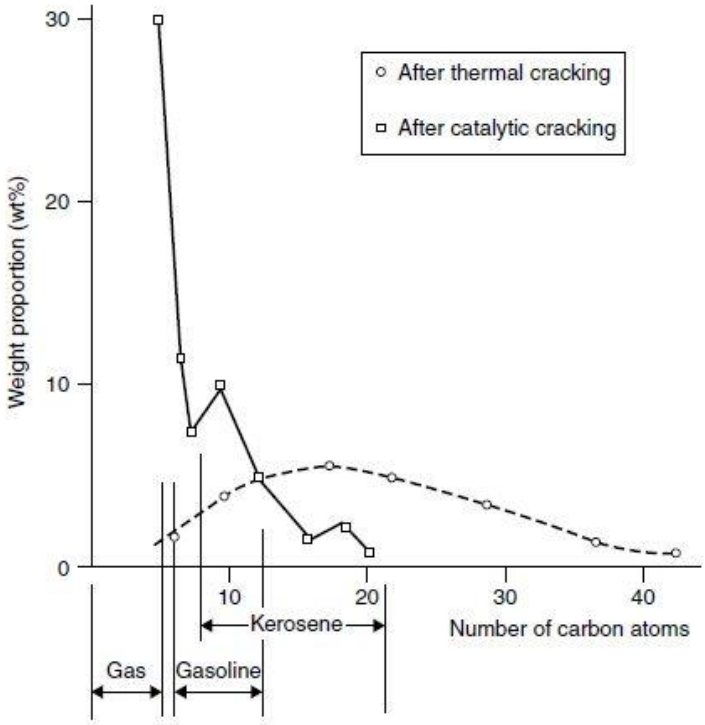


Figure 15.1 Schematic showing difference in yields and carbon length distribution for thermal cracking and catalytic cracking. Note different distribution of carbon atoms in liquid fuels made by thermal cracking and catalytic cracking of polyethylene

La influencia del catalizador se traduce en mayor proporción de gas, gasolina y keroseno y menor proporción de hidrocarburos pesados de más de 20 carbonos.

8.3.15 Reacciones del Cracking

De acuerdo con (Gaskue), El efecto de la temperatura sobre la mezcla de hidrocarburos fue observado en las primeras destilaciones cuando se subía la temperatura hasta más de 400ºC. El efecto observado fue un aumento de gases, más productos ligeros, presencia de coque y una proporción importante de olefinas.

En un inicio se utilizó el craqueo térmico para conseguir gasolinas (comienzos del siglo XX). A partir de los años 50 la aparición del craqueo catalítico para la obtención de gasolinas hizo que se abandonara el craqueo térmico. Actualmente, se utilizan dos procesos de conversión térmicos para el tratamiento del residuo de vacío:

- Visbreaking
- Coquización

En el año 1934, Rice propuso que las reacciones de craqueo térmico tienen lugar a través de un mecanismo de reacciones en cadena, en las que tienen un papel importante los radicales libres (grupos de átomos que tienen electrones desapareados).

En 1960, Benson amplió esta teoría y propuso la simultaneidad de 3 tipos de reacciones:

- Reacciones de iniciación de cadena
- Reacciones de propagación de cadena
- Reacciones de terminación de cadena

Reacciones de iniciación de cadena

Consisten en la formación de radicales libres que tiene lugar por una ruptura homolítica de enlaces C-C o C-H. La energía de enlace está relacionada con la probabilidad en la que ocurrirá la ruptura.

C-C : 79 cal/mol (Un carbono primario)

C-C : 75 cal/mol (Ambos carbonos secundarios)

C-C : 74 cal/mol (Un carbono terciario)

Los enlaces C-H presentan mayor energía de enlace, (95, 89 y 85 cal/mol) según como sea el átomo de carbono.

Reacciones de propagación de cadena

Los radicales son muy reactivos y darán lugar a las reacciones de propagación:

- Reacciones de activación: una especie radicalaria puede crear otro radical distinto
- Reacciones de fisión β: el enlace C-C que se encuentra en posición β respecto al radical libre es un enlace débil y fácil de romper. La ruptura produce una olefina más un radical libre nuevo (que se estabiliza produciendo otra olefina).

Reacciones de terminación de cadena

Se estabilizan las especies radicalarias mediante diferentes reacciones:

- Reacciones de saturación con hidrógeno
- Reacciones de saturación mutua
- Reacciones de desproporción

Las cadenas parafínicas si son de pequeño tamaño se rompen principalmente por los extremos. Cuando aumenta el tamaño, en cambio, se rompen por el centro. La estabilidad térmica es mayor cuanto menor es el tamaño de la molécula. Los naftenos son más difíciles de romper que las cadenas lineales, siendo la ruptura de las cadenas laterales la ruptura más probable. Los anillos aromáticos no se rompen.

Además de esta reacción principal, se producen en menor extensión reacciones de deshidrogenación, que produce naftenos insaturados y reacciones secundarias donde se obtienen aromáticos.

El resultado global del craqueo térmico es la obtención de compuestos de menor peso molecular que muestran gran insaturación y donde se aumenta la proporción de aromáticos.

8.4 Ventajas

Las ventajas del proceso pirolítico para la conversión de residuos plásticos en combustibles líquidos incluyen:

- permite el reciclaje de los residuos plásticos mixtos que no se pueden reciclar de manera eficiente por medios alternativos;
- permite el reciclaje de plásticos sucios tales como plásticos agrícolas, plásticos de mulch/ensilado/invernadero y mangueras de riego por goteo;
- permite el reciclado de laminados plásticos, coextrusiones y películas de envasado multicapa, particularmente aquellos con capas de lámina de aluminio que son difíciles de reciclar utilizando tecnologías de reprocesamiento tradicionales.

La mayoría de los productos básicos de plásticos derivados de hidrocarburos son adecuados para la pirólisis.
En general, mientras más grande sea el sustituyente en la cadena lateral del polímero, más fácil puede ser degradado.
En este orden de ideas, la facilidad de la pirólisis según el tamaño de las cadenas laterales del polímero es la siguiente: polietileno <polipropileno<cloruro polivinilo <poliestireno. PE<PP<PVC<PS.

Algunos de los problemas con algunas de las tecnologías preexistentes para cracking de plástico han sido los siguientes:

- Procesos discontinuos (batch) comercialmente poco viables;
- Formación de coque y depósitos de carbono en las superficies de intercambio de calor, los ductos y las torres de rectificación y purificación.
- Adherencia de las partículas de arena en los procesos de lecho fluidizado;
- La calidad del combustible insatisfactoria (Poco cracking, Color muy oscuro, Problemas de Olor, Problemas de Flash Point en el Diesel, problemas de formación de gomas, pérdida por envejecimiento de la presión de vapor entre otros);
- Relativamente altos niveles de azufre (100-700 ppm) en el producto final.
- Costo excesivamente alto de las Instalaciones.

En los últimos diez años, sin embargo, un buen número de procesos de pirólisis de plástico han sido desarrollados para superar estas limitaciones.

9 Resultados Experimentales a Nivel de Planta Piloto

9.1 Balance Térmico del Horno

Para calcular el balance térmico del horno de Despolimerización Catalítica partimos del siguiente diagrama:

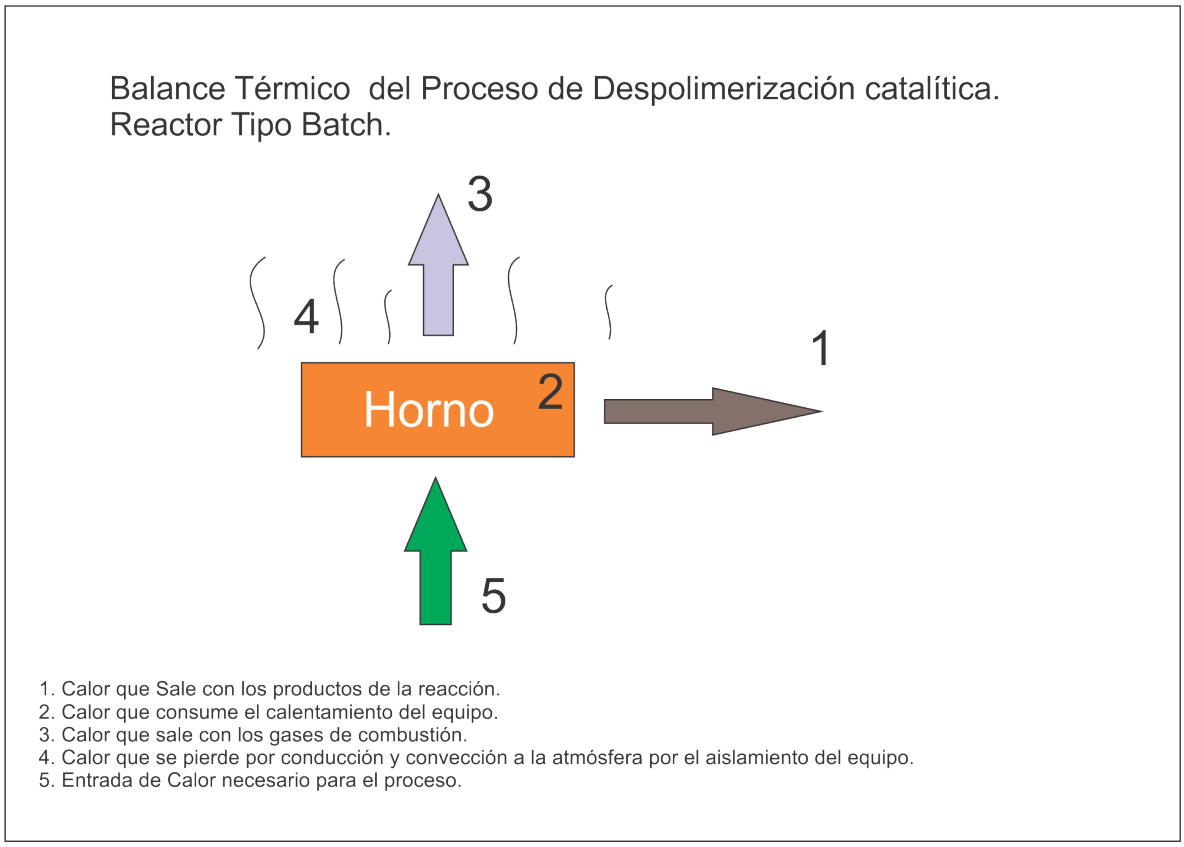


Figura 1. Flujos de calor en el reactor de despolimerización.

Siendo el Horno el reactor de despolimerización, "1" la salida de los vapores despolimerizados, "5" el suministro de calor, "3" la salida de los humos de calentamiento y "4" las pérdidas a través del refractario y la carcasa externa.

En primer lugar consideramos las salidas de calor necesarias para el proceso. Estas son las siguientes:

9.1.1 Calor que sale con los productos de la reacción.

Este es el calor que insumen los productos antes, durante y después de la reacción y que salen con los vapores hacia el condensador.

9.1.2 Calor que se necesita para calentar el equipo.

Este es el calor que se necesita para llevar el equipo a la temperatura de reacción. No incluye el necesario para calentar la carga, este ya está incluido en el punto 1. Este calor del equipo se pierde totalmente ya que

durante el enfriamiento del equipo este calor no se puede recuperar y dado que la operación es tipo Batch, este calor se estará perdiendo en cada bache.

9.1.3 Calor que sale con los gases de combustión y va a la atmósfera.

Este es un calor perdido, ya que es necesario llevar el equipo a una cierta temperatura mediante calentamiento con gases de combustión y luego estos gases van a abandonar el equipo sin ninguna recuperación. Por tratarse de un equipo relativamente pequeño y por ser su consumo de combustible muy bajo, no se ha previsto recuperar este calor perdido, el cual desde luego tenemos cuantificado. Sin embargo en el diseño del horno mismo existe un espacio a la salida de los gases, el cual perfectamente es aprovechable para la instalación de un intercambiador de calor laminar que permitiría recuperar parte de este calor calentando el aire de ingreso al horno. Como lo mencionamos esta recuperación no será tenida en cuenta en los presentes cálculos.

9.1.4 Calor que se pierde a través del refractario y el aislamiento.

Es el calor que dejan pasar los refractarios hacia el exterior del horno. Ya que estos no son perfectos y algún calor dejan pasar.

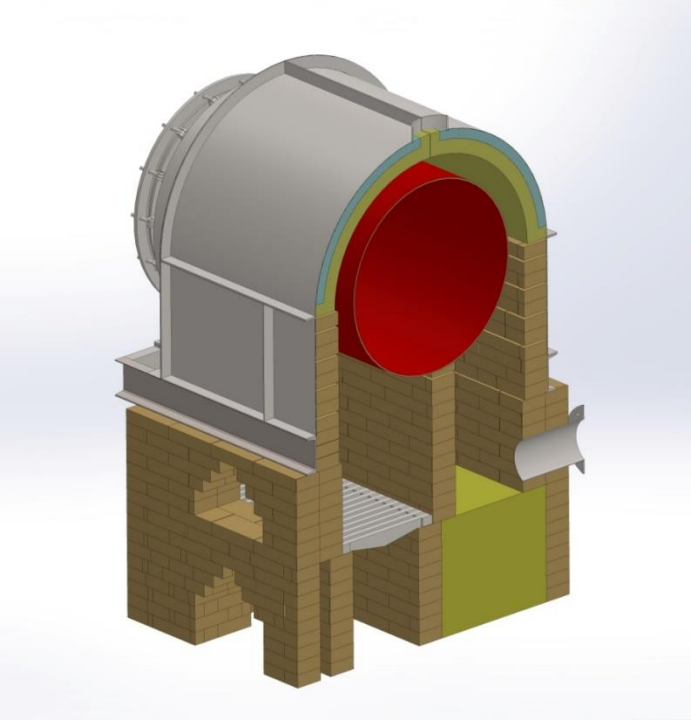


Figura 2. Vista en corte del horno.

Las condiciones para calcular estas pérdidas son las siguientes: Los cálculos pueden verse en la Hoja de cálculo de Excel entregada en el con el Informe No. I-06.

1.1. Espesor de la pared de ladrillo refractario en la parte inferior del Hogar: 24 cm

1.2. Espesor de la pared de ladrillo refractario en la parte superior del Hogar: 12 cm
1.3. Espesor de la Carcasa Superior de dos materiales: 10 cm así: 6 cm de Concreto refractario y 4 cm de Lana de Roca.
1.4. Longitud de la parte cilíndrica Cubierta: 1.80 m.
1.5. Diámetro del Horno: Interior Libre 0.8 m.
1.6. Radio donde se inicia el concreto refractario: 505 mm.
1.7. Radio donde termina el concreto refractario y empieza la Lana de Roca: 565 mm
1.8. Radio donde termina la Lana de Roca: 605 mm
1.9. Longitud total del horno: 2.40 m.
1.10. Aislamiento en la tapa lateral de salida y de entrada: 5 cm Lana de Roca.

9.1.5 Suministro de calor para suplir las necesidades Térmicas del Proceso.

Este es el calor necesario que hay que suministrar al equipo para suplir las necesidades anteriormente especificadas y corresponde por balance y con un cierto margen de seguridad a la suma de los puntos 1 hasta el punto 4. Este calor podrá ser suministrado mediante fuentes externas tales como combustibles sólidos (Carbón, Leña y/o carbonilla del proceso de pirólisis), líquidos (Bunker, ACPM, Fuel Oil) o gaseosos (Gas Natural o gas sobrante del proceso de cracking). Este último está compuesto mayoritariamente por Metano, Etano, Eteno y Propano. Se le dará total prioridad al uso del gas sobrante del cracking, el cual como se ha visto en anteriores experimentos ha sido del orden del 15 % del peso de material plástico despolimerizado. Aunque a este gas no se le ha medido su poder calorífico, por literatura y por la composición del mismo, (Gases exentos de Oxígeno en la despolimerización de poliolefinas) se ha estimado su poder calorífico en 46.1 MJ/kg. Solo se quemará en la Tea cuando haya sobrantes energéticos en el sistema.

9.1.6 Cálculo de los Quemadores de Gas del Horno

De acuerdo con los cálculos térmicos del Horno, los quemadores de gas deberán tener una capacidad total de 500.000 BTU/hr, para lo cual se han de incluir dos quemadores de 250.000 BTU/h cada uno, en los dos extremos del horno.

9.1.7 Tabla Maestra de Hornos de Pirólisis

Para ayudar en el desarrollo de los cálculos del horno de pirólisis, se desarrolló una tabla en MS-Excel, en la cual se interpolaron y extrapolaron con sus debidas fórmulas o factores de escalamiento, las dimensiones principales de los hornos de pirólisis y del equipo auxiliar asociado, como el enfriador, el separador de gases y los ductos de conducción. Para la elaboración de esta tabla, se tomó como punto de partida la planta de banco construida y operada en las instalaciones de Laboratorios Calderón y reportada en el Informe "Resultados Experimentales, Corridas 1 a 45" y como punto lejano para efectos de interpolación (plantas menores de 8 ton/día) y extrapolación (plantas de capacidad mayor a 8 ton/día), se tomaron las dimensiones y características generales de los Hornos de pirólisis chinos ofrecidos actualmente en el mercado, especialmente del horno rotatorio de 2.20 m de diámetro x 6.60 m de largo, con capacidad volumétrica de 25 m^3 y capacidad de carga de 7.5 toneladas/batch.

9.2 Diseño detallado

9.2.1 Horno Rotatorio Pirolizador

Con el fin de diseñar un horno con una capacidad máxima de 350 kg/batch se asumió una densidad máxima de empaquetamiento de material en el horno, de 0.3 kg/dm^3. (En la práctica, esta densidad resultó siendo de 0.2 kg/dm3). El Horno deberá tener una capacidad volumétrica de 350/0.3 = 1166 dm^3. Por ello se ha escogido un cilindro de 0.8 m de diámetro interior por 2.40 m de longitud en la parte recta, lo cual nos da un volumen de 1206 dm^3, sin tener en cuenta las tapas abombadas y pestañadas. La capacidad volumétrica de cada tapa representa adicionalmente 28.8 dm^3.

Diámetro; 0.8 m.
Longitud; 2.4 m.
Espesor de la pared; min 7 mm (1/4"). En la práctica se construyó en lámina de 3/8”
Material Lámina ASTM A-516 Grado 60 o 70

De acuerdo con la Tabla Maestra de Hornos de Pirólisis, para este diámetro está previsto un espesor en lámina de 7 mm, el cual da aproximadamente 5/16" en lámina de Acero Carbón. Para este espesor, es posible que en Acero Inoxidable, se pueda construir en lámina de 1/4".

Volumen; 1.206 m^3
Densidad de Carga; 0.30 kg/dm^3
Capacidad de Carga; 362 kg
Producción máxima/batch; 326 kg de Aceite (90 %)
Densidad del Crudo; 0.8 g/ml
Volumen máximo de la Producción; d=0.8; 407 l
Superficie de Calentamiento: 5 m^2

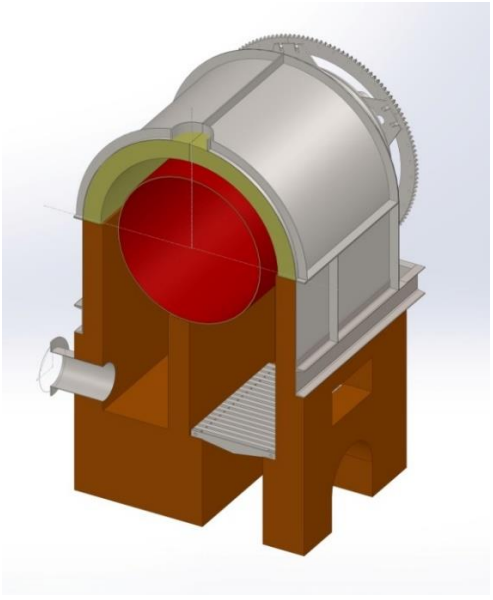


Figura 3. Vista en corte del Horno para Despolimerización; Imagen del Autor.

- **Velocidad de giro:**

La velocidad de giro, se escogió con base en la velocidad de giro de los hornos Chinos, la cual en general es de 0.4 RPM, para hornos de 2 m hasta 2.60 m de diámetro. Conservando la velocidad periférica de aquellos hornos, para un horno de 0.8 m de diámetro, la velocidad de giro deberá ser el triple o sea aproximadamente 1.2 RPM.

El movimiento de la carga en el interior del horno es importante para refrescar la superficie de transferencia de calor, mejorando sus coeficientes, a la vez que mantener una temperatura lo más uniforme posible en la chapa metálica, evitando sobrecalentamientos locales. Hacia el final del proceso, cuando la carbonilla se encuentra en estado de polvo, la velocidad de giro, no debería ser tan elevada para que levante demasiado polvo en el interior del horno ya que este contaminaría los vapores destilados.

Por lo tanto respetando la velocidad periférica de los hornos Chinos, se ha escogido una velocidad de giro de 1.2 RPM. Ahora bien, la velocidad de giro podría ser mayor al principio del ciclo cuando no se levanta polvo en el interior del reactor y disminuir hacia el final cuando presumiblemente hay polvo en el interior del reactor. Sin embargo esta variable pareciera no ser tan crítica. Habrá que observar en la planta piloto hasta qué punto la emisión de polvo con los vapores de crudo es un factor de consideración.

En cuanto a la Catalina, se ha escogido una Catalina No. 60, teniendo en cuenta el torque, la temperatura y la fricción, y por la experiencia previa con un horno secador de similares dimensiones aunque de mayor torque y velocidad, el cual fue operado exitosamente con una Cadena No. 80 de 145 dientes.

Para una catalina # 60, y para conservar el mismo diámetro, esta tendrá que ser de 195 dientes y podrá ser accionada por un piñón de 25 dientes. La velocidad en el piñón deberá ser de:

1.2 * 195/25 = 9.36 RPM.

El Torque máximo será cuando la totalidad de la carga (350 kg) esté ubicada a 2/3 del Radio del Horno, es decir recargada hacia el lado de un extremo radial del horno, es decir a 0.26 m del eje. Es decir torque en el Horno = 350* 0.4 = 140 kg.m = 1372 N.m.

De donde potencia HP = Torque en el Horno kg.m* RPM en el Horno/716.2 = 140 * 1.2/716.2 = 0.24 HP

Teniendo en cuenta la fricción y el tamaño constructivo se ha escogido un piñón B Cadena 60 de 25 dientes y una corona Cadena 60 de 195 dientes. Este horno se puede mover con un Motorreductor de 1.2 HP a 1.6 HP, helicoidal - Corona Sin Fin con salida a 9.36 RPM. Según el tamaño constructivo, y dependiendo del torque de salida del motorreductor, se puede escoger un motorreductor más pequeño. Es decir de 1 HP, con factor de servicio de 1.6 a 1.9 y diámetro del eje de salida de 50 mm. Por tamaño constructivo y factor de servicio, se puede escoger un motorreductor de 1 HP.

Se recomienda el Motorreductor Ramfé RG06-312-181.40-4082-B3 tipo helicoidal coaxial, de montaje con patas; con motor para propósito general marca Siemens, 220/440 VAC, 3~, 60 Hz, aislamiento clase F, TEFC e IP55. Potencia 1 HP, Factor de Servicio 1.9.

En cuanto a la catalina, se puede cortar de una lámina de 1/2", pero se debe tener en cuenta la capacidad

máxima del CNC, no sea que el corte quede muy sesgado, en cuyo caso sería mejor dejar los segmentos para Cadena 80.

El Hueco central es de 1000 mm de diámetro. Si se segmenta en 5 porciones, el segmento de catalina es de 72 grados (90-18), el centro del hueco ovalado de soporte está ubicado aproximadamente a dos dientes radialmente del borde es decir a 4.96551724 grados del borde del segmento. Este hueco es de 20 mm radiales y está en radio a 530 mm y el ancho circular es de 2 x 360/145x1/2 = 2.4827 grados.

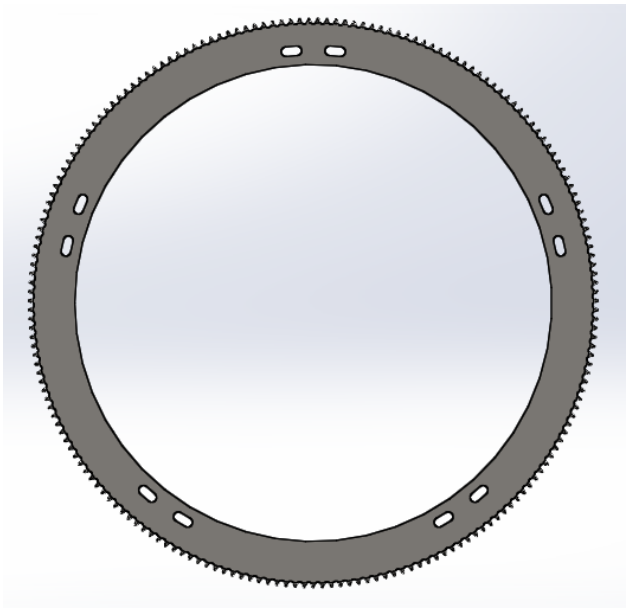


Figura 4. Catalina No. 60 de 195 dientes.

9.2.2 Foso del Horno

Para la construcción del horno, se hará un foso de 40 cm de profundidad, el cual ha sido diseñado con dos objetivos: Contener el carbón combustible del horno y las cenizas del mismo, evitando su dispersión por la planta y bajar la altura del eje del horno con el fin de hacer más ergonómica la labor del cargue, descargue y limpieza del interior del horno.

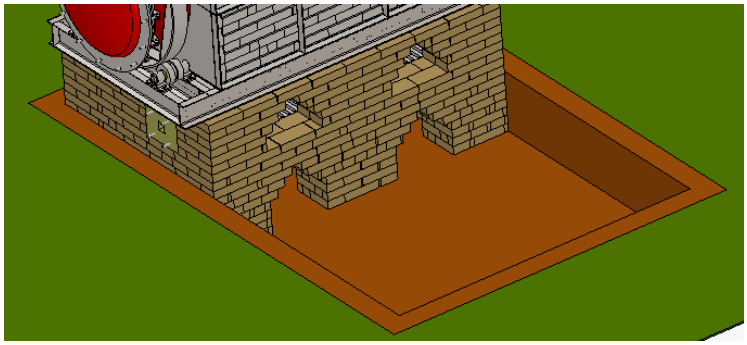


Figura 5. Horno y foso del horno

9.2.3 Ducto de salida del horno

Para calcular el diámetro del ducto de salida del reactor se ha tenido en cuenta el caudal másico de gases, el

cual es directamente proporcional al área de calentamiento. Manteniendo la misma relación de área de calentamiento/área del tubo de salida que en el reactor de banco, 10/1, se ha diseñado el tubo de 3.5"

Diámetro Nominal; SCH 40; 4" in
Longitud; m0,4

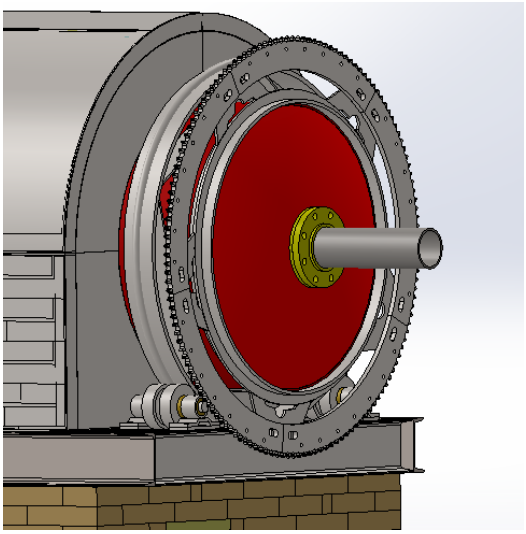


Figura 6. Ducto de salida de gases del horno

9.2.4 Prensa Estopa

La prensa estopa se diseñó para el mismo diámetro del tubo de salida. Inicialmente se utilizó como material de empaquetadura cordón de Asbesto Grafitado, pero este material con la temperatura del proceso (aprox. 430 °C) se tuesta demasiado y pierde totalmente su flexibilidad dando origen a fugas de consideración. Posteriormente se ensayó con un cordón de fibras de cerámica. Pero este se aprataba demasiado y no permitía el giro adecuado del rotor. Finalmente se solucionó el problema mediante el uso de un cordón de fibras de Carbono.

Tubo Interior: 4" Nominal, SCH 40
Presa Estopa
Tubo Exterior 5" Nominal, SCH 40, e= .258"; Diámetro Externo 141.3 mm (5.563")
Entrada a la Torre: 4” OD Nominal; Pared 0.1"; Diámetro externo 101.6 mm

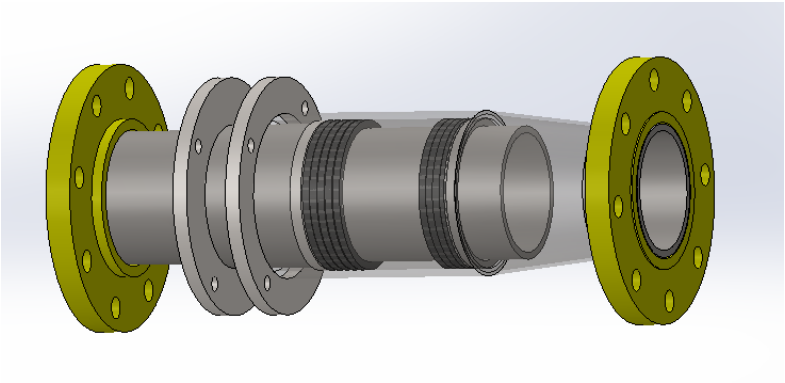


Figura 7. Prensa estopa

9.2.5 Tanque de la Torre de Condensación.

Este tanque se ha diseñado para contener el agua de refrigeración y el crudo condensado durante una jornada (Batch).

En la planta de banco, el volumen de agua de refrigeración usualmente fue de 2.5 litros para 0.7 kg de carga. Es decir una relación máxima de 1:4 Carga: Agua

Sin embargo este volumen de agua no tenía refrigeración, más allá del enfriamiento externo del recipiente por convección.

Para la planta piloto, hemos variado el diseño del refrigerante, de tal manera que tendremos 565 litros de agua (la mitad de la parte recta del tanque de condensación) en contacto con el condensado y 3000 litros por fuera del condensador en el circuito de refrigeración. Es decir un total de 3565 litros de agua, para una carga de 350 kg de plástico. O sea que tendremos una relación de 10:1 (Agua : Carga). Pero el factor que cuenta en el diseño del enfriador, es la superficie de enfriamiento, incluida la superficie de evaporación. En la planta de banco, la superficie de enfriamiento prácticamente fue la superficie exterior del recipiente mismo, o sea 3.1416 x 1.4 dm (diámetro) x 2.0 dm (altura)= 8.8 dm^2 contando solamente la superficie lateral. Esta superficie operó solamente por enfriamiento por convección al aire a temperatura atmosférica. Por otro lado, la superficie de contacto líquido-gas estuvo reducida a la superficie correspondiente a las burbujas que ascendían en el condensador más la superficie libre del líquido dentro del mismo. Esta última fue de 1.54 dm^2.

La relación entre superficies de enfriamiento convectivo se extrapoló en función de los kg hora de carga así:

Tabla 1. Superficies de enfriamiento convectivo

Capacidad	Superficie de enfriamiento Convectivo	Relación Sup/Capacidad dm^2/kg/hr

Equipo de banco	1.2 kg/4 horas = 0.3 kg/hr	8.8 dm^2	30
Equipo Proyectado	350 kg/8 Horas = 45 kg/hr	9800 dm^2 (1)	28

(1) Sup = 3.5 x 1.2 + 3.5 x 0.8 x 2 = 4.2 de enfriamiento evaporativo + 5.6 de enfriamiento convectivo = total 9.8 m^2

Por otro lado, teniendo en cuenta que la superficie de contacto líquido-gas fue de 1.54 dm^2 en el equipo de banco, la superficie de contacto Líquido-gas, también mirada en función de los kg/hora de capacidad será:

Tabla 2. Superficie de contacto Líquido-gas

	Capacidad	Superficie de contacto L/G	Relación Sup/Capacidad dm^2/kg/hr
Equipo de banco	1.2 kg/4 horas = 0.3 kg/hr	1.54 dm^2	5.1
Equipo Proyectado	350 kg/8 Horas = 45 kg/hr	2190 dm^2	48

Nota: Volumen de Empaquetado: 0.1 m^3 (Diam 0.4 m x 0.8 m altura); Para el modelo de "Pall Ring" DR-25, la superficie es de 219 m^2/m^3 o sea que la superficie total de contacto será de 21.9 m^2 (2190 dm^2).

Aquí vemos una cifra de superficie de contacto, 8 veces mayor, a la cifra del equipo de banco. Pero esta diferencia radica en que es casi imposible escalar el condensador de burbujeo de la planta de banco y por otra razón, que es la necesidad del lavado de los gases ácidos que salen del pirolizador, tan pronto como se produzcan. Este diseño, completamente nuevo en este prototipo, aunque existe una patente parecida (Weinecke, 2006), será parte de la propiedad intelectual de este desarrollo. De paso es completamente escalable para la futura planta de 10 ton/día.

Así pues vemos que la torre de condensación cumple múltiples e importantes funciones dentro de este proceso a saber:

Condensación de líquidos
Lavado de Gases
Lavado del Líquido
Retención de material particulado.

Por un lado pone en contacto los gases provenientes del horno de cracking con líquido frio, permitiendo la condensación de los hidrocarburos líquidos; por otro lado se lavan los gases incondensables, en los cuales vamos a tener una pequeña proporción de ácidos volátiles tales como ácido clorhídrico y ácido acético entre otros de bajo peso molecular. También sirve para lavar el aceite condensado, el cual de hecho contiene alquitranes (ácidos orgánicos de elevado peso molecular) provenientes de la pirólisis de restos de carbohidratos y otros restos de alimentos presentes en el plástico. Igualmente se liberan alquitranes en la pirólisis de plásticos oxigenados como Acrílico, EVA, Policarbonato, Poliuretano y PET entre otros. Estos deben ser separados preferiblemente de aceite. Igualmente se retiene material particulado que puede ser arrastrado por la corriente de gases. En este sentido vale la pena anotar que en la planta piloto, una condición diferente a la planta de banco es el hecho de que el horno es rotatorio y su movimiento de alguna

forma va a poner a flotar material particulado en la atmósfera del horno, el cual eventualmente va a salir con la corriente de gases hacia el condensador.

Abstract del catálogo de "Pall Rings"

Pall ring

Its structure improve distribution of gas-liquid and its efficiency can be improved above 50%and only has half of pressure drop compared with Rasi ring.

Features; Pall ring has some advantages such as lower pressure drop ,big flux ,high effeciency ,which HYPAK packing has better efficiency and lower pressure drop and better distribution of liquid compared with common pall ring .

Application; it can be applied to various of device of isolation,absorption,deadsorption,common decompression such as Toluene aeparation ,Ethylbenzene separation,Isooctane separation and desulfurization System etc.。

Technical datas;

Tabla 3. Especificaciones técnicas Pall Rings.

Model	Specification	Number per volume	Surface-area	Void Volume	Dry packing factor
	D×H×δ mm	n/m^3	m^2/m^3	%	
DR-16	16×16×0.4	185000	239	0.928	299
DR-25	25×25×0.6	51900	219	0.934	269
DR-38	38×38×0.8	13800	129	0.945	153
DR-50	50×50×1	6500	112.3	0.949	131

Figura 8. Pall Rings.

Tabla 4. Especificaciones tanque del condensador.

Diametro	1.2 m
Longitud Recta	1 m
Vol. Parte Recta :	1130 l
Vol Tapa Abombada y Pestañada:	96 l

Resumen Torre de condensación

La torre de condensación se diseñó en tubo de 400 mm x 2000 mm con una zona de 800 mm de altura empacada con Pall Rings de 1" x 1" y una zona "Demister" de 100 mm de altura, rellena en viruta de Acero Inoxidable.

Irá dotada de boquillas de aspersión tanto en la parte inferior de la zona empacada como en la parte superior. Esto con el fin de lavar fácilmente los sólidos que se puedan depositar en la parte inferior de la zona empacada.

La entrada de gases será por la parte inferior, a través de un tubo en forma de Tee, de 4" OD.

Figura 9. Torre condensación y tanque.

9.2.6 Ventilador Exaustor

De acuerdo con los cálculos Térmicos y partiendo de un aporte de 12,7 kg/h de gas de pirólisis y 19,2 kg/h de carbón, el requerimiento total de aire necesario para la combustión es de 415,2 kg/h, y con un factor de exceso de aire de 2 y una densidad del aire para Bogotá de 0,8878 kg/m^3 el caudal de aire aspirado por el ventilador debe ser de 935,3 m^3/h que equivalen a 550 acfm.

Las especificaciones del Ventilador serán las siguientes:

Caudal: 550 acfm
Depresión: 10" H_2O
Diam. Boca = 1.76 dm

Modelo. FC-5
Lado = 1.56 dm
Diam. Rueda = 3.13 dm
Ancho de la Rueda = 1.17 dm
Diam. Boca = 1.76 dm

Diam Eje = 19.8 mm (25.4 mm)
Diam. Carcaza = 4.38 dm
Radio Tapa = 2.31 dm
Factor de decremento del lado = 2.44/1.56 = 1.5625
Angulo desplazamiento del centro de giro respecto del Caracol de salida = 330 grados
Desplazamiento del centro fracción = 0.1991 x L
Angulo de Corte de la envolvente = 73.35 grados
Altura de corte de la Envolvente = L
De acuerdo a la Tabla 5 de proporciones Generales, para los siguientes modelos:

Tabla 5. Especificaciones de ventiladores modelos FC

	RPM	**Caudal acfm**	**Presión in" H_2O**	**Potencia HP**
Modelo FC-5	931	788	10	2.1
Modelo FC-6	833	985	10	2.6

De acuerdo a Información de catálogo comercial de Peerles Radial Blade Blowers, mostrado en la Tabla 6.

Tabla 6. Especificaciones de ventiladores Peerles Radial

		RPM	**Caudal acfm**	**Presión in" H_2O**
Mod L-07	3721	942	10	2.97
Mod L-07	2622	942	4	1.3
Mod PWB-12	3622	650	9	2.05
Mod PWB-12	3742	1066	4	3.12

Nota: Obsérvese que en la práctica, para caudales similares y presiones similares, las velocidades de giro por catálogo comercial, son alrededor de 3 veces las velocidades teóricas indicadas en la tabla de proporciones generales. Esto es debido a la eficiencia mecánica de los mismos, la cual es alrededor del 30 % y para dar presión se requiere mayor velocidad.

Debido a la posible mayor depresión en el demister de la torre de lavado y al cambio de recorrido de gases en el diseño de la cámara de combustión en el horno, se decidió cambiar el Ventilador por el Modelo FC-6, ligeramente de mayor tamaño, cuyas especificaciones son las siguientes:

Ventilador FC-6

Lado: 1.75 dm
Área de Salida: 3.05 dm2
Caudal a Velocidad de Salida de 3000 fpm: 985 acfm
Presión: 10 " H2O
Potencia: 2.6 HP
Diámetro del Eje: 27.7 mm

Diámetro de la Rueda: 34.94 cm
Diámetro de la Boca: 19.7 cm
Diámetro de la Carcaza: 48.9 cm
Ancho libre de la rueda: 13.1 cm
RPM a Velocidad periférica de 3000 fpm: 833

9.2.7 Venturi Scrubber

Para la limpieza de los gases de combustión, se utilizará un Venturi Scrubber, del tipo Dyna Wave (http://www.mecsglobal.com/howthe-dynawave-wet-gas-scrubber-works.aspx), construido totalmente en resina de poliéster, reforzada con fibra de vidrio, consistente de un bajante Vénturi de Acero Inoxidable, de 200 mm de diámetro, con el agua atomizada en contracorriente, una cámara de sedimentación de 80 cm de diámetro por 1.60 m de altura, con un "demister" de viruta de acero Inoxidable de 10 cm de espesor y salida al ventilador de tiro inducido por la parte superior. Este venturi Scrubber, trabajará con agua alcalina con Hidróxido de Sodio, la cual se filtrará periódicamente para retener el material sólido. Este será secado al aire y retornado a la cámara de pirólisis. Al agua se le hará ajuste de pH, con una concentración de NaOH libre de 1 g/l.

Las principales características de este scrubber son las siguientes:

Diámetro del Bajante: 200 mm
Diametro del tanque de calma: 600 mm
Altura en la parte recta: 1600 mm
Espesor del Demister: 100 mm
Caudal de las Boquillas de líquido: 4 x 125 ml/seg c/u
Espesor de la pared del tanque: 5 mm

Material de Construcción: Resina Poliester Reforzada con Fibra de Vidrio.

Caudal de agua: 0.5 l/s. (4 Boquillas de 125 ml/s c/u)
Presión de trabajo del agua: 40 psi

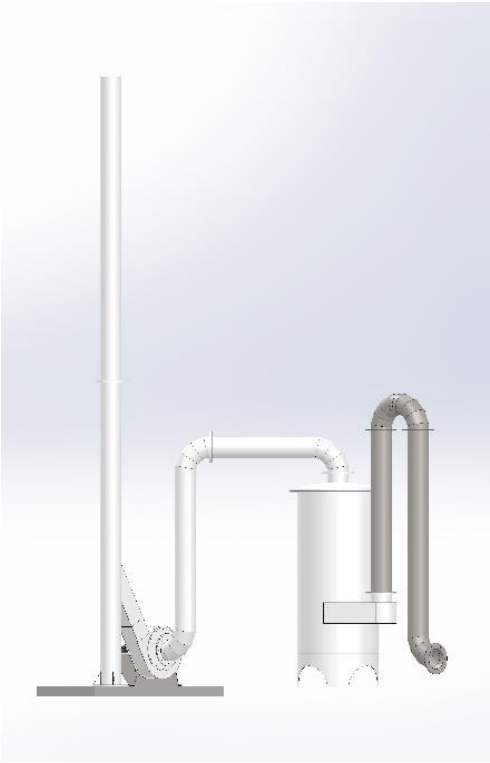


Figura 10. Sistema de limpieza de gases de combustión.

9.2.8 Condensador

El enfriador del sistema estará dividido en dos secciones. Una para enfriar el líquido de condensación (mezcla de agua alcalinizada con hidrocarburos) y otra para enfriar los gases que salen de la torre de condensación. Cada una constará de una serie de 6 tubos de acero inoxidable de 2.5" x 3 m unidos por medio de collarines de ajuste cónico, con empaque de silicona.

Las especificaciones de estos enfriadores son las siguientes:

Superficie del enfriador de líquido: 3.6 m^2
Superficie del enfriador de gases: 3.6 m^2
Superficie total de enfriamiento: 7.2 m^2
Volumen de Agua del tanque de enfriamiento: 3 m^3
Superficie de evaporación: 4.2 m^2

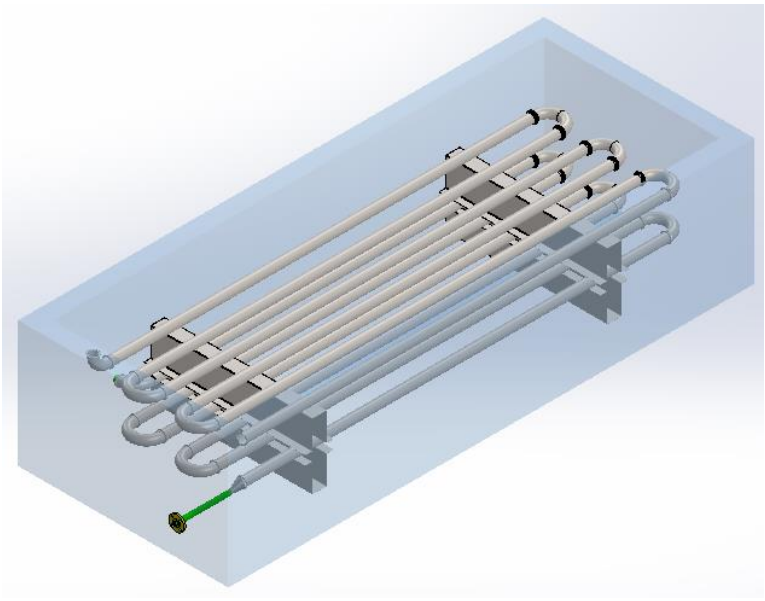


Figura 11. Sistema de enfriamiento.

9.2.9 Tanque de Condensados

Para recibir los condensados de la fase gaseosa, se utilizará un tanque horizontal, con desagüe en forma de campana invertida en la parte inferior, en donde tendrá una salida para el agua, una salida para el gas en la parte superior opuesta a la entrada y una salida horizontal lateral por el fondo de la parte cilíndrica horizontal para el aceite.

Las especificaciones de este tanque son las siguientes:

Tanque Cilíndrico, de Tapas Tori-esféricas, de 500 mm de diámetro interior libre por 1100 mm de longitud en la parte recta, en lámina de Acero Inoxidable SUS 304, de 2 mm de espesor con depósito o pozo de agua de 300 mm de diámetro por 120 de altura, en la parte Inferior derecha, con Tapa abombada y pestañada de 2 mm de espesor.

Accesorios:

1. Patas en trapecios de lámina Calibre 12, doblada según plano, con destijere cilíndrico y un círculo en el centro, según plano.
2. Ruanas de refuerzo semicilíndricas de 3" de ancho calibre 12.
3. Salida inferior, en tubo de 1" x 2" SCH40 con Brida de 1" x 150 lb.
4. Salida Superior Sur, en tubo de 1" x 50 mm SCH 40 con Brida de 1" Socket Weld o Slip On x 150 lb.
5. Salida Superior Norte en tubo de 2.5" O.D. x 2.5" con Férula de 2.5".
6. Salida Lateral Inferior Sur, en tubo de 1" x 50 mm SCH 40 con Brida de 1" Socket Weld o Slip On x 150 lbs.

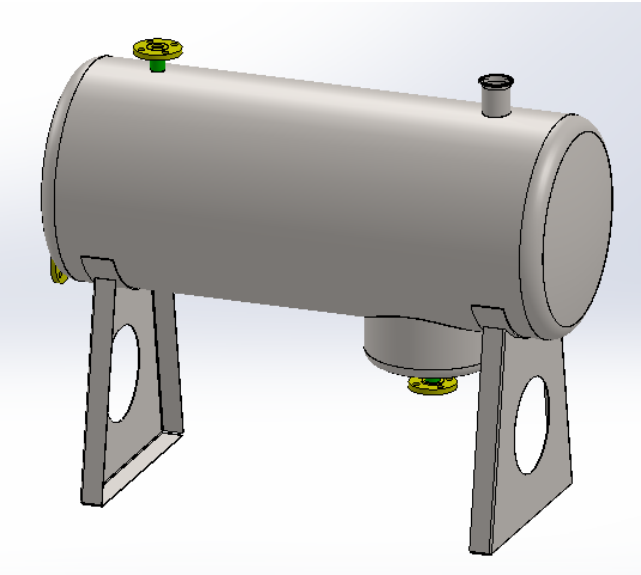


Figura 12. Tanque de condensados.

9.2.10 Tanque Represurizador

Tanque represurizador, vertical, de 30 cm de diámetro por 1200 mm de altura, dotado de accesorios para medir el nivel del agua, la presión del gas y válvula de seguridad.

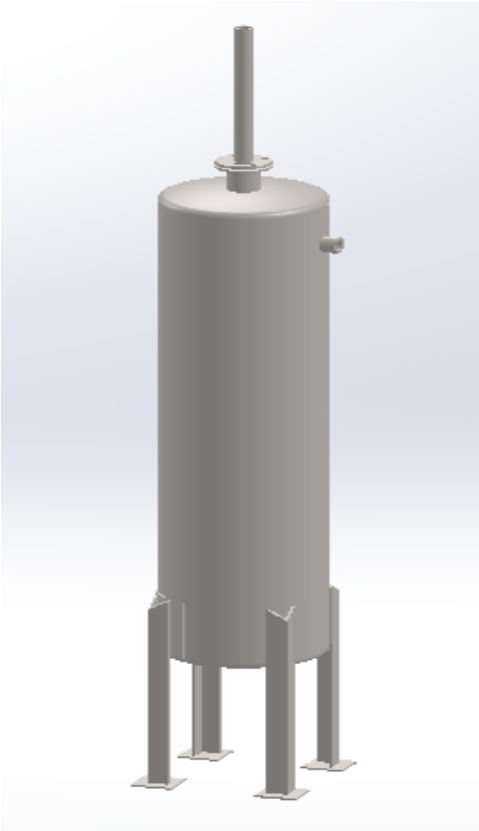


Figura 13. Tanque represurizador.

9.2.11 Tanque Decantador

Tanque decantador de fondo cónico, con una capacidad de 1000 l, construido en acero inoxidable 304, calibre 12 a 14.

Figura 14. Tanque decantador

9.2.12 Tanque de Almacenamiento de Crudo TQ1

Tanque de almacenamiento de crudo TQ1, con capacidad de 2000 l, construido en acero inoxidable 304, calibre 12.

Figura 15. Tanque de almacenamiento crudo TQ1

9.2.13 Tanque de Almacenamiento de Crudo TQ2

Tanque de almacenamiento de crudo TQ2 de 9000 l de capacidad, en fibra de vidrio, provisto de Desfogue y Flame Arrester.

Figura 16. Tanque de almacenamiento de crudo TQ2

9.3 Construcción

9.4 Operación de la Planta Piloto de Pirólisis

9.4.1 Operación de la Planta Piloto con Carbón

9.4.2 Operación de la Planta Piloto con Gas GLP

9.4.3 Introducción de la Torre de Desparafinado 1

Problema de las Parafinas; Noviembre 23 de 2014 y Diseños posteriores a Noviembre de 2014

En Noviembre de 2014, después de las primeras seis operaciones en la planta piloto, se observó que en los productos de la pirólisis estaba saliendo una gran cantidad de parafinas (~40 %), haciendo el crudo sólido a temperatura ambiente y dificultando las labores de bombeo de dicho crudo.

Al analizar el comportamiento de este tipo de horno, comparativamente con el horno de la planta de banco, se pudieron derivar las siguientes observaciones:

En el Horno de Retorta vertical estacionaria, calentada solo en la mitad inferior, se presenta simultáneamente cuatro fenómenos concurrentes a saber: Cracking Catalítico, Cracking térmico, Evaporación y Reflujo de condensados. Este último da origen a reacciones de cracking secundario.

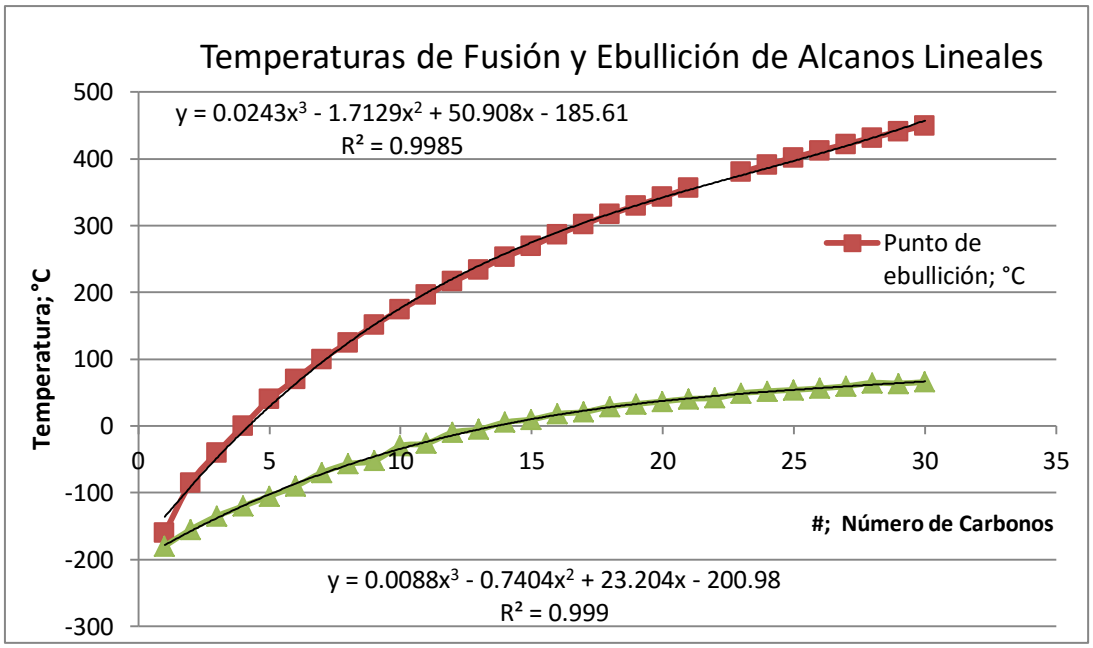
En el horno rotatorio a diferencia del horno de marmita vertical estacionaria, como no se presenta Reflujo de condensados, no hay lugar a reacciones de cracking secundario.

En cierta forma es similar aunque menos intenso que el fenómeno que sucede en la despolimerización en lecho fluidizado, en la cual los primeros productos del cracking abandonan el horno tan rápidamente como alcanzan su punto de ebullición. En este caso en particular la despolimerización de Polipropileno y de Polietileno produce mayoritariamente parafinas de peso molecular comprendido entre C20 y C40. Mientras más rápida sea la evacuación de los gases del horno y su subsecuente enfriamiento, menos oportunidad habrá de que las moléculas se sigan rompiendo hasta alcanzar pesos moleculares menores a C20.

Por el contrario, mientras más lenta sea la evacuación de los gases del horno y su subsecuente enfriamiento, mayor oportunidad habrá de que las moléculas se sigan rompiendo hasta alcanzar pesos moleculares menores a C20 (Delayed Cooking).

Es por esta razón que el Horno rotatorio al contrario del Horno de marmita vertical estacionaria, produce una menor cantidad de cracking y un producto más rico en parafinas de peso molecular elevado.

Teniendo en cuenta estas experiencias, se hizo evidente la necesidad de desparafinar el crudo a la salida del horno de pirólisis y retornar las parafinas al horno, en busca de un segunda oportunidad de cracking (cracking secundario o re-cracking) para las parafinas de punto de ebullición superior a 270 °C - 290 °C, las cuales estaban siendo sólidas a 20 °C. Posiblemente correspondiendo a productos C18 lineales en adelante.



Como puede observarse, a partir de C17 (21 °C) y C18 (29 °C) el punto de fusión supera los 20 °C y los materiales tienden a presentarse en estado sólido.

Para el propósito del desparafinado concurren varias rutas químicas, a saber:

Cracking Catalítico en fase líquida
Cracking Catalítico en fase gaseosa
Cracking Térmico en fase líquida de la parafina recondensada.
Cracking Térmico en fase gaseosa, para lo cual se necesita de un tiempo de retención como el que ocurre en la operación "Delayed Cooking" de la industria petrolera.

En una torre de desparafinado concurren dos procesos. Por una parte la condensación mediante la cual las parafinas se pueden devolver al horno de pirolisis. Y por otra parte los gases entre la torre están sujetos durante cierto tiempo de residencia a la reacción de cracking térmico y/o catalítico, antes de ser enfriados bruscamente (Quenching) en el enfriador por medio del líquido de refrigeración. Mientras mayor sea el tiempo de residencia de los vapores del horno a la temperatura alta de salida del mismo, mayor será la oportunidad de cracking. Esta consideración conlleva a diseñar una torre de desparafinado mucho más grande que la necesaria para la simple condensación fraccionada de las parafinas, **en la cual, la temperatura de enfriamiento se pueda graduar hasta el nivel deseado,** llegando desde el extremo de tener la torre completamente aislada y tener cero enfriamiento, salvo los grados de enfriamiento que produce naturalmente el cracking, por ser una reacción endotérmica, hasta poder crear por enfriamiento un diferencial de alrededor de 100 °C (370°C – 270 °C), permitiendo mantener la temperatura de salida de los gases en máximo 270 °C, lo cual evita en alto porcentaje la salida de parafinas.

Para el oficio de fraccionamiento se necesitaría una torre de destilación de 1 a 2 platos teóricos, con una capacidad de diseño a la salida de la torre de 70 kg/hora y con un retorno de 30 kg/hora de Parafina (wax).

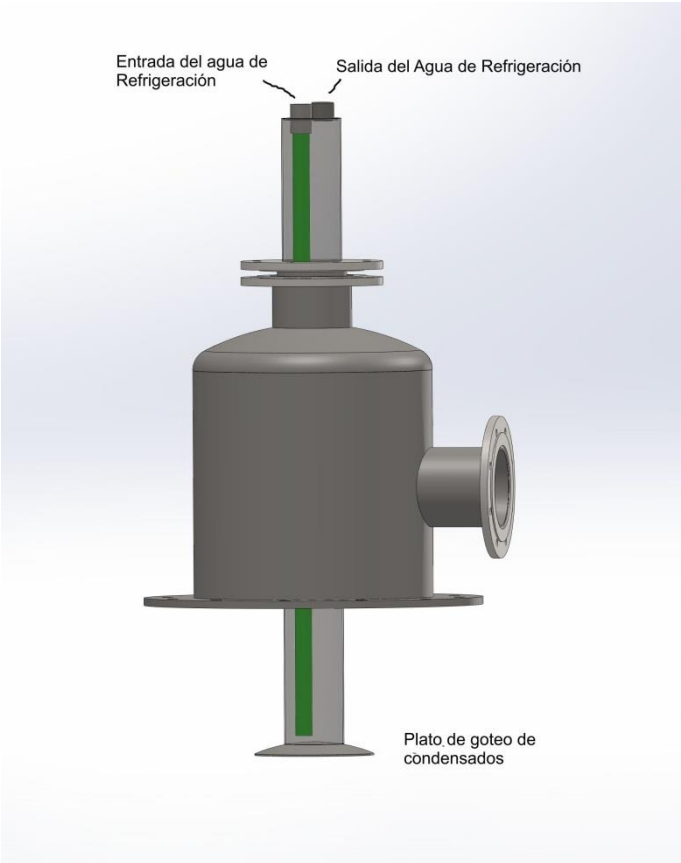
De acuerdo a los cálculos de la torre de rectificación del destilador, esta sería una torre de no más de 20 cm de diámetro por 80 cm de altura, con un volumen de 25 dm3 de cabida.

Sin embargo para la torre de desparafinado, se optó por una torre de 30 cm de diámetro por 1.20 mts de altura, la cual tuvo un volumen de 84 dm3, proveyendo entre tres y cuatro veces más tiempo de residencia que la torre para solo fraccionamiento.

El relleno de la torre debería escogerse de un material con buena actividad catalítica hacia la producción de fracciones líquidas, tales como Gasolina, preferiblemente de un material silico-aluminoso de alta porosidad. En la práctica y por problemas que veremos más adelante, la torre se rellenó de Pall Rings, más fáciles de descarbonillar que las rocas silico-aluminosas de material catalítico. Estas se llenarían completamente de coque en pocas horas de operación, perdiendo por completo su actividad catalítica.

La torre fue dotada además de un tanque de recepción de parafinas, de 60 lts de capacidad, provisto de una bomba de engranajes capacitada para bombear líquidos de alta viscosidad (hasta 25000 SSU) que fue la encargada de transmitir aunque en forma intermitente las parafinas en estado líquido nuevamente al horno de pirólisis. Esta fue una Bomba Tuthill modelo 2C, conectada al horno mediante un acople flexible de teflón encamisado en acero, a través de un tubo de 1/2" NPT introducido por el tubo del Prensaestopa.

El enfriamiento de esta torre estuvo provisto por convección mediante una botella de agua, cuya posición variable reguló la cantidad de enfriamiento introducida, dotada de un paraguas de goteo interno, ubicada en la parte superior de la misma. Los condesados que se producían en este aparato de enfriamiento goteaban en la parte superior del relleno de Pall Rings.



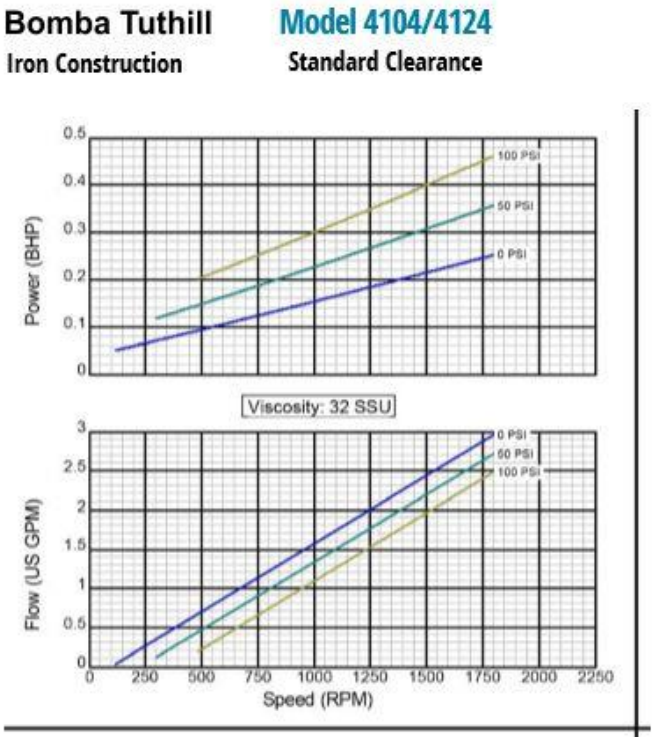
Sistema de enfriamiento en la parte superior de la torre.

El aislamiento se realizó con Manta de fibra de vidrio en un espesor de 2” y fue recubierto en lámina delgada de acero Inoxidable 430-2B.

Mayo 23 de 2015

En la operación No. 24, en la cual se introdujeron en una carga total de 253 kgs de plástico, 41 kg de Poliestireno, se produjo hacia las 11:30 a.m. un diferencial muy pequeño de temperatura en la torre de desparafinado, indicando esto que para el flujo de gases que se estaba presentando en ese momento, la cantidad de refrigeración provista por la cámara (botella) de enfriamiento estaba siendo insuficiente. En esta operación, se pasó alguna cantidad de parafinas con el crudo, la cual fue mucho más visible una vez enfriado este crudo. Como consecuencia de esto y con miras a poder aumentar la capacidad del sistema, cuyo limitante está siendo la temperatura de salida de las parafinas, se tomó la decisión de cambiar el sistema de enfriamiento por uno consistente en una bomba de inyección de piñones de velocidad variable, provista de un variador de frecuencia, para introducir crudo frio por la parte superior de la torre. Esto permitirá regular permanentemente la temperatura de salida de los gases de la torre, regulando la cantidad de crudo frio inyectado a la misma. La capacidad de la bomba de reinyección deberá ser de 0 hasta 30 kg/hr de crudo.

Se ha escogido una bomba tuthill, modelo 4104, cuya curva característica de caudal es la siguiente:



Esta bomba se instaló operando entre 0 y 600 RPM provista de una válvula de estrangulamiento para regular el caudal. Un motor de 1800 RPM trifásico de 0.3 HP y una reducción por poleas de 1 a 3.

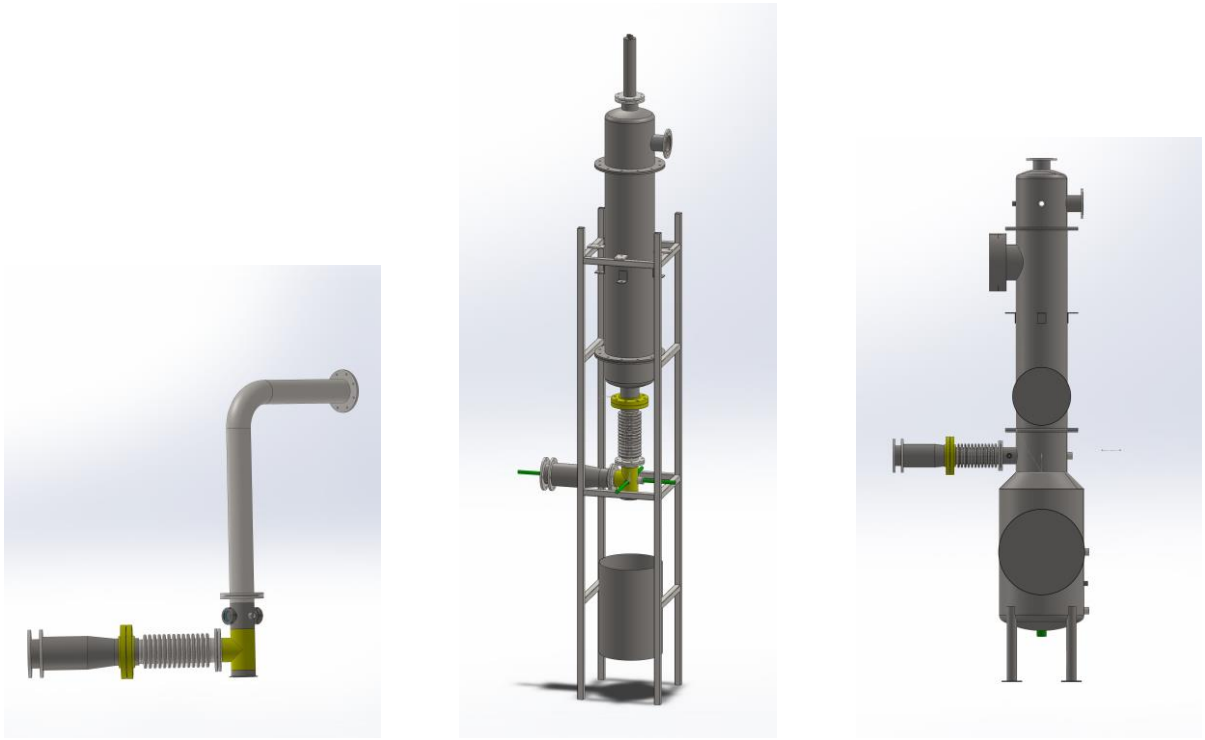
Esta bomba tomó el "crudo" de un depósito de 40 lts colocado al lado de la torre de desparafinado, el cual fue alimentado manualmente y sirvió para el control del total de crudo aportado. Lo mandó a la parte superior de la torre, a través de una tubería de ½" en Ac Inox. Allí fue introducido a través de una boquilla de aspersión cónica sobre la cama de Pall Rings.

Bomba Tuthill Mod. 4104 (derecha)

Torre de Desparafinado, Vista General; Vol = 84 dm3.

9.4.4 Reforma de la Torre de Desparafinado 2

La Evolución de la Torre de desparafinado puede verse en las siguientes figuras,



Sistemas de desparafinado a la salida del Horno Rotatorio; Mod 1, Mod 2 y Mod 3 (Fotos del Autor)

En el primer modelo, el crudo parafínico proveniente del horno ahogaba constantemente la Tee de bellows y se pasaba en su gran mayoría hacia la torre de condensación. Igualmente se iban acumulando en la base de la tee de bellows, sustancias semisólidas producto del cracking, las cuales eventualmente obstruían el tubo de salida (3/4”). El gran inconveniente de este modelo fue el paso de parafinas al tanque de condensación, produciendo un crudo altamente parafínico, difícil de manejar por su alto punto de fluidez y difícil de separar del agua.

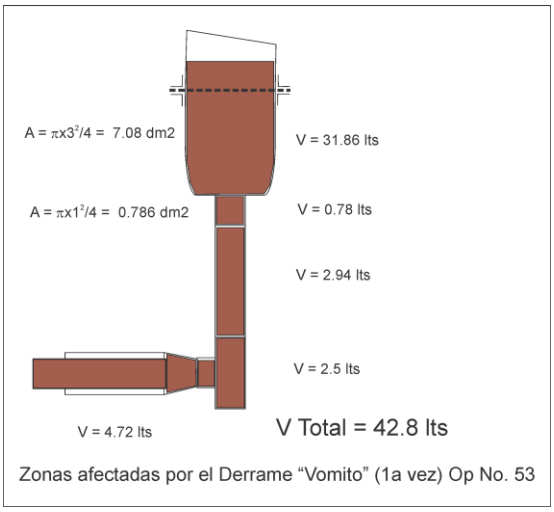
Crudo Parafínico (Ceras de Parafina > 50 %). Foto del Autor.

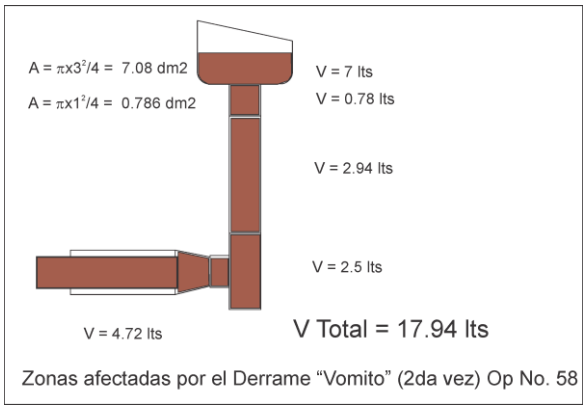
En el segundo modelo, la parafina se logró separar del crudo, siendo en este aspecto muy exitoso el modelo. El principal problema de este modelo consistió en que la descarga atmosférica de las parafinas hacia el tanque inferior, a una temperatura cercana a 350 °C, causó en repetidas ocasiones connatos de incendio.

Parafina fundida extraída de la torre de desparafinado; Después de enfriamiento, ya solidificada. Foto del autor.

Por otro lado, los anillos de relleno de la torre que por una parte hicieron bien el papel de retener las parafinas, por otra parte también hicieron el papel de retener sustancias sólidas provenientes del horno, a más de acumular carbonilla producto de la cokización en la torre de sustancias derivadas de la biomasa, de tal manera que los anillos se tapaban rápidamente y su limpieza era demasiado dispendiosa. Había que desbaratar la totalidad de la torre para retirar los anillos.

El tercer problema que se presentó y que fue el que definitivamente obligó a cambiar el diseño de esta torre, fue el de la "vomitada" del horno. Esto ocurrió en las operaciones Nos. 53 y 58. Una carga de plástico derretido de alta viscosidad, se espumó y salió del horno por la tee de bellows, invadiendo la torre de desparafinado hasta cerca de la mitad de su altura. Este fenómeno se presentó durante las Operaciones Nos. 53 y se repitió en la No. 58. En este punto se tomó la decisión de cambiar el diseño de la Torre.





Zonas del Horno afectadas por la 1ª y 2da "vomitada" del horno con plástico derretido durante las operaciones Nos. 53 y 58. Gráficos del Autor.

En el tercer modelo se colocó un tanque hermético para recibir las parafinas sin contacto con el aire y evitar la posibilidad de incendio, se colocaron dos "handholes" en el cuerpo de la torre para cargar y extraer los anillos, sin necesidad de desmontar la torre y se colocó un deflector inclinado hacia abajo a la llegada de los gases a la torre con el fin de dirigir los sólidos que eventualmente llegasen a salir del horno, hacia el tanque de parafinas. Este tanque además podría contener una avalancha de plástico derretido de hasta 140 lts.

Este modelo se encuentra actualmente (Abril de 2016) en evaluación. Hasta la fecha Junio 8 de 2016 ha funcionado satisfactoriamente durante 16 Operaciones.

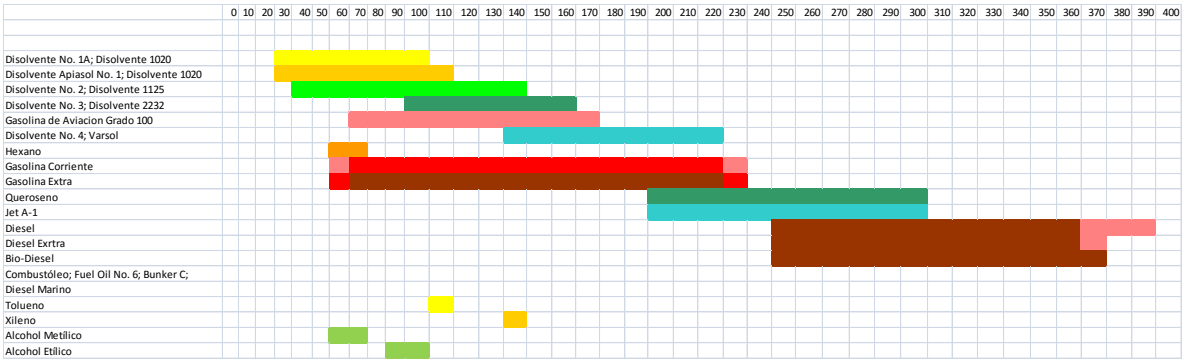
9.5 Planta de Destilación

Diseño conceptual del Destilador

Hervidor

Para la Destilación de los crudos, se requiere un hervidor capaz de proveer el calor necesario y a la temperatura necesaria para la destilación de la fracción Gasolina, Querosene y Diesel. Su capacidad deberá estar alrededor de 350 lts/4 horas.

De acuerdo con las especificaciones de cada uno de estos productos, las temperaturas de ebullición a 760 mm de presión (nivel del mar) serían aproximadamente las siguientes:

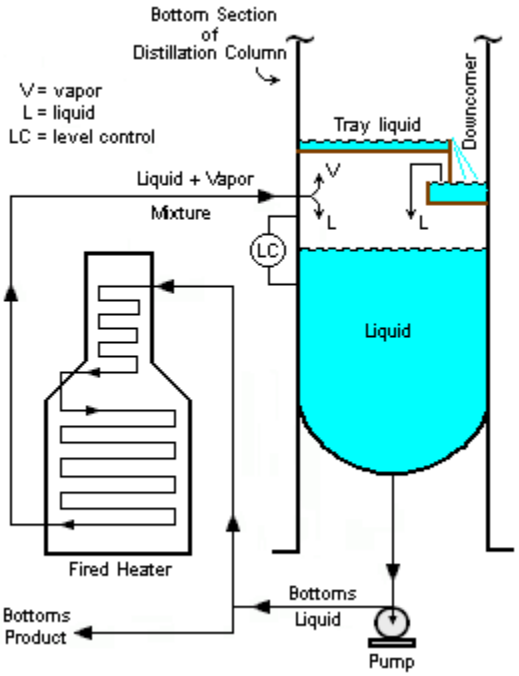


Como se puede observar en el cuadro anterior, para la fracción Diesel, es necesario, según algunos autores, calentar hasta 390 C y según otros hasta 360 C. Para la Gasolina, el límite se encuentra entre 220 y 230 C. Estas temperaturas son difíciles de alcanzar con vapor de agua saturado de caldera normal. Para lograr estas temperaturas, es necesario utilizar intercambiadores de calor calentados mediante fuego directo, ya que los fluidos térmicos, Vapor y Aceites térmicos difícilmente alcanzan y/o resisten estas temperaturas. El Vapor de agua saturado solo sirve hasta 160 C. Algunos aceites de calentamiento como el Dow Therm, pueden resistir hasta 350 C pero ya se encuentran prácticamente en el punto de ebullición y cercanos al punto de descomposición.

Así que dadas estas razones el vapor de agua queda descartado y dado el costo de un sistema de calentamiento indirecto a través de aceite térmico, también se ha descartado. En este último, de todos modos es necesario calentar el aceite a base de fuego directo y se requerirían al menos, el Calentador para calentar el aceite, el Intercambiador para aprovechar el calor y el Recipiente del hervidor mismo. Por todo ello, se ha escogido un hervidor de calentamiento a base de fuego directo.

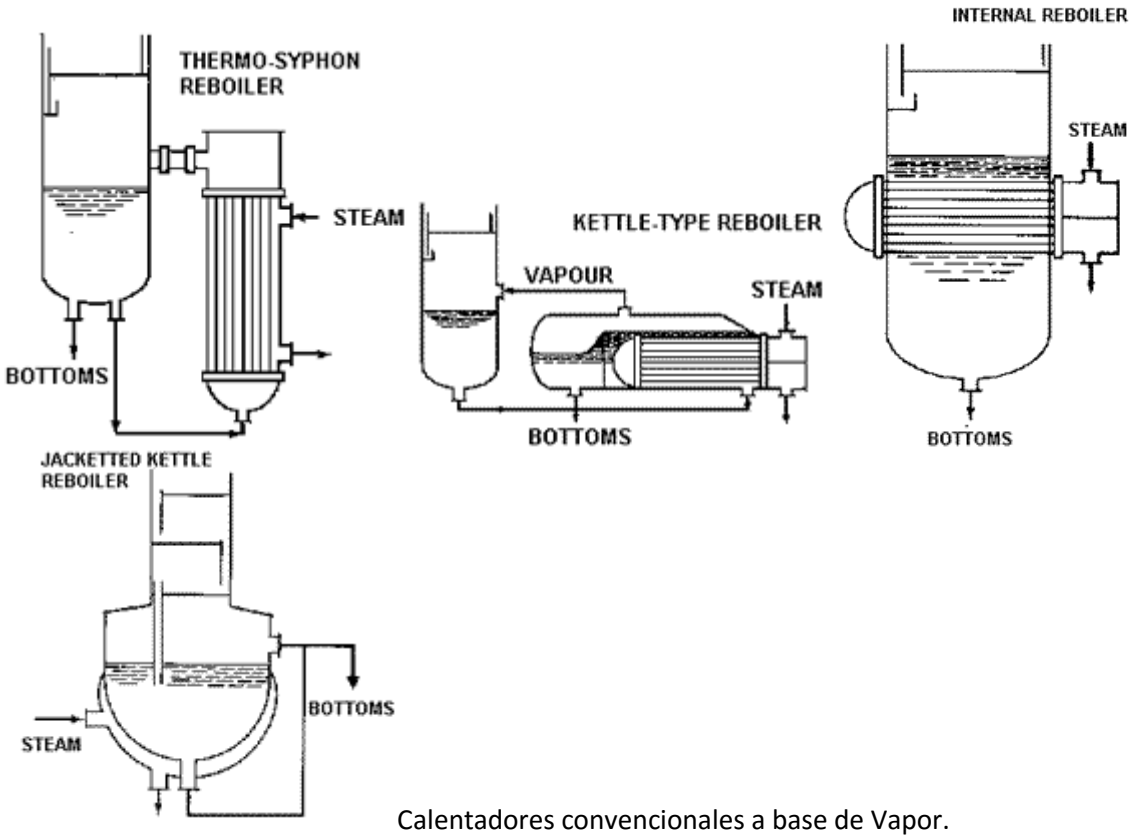
En este orden de ideas se han considerado dos opciones: Calentador de tubos en recirculación o calentador de recipiente de diversas formas y tamaños, con agitación o sin ella, rotatorio o estacionario.

Aunque se aprecia que el calentador de tubos, es la opción universal en instalaciones grandes (Refinerías de petróleo) se estima que es demasiado complejo y costoso para instalaciones de pequeño tamaño. Los hervidores estacionarios por otro lado, como los utilizados en los albores de la Industria petrolera, adolecen de problemas de mal reparto del calor lo cual ocasiona puntos calientes (T > 400 C) en el equipo con problemas de deformación de la lámina, coquización y cracking térmico de los productos en el interior del mismo.



Calentador de Tubos convencional a fuego directo en las refinerías de Petróleo.

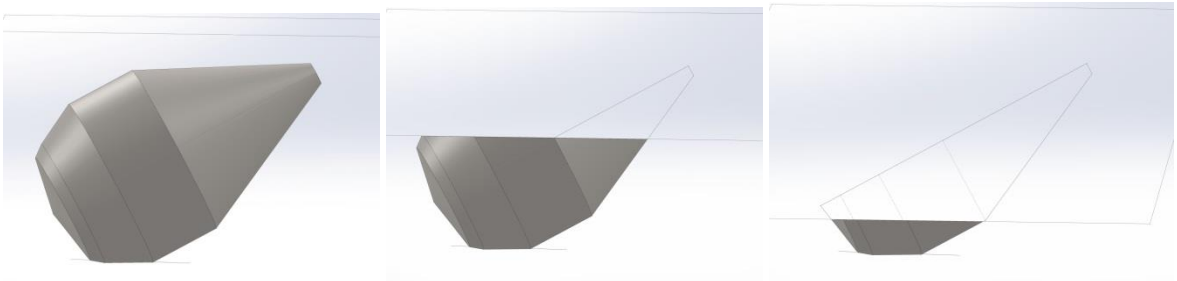
Los hervidores estacionarios calentados a fuego directo presentan el problema de calentamiento desigual, formación localizada de coque en los puntos calientes, deformación de la lámina y con frecuencia el fenómeno de "Bumping", el cual acarrea emisiones incontroladas de espuma hacia la torre de rectificación y problemas mecánicos de estabilidad del destilador, ya que en grandes tamaños, el "Bumping" alcanza a transmitir esfuerzos considerables a la estructura del equipo.



Calentadores convencionales a base de Vapor.

Para solventar estas dificultades, a la vez que aprovechar los altos rendimientos de los destiladores tipo Rotavapor de laboratorio, se ha concebido un evaporador rotatorio, en forma de bombo trapezoidal, construido en Acero Inoxidable AISI 304, calentado a fuego directo y con una geometría tal que en ningún momento exhibe pared seca al calentamiento, evitando así los puntos calientes que podrían iniciar la coquización de los productos a la vez que producir deformaciones acentuadas en la lámina.

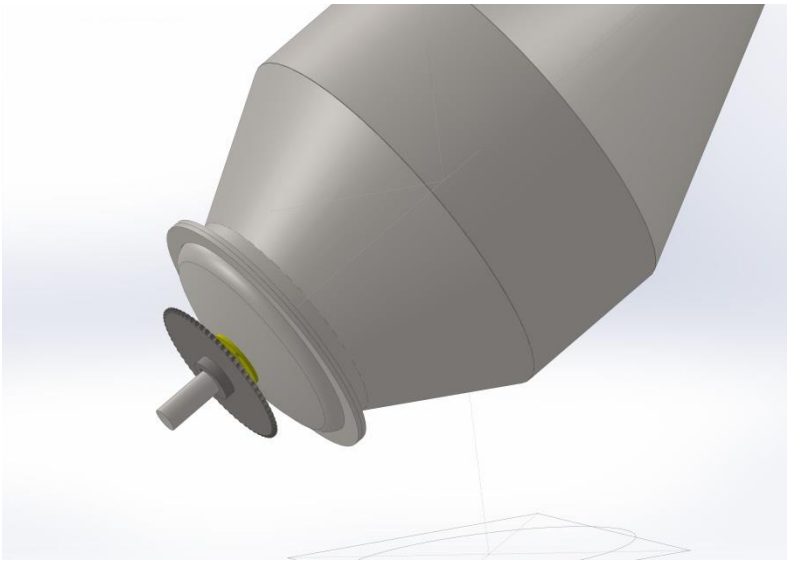
Bombo de Destilación



Volumen total. **Volumen Lleno.** **Volumen Residual.**

La zona de calentamiento a fuego directo será únicamente la parte trapezoidal trasera inferior y la parte cilíndrica central inferior. La parte cónica delantera, recibirá calor indirecto de la carcasa de aislamiento únicamente. En la parte trasera tendrá un cuello cilíndrico rematado en una tapa torisférica removible, con el fin de poder inspeccionar y limpiar su interior durante las operaciones de mantenimiento y/o Cambio de

producto. Llevará además allí el eje de giro, la rueda dentada de accionamiento y una válvula para la descarga de los productos residuales. Para quitar la tapa será necesario desmontar la chumacera, previo bloqueo del cilindro.



DISEÑO CONCEPTUAL DE LA TORRE DE DESTILACION

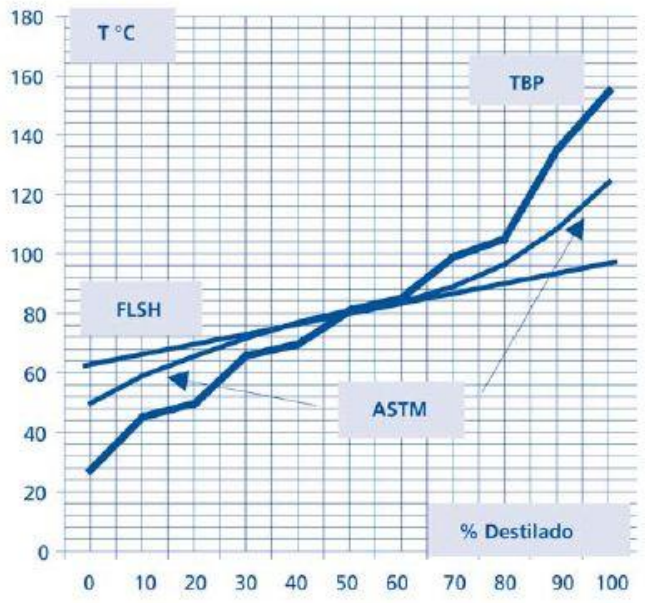
Los requerimientos de la torre de destilación, no van más allá de los requisitos de una destilación ASTM D-86, es decir no se necesitan separaciones cortantes muy precisas ya que los combustibles a obtener poseen un amplio rango de puntos de ebullición, en algunos casos como la Gasolina, de más de 100°C.

En este caso debemos considerar lo que es por ejemplo una columna de destilación para una separación binaria de dos productos que difieren poco en su punto de ebullición, p. ej. Agua y Alcohol Etílico. En esta necesitamos un considerable número de platos para alcanzar separaciones efectivas. Por el contrario cuando la mezcla corresponde a una gama amplia de productos, en algunos casos llegando a doscientos, o más, en el cual las diferencias entre los sucesivos puntos de ebullición no van más allá de dos o tres grados centígrados, una columna de destilación grande con considerable número de platos, produciría un destilado, cuya composición momentánea evolucionará por una línea aserrada que tendrá pequeños incrementos en el punto de ebullición, cada que se agota la fracción anterior. Una torre de pequeño número de platos, producirá un destilado, cuya composición evolucionará por una línea más lisa, que empezaría en un punto ligeramente más alto que el de menor punto de ebullición y terminaría en un punto más bajo que el de mayor punto de ebullición. En este sentido se observarían las mismas diferencias que se observan por ejemplo en una curva ASTM D-86 frente a una Curva TBP. En un punto cualquiera de la curva, la composición de la mezcla será muy similar a la producida por una torre de mayor tamaño. Así pues, en un sistema de destilación por baches, para derivados del petróleo con amplio intervalo en sus puntos de ebullición, no se justifica una torre de rectificación de gran tamaño.

En las pruebas de destilación preliminar de crudos obtenidos a partir de despolimerización catalítica de plásticos, hemos ensayado dos sistemas de destilación. Uno el ASTM D-86 y otro, en mayor escala, llamado el TBP (True Boiling Point), regido por la norma ASTM D-2892. Los aparatos utilizados pueden verse en cada uno de los reportes acompañantes de este Informe. Destilación ASTM y Destilación TBP.

Aunque los productos obtenidos en cada fracción en cada uno de los sistemas de destilación, difieren un poco, la mezcla obtenida en el sistema TBP, esta mas cargada en volátiles en la facción correspondiente al primer 50 % y mas cargada de pesados en la fracción correspondiente al segundo 50%, es decir, el sistema TBP produce una mejor separación de los componentes.

Fig. 12- Comparación curvas ASTM, TBP y FLASH

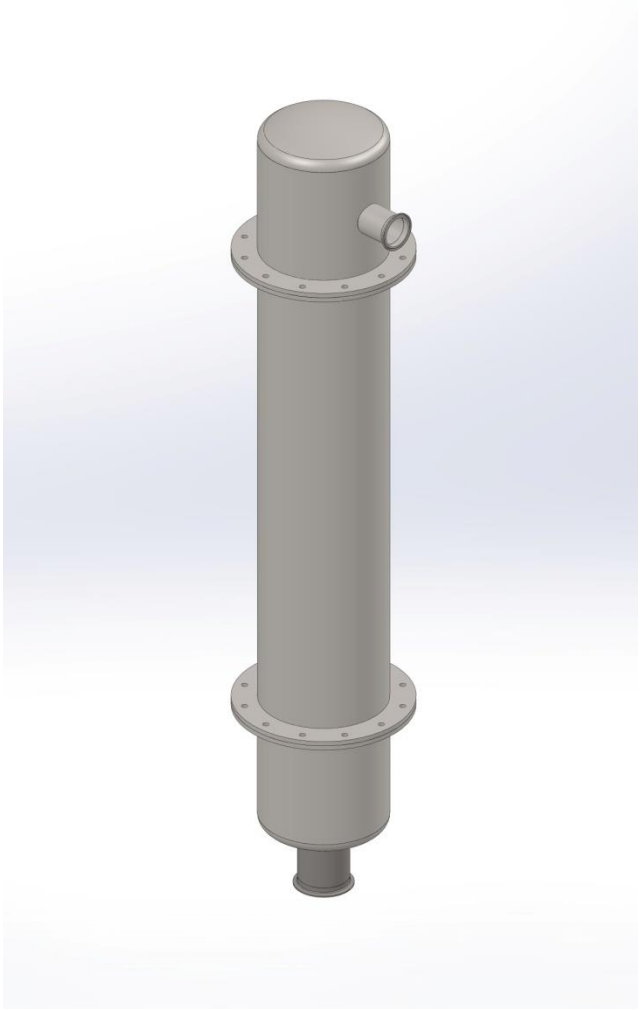


No obstante, esta mejor separación no siempre es necesaria, ya que los productos Gasolina, Querosene y Diesel son una mezcla de muchos componentes vecinos y aunque obtuviésemos una separación aguda entre ellos, sería necesario volverlos a mezclar a la hora de componer los combustibles finales, perdiendo sentido la separación realizada. Por otro lado, la curva de destilación Flash, la cual corresponde a la separación normalmente producida en primera instancia en una columna de destilación de refinería tradicional, cuando se inyecta crudo recalentado a presión en una cámara de expansión, presenta un menor coeficiente angular, es decir una menor separación de las diversas facciones componentes del crudo.

Por todo lo anterior, hemos escogido un sistema de destilación fraccionada de 2 o 3 platos teóricos, que sea capaz de realizar una destilación comprendida entre TBP (15 platos teóricos) y ASTM (1 Plato Teórico), ya que los productos obtenibles con este sistema cumplirían con las especificaciones de puntos de ebullición y curva de destilación. Es decir se ha escogido una columna de relleno de poca altura.

Para calcular el diámetro de la torre, nos hemos basado en el rendimiento experimental de la torre TBP, el cual ha sido de 6 lts/hora, para una torre de 2" de diámetro. En esta torre, el diámetro rige el rendimiento y

la altura rige el # de Platos teóricos o sea la calidad de la separación entre los diversos componentes en destilación.



Columna de destilación Fraccionada de altura equivalente a 2 platos Teóricos

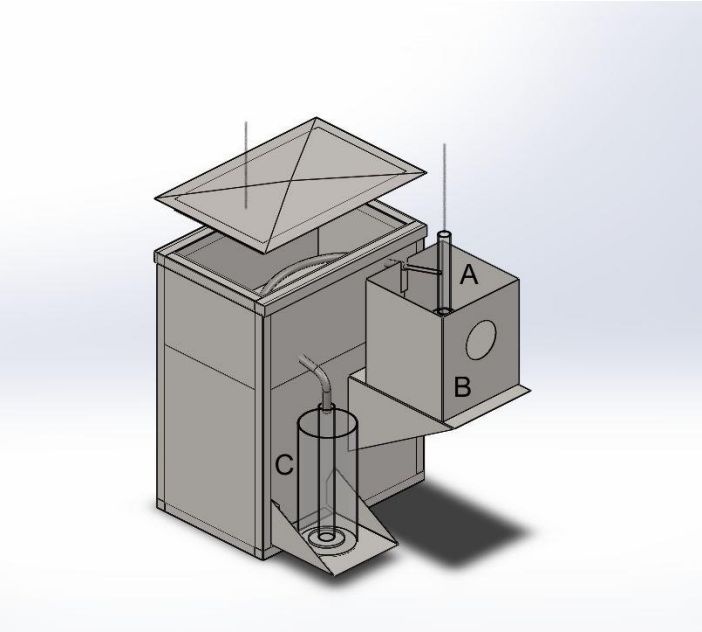
CAPACIDAD DE DISEÑO

La capacidad de diseño escogida es de 350 lts/batch; Esta corresponde a la producción de crudo de un turno.
Duración del Batch. Aproximadamente 4 horas. Esto significa un destilador de aproximadamente 100 lts/hora.

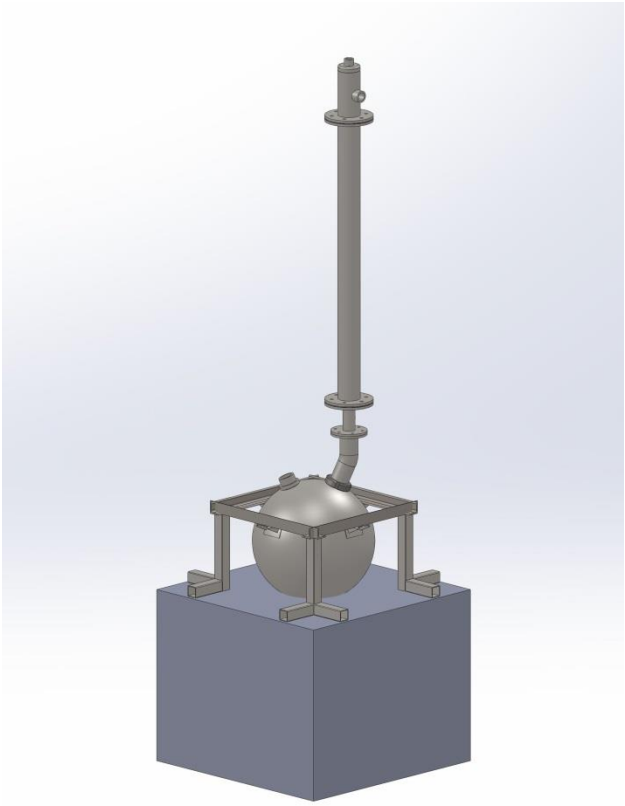
INGENIERIA BASICA

Diseño a nivel de Ingeniería Básica del destilador.
Antecedentes Experimentales Base del diseño:

Para realizar el diseño del destilador, nos basamos en los resultados experimentales obtenidos en dos equipos de destilación. Uno de ellos el ASTM D-86 y el otro el TBP.



Equipo de Destilación ASTM D-86



Equipo de Destilación TBP.
Torre de 2" de diámetro x 65 cm de altura con un rendimiento de 6 lts/hr.

Destilador Esfera de Radio 138.46 mm
Área Total: 240927.63 mm2
Media Área (Parte Inferior Calentada): 120463.5 ~ 12 dm2
Rendimiento: 6 lt/hr (Verificados, Ver Informe Pruebas de destilación de Estireno Monómero)

En la práctica se obtuvieron 3.9 lts de destilado, en un tiempo comprendido entre 0.75 hr y 0.5 horas dependiendo de si se considera o no el tiempo inicial de calentamiento del batch. Esto corresponde a un rendimiento comprendido entre 5.2 y 7.8 lts/hr.

Estos rendimientos corresponden a tasas de evaporación comprendidas entre 5.2/12 = 0.433 y 7.8/12 = 0.65 lts/hr/dm2

Asumiendo un rendimiento promedio de 6 lts/hr, la tasa de evaporación promedia sería:

Tasa de Evaporación: 6 lt/hr/12 dm2 = 0.5 lt/hr/dm2

El área de la torre fue de:
Área de la Torre (2") = 0.202 dm2

Altura de la torre en la parte recta: 65 cm
Capacidad de la Torre: 6 lts/hr

INGENIERIA BASICA DEL HERVIDOR

A) HERVIDOR ESTACIONARIO

Con la tasa de evaporación promedia establecida, el área de calentamiento activo, entonces deberá ser:
Área de calentamiento activo: = (100 lts/hr) / (0.5lts/hr/dm2) = 200 dm2
Tamaño del cilindro: 0.80 x 2.40
Media Área = 3.1416 x 0.4 X 2. = 2.50 mts2

B) HERVIDOR ROTATORIO

Para un hervidor Rotatorio:

Para un hervidor rotatorio de 1 mt de diámetro, ver tabla Excel, el área total de calentamiento será de 200 dm2 y el área activa será de 52 dm2.

INGENIERIA BASICA DE LA TORRE

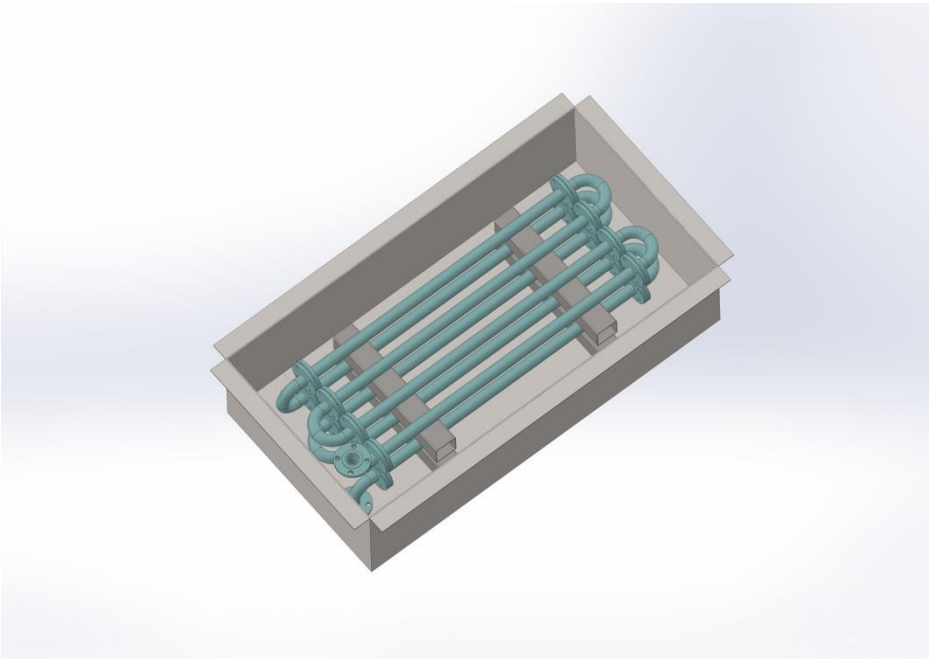
Para 100 lt/hora
Área de la Torre = 100 * .202/6 = 3.37 dm2
Diámetro = 2.07 dm

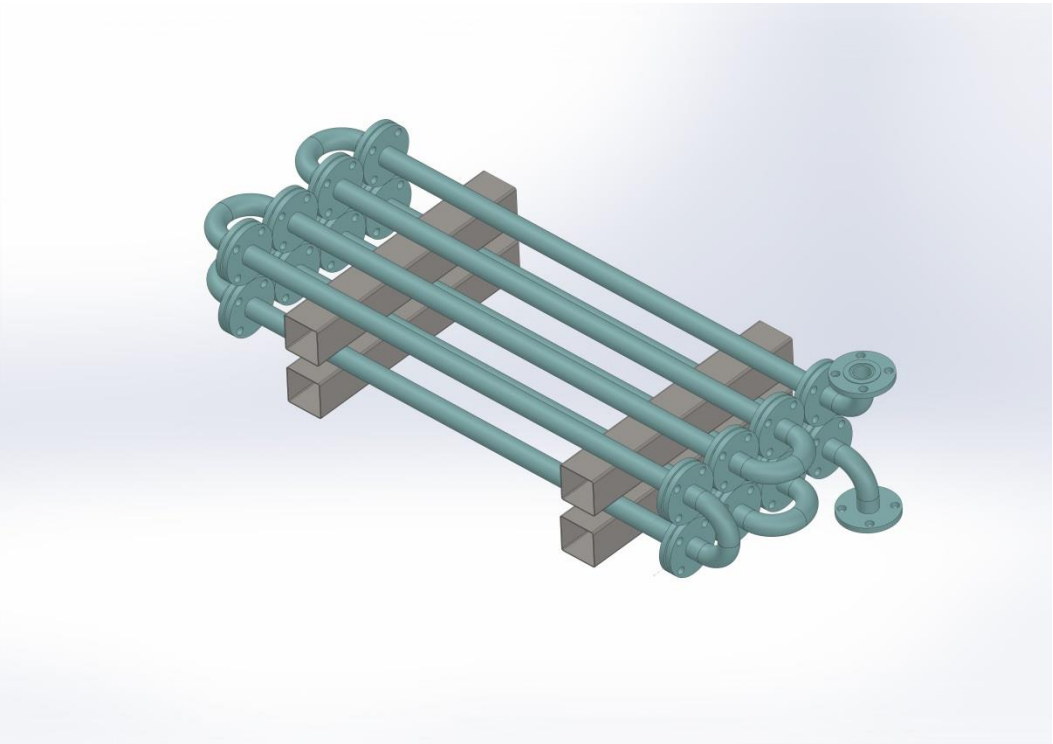
Altura de la Zona empacada: 1 mt
Altura total: 1.50 mt.
Relleno: Viruta de Acero Inoxidable AISI 304 y/o AISI 316 o Pall Rings de 1"

En la práctica, se construyó una torre de 2.5 dm de diámetro interior Libre.

INGENIERIA BASICA DEL CONDENSADOR

El condensador del equipo experimental sobre el cual se basa el siguiente diseño tuvo las siguientes características:





Condensador de tubos de Acero Inoxidable de 3/4" utilizado en la fase experimental.

Las áreas de enfriamiento están comprendidas por tres áreas diferentes que cumplen diversas funciones dentro del proceso a saber:

Área de enfriamiento evaporativo: 6.8 x 3.55 = 24.14 dm2

Área de enfriamiento por convección:

Paredes Laterales: 6.8 x 1.8 x 2 =24.48 dm2
Paredes Frontales: 3.55 x 1.8 x 2 = 12.78
Fondo 24.14

Total Área de Convección61.4 dm2

Área de Transferencia de Calor: 8 x 3.1416 x 0.1905 x 5 = 23.93 dm2 (8 x Pi x D x L)

La extrapolación se hizo de la siguiente manera:

Si para un rendimiento de condensación de 7.2 lt/hr se requieren los anteriores parámetros, para un rendimiento de 100 lts/hr se requerirán proporcionalmente así:

Área de Evaporación requerida: = 100/7.2 x 44.14 = 335.3 dm2

Área de Convección requerida:100/7.2 x 61.4 = 852.7 dm2

Área de Transferencia requerida: 100/7.2 x 23.93 = 333.3 dm2

De acuerdo con lo anterior, y teniendo en cuenta que se va a utilizar tubería de 2.5" de diámetro, x 3 mts de longitud, cuya área de cada tubo es: 3.1416 x .635 x 30 = 59.84 dm2, entonces serán necesarios 333.3/59.84 = 5.57 Tubos.

En la práctica se ha diseñado un condensador modular al cual se le pueden instalar hasta 11 tubos. Esto con el fin de habilitarlo para futuros incrementos de capacidad y dado que no conocemos el rendimiento real e un evaporador rotatorio como el que se va a construir, pero que normalmente es mucho mayor al de un evaporador estacionario.

El Área de Evaporación en una piscina de 3.50 x 1.20 de área, será de: 3.50 x 1.20 = 4.2 mt2 = 420 dm2

Esta suple perfectamente la necesidad, la cual es de solo 335.3 dm2

El Área de convección para el evaporador grande será de:

Paredes laterales: 8 x 35 x 2 = 560 dm2
Paredes Frontales: 8 x 12 x 2 = 192 dm2
Fondo: 12 x 35 x 1 = 420 dm2

Total Área de Convección: 1172 dm2.

Esta suple perfectamente la necesidad, la cual es de solo 852.7 dm2 y aunque en el equipo piloto la piscina va a ser de fibra de vidrio, pudiendo esta ser de menor coeficiente de convección, que el acero inoxidable del equipo experimental, tiene a su favor el hecho de que va a ser instalada al aire libre, mientras que la del equipo experimental estuvo bajo invernadero.

10 Uso de Recursos

10.1 Insumos

Los insumos requeridos para el proceso de pirólisis aparte de la materia prima propiamente dicha es decir del plástico de deshecho, ya seleccionado y con los procesos previos necesarios como limpieza, disgregado, secado y compactación, son el Catalizador, Aceite de transferencia, Hidróxido de Sodio y Cal (CaO). El papel y la necesidad de cada uno de ellos dependerá del tipo de carga y del funcionamiento del reactor en el que se realice la despolimerización.

El Catalizador ya fue discutido previamente en este documento. Vale la pena anotar aquí, que en nuestros resultados experimentales hemos podido comprobar que no siempre es necesario el catalizador y su influencia no siempre es benéfica. Por ejemplo en la despolimerización de picado de polietileno de alta densidad, en mezcla con poliestireno, el efecto del catalizador en la producción de líquido es más bien negativo. Aumenta la producción de gas y carbonilla a expensas del líquido. En todo caso, la dosis de catalizador utilizada ha sido siempre alrededor del 5% de la carga.

El Aceite de transferencia se ha utilizado como un medio de transferencia de calor entra la superficie del reactor y la carga, dadas las malas condiciones de transferencia de calor en un reactor de lecho fijo sin agitación. El tipo de aceite utilizado ha sido aceite automotriz usado, o en su defecto, aceite SAE 50. La dosis de este aceite, ha sido usualmente del 5% de la carga. En la práctica se podría utilizar parte del Bunker resultante de la destilación fraccionada, evitando el uso de este insumo.

El Hidróxido de Sodio se utiliza para neutralizar el agua de condensación, dado que allí se recoge la acidez proveniente de las distintas reacciones de despolimerización, tales como Acido Clorhídrico proveniente del PVC y ácidos orgánicos (Acido Acético y Alquitranes) provenientes de los restos de comida y de celulosa (papel) presentes en el plástico. Las dosis que hemos empleado varían dependiendo del grado de contaminación del plástico con PVC y comida. En general varían entre 0.1 y 1 gr/lt de agua de condensación, para una

relación de 3:1 agua de condensación/carga o sea entre 0.3 y 3.0 gr/kg de carga. En algunos casos extremos cuando la carga contiene elevadas cantidades de PVC (>5%) , este valor se ha elevado a 10 gr/lt, equivalentes en el modelo experimental (planta de Banco) a 30 gr/kg de carga.

La Cal se ha utilizado algunas veces revuelta directamente con la carga, (Ver primeras 7 pirólisis trabajo de Banco Experimental) con el fin de neutralizar, en el momento mismo de su formación, la emisión de ácido clorhídrico proveniente de la descomposición del PVC. Sin embargo esta opción aún no ha sido evaluada suficientemente.

10.2 Rendimientos

De acuerdo con los resultados de la fase experimental, los rendimientos de Crudo en promedio han sido del 75% con respecto al plástico utilizado. Si tenemos en cuenta el Aceite de transferencia, estos rendimientos bajan al 70 % del total pirolizable. Los productos que han producido los mayores rendimientos han sido el Polipropileno rígido y el Poliestireno, alrededor del 90 % mientras que los más bajos han sido los del polietileno de baja densidad recogido en basurero, 19 %. La mezcla de Polietileno de alta densidad con Poliestireno produce un rendimiento intermedio alrededor del 65-70 %. En general, tratándose de plásticos varios revueltos, el rendimiento promedio ha sido del 65 %.

10.3 Duración del proceso

El tiempo que dura un proceso de despolimerización catalítica, llevado a cabo en un reactor tipo batch, depende de muchos factores, tales como cantidad y tipo de carga, diseño del reactor, presencia de aceites de transferencia, catalizadores, Cal, etc. En nuestro quipo experimental (Planta de banco) el tiempo normal del proceso ha sido de 4 horas. Hemos experimentado despolimerizaciones de hasta 6 horas, pero a partir de la 4a hora, el rendimiento es extremadamente bajo.
En un equipo industrial de 8 toneladas, tipo horno Rotatorio Chino, Batch, los tiempos de duración del proceso son como sigue:

Working process					
Loading tyres into reactor with auto-feeder	Preheating	Oil output	Cooling down	Carbon black	Steel wire discharging

				discharging	
2hours	2hours	12hours	2hours	1hour	1hour

Segun Lanning Technology Co., Ltd.

11 Tipos de producto

11.1 Crudos

En general y dependiendo de las condiciones de la pirólisis así como de la composición de las materias primas, los crudos que se pueden obtener mediante la pirolisis de plásticos, se pueden clasificar de acuerdo a sus características en tres categorías.

11.1.1 Crudos Parafínicos

Aquellos con un Pour Point > 20 °C

Estos fueron los Crudos Nos. 1, 2, 3, 4, 6, 7 y 8

Crudos con elevado contenido de parafinas Nos. 6, 7 y 8.

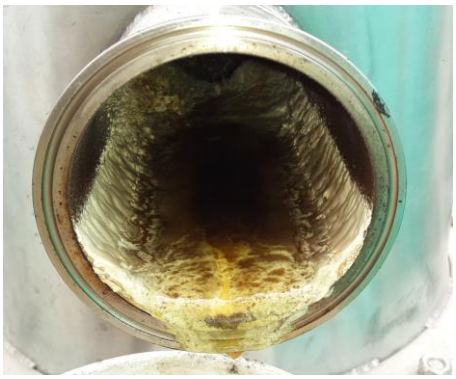
Una parte de estos crudos fue sometida a proceso de Recracking con el objeto de poderlos incluir en las pruebas comerciales como crudos livianos o productos líquidos de bajo Pour Point. (< 20°C).

Crudo Liviano obtenido como resultado del Recracking de Crudo Parafínico. Op. No. 23

11.1.2 Crudos Benzóicos

Este fue el Crudo derivado de plásticos con elevados contenido de PET. Aunque su Pour Point es bajo (< 20°C), se distinguen por tener turbidez, no debida a cristalización de hidrocarburos (parafinas) si no a la presencia de Ácido Benzoico y Ácido Tereftálico sólidos en suspensión formando productos con apariencia y consistencia de Crema.

Estos fueron el Crudo No. 5.



1. Crudo de la Operación No. 5 con Ácido Benzóico y Tereftálico en suspensión. 2. Ácidos Benzóico y Tereftálico depositados en la entrada de la torre de refrigeración. 3. Acidos Benzóico y Tereftálico depositados en el tubo que conduce del Horno a la torre de condensación.

Los Crudos Benzoicos obtenidos fueron tratados en un tanque especial, mediante la adición de 20 % de Agua y 5 % de Hidróxido de Potasio, calentamiento a 60 °C con agitación y posterior separación de fases. Esto con el fin de convertir los ácidos Benzoico y Tereftálico en sus correspondientes sales Potásicas, para lograr que estas migren a la fase acuosa y luego poderlas extraer mediante separación de fases, al ser estas mucho más solubles en la fase acuosa. Una vez realizado este procedimiento, este crudo se mezcló con los demás crudos livianos para ser incluido en las pruebas comerciales. Después de los problemas causados durante la operación No. 5, no se volvieron a procesar esta clase de plásticos conteniendo elevadas cantidades de PET. Se recomienda que la carga a procesar, en lo posible, no contenga más de 5% de PET.

11.1.3 Crudos Livianos

Aquellos con Pour Point < 5 °C

A esta categoría pertenecieron p. ej. los crudos Nos. 25, 26 y 40 obtenidos al pirolizar plásticos de la empresa Enka de Colombia, formados por tapas de polipropileno con sello (liner) de EVA y etiquetas del polipropileno cavitado. También se obtuvieron crudos livianos cuando se pirolizaron plásticos mezclados de Polilietileno de Baja Densidad PEBD 40 %, Polietileno de Alta Densidad PEAD 20 %, Polipropileno PPBO laminado 15 %, Polipropileno rígido 15% y Poliestireno Reducido 10 %.

La totalidad de los Crudos Livianos producidos durante la actividad de Estandarización de la producción en la planta piloto, Actividad A23, se mezclaron en el Tanque TQ1, mediante la bomba de recirculación dejándolo en recirculación durante 10 minutos. De este tanque se ha sacado las muestras para la Destilación y para las diferentes pruebas comerciales. Este crudo se ha despachado a los clientes con los cuales se han realizado acuerdos para la realización de estas pruebas.

Tipo de crudo obtenido durante la despolimerización del plástico picado de tapas y etiquetas de Polipropileno producido por Enka de Colombia a nivel de planta de Banco. Obsérvese la capa superior del aceite la cual se caracteriza por su total transparencia y la ausencia de sólidos en suspensión.

Las características de calidad de los crudos obtenidos ha sido en general bastante buena, representada fundamentalmente en su alta volatilidad, su bajo Pour Point y su baja densidad. Todas estas características han permitido clasificarlo como un Crudo extra liviano con aptitud para ser refinado dando una alta proporción de Naftas (> 30 %) así como también para ser utilizado como diluyente en otros procesos petroquímicos. Puede ser utilizado igualmente en turbinas de generación y en acondicionamiento de combustibles para hornos industriales.

A continuación anexamos una muestra de la curva de destilación de los crudos obtenidos, siendo representados por el Crudo No. 23, el cual estaba constituido por una mezcla despolimerizada de Crudos los parafínicos obtenidos hasta ese entonces y el Crudo Liviano No. 32 correspondientes a las Operaciones No. 23 del 6 de Mayo y No. 32 del 16 de Junio de 2015 respectivamente.

Curva de Destilación ASTM D 86

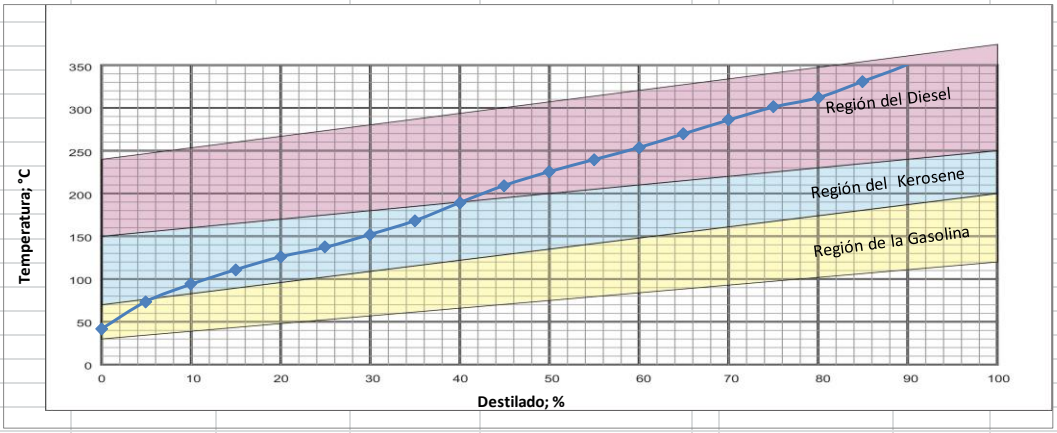
Fecha	**8 de mayo de 2015**		
Analisis de Combustibles No.	**AC-123**		
Muestra:	**Crudo de Planta Operación No. 23**		
Cliente:	**Dr. Calderón Labs**		

	Temperatura	Hora	Observación
	29	2:34:00 p. m.	
Volumen			
0	44	2:39:00 p. m.	
5	76	2:41:00 p. m.	
10	96	2:42:00 p. m.	
15	113	2:44:00 p. m.	
20	128	2:45:00 p. m.	
25	139	2:04:00 p. m.	
30	154	2:49:00 p. m.	
35	170	2:50:00 p. m.	
40	191	2:52:00 p. m.	
45	211	2:54:00 p. m.	
50	227	2:55:00 p. m.	
55	241	2:56:00 p. m.	
60	255	2:58:00 p. m.	
65	271	2:59:00 p. m.	
70	287	3:01:00 p. m.	
75	302	3:02:00 p. m.	
80	313	3:02:00 p. m.	
85	332	3:03:00 p. m.	
90	352	3:03:00 p. m.	
92	369	3:04:00 p. m.	Taponamiento Parafínico

Peso Lleno; g	126
Peso Vacio; g	49
Volumen;ml	100
Densidad; g/ml	0.770
Peso Final; g	56
Residuo; g	7
Temp Inicial; °C	29
Parafina en Cond.; g	4

Densidad Relativa 15,6/15,6° C	**0.78**
Grado API; ° API	**50**
Viscosidad a 40°C; cSt.	**1.35**
Flash Point; ASTM D-93; °C	**-6**
Pour Point; ASTM D-97-08; °C	**-2**
Cloud Point; ASTM D-2500-05; °C	**5**

Indice de Carcaterización, Kuop;		
Temperatura Media Ponderada en Volumen		
TMPV; °C	225.50	
TMPV TBP; °C	222.67	
Kuop		**12.37**
Escala Kuop;		
10 Aromático; 11 Nafténico; 12 Mixto; 13 Parafínico		



	Región del Diesel
	Región del Kerosene
	Región de la Gasolina

Observaciones:

Felipe Calderón Sáenz
Director General

Curva de Destilación ASTM D 86

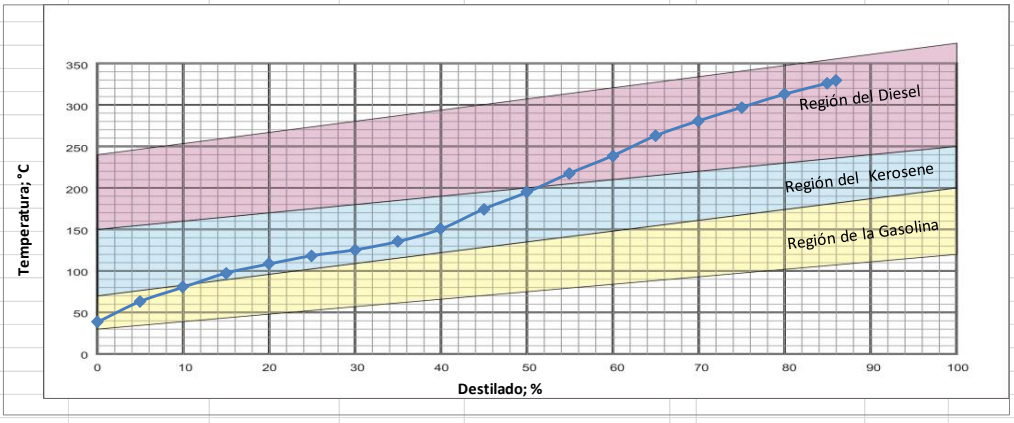
Fecha	**23 de junio de 2015**		
Analisis de Combustibles No.	**AC-134**		
Muestra:	**Crudo de Planta No. 32**		
Cliente:	**Dr. Calderón Labs**		

	Temperatura	Hora	Observación
	30	2:27:00 p. m.	
Volumen			
0	40	2:30:00 p. m.	
5	65	2:31:00 p. m.	
10	82	2:32:00 p. m.	
15	99	2:33:00 p. m.	
20	110	2:34:00 p. m.	
25	120	2:35:00 p. m.	
30	127	2:36:00 p. m.	
35	137	2:37:00 p. m.	
40	152	2:38:00 p. m.	
45	176	2:39:00 p. m.	
50	196	2:40:00 p. m.	
55	219	2:40:00 p. m.	
60	240	2:41:00 p. m.	
65	264	2:42:00 p. m.	
70	282	2:43:00 p. m.	
75	298	2:43:00 p. m.	
80	314	2:44:00 p. m.	
85	327	2:45:00 p. m.	
86	330	2:46:00 p. m.	Taponamiento Parafínico

Peso Lleno; g	127
Peso Vacio; g	48
Volumen;ml	100
Densidad; g/ml	0.790
Peso Final; g	53
Residuo; g	5
Temp Inicial; °C	30
Parafina en Cond.; g	3

Densidad Relativa 15,6/15,6° C	**0.790**
Grado API; ° API	**48**
Viscosidad a 40°C; cSt.	**1.41**
Flash Point; ASTM D-93; °C	**-8**
Pour Point; ASTM D-97-08; °C	**-2**
Cloud Point; ASTM D-2500-05; °C	**4**

Indice de Carcaterización, Kuop;	
Temperatura Media Ponderada en Volumen	
TMPV; °C	186.00
TMPV TBP; °C	191.00
Kuop	**11.88**
Escala Kuop;	
10 Aromático; 11 Nafténico; 12 Mixto; 13 Parafínico	



Región del Diesel
Región del Kerosene
Región de la Gasolina

Observaciones:

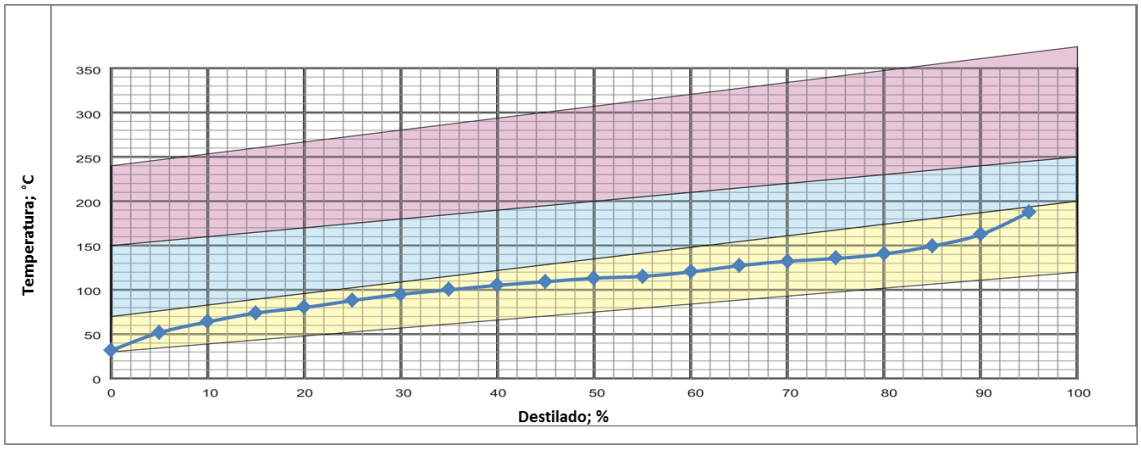
Felipe Calderón Sáenz
Director General

11.2 Destilados

Igualmente, la obtención de destilados provenientes de estos crudos ha permitido ver que sus puntos de ebullición, así como otras propiedades encajan perfectamente dentro del rango de temperaturas correspondientes a cada uno de los productos tales como Gasolina, Kerosene y Diesel.

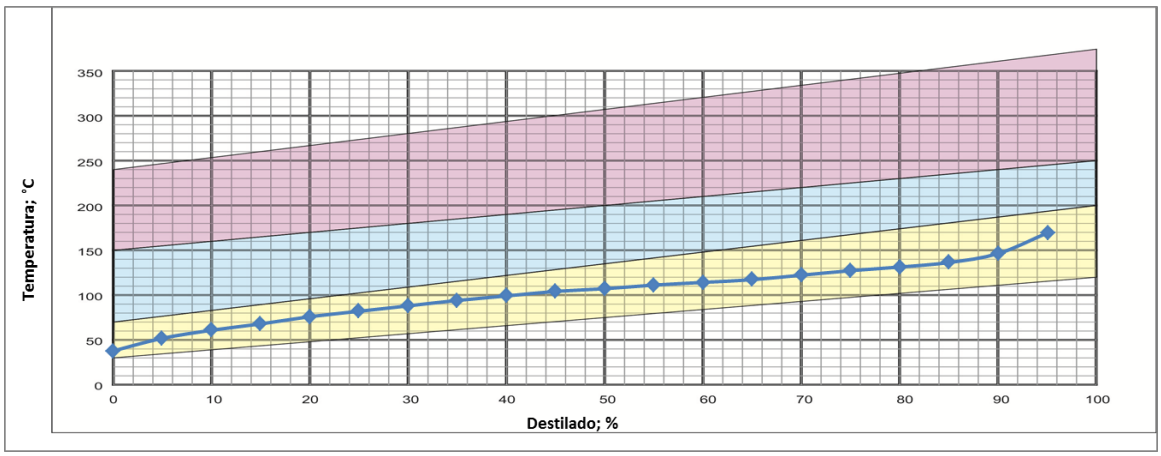
11.2.1 Fracción Gasolina

Para esta Gasolina, su rango de destilación, densidad, color y otras propiedades organolépticas fueron casi perfectos. No obstante, se observaron un poco altos los valores de temperatura entre el 20 y el 50 %. Posiblemente debido a la presencia de aromáticos en este rango. Su color fue amarillo muy pálido, casi blanco y su curva de destilación en Bogotá (a.s.n.m. 2540 mts) fue la siguiente:



Gasolina en pruebas analíticas y automotrices denominada GA-3 con corte superior en 200 °C.

Disminuyendo un poco el punto de corte, se obtuvo la Gasolina de la destilación DE-2, cuya curva de destilación atmosférica en Bogotá puede verse en el siguiente gráfico:

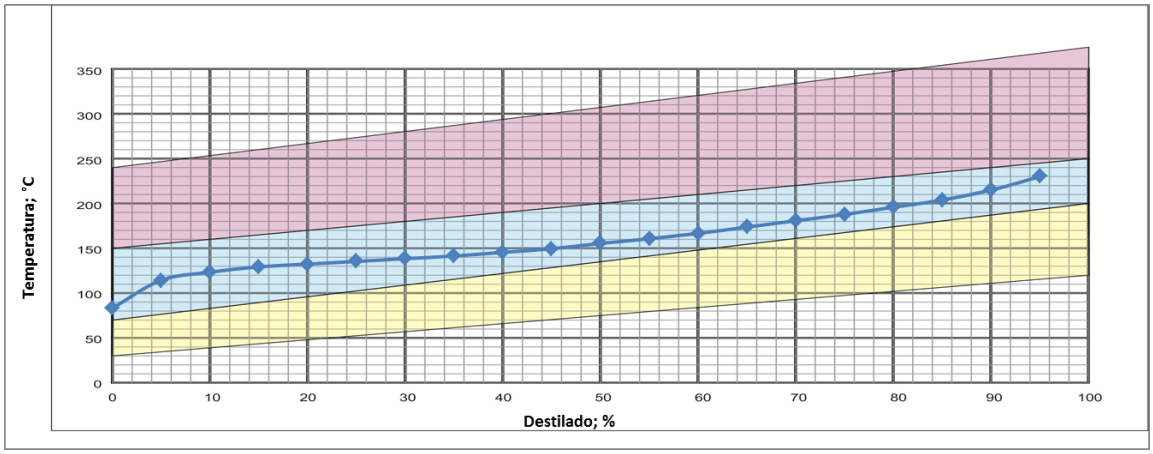


Gasolina en pruebas analíticas y Automotrices denominada DE-2 con corte superior en 190 °C.

Esta Gasolina se cortó a 190 °C y organolépticamente se sintió mucho más volátil que la Primera referencia (GA-3), evidenciando esto la respuesta del destilador a las condiciones de operación. (Temperatura del corte superior)

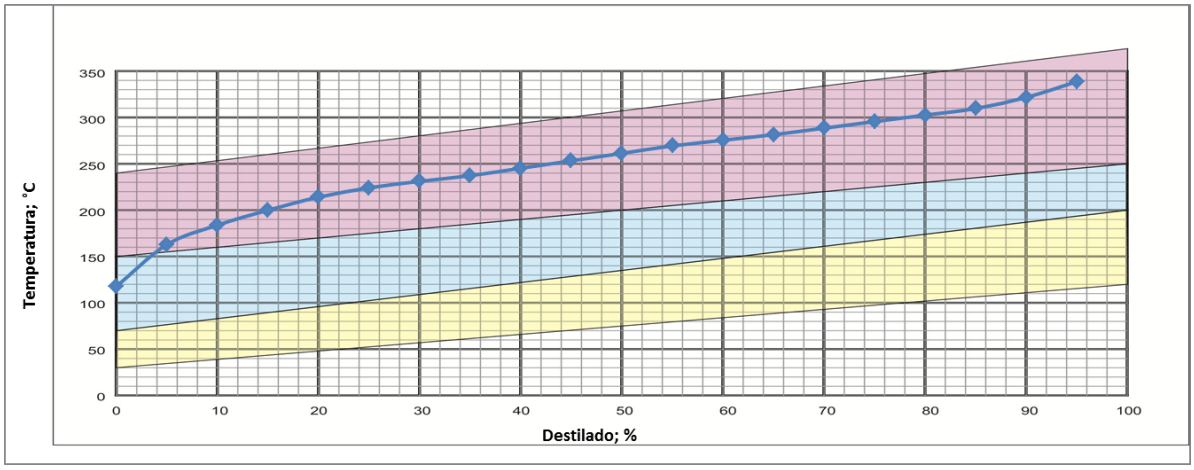
11.2.2 Fracción Kerosene

La fracción Kerosene también se presentó dentro del rango de destilación perfecto para este componente. Su color fue amarillo claro y su curva de destilación la siguiente:



11.2.3 Fracción diesel

La Fracción Diesel se presentó de color amarillo oscuro, con ligera turbidez, con una punta de ebullición por fuera del rango en la zona de 120 a 150 °C. Podría tratarse de un corte muy temprano o estar evidenciando la incompleta separación causada por el sistema ya que se estaban separando los distintos componentes en el mismo condensador. Sin embargo dada la forma pronunciada de la curva en esta zona, también se podría tratar de compuestos neoformados de bajo punto de ebullición que aparecerían hacia el final del ciclo de destilación atmosférica del Diesel, los cuales ya no se podrían separar ya salen conjuntamente con el Diesel en este sistema de destilación. Por otro lado, el Diesel se presentó de un color muy oscuro, posiblemente debido a la presencia de compuestos oxigenados y con tendencia a la precipitación de gomas visibles en las paredes de los recipientes en mayor proporción que las demás fracciones de la destilación.



Curva de destilación ASTM D-86 para el Diesel derivado de la pirolisis de plástico, obtenida en el Laboratorio del autor, a la altura de Bogotá, 2600 m.s.n.m. (P = 550 mm Hg)

.

La curva de destilación atmosférica ASTM D-86 para este producto, se presenta en perfectas condiciones y se encuentra dentro del rango aceptable.

12 Caracterización de los productos - Pruebas de Calidad

12.1 Para Crudo

La calidad de un crudo se especifica a través de una serie mínima de propiedades como su color, viscosidad, contenido de agua y sedimentos, densidad, la curva de destilación atmosférica, ASTM y/o TBP, el contenido en azufre y en el caso de los crudos derivados del plástico, su contenido de Cloro orgánico. El conocimiento de estas propiedades permite una diferenciación entre los crudos en términos de ligero o pesado según el valor de API, rendimientos en destilación mediante su curva TBP y el contenido en azufre que permite una primera valoración de sus dificultades de procesamiento y de su potencial contaminante del medio ambiente.

12.1.1 Agua y Sedimento

La importancia de determinar la cantidad en % de Agua y Sedimentos que puede contener una muestra crudo, a nivel internacional, se basa en que se ha establecido que los crudos para poder ser comercializados deben poseer un porcentaje de agua menor de 1% y en crudos destinados a operaciones de refinación debe de ser menor de 0,7%. Aquellos crudos que poseen un porcentaje de agua mayor de 1% presentan problemas de corrosión. En la industria los sedimentos afectan las operaciones de refinado a las cuales pueden verse sometido un crudo, ya que estos generan incrustaciones y taponamientos en los tanques de almacenamiento y líneas de flujo, además de taponar los quemadores cuando es usado como combustible directamente o en fracciones derivadas de este. También causa corrosión, debido a las sales que presenta el agua, como sulfatos, cloruros y presencia de compuestos amoniacales.

El método empleado para hallar el % de Agua y Sedimentos es el ASMT D 96, el cual consiste en agregar 50 ml de gasolina (Solvente) y 50 ml de crudo en dos tubos de centrifuga previamente agitados, posteriormente se someten a un baño de agua a 120 °F por diez minutos, luego se colocan en la centrifuga a una velocidad de 1300 RPM y un tiempo de 10 minutos, se lee el volumen combinado de agua y sedimentos en cada tubo y se vuelven a centrifugar hasta obtener una lectura precisa de % de Agua y Sedimentos.

12.1.2 Densidad.

La densidad API es un parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo y se define a partir de la densidad relativa o "specific gravity 60/60°F" mediante la siguiente expresión:

$$^{\circ}API = 141.5/SpGr.\ 60/60\ ^{\circ}F - 131.5$$

Físicamente, la densidad API da una idea de la composición del crudo, que será más ligero cuanto mayor es su °API, con mayor proporción de componentes ligeros y por lo tanto más favorable para la obtención de productos destilados de mayor valor agregado como gasolinas y gasóleos (Diesel) mediante un esquema de refinación simple, mientras que un crudo con menor °API, más pesado, necesitará de un esquema de refinación más complejo que incluya procesos de conversión para obtener los mismos destilados.

Nótese que el valor numérico de la densidad en °API tiene el sentido inverso respecto a la densidad relativa, de esta forma cuanto mayor es el ºAPI de un crudo más ligero será. Los crudos se sitúan entre un °API de 20 y 40. Salvo que se indique lo contrario, cuando se encuentre en la industria del petróleo, la densidad se referirá siempre a las temperaturas de 60 °F o 15.56 °C

La determinación de la densidad, de la densidad relativa o de la gravedad API se puede realizar fácilmente a través de dos ensayos normalizados por el método de hidrómetro: **ASTM-D 1298,** Standard Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity) o API gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer y por el método **ASTM D 287,** gravedad API de petróleo crudo y productos derivados del petróleo.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo a su densidad API.

Aceite Crudo	Densidad; g/ cm3)	Densidad; grados API
Extra pesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1

Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Súper ligero	< 0.83	> 39

Un ejemplo de entre diversos petróleos crudos es el siguiente:

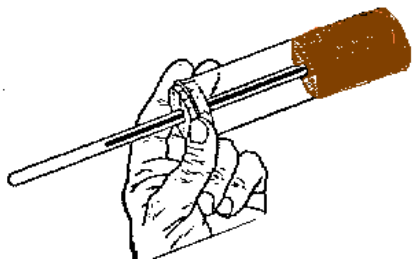
	Maya	Brent	Arabia Ligero
Densidad, °API	21	38	33

12.1.3 Viscosidad

Se determina normalmente la viscosidad cinemática, que puede describirse como una medida de la resistencia de un líquido a su flujo y se mide como el tiempo que un líquido tarda en descender en condiciones de gravedad a través de una restricción calibrada (capilar de cristal). Se realiza mediante el ensayo normalizado ASTM-D 445, Test for Determinación of Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids, (líquidos transparentes y opacos). La viscosidad es función de la temperatura, de forma que a mayor temperatura del fluido menor es su viscosidad. La determinación se realiza con un elemento denominado viscosímetro y a dos temperaturas distintas, ya que existen correlaciones gráficas viscosidad-temperatura, en el ASTM D 341, que permite conocer la viscosidad de un líquido a una temperatura cualquiera a partir de los datos de dos temperaturas diferentes, normalmente a 38ºC (100ºF) y 99ºC (210ºF). Los datos de viscosidad suelen darse en centistokes, aunque en ocasiones puede encontrarse este dato en Segundos Saybolt Universal o en Segundo Saybolt Furol. Se utilizan tablas para la conversión de viscosidades cinemáticas a Saybolt las que aparecen en la norma ASTM D 2161.

12.1.4 Pour Point

El punto de congelación (también llamado punto de fluidez o punto de vertido) es la menor temperatura a la que se observa fluidez en el producto al ser enfriado. Se expresa en múltiplos de 3ºC o 5ºF.



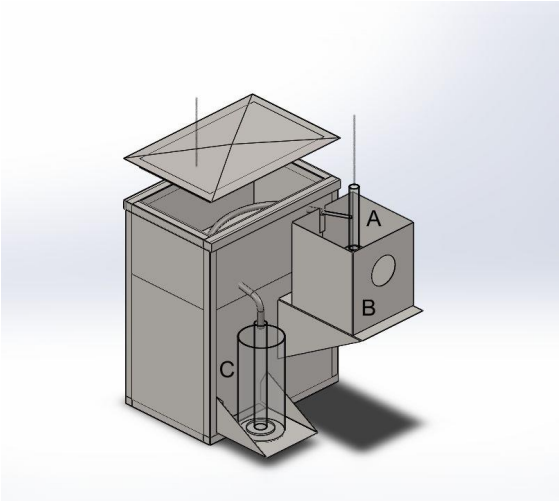
Tomado de: http://www.monografias.com/trabajos10/filu/filu.shtml#ixzz42nXnQGnQ

En algunos hidrocarburos, especialmente en los naftalénicos o aromáticos, este punto se alcanza por la disminución de la viscosidad causada por el descenso de la temperatura; en cambio en los parafínicos se debe principalmente a la cristalización de sustancias parafínicas.

El punto de congelación se alcanza siempre a temperatura inferior a la del punto de nube o entrubiamiento. Al igual que este, es una característica importante para aquellos productos que deben operar a muy bajas temperaturas ambientales. Las parafinas lineales alcanzan el punto de fusión, fluidez y enturbiamiento a temperaturas más altas que las parafinas ramificadas.

12.1.5 Curva de destilación atmosférica ASTM D-86

Las destilaciones en laboratorio del petróleo y sus fracciones son de gran utilidad en la refinación y formulación de combustibles. Estudiaremos tres de las más importantes; la ASTM D-86, conocida así por ser el método normalizado universal, la TBP (Puntos de Ebullición Verdaderos), regida por la norma ASTM D-2892 y para la cual se utilizan equipos de alto fraccionamiento, destilación llamada también 15/5 por tener una columna de fraccionamiento de 15 o más platos teóricos y una relación de reflujo 5:1 y la de vaporización instantánea o “Flash’.



La Figura muestra un esquema de equipo de destilación fraccionada de laboratorio ASTM D86 Atmosférico, en el cual el balón A se carga un volumen de producto a fraccionar (100cm3), se calienta con B y se recibe el destilado en C. La temperatura de los vapores se toma con un termómetro en A, haciendo coincidir las lecturas de volumen de destilado en

C, de 10 en 10 ml o de 5ml en 5 ml, con la temperatura respectiva. La destilación debe hacerse con una velocidad de calentamiento tal que se destilen de 4 a 5 ml de muestra cada minuto.

Los porcentajes de destilado y temperatura se anotan, tomando como punto inicial de la destilación (IBP) la temperatura de la "primera gota" (0%) y como final la "máxima temperatura' que se alcanza y el máximo % de destilado que le corresponde. Usualmente esta prueba se lleva hasta 350 °C, ya que de ahí en adelante se empieza a producir cracking del producto. El porcentaje de recuperación gravimétrico se determina pesando el volumen de destilado más el peso del residuo y el porcentaje de pérdidas como la diferencia entre el peso inicial total y la suma de los dos porcentajes anteriores.
Para fraccionamientos a mayor temperatura se requiere prueba de destilación al vacío. (Cerutti, 2001)

El residuo atmosférico se destila en una columna diferente capaz de trabajar a vacío, entre 1 y 50 mm de Hg. Con esta se alarga la destilación, la cual sin superar la temperatura del vapor los 400 ºC, llega a temperaturas equivalentes a presión atmosférica de 560 a 580 ºC sin que ocurra craqueo. La norma **ASTM D 1160** detalla el método empleado. En la destilación a vacío siempre queda un residuo: el producto que no ha destilado a las temperaturas antes indicadas y que constituye el denominado residuo de vacío. La propia norma **ASTM D 1160** proporciona las tablas necesarias para el paso de las temperaturas de destilación a determinadas condiciones de vacío a las equivalentes a presión atmosférica. (Anónimo Cubano)

La curva de destilación por la norma **ASTM D 86** es un método muy simple y se utiliza también para determinar la curva de destilación de las fracciones y productos derivados del crudo. Sólo es posible trabajar en condiciones atmosféricas y por lo tanto no es útil cuando el crudo contiene muchos gases y en ningún caso pueden obtenerse datos de destilación más allá de los 360/370 º C.

12.1.6 Curva de destilación TBP

En la curva de destilación TBP, a diferencia de la curva atmosféricas tipo ASTM D86, se intenta realizar un fraccionamiento perfecto, mediante el uso de una columna de rectificación, provista de rellenos de alta eficiencia, lo cual hace que el número de platos teóricos sea muy alto, entre 15 y 100 y con altas relaciones de reflujo (5:1 e incluso superior). (Wauquier, 2004)

Para esta prueba no existe un método estándar, sin embargo la norma **ASTM 2892** o alguna modificación de ella se utiliza normalmente.

En el método TBP es necesario realizar correcciones de temperatura, para ajustar las temperaturas leídas a sus equivalentes a la presión de 760 mm Hg.

El punto de ebullición es la temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido es igual a la presión atmosférica. Como el punto de ebullición depende de la presión atmosférica, éste variará al modificarse la presión atmosférica. En la literatura se encuentra el punto de ebullición normal (cuando la presión atmosférica es 760 mm Hg) de ciertos líquidos, pero a veces es necesario saber el punto de ebullición de un líquido a una presión atmosférica distinta a 760 mm Hg, por ejemplo para hacer una separación de una mezcla por destilación. Para calcular la variación que hay entre el punto de ebullición normal y el punto de ebullición a una presión atmosférica diferente se puede aplicar la siguiente fórmula: (Wikipedia, 2013)

$$\Delta T_{eb} = K_{SY} \ * \ (760 - P) \ * \ (273,15 + T_{eb,P})$$

Que es conocida como la ecuación de Sidney-Young, donde:

ΔT_{eb} = Cambio en el punto de ebullición ($T_{eb,760} - T_{eb,P}$)

K_{SY} = Constante de Sidney-Young.

Si las presiones se indican en milímetros de mercurio (mm Hg) y las temperaturas en grados Celsius (°C), los valores de esta constante son, dependiendo de la polaridad del líquido:

Polaridad	K_{SY}
Polar	0,00012
No Polar	0,00010

P= Presión dada a la cual se quiere medir el punto de ebullición (comúnmente la presión atmosférica).

T_{eb} = Punto de ebullición del líquido a la presión dada (P).

Con un correcto manejo algebraico se puede determinar el punto de ebullición normal de un líquido al medir el punto de ebullición a una presión dada, conociendo la presión atmosférica durante el experimento.

$$T_{eb,P} = \frac{T_{eb,760} - 273,15 K_{SY}(760 - P)}{1 + K_{SY}(760 - P)}$$

Por ejemplo, si se está en Bogotá (P = 560 mm Hg) y se desea saber el punto de ebullición del agua y del cloroformo en dicha ciudad, éstos se pueden calcular:

Agua (Líquido polar $(K_{SY} = 0,00012)$, $T_{eb,760}$=100 °C):

$$T_{eb,P} = \frac{100 - 273,15(0,00012)(760 - 560)}{1 + (0,00012)(760 - 560)}$$ =91,3 °C

Cloroformo (Líquido $(K_{SY} = 0,00010)$ no polar, $T_{eb,760}$=62 °C):

$$T_{eb,P} = \frac{62 - 273,15(0,00010)(760 - 560)}{1 + (0,00010)(760 - 560)}$$ =55,4 °C

12.1.7 Caracterización Kuop

El factor de caracterización Kuop fue introducido por los investigadores de la Sociedad «Universal Oil Products Co.». Dicho factor parte de la base de que la densidad de los hidrocarburos está ligada a la relación H/C (por tanto a su carácter químico) y que su punto de ebullición está relacionado con el número de átomos de carbono.
Así, se ha definido un factor de caracterización Kuop para los hidrocarburos puros que depende únicamente de su punto de ebullición y de su densidad.

Kuop = (T*1.8)**1/3 / S

(Corrección del autor en Abril 15 de 2014), siendo T la temperatura de ebullición en Kelvin y S la densidad relativa estándar d60/60

Así, la Kuop de los hidrocarburos puros es de:
• 13 para parafinas.
• 12 para hidrocarburos en los que el peso relativo de las cadenas y de los anillos son equivalentes.
• 11 para naftenos puros.
• 10 para aromáticos puros.

Para extender la aplicación de este factor de caracterización a las mezclas complejas de hidrocarburos como son las fracciones del petróleo, ha sido necesario introducir el concepto de temperatura media ponderada de ebullición, calculada a partir de las curvas de destilación ASTM o TBP. La temperatura media ponderada (TMP) se define a partir de la temperatura a la que destila el 10, 20, 50, 80 o 90% del producto estudiado.
En la fórmula del cálculo del Kuop, se sustituirá la temperatura de ebullición del cuerpo puro por la Temperatura Media Ponderada (TMP).
Se define de la siguiente forma:

• para un crudo, a partir de su curva de destilación TBP, la temperatura media ponderada (en volumen) es:

$$TMP = (T2O+T50+T80)/3$$

• para una fracción del petróleo, a partir de su curva de destilación ASTM, la temperatura media ponderada (en volumen) es:

$$TMP = (T10+2T50+T90)/4$$

donde Ti representa la temperatura a la que ha destilado un i% del producto.

De esta forma se puede calcular de forma rápida el Kuop de una fracción del petróleo a partir de datos fácilmente disponibles como su densidad y su curva de destilación. Este valor del Kuop comprendido entre 10 y 13 definirá, al igual que para los productos puros, el carácter químico de la fracción. Se trata de una indicación muy valiosa y muy utilizada en la industrial del petróleo, aunque proporciona menos precisión que la que se obtiene por los métodos físicos más modernos. (Wauquier, 2004)

Otras curvas de destilación son obtenidas mediante otras metodologías que se pueden mencionar a continuación:
ASTM D 5236 Pot Still Usualmente al Vacío.
ASTM D-2887 Destilación Simulada por Cromatografía.
ASTM D-5307 Destilación Simulada por Cromatografía para TBP.

12.1.8 Caracterizaciones PNA, PONA y PIONA

Estas caracterizaciones permiten cuantificar las proporciones relativas de los diferentes grupos de hidrocarburos presentes en un crudo y/o en una corriente de refinados. Aunque en general no distinguen los componentes específicos, si dan una idea del tipo de material presente, sus pesos moleculares, su grado de parafinicidad o aromaticidad y la presencia y extensión de los enlaces olefínicos presentes.

Hay que considerar que esta caracterización por sí sola, no define del todo bien a un crudo proveniente de pirólisis de plásticos ya que solamente tiene en cuenta la fracción hidrocarbonada, es decir, solo los hidrocarburos en el sentido estricto de la palabra (compuestos de H y C únicamente) y no tiene en cuenta los compuestos oxigenados tales como fenoles, alcoholes, cetonas, aldehídos, ácidos orgánicos (grasos y/o nafténicos), esteres y carbohidratos (Levoglucosanos) entre otros, todos ellos presentes en los crudos derivados de pirólisis de plásticos que contienen biomasa. Igualmente la presencia de plásticos oxigenados tales como el PET, introduce grupos carboxilo en las moléculas de los derivados pirolíticos tales como ácidos Benzóico y Tereftálico.

Para profundizar y comprender mejor la naturaleza de los crudos derivados de pirólisis de plásticos, deberá complementarse su caracterización con otras determinaciones tales como: **cantidad de oxígeno presente, Indice de acidez, índice de Bromo o Iodo, contenido de gomas y tendencia a la oxidación entre otras**.

Las Parafinas corresponden a la fracción (> C17) de alcanos lineales. Cuando estos están presentes en cantidades relativamente elevadas (> 20 %) y de elevado peso molecular (> C17) le confieren al crudo un punto de vertido (Pour Point) elevado (> 20 °C) y hacen difícil su manejo.

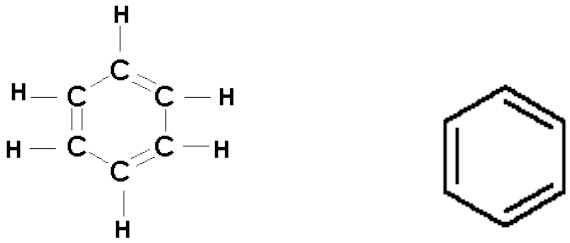
Las Isoparafinas corresponden a los alcanos ramificados tales como el 1,2,3 trimetil pentano, o Iso octano. Estos compuestos son altamente deseables desde el punto de vista de calidad como combustibles vehiculares, tanto para la fracción gasolina como para la fracción Diesel.

La Olefinas o hidrocarburos que presentan uno o más dobles enlaces, aunque normalmente presentes en todo tipo de combustibles, presentan mayor facilidad para la oxidación y por consiguiente mayor tendencia a la formación de lacas y gomas que los hidrocarburos saturados y por consiguiente su presencia debe ser adecuadamente caracterizada en los crudos y en los combustibles vehiculares. Son especialmente reactivas las Diolefinas Conjugadas que son aquellas que presentan dos doble enlaces separados por un enlace simple. Las Olefinas en el ámbito de los hidrocarburos se caracterizan mediante la prueba del Índice de Bromo. En el ámbito de los triglicéridos y ácidos grasos, se caracterizan mediante el Índice de Iodo.

Los Naftenos, corresponden a los Hidrocarburos saturados constituidos por uno o más anillos de átomos de **carbono**. También se denominan cicloparafinas o parafinas de cadena cerrada.
Dentro de la serie de los naftenos, el anillo puede estar formado por un número de átomos de carbono comprendido entre 3 (ciclopropano) y 8 (ciclooctano). Sin embargo, en la Naturaleza tan sólo se encuentran anillos de 5 y 6 átomos de carbono (ciclopentano y ciclohexano) que pueden tener una o más cadenas laterales.
También existen moléculas formadas por 2 o más anillos unidos entre sí de diferentes maneras. El petróleo crudo contiene toda una gama de naftenos, desde los más ligeros hasta los más pesados, los cuales confieren buenas propiedades a los productos comerciales más usados.
En efecto, los naftenos presentes en la **gasolina** poseen generalmente un número de octano bastante alto; además, tienen un buen número de cetano en el **gas-oil** y un punto de fluidez (pour point) bajo, lo cual permite su empleo incluso a bajas temperaturas.

Finalmente, los naftenos confieren buenas características de **viscosidad** a los aceites **lubricantes**.

Los Aromáticos corresponden a todos los **compuestos derivados del benceno,** cuya estructura se muestra a continuación:



Benceno

El benceno (C6H6) es un compuesto cíclico de forma hexagonal, compuesto por 6 átomos de carbono y 6 de hidrógeno y tres dobles enlaces alternados. Cada vértice del hexágono, representa un átomo de carbono, al cual está unido un hidrógeno para así completar los cuatro enlaces del carbono.

El **benceno** es un líquido volátil, incoloro, inflamable, insoluble en agua y menos denso que ella. Se disuelve en disolventes orgánicos como alcohol, acetona y éter entro otros. Es de olor fuerte pero no desagradable, hierve a 80.1°C y se funde a 5.4 °C. Se obtiene mediante la destilación fraccionada del alquitrán de hulla y es utilizado como solvente de resinas, grasas y aceites; es tóxico y resulta peligroso respirar sus vapores por periodos largos

Químicamente son por regla general bastante inertes a la sustitución electrofílica y a la hidrogenación, reacciones que deben llevarse a cabo con ayuda de catalizadores. Esta estabilidad es debida a la presencia de orbitales degenerados (comparando estas moléculas con sus análogos alifáticos) que conllevan una disminución general de la energía total de la molécula.

La caracterización PNA (Parafinas, Naftenos y Aromáticos) es una forma importante para conocer acerca de la composición de los crudos. Uno de los métodos más sencillos que existe es el mencionado por Wuithier (Wuithier, 1971), denominado también el método n.p.PA, (Índice de refracción, densidad y punto de anilina), relativamente simple, basada en el índice de refracción, la densidad y el Número de Anilina de un determinado Crudo. (Ver Trabajo Proaño Crespo).

La caracterización PIONA (Parafinas, Iso-Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos) es una caracterización más avanzada, la cual se realiza por medio de cromatografía gaseosa. Esta especificada en el método **ASTM 5443** y se utiliza para la determinación de parafinas, naftenos y aromáticos por número de carbonos en corrientes de hidrocarburos bajos en

olefinas con puntos de ebullición finales inferiores a 200° C. Los hidrocarburos con puntos de ebullición mayores de 200° C y menores de 270° C son reportados como un solo grupo y las Olefinas, cuando presentes, son hidrogenadas y los saturados resultantes son incluidos en la fracción parafínica o nafténica. Los aromáticos hirviendo desde c9 y superior son reportados como un solo grupo de aromáticos.

Este método no está orientado a la determinación de componentes individuales tales como benceno y tolueno, que son los únicos aromáticos C6 y C7 y Ciclopentano que es el único nafteno C5. El límite inferior de detección para un componente hidrocarburo simple es 0.05% en masa.

Este método es aplicable a mezclas de hidrocarburos incluyendo naftas vírgenes, catalíticas, térmicas, alquiladas y mezcladas.

12.1.9 Caracterización en cuanto a Olefinas (Doble enlaces)

12.1.10Caracterización en cuanto a Compuestos Provenientes de Biomasa (Oxigenados)

La caracterización de los compuestos derivados de la Biomasa y otros compuestos oxigenados presentes en los crudos obtenidos mediante pirólisis de plásticos de deshecho, es con mucho una de las caracterizaciones más importantes que es necesario realizarle a esta clase de productos. Por una parte estos compuestos afectan la estabilidad del crudo, al ser extremadamente reactivos y propensos a la oxidación y repolimerización y por otra parte, durante el fraccionamiento del crudo, muchos de ellos logran pasar con las diversas fracciones de los destilados, induciendo propiedades indeseables en los productos tales como susceptibilidad a la oxidación, susceptibilidad a la formación de gomas, repolimerización de olefinas etc., tanto en las naftas como en los destilados medios Kerosene y Diesel. La presencia de estos compuestos induce cambios paulatinos en las propiedades de los combustibles tales como perdida de la presión de Vapor (RVP), formación de goma soluble y goma precipitada, induce depósitos de goma en los carburadores, encarbonillamiento en el múltiple de admisión de los motores de gasolina y eventual taponamiento y bloqueo de los inyectores de combustible tanto de los motores Diesel como de los motores a gasolina.

12.1.11Azufre

12.1.12 Cloro Orgánico (ASTM D4929-07)

12.2 Para Gasolina (NTC 1380; ASTM 4814)

12.2.1 Densidad o Gravedad API

12.2.2 Curva de destilación ASTM D-86

12.2.3 Numero Octano, MON, RON y AKI

12.2.4 Flash Point

12.2.5 RVP Reid Vapor Pressure

Esta es una determinación que mide la volatilidad de la gasolina, especialmente de sus fracciones de bajo punto de ebullición. Está relacionada con el funcionamiento motor, especialmente en lo relacionado con el arranque en frio. Cuando una gasolina tiene baja presión de vapor, no alcanza a generar suficientes volátiles para iniciar la combustión y el motor puede presentar dificultades para el encendido. En los países que tienen estaciones climáticas marcadas (Invierno frio) y verano, se acostumbra tener dos clases de gasolinas por su presión de vapor. Una de baja presión para el verano calido y otra de más alta presión para el invierno.

Para tener una presión de vapor alta, es necesario garantizar en la gasolina la presencia de compuestos C6, C5 y C4, que son los que le confieren la mayor volatilidad. Esto se logra mediante condensación de los vapores de nafta a muy bajas temperaturas (-0.5° C) o mediante la inclusión de butano y7o Pentano (proceso conocido como Butanización) en las mezclas finales.

Una gasolina rica en olefinas volátiles puede perder con el paso del tiempo presión de vapor RVP debido a la polimerización de sus componentes volátiles. Es así como las gasolinas derivadas de la pirólisis de plásticos pierden RCVP con el tiempo de almacenamiento.

Para medir el RVP se utiliza el procedimiento ASTM D 323 el cual prescribe las condiciones y el aparato para realizar la medición. Este determina el uso de una bomba de presión de dos compartimentos, uno para el líquido y otro para la fase vapor, los cuales se calientan a 37.8 °C (100 °F).

Los resultados de RVP, para naftas provenientes de plástico, destiladas a presión atmosférica a la altura de Bogotá, (2540 msnm y presión atmosférica de 558 mm Hg) han estado entre 60 y 61 kPa recién destiladas y entre 18 y 23 kPa con 3 meses de enejecimiento.

Foto del equipo para la determinación del RVP en el laboratorio del autor

12.2.6 Poder Calorífico

12.2.7 Contenido de Azufre

12.2.8 Contenido de Gomas (Goma Existente)

El contenido de gomas (Goma Existente) determinadas según la norma ASTM D-381 es uno de los mayores problemas que presenta la gasolina de cracking no solo la proveniente de plásticos, sino también la proveniente del petróleo natural y más agudamente la proveniente del cracking del Shale Oil y de las Arenas Bituminosas (Tar Sands) que son sometidas a un fuerte cracking térmico durante su aprovechamiento.

El cracking de hidrocarburos saturados, en general es una operación que crea un déficit de hidrógeno. Este déficit de hidrógeno es asimilado por el proceso generando moléculas que contienen uno (alfa Olefinas) y/o dos dobles enlaces (Di Olefinas) (Alkenos y Dienos)

Para la determinación de Gomas en gasolina, se utiliza la prueba ASTM D 381 mediante la cual se evapora la gasolina con aire a 155°C. El residuo de esta evaporación se pesa como Goma existente.

12.2.9 Prueba de Corrosión al Cobre

12.2.10 Estabilidad a la Oxidación (Período de Inducción)

12.2.11 Índice de Cierre de Vapor ICV

12.2.12 Contenido de Plomo

12.2.13 Contenido de Benceno

12.2.14 Contenido de Aromáticos

12.2.15 Contenido de Agua

12.2.16 Contenido de Oxígeno

12.2.17 Contenido de Etanol

12.3 Para Diesel (NTC 1438; ASTM D-975)

12.3.1 Densidad; Gravedad API

12.3.2 Curva de destilación ASTM D-86

12.3.3 Viscosidad

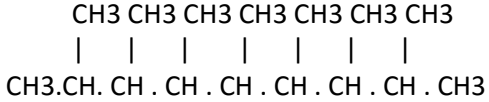
12.3.4 Índice Cetano ASTM D-4737

Así como el octano mide la calidad de ignición de la gasolina, el índice de cetano mide la calidad de ignición de un Diesel. Es una medida de la tendencia del Diesel a cascabelear en el motor.

La escala se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos,

$CH_3 . (CH_2)_{14} . CH_3$, llamado Cetano el cual corresponde al (n-hexadecano)

y



correspondiente al Heptametilnonano.

El n-hexadecano tiene un periodo corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100; el heptametilnonano tiene un periodo largo de retardo y se le ha asignado un cetano de 15. El índice de cetano es un medio para determinar la calidad de la ignición del Diesel y es equivalente al porcentaje

por volumen del cetano en la mezcla con heptametilnonano, la cual se compara con la calidad de ignición del combustible prueba (ASTM D-613). La propiedad deseable de la gasolina para prevenir el cascabeleo es la habilidad para resistir la auto-ignición, pero para el Diesel la propiedad deseable es la auto-ignición.

Típicamente los motores se diseñan para utilizar índices de cetano de entre 40 y 55, debajo de 38 se incrementa rápidamente el retardo de la ignición.

En las gasolinas, el número de octano de las parafinas disminuye a medida que se incrementa la longitud de la cadena, mientras que en el Diesel, el índice de cetano se incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena. En general, los aromáticos y los alcoholes tiene un índice de cetano bajo. Por ello el porcentaje de gasóleos desintegrados, en el Diesel, se ve limitado por su contenido de aromáticos.

Muchos otros factores también afectan el índice de cetano, así por ejemplo la adición de alrededor de un 0.5 por ciento de aditivos mejoradores de cetano incrementan el cetano en 10 unidades. Estos aditivos pueden estar formulados con base a alquilnitratos, amil nitratos primarios, nitritos o peróxidos. La mayoría de ellos contienen nitrógeno y tienden, por lo tanto, a aumentar las emisiones de NOx.

El índice de cetano es una propiedad muy importante, sin embargo existen otras relevantes que caracterizan la calidad del combustible

12.3.5 Número Cetano

El Número Cetano hace referencia al valor del parámetro medido especialmente en un Motor de referencia llamado (CFR) mientras que el Índice Cetano hace referencia a un valor calculado mediante correlaciones del Número Cetano con otras propiedades del combustible tales como su curva de destilación, su gravedad específica, su Índice de refracción y en algunos casos su espectro Infrarrojo.

12.3.6 Contenido de Azufre

12.3.7 Contenido de Aromáticos (BTEX)

12.3.8 Prueba de corrosión al Cobre

12.3.9 Color

12.3.10 Carbón Micro (Conradson..?)

12.3.11 Agua

12.3.12 Punto de Vertido -Pour Point-

12.3.13 Temperatura de Obstrucción del Filtro (CFPP)

12.3.14 Punto de Nube -Cloud Point-

12.3.15 Punto de Inflamación -Flash Point-

12.3.16 Cenizas

> The method summary of ash content test: Take ashless filter paper as ignition core. Ignite the sample in the crucible to make it burning to ash and carbon residue. Heat the carbon residue at 775℃ in the high temperature furnace to make it convert to ash. Then cool down and weigh the mass.

12.3.17 Lubricidad

12.3.18 FAME

12.3.19 Poder Calorífico

12.3.20 Punto de Anilina

12.3.21 Estabilidad a la oxidación.

According to John Scheirs (Scheirs, Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics; Overview of Commercial Pyrolysis Processes for Waste Plastics, 2006) in their discussion about storage stability of diesel,

STORAGE STABILITY OF PLASTIC-DERIVED DIESEL FUEL

As diesel ages a fine sediment and gum forms in the fuel brought about by the reaction of diesel components with oxygen from the air. The fine sediment and gum will block fuel filters, leading to fuel starvation and engine failure. Frequent filter changes are then required to keep the engine operating. The gums and sediments do not burn very efficiently in the engine and can lead to carbon and soot deposits in injectors and other combustion surfaces.

Diesel fuel made from the thermal cracking of plastics is more susceptible to oxidation and polymerization than refinery-made diesel fuels. This is because plastic-derived diesel fuels generally have terminal unsaturation (i.e. double bonds) at the ends of the diesel chains as a result of the β-scission chain cleavage. Over time free radicals that form in the plastic-derived diesel fuels during storage cause the diesel chains with double bonds (α-olefins) to polymerize resulting in a sludgy sediment also known as 'gum'.

Factors which decrease storage life of diesel:

• fuel composition, especially the presence of olefins and styrene monomer in the plastic-derived fuel;
• exposure to high temperatures;
The ageing process can be accelerated by the following conditions:
• contact with zinc, copper or metal alloys containing them. These metals will quickly react with diesel fuel to form unstable compounds;
• exposure to dust and dirt containing trace elements, that can destabilize the fuel (such as copper and zinc).
The expected life of a diesel fuel is indicated by the oxidation stability test (ASTM D-2274). The test measures how much gum and sediment will be deposited after conditioning the fuel at 95°C in the presence of oxygen for 16 h. It roughly corresponds to a years of storage at 25°C. A result of less than 20 mg/L of sediment and gum after the test is considered acceptable for normal diesel.

In order to improve the stability of synthetic diesels and biodiesels it is necessary to add free-radical trapping additives known as antioxidants (such as DTBHQ, IONOX-220, Vulkanox ZKF, Vulkanox BKF, and Baynox). Butylated hydroxy toluene (BHT) in particular prevents oxidation and radical polymerization reactions that can lead to diesel fuel ageing.
The nominal antioxidant concentration required to give diesel fuel an extended storage stability and suppress polymerization, is 1000 ppm (i.e. 1000 mg/kg).
HSD Stabilizer (Diesel Stabilizer) additive is a multicomponent, oil soluble formulation, specially designed to maintain the total sediments level in diesel fuel within the specified limits, as per ISO 1460:1995. The additive will ensure that the diesel does not deteriorate on storage and the fuel system is protected from deposit formation and corrosion.

The additive consists of three major components, namely:

Antioxidant. Fuel oils are subject to deterioration due to oxidation and this occurs both during storage and in service. Oxidation gives rise to formation of gums and sludge.
Olefinic compounds produced by cracking are more susceptible to oxidation. Gum is the product of a series of oxidation and polymerization reactions. Antioxidants function by combining with peroxide free radicals and by decomposing hydroperoxides into stable substances. The antioxidants used in the additive are a combination of sterically hindered phenol-type antioxidants.
Detergent. The detergent and dispersant, keeps oil insoluble combustion products in suspension and also prevents resinous-like oxidation products from agglomerating into

solid particles. Thus they prevent formation of deposits on metal surfaces, oil thickening and sludge deposition. The component used is ethoxylated products of alkyl phenols.
Metal deactivator. Metal deactivator prevents precipitation of metal ion oxidation reactions and precipitation of insoluble metal compounds. Metal deactivator in combination with other antioxidants, shows strong synergistic effects. Oxygen and moisture present,
diffuse through oil film and cause corrosion. Amine derivative, used in the additive has good water-displacing properties. They impede sludge formulation, disperse sediments and reduce corrosion in various fuel systems.

12.3.22 Estabilidad Térmica

Esta consiste en medir la estabilidad del Diesel mediante el siguiente procedimiento: Se calienta 50 ml a 150 °C durante 3 hrs, en presencia de Aire a presión atmosférica. Después de sometido al tratamiento, se filtra y se observa la reflectancia del Filtro contra una escala patrón que va de 100 a 0. Mientras más limpio quede el filtro (Reflectancia 100 %), más estable será el Diesel.

12.4 Para Fuel Oil o Bunker

12.4.1 Sedimento y Agua. BSW (Basic Sediment and Water)

12.4.2 Pour Point

12.4.3 Poder Calorífico

12.4.4 Contenido de Azufre

12.4.5 Cenizas

13 Resultados de las pruebas químicas realizadas en Laboratorios de Terceros.

Por: Felipe Calderón Sáenz, Pablo Andrés Calderón Tobón
V1.2 Septiembre 12 de 2015

1. INTRODUCCION

En el presente informe se presentan y analizan los resultados de las pruebas de laboratorio realizadas a la Gasolina, Diesel, Fuel Oil y Crudo Liviano, entre ellos un Querosén. Estas pruebas se llevaron a cabo en los siguientes laboratorios: **Laboratorio de Crudos y Derivados CRYDE de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Laboratorio de Cromatografía y Espectrometría de Masas –Crommass- de la Universidad Industrial de Santander, Laboratorio Intertek, Laboratorios SGS Bogotá y Laboratorio SGS Houston Texas USA.** Las pruebas consistieron en la realización de una serie de análisis para verificar la calidad y el funcionamiento de los combustibles, así como algunas cromatografías de gases para conocer mejor la composición del Crudo Liviano que se produjo en desarrollo de esta investigación.

2. OBJETIVOS

Determinar los valores analíticos de los principales parámetros de los combustibles producidos en el prototipo, Gasolina, Diesel, Crudo Liviano y Fuel Oil. Estas determinaciones facilitan la comprensión de su futuro comportamiento en las pruebas de desempeño respectivas a cada combustible. También se buscó caracterizar un Crudo Liviano mediante cromatografía de gases, de tal manera conocer su composición de forma más detallada.

Determinar si los combustibles descritos están listos para proceder con las pruebas de desempeño.

3. METODOLOGÍA

Para realizar las pruebas analíticas necesarias para el desarrollo de este estudio, se acudió a laboratorios de gran trayectoria en los análisis de petróleo crudo y sus derivados. De tal manera fueron enviadas 12 muestras al **Laboratorio de Crudos y Derivados de la Universidad Nacional de Colombia** en Medellín. Las muestras corresponden a gasolinas GA-1, GA-2 y Ga-3; diesel DIE-1, DIE-2 y DIE-3; Crudo TQ-1, TQ-2, PA-1 y KE-1; Fuel Oil FO-1 y FO-2. En la tabla a continuación de detalla información adicional sobre las muestras.

Muestra	Origen
GA-1	Gasolina corriente 100% de una estación de servicio tradicional
GA-2	Mezcla al 50% de Gasolina corriente tradicional con Gasolina producto de despolimerización catalítica
GA-3	Gasolina 100% producida mediante despolimerización catalítica
DIE-1	Diesel corriente 100% de una estación de servicio tradicional
DIE-2	Mezcla al 50% de Diesel corriente tradicional con Diesel producto de despolimerización catalítica
DIE-3	Diesel 100% producido mediante despolimerización catalítica
FO-1	Bunker de destilación de combustibles producto de despolimerización catalítica
FO-2	Fraccion de producto mas pesado generado directamente por despolimerización catalítica
TQ-1	Muestra de Crudo Liviano proveniente del tanque de almacenamento transitorio
TQ-2	Muestra de Crudo Liviano proveniente del tanque de almacenamento principal
PA-1	Muestra de Crudo Parafínico obtenido en la primera etapa del prototipo
KE-1	Muestra de Querosén o Fuel Oil No. 1 producto de despolimerización catalítica

Con el fin de profundizar los conocimientos de los combustibles vehiculares producidos por esta investigación (gasolina y diesel), que debido a su uso exigen las condiciones de calidad más estrictas de todos, fueron enviadas muestras de gasolina GA-3 y Diesel DIE-3 a los laboratorios de **Intertek** en Bogotá y Cartagena.

Los resultados de estas pruebas fueron discutidos y comparados con las normas vigentes para petróleo y sus derivados. De tal forma la gasolina fue sometida a la norma técnica colombiana NTC-1380, el diesel a la NTC-1438, el fuel oil y el Crudo KE-1 a la ASTM-D396 y los demás crudos fueron comparados con la especificación de un crudo de Rubiales.

Para analizar de manera más completa la composición del crudo producido mediante despolimerización catalítica, se solicitó correr una muestra de crudo TQ-2 en una cromatografía de gases mediante el método ASTM-D6733 muestra que debió ser enviada a los Laboratorios de **SGS en Houston Texas USA.** La empresa sin embargo reportó el resultado mediante el método ASTM-D7900, resultados estos, que de alguna manera son comparables con los del método ASTM D 6733 solicitado inicialmente.

Igualmente se realizaron un análisis de caracterización del Crudo mediante cromatografía gaseosa C6 hasta C25, un análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) y un análisis BTEX a la Gasolina GA-3 con el fin de conocer el porcentaje de estos aromáticos en los productos de la destilación en el Laboratorio Crom Mass de la **Universidad Industrial de Santander.**

4. RESULTADOS ANALÍTICOS UNAL MEDELLÍN E INTERTEK

El análisis de los resultados se dividió en dos secciones debido a las diferentes naturalezas de los mismos. Primero se abordaron las pruebas realizadas por **Intertek** y el **Laboratorio de Crudos y Derivados de la Universidad Nacional de Colombia** en Medellín, para posteriormente analizar la prueba realizada por **SGS.**

4.1 Resultados de Determinaciones Analíticas de Gasolina

COMPILADO RESULTADOS GASOLINA				Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellin			Intertek
Parámetro	Unidades	Método ASTM	Estándar NTC 1380	Gasolina GA-1	Gasolina GA-2	Gasolina GA-3	
Agua por Destilación	Volumen en %	D95	< 0,2	0,0	0,0	0,0	N/A
Benceno	Volumen en %	D5060	< 0,9	N/A	N/A	N/A	0,67
Contenido de Azufre	Masa en %	D4294	< 0,09	N/A	N/A	N/A	0,033
Contenido de Gomas	Masa en %	D381	< 0,005	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,5
Corrosión al Cobre	N/A	D130	Max 1	1A	1A	1A	N/A
Gravedad API	Grados API	D287 (D1298)	N/E	60,5	54,8	56,3	51,08
Estabilidad a la Oxidación	Minutos	D525	> 240	N/A	N/A	N/A	235,0
Índice de Cierre de Vapor	kPa	N/E	< 124	N/A	N/A	N/A	28,998
Numero de Octano	RON	D2699	N/E	N/A	N/A	N/A	82,7
Numero de Octano Motor	MON	D2700	N/E	N/A	N/A	N/A	73,7
Índice Antidetonante	Promedio RON y MON		> 84	N/A	N/A	N/A	78,2
Plomo	g/L	D5059	< 0,013	N/A	N/A	N/A	0
Presion de Vapor	kPa	ASTM D-323	< 65	62,00	62,00	61,25	23,8
Destilacion							
Punto Inicial Ebullición	°C	D86	N/E	39,5	43,5	54,0	50,0
5% Recuperado	°C	D86	N/E	N/A	N/A	N/A	82,0
10% Recuperado	°C	D86	< 70	54,0	60,0	91,5	95,0
20% Recuperado	°C	D86	N/E	N/A	N/A	N/A	110,0
30% Recuperado	°C	D86	N/E	N/A	N/A	N/A	132,0
50% Recuperado	°C	D86	77 - 121	93,5	121,0	135,0	136,0
60% Recuperado	°C	D86	N/E	N/A	N/A	N/A	141,0
70% Recuperado	°C	D86	N/E	123,0	126,0	146,0	147,0
80% Recuperado	°C	D86	N/E	N/A	N/A	N/A	157,0
90% Recuperado	°C	D86	< 190	165,5	167,5	178,0	180,0
Punto Final Ebullición	°C	D86	< 225	197,0	212,0	222,5	210,0
Recuperado	Volumen en %	D86	N/E	98,6	98,5	98,5	N/A
Residuo	Volumen en %	D86	< 2,0	0,9	1,0	1,0	N/A
Perdida	Volumen en %	D86	N/E	0,5	0,5	0,5	N/A

4.1.1 Contenido de Agua

Según los análisis realizados por ambos laboratorios bajo el método ASTM-D95, no se encontró agua en las muestras. De esta manera todas las muestras de gasolina pasan la norma.

4.1.2 Benceno

El benceno es un compuesto aromático el cual es considerado dañino para la salud para el ser humano, por lo tanto la norma establece un contenido máximo de 0,9% en volumen, límite que no es superado por la gasolina GA-3 analizada en **Intertek.**

4.1.3 Contenido de Azufre

La combustión de gasolina con contenidos de azufre, genera sustancias que pueden ser dañinas para el medio ambiente, por lo tanto la norma admite un máximo de 0,09% en masa de este heteroátomo, límite que no es superado por la gasolina GA-3 analizada en **Intertek.**

4.1.4 Contenido de Gomas

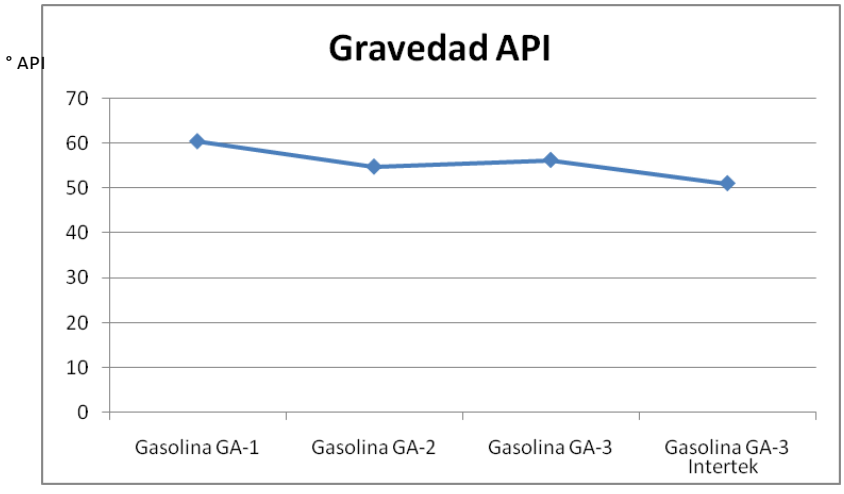
El contenido de gomas es un parámetro muy importante a revisar, puesto que la presencia de estas puede causar taponamientos en los sistemas de alimentación de combustible de los motores de encendido por chispa. La norma define un contenido máximo de 0,005% en masa; sin embargo los resultados de los dos laboratorios mencionados son inconsistentes o no tienen la resolución necesaria para someterse a la norma técnica colombiana, a pesar de haber sido realizado bajo el método americano ASTM-D381.

4.1.5 Corrosión al Cobre

La corrosión al cobre mide de cierta manera la capacidad corrosiva del combustible analizado. Los resultados de esta prueba van en una escala alfanumérica de 1A hasta 4C. La norma define que la gasolina no puede pasar de la primera clasificación 1A y 1B que producen apenas en el cobre una ligera pérdida de brillo. Todos los resultados para GA-1, GA-2 y GA-3 fueron en la clasificación 1A.

4.1.6 Gravedad API

La gravedad API es una escala usada para la medición de la densidad de un hidrocarburo líquido. Es utilizada para petróleos ya que es más sensible representado densidades menores o iguales a la del agua, siendo 10 grados API la densidad de la misma y aumentando a medida que el producto analizado disminuye su densidad. En la siguiente figura se muestran los resultados.



La grafica muestra que la gasolina tradicional es un poco más ligera que la gasolina producida mediante despolimerización catalítica. Este parámetro no es regulado por la norma técnica colombiana ni la ASTM.

4.1.7 Estabilidad a la Oxidación

Este parámetro busca identificar la facilidad con la que una gasolina puede oxidarse o degradarse. Las unidades son en minutos ya que se define cuanto tiempo requiere para presentar oxidación a una alta temperatura, condición que acelera esta reacción. La norma define un tiempo mínimo de 240 minutos, la cual es casi alcanzada por la muestra GA-3 analizada por **Intertek, la cual presentó un tiempo de 235 minutos.** Este resultado se considera bueno teniendo en cuenta que la gasolina GA-3 producida mediante despolimerización catalítica no se encontraba aditivada, proceso que inhibe la oxidación.

4.1.8 Índice de Cierre al Vapor

Este parámetro es regulado por la norma debido a que si no se cumple, la succión de la bomba de combustible de los automotores podría vaporizar el combustible en la manguera de alimentación y generar un corto en el suministro del mismo hacia el motor. Este valor es calculado a partir de la medición de la presión de vapor. Este resultado fue calculado únicamente para la muestra GA-3 analizada en **Intertek**, sin embargo la presión de vapor reportada por este laboratorio presenta inconsistencias que serán abarcadas en la discusión de dicho parámetro. Es por esta razón que la gasolina GA-3 se encuentra muy por debajo de la norma.

4.1.9 Índice Antidetonante

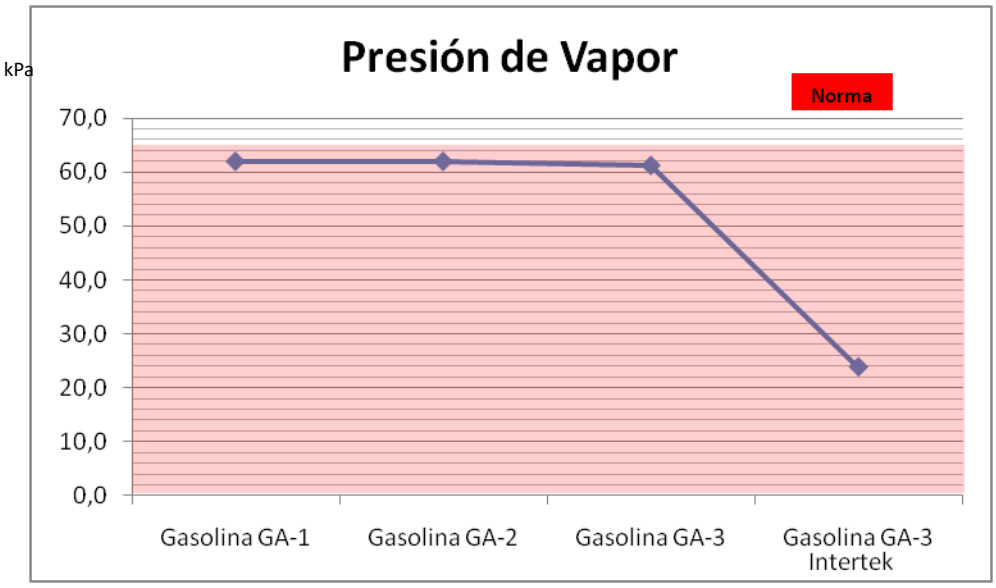
El índice antidetonante es un parámetro muy importante que determina la manera en que la gasolina hace explosión en el cilindro del motor. Como este comportamiento es difícil de medir, se realizan dos pruebas a condiciones diferentes en las cuales se determinan los valores RON y MON. El promedio de dichos valores corresponde al índice antidetonante, que la norma lo define como mínimo 84 para gasolina corriente. La gasolina GA-3 analizada en **Intertek** no alcanza a cumplir obteniendo un 78,2. La pequeña diferencia hace que a la altura sobre el nivel del mar de Bogotá, no se perciban sus efectos.

4.1.10 Contenido de Plomo

El plomo es un metal pesado nocivo para la salud del ser humano, por producir fuertes trastornos cerebrales. Hace unas décadas era usado como un aditivo que aumentaba el índice antidetonante de la gasolina, pero actualmente ha sido fuertemente controlado por su alta toxicidad. La norma establece un máximo de 0,013 g/L. La gasolina GA-3 analizada en **Intertek** no registra contenido alguno de esta sustancia.

4.1.11 Presión de Vapor

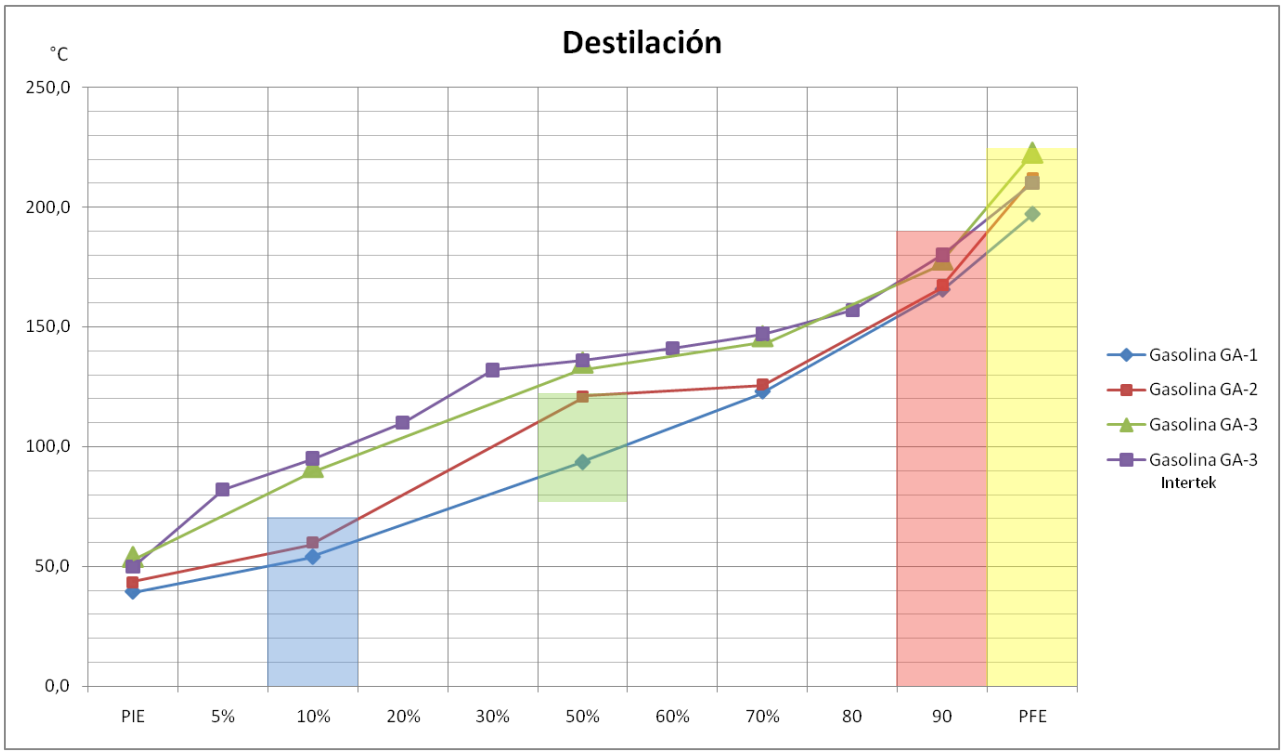
La presión de vapor es un parámetro que mide la volatilidad de las gasolinas, condición que es necesaria para el correcto funcionamiento del motor, pero que en magnitudes muy grandes es contraproducente. La norma establece un valor máximo de 65 kPa.



Todos los resultados arrojados por las pruebas de laboratorio se encontraron dentro de la norma. El valor de la gasolina GA-3 analizada en **Intertek** se considera **inconsistente**, pues su valor es demasiado bajo. Ninguna gasolina podría presentar una volatilidad tan baja.

4.1.12 Destilación

La destilación por fracciones que sigue el método ASTM-D86 genera una curva de volumen destilado vs temperatura que permite deducir cierta información acerca de su composición y su funcionamiento motor. En la siguiente grafica se presentan los resultados de las cuatro muestras de gasolina analizadas en los laboratorios.



A primera vista se confirma de cierta manera la tendencia marcada por la prueba de Gravedad API, dejando la gasolina tradicional corriente como la más ligera y volátil del grupo y el caso contrario con las gasolinas producidas por esta investigación. Una gasolina más pesada puede contener mayor cantidad de calorías por gramo, dando mayor potencia al motor, pero al ser menos volátil, puede presentar problemas el momento del encendido y marcha en frio. Según la norma que define los limites para el 10%, 50%, 90% destilado y el punto final de ebullición, las muestras GA-1 y GA-2 cumplen la norma para motores vehiculares encendidos por chispa. Las muestras GA-3 cumplieron la última mitad de los parámetros, mostrando menor volatilidad de la necesaria en la primera mitad. Aparte de lo anteriormente mencionado, la norma establece que en la destilación no puede haber un residuo mayor al 2% en volumen, todas las muestras estuvieron por debajo de ese límite, asegurando así la correcta validez de la prueba.

4.2 Resultados de Determinaciones Analíticas de Diesel

COMPILADO RESULTADOS DIESEL				Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellin			Intertek
Parámetro	Unidades	Método ASTM	Estándar NTC 1438	Diesel DIE-1	Diesel DIE-2	Diesel DIE-3	
Agua por Destilación	Volumen en %	D95	< 0,05	0,0	0,0	0,0	N/A
Agua por Karl Fischer	PPM	D6304	< 500	N/A	N/A	N/A	124,8
Aromáticos	Volumen en %	D1319	< 35	N/A	N/A	N/A	10,1
Cenizas	Masa %	D482	< 0,01	0,003	0,002	0,001	0,002
Color	N/A	D1500	Max 3	1,2	3,0	4,0	8,0
Contenido Azufre	PPM	D2622	< 500	N/A	N/A	N/A	180,621
Corrosión a Lámina de Cobre	N/A	D130	Max 2	1A	1A	1A	1A
Gravedad API	N/A	D287 (D4052)	N/E	33,8	37,5	41,0	40,56
Indice Cetano	N/A	D976	> 45	50,09	55,50	61,58	61,43
Lubricidad	µm	D6079	< 450	N/A	N/A	N/A	240
Punto de Inflamación	°C	D93	> 52	61,0	61,0	72,0	62,5
Punto de Nube	°C	D2500	N/E	-3,0	4,0	8,0	12
Residuo Carbón Conradson	Masa en %	D189	< 0,2	0,016	0,020	0,020	0,575
Viscosidad Cinemática	cSt (mm^2/s)	D-445	1,9 - 5,0	3,770	3,457	4,273	3,193
Destilacion							
Punto Inicial Ebullición	°C	D86	N/E	167,5	166,5	176,0	N/A
50% Recuperado	°C	D86	N/E	293,5	288,5	287,5	N/A
90% Recuperado	°C	D86	< 360	345,0	349,5	342,5	N/A
95% Recuperado	°C	D86	N/E	363,5	361,5	349,5	N/A
Punto Final Ebullición	°C	D86	< 390	370,5	362,5	350,5	N/A
Recuperado	Volumen en %	D86	N/E	98,5	98,5	98,5	N/A
Residuo	Volumen en %	D86	N/E	1,0	1,0	1,0	N/A
Perdida	Volumen en %	D86	N/E	0,5	0,5	0,5	N/A

4.2.1 Contenido de Agua

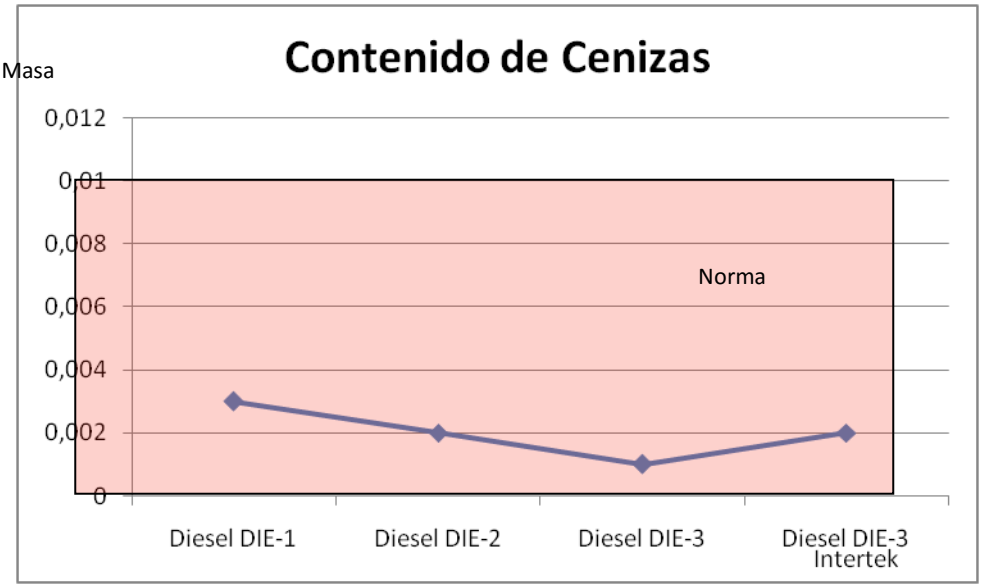
El contenido de agua fue realizado con diferentes métodos en cada laboratorio. En **Intertek** se utilizó un método más preciso y de mayor resolución. La norma técnica colombiana NTC 1438 define que el diesel corriente motor no puede contener más de 500 PPM de agua, ya que esta estimula la degradación del combustible. Con el método utilizado en la **Universidad Nacional de Colombia** no se logró percibir ninguna cantidad de agua, sin embargo con el método más avanzado de **Intertek**, el diesel DIE-3 mostró un contenido de 124,8 PPM, muy inferior a la norma.

4.2.2 Contenido de Aromáticos

El contenido de aromáticos es regulado ya que los compuestos que hacen parte de ese grupo se consideran más contaminantes, de esta manera la norma define un máximo contenido en volumen de máximo 35%. La muestra DIE-3 analizada en **Intertek** cumple la norma con apenas un 10,1% en volumen de aromáticos.

4.2.3 Contenido de Cenizas

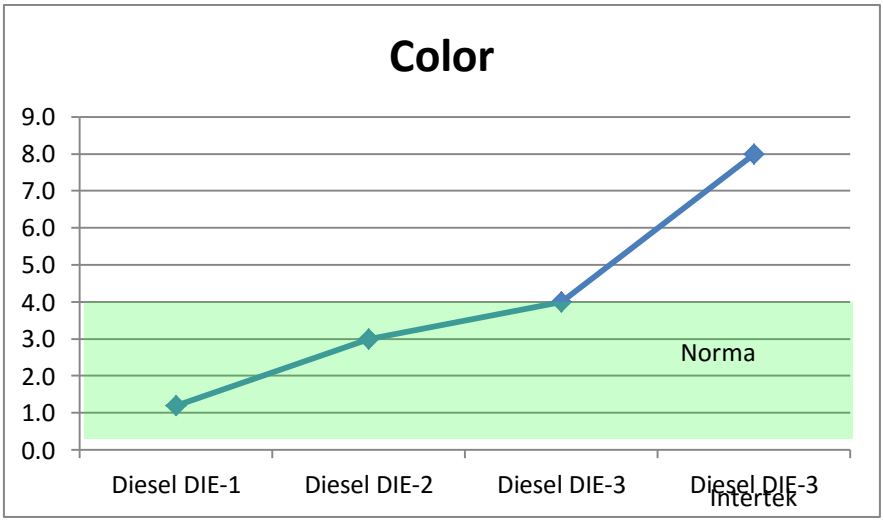
Según la norma el contenido de cenizas no puede superar el 0,01% en masa, ya que esto ocasionaría que los motores presentaran mayor acumulación de sólidos en su interior, así como mayor emisión de material particulado a la atmosfera. En la siguiente grafica se muestran los resultados.



El contenido de cenizas de todas las muestras analizadas fue muy bajo y por debajo de la norma. Se evidencia cierta tendencia a tener un menor contenido de cenizas los combustibles realizados por esta investigación.

4.2.4 Color

La norma técnica colombiana exige que el color sea máximo de 3.0 en una escala definida por la ASTM D1500 de 0,5 a 8.0.



Las muestras de diesel DIE-03 en los dos laboratorios no cumplieron la norma mientras que las muestras DIE-1 y DIE-2 si las cumplen. Vale la pena recordar que los combustibles producidos por esta investigación no han sido aditivados, situación que los oscurece a través del tiempo.

4.2.5 Contenido de Azufre

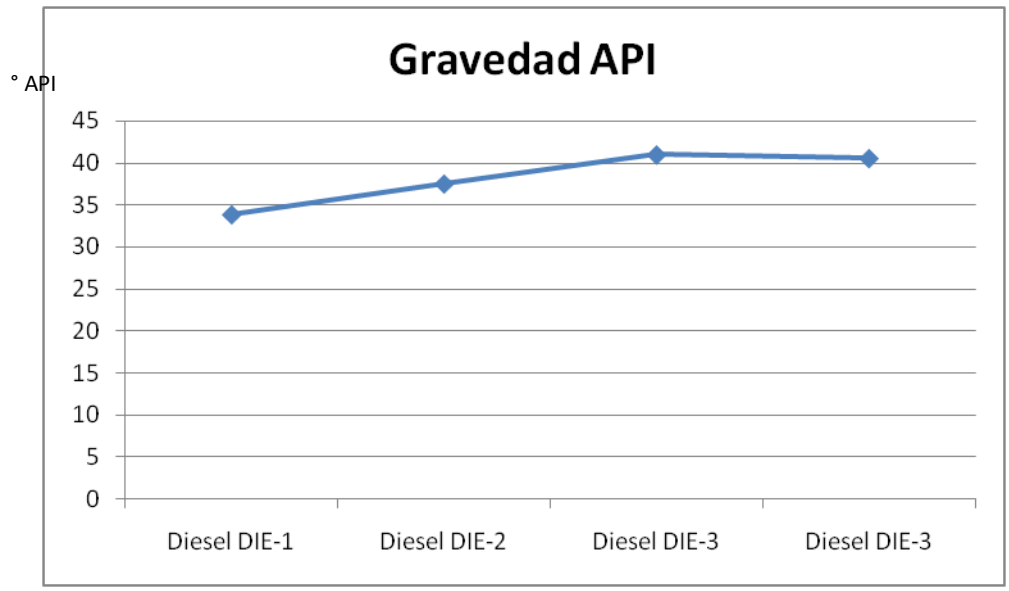
La combustión de diesel azufrado produce sustancias contaminantes para el medio ambiente, por lo tanto la norma establece un contenido máximo de 500 PPM. La muestra DIE-3 analizada en **Intertek** presentó un valor de 180,621 PPM, cumpliendo la norma con holgura.

4.2.6 Corrosión al Cobre

La corrosión al cobre mide de cierta manera la capacidad corrosiva del combustible analizado. Los resultados de esta prueba van en una escala alfanumérica de 1A hasta 4C. La norma define que el diesel puede ser como máximo clasificación 2. Todos los resultados para DIE-1, DIE-2 y DIE-3 fueron clasificación 1A.

4.2.7 Gravedad API

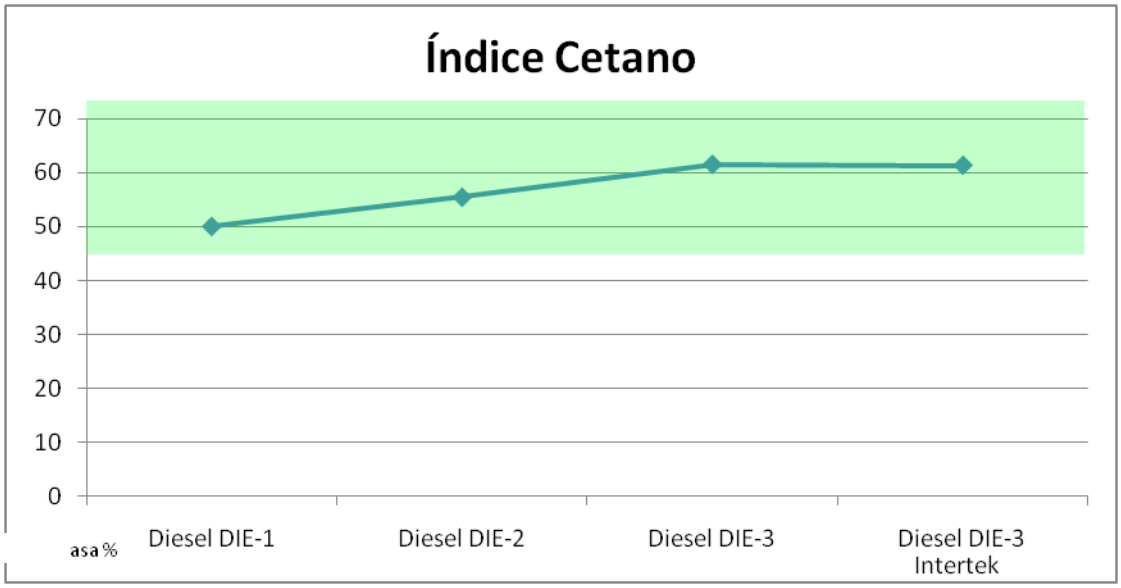
La gravedad API es una escala usada para la medición de la densidad de un hidrocarburo líquido. Es utilizada para petróleos ya que es más sensible representado densidades menores o iguales a la del agua, siendo 10 grados API la densidad de la misma y aumentando a medida que el producto analizado disminuye su densidad. En la siguiente figura se muestran los resultados.



La grafica muestra que el diesel tradicional es un poco más pesado que el diesel producido mediante despolimerización catalítica. Este parámetro no es regulado por la norma técnica colombiana ni la ASTM.

4.2.8 Índice Cetano

El índice cetano es un parámetro muy importante ya que determina el retraso y la calidad de la ignición del combustible una vez entra a la cámara de combustión del cilindro del motor. La norma exige un mínimo de 45,0.



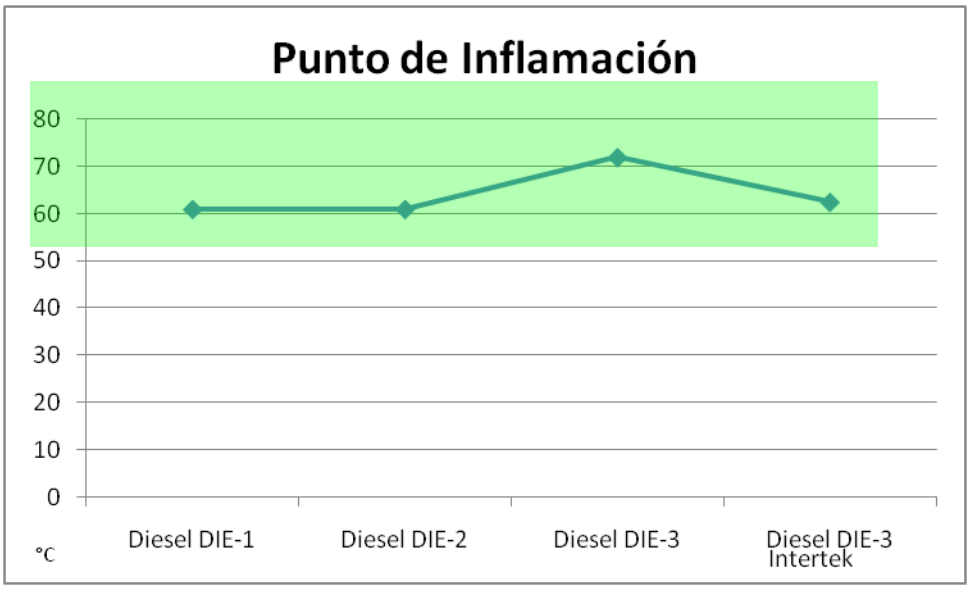
Todas las muestras tuvieron valores superiores a la norma, presentándose la tendencia a ser mayores en los combustibles producidos por esta investigación.

4.2.9 Lubricidad

La lubricidad es un factor muy importante del diesel, ya que el mismo combustible tiene un papel lubricante en el motor, que asegura su correcto funcionamiento y la vida útil del mismo. La norma dice que la lubricidad debe ser menor a 450 μm, lo que quiere decir que la lubricidad reportada por **Intertek** de 240 μm para la muestra DIE-3 es muy buena. Esta prueba se realiza mediante un dispositivo mecánico que deja un rayón sobre una superficie teniendo como lubricante presente el producto a analizar. En el caso que la profundidad de este rayón (medida en micrómetros) sea menor, se consideran mejores las propiedades lubricantes del combustible.

4.2.10 Punto de Inflamación

El aseguramiento de un punto de inflamación alto es fundamental para el funcionamiento de los motores diesel, ya que estos tienen una manera de hace ignición muy diferente a los motores de encendido por chispa que utilizan gasolina, el cual es un combustible altamente volátil. El punto de inflamación es la temperatura a la cual un combustible es capaz de hacer ignición por el simple contacto de una llama o una chispa. La norma establece que el diesel debe tener un punto de inflamación mayor a 52°C. Todas las muestras se encuentran dentro de la norma.



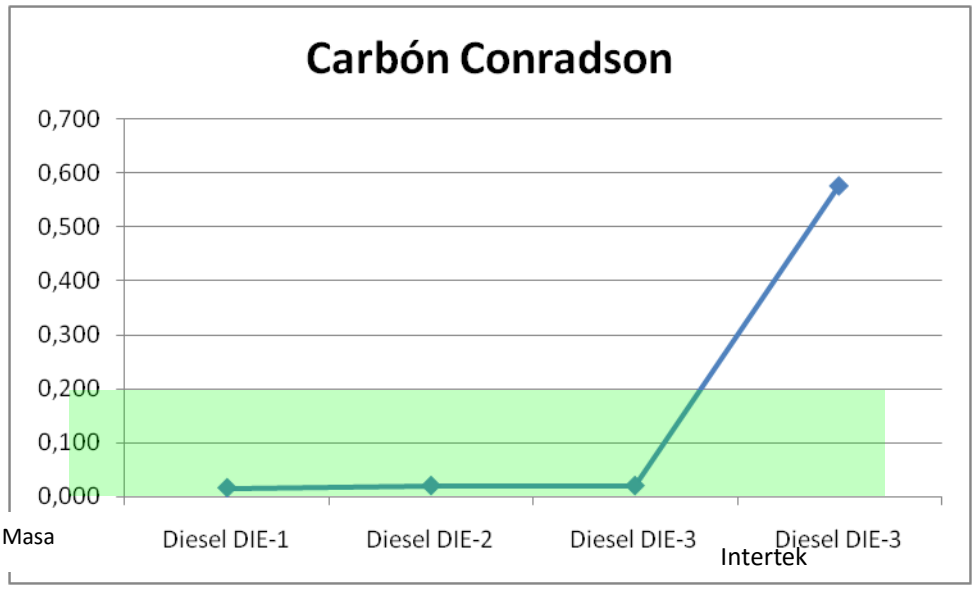
4.2.11 Punto de Nube

El diesel es un aceite que al disminuir su temperatura empieza a formar cristalizaciones en suspensión, las cuales le otorgan opacidad al mismo. Estas cristalizaciones son solidas y podrían llegar a presentar malos funcionamientos en el motor. La norma no establece un estándar, este puede variar según la temperatura ambiente de la zona destinada a su consumo. Los valores se presentan en la siguiente grafica.

Se evidencia una clara tendencia hacia un mayor valor del punto de nube de los combustibles producidos por esta investigación. El diesel corriente tradicional tiene la temperatura más baja de punto de nube.

4.2.12 Residuo Carbón Conradson

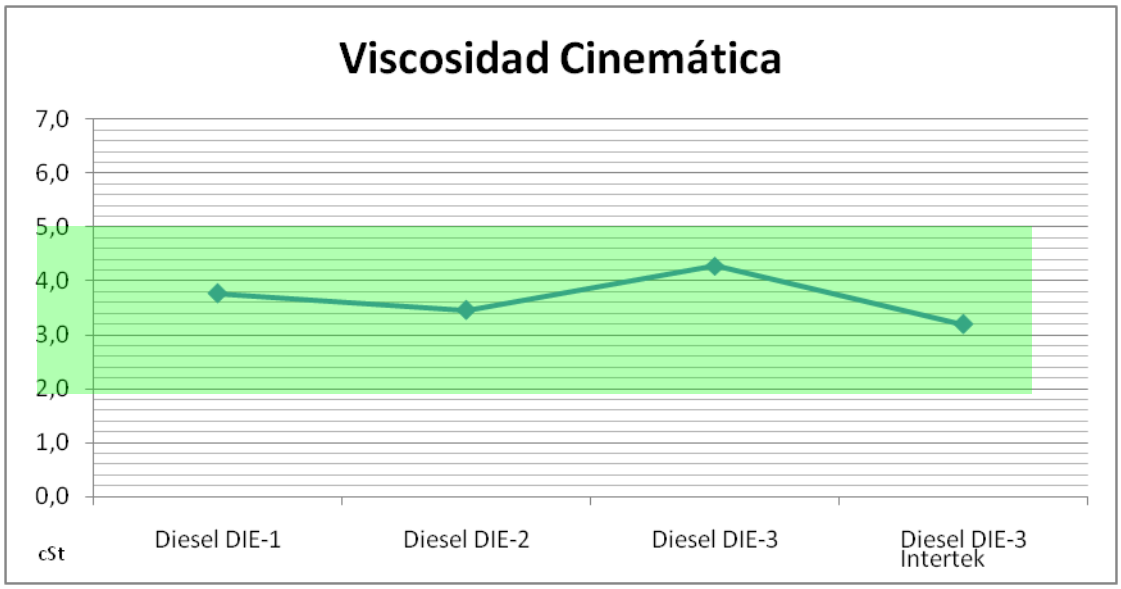
Este parámetro mide la cantidad de carbón residual que quedaría después de la evaporación y pirolisis completa de un hidrocarburo. Esta prueba es aplicable generalmente a productos del petróleo no volátiles los cuales se degradan parcialmente durante destilación a presión atmosférica. La magnitud de este parámetro puede definir la tendencia a la formación de coque, situación no deseada dentro de los motores diesel. Los resultados de las pruebas se muestran en la siguiente grafica.



La norma permite un contenido máximo de carbón residual del 0,2% en masa. Todas las pruebas realizadas por la **Universidad Nacional de Colombia** estuvieron muy por debajo del máximo establecido. Sin embargo el resultado reportado por **Intertek** se sale desproporcionadamente de los límites. Por lo tanto ese último resultado se considera inconsistente.

4.2.13 Viscosidad Cinemática

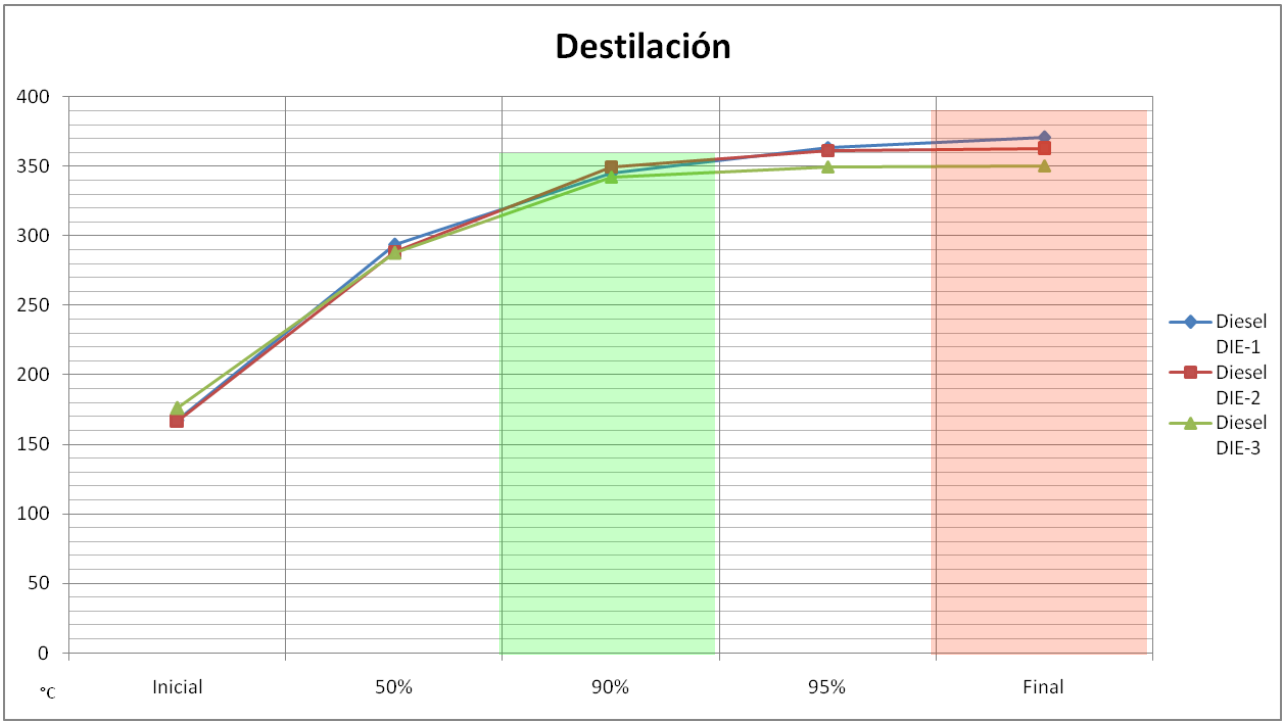
La viscosidad es un parámetro que mide la resistencia de un líquido a fluir. La viscosidad se conoce comúnmente como el “grosor” de algún líquido, ya sea un hidrocarburo, una pintura, etc. Altas viscosidades harán que el sistema de alimentación de combustible en el motor trabaje forzado y la efectividad de la atomización de dicho combustible se verá perjudicada afectando el funcionamiento del motor. Bajas viscosidades afectarán el papel lubricante del combustible dentro del motor, afectando su vida útil. La norma establece que la viscosidad cinemática del diesel para motor debe están entre 1,9 y 5,0 cSt. A continuación la grafica muestra los resultados de las pruebas.



Todos los resultados de las pruebas realizadas en ambos laboratorios se encuentran dentro del rango especificado por la norma técnica colombiana.

4.2.14 Destilación

La destilación por fracciones que sigue el método ASTM-D86 genera una curva de volumen destilado vs temperatura que permite deducir cierta información acerca de su composición y su funcionamiento motor. En la siguiente grafica se presentan los resultados de las cuatro muestras de Diesel analizados en los laboratorios.



Los resultados de las tres muestras se comportan de manera muy similar entre ellas. Se evidencia un final de la destilación (después del 90%) más ligero por parte de los combustibles producidos por esta investigación. Sin embargo las variaciones son muy pequeñas y todas las muestras se encuentran dentro de los rangos establecidos por la norma técnica colombiana.

4.3 Resultado de Determinaciones Analíticas de Fuel Oil

Debido al uso que se le da a estos productos, la norma es muy flexible y no se exigen grandes parámetros de calidad. Estos combustibles son quemados generalmente en equipos industriales con sistemas de combustión que aceptan una gran gama de variaciones en el producto.

LABORATORIO DE CRUDOS Y DERIVADOS UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MEDELLIN					
Parámetro	**Unidades**	**Método ASTM**	**Fuel Oil N° 1**	**Fuel Oil N° 2**	**Estándar ASTM D396**
Agua y Sedimentos	Volumen en %	D96	0,2	0,2	N/E
Cenizas	Masa en %	D482	0,018	0,025	< 0,15
Contenido de Azufre	Masa en %	D129	0,19	0,2	< 1,0
Poder Calorífico	BTU/Lb	D240	19794	19690	18250,0
Punto de Fluidez	°C	D97	33,0	33,0	N/E

4.3.1 Contenido de Agua y Sedimentos

El agua y sedimentos en combustibles puede ser problemático según el uso que se le dé, en el caso de Fuel Oil, los equipos industriales que lo consumen no son muy sensibles pequeñas cantidades de agua. La norma estadounidense ASTM-D369 no especifica una cantidad. Los resultados para las dos muestras fueron de 0,2% en volumen de agua.

4.3.2 Contenido de Cenizas

El contenido de cenizas es un parámetro importante a medir, pues una tendencia alta a la generación de estas partículas, llevara al equipo industrial a necesitar con mayor frecuencia mantenimiento en el sistema de combustión. La norma establece un máximo de 0,15% en masa, el resultado para el Fuel Oil N° 1 o FO-1 fue de 0,018% y para el Fuel Oil N°2 o FO-2 fue de 0,025%. Los resultados obtenidos se encontraron muy por debajo del límite máximo.

4.3.3 Contenido de Azufre

La quema de combustibles azufrados genera contaminantes perjudiciales para el medio ambiente, los cuales deben ser evitados al máximo. La norma ASTM no define un contenido máximo para este tipo de combustibles, sin embargo el Ministerio de Medio Ambiente de Colombia definió para el año 2006 un límite máximo de 1,0% en masa de azufre. El resultado para el Fuel Oil N° 1 o FO-1 fue de 0,19% y para el Fuel Oil N°2 o FO-2 fue de 0,2%. Los resultados obtenidos se encontraron muy por debajo del límite máximo.

4.3.4 Poder Calorífico

El poder calorífico puede ser el parámetro más importante para las industrias, pues en la medida que sea mayor, menos combustible necesitaran para accionar motores o alcanzar las temperaturas deseadas en los equipos. El resultado para el Fuel Oil N° 1 o FO-1 fue de 19794 BTU/Lb y para el Fuel Oil N°2 o FO-2 fue de 19690 BTU/Lb. Los resultados obtenidos fueron ligeramente mayores a una referencia obtenida por Colcrudos S.A.S., en la cual para una muestra de Fuel Oil N° 6 reportan 18250 BTU/Lb.

4.3.5 Punto de Fluidez

El punto de fluidez es la temperatura a la cual el hidrocarburo empieza a tener la capacidad de ser vertido, es decir, de fluir libremente. Este parámetro es importante, porque según el punto de fluidez del Fuel Oil, puede ser necesario o no un sistema de precalentamiento del combustible previo al sistema de alimentación de equipo. Por lo tanto la norma no establece un parámetro, ya que este se debe ajustar a las necesidades específicas del usuario. Para las dos muestras analizadas, los resultados fueron de 33°C.

4.4 Resultados Determinaciones Analíticas para Crudo Liviano

LABORATORIO DE CRUDOS Y DERIVADOS UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MEDELLIN								
Parámetro	**Unidades**	**Método ASTM**	**Crudo TQ-1**	**Crudo TQ-2**	**Crudo PA-1**	**Crudo KE-1**	**Crudo Rubiales**	**Estándar ASTM D396 FO No. 1**
Agua y Sedimentos	Volumen en %	D96	Trazas	Trazas	0,0	0,0	0,1	< 0,05
Contenido de Azufre	PPM	D7220	156,5	161,5	150	116,6	13700	N/E
Gravedad API	Grados API	D287	44,4	43,7	44,7	44,6	12,7	> 35
Densidad	g/cm3	D287	0,8044	0,8076	0,8031	0,8035	0,9843	< 0,8500
Punto de Fluidez	°C	D97	-3,0	-3,0	24,0	-30,0	> 10	< -18,0
Viscosidad Saybolt	SUS	D88	32,0	32,0	37,0	32,0	1701,0	31,3 - 32,6

El petróleo crudo no tiene estándares pues es obtenido de manera natural y sus propiedades son inherentes a infinidad de condiciones donde se formó. Se utilizará como referencia un Crudo Rubiales que es actualmente obtenido en Colombia por la industria petroquímica. Para el Crudo KE-1 que corresponde realmente a un Querosén, se aplicó el estándar ASTM-D396 con los valores correspondientes al Fuel Oil N° 1 que corresponde en la práctica a Querosén.

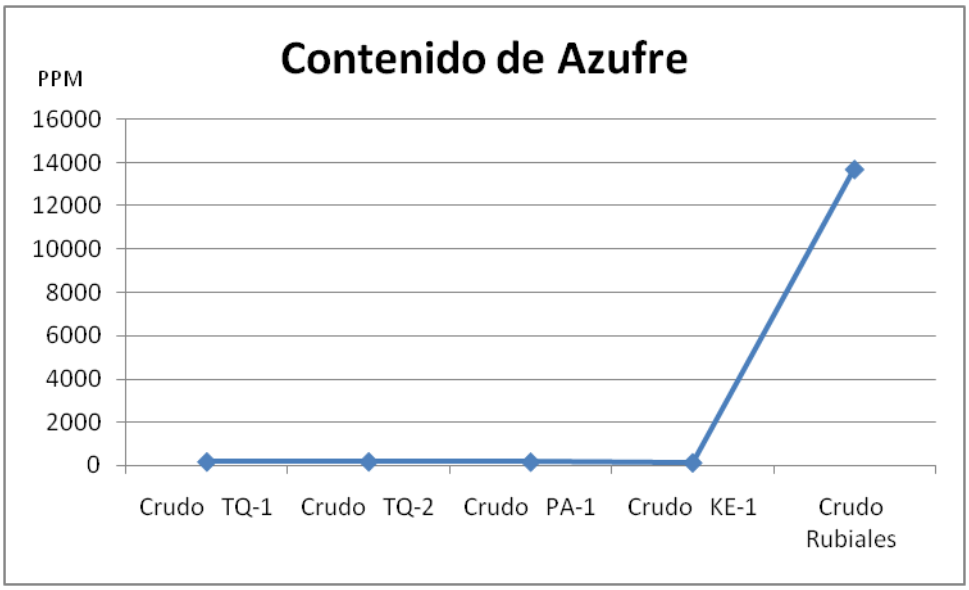
4.4.1 Contenido de Agua y Sedimentos

El contenido de agua y sedimentos reportado para un Crudo Rubiales fue de 0,1% en volumen, el estándar para Querosén exige que sea menor a 0,05% en volumen. Para los Crudos TQ-1 y TQ-2 el laboratorio reporta "Trazas" indicando una cantidad muy pequeña que era inferior a la mínima resolución de la prueba utilizada. Para el Crudo PA-1 y KE-1 no se reportaron cantidades de agua alguna.

4.4.2 Contenido de Azufre

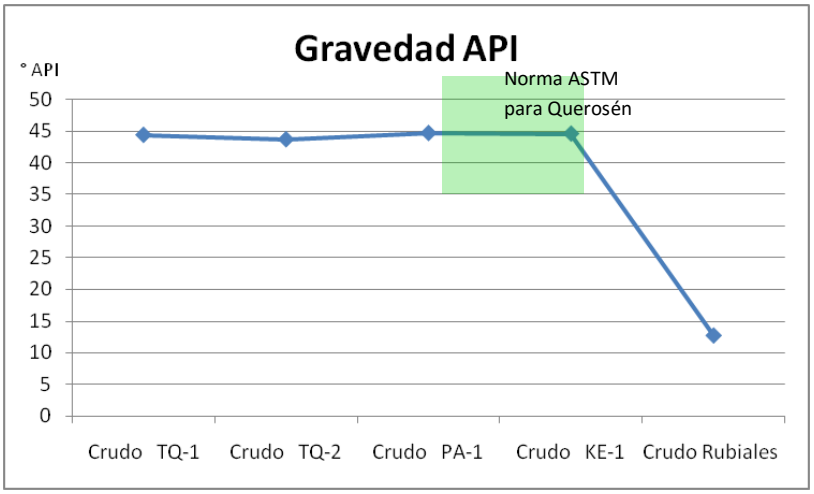
No existe un estándar para el contenido de azufre en los Crudos. Estos productos generalmente son desulfurizados por la industria petroquímica; tampoco existe una norma por parte de ASTM para el contenido de azufre en Querosén. Para referencia el Crudo Rubiales reporta un contenido de 13700 PPM, el

cual es normal, mientras que ninguna de las muestras analizadas por el laboratorio superó las 200 PPM. Esta gran diferencia se debe a que los crudos de extracción petroquímica suelen tener grandes concentraciones de azufre de manera natural, mientras que los producidos media despolimerización catalítica son de bajas concentraciones de esta sustancia.



4.4.3 Gravedad API

La gravedad API es una escala usada para la medición de la densidad de un hidrocarburo líquido. Es utilizada para petróleos ya que es más sensible representado densidades menores o iguales a la del agua, siendo 10 grados API la densidad de la misma y aumentando a medida que el producto analizado disminuye su densidad. En la siguiente figura se muestran los resultados.

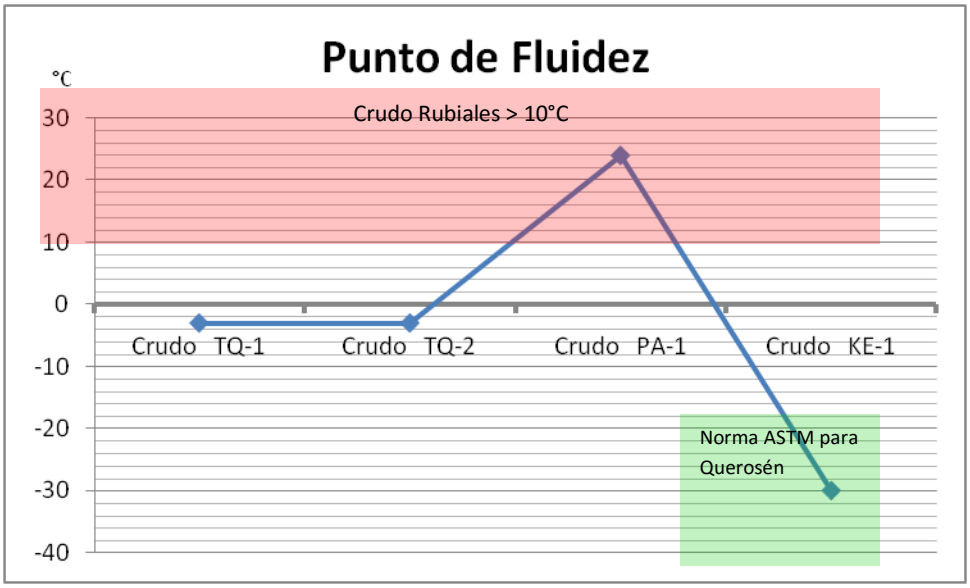


El Crudo Liviano KE-1 que se compone de la fracción correspondiente al Querosén cumple con la norma ASTM que define un mínimo de 35° API para dicho combustible. El resto de pruebas registran gravedades mayores a 40° API al igual que el Querosén. La gran diferencia con el Crudo Rubiales es una de las razones

por las cuales se le llama Crudo Liviano a los productos de despolimerización catalítica desarrollados por esta investigación.

4.4.4 Punto de Fluidez

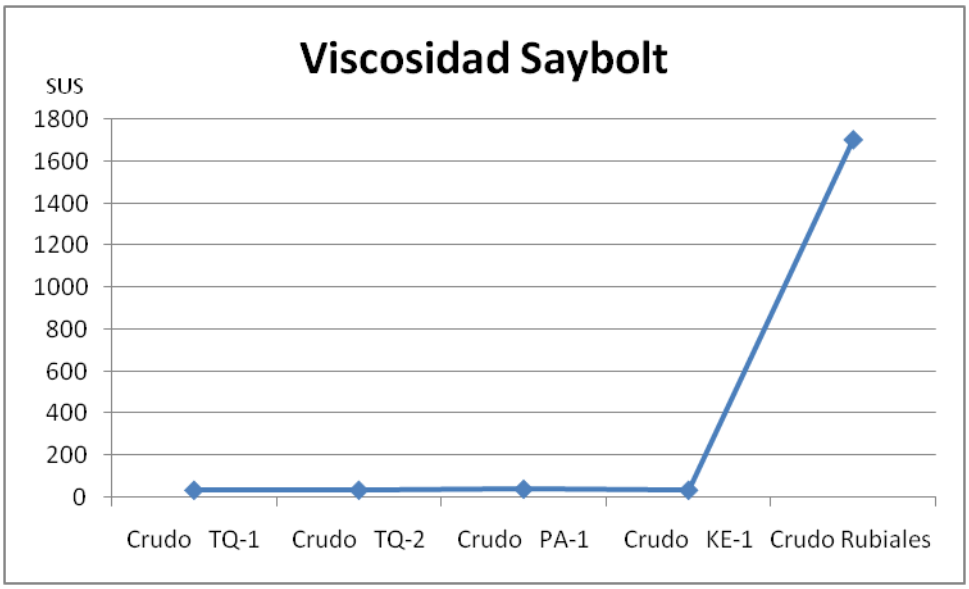
El punto de fluidez como se mencionaba anteriormente es la temperatura a la cual el hidrocarburo puede empezar a fluir. En la siguiente tabla se muestran los resultados. Para el Querosén se exige por la norma ASTM-D396 un punto de fluidez mínimo de -18°C.



El Querosén o Crudo KE-1 cumple con los requisitos establecidos por la norma. El Crudo PA-1 posee un alto punto de fluidez debido a que se produjo durante una fase inicial del prototipo al cual le hacían falta mejoras que fueron siendo instaladas con el paso del tiempo, resultando en Crudos Livianos como los TQ-1 y TQ-2 con puntos de fluidez inferiores a 0°C.

4.4.5 Viscosidad Saybolt

Esta prueba mide la viscosidad cinemática en una escala llamada SUS (Segundos Saybolt Universal) que es utilizada comúnmente para petróleo crudo y sus derivados. La viscosidad es lo que comúnmente se conoce como el "grosor" del líquido en cuestión. Los resultados para los Crudos TQ-1, TQ-2, PA-1 y KE-1 fueron 32,0 SUS, 32,0 SUS, 37,0 SUS y 32,0 SUS respectivamente. El Crudo Rubiales presenta una viscosidad de 1701,0 SUS. El Crudo KE-1 cumple con la norma ASTM para Querosén que define que la viscosidad debe estar entre 31,3 y 32,6 SUS. Los datos se muestran en la grafica a continuación.



5. RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES REALIZADA POR SGS PARA EL CRUDO LIVIANO No. 2.

El conocimiento de los componentes a lo largo de la distribución de puntos de ebullición de los crudos estabilizados es importante para la comercialización, programación y procesamiento de petróleo crudo en la industria petrolera. Las Pruebas D7169 y el método IP 545 tienen por objeto brindar información sobre tal distribución en aceites crudos, pero son susceptibles a errores significativos en la parte inicial liviana de la distribución así como en la recuperación de masa de todo el petróleo crudo debido a la interferencia impuesta por el diluyente disolvente. El método de ensayo D7900 permite la determinación más precisa de los componentes de la parte inicial de la curva de destilación de punto de ebullición más bajo, además de proporcionar importante información de nivel de componentes desde C1 a C9 (nonano) y recuperación de masa más precisa hasta C9 (nonano).

La norma ASTM D7900 especifica el método para determinar la distribución de componentes e intervalo de ebullición de hidrocarburos presentes en el petróleo crudo estabilizado hasta e incluyendo n-nonano. Un petróleo crudo estabilizado se define como aquel que debe tener una presión de vapor Reid equivalente o inferior a 82,7 kPa. Los resultados de este método de ensayo se pueden combinar con los de Método de Prueba D7169 e IP 545 para dar una distribución de puntos de ebullición completos de un aceite crudo. Ver el Método de Ensayo D7169 (IP 545) para la fusión de estos resultados para dar un análisis de crudo más completo. Este será realizado en una fase posterior al presente proyecto. Por el momento, el presupuesto asignado a este proyecto alcanzó y fue hasta identificar los componentes de la fracción liviana (<C12).

Para realizar este ensayo, se envió una muestra del Crudo No. 2 (Crudo del Tanque TQ 2) correspondiente a una mezcla de crudos estandarizados de las operaciones Nos. 8 a 25 al laboratorio de SGS en Houston Texas USA.

Los resultados de dicha prueba, realizada según la metodología ASTPM D7900 pueden verse en el anexo de este informe y permiten realizar las siguientes observaciones:

El cromatograma realizado con una extensión de 80 minutos, arrojó una recuperación del 27.022 % sin incluir los estándares Internos.

El análisis separó aproximadamente 330 componentes, de los cuales solo se alcanzó a identificar 100 componentes aproximadamente o sea el 30 % de los mismos. Esto confirma la complejidad de los crudos derivados de la pirólisis del plástico.

Para la fracción con punto de ebullición inferior a 225°C, en compuestos que pudieron ser reconocidos, se obtuvo la siguiente distribución PIONA

%

Parafinas……..…1.702724
Isoparafinas……2.887097
Olefinas……..……0.139671
Naftenos……..…4.434585
Aromáticos……..3.221339

Suponiendo que los compuestos no identificados que formaron parte del resto del 27 % de la fracción recuperada en el cromatograma, tuviesen la misma distribución grupal que los compuestos identificados, la fracción volátil (p. eb < 225 °C) del Crudo N. 2 tendría aproximadamente la siguiente composición porcentual:

n. Paraffins	1.702724	13.75%
Isoparaffins	2.887097	23.31%
Olefins	0.139671	1.13%
Naphtenes	4.434585	35.80%
Aromatics	3.221339	26.01%
	12.385416	100%

Esta composición indica que la fracción volátil del Crudo No. 2 tiene el centro de gravedad repartido en cantidades casi iguales de Parafinas (n-Parafinas + iso-Parafinas) y Naftenos, 37.1 y 35.8 % respectivamente, seguidas de Aromáticos 26.0 % y pocas olefinas, 1.1%.

El Octanaje para la fracción con Temperatura Media de Ebullición TMB de 100 °C, o Numero RON calculado para esta fracción, de acuerdo con los datos de la gráfica anexa es el siguiente:

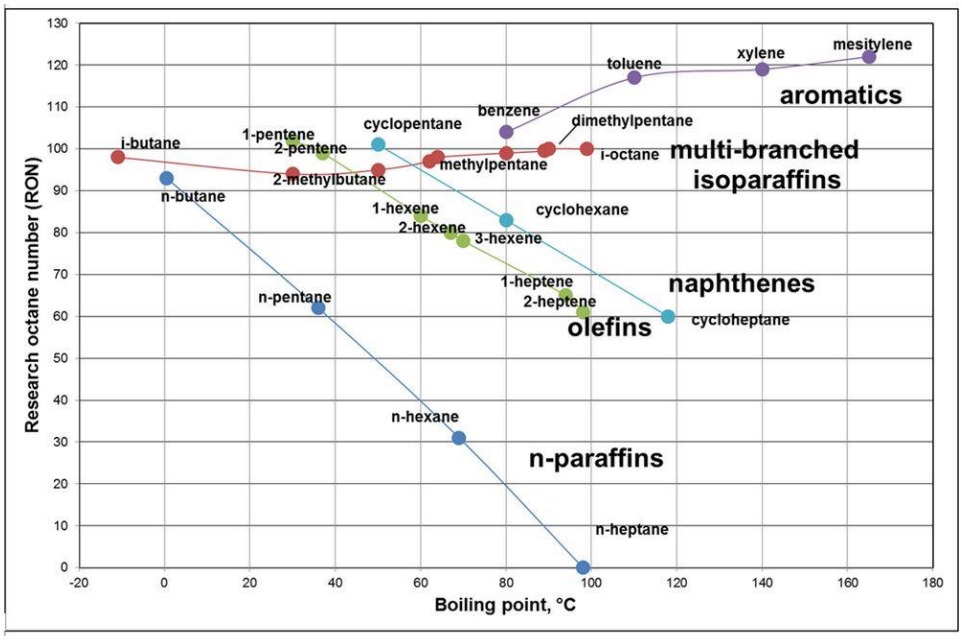


FIGURE 2.

Research octane numbers of different hydrocarbons

Tomado de: The Use of Ionic Liquids in the Oligomerization of Alkenes

Csaba Fehér1, Eszter Kriván2, Zoltán Eller2, Jenő Hancsók2 and Rita Skoda-Földes1
[1] University of Pannonia, Institute of Chemistry, Department of Organic Chemistry, Hungary
[2] University of Pannonia, Department of MOL Hydrocarbon and Coal Processing, Hungary

RON Calculado para la Gasolina GA-3 (Fracción con P. Eb < 225 °C del Crudo No. 2)

			RON Fracción TMB de 100 °C	RON Calculado
		% v/v		
n. Paraffins	1.702724	13.75%	0	0.00
Isoparaffins	2.887097	23.31%	100	23.31
Olefins	0.139671	1.13%	60	0.68
Naphtenes	4.434585	35.80%	70	25.06
Aromatics	3.221339	26.01%	115	29.91
	12.385416	100%	RON Ponderado	78.96

Este valor acuerda bien con el valor reportado por el Laboratorio de **INTERTEK** (Ver pag 4. del presente Informe).

La fracción superior al dodecano permanece sin caracterización química y será identificada detalladamente en una etapa posterior de este estudio. Sin embargo dados los valores hallados para el Kuop de estos crudos, de 12.3 (Ver Análisis de Crudo No. 126), podemos confirmar que se trata de

crudos mixtos con un alto porcentaje de componentes Parafínicos y Nafténicos. También se puede afirmar que dada la tendencia del Poliestireno, principal aportante de aromáticos, a formar Estireno Monómero durante la pirólisis, fracción que destila por debajo de 225 °C, es posible, y otros análisis parecen confirmar esta hipótesis, que la fracción con punto de ebullición >225 °C, sea más parafínica y menos aromática que la fracción más liviana. Hacia esta conclusión apunta el hecho de que el Índice Cetano de la fracción Diesel sea alrededor de 63. (Recordemos que mientras más parafínico sea un Diesel, más alto será su índice Cetano).

Para el contenido total de Aromáticos, dicha norma establece unos valores permisibles máximos entre 28 y 35 ml/100 ml, para gasolina corriente y extra respectivamente siendo el contenido encontrado de aromáticos en esta muestra de gasolina GA-3 de 26.01 ml/100ml.

Por su parte, el contenido de Olefinas autorizado para la categoría 3 de las gasolinas oxigenadas con etanol anhidro combustible desnaturalizado, para motores de combustión interna de encendido por chispa es de 18% v/v y la Gasolina GA-3 reportó un contenido de olefinas de 1.13 %, siendo este un aspecto favorable por cuanto permite anticipar que el control de la oxidación no será un problema mayor.

6. RESULTADOS DE LAS CARACTERIZACIONES REALIZADAS POR LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.

6.1 Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos)

El análisis de la composición de los crudos de petróleo es infinitamente complejo.
Un esquema de análisis simple consiste en dividir un crudo en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (fracción SARA). La fracción de saturados está compuesta por hidrocarburos saturados no polares, lineales, ramificados y cíclicos.
Los aromáticos, que contienen uno o más anillos aromáticos, son más polarizables. Las otras dos fracciones, resinas y asfaltenos, tienen constituyentes polares. La distinción entre los dos, es que los asfaltenos son insolubles en un exceso de heptano (o pentano), mientras que las resinas son miscibles en estos solventes. Este sistema de clasificación es útil porque identifica las fracciones del crudo que se refieren a la estabilidad de los asfaltenos y por lo tanto permite la identificación de los crudos con potencial para generar problemas por asfaltenos.

El análisis aquí realizado excluyó la fracción de volátiles con P. eb. < 200 °C ya que en esta fracción no tiene importancia la presencia de Asfaltenos y Resinas. Sin embargo el resultado se reporta sobre la base total, incluyendo el grupo con P. eb. < 200 °C como volátiles.

El resultado fue el siguiente: (Ver Resultados Anexos)

Analisis SARA		
Saturados	59.20	84.94%
Aromáticos	6.80	9.76%
Resinas	3.40	4.88%
Asfaltenos	0.30	0.43%
	69.70	100.00%
Volátiles	30.6	

Comparamos este resultado, con el resultado promedio de 50 crudos analizados por el Instituto Colombiano del Petróleo y reportados en el trabajo:

"Predicción del Análisis SARA de Crudos Colombianos aplicando espectroscopía FTIR-ATR y métodos quimiométricos; Lesly Viviana Meléndez Correa y Adriana Lache García. Tesis de Grado Universidad Industrial de Santander; Facultad de Ciencias; Escuela de Química; Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular; Bucaramanga; 2010"

Muestra Nº	S (%w)	A (%w)	R (%w)	A (%w)
Promedio	*36,99*	*30,10*	*26,98*	*5,93*
Max	*66,21*	*41,23*	*39,08*	*17,91*
Min	*15,01*	*20,43*	*8,60*	*0,17*

Vemos que la muestra de Crudo No. 2, derivado del Plástico, ajustado sin volátiles, presenta 84.94 % de Saturados, 9.76 % de Aromáticos, 4.88 % de Resinas y 0.43 % de Asfaltenos.

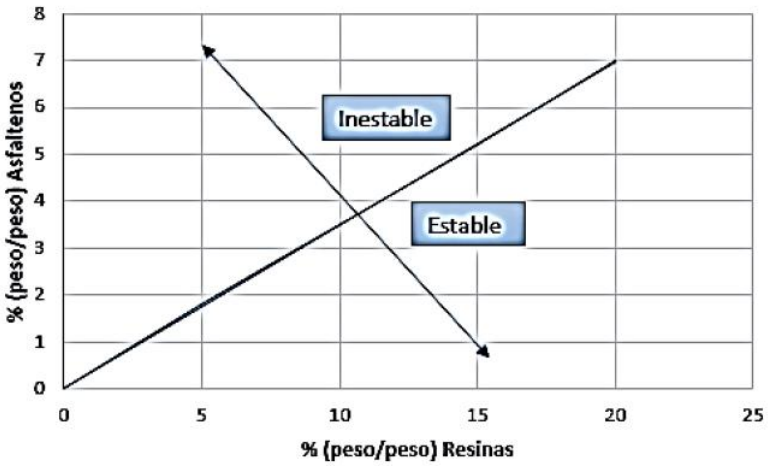
En este tipo de análisis, dentro del grupo de los Saturados, se encuentran los Naftenos. Por lo cual en este análisis el grupo de Saturados esta conformados por n-Parafinas + Iso Parafinas + Naftenos todo lo cual representa el 84.94 % del crudo analizado.

Es interesante comparar el contenido de aromáticos de esta fracción, de 9.76 % con el contenido de aromáticos de la fracción volátil (p. Eb < 225°C) el cual fue de 29.91 %. Esto significa que los aromáticos presentes en este crudo, se concentran durante la destilación en la fracción volátil. Si tenemos en cuenta que la fracción volátil (p. Eb < 225°C) es aproximadamente un 30 % del total de esta muestra de crudo y que esta fracción contiene cerca del 30 % de aromáticos, tendremos el 9% de aromáticos totales presentes en el crudo recuperados en la fracción volátil, mientras que nosotros tenemos 0.0976 x 0.7 = 6.8 % de aromáticos recuperados en la fracción más pesada (Querosene + Diesel + Bunker). Este parece ser el reparto de los productos del cracking catalítico térmico del Poliestireno, el cual rinde un 65 % aproximadamente en Estireno Monómero que destilaría dentro de la fracción volátil (P. Eb < 225 °C) y un 35 % entre Dímero y Trímero, los cuales quedarían en la fracción menos volátil.

Relación Asfaltenos/Resinas

Las resinas constituyen la fracción del petróleo que mantiene a los asfaltenos dispersos en el crudo en forma de nano-agregados. Cuando la relación másica asfaltenos/resinas es disminuida por debajo de 0.35, el crudo se considera estable. En la figura 4, el porcentaje en peso de asfaltenos versus el

porcentaje en peso de resinas, permite ilustrar la zona de la estabilidad e inestabilidad de los asfaltenos [40].



Estabilidad de los asfaltenos en función de la relación Asfaltenos/Resinas. Fuente adaptada: Delgado (2015).

En nuestro caso, la relación Asfaltenos/Resinas dio 0.088 permitiendo clasificar este crudo desde este punto de vista como un crudo muy estable.

6.2 Análisis BTEX de la Gasolina GA-3

Este análisis se realizó con el fin de conocer el contenido de Benceno así como de otros aromáticos volátiles, especialmente Tolueno, Etilbenceno, y Xilenos (orto, meta y para) presentes en la muestra de Gasolina GA-3 obtenida en desarrollo del proyecto.

Es conocida la regulación mediante la cual, las Gasolinas de uso auto motor no deberán contener más de 1% v/v de Benceno. Esta regulación obedece a razones de salud pública, fundamentalmente por las emisiones que se producen durante el llenado de los tanques de los carros en las estaciones de servicio fundamentalmente por su contenido de Benceno, el más volátil componente de esta familia.

El resultado de este análisis presentó las siguientes concentraciones:

Análisis BTEX	
	mg/L
Benceno	5220
Tolueno	23200
Etilbenceno	37300
p- Xileno	1450
m- Xileno	3800
o- Xileno	2800
Total	73770

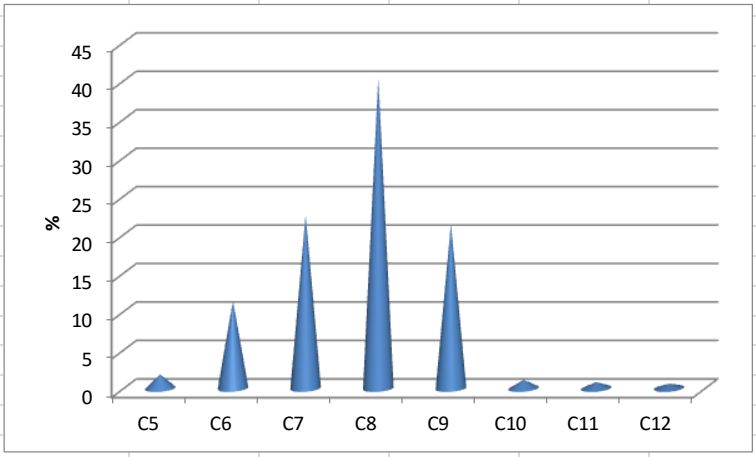
La Norma Técnica Colombiana NTC 1380 sexta revisión (2015) que regula la composición de la Gasolina Motor en Colombia, establece un contenido permisible de benceno del 1 % v/v (1 ml/100 ml) para la gasolina corriente y el 2 % v/v (2 ml/100 ml) para la Gasolina Extra. Esto en Benceno con una densidad de 0.8786 gr/ml equivale a contenidos de entre 8786 y 17572 mg/L con lo cual esta gasolina GA-3, cumple con las especificaciones de dicha norma. No se establecen regulaciones para los demás componentes de esta familia.

Finalmente con respecto a este análisis es conveniente anotar que en las dos repeticiones cromatográficas corridas, se presentó un pico en el minuto 18.6 no identificado y que muy posiblemente corresponde a otro producto aromático tal como el estireno monómero o algún otro derivado del benceno.

6.3 Análisis de Cromatografía C6-C25

Para este análisis, la extracción-concentración simultánea de los compuestos de la muestra se llevó a cabo usando la técnica de microextracción en fase sólida (SPME), con monitoreo en fase vapor (*headspace*) empleando una fibra de sílice fundida recubierta con poli(acrilato) de 85 µm de espesor (PA-85 µm). La separación y detección de sustancias aisladas se realizó en un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 6890 Plus* acoplado a un detector selectivo de masas (MSD, *Agilent Technologies* 5975) operado en el modo de barrido completo de radiofrecuencias (*full scan*). La columna empleada en el análisis fue DB-5MS (*J & W Scientific*, Folsom, CA, EE.UU.) [5%-fenil-poli(metilsiloxano), 60m x 0.25 mm x 0.25 µm]. La inyección se realizó en modo *Split* (10:1) con el dispositivo de SPME.
Este análisis de esta fracción liviana, muestra una distribución de compuestos de carbono del 40.4 % centrada sobre C8, excéntrica a hacia el lado liviano, C6 = 11.4 % y C10 = 1.1 %

Compuestos No. de Carbonos	Cantidad Relativa %
C5	1.8
C6	11.4
C7	22.6
C8	40.4
C9	21.4
C10	1.1
C11	0.8
C12	0.6



Distribución de los Hidrocarburos obtenidos por GC-MS presentes en la fase Vapor de las muestras de condensados del Crudo No. 1 de acuerdo con el No. de átomos de Carbono.

Lo anterior permite inferir que la fracción volátil del Crudo No. 1 podría ser una excelente nafta la cual podrá servir para procesos ulteriores de reformado y/o hidrogenación siendo una muy buena base para el desarrollo de gasolinas motor de alto octanaje.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En cuanto a la gasolina, los resultados de las pruebas confirman que la GA-3, gasolina 100% pura producida mediante despolimerización catalítica cumple con el 67% de los requisitos definidos por la norma técnica colombiana NTC-1380. Los parámetros que no cumple corresponden a falta de volatilidad en la primera mitad de la curva de destilación, así como el índice antidetonante y la estabilidad a la oxidación. Estos últimos dos parámetros estuvieron muy cerca de alcanzar la norma y se pueden mejorar mediante la adición de aditivos en dicho producto. También es evidente que la gasolina producida por despolimerización catalítica es ligeramente más pesada y menos volátil que la tradicional. La mezcla al 50% cumple con todos los estándares exigidos por la norma.

Aunque es necesario trabajar en mejorar en producto, en conclusión este puede ser considerado una gasolina para uso motor. Todas las gasolinas tradicionales son aditivadas, se recomienda desarrollar el

proceso de aditivación. En el estado que se encuentra actualmente el producto desarrollado por esta investigación, se recomienda utilizarlo en mezcla al 50% con gasolina tradicional.

La caracterización cromatográfica de la fracción liviana del crudo permitió establece la caracterización PIONA de la fracción liviana así como su RON potencial el cual se ajustó bien con las mediciones de laboratorio efectuadas.

Para el diesel, los resultados de las pruebas confirman que el DIE-3, diesel 100% puro producido mediante despolimerización catalítica cumple con el 92% de los estándares definidos por la norma técnica colombiana NTC-1438. El único parámetro que no cumple el DIE-3 fue el del color. Al igual que las gasolinas, este diesel no ha sido aditivado, lo cual lo hace propenso a la oxidación y el consecuente oscurecimiento del producto. Además, este combustible no ha sido sometido a hidrogenación, proceso común en la industria petroquímica, cuyo resultado es un producto de un color muy claro. La mezcla al 50%, DIE-2 cumple con el 100% de los parámetros exigidos. En términos generales el diesel producido por esta investigación es más liviano que el tradicional y aun así posee un punto de inflamación más alto que el tradicional, además se evidencian mejoras en muchos parámetros por parte del diesel DIE-3. En conclusión es posible determinar que la muestra DIE-3 se puede considerar un combustible para motores diesel.

Se recomienda desarrollar el tema de la aditivación tanto para el Diesel como para la Gasolina con el fin de mejorar la estabilidad y el comportamiento de los combustibles. Por la carencia de aditivos, se recomienda por el momento utilizar este combustible en mezclas al 50% con el diesel tradicional, aunque es totalmente factible utilizarlo al 100%.

El fuel Oil obtenido durante esta investigación cumple y sobrepasa los estándares definidos por la norma ATSM-D396 y es ideal para ser usado en maquinaria industrial. El poder calorífico de dichos productos presentó un valor altamente deseable. Se recomienda utilizar este combustible con un sistema de precalentamiento anterior a la alimentación del equipo debido a su alta temperatura de fluidez, situación común para este tipo de combustible de origen petroquímico.

Los análisis realizados a los crudos confirman el nombre adoptado en esta investigación. Los crudos producidos mediante despolimerización catalítica son considerablemente más livianos que el crudo de referencia (Rubiales) utilizado. Tanto la viscosidad, la gravedad API así como los puntos de fluidez fueron considerablemente más bajos que el crudo de referencia. Además los crudos productos de esta investigación presentaron una “limpieza” (contenido de azufre, agua y sedimentos) muy por debajo del crudo de referencia. Se puede concluir entonces que los crudos producidos son muy ligeros y de altísima calidad. Por su lado, el Crudo KE-1 conformado por Querosén o Fuel Oil N° 1 cumple con todas las normas ASTM-D396 y se concluye que puede ser utilizado perfectamente como tal en los usos habituales de dichos combustibles.

8. RECOMENDACIONES

8.1 Aditivar la Gasolina para evitar o disminuir la formación de Gomas y la facilidad de Oxidación de la fracción olefinas.
8.2 Aditivar el Diesel con el mismo fin. Evitar la oxidación, el incremento de color y la formación de gomas.
8.3 Iniciar el Montaje en el Laboratorio de los Aparatos para realizar las pruebas de Goma existente ASTM 381 y Tiempo de Inducción a la oxidación ASTM 525.
8.4 Mejorar la filtración de los productos.
8.5 Realizar un estudio sobre la aditivación de los combustibles tendiente a obtener conocimiento sobre, cuales son los aditivos, donde se consiguen, cuánto cuestan y cuáles son sus dosis ideales para mejorar la calidad de los combustibles. Especialmente aquellos referentes a la estabilidad a la oxidación (Antioxidanes) y a la detergencia.
8.6 Estudiar la mezcla de GA-3 con naftas livianas con el fin de mejorar sus propiedades especialmente en la parte baja de la curva de destilación.
8.7 Estudiar mejor las causales y la forma de mejorar aspectos como el Color del Diesel.

ElaboróRevisó
Pablo A. Calderón TobónFelipe Calderón Sáenz

---

14 Marco Jurídico, Legal, Tributario, Institucional y Ambiental.

El primer aspecto jurídico-legal que se debe considerar en relación con el tema de los Plasticombustibles, es que la ley no tiene una definición en la cual puedan encajar Combustibles Derivados de Residuos, como si la tiene para los combustibles derivados del Petróleo, los cuales están, aceptados y reglamentados por la Ley.
Entre los Combustibles Derivados de Residuos tenemos diversos productos:
Combustibles sólidos derivados de Residuos Sólidos Urbanos, tales como pellets, aglomerados, briquetas etc.
Combustibles Líquidos Derivados de Residuos Sólidos Urbanos, similares a Gasolina, Kerosene, Diesel, y Fuel oil.
Combustibles derivados de Biomasa, tales como el Bio Oil.
Combustibles derivados de Lodos Residuales de plantas de tratamiento de aguas negras.
Ninguno de los anteriores está contemplado por las Leyes Colombianas.

En algunos países, la quema de combustibles líquidos derivados de basuras, es considerada Incineración. (A. Gendbien, Blackmore, Godley, Lewin, Whiting, & Davis, July 2003) Sin embargo las características de este proceso de despolimerización catalítica, como son la de realizarse a muy baja temperatura (usualmente < 450 °C) y en ausencia completa de oxígeno, permiten la separación de componentes y el control de los mismos antes de la combustión y quema de los gases procedentes del proceso de pirólisis mismo. Solamente se emiten los gases de calentamiento externo de los reactores, los cuales han sido previamente tratados para retener los contaminantes en la mayoría de casos. Por su parte la quema posterior de los combustibles así obtenidos no incluye los contaminantes separados durante el proceso de pirólisis y/o destilación posterior.

14.1 Constitución

14.2 Leyes

14.2.1 Ley 39 de 1987,

http://juriscol.banrep.gov.co/contenidos.dll/Normas/Leyes/1987/ley_39_1987

Por la cual se dictan disposiciones sobre la distribución del petróleo y sus derivados.
En su art. 2do decía (Fue modificado por la Ley 812 de 2003): Se entiende por:
Gran distribuidor Mayorista: La Empresa Colombiana de Petróleos (ECOPETROL).
Distribuidor Mayorista: Toda persona natural o jurídica que a través de una planta de abastecimiento construida con el lleno de los requisitos legales, almacene y distribuya al por mayor combustibles líquidos derivados del petróleo, con excepción del gas licuado del mismo (GLP).
Distribuidor minorista: Toda persona natural o jurídica que expenda directamente al consumidor combustibles líquidos derivados del petróleo, con excepción del gas licuado del mismo (GLP), por intermedio de estaciones de servicio propias o arrendadas.
Gran Consumidor: Toda persona natural o jurídica que, con adecuado almacenamiento para petróleo crudo y combustibles líquidos derivados del petróleo y con el lleno de los requisitos legales correspondientes, se provea directamente de las refinerías o plantas de abastecimiento para su propio uso industrial.
Transportador: Toda persona natural o jurídica que transporte hidrocarburos y combustibles líquidos del petróleo en vehículos automotores.

14.2.2 Ley 812 de 2003

http://www.epm.com.co/portal_edeq/documentos/Base%20Legal/LEY-812-2003.pdf
En su Art. 61 redefine los Agentes de la cadena, quedando asi:

Los agentes de la cadena de distribución de combustibles líquidos derivados del petróleo, con la excepción del gas licuado de petróleo, **solamente serán** el Refinador, el Importador, el Almacenador, el Distribuidor Mayorista, el Transportador, el Distribuidor Minorista y el Gran Consumidor."

14.3 Decretos

DECRETO 1056 DE 1953 (abril 290) Por el cual se expide el Código de Petróleos.

En su Artículo 58 señala que la refinación del petróleo es libre dentro del territorio nacional; en consecuencia, las personas interesadas en adelantar dicha actividad deben cumplir con las condiciones y requisitos que la normatividad aplicable establece para el efecto.

DECRETO 1521 DE 1998

(Agosto 4)

Diario Oficial No 43.357, de 6 de agosto de 1998

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA

por el cual se reglamenta el almacenamiento, manejo, transporte y distribución de combustibles líquidos derivados del petróleo, para estaciones de servicio.

---

http://www.fendipetroleo.com/newweb/images/stories/normatividad/codigosyleyes/decretos/DECRETO4299DE2005.pdf

DECRETO 4299 DE 2005, (noviembre 25)

Diario Oficial No. 46.103 de 25 de noviembre de 2005

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA

Por el cual se reglamenta el artículo 61 de la Ley 812 de 2003 y se establecen otras disposiciones.

Este decreto establece las definiciones de los agentes de la cadena de distribución de combustibles y los requisitos necesarios para optar a ser miembro de dicha cadena.

Para el caso particular de los Distribuidores Mayoristas, el único requisito pertinente a la libertad de compra de combustibles, es el parágrafo 6 del Artículo 14, el cual dice: "Demostrar que tiene asegurada la fuente de suministro necesaria para el abastecimiento que proyecta realizar." Como vemos este decreto no amarra al distribuidor mayorista a Ecopetrol ni a ningún actor de la cadena en particular. Aparentemente tampoco regula las cantidades a comprar a un actor en particular aunque por otro lado si regula las cantidades a vender en como mínimo 2.600.000 gl/mes

14.4 Resoluciones

http://www.minambiente.gov.co/documentos/res_2604_241209.pdf

Por la cual se determinan los combustibles limpios teniendo como criterio fundamental el contenido de sus componentes, se reglamentan los límites máximos de emisión permisibles en prueba dinámica para los vehículos que se vinculen a la prestación del servicio público de transporte terrestre de pasajeros y para motocarros que se vinculen a la prestación del servicio público de transporte terrestre automotor mixto y se adoptan otras disposiciones"

Artículo 5. Combustibles limpios. Para efectos de lo previsto en la Ley 1083 de 2006, se consideran combustibles limpios los siguientes:
a) Hidrógeno
b) Gas natural (GN)
c) Gas licuado de petróleo (GLP)
d) Diesel hasta de 50 ppm de azufre
e) Mezclas de diesel con biodiesel. La mezcla no debe superar 50 ppm de azufre.
f) Gasolina hasta de 50 ppm de azufre.
g) Mezclas de gasolina con alcohol carburante o etanol anhidro desnaturalizado. La mezcla no debe superar 50 ppm de azufre
---

15 Aspectos Económicos

15.1 Costo de Operación (OPEX)

Para evaluar el costo operativo del proceso de producción de Combustible líquido a partir de plásticos de deshecho, se han tenido en cuenta los siguientes parámetros, derivados de la experiencia con la operación del proyecto y planta piloto operada por la empresa durante el último año (2015).

Sobra advertir que estos parámetros han venido mejorando con la experiencia de operación de la planta y creemos que aún pueden mejorar bastante. También vale la pena resaltar que se trata de una operación discontinua por baches, en los cuales se pierde prácticamente todo el calor necesario para el calentamiento inicial de los equipos.

Por otra parte la eficiencia hacia el final del bacth es baja y no vale la pena aplicar calor para sacar hasta la última gota de combustible, ya que es más lo que se gasta que lo que se recupera. Así pues la eficiencia del proceso industrial ha sido del 65 % vs el 75 % promedio obtenido en Laboratorio. Por otra parte el plástico conseguido en la calle, en centros de reciclaje y acopio, posiblemente se encuentre más sucio y contaminado que el utilizado en el Laboratorio y esto disminuye el rendimiento.

15.1.1 Costo de la Materia Prima.

La materia prima comúnmente utilizada en nuestro proceso es el plástico de deshecho, básicamente Polietileno PE, de alta y baja densidad, Polipropileno laminado de empaques de alimentos, vasos, platos y cubiertos desechables, plástico de invernaderos, tela verde de cerramientos y todo material compuesto de poliolefinas en general. Este material lo recogemos en centros de acopio de reciclaje, en colegios y universidades, en industrias y en centros comerciales. El costo de la materia prima puede ser la variable de más peso en los costos totales del proceso obedeciendo a su valor puesto en planta. Su cuantía puede ir desde cero hasta cerca de $ 400/kg que es a como se puede pagar económicamente sin incurrir en pérdidas.

Hay que tener en cuenta el transporte del material hasta la planta de proceso. En algunos casos, cuando este transporte tiene características de acarreo urbano, su costo comparado con el transporte de larga distancia de una ciudad a otra en vehículos de alta capacidad (tractomulas) es desproporcionadamente alto.

En nuestro caso, tenemos como tope de costo, una cifra de $ 400 /kg puesto en planta. Vale la pena anotar que dentro de este valor, en algunos casos hemos podido traer plástico recibido en Medellín a precio cero en origen asumiendo únicamente el costo de transporte.

En algunos centros de reciclaje, el plástico de deshecho se puede conseguir alrededor de $ 250 /kg, con lo cual queda un margen de $ 150/kg para el Transporte dentro del tope preestablecido.

También es necesario tener en cuenta la calidad del mismo, ya que por tratarse de un proceso de reciclaje, no siempre el plástico viene “limpio”. Es el caso de bolsas de leche o empaques con residuos de panadería.

En el caso de empaques con residuos de procesos industriales, tales como materias primas químicas, fertilizantes etc., ha sido muy problemático su tratamiento en planta y hemos preferido descartar esta clase de residuos.

Otro tipo de residuos tales como bolsas de leche, si bien se dejan procesar adecuadamente, traen problemas de atracción de moscas y vectores en la planta y por tal motivo los hemos dejado de lado.

15.1.2 Rendimiento

Para efectos de una evaluación económica, es necesario considerar el rendimiento, el cual varía con cada lote de plástico, desde un 60% hasta 90 %. Plásticos con menos de un 50 % de rendimiento se deben descartar ya que hacen muy oneroso el proceso.

Como media general podemos asumir con plásticos normales de deshecho no lavados, un rendimiento del 65 % en peso, en combustible Crudo (Crudo de d= 0.78 gr/ml)

15.1.3 Tiempo de operación del Horno

El tiempo de operación del horno para el procesamiento de un batch completo, depende de varios factores como son; el material que se esté procesando, la cantidad de carga, la temperatura del horno y el tamaño del horno. Probablemente el plástico sea un poco más demorado de procesar que otros materiales como caucho p. ej. Pero también depende del tipo de plástico por cuanto tiene que ver con la facilidad de cracking de cada material. El Polietileno es más duro de procesar que el Polipropileno y este a su vez más duro que el Poliestireno. La humedad alarga el tiempo de proceso. En general pude deducirse que el tiempo de procesamiento en un horno varía directamente con el radio del horno. Pues la carga crece con el cubo del radio pero la transferencia de calor solo puede crecer con el cuadrado del radio, entonces el tiempo de procesamiento será directamente proporcional al radio del horno. En esto estamos investigando permanentemente e introduciendo mejoras.

15.1.4 Mano de Obra

La mano de Obra es el segundo renglón de incidencia en los costos o el primero dependiendo del costo de la materia prima.

En nuestro caso, por tratarse de una planta piloto de pequeño tamaño, los operarios son los mismos que requeriría una planta de mayor tamaño. Esto ya lo hemos podido comprobar en repetidas ocasiones.

Un horno rotatorio para despolimerización catalítica es operado por dos operarios, por turno. El tiempo de procesamiento de un bache, depende de la temperatura, del material y del tamaño del horno. Así para hornos de 250 hasta 2500 kg/batch aproximadamente se puede trabajar entre uno y dos turnos, dedicando el tiempo del tercer turno (sin operarios) al enfriamiento del horno. Para hornos de mayo tamaño, entre 3000 kg y 5000 kg por batch, sería necesario aumentar las horas de atención al proceso y es menester pensar en dos turnos completos de operación. Para hornos entre 5000 y 10.000 kg/batch, el tiempo de operación, sin incluir el enfriamiento, puede llegar a ser de 24 hasta 30 horas.
El número de baches por semana, dependerá entonces de este conjunto de condiciones. El aumento del tamaño del horno, no obstante el aumento del tiempo de operación por batch, hace que el costo de la mano de obra baje con la escala de producción del horno y con una práctica optimizada en temperaturas y materiales, pueda oscilar entre $ 900/gl para hornos de 2500 kg de plástico por batch y $ 400/gl para hornos de 10.000 kg/batch.

15.1.5 Combustible

El proceso se inicia con combustible externo tal como carbón o leña. Una vez que se ha iniciado, el proceso produce gas, el cual se utiliza disminuyendo al máximo el consumo de carbón. Igualmente la carbonilla sobrante de proceso puede ser utilizada en los procesos siguientes. Esto implica un equipo adicional para la depuración de gases.

La eficiencia del combustible depende de que tan bien aislado este el equipo y de si se tiene o no recuperación del calor residual en la salida del horno. En nuestra planta piloto no tenemos recuperación de calor sobrante y por consiguiente la eficiencia no es tan alta.

No obstante lo anterior, el promedio de consumo de carbón ha sido de 70 kg para 250 kg de plástico.

Esto significa un consumo de carbón de 1.40 kg/galón de combustible crudo producido, cifra que puede bajar a menos de 1 kg con recuperación del calor sobrante del horno.

Así las cuentas, el costo del carbón consumido por galón de combustible producido esta alrededor de $ 245 (Carbón cocina a $ 175.000/ton puesto en planta)

15.1.6 Catalizador

En la actualidad, hemos disminuido el consumo de Catalizador a Cero. No porque no se utilice sino porque la suciedad que viene con las materiales de reciclaje hace el papel de catalizador.

15.1.7 Agua de enfriamiento

El consumo de agua de enfriamiento, en el enfriador evaporativo de nuestra planta piloto ha sido de 2 mt3/250 kg de plástico. Pero debemos tener en cuenta que se están enfriando los gases de salida del horno, sin recuperación de calor. Estimamos que este enfriamiento está consumiendo más de las tres cuartas partes del consumo de agua.

No obstante con los valores anteriores, el costo del agua a $ 2280/mt3 es de $ 91.2/gl de combustible obtenido.

Resumen de costos para una producción de 10000 gl/mes:

	Consumo Unitario; 1/gl		Vr. Unitario $	Vr Total $	$/gl
Producción; gl/mes		10000			
Costos Directos					
Materia Prima; Plástico; kg	5	50000	200	10000000	1000
Carbón; kg	1.4	14000	180	2520000	252
Energía eléctrica; kwh	0.85	8500	380	3230000	323
Agua; mt3	0.04	400	2280	912000	91.2
			Sub Total costo Directo		1666.2
M. de O.					
Supervisor		1	3000000	3000000	300
Operario 1		1	1500000	1500000	150
Operario 2		1	900000	900000	90
			Sub Total M. de O.		540
Costo por Galon de Combustible.				22062000	2206.2

Cálculo de costos con plástico de $ 200/kg

15.1.8 Consideraciones finales

Esta es una evaluación muy preliminar, teniendo en cuenta costos relativamente elevados, los cuales podrían bajar dependiendo sobretodo de la forma como se gestione la recogida de los residuos, del tamaño de la planta, de la recuperación del calor secundario, del tipo de residuo y de muchos otros factores que sería casi imposible de considerar en este pequeño resumen.

16 Pruebas Vehiculares

Se presentan en este informe los resultados de las pruebas automotrices realizadas a los combustibles desarrollados dentro del proyecto CIE 028-2013 por el Laboratorio de Pruebas Dinámicas Automotrices – LDPA– de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Tecnológica de Pereira.

Las muestras fueron tomadas, envasadas y embaladas por la empresa Dr. Calderón Laboratorios tal como se describe en el Informe A-24 de este proyecto.

Para poder tener una base de comparación, se planeó un estudio con tres clases de muestras a saber: 1) Muestra de Referencia; Combustible convencional; 2) Muestra de combustible de referencia comercial al 50 % y Plasticombustible al 50 % y 3) Muestra de combustible Plasticombustible al 100 %.

Las muestras enviadas para estudios tanto para análisis Químicos como para pruebas automotrices fueron denominadas con la siguiente nomenclatura:

GA-1 Gasolina Esso Corriente.
GA-2 Gasolina Esso Corriente 50 % Gasolina Plasticombustible 50 %
GA-3 Gasolina 100 % Plasticombustible.

DIE-1 Diesel Esso corriente.
DIE-2 Diesel Esso 50 % Diesel Plasticombustible 50 %
DIE-3 Diesel Plasticombustible al 100 %

FO-1 Bunker de Dsilación
FO-2 Bunker Parafínico Op. No. 33

Los laboratorios que realizaron los respectivos análisis Químicos fueron los siguientes:

Laboratorio de Crudos y Derivados –CRYDE– de la Universidad Nacional Sede de Medellín, Colombia.
Laboratorio de la Empresa –SGS– Societe Generale de Surveillance; Bogotá.
Laboratorios INTRTEK, Cartagena y Cali Colombia.
Laboratorio SGS, Houston, Texas USA.
Laboratorio –CROMAUIS– de la Universidad Industrial de Santander, Colombia.

Los informes de los resultados de los análisis correspondientes a la parte química fueron compilados en el Informe A-25 de este proyecto y se reportan en el presente escrito en otro capítulo.

A continuación transcribimos el Informe de la Universidad Tecnológica de Pereira.

REPORTE DE RESULTADOS DE PRUEBAS DE ACELERACIÓN, POTENCIA, PAR TORSOR, CONSUMO DE COMBUSTIBLE, RENDIMIENTO DE COMBUSTIBLE, EMISIONES ESTÁTICAS E ÍNDICES DE EMISIÓN.

INFORME FINAL

Combustibles probados: PLASTICOMBUSTIBLES

Cliente: DR. CALDERÓN LABS.

1 Introducción

El siguiente informe presenta los resultados de las pruebas realizadas de aceleración, potencia, par torsor, consumo de combustible, rendimiento de combustible, emisiones estáticas e índices de emisión para un vehículo con motor de combustión interna encendido por chispa (ciclo Otto) operando con gasolinas GA-1, GA-2 y GA-3 al igual que un vehículo con motor de combustión interna encendido por compresión (ciclo Diesel) operando con Diesel DIE-1, DIE-2 y DIE-3.

Los combustibles probados denominados Plasticombustibles Diesel y Gasolina son generados por la empresa DR. CALDERÓN LABS y se encuentran en etapa de pruebas y validación de producto. A continuación se describen las pruebas realizadas y se presentan los resultados obtenidos con su respectivo análisis.

2 Pruebas realizadas

A continuación se realeza una muy breve descripción de los ensayos realizados para comparar el comportamiento en distintas pruebas de los diferentes combustibles suministrados.

- **Aceleración**

Determinación del tiempo en segundos (s) requerido para recorrer 400 m.

- **Potencia y par de torsión**

Determinación del impacto sobre la potencia (kW) y el par de torsión (Nm) asociado al uso de combustibles líquidos derivados de basura plástica.

- **Consumo específico de combustible**

Determinación de la cantidad de combustible consumido, para obtener una determinada potencia durante una hora (g/kWh). Todo lo anterior asociado al uso de combustibles líquidos derivados de basura plástica.

- **Emisiones estáticas**

Determinación del impacto sobre las emisiones vehiculares (CO_2, CO, HC, O_2) en concentración volumétrica (% V/V) asociado al uso de combustibles líquidos derivados de basura plástica en motores de combustión interna encendidos por chispa (ciclo Otto) y por compresión (Ciclo Diesel).

- **Rendimiento de combustible**

Determinación de la distancia recorrida por una unidad volumétrica de combustible (km/gal) de un vehículo operando con distintos combustibles derivados de basura plástica. Para esta prueba el ciclo de manejo seleccionado fue el JAMA 10-15 diseñado por la Japanese Industrial Safety and Health Association JISHA.

- **Índices de emisión**

Determinación de la cantidad másica de cada contaminante (CO_2, CO, HC, O2) generada en una distancia recorrida (g/km).

NOTA: Las pruebas realizadas a los combustibles enviados con los vehículos de ensayo se llevaron a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Pruebas Dinámicas Automotrices – LPDA ubicado en la Universidad Tecnológica de Pereira – UTP a 1450 m.s.n.m. y una temperatura media durante el periodo de prueba de 23 °C. Solo las pruebas de aceleración se realizaron por fuera de las instalaciones del LPDA en inmediaciones del Municipio de La Virginia, Risaralda a 900 m.s.n.m. y una temperatura media durante la prueba de 25°C.

3 Vehículos de prueba

3.1 Vehículo con motor a gasolina

En esta oportunidad se empleó para la realización de estas pruebas un vehículo Chevrolet AVEO 1,6 L modelo 2010 dotado con un motor de cuatro cilindros en línea, 16 válvulas y una relación de compresión de 9,5:1.

Figura 17. Vehículo de pruebas a gasolina

3.2 Vehículo con motor Diesel

El vehículo empleado para estas pruebas fue un Toyota Hilux 3.0 L Diesel modelo 2014 dotado con un motor de cuatro cilindros en línea, un mecanismo valvular DOC-16 válvulas y un sistema de inyección common rail directa.

Figura 18. Vehículo de pruebas Diesel

4 Resultados

4.1 Aceleración

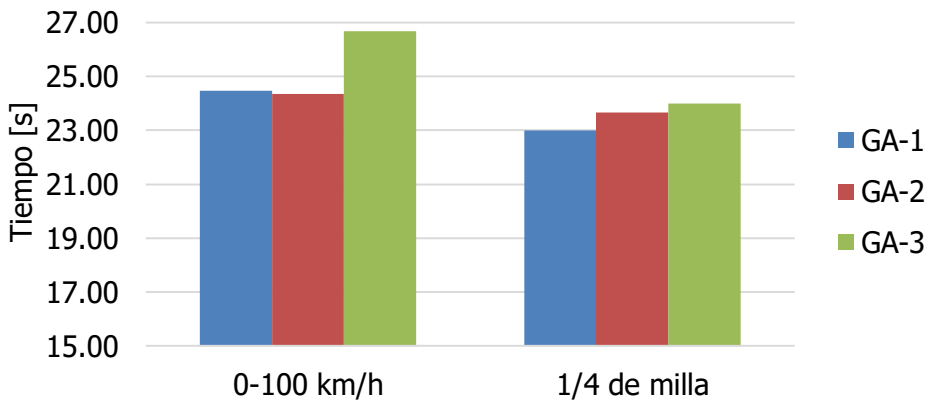
El objetivo de esta prueba es realizar una comparación del tiempo empleado por un vehículo en alcanzar los 100 km/h y en recorrer 400 m con los diferentes combustibles.

4.1.1 Aceleración vehículo con motor a gasolina

Tabla 7. Resultados aceleración vehículo a gasolina

Combustible	**Tiempo de 0-100 km/h** (s)	**Tiempo 400 m** (s)
GA-1	24,47	22,99
GA-2	24,35	23,66
GA-3	26,68	23,99

Figura 19. Resultados aceleración vehículo a gasolina

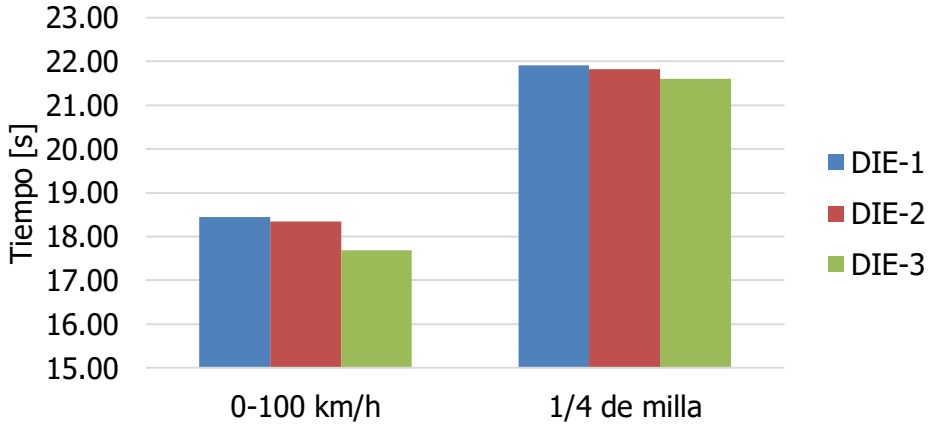


4.1.2 Aceleración vehículo con motor Diesel

Tabla 8. Resultados aceleración vehículo Diesel

Combustible	**Tiempo de 0-100 km/h** (s)	**Tiempo 400 m** (s)
DIE-1	18,44	21,91
DIE-2	18,35	21,83
DIE-3	17,68	21,60

Figura 20. Resultados aceleración vehículo Diesel



4.2 Potencia y par de torsión

Con estas pruebas se pretende realizar una comparación entre los valores de potencia y par de torsión (torque) obtenidos con el vehículo a gasolina y el vehículo Diesel operando los combustibles líquidos derivados de basura plástica suministrados.

4.2.1 Potencia y par de torsión en vehículo a gasolina

Tabla 9. Potencia máxima vehículo a gasolina

Combustible	**Potencia máxima** (Hp)	**RPM**
GA-1	42,55	4784
GA-2	41,09	4786
GA-3	40, 73	4802

Figura 21. Comparativos potencia vehículo a gasolina

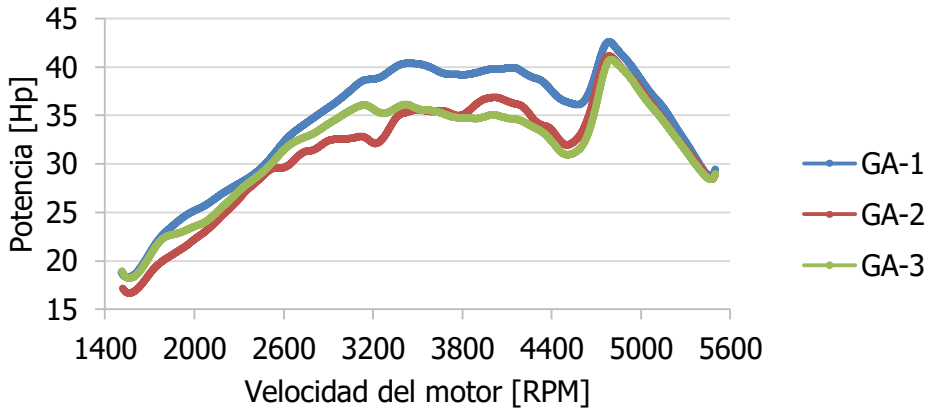
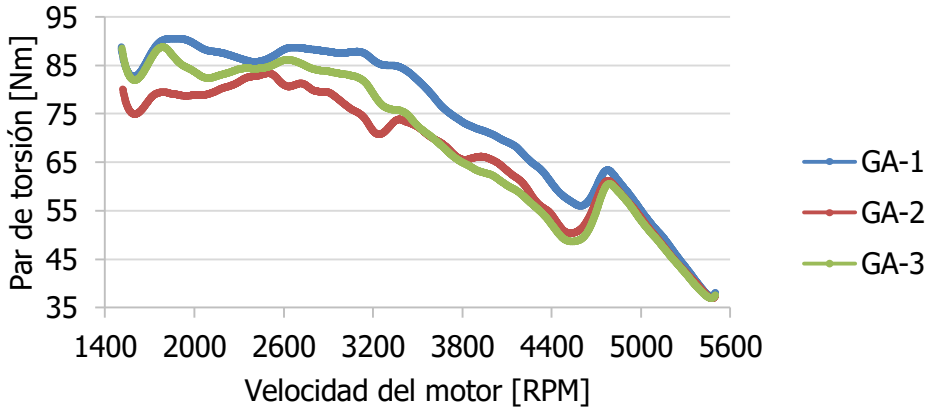


Tabla 10. Par de torsión máximo vehículo a gasolina

Combustible	**Par de torsión Máx.** (Nm)	**RPM**
GA-1	90,54	1880
GA-2	83,35	2500
GA-3	88,77	1787

Figura 22. Comparativos par de torsión vehículo a gasolina



4.2.2 Potencia y par de torsión en vehículo Diesel

Tabla 11. Potencia máxima vehículo Diesel

Combustible	**Potencia Máx.** (Hp)	**RPM**
DIE-1	93,71	3272
DIE-2	94,63	3162
DIE-3	93,48	3260

Figura 23. Comparativo potencia vehículo Diesel

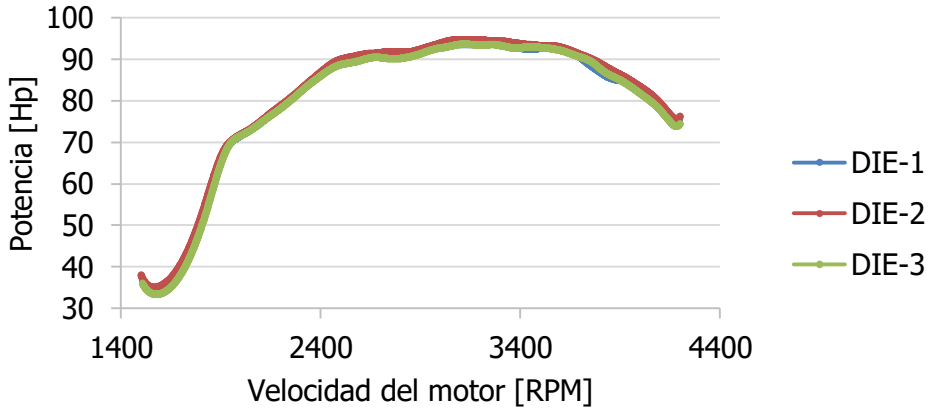
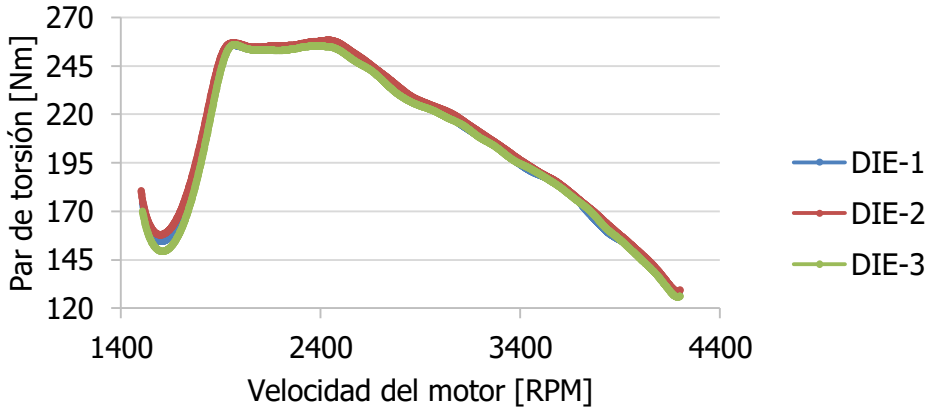


Tabla 12. Par de torsión máximo vehículo Diesel

Combustible	**Par de torsión máximo** (Nm)	**RPM**
DIE-1	255,68	2386
DIE-2	258,01	2440
DIE-3	255,06	2360

Figura 24. Comparativo par de torsión vehículo Diesel



4.3 Consumo específico de combustible

Figura 25. Comparativo resultados consumo específico vehículo a gasolina

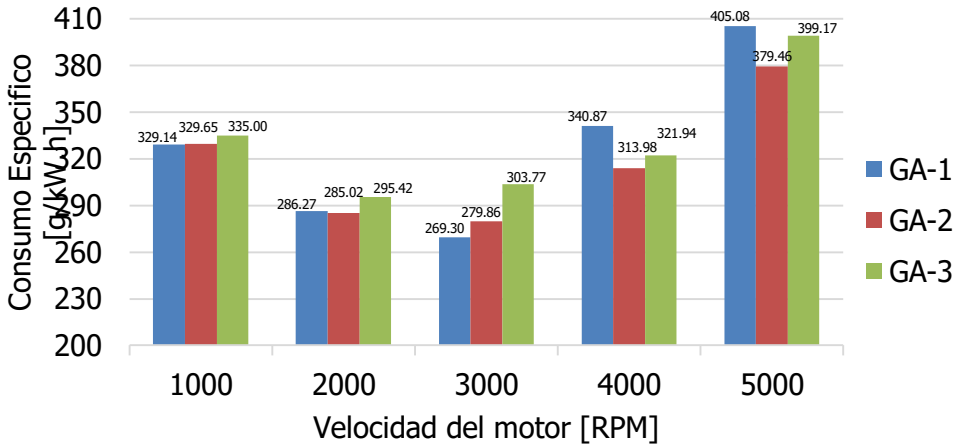
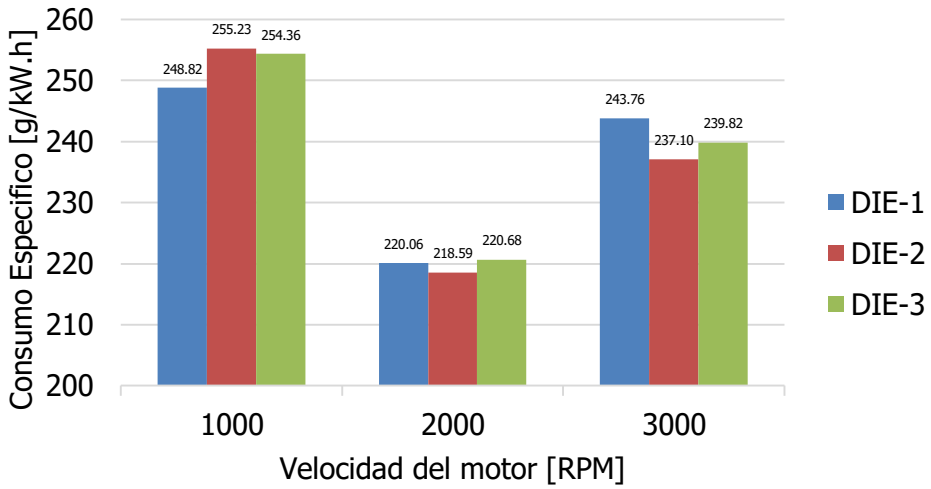


Figura 26. Comparativo resultados consumo específico vehículo Diesel



4.4 Emisiones estáticas

4.4.1 Emisiones estáticas a gasolina

Tabla 13. Emisiones estáticas ralentí vehículo a gasolina

Combustible	CO [%]	HC [ppm]	CO_2 [%]	NO_x [ppm]
GA-1	0,0	26,67	9	46
GA-2	0,0	32	8,93	34,33
GA-3	0,0	19,17	9,27	51,33

Tabla 14. Emisiones estáticas a velocidad crucero para vehículo gasolina

Combustible	CO [%]	HC [ppm]	CO_2 [%]	NO_x [ppm]
GA-1	0,0	29,33	11,47	83
GA-2	0,0	28,17	11,87	104
GA-3	0,0	17,17	11,93	113

4.4.2 Emisiones estáticas Diesel

Tabla 15. Emisiones estáticas ralentí vehículo Diesel

Combustible	CO [%]	HC [ppm]	CO_2 [%]	Opacidad [%]
DIE-1	0,03	6	2	1,63
DIE-2	0,02	6,17	1,9	2,23
DIE-3	0,02	12,67	1,9	1,65

Tabla 16. Emisiones estáticas a velocidad crucero para el vehículo Diesel

Combustible	CO [%]	HC [ppm]	CO_2 [%]	Opacidad [%]
DIE-1	0,06	5,17	2,22	4,55
DIE-2	0,05	8,33	2,15	4,12
DIE-3	0,05	7,83	2,23	3,23

4.5 Prueba dinámica de emisiones y rendimiento de combustible

En estos ensayos se realizaron las mediciones que permitieron obtener los índices de emisión, así como el rendimiento de combustible de los vehículos probados bajo condiciones controladas de operación por medio del ciclo de manejo JAMA 10-15 diseñado por la Japanese Industrial Safety and Health Association JISHA.

4.5.1 Prueba dinámica de emisiones y rendimiento de combustible vehículo a gasolina

Tabla 17. Resultados prueba dinámica vehículo a gasolina

	CO_2 [g/km]	CO [g/km]	HC [g/km]	Rendimiento [km/gal]
GA-1	311,9478833	2,73285	0,2182833	40,509084
GA-2	287,0705167	2,60225	0,1221833	42,320248
GA-3	329,2475833	2,6371	0,1308833	44,724663

Figura 27. CO_2 [g/km] vehículo a gasolina

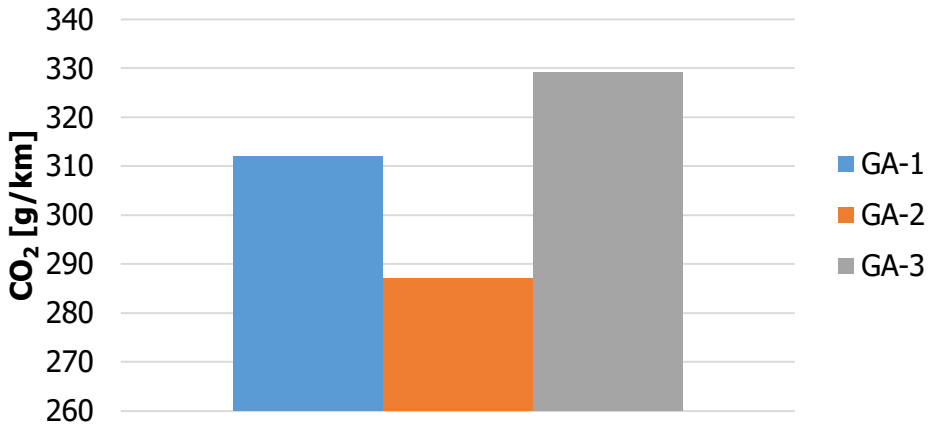


Figura 28. CO [g/km] vehículo a gasolina

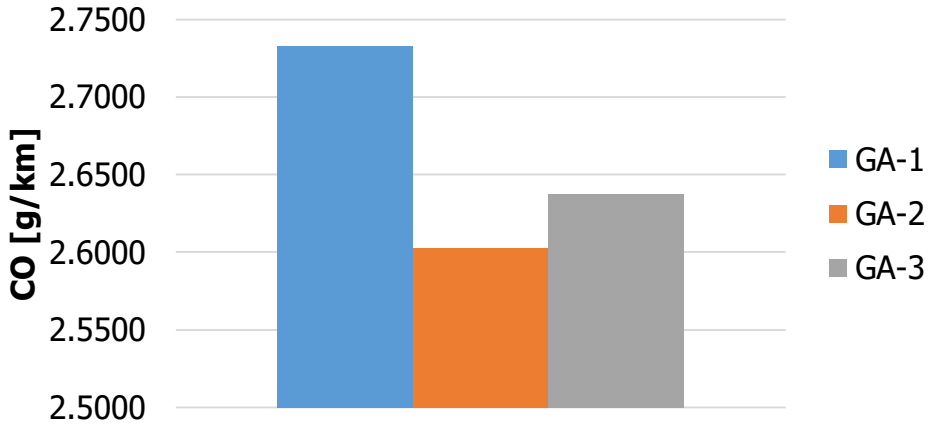


Figura 29. HC [g/km] vehículo a gasolina

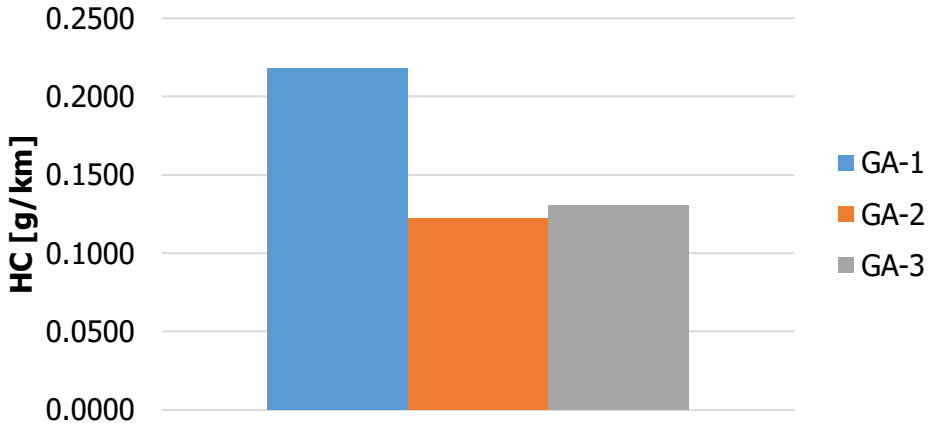
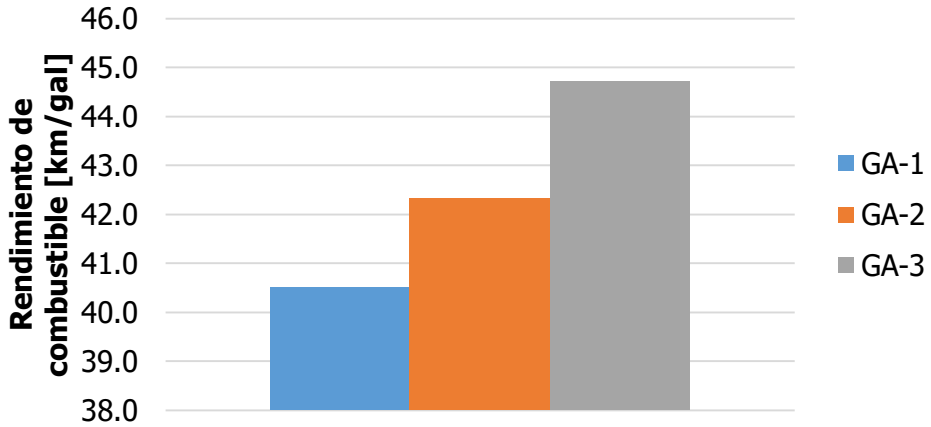


Figura 30. Rendimiento de combustible [km/gal] vehículo a gasolina



4.5.2 Prueba dinámica de emisiones y rendimiento de combustible vehículo Diesel

Tabla 18. Resultados prueba dinámica vehículo Diesel

	CO_2 [g/km]	CO [g/km]	HC [g/km]	Rendimiento [km/gal]
DIE-1	168,7010167	1,45621667	0,11451667	54,7012759
DIE-2	148,72975	1,1888667	0,0667	52,664868
DIE-3	160,88335	0,97505	0,1048833	55,6335256

Figura 31. CO_2 [g/km] vehículo Diesel

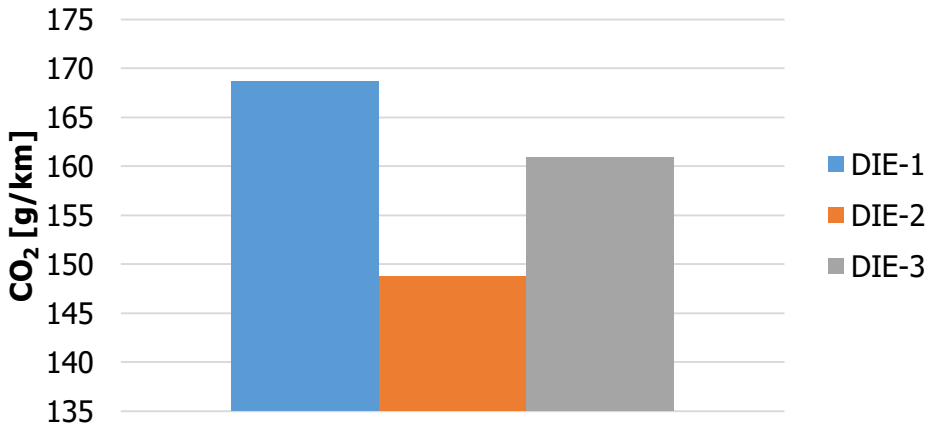


Figura 32. CO [g/km] vehículo Diesel

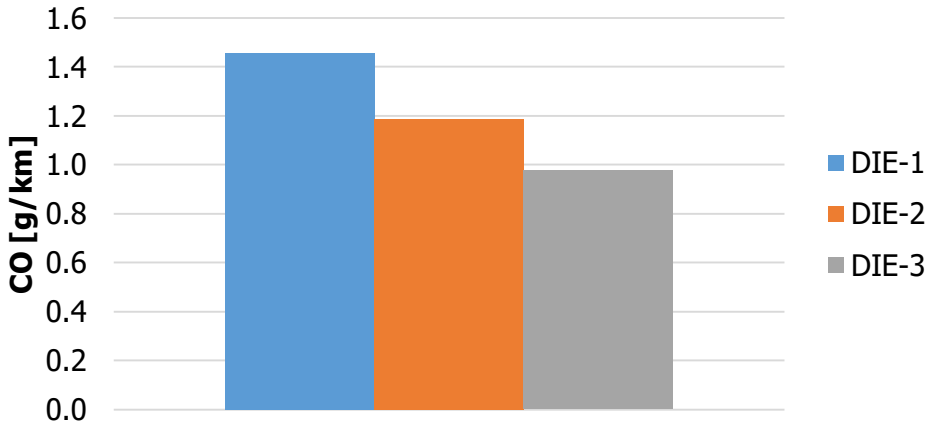


Figura 33. HC [g/km] vehículo Diesel

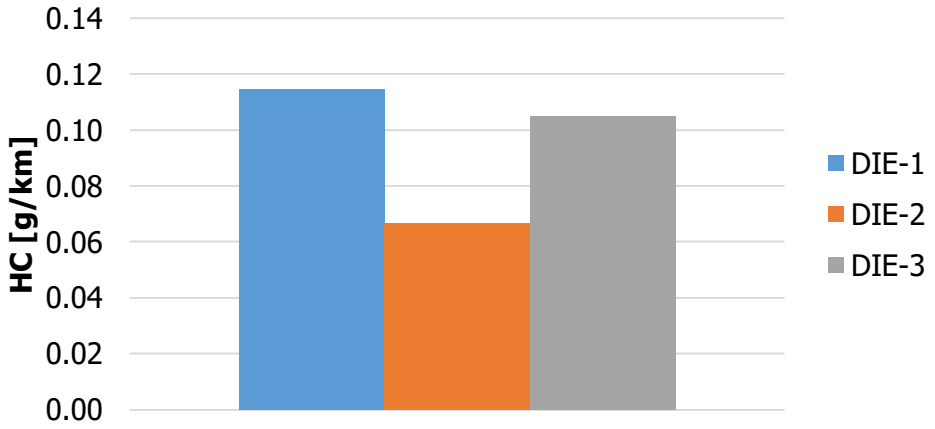
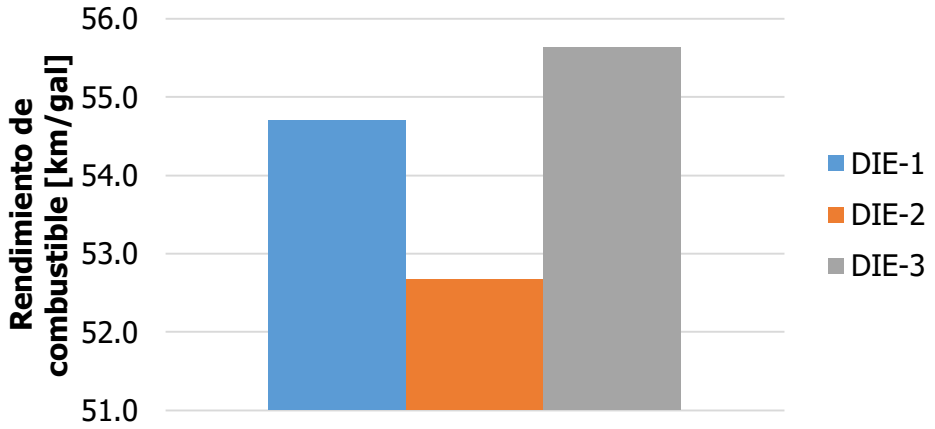


Figura 34. Rendimiento de combustible [km/gal] vehículo Diesel



5 Conclusiones

Los resultados expuestos en el presente informe son el reflejo de la operación de los dos vehículos de prueba ensayados con los combustibles enviados y bajo las condiciones del Laboratorio de Pruebas Dinámicas de la UTP.

- Aceleración:

  - En el vehículo a gasolina se registró un mejor comportamiento en la prueba de aceleración con el combustible GA-1 empleando menor tiempo en alcanzar los 100 km/h y en llegar a los 400 m.

  - Con el combustible GA-3 se aprecia un considerable aumento en el tiempo empleado en alcanzar los 100 km/h con respecto al GA-1 y el GA-2.

  - El combustible DIE-3 tuvo mejor comportamiento en la prueba de aceleración comparado con el DIE-1 registrando una disminución en el tiempo empleado en alcanzar los 100 km/h y en llegar a los 400 m, del 4,1% y el 1,4% respectivamente.

- Potencia y par torsor:

  - Los combustibles GA-2 y GA-3 registraron una disminución en la potencia máxima del vehículo probado del 3,4% y 4,2% respectivamente, comparados con el GA-1.

  - Se presentó una tendencia similar en el comportamiento del par de torsión registrado con los combustibles GA-2 y GA-3, apreciándose una disminución cercana al 8% y 2% respetivamente, comparado con el torque medido en el mismo vehículo operando con GA-1.

  - En el vehículo operado con los combustibles Diesel se registró tanto para el DIE-2 como para el DIE-3 una mínima variación (menor del 1%) en la potencia máxima como en el par de torsión máximo.

  - Para el vehículo probado con los plasticombustibles Diesel los regímenes de revolución a los cuales se presentó la potencia máxima fueron los mismos para los tres combustibles probados.

  - Para el vehículo probado con los plasticombustibles Diesel los regímenes de revolución a los cuales se presentó el par torsor máximo fueron los mismos para los tres combustibles probados.

- Consumo específico de combustible:

  - En el vehículo a gasolina el plasticombustible GA-1 tuvo mejor comportamiento comparado con el GA-2 y el GA-3 en la prueba de consumo específico de combustible a regímenes de revolución iguales e inferiores a 3000 RPM.

  - A regímenes altos de revolución (superiores a 3000 RPM) los plasticombustible GA-2 y GA-3 registraron mejor comportamiento que el GA-1.

  - Para el vehículo Diesel los plasticombustibles DIE-1 y DIE-2 presentaron tendencia a mayor consumo específico de combustible a regímenes de revolución menores o iguales a 2000 RPM.

- Emisiones estáticas:

  - El vehículo a gasolina probado con los tres plasticombustibles GA-1, GA-2 y GA-3 registró emisiones de CO y HC por debajo de los límites permitidos por la legislación colombiana.

  - El vehículo operando con GA-2 y GA-3 registró una disminución en los hidrocarburos no quemados con respecto a GA-1 durante las pruebas de emisiones estáticas, lo que puede ser visto como un aspecto positivo en temas ambientales.

  - La opacidad medida para el vehículo Diesel operando con los plasticombustibles DIE-1, DIE-2 y DIE-3 registró valores muy pordebajo del límite establecido en la resolución 910 del Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial.

- Prueba dinámica de emisiones y rendimiento de combustible

  - Para el vehículo a gasolina operado con plasticombustible, se registró una disminución en los índices de emisión en [g/km] de CO y HC con GA-2 respecto a GA-1 y GA-2.

  - GA-2 y GA-3 registraron un aumento en el rendimiento de combustible [km/gal] del 4,5% y 10,4% respectivamente en comparación con el plasticombustible GA-1.

  - DIE-1 y DIE-2 registraron una disminución en los índices de emisión [g/km] de CO y HC con respecto a estos mismos índices obtenidos con DIE-1.

  - El plasticombustible DIE-3 presentó las mejores prestaciones en cuando al rendimiento de combustible bajo las condiciones de la prueba dinámica realizada en el vehículo Diesel, aumentando en un 1,7%.

6 Recomendaciones

- Se sugiere a la empresa DR CALDERÓN LABS realizar estudios de calidad de combustible orientados a determinar la degradación de los mismos.

- Se sugiere realizar mejores procesos de filtrado del combustible porque se encontraron sólidos en suspensión que pueden generar problemas de obstrucción de filtros, vías de conducción de combustible o incluso inyectores.

- Se sugiere realizar estudios con mayor número de mezclas (Combustible fosil – Plasticombustible) con miras a determinar el comportamiento de las propiedades en diferentes concentraciones.

Nota: los resultados presentados en el presente informe corresponden a los obtenidos con los combustibles enviados y para los vehículos que fueron objeto de estudio.

SEBASTIÁN OSPINA CASTRO
Ingeniero de proyectos
Laboratorio de Pruebas Dinámicas Automotrices
Universidad Tecnológica de Pereira

Bibliografía

A. Gendbien, A. L., Blackmore, K., Godley, A., Lewin, K., Whiting, K., & Davis, R. (July 2003). *Refuse Derived Fuel, Current Practice and Perspectives.* Final Report, Report No.:CO 5087-4 Contract No. 12429, WRc; IFEU; ECOTEC.

Abbas, A. S., & Shubar, S. D. (2008, March). Pyrolysis of High-density Polyethylene for the Production of Fuel-like Liquid Hydrocarbon. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering, 9*(1), 23-29.

Ademiluyi, T., & Akpan, C. (2007, September). Preliminary evaluation of fuel oil produced from pyrolysis of low density polyethylene water- sachet wastes. (R. S.–H. Department of Chemical/Petrochemical Engineering, Ed.) *J. Appl. Sci. Environ. Manage., 11*(3), 15 – 19.

Anónimo Cubano, A. (n.d.). *El Petroleo Crudo.* La Habana, Cuba.

Arabiourrutia, M., Elordi, G., Lopez, G., Borsella, E., Bilbao, J., & Olazar, M. (2012). Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 94*, 230-237.

Brunet, Ernesto; Departamento de Química Orgánica; Universidad Autoónoma de Madrid. (n.d.). *https://www.uam.es.* Retrieved 01 11, 2015, from https://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l2/radic.html

Cerutti, A. A. (2001). *La Refinación del Petróleo.* Argentina: Instituto Argentino del Petroleo y del Gas.

Chung, J.-G. N.-H. (2006). Pyrolysis of low-density polyethylene using synthetic catalysts produced from Fly Ash. *3rd International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics & Other Innovative Plastics Recycling Techniques.* Springer.

Feng, G. (2010). *Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels.* Canterbury: University of Canterbury.

Gaskue, I. (n.d.). *http://www.ingenieriaquimica.net.* Retrieved Noviembre 1, 2014, from http://www.ingenieriaquimica.net/articulos/315-refino-del-petroleo-v-craqueo-termico-visbreaking

Grause, G., Mizoguch, T., Yoshioka, T., Okuwaki, A., & Handa, T. (2011). *Benzene rich oil by the decarboxylation of PET.* Graduate School for Environmental Studies 1); Research Institute for Environmental Conservation 2). Aramaki Aza Aoba, 6-6-11, Aoba-ku, Sendai 980-8579,: Tohoku University.

Jetijs. (2007, 08 1). *http://www.energeticforum.com.* Retrieved 12 21, 2014, from http://www.energeticforum.com/renewable-energy/7040-how-turn-plastic-waste-into-diesel-fuel-cheaply.html

Ju Parka, H., Yimb, J.-H., Jeonc, J.-k., Ji Man, K., Kyung-Seun, Y., & Parka, Y.-K. (2008). Pyrolysis of Polypropylene over pesoporous MCM-48 material. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*(69), 1125-1128.

Ling, R., & White, R. L. (n.d.). *Catalytic Cracking of Polystyrene.* University of Oklahoma, OK 73019, Department of Chemistry abd Biochemistry, Oklahoma.

McNamara, D., & Murray, M. (2011). *Patent No. WO2011077419.* UK.

Miranda, R., Yang, J., Roy, C., & Vasile, C. (n.d.). *Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study.* Université Laval Ste-Foy, Chemical Engineering Department. Quebec, Canada G1K7P4: Institut Pyrovac, Parc technologique du Québec métropolitain, 333.

Morrison, R. T., & Boyd, R. N. (1973). *Organic Chemistry.* Allyn and Bacon Inc.

Muñoz Pinto, F. (2000). *Procesamiento y Propiedades de algunas Poliolefinas.* Universidad de los Andes, Departamento de Química. Merida, Venezuela: Grupo de Polimeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes.

Muñoz Pinto, F. (n.d.). *http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/fidel.pdf.* Retrieved from http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/fidel.pdf

Sarthak, D., & Saurab, P. (2007). *Pyrolysis and Catalytic Cracking of Municipal Plastic Waste for Recovery of Gasoline Range Hydrocarbons.* Rourkela: Department of Chemical Engineering; National Institute of Technology.

Scheirs, J. (2006). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics; Overview of Commercial Pyrolysis Processes for Waste Plastics.* (J. Scheirs, & W. Kaminsky, Eds.) West Susex: John Wiley and Sons.

Scheirs, J. (2006). Overview of commercial Pyrolysis Process for Waste Plastic. In J. Scheirs, & K. W (Eds.), *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastic: Converting Waste Plastic into Diesel and Other Fuels.* Wiley and Sons, Ltd.

Sepe, M. (2012, Junio 14). *http://plaen.blogspot.com.* Retrieved 01 11, 2015, from http://plaen.blogspot.com/2012/06/densidad-y-peso-molecular-en.html

Wauquier, J. P. (2004). *El Refino del Petróleo; Petróleo Crudo, Productos Petroliferos, Esquemas de Fabricación* (Vol. 1). (I. S. Energía, Ed.) Diaz de Santos.

Wikipedia. (2013, Octubre 14). *Wikipedia*. Retrieved Octubre 14, 2013, from http://es.wikipedia.org/wiki/Elevaci%C3%B3n_del_punto_de_ebullici%C3%B3n

Wuithier, P. (1971). *El Petróleo. Refino y Tratamiento Químico. Tomo 1.* Ediciones Cepsa.