



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DESARROLLO DE UNA INGENIERÍA CONCEPTUAL PARA EL
PROCESO DE PIRÓLISIS CATALÍTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS
DE POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO**

TRABAJO DE TITULACIÓN

TIPO: PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Presentado para optar al grado académico de:"

INGENIERO QUÍMICO

AUTOR: RICARDO PAÚL IPIALES MACAS

TUTOR: ING. PAÚL GUSTAVO PALMAY PAREDES

Riobamba – Ecuador

2018

© 2018, Ricardo Paúl Ipiates Macas

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando reconozca el Derecho de Autor.

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Los miembros del Trabajo de Titulación certifican que, el trabajo de investigación titulado **“DESARROLLO DE UNA INGENIERÍA CONCEPTUAL PARA EL PROCESO DE PIROLISIS CATALÍTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS DE POLIPROPENO Y POLIESTIRENO”** a responsabilidad del Señor Ricardo Paúl IpiALES Macas con número de CI: 180376357-0, ha sido minuciosamente revisado por los miembros del tribunal del Trabajo de Titulación, quedando autorizada su presentación.

NOMBRE

FECHA

FIRMA

Ing. Paúl Palmay

4 de mayo del 2018

DIRECTOR DEL

TRABAJO DE TITULACIÓN

Ing. Mabel Parada

MIEMBRO DEL

TRIBUNAL

4 de mayo del 2018

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Ricardo Paúl Ipiates Macas, declaro que el presente trabajo de titulación es de autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

Como autor, asumo toda la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación.

Riobamba, 4 de mayo del 2018

“Yo Ricardo Paúl Ipiates Macas soy responsable de las ideas y resultados expuestos en este Trabajo de Titulación, y el patrimonio intelectual del Trabajo de Titulación pertenecen a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo”

Ricardo Paúl Ipiates Macas

DEDICATORIA

Mi trabajo de titulación la dedico a mi Padre ÁNGEL GENARO IPIALES MOLINA que gracias a su esfuerzo incondicional y sus enseñanzas he logrado cumplir un objetivo más en mi vida.

El objetivo de la vida no es el dinero, sino es ser feliz. (Ángel Ipiales)

Paúl

AGRADECIMIENTO

A DIOS por las bendiciones de todos los días, los momentos de felicidad y los momentos de tristeza, gracias PADRE por todo.

A mi padre Ángel Ipiales por su vida de sacrificios para que yo pueda llegar a este momento tan importante de mi vida.

A mis abuelitas, mis tías que fueron mis madres y siempre estuvieron pendiente de mí.

A mi madre que siempre lucho por mí, aunque nunca me tuvo cerca.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN.....	xiv

ABSTRACT¡Error! Marcador no definido.

CAPITULO I

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	Identificación Del Problema	1
1.2.	Justificación del Proyecto.....	2
1.3.	OBJETIVOS	3
1.3.1.	<i>Objetivo general</i>	3
1.3.2.	<i>Objetivos Específicos</i>	3

CAPITULO II

2.	MARCO TEÓRICO.....	4
2.1.	Antecedentes de la Investigación.....	4
2.2.	Marco Conceptual	7
2.2.1.	<i>Residuos</i>	7
2.2.2.	<i>Reciclaje</i>	7
2.2.3.	<i>Ventajas y desventajas del reciclado</i>	10
2.2.4.	<i>Plásticos</i>	11
2.2.5.	<i>Tipos de plásticos de reciclaje según la Norma INEN 2634</i>	13
2.2.6.	<i>Gasificación</i>	19
2.2.7.	<i>Hidrogenación</i>	20
2.2.8.	<i>Pirólisis</i>	21
2.2.9.	<i>Pirólisis térmica</i>	22
2.2.10.	<i>Pirólisis Catalítica</i>	24
2.2.11.	<i>Factores que Influencian las Reacciones de Pirólisis</i>	26
2.2.12.	<i>Cinética de la reacción de polímeros en la pirólisis</i>	33
2.2.13.	<i>Tipos de catalizadores</i>	35

CAPITULO III

3.	METODOLOGÍA.....	38
3.1.	Hipótesis y especificación de las variables.....	38
<i>3.1.1.</i>	<i>Hipótesis General.....</i>	<i>38</i>
<i>3.1.2.</i>	<i>Hipótesis Específica.....</i>	<i>38</i>
3.2.	Identificación de variables	39
<i>3.2.1.</i>	<i>Variables dependientes</i>	<i>39</i>
<i>3.2.2.</i>	<i>Variables independientes.....</i>	<i>39</i>
3.3.	Operacionalización de las variables	40
3.4.	Matriz de consistencia	41
3.5.	Tipo y diseño de la investigación	43
<i>3.5.1.</i>	<i>Método investigativo</i>	<i>43</i>
<i>3.5.2.</i>	<i>Método deductivo.....</i>	<i>43</i>
<i>3.5.3.</i>	<i>Método inductivo</i>	<i>43</i>
<i>3.5.4.</i>	<i>Unidad de análisis.....</i>	<i>43</i>
<i>3.5.5.</i>	<i>Técnica de recolección de datos.....</i>	<i>44</i>

CAPITULO IV

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
4.1.	Análisis de Resultados	46
<i>4.1.1.</i>	<i>Esquema de la influencia de la temperatura sobre la pirolisis catalítica</i>	<i>46</i>
<i>4.1.2.</i>	<i>Esquema de la influencia del tiempo de residencia de los polímeros en la pirolisis catalítica</i>	<i>49</i>
<i>4.1.3.</i>	<i>Esquema de la influencia tipo de reactor utilizado en la pirolisis catalítica</i>	<i>52</i>
<i>4.1.4.</i>	<i>Esquema de la influencia del tamaño de la partícula de polímero en el proceso de pirolisis catalítica.....</i>	<i>56</i>
<i>4.1.5.</i>	<i>Esquema de la influencia del tipo de catalizador utilizado en el proceso de pirolisis catalítica.....</i>	<i>57</i>
<i>4.1.6.</i>	<i>Esquema de la influencia del tipo de material utilizado</i>	<i>62</i>
4.2.	Pruebas de hipótesis	63
<i>4.2.1.</i>	<i>Hipótesis 1.....</i>	<i>63</i>
<i>4.2.2.</i>	<i>Hipótesis 2.....</i>	<i>64</i>

4.2.3.	<i>Hipótesis 3</i>	65
4.2.4.	<i>Hipótesis 4</i>	66
4.3.	<i>Discusión de resultados</i>	66
4.3.1.	<i>Selección del mejor proceso para el desarrollo de una ingeniería conceptual para el proceso de pirolisis catalítica</i>	70

CONCLUSIONES	73
---------------------------	----

RECOMENDACIONES	75
------------------------------	----

BIBLIOGRAFIA

ANEXOS

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-4: Influencia de la temperatura en	47
Gráfico 2-4: Influencia de la temperatura en	47
Gráfico 3-4: Influencia del tiempo de residencia de pirolisis catalítica.	50
Gráfico 4-4: Influencia del tipo de rector utilizado en pirolisis catalítica.....	53
Gráfico 5-4: Influencia del tipo de catalizador utilizado.	58
Gráfico 6-4: Influencia del tipo de polímero utilizado.....	63
Gráfico 7-4: Porcentaje y degradación de cada tecnología.	64
Gráfico 8-4: Rendimientos de las Fracciones según el	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-2: Porcentaje de plásticos reciclados en hogares según INEC.	5
Figura 2-2: Tereftalato de polietileno SPI	15
Figura 3-2: Polietileno de Alta Densidad SPI.....	15
Figura 4-2: Policloruro de vinilo SPI.....	16
Figura 5-2: Polietileno de Baja Densidad SPI.	17
Figura 6-2: Polipropileno SPI.	18
Figura 7-2: Poliestireno SPI.....	19
Figura 8-2: Diagrama de flujo del proceso de craqueo catalítico.	29

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-2: Poder Calorífico de Diferentes Materiales.	10
Tabla 2-2: Ventajas y desventajas del reciclaje de plásticos	11
Tabla 3-2: Clasificación de los plásticos de reciclaje según SPI.	14
Tabla 4-2: Tipos de pirólisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura y los productos obtenidos de interés en cada una de ellos IEN.....	22
Tabla 5-2: Características físico química de ciertos catalizadores.....	31
Tabla 1-3: Operacionalización de las variables.....	40
Tabla 2-3: Matriz de consistencia.	41
Tabla 3-3: Antecedentes de la Investigación.	44
Tabla 1-4: Esquema de la influencia de la temperatura sobre la pirolisis catalítica.	48
Tabla 2-4: Esquema de la influencia del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura.....	51
Tabla 3-4: Influencia del tipo de reactor utilizado en pirolisis catalítica.	54
Tabla 4-4: Influencia del tipo de catalizador utilizado.....	59
Tabla 5-4: Eficiencia de diferentes tipos de catalizadores.	61
Tabla 6-4: Matriz de comparación de los polímeros.....	62
Tabla 7-4: Matriz de comparación de las tecnologías de pirolisis catalítica.....	68
Tabla 8-4: Matriz comparativa, selección del mejor proceso de pirolisis catalítica.	72

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de titulación fue el desarrolló la ingeniería conceptual para el proceso de pirolisis catalítica de residuos plásticos polipropileno y poliestireno, que en los últimos años la demanda de plásticos ha aumentado y luego de cumplir su vida útil son desechados presentando un problema ambiental por la inadecuada disposición final de estos polímeros. Se realizó un estudio bibliográfico y comparativo de las tecnologías existentes del proceso de pirolisis catalítica, para lo cual se construyó matrices comparativas de las variables independientes como son: temperatura de reacción, tiempo de retención de la materia prima en el reactor, tipo de reactor utilizado, tipo de catalizador, analizando las condiciones óptimas y la eficiencia de los productos obtenidos. Se analizó que el proceso realizado por Lin Y.-H., y Yang M.-H (2006), donde se utiliza catalizadores gastados de los procesos de refinación de crudo, en un reactor de lecho fluidizado FCC presenta los mejores rendimientos y las mayores facilidades operacionales, este reactor presenta varias ventajas en relación a otros procesos, mayor contacto polímero catalizador que brindo mayor productos finales deseados, pero a pesar que se necesita grandes cantidades de catalizador, el catalizador es reutilizado ya que este representa un desecho en las industrias petroleras lo que representa una mayor rentabilidad en la utilización de un producto de desecho y finalmente el catalizador puede ser recuperado y reutilizado nuevamente evitando así un gasto innecesario de catalizador.

Palabras clave: <TECNOLOGÍAS Y CIENCIAS DE LA INGENIERÍA>, <INGENERÍA QUÍMICA>, <PIRÓLISIS CATALÍTICA>, <RESIDUOS PLASTICOS>, <POLIESTIRENO>, <POLIPROPILENO>, <TEMPERATURA>, <CATALIZADOR>, <BIOCOMBUSTIBLES>.

ABSTRACT

The objective of this research work was development a conceptual engineering for the catalytic pyrolysis process of plastic waste polypropylene and polystyrene, that in the latest years has increased the demand of plastics and after its useful life those are discarded been an environmental problem due to the inadequate final of these polymers. A bibliographic and comparative study about the catalytic pyrolysis process technologies was carried out, from the independent variables some comparative matrices were created such as: temperature reaction, retention time of the raw material in the reactor, type of reactor used, type of catalyst, analyzing the optimal conditions and the efficiency of the products obtained. The process developed by Lin Y.- H., and Yang M.-H (2006) was analyzed, where spent catalysts of crude refining processes are used, in a FCC fluidized litter reactor presents the best yields and some greater operational facilities, this reactor has several advantages in comparison to other ones, higher contact polymer catalyst that provide more desired final products, but although large quantities of catalyst are needed, the catalyst is reused due to it represents a waste in oil industries companies, which represents a greater profitability in the use of a waste product and finally the catalyst can be recovered and reused thus avoiding an unnecessary expenditure of catalyst.

Keywords: TECHNOLOGIES AND SCIENCES OF ENGINEERING, CHEMICAL ENGINEERING, CATALYTIC PYROLYSIS, PLASTIC RESIDUES, POLYSTYRENE, POLYPROPYLENE, TEMPERATURE, CATALYST, BIOFUELS.

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Identificación Del Problema

Los plásticos a nivel mundial han reemplazado a otros materiales tradicionales como los metales, maderas y cerámicas, debido a su versatilidad y la forma que puede adaptarse a la necesidad requerida, por lo cual la producción de plásticos para abastecer el consumo local ha crecido exponencialmente.

El plástico juega un papel importante en la vida cotidiana debido a su peso ligero y bajo costo de producción, volviéndose esenciales en muchos sectores como la construcción, medicina, ingeniería, automotriz, hogares, etc.

En el mundo cada día se considera que se genera alrededor de 4 millones de toneladas de residuos plásticos, lo cual necesita un espacio para el almacenamiento de 20 millones de metros cúbicos en rellenos o basureros para la disposición de estos residuos, y si el cálculo se realiza para un año se generan residuos alrededor de 1500 millones de toneladas y el espacio físico para disponer estos residuos plásticos ascendería a 7300 millones de metros cúbicos (Association of Plastics Manufactures in Europe, 2002-2003).

La producción a nivel mundial de plásticos fue de 299 millones de toneladas en el año 2013 y un aumento del 4% en el año 2014, alcanzando una tasa de producción de 311 millones de toneladas (WI, 2015).

La dependencia de los plásticos de la sociedad actual, ha incrementado la necesidad de tratar adecuadamente los residuos después de su vida útil, evitando la acumulación de estos desechos en los rellenos sanitarios y botaderos a cielo abierto, provocando afectaciones a la salud humana, animal y problemas de contaminación ambiental.

Una de las alternativas, que en los últimos años ha ganado importancia debido a sus ventajas de reducción de la huella de carbono y de la obtención de bio-combustibles, es la pirólisis de los residuos plásticos, que se trata de un tipo de reciclaje químico en el cual se pueden obtener productos como fracciones ligeras de petróleo y gas.

Además, los países en desarrollo del mundo dependen únicamente del relleno sanitario como estrategia para la eliminación de residuos sólidos urbanos (RSU) sin darse cuenta de las ventajas que ciertos esquemas de reciclaje pueden agregar a su valor de cadena económica (Al Salem et al., 2017).

1.2. Justificación del Proyecto

En busca de una solución a este problema medio ambiental se han planteado varias técnicas para el tratamiento de residuos plásticos, entre ellas, reciclado mecánico del cual se obtienen materias primas secundarias con propiedades físicas y químicas idénticas a las del material original (Espinoza E., 2009), aprovechamiento energético en donde el plástico es usado como combustible debido a su elevado poder calorífico, aquí se pueden aprovechar todo tipo de plásticos incluso aquellos que presentan deterioro o suciedad (Aracil I, 2008), y reciclado químico que incluye despolimerización, gasificación y pirólisis, en donde se descomponen los plásticos usados en componentes más sencillos como son los monómeros de partida, gas de síntesis o hidrocarburos (Espinoza E., 2009).

La pirólisis es un proceso térmico de descomposición química de compuestos que están constituidas de carbono como plásticos, la cual se realiza en ausencia de oxígeno obteniendo gas, biocombustibles y coque, este es un proceso se ha utilizado desde hace mucho tiempo atrás, es así que en la década de los 80, se desarrolló en Japón, pirólisis de residuos sólidos urbanos para la producción de electricidad. (CONESA, 1996)

Un desarrollo sostenible y sustentable ha sido la prioridad de las sociedades actualmente y el tratamiento eficiente para evitar dichos problemas ambientales de los desechos plásticos nace la necesidad de realizar la ingeniería conceptual de la pirólisis catalítica de los

plásticos polipropileno y poliestireno, para dar un aprovechamiento a los desechos generados.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo General

- Desarrollar una ingeniería conceptual para el proceso de pirólisis catalítica de residuos plásticos de polipropileno y poliestireno.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Comparar las tecnologías existentes para los procesos de pirólisis catalítica de plásticos polipropileno y poliestireno.
- Analizar variables de diseño de cada una de las tecnologías como son: tiempo de retención y temperatura del proceso, tipo de catalizador, materia prima.
- Construir matrices comparativas y de evaluación de las diferentes tecnologías y procesos existentes para la pirólisis catalítica de plásticos.

CAPITULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes de la Investigación

La generación de residuos, a nivel mundial, constituye uno de los mayores problemas ambientales del siglo y el tratamiento adecuado de los mismos ayudara a conservar los recursos naturales que se agotan a una velocidad creciente.

En 2012, la generación de residuos en el Ecuador era de 406,8 Kg per cápita al año, lo que representa la mitad de los residuos generados por parte de Estados Unidos (828 Kg/per cápita/año). Sin embargo comparando con la región Andina, Ecuador se encuentra antes de Chile, Brasil, Perú y Colombia (UIEM, 2014).

En el Ecuador desde el año 2002 se producían 336 ton/día de residuos plásticos de origen doméstico y agroindustrial, de lo cual solo el 22% se recicla adecuadamente dando lugar a una problemática ambiental que tiene dos variantes: La explotación de recursos no renovables de origen petrolero y problemas de disposición final a los residuos generados (Mancheno, 2016).

Para el año 2014 el porcentaje de reciclaje de plásticos fue de 31,48% (Arias P., 2014), aumentando 9 puntos, esta práctica permite recuperar las materias y darles otro uso o aprovecharlas energéticamente antes de botarla a la basura (INEC, 2016).

El reciclaje en el Ecuador ha crecido en pocos años, pero aun no representa un cambio importante, ya que los ecuatorianos no tienen una cultura de reciclaje, generando un problema de contaminación ambiental afectando a la población humana, animal y al ecosistema en sí, a nivel nacional se promueve el hábito de sacar la basura a horas de recolección, ya que los residuos abandonados constituyen molestias públicas, como:

obstrucción los desagües y drenajes abiertos; invasión de caminos, restan estética al panorama, emisión de olores desagradables y polvos irritantes (Cordero M., 2012).

Dentro de los distintos tipos de residuos clasificados en los hogares en el año 2016, el plástico fue el residuo con mayor clasificación (34,08%), en comparación al papel-cartón (24,53%) y vidrio (15,10%).

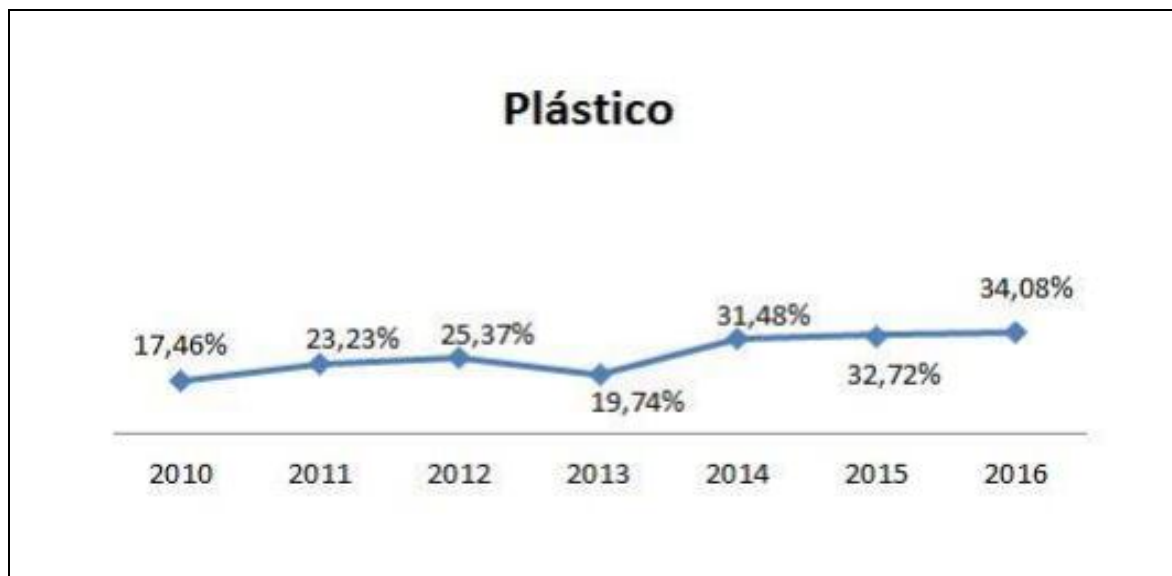


Figura 1-2. Porcentaje de plásticos reciclados en hogares según INEC.

Fuente: (INEC, 2016)

En el Ecuador no se tiene una cultura de reciclaje de residuos plásticos, papel, cartón y vidrio.

La pirólisis es el proceso de descomposición térmica en ausencia de oxígeno, con temperaturas comprendidas entre 400° y 1000°C, obteniendo una fracción gaseosa, líquida y sólida aprovechables (Aracil I, 2008).

La pirólisis es un proceso que en los últimos años ha tomado mayor relevancia debido a la obtención monómeros por despolimerización de los plásticos, obteniendo biocombustibles y además se puede recuperar materias primas como Cl₂ en el caso de policloruro de vinilo (PVC), o en la obtención de tolueno y benceno en la pirólisis de poliestireno, dando una ventaja sobre los demás métodos de reciclaje.

En el país el único tipo de reciclaje que se realiza es un reciclaje mecánico primario y secundario, con el único objetivo de separar manualmente los residuos plásticos, triturarlos (pellets) y mezcla con materia prima virgen para producción de nuevo plástico con las mismas características al original o de menor calidad.

En el país no se realizan ningún tipo de reciclaje químico (terciario y cuaternario), para recuperación de materias orgánicas como biocombustibles o de recuperación de energía por la quema de los residuos plásticos.

Se han realizado varios estudios sobre el tratamiento químico o reciclaje terciario de los residuos plásticos a nivel mundial, con grandes rendimientos en comparación con los otros métodos de reciclaje como son el primario, secundario y cuaternario.

En un proceso de pirólisis se obtienen diferentes productos que se pueden agrupar en tres fracciones: gaseosa, líquida y sólida. La proporción en la que se produce cada una de estas fracciones depende de una serie de factores que influyen en el proceso de pirólisis. La distribución de productos dentro de cada una de las fracciones, que condiciona las propiedades de cada una de ellas, está también influenciada por las condiciones en las que transcurre el proceso de pirólisis. Sus productos más comunes son:

- La fracción gaseosa está formada por hidrocarburos ligeros de uno a cuatro átomos de carbono.
- La fracción líquida está constituida generalmente por hidrocarburos alifáticos de alto peso molecular de entre 5-30 átomos de carbono.
- La fracción sólida resulta los productos obtenidos de menor valor y que en la pirólisis catalítica puede ser causante de desactivación del catalizador.

2.2. Marco Conceptual

2.2.1. Residuos

Se entiende por Residuos todos aquellos materiales o restos que no tienen ningún valor económico para el usuario, pero si un valor comercial para su recuperación e incorporación al ciclo de vida de la materia. Existe dos tipos de residuos: orgánicos e inorgánicos (tal como el papel, plástico y vidrio) (INEC, 2016).

2.2.1.1. Residuos Sólidos Urbanos RSU

Son todos aquellos desperdicios que se originan en las actividades domésticas de oficina y comercial, pueden estar compuestos por residuos orgánicos, papel, cartón, plásticos, metales, latas, etc.

Los plásticos contenidos en los residuos sólidos urbanos (RSU) son mayoritariamente polietileno (PE) y polipropileno (PP) (alrededor del 60%) y en menor proporción están el poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), polietilentereftalato (PET), poliestireno-butadieno (PS-BD), poli (metacrilato de metilo) (PMMA), etc.

2.2.2. Reciclaje

El reciclaje es el proceso por el cual se reutiliza una materia usada o en desuso, mediante un tratamiento físico-químico y mecánico con el objetivo de alargar la vida útil de los materiales considerados basura, ayudando a reducir la contaminación ambiental.

En el Ecuador desde el año 2002 se producían 336 ton/día de residuos plásticos de origen doméstico y agroindustrial, de lo cual solo el 22% se recicla adecuadamente dando lugar a una problemática ambiental que tiene dos variantes: La explotación de recursos no renovables de origen petrolero y problemas de disposición final a los residuos generados. (Mancheno, 2016).

Para el año 2014 el porcentaje de reciclaje de plásticos fue de 31,48% (Arias P., 2014), aumentando 9 puntos, esta práctica permite recuperar las materias y darles otro uso o aprovecharlas energéticamente antes de botarla a la basura.

Se estima que El 4% del crudo mundial que se produce está dedicado a la industria del plástico. (British Plastic Federation Oil Construction, 2018).

Existen varias técnicas de tratamiento de residuos plásticos los cuales son: primario, secundario, terciario y cuaternario.

2.2.2.1. *Reciclaje Mecánico*

- **Reciclaje Primario**

El tratamiento primario consiste en una serie de procesos mecánicos para la obtención de un material similar al original, en la mezcla de este material recuperado con material virgen la obtención de producto deseado.

- **Reciclaje Secundario**

El reciclaje secundario consiste en la obtención de plásticos de calidad inferior a la materia prima original, este método no contempla en la separación y limpieza de materiales plásticos, los cuales se trituran y se mezclan dando un producto relativamente contaminado de segunda calidad.

Los dos primeros reciclajes son de carácter mecánico, en el que consiste en el tratamiento de los residuos plásticos darles carácter igual o parecido a los productos originales de los cuales fueron tratados.

En este reciclaje mecánico, el primer paso es la recolección, clasificación y limpieza de los residuos plásticos, realizado estos pasos pasa a la siguiente fase de reciclaje que es la trituración o pelletizado pasa a una extrusora para la obtención de productos de menor calidad al original, o se puede mezclar con material virgen para dar lugar nuevos productos.

2.2.2.2. *Reciclaje Químico*

- **Reciclaje terciario**

El reciclado terciario, o "reciclado químico", persigue el aprovechamiento integral de los elementos constitutivos del plástico, por transformación del mismo en hidrocarburos, los cuales pueden ser materias primas integrables bien nuevamente en la ruta de obtención de plásticos o en otras rutas de la industria petroquímica. Los métodos pueden ser químicos o térmicos, dependiendo del tipo de polímero (Arandes et al., 2004).

El reciclaje terciario degrada al polímero a compuestos químicos básicos y combustibles. Este tipo de reciclaje es diferente de los dos primeros mencionados anteriormente fundamentalmente porque involucra un cambio químico, no sólo un cambio físico. En el reciclaje terciario las largas cadenas del polímero se rompen en pequeños hidrocarburos (monómeros) o monóxido de carbono e hidrógeno. Actualmente, el reciclaje terciario cuenta con dos métodos principales: pirólisis y gasificación, no obstante, se están desarrollando otros métodos como la metanólisis y glicólisis (REZAGOS, 2018).

Al Salem (2017) dice: “El tratamiento químico, como su nombre lo indica, es el término utilizado para los métodos de tratamiento y los esquemas de reciclaje que dan como resultado el cambio de la estructura química del material plástico en sí.”

Este tipo de reciclado a diferencia del reciclaje mecánico no necesita la separación y la limpieza de compuestos plásticos, aquí se puede realizar un tratamiento químico a un polímero específico o una mezcla de polímeros.

Dichos métodos incluyen:

- Glucolisis
- Gasificación
- Aminólisis
- Pirólisis (Térmica y Catalítica)
- Hidrogenación

Estos procesos es una alternativa ya que se puede utilizar procesos e infraestructuras idénticas a la de una refinería, además de ser una nueva fuente de obtención de bio-combustibles, debido al precio cambiante y la reducción de nuevos pozos petrolíferos en el mundo.

- **Reciclaje cuaternario**

El reciclaje cuaternario consiste en la degradación térmica de los plásticos para la obtención de energía, debido al alto contenido de energía calorífica de los plásticos, que ayudan a reducir a combatir los problemas medioambientales y la utilización de espacio en los rellenos sanitarios.

Los métodos de reciclaje tienen como objetivo reducir los costos de procesamiento, cantidad de desechos producidos y una correcta disposición final de los mismos evitando al máximo la contaminación ambiental.

Tabla 1-2: Poder Calorífico de Diferentes Materiales.

Material	Plásticos	Carbón	Gas Natural	Fuel	Papel
Poder Calorífico (MJ/Kg)	46	29	48	44	17

Fuente: (Berenguer, 2008)

Realizado por: Ipiates Paúl, 2018

2.2.3. *Ventajas y desventajas del reciclado*

Todos los tipos de reciclaje presenta ciertas ventajas y desventajas, pero las cuales pueden ser minimizadas con la utilización adecuada de los equipos e infraestructura.

Estas ventajas y desventajas se presentan a continuación:

Tabla 2-2. Ventajas y desventajas del reciclaje de plásticos

Reciclado	Ventajas	Inconvenientes
Mecánico	<ul style="list-style-type: none"> • Procesos e instalaciones sencillas 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesidad de separación de los diferentes polímeros • Solo se aplica a plásticos termoestables • El material resultante es de menos calidad al original • Poca demanda en el mercado
Recuperación de Energía	<ul style="list-style-type: none"> • Obtención de energía • Instalación de la planta cerca de las ciudades • Bajo costo de tratamiento de los polímeros 	<ul style="list-style-type: none"> • Gran inversión inicial • Necesidad de depuración de gases • Costo de mantenimiento elevado • Generación de gran cantidad de cenizas
Químico	<ul style="list-style-type: none"> • No necesita separación de los residuos plásticos 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesidad de altas temperaturas • Formación de dioxinas y furanos • Se obtiene gran cantidad de productos

Fuente: (Berenguer, 2008)

Realizado por: IpiALES Paúl, 2018

2.2.4. *Plásticos*

Los plásticos son compuestos formados por moléculas de gran tamaño de carbono mediante enlaces covalentes llamados polímeros, las cuales principalmente se obtienen del petróleo, el cual tiene la capacidad de moldearse hasta conseguir la forma deseada.

Los plásticos se obtienen de la polimerización de moléculas pequeñas de carbono por reacciones de adición o condensación, la cual forma un carbocation el cual genera una reacción en cadena que termina cuando todo el reactivo inicial se haya convertido en el producto deseado.

Existen alrededor de 50 familias diferentes y centenares de variedades de plásticos, debido a su versatilidad, bajo costo, baja densidad y muchas más características, que se encuentran

prácticamente en todas las actividades humanas, trabajo, hogares, movilización, industrias, comercio, etc.

Por ellos los plásticos han reemplazado a varios materiales tradicionales como metales, cerámicas, y otras aplicaciones como microelectricidad, biomedicina y comunicaciones (Salinas & Vazquez, 2010), debido a esto el consumo de plásticos ha crecido exponencialmente, lo cual genera una enorme generación de residuos plásticos que no son tratados adecuadamente.

En general los plásticos se pueden dividir en varios grupos según en función de sus características.

Según su comportamiento térmico-mecánico se pueden establecer tres grandes grupos de plásticos:

- Termoplásticos
- Elastómeros
- Termoestables

2.2.4.1. *Termoplásticos*

Son aquellos plásticos que tras un aporte calórico se deforman, adquieren plasticidad y abandonan el estado sólido, alcanzando un estado líquido-viscoso. Cuando el aporte calorífico termina y se enfrían a temperatura ambiente vuelven a adquirir un estado sólido y son capaces de absorber esfuerzos mecánicos (Hernandez R., 2007).

En este grupo tenemos a:

- Policloruro de vinilo (PVC)
- Poliestireno
- Polietileno
- Polipropeno
- 1-Polibuteno

2.2.4.2. *Elastómeros*

Son aquellos plásticos que a temperatura ambiente tienen una consistencia elástica y gomosa, además estos materiales se pueden estirar muchas veces y luego recuperar su forma original sin ninguna deformación permanente en su estructura.

A este grupo pertenecen los:

- Cauchos
- Gomas
- Látex
- Polisopreno

2.2.4.3. *Termoestables*

Son aquellos materiales que a temperatura ambiente presenta estructura rígida y dura, son muy frágiles, pero resisten al calor y las altas temperaturas.

A este grupo pertenecen:

- Las resinas
- Fenoplásticos o plásticos de Fenol-Formaldehido

2.2.5. *Tipos de plásticos de reciclaje según la Norma INEN 2634*

Los plásticos que se utilizan para reciclaje se identifican por una simbología establecida por la Sociedad de la Industria de Plásticos (SPI), para lo cual se usa una simbología y abreviaturas específicas para cada tipo de plástico.

Tabla 3-2: Clasificación de los plásticos de reciclaje según SPI.

Número	Abreviatura	Nombre Completo
1	PET (en inglés PETE)	Tereftalato de polietileno
2	PE-AD(en inglés HDPE)	Polietileno de alta densidad
3	V, PVC	Vinilo, Policloruro de Vinilo
4	PE-BD(en inglés LDPE)	Polietileno de baja densidad
5	PP	Polipropileno
6	PS	Poliestireno
7	Otros	Incluye las demás resinas y los materiales multicapa. Poliuretano (PU), Acrilonitrilo-butadiestireno (ABS), Policarbato (PC), Biopolimeros.

Fuente: (INEN 2634, 2012)

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

2.2.5.1. *Tereftalato de polietileno PET*

Es un polímero termoplástico que se obtiene por polimerización del ácido tereftálico y el etilenglicol, es un polímero muy utilizado a nivel mundial especialmente para envases de grado 1 para alimentos.

El PET es un plástico reciclable, lo más recomendable es un tratamiento mecánico de este polímero en donde se lo separa del resto de plásticos, luego se lo pelletiza y se mezcla con material virgen para dar lugar a nuevos envases para alimentos.

Este polímero se lo encuentra normalmente en envases de bebidas de agua, energizantes, gaseosas, etc.



Figura 2-2: Tereftalato de polietileno SPI

Fuente: (GIZMODO, 2018)

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

2.2.5.2. *Polietileno de alta densidad HDPE*

Es un polímero termoplástico que se obtiene por polimerización del etileno o etano de formula molecular $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, es un material parcialmente cristalino y parcialmente amorfo, de color blanquecino y translucido. Los diversos tipos de Polietileno que se encuentran en el mercado son el resultado de las diferentes condiciones de operación, llevadas a cabo en la reacción de polimerización, con buenas propiedades física, químicas y mecánicas lo cual lo hace el plástico más consumido a nivel mundial. (Roca, 2005)



Figura 3-2: Polietileno de Alta Densidad SPI.

Fuente: (GIZMODO, 2018)

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

2.2.5.3. *Policloruro de Vinilo PVC*

Es un material termoplástico (con acción de calor pierde su dureza y se ablanda) muy resistente y liviano que se obtiene por la polimerización de cloruro de vinilo C_2H_3Cl y además reciclable.

El policloruro de vinilo está compuesto por 57% de cloruro de sodio $NaCl$ y un 43 % de petróleo.

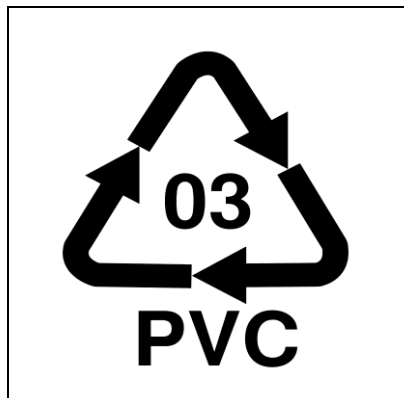


Figura 4-2: Policloruro de vinilo SPI.

Fuente: (GIZMODO, 2018)

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

2.2.5.4. *Polietileno de Baja Densidad LDPE*

Es un polímero termoplástico que se utiliza principalmente en trabajo que no requieran de gran resistencia y firmeza como fundas plásticas, embalajes, lonas, impermeabilizantes y además como tiene buena resistencia eléctrica se utiliza para el recubrimiento de cables de alta tensión.

Es un polímero que se obtiene por polimerización del etileno o etano de formula molecular $(-CH_2-CH_2-)_n$.



Figura 5-2: Polietileno de Baja Densidad SPI.

Fuente: (GIZMODO, 2018)

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

2.2.5.5. *Polipropileno*

El Polipropileno es un termoplástico que es obtenido por la polimerización del propileno, subproducto gaseoso de la refinación del petróleo. Todo esto desarrollado en presencia de un catalizador, bajo un cuidadoso control de temperatura y presión. El Polipropileno se puede clasificar en tres tipos (homopolímero, copolímero rándom y copolímero de alto impacto), los cuales pueden ser modificados y adaptados para determinados usos.

Características:

- Optima relación Costo / Beneficio.
- Versatilidad: compatible con la mayoría de las técnicas de procesamiento existentes y usado en diferentes aplicaciones comerciales, como, packaging, industria automotriz, textiles, menaje, medicina, tuberías, etc.
- Buena procesabilidad: es el material plástico de menor peso específico (0,9 g/cm³), lo que implica que se requiere de una menor cantidad para la obtención de un producto terminado.
- Barrera al vapor de agua: evita el traspaso de humedad, lo cual puede ser utilizado para la protección de diversos alimentos.

- Buenas propiedades organolépticas, químicas, de resistencia y transparencia (British Plastic Federation Oil Construction, 2018).

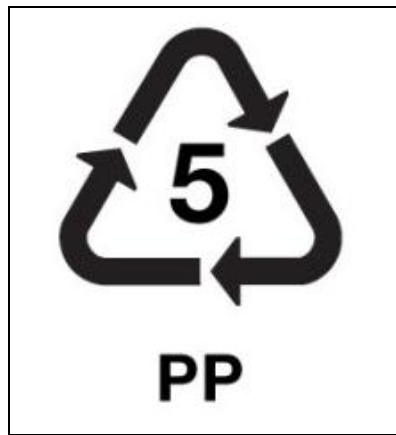


Figura 6-2: Polipropileno SPI.

Fuente: (GIZMODO, 2018)

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

2.2.5.6. *Poliestireno*

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico que se obtiene de la polimerización del estireno. Por sus propiedades, también se emplea en diversos casos en la indumentaria deportiva, por ejemplo, por tener la propiedad de flotar en agua, se usa en la fabricación de chalecos salvavidas y otros artículos para los deportes acuáticos; o por sus propiedades ligeras y amortiguadoras, se usa en la fabricación de cascos de ciclismo. También se moldean vasos aislantes que mantienen las bebidas con su temperatura adecuada largo tiempo por su capacidad aislante.

El poliestireno (PS) es un plástico totalmente reciclable. Para facilitar su identificación a los fines del reciclado tiene el número 6 en el símbolo del reciclado que se imprime en los envases (British Plastic Federation Oil Construction, 2018).



Figura 7-2: Poliestireno SPI.

Fuente: (GIZMOD0, 2018)

Realizado por: Ipiales Paúl, 2 018

2.2.6. *Gasificación*

Gasificación es la obtención de gases de combustión a partir de residuos sólidos como: plásticos, biomasa entre otros, mediante una serie de procesos termodinámicos en un ambiente con escasas de oxígeno, los cuales pueden ser utilizados en calderas, motores, turbinas, calefacción, etc.

A diferencia de la combustión la gasificación es una reacción exotérmica en ausencia de oxígeno, de un compuesto rico en carbono siendo una combustión incompleta dando lugar a monóxido de carbono CO e hidrogeno H₂ como gases producto de esta reacción.

El rendimiento del proceso de gasificación varía dependiendo de la tecnología, el combustible y el agente gasificante que se utilice, en el rango de 70-80%. El resto de la energía introducida en el combustible se invierte en las reacciones endotérmicas, en las pérdidas de calor de los reactores, en el enfriamiento de los gases ligeros (syngas), necesario para su secado (eliminación de vapor de agua) y filtración, y en el lavado (cuando es necesario eliminar los alquitranes (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2007).

En el proceso de gasificación el rango de trabajo tiene que ser entre 700 °C a 800 °C, debido a que mayores temperaturas se da la formación de cenizas, provocando daños técnicos a los equipos.

La gasificación de residuos plásticos permite obtener gases ligeros (syngas) que sustituyen a los combustibles fósiles, combustionandolos para la generación de vapor y posterior expansión alcanzando rendimientos eléctricos del 30% al 32%.

Los gases obtenidos dependen en gran parte del agente gasificante que se utilice, estos pueden ser oxígeno enriquecido con nitrógeno, nitrógeno los de mayor rendimiento, pero mayor en costo de mantenimiento, también se utilizan como gasificantes aire, y vapor de agua con menores rendimientos.

Durante el proceso de gasificación hay dos etapas principales de reacción:

- Desprendimiento de gases volátiles
- Gasificación del subcoque (char)

La primera etapa es el desprendimiento de gases en donde se liberan gases volátiles por debajo de los 600 °C, según la temperatura aumenta se obtienen breas, fenoles, aceites e hidrocarburos.

La segunda etapa es la obtención de subcoque (char) que queda después de la eliminación de gases volátiles, y se gasifican luego de una reacción química con O₂, H₂O, CO₂ e H₂.

Los productos de la gasificación son:

- Gases: metano, y dióxido de carbono, el metano se puede utilizar en la obtención de metanol.
- Sólidos: cenizas o coque.

2.2.7. Hidrogenación

La hidrogenación es uno de los métodos más utilizados a nivel industrial en la cual los hidrocarburos insaturados rompen sus dobles o triples enlaces, transformándolos en hidrocarburos saturados.

En los procesos de hidrogenación catalítica, la transformación de los residuos tiene lugar en presencia de zeolitas, aluminosilicatos o catalizadores súper-ácidos, originando como productos fracciones de hidrocarburos de diferente composición y uso: C4-C7 para gasolina y C8-C16 para lubricantes sintéticos u oligómeros que se que se pueden emplear como depresores del punto de congelación o para mejorar el índice de viscosidad de aceites lubricantes. La reacción tiene lugar a baja temperaturas de 200°C - 250°C, presión atmosférica y en ausencia de oxígeno para evitar la formación de dioxinas (Berenguer, 2008).

La mayoría de procesos de hidrogenación se realiza con el uso de catalizadores metálicos como: Platino (Pt), Paladio (Pd), Níquel (Ni), Cobalto (Co) o Amonio (NH₃), un ejemplo de este proceso en la hidrogenación de alquenos en alcanos.

La hidrogenación en compuestos de cadena larga y cíclica, ayuda a la reducción del tamaño de la molécula formando monómeros de cadena corta.

Los catalizadores de Cobalto y Níquel, tienen una velocidad de reacción menor a los catalizadores de Platino y Paladio en reacciones de hidrogenación.

2.2.8. Pirólisis

La pirólisis es un proceso complejo de degradación de compuestos de carbono se somete a la acción de altas temperaturas, en un reactor anaerobio o en ausencia de oxígeno, que involucra tanto cambios físicos y químicos para la obtención de compuestos útiles como son: gases, biocombustibles y cenizas o coque.

Según (Sullivan A. y Ball R., 2012) la pirólisis : “es un proceso termoquímico que convierte la materia orgánica en combustible útiles, con un alto rendimiento, mediante calentamiento a temperatura moderadamente alta (350-650°C) y en ausencia de oxígeno. Por su capacidad de tratamiento, es el método más eficaz para competir con las fuentes de combustibles no renovables”.

La pirólisis es un tipo de reciclaje químico o reciclaje terciario, el cual permite la obtención de monómeros a partir de polímeros de cadena larga, este es un proceso es más eficiente

que el reciclaje primario y secundario en donde primero se debe clasificar a los residuos plásticos y realizar una limpieza para evitar mezcla de productos no deseados.

Tabla 4-2: Tipos de pirólisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura y los productos obtenidos de interés en cada una de ellos IEN.

Proceso	Tiempo de Residencia	Velocidad de Calentamiento	Temperatura (°C)	Productos
CARBONIZACIÓN CONVENCIONAL	Días	Muy lenta	400	Biocarbon
RÁPIDA	5-30 min	Lenta	600	Gas, Bioaceites y Biocarbon
FLASH (LÍQUIDOS)	0,5-5 seg	Muy rápida	650	Bioaceites
FLASH (GAS)	< 1 seg	Rápida	<650	Bioaceites
ULTRARÁPIDA	< 0,5 seg	Muy rápida	<650	Químicos y gas
VACIO	< 10 seg	Media	1000	Químicos y gas
HIDROPIRÓLISIS	2-30 seg	Rápida	400	Bioaceites
METANOPIRÓLISIS	< 10 seg	Rápida	<500	Bioaceites
			>700	Químicos y gas

Fuente: (Balat, M., Kirtay, E., Balat, H. , 2009)

Realizado por: Ipiates Paúl, 2018

La pirólisis presenta varias ventajas operacionales y ambientales debido a la gran demanda mundial de nuevas energías y al mercado fluctuante del precio del crudo, teniendo mayor eficiencia en comparación con los otros métodos de reciclaje de residuos plásticos, reduciendo las emisiones de CO₂ y los gases de efecto invernadero.

Los procesos de pirólisis se clasifican en 2: térmica y catalítica.

2.2.9. Pirólisis térmica

La pirólisis térmica o también llamada cracking térmico, es un proceso de transformación térmica de residuos orgánicos que se lleva a cabo a temperaturas elevadas entre 400 °C a 800 °C. A estas temperaturas los residuos sólidos (plásticos) se desintegran en gases ligeros (syngas), líquidos (hidrocarburos) y sólidos (cenizas de coque).

Una corta exposición a altas temperaturas recibe el nombre de pirólisis rápida, y maximiza el producto líquido. Si se aplican temperaturas más bajas durante períodos de tiempo más largos, predominarán las cenizas sólidas (CARE, 2017).

La pirólisis térmica se trata de una alternativa para el reciclado eliminando las limitaciones del reciclado mecánico, en el que se necesitan grandes cantidades de residuos plásticos limpios y homogéneos para poder realizarlo con éxito, jugando un papel muy importante en la gestión de residuos plásticos.

Considerar esta opción como tratamiento integrado en la gestión de residuos sólidos conlleva una serie de beneficios económicos y medioambientales.

En los últimos años el proceso de la pirólisis se ha estudiado minuciosamente en diferentes tipos de plásticos y en mezcla de polímeros dando buenos rendimientos en la disposición final de plásticos y obtenido valiosos hidrocarburos de alta capacidad calorífica.

La estrategia perseguida en la pirólisis térmica es la optimización del proceso para conseguir los productos más rentables, recuperando los monómeros tales como etileno, propileno, estireno, y obteniendo un elevado rendimiento de aromáticos: benceno, tolueno, xilenos. Los elevados requerimientos energéticos de la pirólisis pueden compensarse mediante la combustión parcial de los plásticos, de forma que la pirólisis se pueda mantener auto térmicamente en el intervalo 600-800 °C (Kaminsky & Rössler, 1992).

Los productos de la pirólisis a partir de residuos plásticos dependes principalmente de los residuos que se utilice como materia prima, según (Al Salem et. al., 2010) : “La pirólisis es el proceso típico reciclado químico, lo que permite la producción de monómeros, principalmente etileno, propeno y buteno a partir de residuos de polipropileno”, pero en si los principales productos de una pirólisis son fracciones de combustibles, hidrocarburos gaseosos, fracciones líquidas, y residuos de carbono sólidos parecido al coque.

Los distintos tipos de procesos de pirólisis se clasifican atendiendo a la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura final en: carbonización, pirólisis convencional, pirólisis rápida, pirólisis flash de gases y líquidos, pirólisis ultra rápida, pirólisis a vacío, hidropirólisis y metano pirólisis.

2.2.10. Pirólisis Catalítica

La pirólisis catalítica o también llamada cracking catalítico, es un proceso de descomposición térmica, en la cual se diferencia de la pirolisis térmica en la utilización de un catalizador especialmente zeolítico con alto contenido de sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3).

La pirólisis es el proceso típico reciclado químico, lo que permite la producción de monómeros, principalmente etileno, propeno y buteno a partir de plásticos de desecho. En el caso de procesos de craqueo, sus principales productos son combustibles fracciones, hidrocarburos gaseosos y mezclas líquidas de hidrocarburos que hierven en el intervalo de temperaturas de 35 a 360°C (aceites de gasolina y gas de luz), así como los residuos de carbono sólidos, similar a coque (Al Salem et. al., 2010).

La utilización de un catalizador evita la utilización de temperaturas elevadas, como en la pirólisis térmica en forma de calor, el catalizador es de tipo arcilloso (que tienen una alta superficie de intercambio iónico que favorece la reacción de pirólisis), para la obtención de fracciones ligeras de combustibles con mayor rendimiento.

Los catalizadores adecuados pueden tener la capacidad de controlar tanto el rendimiento del producto y la distribución de productos de degradación del polímero, así como para reducir significativamente la temperatura de reacción, que puede conducir a un proceso más barato con productos más valiosos (Y.-H. & M.-H. , 2006).

La utilización de catalizadores ácidos ayuda a la transferencia de hidrogeno, es decir ayuda a la adición electrofílica para la ruptura de los enlaces moleculares de los polímeros para dar lugar a moléculas de menos tamaño.

2.2.10.1. Ventajas de la pirólisis catalítica

- La adición de un catalizador aumenta la calidad de los productos obtenidos
- Reduce la temperatura del proceso
- Aumenta la selectividad de ciertos productos

- Aumenta mayor cantidad de combustibles que la pirólisis térmica

De acuerdo a Aguado y Serrano (1998) “el craqueo catalítico presenta las siguientes ventajas”:

- La rotura de las cadenas de los polímeros comienza a temperatura menores que la pirólisis térmica.
- Cuando se compara craqueo catalítico y craqueo térmico llevados a la misma temperatura, el craqueo catalítico ocurre a mayor rapidez, es decir con menor energía de activación.
- Los productos obtenidos por craqueo catalítico son de mayor calidad que los obtenidos por craqueo térmico (propiedades similares a las de una gasolina comercial), además la distribución de productos puede modificarse mediante la selección de catalizador.

2.2.10.2. *Dificultades de la pirólisis catalítica*

Debido a la naturaleza voluminosa de las moléculas de polímero, un factor determinante en la pirólisis catalítica es del tipo de catalizador en contacto con el polímero. Los fenómenos de dispersión en el catalizador-polímeros podrían conducir a limitaciones de transferencia de masa que son característicos de la catálisis heterogénea. De esta manera, un procedimiento para asegurar que el catalizador se dispersa de manera uniforme y que existe por lo tanto un buen contacto entre el polímero y el catalizador, consiste en soluciones de polímero de mezcla en un disolvente adecuado, con el catalizador sólido, y después de evaporar el disolvente, para obtener mezclas sólidas muy homogéneas con un contacto muy eficaz entre ambos sólidos.

2.2.10.3. *Reacciones del polímero sobre los centros ácidos de los catalizadores*

Las reacciones de pirolisis catalíticas se realizan en los centros activos de los catalizadores (Mordi, et al., 1991), cuya velocidad de reacción depende de la naturaleza del polímero y de la naturaleza del catalizador.

2.2.11. Factores que Influyen las Reacciones de Pirólisis

Los factores que influyen en los procesos de pirólisis térmica y catalítica son:

- Temperatura
- Catalizador, tiempo de contacto polímero-catalizador
- Tipo de reactor utilizado
- Tiempo de residencia
- Material de alimentación
- Tamaño de partícula

Todos estos factores afectan la distribución del producto final de pirólisis, dando como resultado productos no deseados, o tóxicos como furanos (gas volátil altamente inflamable con punto de ebullición cercana a la temperatura ambiente 20°C) y dioxinas (compuestos clorados que se producen por la combustión especialmente de plásticos).

Otros factores que también afectan la pirólisis pero que aún no han sido estudiados minuciosamente son:

- Pureza del material
- Solvente

2.2.11.1. Temperatura

El proceso de pirólisis se desarrolla a una temperatura que varía desde los 200°C hasta los 800°C, en si la temperatura ayuda al rompimiento de enlaces químicos de las moléculas, esto se debe a que las fuerzas de Van der Waals colapsan debido al aumento vibracional, lo que resulta en el rompimiento del enlace Carbono-Carbono.

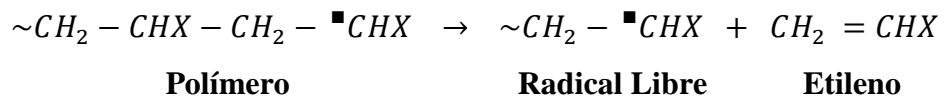
Esta es una de las variables más importantes en el proceso de pirólisis ya que, a mayor temperatura de reacción, mayor será los productos deseados como fracciones gaseosas y líquidas y menor la cantidad de cenizas o coque producidas.

Según Remedio Hernández (2007): “dentro de la pirólisis se puede distinguir tres etapas de temperatura:”

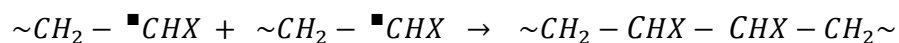
- Entre 220°C y 330°C: la fracción que mayor se obtiene de la descomposición de los materiales plásticos son sólidas como: cenizas y coque.
- Entre 330°C y 450°C: las fracciones líquidas tienen un alto rendimiento, mientras que la generación de gases se da en menor cantidad.
- Las temperaturas mayores a 500°C los plásticos pasan su punto de ebullición y la fracción con mayor rendimiento son gases.

Sihma R. (1958) propuso un mecanismo que explica la descomposición de los polímeros que consta de los siguientes pasos:

- **Iniciación:** consiste en el rompimiento de un enlace Carbono-Carbono formando dos radicales libres.
- **Propagación:** los radicales libres producen reacciones de escisión beta, (se da en reacciones de cracking térmico que da lugar a la formación de radicales libres que son altamente reaccionantes, estos radicales libres rompen los enlaces de dos átomos de carbono formando una olefina o etileno y otro radical libre primario).



- **Transferencia Radicalaria:** los radicales libres arranca un hidrogeno de otra cadena, formando nuevos radicales primarios y también secundarios.
- **Terminación:** es la última fase del cracking térmico en donde se unen los radicales libres para formar moléculas de menor tamaño al polímero original.



2.2.11.2. *Tiempo de residencia*

El tiempo de estadía del polímero de alimentación en el reactor es uno de los principales factores que afectan a la pirólisis, afectando los productos finales, en donde los gases no condensables aumentan mientras mayor es el tiempo de residencia del polímero.

Según (Ludlow-Palafox et al., 2001) esto se debe atribuir en ambos casos al aumento de la conversión de productos primarios de los polímeros olefinicos, produciendo más productos térmicamente estables, por lo tanto, favoreciendo la producción de líquidos. La producción de fracción de aceite y líquidos de pirólisis es confiable en el tiempo de retención y no es proporcional al aumento de temperatura.

Entre las diferentes variables que pueden influir en el proceso de pirólisis cabe destacar el tiempo de residencia en el interior del reactor de los compuestos volátiles generados. Durante este tiempo pueden tener lugar las reacciones secundarias y terciarias, modificando la distribución de productos obtenidos en la primera etapa de la descomposición del polímero. (Hernandez R., 2007)

El tiempo de residencia juega un papel importante en la pirolisis de materiales plásticos, debido a que mayor sea el tiempo de residencia en el reactor mayor será la fracción gaseosa, mientras que la fracción líquida se da en menor proporción y al sólida se produce en trazas.

2.2.11.3. *Tipo de reactor utilizado*

Una de las variables de mayor relevancia en la pirolisis de plásticos térmica como catalítica es el tipo de reactor utilizado, debido a que la temperatura, presión, tiempo de residencia y las demás variables tendrán mayor o menor incidencia en los productos obtenidos con el tipo de diseño del reactor.

Como se mencionan en varias bibliografías el estudio minucioso de la influencia del diseño de un reactor en la cantidad de productos obtenidos de la pirolisis es complicado.

Existen diferentes reactores en donde se ha estudiado la influencia de estos en la pirólisis térmica y catalítica:

- Reactor de lecho fluidizado FCC
- Reactor de tanque agitado
- Tratamientos gravimétricos TGA
- Reactor de tanque agitado
- Reactor extrusor, entre otros.

2.2.11.3.1. Reactor de craqueo catalítico fluidizado FCC

Es un tipo de reactor que dispone de tres unidades: conversión, fraccionamiento y estabilización cual el objetivo es regenerar el catalizador utilizado después del proceso de pirólisis catalítica, ya que el coque desactiva el funcionamiento del catalizador, siendo este un proceso iónico donde tiene lugar muchas reacciones simultáneas y consecutivas.

Cuando el catalizador se desactiva la eficiencia del catalizador disminuye y la de los productos finales de pirólisis, al momento de recuperar el catalizador la cantidad de hidrocarburos ramificados y aromáticos aumentan.

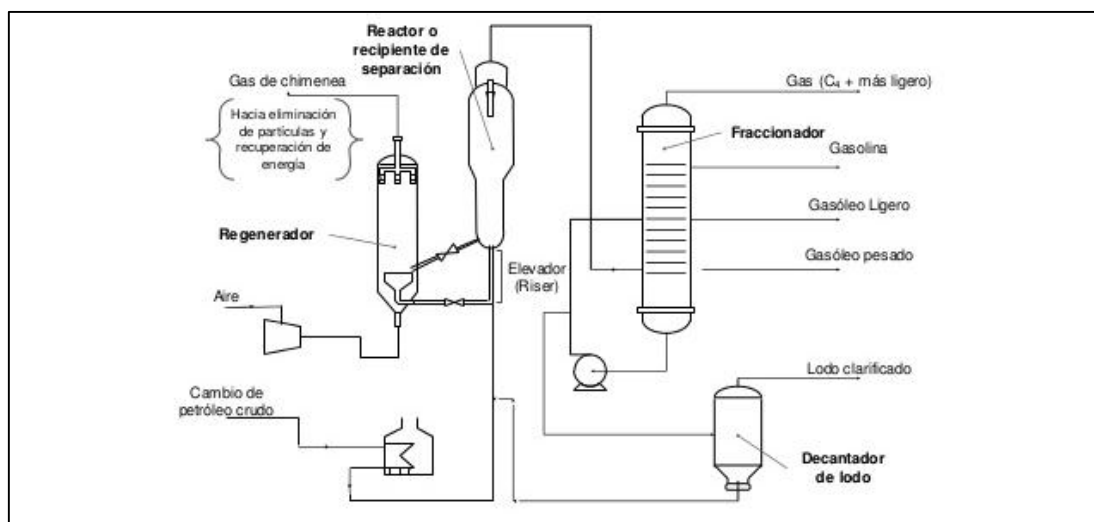


Figura 8-2: Diagrama de flujo del proceso de craqueo catalítico.

Fuente: (GIZMOD0, 2018)

Realizado por: Ipiates Paúl, 2018

2.2.11.4. *Tamaño de la partícula de polímero*

El tamaño de la partícula ayuda a la transferencia de materia y calor, ya que las partículas de menor tamaño se calientan más rápido debido a su menor área de transferencia mientras que las partículas más grandes se calientan a menor rapidez.

En su investigación (Karaduman & et , 2001) demostró que mientras menor es el tamaño de la partícula que se pirolizó menor en la cantidad de fracción sólida obtenida, y las fracciones líquidas y gaseosas tuvieron mayores rendimientos.

Esto se comprueba en diferentes bibliografías donde se estudió el tamaño de la partícula influencia en la obtención de fracciones ligeras como líquidas y gaseosas y disminuyendo en fracciones poco deseadas como sólidas.

2.2.11.5. *Catalizador*

Los catalizadores son materiales que aceleran las reacciones químicas y favorecen la obtención de productos deseados sin intervenir en la reacción, estos materiales tienen alta selectividad debido a sus centros activos en donde se producen intercambios electrónicos favoreciendo la velocidad de las reacciones químicas.

La pirolisis de residuos plásticos tiene un gran abanico de productos líquidos, gaseosos y sólidos en el cual se ha estudiado en diferentes bibliografías la introducción en el proceso un material que aumente el rendimiento de la obtención de ciertos productos valiosos industrialmente como es el caso de los catalizadores.

Los catalizadores ácidos tienen una mayor eficiencia en la pirolisis de materiales plásticos debido a que los centros activos de estos catalizadores permiten la ruptura del enlace covalente Carbono-Carbono y facilitan la transferencia de moléculas de hidrógeno.

Además de la actividad de sus centros ácidos de reacción los catalizadores tienen una gran afinidad de reacción y ciertos efectos estéricos que es un impedimento de ciertas moléculas orgánicas debido a sus grupos funcionales para no permitir la reacción de los catalizadores,

estos factores influyen positivamente o negativamente en la obtención de productos deseados.

Este tipo de materiales catalíticos puede utilizarse como líquidos y sólidos (Reyes & Hinojosa , 2000).

Tabla 5-2: Características físico química de ciertos catalizadores.

Propiedad	HZSM-5	MCM-41	USY	E-Cat 1
Tamaño de Poro (nm)	0.51x0.55	2.4	0.74	1.7
Área BET				
Continuación Tabla 5-2.		1136	614	956
Area Externa (m ² /g)	67	383	28	126
Volumen de Poro (cm ³ /g)	0.27	1.34	0.35	1.00
Relación SiO ₂ /AlO ₃	24	47	4.8	7
Acidez Total (mmol/g)	1.4	0.7	2.1	2.1
Acidez débil (mmol/g)	0.8	0.7	2.1	1.4
Acidez fuerte (mmol/g)	0.6	-----	-----	0.7

Fuente: (Berenguer, 2008)

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

2.2.11.6. *Tamaño de la partícula del catalizador*

El tamaño de la partícula del catalizador también influye favorablemente en la obtención de las fracciones gaseosas y líquidas, debido a que mientras más pequeña es el tamaño del catalizador hay mayor interacción con el polímero con sus centros activos favoreciendo la degradación de plásticos.

(Chan-Gi & et , 2003) observo que la influencia del tamaño de la partícula de los catalizadores incrementaba la velocidad de degradación de los polímeros aumentando la fracción hidrocarburos pesados C₁₂, debido a la gran actividad y selectividad de los centros ácidos o activos de los catalizadores, por contrario con mayor tamaño de partícula

presentaban una menor actividad produciendo una fracción líquida de menor cantidad de hidrocarburos.

Los catalizadores también tienen otros beneficios en la pirolisis de materiales plásticos, en el cual el tamaño de la partícula del catalizador influye favorablemente en la obtención de fracciones valiosas, pero también el material catalítico utilizado es fundamental.

2.2.11.7. Tipos de plásticos utilizados

2.2.11.7.1. Polipropileno

Es un polímero termoplástico formado de enlaces simples carbono-carbono y carbono-hidrógeno, perteneciente a la familia de las poliolefinas. El polipropileno tiene una densidad 0,90 gr/cc y su estructura molecular consiste de un grupo metilo (CH₃) unido a un grupo vinilo (CH₂) - (molécula de propileno ó propeno). Por medio del arreglo molecular del grupo metilo se logran obtener diferentes configuraciones estereoquímicas (isotáctico, sindiotáctico y atáctico).

2.2.11.7.2. Poliéstireno

El poliéstireno (PS) es un polímero termoplástico que se obtiene de la polimerización del estireno. Por sus propiedades, también se emplea en diversos casos en la indumentaria deportiva, por ejemplo, por tener la propiedad de flotar en agua, se usa en la fabricación de chalecos salvavidas y otros artículos para los deportes acuáticos; o por sus propiedades ligeras y amortiguadoras, se usa en la fabricación de cascos de ciclismo. También se moldean vasos aislantes que mantienen las bebidas con su temperatura adecuada largo tiempo por su capacidad aislante.

El poliéstireno (PS) es un plástico totalmente reciclable. Para facilitar su identificación a los fines del reciclado tiene el número 6 en el símbolo del reciclado que se imprime en los envases.

2.2.12. *Cinética de la reacción de polímeros en la pirólisis*

El análisis gravimétrico TGA (análisis termogravimétrico) y DTA (análisis térmico diferencial) ha sido el medio más utilizado para entender las reacciones de descomposición térmica de materiales sólidos como los polímeros, donde se estudia la variación de peso de una muestra determinada en un rango de temperaturas de reacción en una atmósfera controlada.

Se ha planteado modelos cinéticos para la descomposición de polímeros donde el orden de reacción en la mayoría de casos es de primer orden (CONESA, 1996), donde la ecuación de la cinética de reacción queda expresada de la siguiente manera:

$$\frac{dw_s}{dt} = -kw_s^n$$

Donde:

n = es el orden de reacción

w_s = es la fracción másica no reaccionante en función del tiempo

K = la constante cinética de reacción (propia de cada polímero)

Estos estudios se los realizó en una termobalanza en donde no se puede distinguir las fracciones gases y líquidas se agruparon en una sola fracción, y así en estos modelos se considera que solo intervienen 2 fracciones sólida y volátiles (líquidas y gaseosas).

Muchas veces la ecuación resulta más fácil expresarla en términos de α (factor de conversión de la reacción):

$$\alpha = 1 - w_s = \frac{1 - w}{1 - w_\infty} = v/v_\infty$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k(1 - \alpha)^n$$

Donde:

w = masa total del polímero degradado

w_∞ = fracción gaseosa obtenida en un tiempo infinito

v = es la fracción másica volátil

La constante cinética está en función de la temperatura en la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Donde:

E = es la energía de activación

k_0 = es el factor preexponencial o factor de frecuencia

La correcta interpretación de estos datos de la cinética de reacción y de la degradación térmica por el análisis termogravimétrico, ayudara a al diseño de un reactor de pirolisis para la generación de compuestos químicos o el aprovechamiento energético (CONESA, 2000).

En la degradación pirolítica de polímeros hay reacciones Intermoleculares, Intramoleculares y Encision-beta (ruptura de enlaces carbono-carbono para la formación de radicales libres), que dan origen a moléculas de eteno (etileno) y propeno (propileno) especialmente, que son inestables a altas temperaturas y reaccionan para formar compuestos aromáticos tales como benceno o tolueno y si el tiempo de retención es largo estos compuestos forman metano, coque e hidrogeno (Westerhout, et al., 1997b).

Según Westerhout (1997a) describieron que en la pirólisis de plásticos se da a través de un mecanismo de tres pasos, donde la reacción de degradación conducirá a productos intermedios, las reacciones secundarias conducirán simultáneamente a la producción de alcanos y alquenos, si sigue el medio de reacción dará lugar a la formación de aromáticos, y las reacciones terciarias resultarán en desarrollo de coque y contribuir a la producción de aromáticos de alcanos y alquenos.

- La reacción de iniciación empieza con una encision-beta la cual produce radicales primarios (R_p) que es el paso fundamental para la despolimerización de plásticos.
- Por reacciones intramoleculares los radicales primarios originan radicales secundarios (R_s), esto produce que los radicales se unan y formen un alqueno y un nuevo radical primario que seguirá con la reacción.

- La degradación termina con la reacción de dos radicales libres, dando lugar a una molécula residual.

El estudio de cinética química varios autores estudiaron también la energía de activación E_a , lo hicieron variando la temperatura de reacción de los polímeros: el Polietileno de Alta Densidad HDPE que osciló entre 206 y 445 kJ mol^{-1} (Mucha, 1976), mientras para el Polietileno de Baja Densidad LDPE la energía de activación fue de 163 y 303 kJ mol^{-1} (Urzendowski & Guenther, 1971).

El mecanismo de reacción del polipropileno PP (Bockhorn, et al., 1999a) ocurre en una reacción como se explicó anteriormente en tres pasos: el paso de iniciación conduce a la formación de radicales primarios y secundarios que mediante estabilización dan lugar a radicales terciarios que darán a la formación de compuestos volátiles, (Dickens, 1982) estudio la energía de activación (E_a) del polipropileno variando las temperaturas de reacción e informo que era 99-244 kJ mol^{-1} .

Otro de los componentes que se encuentra en mayor cantidad en los residuos sólidos urbanos RSU es el poliestireno PS, muchos autores han estudiado su cinética química de reacción y su energía de activación que es mucho menor que otros polímeros como polietileno, polipropileno que fue estimado en un rango de 83-310 kJ mol^{-1} (Westerhout, et al., 1997b).

La cinética de reacción de poliestireno fue descrita por (Bouster, et al., 1980) propuso un mecanismo de reacción, rompiendo en enlace carbono del etileno y del carbono del anillo aromático, la degradación de este polímero da fracciones líquidas mayores en comparación a otros plásticos.

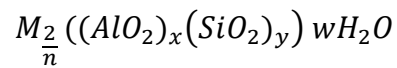
La energía de activación del Tereftalato de polietileno PET oscila entre el rango de 162-338 kJ mol^{-1} y del Policloruro de Vinilo PVC es de 136-267 kJ mol^{-1} (Cepeliogullar & Putun, 2013b).

2.2.13. Tipos de catalizadores

Los catalizadores comúnmente conocidos como zeolitas es un material cristalino conocido desde el siglo XIX (Kirk & Othrem, 1981), existen dos tipos de zeolitas las naturales

(compuestos arcillosos) alrededor de 40 y las sintéticas que se conoce más de 150 tipos de catalizadores (Roland, et al., 1996).

Químicamente los catalizadores son compuestos aluminosilicatos de Sodio (Na), Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Aluminio (Al), Silicio (Si), entre otros de formula molecular:



Dónde:

y: es igual o mayor a 2

n: es la valencia del catión Mg

w: representa las moléculas de agua

x,y: representa el número total de tetraedros por cada una de las celdas de la zeolita (1-5)

Las zeolitas o aluminosilicatos como también se les conoce son estructuras tetraédricas de silicio y aluminio $[Si O_4]^{-4}$ y $[AlO_4]^{-5}$, que se unen mediante las moléculas de oxígeno, formando anillos simples y prismas formando por un sistema interno uniforme de canales bi o tridimensionales.

Las zeolitas se clasifican según la orientación espacial de los canales intermoleculares conectados en: Mordenita (canales unidimensionales), Heulanita (canales bidimensionales) y Zeolitas A, X, Y (canales tridimensionales).

Las zeolitas son materiales porosos con canales interconectados entre si ocupados por cationes o moléculas de agua que ayudan al intercambio iónico. Debido a la gran variedad de aplicaciones se pueden utilizar en procesos industriales como adsorción de gases, eliminar la dureza del agua, controlar el pH del suelo, la humedad y aditivos implementados en el suelo para la agricultura (Bekkum , et al., 1991).

La carga negativa de las zeolitas se debe a la presencia de aluminio las cuales son neutralizadas por cationes de carga positiva, los más comunes sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{+2}), bario (Ba^{+2}), entre otros (Davis, 2001)

Las propiedades físicas de los catalizadores son:

- Alto grado de hidratación.
- Baja densidad cuando se deshidratan.
- Alta estabilidad cristalina.
- Alto contenido de canales moleculares.
- Gran capacidad de adsorber gases y vapores.
- Propiedades catalíticas debido a su alta superficie específica.

CAPITULO III

3. METODOLOGÍA

3.1. Hipótesis y especificación de las variables

3.1.1. *Hipótesis General*

- Mediante el “DESARROLLO DE UNA INGENIERIA CONCEPTUAL PARA EL PROCESO DE PIROLISIS CATALITICA DE RESIDUOS PLASTICOS DE POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO” se podrá determinar el método más adecuado para establecer futuras aplicaciones.

3.1.2. *Hipótesis Específicas*

- Mediante el diseño matrices comparativas entre todas las tecnologías existentes para la pirólisis catalítica de polipropileno y poliestireno, se escogerá la más eficiente y rentable.
- De acuerdo a la revisión bibliográfica de la pirólisis catalítica de polipropileno y poliestireno evaluar su rendimiento en la obtención de biocombustibles con otros materiales plásticos.
- Establecido las matrices comparativas se analizará cada variable de diseño para la selección de la tecnología más eficiente de pirólisis catalítica de polipropileno y poliestireno.

3.2. Identificación de variables

3.2.1. *Variables dependientes*

- Tipo de reactor
- Tipo de proceso utilizado

3.2.2. *Variables independientes*

- Temperatura
- Catalizador
- Tipo de materia prima
- Tamaño de la partícula de polímero
- Tamaño del catalizador
- Tiempo de retención

3.3. Operacionalización de las variables

Tabla 1-3. Operacionalización de las variables.

CATEGORÍA	CONCEPTO	DIMENSIONES	DEFINICIÓN	VARIABLES	INDICADORES	UNIDADES	ÍNDICE
Desarrollo una ingeniería conceptual para el proceso de pirólisis catalítica de residuos plásticos de polipropileno y poliestireno.	La pirólisis es un proceso de degradación de compuestos de carbono en este caso residuos plásticos para la obtención de biocombustibles útiles, siendo un tipo de reciclaje terciario o químico.	PIRÓLISIS TÉRMICA	También llamada cracking térmico, es un proceso de transformación térmica de residuos orgánicos que se lleva a cabo a temperaturas elevadas entre 400 °C a 800 °C.	Temperatura Tipo de materia prima Tamaño de la partícula de polímero	Gases 72.1 Líquidos 13.4 Coque 14.5	% % %	(Angullo, et al., 2006)
		PIRÓLISIS CATALÍTICA	También llamada cracking catalítico, es un proceso de descomposición térmica, en la cual se diferencia de la pirolisis térmica en la utilización de un catalizador especialmente zeolítico con alto contenido de sílice (SiO ₂) y alúmina (Al ₂ O ₃).	Temperatura Catalizador Tipo de materia prima Tamaño de la partícula de polímero Tamaño del catalizador	Gases 82.7 Líquidos 14.5 Coque 2.8	% % %	(Y.-H. & M.-H. , 2006)

Fuente: Ipiales Paúl, 2017.

3.4. Matriz de consistencia

Tabla 2-3: Matriz de consistencia.

ASPECTOS GENERALES				
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	OBJETIVO		HIPÓTESIS	
El tratamiento adecuado de los desechos plásticos en los botaderos y basureros mediante un tratamiento adecuado y amigable para el ambiente y que además represente un redito económico., aprovechando estos desperdicios que en los últimos años a crecido exponencialmente.	<p>Objetivo General</p> <p>Desarrollar una ingeniería conceptual para el proceso de pirólisis catalítica de residuos plásticos de polipropileno y poliestireno.</p>		<p>Hipótesis General</p> <p>Es posible realizar una ingeniería conceptual de la pirólisis catalítica de polipropileno y poliestireno.</p>	
ASPECTOS ESPECÍFICOS				
PROBLEMAS ESPECÍFICOS.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	HIPÓTESIS ESPECIFICAS	VARIABLES	METODOLOGÍA
La acumulación de residuos plásticos vertederos que imponen riesgos a la salud humana, animales y causar problemas de contaminación ambiental tales como la contaminación del agua subterránea, problemas sanitarios relacionados, etc., representando	Comparar las tecnologías existentes para los procesos de pirólisis catalítica de plásticos polipropileno y poliestireno.	De acuerdo a la revisión bibliográfica de la pirólisis catalítica de polipropileno y poliestireno evaluar su rendimiento en la obtención de biocombustibles con otros materiales plásticos.	<ul style="list-style-type: none"> • Materia prima. • Tiempo de residencia • Temperatura • Presión • Catalizadores • Procesos • Reactores 	<ul style="list-style-type: none"> • Revisión bibliográfica • Análisis estadístico • Estudios comparativos • Consulta • Lecturas, comprensivas, etc.

Continuación Tabla 2-3.

una problemática ambiental a gran escala.	Construir matrices comparativas y de evaluación de las diferentes tecnologías y procesos existentes para la pirólisis catalítica de plásticos.	Mediante el diseño matrices comparativas entre todas las tecnologías existentes para la pirólisis catalítica de polipropileno y poliestireno, se escogerá la más eficiente y rentable.		
	Analizar variables de diseño de cada una de las tecnologías como son: tiempo de retención y temperatura del proceso.	Establecido las matrices comparativas se analizará cada variable de diseño para la selección de la tecnología más eficiente de pirólisis catalítica de polipropileno y poliestireno.		
	Estimar costos de las diferentes tecnologías para futura implantación de los procesos analizados.	Es posible estimar los costos de cada una de las diferentes tecnologías para una futura implementación.		

Fuente: Ipiates Paúl, 2017.

3.5. Tipo y diseño de la investigación

3.5.1. Método investigativo

La presente investigación se desarrolla con un modelo de investigación conceptual. Por el hecho de buscar y establecer la mejor tecnología para la implementación a futura de un proceso de pirólisis catalítica eficiente, rentable y de fácil operabilidad, en donde se analizarán cada una de las distintas tecnologías ya existentes en la industria y se escogerá el que mejor se ajuste a las exigencias de la realidad del país.

Se evaluará cada una de las diferentes variables como tiempo de residencia del material plástico en el reactor, temperatura, catalizadores, etc., que den la mayor rentabilidad y eficiencia del proceso.

3.5.2. Método deductivo

El método deductivo consiste en la totalidad de reglas y procesos, mediante el cual podemos llegar a conclusiones finales a partir de enunciados supuestos llamados premisas. El principal problema son los parámetros que influyen en la cantidad de productos obtenidos en la pirolisis catalítica de residuos plásticos, las cuales son influenciadas por las condiciones de operabilidad, siendo este un factor fundamental en los procesos de reciclaje

3.5.3. Método inductivo

Se analizará los problemas ocasionados por el exceso de desechos plásticos, determinando soluciones y alternativas acorde a lo que los investigadores y autores de literatura han propuesto.

3.5.4. Unidad de análisis

Revisión bibliográfica de los procesos de pirolisis catalítica existentes.

3.5.5. *Técnica de recolección de datos*

Dado que es un proyecto de tipo investigativo, y se recolecta datos de bibliografía relacionados con la pirólisis catalítica, analizando cada una de las variables que influyen en el proceso de poliestireno y polipropileno y se seleccionara el proceso más idóneo que mejor satisfaga el tratamiento de los residuos plásticos, yodo esto se detallan a continuación:

- Búsqueda en libros, artículos científicos en revistas indexadas relacionadas a la pirolisis catalítica de residuos plásticos.
- Interpretación y selección de la información que se establecen en las diferentes investigaciones.
- Análisis de la selección de investigaciones para el uso en las técnicas de ingeniería conceptual

3.5.5.1. *Antecedentes de la Investigación*

Tabla 3-3: Antecedentes de la Investigación.

Nombre del Estudio	Tipo	Autor	Fecha
Conversión catalítica de residuos de polímeros mezclados en productos químicos y combustibles sobre el catalizador comercial gastado de la FCC en un reactor de lecho fluidizado.	Articulo	Y.-H. Lin, M.-H. Yang	2006
Evaluación del proceso de pirolisis para la producción de diesel a nivel laboratorio a partir de residuos plásticos.	Articulo	Mohammad , R. M. & Moinuddin , S	2013
Conversión de plástico de desecho de poliestireno (PS) en la aviación categoría de combustible queroseno mediante el uso de columna fraccionaria proceso de destilación.	Articulo	Dickens, B.	1982

Continuación Tabla 3-3.

Caracterización de poliestireno de alto impacto por pirólisis catalítica sobre Al-MCM-41: Estudio de la influencia del contacto entre el polímero y el catalizador	Articulo	Marcilla A.	2007
Craqueo catalítico de polímeros; estudio de diferentes sistemas polímero catalizador.	Tesis	Berenguer, D.	2008
Un modelo cinético global como una herramienta para reproducir la desactivación el comportamiento de la zeolita HZSM-5 en el catalítico agrietamiento de polietileno de baja densidad.	Articulo	Bouster, C., Vermandes, P. & Veron, J.	1980
Mecanismos de degradación térmica y catalítica de poliestireno bajo condiciones de hidrocraqueo.	Tesis	Edwin G	2011

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

CAPITULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis de Resultados

4.1.1. *Esquema de la influencia de la temperatura sobre la pirolisis catalítica*

La temperatura es una de las principales variables que rigen la descomposición de los polímeros, pero a diferencia de la pirolisis catalítica que tiene otro mecanismo de degradación debido a que los centros activos de los catalizadores actúan de diferente manera.

La acción de la temperatura influye en la obtención de productos finales como lo demuestra (Edwin G. et al., 2011) en donde el incremento de la temperatura de 648°K a 685°K favorece la degradación de Poliestireno, (Marcilla & et, 2007) estudia la degradación de Poliestireno HIPS (mezcla de estireno y butadieno) en la cual se comprobó que al incrementar la temperatura de reacción la degradación aumento de un 60% a un 75% y también mejorando la eficiencia de los productos obtenidos.

En la distribución de los productos la temperatura también tiene una gran influencia, como en el estudio (Y.-H. & M.-H. , 2006) la cual se lo realizo en una mezcla de polímeros (CPW N°1) las fracciones gaseosas a una temperatura de 340°C fue de 5.1% de rendimiento y al aumento de la temperatura a 460°C, las fracciones liquidas también tuvieron un cambio importante de 340°C fue de 0.3% y a 460°C fue 2.8%

Estos resultados de (Y.-H. & M.-H. , 2006) cambian significativamente con el uso de un catalizador aumentando la cantidad de fracciones gaseosas y liquidas considerablemente y las fracciones solidas disminuyendo, debido a que los catalizadores son más selectivos y eficientes que la temperatura.

La degradación de polipropileno y poliestireno dieron como principal producto mezclas líquidas grados diésel, (Mohammad & Moinuddin , 2013) pirolizarón estos residuos a temperaturas de 558-673°K obteniendo fracciones valiosas líquidas superiores 76%, realizando una pirolisis en serie, una térmica y una catalítica.

La pirólisis de residuos plásticos urbanos (RSU) produce fracciones valiosas de alquitranes (aceites, líquidos y ceras) a temperaturas relativamente moderadas que oscilan entre 500 y 650°C, con rendimientos que varían entre 75 y 80% en peso (Fakhrhoseini & Dastanian, 2013), (Mastral F. et al., 2002) y reduce los gases de efecto invernadero, a saber, las emisiones de dióxido de carbono (CO₂). La pirólisis tiene mejores ventajas medioambientales en comparación con otros métodos de tratamiento de RSU.

La temperatura es uno de los factores más importantes a considerar puesto que si su valor aumenta disminuye la proporción de productos líquidos favoreciendo las fracciones gaseosa y a su vez sólida. El aumento de la temperatura favorece las reacciones secundarias de los productos de pirólisis, aumentando la aparición de productos de menor tamaño, así como las reacciones terciarias en las que tienen lugar la condensación de productos y la deposición de sólido carbonoso. (Berenguer, 2008).

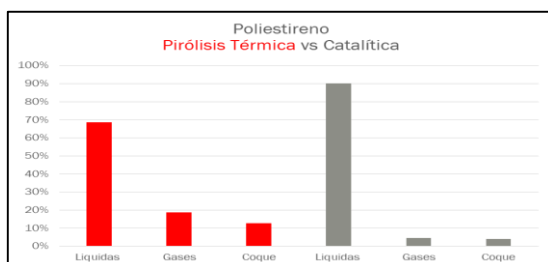


Gráfico 1-4: Influencia de la temperatura en la degradación de poliestireno.

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

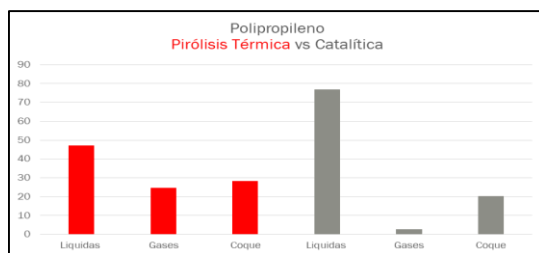


Gráfico 2-4: Influencia de la temperatura en la degradación de polipropileno.

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

Tabla 1-4: Esquema de la influencia de la temperatura sobre la pirolisis catalítica.

Tipo de polímero	Temperatura de degradación (°K)	Porcentaje de degradación de polímero (%)	Productos	Referencia
Poliestireno	648-685	>87%	<ul style="list-style-type: none"> • Líquidas >90% • Gases 1.9-4.5% • Coque 3-4% 	(Edwin G. et al., 2011)
Poliestireno HIPS (mezcla con polibutadieno)	303-823	Alrededor 60%	<ul style="list-style-type: none"> • Líquidas <30% • Gases >50% • Coque >25% 	(Marcilla & et, 2007)
Residuos de polímeros urbanos (RSU)	723-923	75-80%	<ul style="list-style-type: none"> • Líquidas 75% • Gases 12% • Coque 13% 	(Mastral F. et al., 2002) (Fakhrhoseini & Dastanian, 2013)
Polipropileno y Poliestireno	558-673	Alrededor del 70%	<ul style="list-style-type: none"> • Líquidas 76.84% • Gases 2.8% • Coque 20.36% 	(Mohammad & Moinuddin , 2013)

Realizado por: Ipiáles Paúl, 2018

4.1.2. *Esquema de la influencia del tiempo de residencia de los polímeros en la pirólisis catalítica*

En el proceso de pirólisis catalítica (Salem & et , 2009) mostró que las fracciones líquidas condensables aumentan con el tiempo de residencia de los polímeros en el reactor, pero esto sucedió en plásticos como Tereftalato de Polietileno (PET), mientras que en otros plásticos no tiene el mismo comportamiento, los plásticos con mayor fracción líquida y gaseosa son los termoplásticos, estos también son los de mayor demanda en el mercado.

Mastral F. (2002) estudiaron el efecto del tiempo de residencia en la distribución de productos de craqueo térmico del Polietileno de Alta Densidad (HDPE) en un Reactor de Lecho Fluidizado (FBR) cinco diferentes temperaturas; 650, 685, 730, 780 y 850°C con un tiempo de residencia que varía de 0,64 a 2,6 seg.

El tiempo de residencia tuvo una gran influencia en la distribución del producto de pirólisis, a 640°C el principal producto obtenido fue fracciones sólidas como ceras con rendimientos que variaban del 79,7% en peso a 0.8s a 68.5% en peso a 1.5 seg.

En estas condiciones, el rendimiento de gas varió entre 11,4% en peso a 1 seg y 31,5% en peso a 1,5 seg. Los mayores rendimientos de gas se obtuvieron a 780°C, con un 86,4% en peso de gas y 9,6% en peso de petróleo a 1.34 seg.

A una temperatura más alta de 850°C, el efecto del tiempo de residencia en la composición del gas se hizo más influyente. El metano (C1) y el rendimiento de hidrógeno aumentaron con la residencia tiempo de 11.8 a 22.2% en peso y de 1 a 3.6% en peso, respectivamente, y el rendimiento de eteno (C₂H₄) alcanzó un máximo de 40,5% en peso en una residencia tiempo de 0.86 seg. Las condiciones más eficientes para la pirólisis se determinaron que estaban a temperaturas alrededor de 750-780°C con largo tiempo de residencia.

Onwudili (2009) estudió el efecto de la temperatura y el tiempo de residencia en la degradación de Polietileno de Baja Densidad (LDPE) y Poliestireno (PS). Se observó que la residencia larga proporcionó oportunidad para que ocurran reacciones secundarias y agrietar el petróleo hacia la producción de gas y carbón.

Polietileno de Baja Densidad (LDPE) se convirtió a 91.1% en peso de aceite y 8.70% en peso de gas en el tiempo de residencia cero a una temperatura de 450°C y como el tiempo aumentó a 120 min la producción de petróleo reducido alcanzando 61% en peso y el gas aumentado a 28.5% en peso.

Poliestireno (PS) fue completamente degradado en productos líquidos con algo de carbón y gas incluso en el tiempo de residencia cero. La producción de carbón permaneció constante en 1% en peso hasta 90 minutos y aumentó a 3.4% en peso después de 120 minutos del proceso. La producción de gas aumentó de 0,6% en peso a 1% en peso después de 120 min.

Mediante la utilización de un reactor Pyrex (McCaffrey, W. et al., 1995) se requirieron más de 20 min de tiempo de calentamiento para el reactor, y el rendimiento líquido total del tratamiento de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) varió considerablemente con el tiempo de residencia en una relación proporcional, alcanzando aproximadamente 70% en peso de productos líquidos rendimiento con aproximadamente 55 minutos de tiempo de reacción.

Luo G. (2000) uso un reactor de lecho fluidizado (FBR) para producir un producto líquido a partir de polímeros de poliolefina convencionales que alcanza el 87% en peso de polímeros, donde comprobó que el control del tiempo y del calor al reactor da una distribución uniforme de los productos de pirolisis, mientras que el cambio de temperatura y el tiempo de residencia da un abanico más amplio de productos.

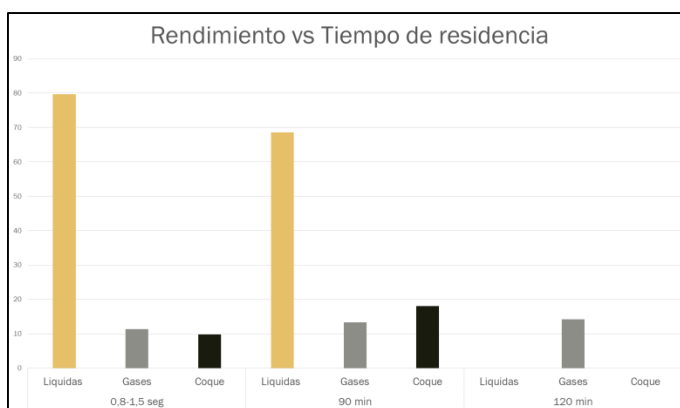


Gráfico 3-4: Influencia del tiempo de residencia de pirolisis catalítica.

Realizado por: Ipiates Paúl, 201

Tabla 2-4: Esquema de la influencia del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura.

Proceso	Tiempo de Residencia	Velocidad de Calentamiento	Temperatura (°C)	Referencia
Caracterización de copolímeros de estireno-butadieno por pirólisis catalítica sobre Al-MCM-41	<0.025 s	10 °C/min	30-550 °C	(Marcilla & et, 2007)
Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor: influence of the temperature and residence time	0,64 a 2,6 s	-----	650-850°C	(Mastral F. et al., 2002)
Polipropileno y poliestireno de residuos plásticos mezcla de Diésel Combustible para motores de camiones / autobuses	< 20 min	-----	285-400°C	(Mohammad & Moinuddin , 2013)
Thermolysis of polyethylene	<55 min	20 min	200-650°C	(McCaffrey, W. et al., 1995)
Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: effects of temperature and residence time	<120 min	-----	450°C	(Onwudili & et , 2009)
Conversión catalítica de residuos de polímeros mezclados en productos químicos y combustibles sobre el catalizador comercial gastado de la FCC en un reactor de lecho fluidizado	0,64 a 2,6 s	-----	370-400°C	(Y.-H. & M.-H. , 2006)

Realizado por: Ipiates Paúl, 2018

4.1.3. *Esquema de la influencia tipo de reactor utilizado en la pirolisis catalítica*

En el estudio realizado por (Edwin G. et al., 2011) en un reactor de tanque agitado semi-continuo en el cual se realizó la pirolisis de poliestireno el cual estuvo disuelto en decalina ($C_{10}H_{18}$), obteniendo una fracción gaseosa del 66.3% en rendimiento, 17.7% de biocombustibles y trazas de fracciones sólidas.

Marcilla (2007) utilizó un tratamiento termo gravimétrico (TGA), mediante una Termobalanza Netzsch TG 209, de Poliestireno HIPS en el cual los rendimientos de degradación del polímero fueron menores en comparación para otros equipos de pirolisis, debido a que solo el 60% del polímero mostrando un rendimiento muy bajo, y de igual manera el rendimiento de las fracciones sólidas fue superior a las líquidas y gaseosas, demostrando una eficiencia menor a los otros procedimientos.

Hall W. (2007) realizó una pirolisis de una mezcla de poliolefinas y poliestireno de bromado de alto impacto (Br-HIPS), en un reactor de lecho fijo los rendimientos obtenidos fueron altos y la desintegración del polímero fue del 87%, obteniendo fracciones líquidas valiosas, compuestos como: etil-benceno, etil-toluenos, tri-metil-bencenos y dietil-bencenos, con rendimientos mayores al 20% en fracciones líquidas a una temperatura de trabajo de 380°C a 480°C.

Los reactores de lecho fijo presentan ciertas facilidades de operación en comparación con otro tipo de reactores y un costo de mantenimiento relativamente bajo, pero también presenta ciertas limitaciones como el área de superficie entre el polímero y catalizador disminuyendo en parte su eficiencia final en la degradación de los polímeros.

Wong & Broadbelt (2001) utilizaron un reactor de ampolla de vidrio para pirolizar polipropileno (PP), poliestireno (PS) y sus mezclas en un rango de temperatura de 350-420°C. Se logró una conversión máxima de aproximadamente 90% de la carga de alimentación, en su mayoría productos gaseosos de cadena corta $<C_4$, y coque, fracciones líquidas fueron de menor rendimiento.

Vasile C. (2006) utilizaron un reactor discontinuo para pirolizar diversos residuos de equipos eléctricos y electrónicos (RAEE) que alcanzaban un rendimiento de aceite de pirólisis superior al 70% en peso, y el resto en coque con trazas de fracciones gaseosas.

En general, se ha informado que los reactores discontinuos no son consistentes en productos de pirólisis y no son rentables en términos de costo de mano de obra (Fogler, 2010), por lo que es más conveniente y económico utilizar un proceso de pirólisis continuo en operaciones a gran escala ya que evita la carga frecuente de la unidad y reduce el costo operativo.

Los reactores de lecho de chorro cónico (CSBR) también han sido reportados como una unidad de pirólisis, con altos rendimientos en la obtención de bio-gasolinas a temperaturas superiores a 500°C (Elordi, et al., 2012).

El reactor de lecho fluidizado utilizado por Lin Y.-H., y Yang M.-H (2006) tiene un porcentaje de desintegración del polímero alrededor del 85%, dando grandes rendimientos en fracciones líquidas y gaseosas.

A continuación, se presenta una tabla con las ventajas y desventajas de la utilización de reactores en la pirolisis de polímeros:

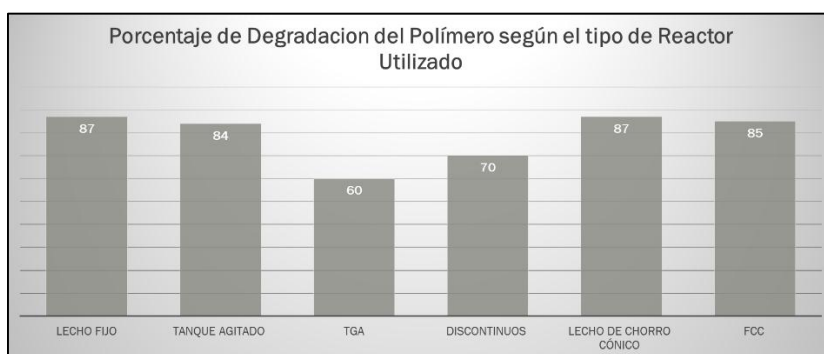


Gráfico 4-4: Influencia del tipo de reactor utilizado en pirolisis catalítica.

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

Tabla 3-4. Influencia del tipo de reactor utilizado en pirolisis catalítica.

Reactor	Ventajas	Desventajas	Porcentaje de Degradación de Polímero	Referencia
Lecho fijo	<ul style="list-style-type: none"> • Facilidades operacionales • Costo de mantenimiento bajo • Degradación del polímero del 87% 	<ul style="list-style-type: none"> • Superficie de contacto polímero catalizador 	87%	(Hall, W. et al., 2007)
Tanque agitado	<ul style="list-style-type: none"> • Costo de operación bajo • Costo de mantenimiento bajo • Degradación del polímero en su totalidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto costo de implementación 	84%	(Edwin G. et al., 2011)
Análisis termogavimétrico	<ul style="list-style-type: none"> • Costo bajo de implementación • Fácil operacionalidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Degradación de polímero bajo 	60%	(Marcilla & et, 2007)
Discontinuos	<ul style="list-style-type: none"> • Control de temperaturas • Fácil operación del reactor 	<ul style="list-style-type: none"> • Producción baja de productos • Alto costo operativo • Degradación baja del polímero 	70%	(Fogler, 2010)
Lecho de chorro cónico (CSBR)	<ul style="list-style-type: none"> • Mezcla uniforme de los polímeros • Fácil operacionalidad • Sencillo para estudios a nivel de laboratorio 	<ul style="list-style-type: none"> • No se ha estudiado a nivel de industria la utilización de este reactor 	-----	(Elordi, et al., 2012) (McCaffrey, W. et al., 1995)

Continuación Tabla 3-4.

	<ul style="list-style-type: none"> • Obtención de gasolinas 			
Lecho Fluidizado FCC	<ul style="list-style-type: none"> • Control de temperatura y de presión. • La activación del catalizador es más fácil y eficiente debido a la fluidización y bombeo del catalizador. • Reacciones de tiempo corto. • Degradación del polímero alta. • Alto contacto polímero-catalizador • Recuperación del catalizador utilizado 	<ul style="list-style-type: none"> • Tamaño de la partícula debe ser pequeño debido a taponamientos del flujo de alimentación. • Gasto de catalizador elevado. 	85%	<p>(Y.-H. & M.-H. , 2006)</p> <p>(Seo, et al., 2003)</p> <p>(Gobin & Manos, 2004)</p>

Realizado por: Ipiates Paúl, 2018.

4.1.4. *Esquema de la influencia del tamaño de la partícula de polímero en el proceso de pirolisis catalítica*

Rohit Kumar (2016) pirolizaron una mezcla de residuos plásticos (PSW): polietileno (PE), poliestireno (PS), polipropileno (PP) y tereftalato de polietileno (PET) a una temperatura entre 450 y 600 °C para obtener productos gaseosos ricas en olefinas con alto contenido de H₂, en donde el rendimiento de las fracciones líquidas aumentaron mientras menor era el tamaño del polímero en la alimentación del reactor, y la eficiencia disminuía con el tamaño de mayor del polímero.

El tamaño de la partícula es una de las variables que influyen la pirolisis de materiales plásticos pero esta se ve favorecida con otras variables como temperatura y catalizador como en el estudio de (Marcilla & et, 2007) en donde se realizaron tres carreras:

- La primera un tratamiento gravimétrico (TGA) en donde las fracciones líquidas aumenta con la disminución del tamaño de la partícula del polímero y el tamaño del catalizador.
- La segunda carrera se realizó una degradación térmica (DNTG), sin la acción de un catalizador, para el estudio de la degradación del polímero en función del tiempo de residencia (s) vs la temperatura (°C).
- Y la tercera en donde el poliestireno se encontraba en mezcla con un solvente: polímero-xileno-catalizador.

En donde las tres carreras presentaban igual tamaño de partícula, pero la que presento mayor rendimiento fue la tercera carrera en la cual el polímero plástico se encontraba mezclado con un solvente orgánico (xileno) y un catalizador (Al-MCM-41), que es un material compuesta por sílice amorfa SiO₂ enriquecida con aluminio Al, que tiene una alta selectividad y además de ser un material altamente poroso aumentando el área superficial entre el polímero y catalizador.

Con este estudio se puede concluir que el tamaño de la partícula influencia en la obtención de fracciones deseadas, pero esta variable también depende del acompañamiento de otras variables como son catalizador, temperatura, tipo de reactor, entre otras.

4.1.5. *Esquema de la influencia del tipo de catalizador utilizado en el proceso de pirólisis catalítica.*

En el estudio realizado por (Marcilla & et, 2007) “Caracterización de copolímeros de estireno-butadieno por pirólisis catalítica sobre Al-MCM-41”, este catalizador es un material cristalino móvil que están compuestas con sílice amorfa SiO₂ con aluminio Al de alta selectividad, este catalizador también se le conoce como materiales mesoporos debido a que tiene una gran cantidad de poros en su superficie, que ayudan en el contacto polímero-catalizador.

En el cual se estudió el impedimento estérico de las moléculas de estireno, se comprobó que los catalizadores comunes no tienen mayor efecto en las moléculas de estireno debido al impedimento provocada por el anillo benzoico, pero los catalizadores ácidos tenían una mayor influencia en su degradación de las moléculas de estireno.

A pesar que la degradación de poliestireno HIPS mediante un análisis termogravométrico no fue el de mayor rendimiento, explica como un catalizador ácido ayuda de manera significativa en la degradación de polímeros donde el impedimento estérico no tiene mayor relevancia.

Según (Edwin G. et al., 2011) recomienda la utilización de un catalizador bifuncional Pt/Al₂O₃ (se caracterizan por activar simultáneamente tanto al reactivo nucleofílico como al electrofílico), donde el Óxido de Aluminio (Al₂O₃) ayuda al rompimiento de los enlaces Carbono-Carbono mientras que el catalizador de Platino (Pt) ayuda a la saturación o hidrogenación de los dobles o triples enlaces de las moléculas de polímero.

La degradación de poliestireno en decalina con la utilización de catalizador Pt/Al₂O₃, se redujo la producción de oligómeros (moléculas de carbono de gran tamaño compuesta de radicales diferentes), obteniendo conversiones de poliestireno cercanos al 98% y obteniendo principalmente productos líquidos, monoaromáticos y naftenicos.

La utilización de catalizadores también influencia en la disminución del flujo de calor que se ya que en la degradación de poliestireno por hidrocraqueo se realizó la pirólisis térmica a

una temperatura de 573-773°K y en la pirolisis catalítica del mismo residuo la temperatura de degradación estaba entre el rango de 583-643°K.

Como se comprueba en varias bibliografías la utilización de catalizadores disminuye la cantidad de energía calorífica que se debe suministrar al proceso, en la caracterización de copolímeros estireno la temperatura de trabajo en pirolisis térmica fue de 400°C mientras que la degradación catalítica con la utilización de Al-MCM-41 fue de 315°C, esto representa a nivel industrial ahorro económico, debido a que el gasto energético industrial es uno de los mayores consumos para una empresa.

(Mohammad & Moinuddin , 2013) realizo la pirolisis térmica y catalítica de polipropileno y poliestireno, en una serie de reactores conectados en serie la pirolisis térmica la realizo a temperaturas alrededor de 633°K obteniéndose fracciones valiosas de hidrocarburos grado Diésel, los residuos resultantes pasan a un segundo reactor con un catalizador comercial zeolitas HUSY y HZSM-5, degradando el resto de polímero el cual no reacciono en el primer reactor obtenido una degradación superior al 85% de la mezcla de polímeros y obteniendo fracciones más valiosas en comparación para otros estudios de pirolisis térmica.

Este proceso se asemeja a la destilación de crudo en las refinerías petroleras en el cual primero se realiza una destilación atmosférica y las fracciones pesadas no reaccionantes pasan a un segundo reactor de destilación con catalizador zeolítico obteniéndose mayores fracciones valiosas de combustibles aumentando el rendimiento total del proceso.

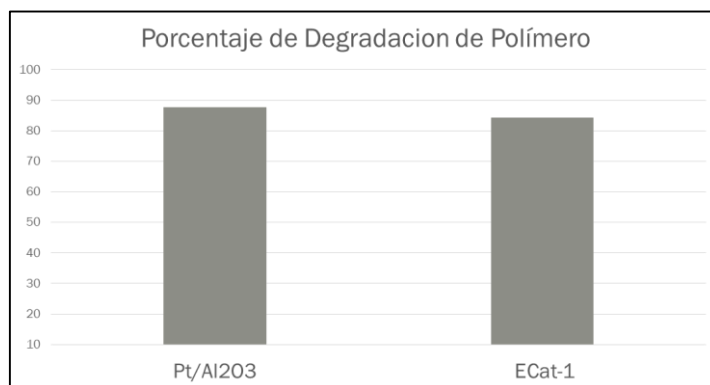


Gráfico 5-4: Influencia del tipo de catalizador utilizado.

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

Tabla 4-4: Influencia del tipo de catalizador utilizado.

Catalizador	Polímero	Degradación del polímero	Temperatura °K	Tamaño del catalizador (mm)	Rendimiento %	Referencia
ECat-1	<ul style="list-style-type: none"> • Polietileno • Polipropileno • Poliestireno • PVC 	84.3%	613-673	75 a 180	Gases 82.7 % Líquidos 14.5% Coque 2.8 %	(Y.-H. & M.-H. , 2006)
USY	<ul style="list-style-type: none"> • Polietileno • Polipropileno • Poliestireno • PVC 	83.3%	<633 613-673	75 a 180	Gases 85.5% Líquidos 8% Coque 6.5%	(Mohammad & Moinuddin , 2013) (Y.-H. & M.-H. , 2006)
ZSM-5	<ul style="list-style-type: none"> • Polietileno • Polipropileno • Poliestireno • PVC 	82.7%	<633 613-673	75 a 180	Gases 86.9% Líquidos 9.8% Coque 3.3%	(Mohammad & Moinuddin , 2013)
ASA	<ul style="list-style-type: none"> • Polietileno • Polipropileno • Poliestireno • PVC 	82.5%	613-673	75 a 180	Gases 81.5% Líquidos 12.9% Coque 5.6%	(Y.-H. & M.-H. , 2006)
Silicate	<ul style="list-style-type: none"> • Polietileno • Polipropileno • Poliestireno • PVC 	81.6%	613-673	75 a 180	Gases 14.2% Líquidos 75.7%	(Y.-H. & M.-H. , 2006)

Continuación Tabla 4-4.

					Coque 3.6%	
Pt/Al₂O₃	<ul style="list-style-type: none"> • Poliestireno • Politereftalato de etileno 	87.7%	648-685	180	Gases 6.2% Líquidos 70.5% Coque 23.3%	(Edwin G. et al., 2011)
Al-MCM-41	<ul style="list-style-type: none"> • Poliestireno HIPS 	60%	303-823	0.2-0.6	Líquidas <30% Gases >50% Coque >25%	(Marcilla & et, 2007)

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018.

4.1.5.1. Influencia del tamaño de la partícula del catalizador

Lin Y.-H., y Yang M.-H (2006) trituro diferente tipo de catalizadores a un tamaño de partícula de que varían de 75 a 180 mm, donde menor es el tamaño aumenta su área de contacto con el polímero, a la eficiencia del contacto entre el catalizador y el polímero se le conoce como Brunauer, Emmett y Teller (BET) que permite obtener el área superficial de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente N₂, a baja temperatura, es decir la adsorción de los gases generados en la pirolisis de polímeros sobre el catalizador.

Los catalizadores triturados trabajaron a la misma temperatura en un reactor FCC, dando diferentes eficiencias:

- ECat-1: es un catalizador gastado de los reactores FCC de la industria petrolera.
- USY: es un tipo de catalizador zeolítico desaluminizado (sin aluminio).
- ZSM-5: es un tipo de zeolita enriquecido en aluminio.
- ASA: es un catalizador amorfo zeolítico de sílice-alumina
- Silicate: es un catalizador arcilloso formado de Oxido de Silicio SiO₂.

Tabla 5-4: Eficiencia de diferentes tipos de catalizadores.

Resultados de Degradación	Tipo de catalizador				
	ECat-1	USY	ZSM-5	ASA	Silicate
Rendimiento					
Gases	82.7	85.5	86.9	81.5	14.2
Líquidos	5.3	3.3	4.7	4.6	1.5
Residuos no Volátiles	9.2	4.7	5.1	8.3	74.2
Coque	2.3	5.9	2.7	3.1	9.5
HCl	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6

Fuente: (Y.-H. & M.-H. , 2006)

Realizado por: Ipiales paúl, 2018

El rendimiento de las fracciones obtenidas varía según el catalizador usado, donde el mejor rendimiento para la obtención de fracciones solidas es el catalizador ZSM-5, para fracciones liquidas ECat-1 y la que se obtiene menor cantidad de residuos sólidos ZMS-5.

4.1.6. Esquema de la influencia del tipo de material utilizado

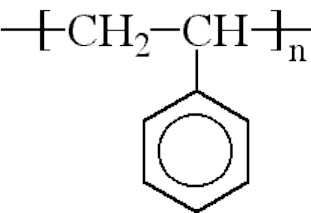
El poliestireno es una molécula de eteno unido a un anillo aromático (benceno) en el cual el proceso de degradación se da en el enlace carbono-carbono que une al etano con el anillo aromático, dando como principales productos compuestos aromáticos de fracciones líquidas, y gases de etano.

El poliestireno es un polímero recomendado para la obtención de fracciones líquidas, ya que su degradación se obtiene compuestos aromáticos que son estructuras presentes en productos como Diésel y Gasolina, además de obtener fracciones más ligeras como gases de etano, butano, propano, isopropano, etc.

En la degradación de este polímero se recomienda utilizar catalizadores ácidos como los descritos: ECat-1, USY, ZSM-5, ASA, Silicate, Pt/Al₂O₃, Al-MCM-41, debido a que este tipo de catalizadores tienen mayor área BET y no sufren desactivación de los centros catalíticos durante el proceso de descomposición catalítica de polímeros.

En la degradación del polipropileno las fracciones obtenidas son gaseosas ya que forman compuestos de cadena corta y las fracciones líquidas (fracciones mayores a 6 carbonos), la descomposición de este material se recomienda para la obtención de biogases y líquidos, y poliestireno para la obtención de fracciones líquidas.

Tabla 6-4: Matriz de comparación de los polímeros.

Polímero	Estructura	Rendimiento	Referencia
Poliestireno		Gases 6.2% Líquidos 70.5% Coque 23.3%	(Edwin G. et al., 2011)

Continuación Tabla 6-4.

<p>Polipropileno</p>	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	<p>Líquidas 76.84% Gases 2.8% Coque 20.36%</p> <p>Gases 82.7 % Líquidos 14.5% Coque 2.8 %</p>	<p>(Mohammad & Moinuddin , 2013)</p> <p>(Y.-H. & M.-H. , 2006)</p>
-----------------------------	--	---	--

Fuente: (GIZMODO, 2018)

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

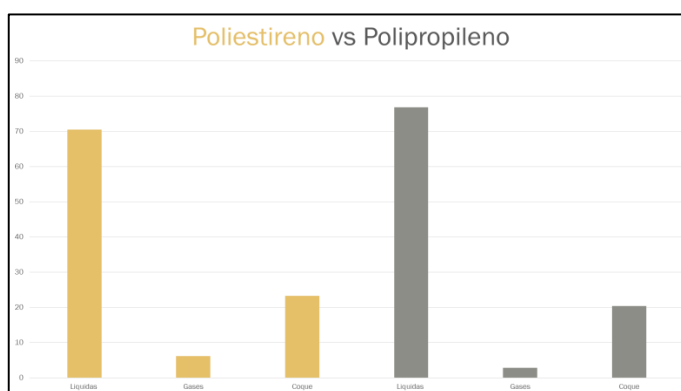


Gráfico 6-4: Influencia del tipo de polímero utilizado.

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

4.2. Pruebas de hipótesis

4.2.1. Hipótesis 1

- Mediante el “Desarrollo De Una Ingeniería Conceptual Para El Proceso De Pirólisis Catalítica De Residuos Plásticos De Polipropileno Y Poliestireno” se podrá determinar el método más adecuado para establecer futuras aplicaciones.

En la actualidad existen muchos estudios realizados sobre los procesos de pirólisis catalítica de residuos plásticos como una alternativa más eficiente en comparación con los reciclajes tradicionales, con el análisis realizado se seleccionó el mejor método que presenta las mejores condiciones operacionales como: temperatura, tiempo de residencia óptimo de los polímeros en el reactor, el tipo de reactor utilizado, los catalizadores que

presenten los mejores rendimientos, el tamaño de la partícula de polímero y catalizador que aumenta su contacto de superficie mejorando los rendimientos de las fracciones obtenidas y el tipo de materia utilizado como poliestireno y polipropileno que son los polímeros que mayores fracciones líquidas producen en la degradación pirolítica, la información del proceso de pirólisis catalítica que presento los mejores rendimientos y los procesos operacionales más eficientes se muestran en la: Tabla 8-4. Matriz comparativa, selección del mejor proceso de pirólisis catalítica.

4.2.2. Hipótesis 2

- Mediante el diseño de matrices comparativas entre todas las tecnologías existentes para la pirólisis catalítica de polipropileno y poliestireno, se escogerá la más eficiente y rentable.

Después del análisis detallado realizado a las tecnologías existentes del proceso de pirólisis catalítica de los plásticos polipropileno y poliestireno, donde todas las tecnologías coincidían en que las variables independientes como temperatura, tiempo de retención, tipo de materia prima, tipo de catalizador utilizado y tipo de reactor influyen en la obtención de los productos finales, aumentando o disminuyendo la cantidad de fracciones gaseosas y líquidas, además se analizó también procesos de pirólisis catalítica de mezcla de residuos urbanos (todo tipo de plástico), donde los rendimientos de fracciones líquidas son menores y gaseosas mayores a la degradación de polipropileno y poliestireno, el análisis comparativo de los procesos de la pirólisis catalítica se encuentra en la: Tabla 7-4. Matriz de comparación de las tecnologías de pirólisis catalítica.

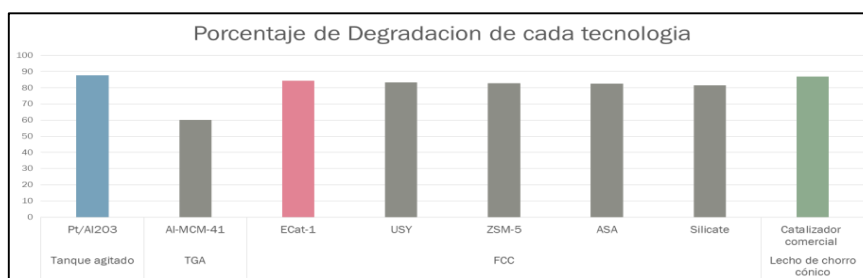


Gráfico 7-4: Porcentaje y degradación de cada tecnología.

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

4.2.3. Hipótesis 3

- De acuerdo a la revisión bibliográfica de la pirólisis catalítica de polipropileno y poliestireno evaluar su rendimiento en la obtención de biocombustibles con otros materiales plásticos.

En los procesos de pirólisis catalítica se comparó la utilización de poliestireno y polipropileno en el cual estos dos materiales plásticos se obtienen mejores fracciones líquidas (biocombustibles), en comparación con los otros polímeros presentes en los residuos sólidos urbanos RSU, esto se debe a las estructuras propias de cada polímero.

La estructura del poliestireno es un etileno unido a un benceno, cuando se da el proceso de degradación se rompe el enlace Carbono-Carbono que une al etileno con el benceno dando lugar a compuestos aromáticos (HAPs) que son propias de las gasolinas, en cambio el etileno que son moléculas inestables a altas temperaturas y reaccionan para formar compuestos aromáticos tales como benceno o tolueno y si el tiempo de retención es largo estos compuestos forman metano, coque e hidrogeno, esto también sucede con el polipropileno cuando se degrada forma moléculas de propileno que luego dan lugar a compuestos aromáticos, la cantidad de fracciones que se obtienen de estos polímeros se encuentra en la Tabla 6-4. Matriz de comparación de los polímeros.

A diferencia de los otros polímeros como PET, PEAD, PEBD que las fracciones que se dan en mayor cantidad son gases ligeros (syngas).

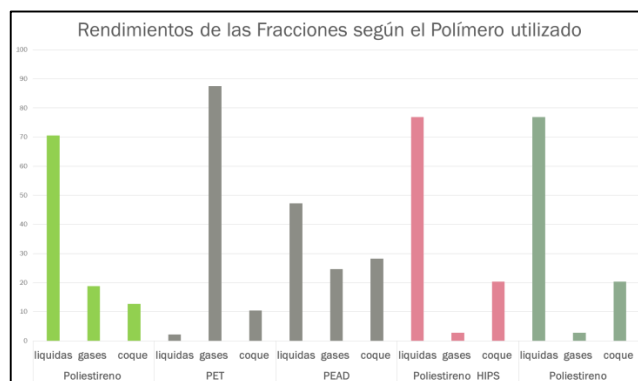


Gráfico 8-4: Rendimientos de las Fracciones según el Polímero utilizado.

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018

4.2.4. Hipótesis 4

- Establecido las matrices comparativas se analizará cada variable de diseño para la selección de la tecnología más eficiente de pirólisis catalítica de polipropileno y poliestireno.

En las bibliografías analizadas todos los autores coinciden que las variables como temperatura, tipo de reactor utilizado, tiempo de retención del polímero, catalizador utilizado y materia prima utilizados son los factores que influyen en la obtención de materias primas valiosas como gases de calefacción, biocombustibles entre otros compuestos de gran valor como la recuperación de cloro gas del PVC.

El proceso que presento las mejores condiciones de operabilidad y el mejor rendimiento fue el estudio realizado por Lin Y.-H., y Yang M.-H (2006), donde se pirolizo los polímeros en un reactor de lecho fluidizado FCC con degradación de polímero alrededor del 85%, utilizándose catalizadores gastados de las unidades de craqueo catalítico de los procesos de refinación de crudo de las industrias petroleras, dando una mayor ventaja en la reutilización de materiales que han cumplido su vida útil.

Además, la utilización de estos catalizadores gastados hay otras ventajas como son la utilización de residuos de poliestireno y polipropileno son los polímeros que mayor cantidad de fracción líquida produce.

El tiempo de retención del polímero también es relativamente bajo al ser una pirólisis flash de 0,64 a 2,6 seg y las primeras fracciones que se obtienen son gases ligeros.

4.3. Discusión de resultados

El análisis de los resultados obtenidos del desarrollo de una ingeniería conceptual para el proceso de pirólisis catalítica de polipropileno y poliestireno tiene una radical importancia, debiendo seleccionar un diseño que sea técnicamente viable sin recaer en un alto costo de operación, mantenimiento, facilidad operacional y mejores rendimientos de productos. Se debe determinar las mejores condiciones generales, todas estas variables se analizan en la Tabla 7-4. Matriz de comparación de las tecnologías de pirólisis catalítica.

Hay muchos procesos que presentan altos rendimientos de fracciones líquidas y gaseosas que son las de mayor importancia por su utilización como combustibles alternos y gases de calefacción, pero se seleccionará el mejor proceso que presente mayor facilidad operacional para una futura implementación.

Todas las variables influyen en la obtención de fracciones como:

- Temperatura: el aumento de la temperatura da mayores fracciones gaseosas y sólidas debido a que predominan las reacciones secundarias que dan lugar a moléculas de menor tamaño y la deposición de carbono.
- Tiempo de retención del polímero en el reactor: mientras mayor es el tiempo de degradación las fracciones gaseosas no condensables aumentan.
- Tipo de catalizadores utilizado: influencia en la eficiencia global del proceso, el catalizador que presentó los mejores rendimientos fue un catalizador bifuncional Pt/Al₂O₃ para Hidrocraqueo catalítico, pero el catalizador E-Cat 1 presentó rendimientos cercanos siendo un producto reutilizable de las unidades de FCC en la refinación de crudo.
- Tamaño de la partícula: mientras menor es el tamaño del polímero y del catalizador mayor superficie de contacto existirá entre los reactivos, mejorando el tiempo de reacción y la temperatura de operación del reactor, además la eficiencia de los productos obtenidos aumenta.
- El tipo de reactor utilizado: en los estudios realizados se han utilizado diferentes tipos de reactores presentando buenos rendimientos, pero se seleccionará el equipo que de mayores facilidades operacionales para una futura implementación de acuerdo a las necesidades requeridas.
- El tipo de materia prima utilizado: existen polímeros que al ser degradados dan mayores fracciones gaseosas como PS y PP, en cambio otras como PEAD, PET y PEBD donde se obtienen mayores fracciones gaseosas y otras se recuperan materias valiosas como cloro gas en caso del PVC.

Tabla 7-4: Matriz de comparación de las tecnologías de pirólisis catalítica.

Tipo de reactor	Polímero	Temperatura	Catalizador	Tiempo	Tamaño de la partícula del catalizador (mm)	Degradación del polímero	Rendimiento	Referencia
Tanque agitado	Poliestireno	648-685°K	Pt/Al ₂ O ₃	0-240 min	180	87.7%	Gases 6.2% Líquidos 70.5% Coque 23.3%	(Edwin G. et al., 2011)
Análisis termogavimétrico	Poliestireno HIPS	303-823°K	Al-MCM-41	<0.025 s	0.2-0.6	60%	Líquidos <30% Gases >50% Coque >25%	(Marcilla & et, 2007)
Lecho Fluidizado FCC	Poliétileno Polipropileno Poliestireno PVC PET	613-673°K	ECat-1	0,64 a 2,6 s	75 a 180	84.3%	Gases 82.7 % Líquidos 14.5% Coque 2.8 %	(Y.-H. & M.-H. , 2006)
			USY			83.3%	Gases 85.5% Líquidos 8% Coque 6.5%	
			ZSM-5			82.7%	Gases 86.9% Líquidos 9.8% Coque 3.3%	
			ASA			82.5%	Gases 81.5% Líquidos 12.9% Coque 5.6%	

Continuación Tabla 7-4.

			Silicate			81.6%	Gases 14.2% Líquidos 75.7% Coque 3.6%	
Lecho de chorro cónico (CSBR)	Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE))	423-923°K	Catalizador comercial	<55 min		87%	Líquidos 70%	(Elordi, et al., 2012) (McCaffrey, W. et al., 1995)

Realizado por: Ipiales Paúl, 2018.

4.3.1. Selección del mejor proceso para el desarrollo de una ingeniería conceptual para el proceso de pirólisis catalítica.

El principal objetivo de esta investigación fue en evaluar y analizar todas las condiciones operacionales de las tecnologías existentes del proceso de pirólisis catalítica, en la cual se seleccionará el mejor proceso para una futura implementación.

Para cumplir con el objetivo general de este proyecto se analizaron todas las variables que influyen en la obtención de los productos deseados que son biocombustibles y biogases para la producción de energía que ayudarían a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, las variables de mayor relevancia son la temperatura de reacción, el tipo de reactor utilizado, el catalizador, y el tipo de materia prima de alimentación en el reactor.

El proceso de Conversión catalítica de residuos de polímeros mezclados en productos químicos y combustibles sobre el catalizador comercial gastado de la FCC en un reactor de lecho fluidizado según estudios realizados por Lin Y.-H., y Yang M.-H (2006), demostró que este proceso presenta las mejores condiciones de operacionalidad, rendimiento y eficiencia del catalizador.

En este estudio se analizó la eficiencia de varios tipos de catalizadores en la degradación de residuos plásticos urbanos RSU y el que muestra mayor eficiencia es el catalizador E-Cat 1, con rendimientos gaseosos alrededor del 82.7 %, en Líquidos 14.5% y en fracciones solidas o Coque 2.8 %.

Este catalizador E-Cat 1 (zeolita Y - tipo faujasita) es un catalizador zeolitico de formula estructural $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ y composición química del 90% de sílice y alúmina, además de ser un catalizador gastado de las unidades de craqueo catalítico de crudo, es decir que es un producto de desecho de las refinerías de petróleo.

El tiempo de reacción del polímero en el tanque de lecho fluidizado (FCC), es menor en comparación con las demás tecnologías que puede variar de minutos hasta horas, mientras que en este proceso dura de 1 a 3 segundos.

La temperatura de degradación del polímero es menor (613-673 °K) en comparación con los procesos de pirólisis térmica en que la temperatura de reacción oscila entre 800 a 1000°K, lo que significa un gran ahorro económico ya que los gastos energéticos en las industrias, es uno de los mayores gastos.

Como han mencionado varios estudios, el tamaño de la partícula del catalizador tanto como la del polímero beneficia favorablemente a los productos deseados, aumentando el área de contacto entre el polímero y el catalizador, esto ayuda a las reacciones en los centros ácidos de los catalizadores, degradando con mayor facilidad y rapidez a todo tipo de polímeros.

Después de analizar cada una de las siguientes variables el proceso realizado por Lin Y.-H., y Yang M.-H (2006), presento las mejores condiciones operacionales que ayudarán a una futura implementación de este proceso en el Ecuador como una alternativa para el reciclaje de residuos plásticos y la recuperación de materias primas de gran valor comercial.

Tabla 8-4: Matriz comparativa, selección del mejor proceso de pirolisis catalítica.

Proceso	Polímero degradado	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Tipo de reactor	Catalizador	Tamaño de la partícula del catalizador	Degradación del polímero	Rendimiento	Referencia
Conversión catalítica de residuos de polímeros mezclados en productos químicos y combustibles sobre el catalizador comercial gastado de la FCC en un reactor de lecho fluidizado	Polietileno Polipropileno Poliestireno PVC PET	613-673°K	0,64 a 2,6 s	Lecho Fluidizado FCC	E-cat1	75 a 180	84.3%	Gases 82.7 % Líquidos 14.5% Coque 2.8 %	(Y.-H. & M.-H. , 2006)

Fuente: (Y.-H. & M.-H. , 2006)
 Realizado por: Ipiales Paúl, 2018.

CONCLUSIONES

- Se analizó cada uno de las variables que influyen en la pirolisis catalítica de polipropileno y poliestireno, escogiendo el proceso que presentó las mejores condiciones operacionales como la reutilización de un catalizador gastado E-Cat 1 donde se obtuvieron rendimientos Gases 82.7 %, Líquidos 14.5%, Coque 2.8 %, el tiempo de retención del polímero es mínima evitando las reacciones de formación de gases y de coque y generando mayor cantidad de fracciones líquidas (biocombustibles grado Diésel), evitando así la acumulación de estos residuos en los rellenos sanitarios de estos residuos después de cumplir su vida útil.
- Las variables independientes como: tiempo de retención de la materia en un rango de 1 a 3 segundos evitando la formación de fracciones no condensables y generación de coque, la temperatura de degradación del polímero que osciló entre un rango de 613-673°K, una temperatura mucho menor en comparación con otros procesos evitando un gasto excesivo de recursos energéticos, el tipo de catalizadores utilizado aunque el catalizador bifuncional Pt/Al₂O₃ presentó mayores rendimientos la reutilización de catalizadores gastados de las unidades de FCC de las unidades de refinación de petróleo le da un valor más importante porque se utiliza otro compuesto que ha cumplido su vida útil ayudando así el desecho de más materiales que aún pueden cumplir una función en este caso la obtención de combustibles valiosos, con el análisis de todas estas variables operacionales se seleccionó las condiciones óptimas del proceso que den las mayores eficiencias en los productos obtenidos.
- De los esquemas propuestos la investigación realizada por Lin Y.-H., y Yang M.-H (2006), donde se utilizan catalizadores gastados de los procesos de refinación de crudo, en un reactor de lecho fluidizado FCC presenta los mejores rendimientos y los mejores procesos operacionales ya que este reactor presenta varias ventajas en relación a otros

procesos, mayor contacto polímero catalizador que brindo mayor productos finales deseados, pero a pesar que se necesita grandes cantidades de catalizador, el catalizador es reutilizado ya que este representa un desecho en las industrias petroleras lo que representa una mayor rentabilidad en la utilización de un producto de desecho.

RECOMENDACIONES

- Se debe tomar la información recabada en esta investigación como punto de partida para futuras investigaciones relacionada a procesos de pirolisis catalítica de residuos como una alternativa de reciclaje para los desechos plásticos.
- Tomando como referencia los análisis conceptuales de las variables independientes que afectan a los productos obtenidos se puede realizar el diseño conceptual de otros polímeros de desecho como puede ser: cloruro de polivinilo (PVC), polietilentereftalato (PET), poliestireno-butadieno (PS-BD), poli (metacrilato de metilo) (PMMA), etc., ya que todos estos polímeros son desechados a los rellenos sanitarios o tirados en las ciudades o mares después de cumplir su vida útil.
- Una vez realizada la ingeniería conceptual de este tipo de tratamientos, se presenta la necesidad de investigar desde un punto académico, sobre el diseño de los equipos o reactores analizados en esta investigación, debido a que esto puede ser un factor decisivo en una futura implementación de procesos propuestos, debido a que, podría disminuir costos de implementación una vez que se obtengan los resultados
- La utilización de Policloruro de Vinilo no es recomendable utilizar en un proceso de pirolisis térmica y catalítica ya que produce gas cloro que es un componente tóxico y si existe alguna fuga en el reactor puede ser perjudicial para las personas, la degradación de PVC se utiliza principalmente para la recuperación de cloro gas pero existen otras tecnologías mucho más eficientes y más seguras.

BIBLIOGRAFÍA

1. **Association of Plastics Manufactures in Europe.** Analysis of Plastics Consumption and Recovery in Europe. [aut. libro] Association of Plastics Manufactures in Europe (APME). *Analysis of Plastics Consumption and Recovery in Europe*. Alicante : Universidad de Alicante, 2002-2003, pág. 23.
2. **WI.** Global Plastic Production Rises, Recycling Lags. *WORLD WATCH INSTITUTE*. [En línea] 1 de 30 de 2015. [https://www.sciencedirect.com/science/refhub/S0301-4797\(17\)30299-2/sref210](https://www.sciencedirect.com/science/refhub/S0301-4797(17)30299-2/sref210).
3. **Al Salem et al.** A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste. [aut. libro] A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta S.M. Al-Salem. *A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste*. Canada : Environmental Management, 2017, págs. 178-180.
4. **Espinoza E.** *Modelo de Gestion de Residuos Plasticos.*. Argentina : Mensoza, 2009. II Simposio Ibeoamericano de Ingenieria de Residuos. pág. 2.
5. **Aracil I.** Formacion de Contaminantes y Estudio Cinetico de la Pirólisis y Combustion de Plasticos (PE, PPVC y PCP). [aut. libro] Font Montesinos, Rafael Conesa, Juan Antonio Ferrer Aracil I. *Tesis Doctoral*. Alicante : Universitaria, 2008, pág. 2.
6. **CONESA.** Estudio de la Pirolisis de Residuos Plasticos del Polietileno y Neumaticos Usados. [En línea] 1996.
7. **UIEM.** UIEM. *Coyuntura Económica*. [En línea] 30 de 01 de 2014. Ekosnegocios.com.

8. **Manchero, M.** Energético de Residuos Plásticos Obteniendo Combustibles Líquidos, Por Medio de Pirólisis Aprovechamiento. 2016, pág. 2.

9. **Arias P.** Módulo de Información Ambiental en Hogares 2014. [aut. libro] Marine Secilles Pamela Arias. Quito : INEC, 2014, págs. 8-10.

10. **INEC.** *Información Ambiental en Hogares.*. 2016, Instituto Nacional de Estadísticas y Censos INEC, págs. 3-7.

11. **Cordero M.** Propuesta de intervención comunitaria encaminada a potenciar el saneamiento ambiental en la circunscripción 38 del municipio Bahía Honda. [aut. libro] Marlen Cordero Fernández. Bahía de Caraquez : Centro Universitario Municipal Bahía Honda, 2012, págs. 1-85.

12. **British Plastic Federation Oil Construction.** BPF. [En línea] 2018.

13. **Arandes et al.** Reciclado de residuos plásticos. [aut. libro] Javier Bilbao, Danilo López Valerio José M Arandes. *Reciclado de residuos plásticos*. Bilbao : Revista Iberoamericana de Polímeros, 2004, págs. 4-5.

14. **REZAGOS.** Rezagos.com. [En línea] 31 de 01 de 2018. <http://www.rezagos.com/pages/reciclado-de-plastico.html>.

15. **Berenguer, Deseada.** Craqueo catalítico de polímeros; estudio de diferentes sistemas polímero/catalizador. [aut. libro] Deseada Berenguer Muñoz. Alicante : Universidad de Alicante, 2008, págs. 44-49.

16. **Salinas V. y Vazquez F.** Diseño y Construcción de un Sistema de Combustión para la Caracterización Térmica de Desechos Plásticos Utilizados como Combustible Alternativo. Sangolquí : Revista Politécnica, 2010, págs. 4-6.

17. **Hernandez R.** Evaluación de la Pirolisis Termica y Ctalitica de Polietileno en Lecho Fluidizado como Tecnica de Reciclado. Infleuncia de las Variables sobre los Productos Generados. [aut. libro] Evaluación de la Pirolisis Termica y Ctalitica de Polietileno en Lecho Fluidizado como Tecnica de Reciclado. Infleuncia de las Variables sobre los Productos Generados. *Remedio Hernandez Ferez*. Alicante : Universidad de Alicante, 2007, págs. 27-30.

18. **INEN 2634.** *Disposición de Desechos Plásticos Post-Consumo. Requisitos.* 2012, Norma Tecnica Ecuatoriana INEN, págs. 5-8.

19. **GIZMODO.** GIZMODO. [En línea] 2018. [Citado el: 03 de 04 de 2018.] <https://es.gizmodo.com/que-significan-realmente-los-numeros-grabados-en-la-par-1793164289>.

20. **Roca, I.** ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES Y APLICACIONES INDUSTRIALES DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD) . Guatemala : s.n., 2005, págs. 30-33.

21. **Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía.** Biomasa:Gasificación. [aut. libro] IDAE. *Biomasa:Gasificación*. Madrid : comunicacion@idae.es, 2007, págs. 6-15.

22. **Sullivan A. y Ball R.** Thermal decomposition and combustion. [aut. libro] Sullivan A. y R. Ball. *Thermal decomposition and combustion*. s.l. : Atmospheric Environment, 2012, págs. 133-147.

23. **Balat, M., Kirtay, E., Balat, H. .** Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. [aut. libro] M., Kirtay, E., Balat, H. Balat. *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals*. s.l. : Energy Conversion, 2009, págs. 3147-3157.

24. **CARE, HEALTH.** Greenpeace. [En línea] 26 de 10 de 2017. greenpeace.

25. **Kaminsky, W.** CHEMTECH. Alicante : s.n., 1992, pág. 108.
26. **Al Salem et. al.** Valoracion de residuos plasticos solidos PSW por rutas primarias a cuaternarias. [aut. libro] Lettieri P., Baeyens B. Al Salem. *Valoracion de residuos plasticos solidos PSW por rutas primarias a cuaternarias*. s.l. : Journal Molecular, 2010, págs. 103-129.
27. **Y.-H. Lin, M.-H. Yang.** Catalytic conversion of commingled polymer waste into chemicals and fuels over spent FCC commercial catalyst in a fluidised-bed reactor. 2006, págs. 145-153.
28. **Mordi, R, Dwyer, J. y Fields, R.** Polym. Degrad. & Stab. 1991, págs. 37-52.
29. **Ludlow-Palafox et al.** Microwave-induced pyrolysis of plastic waste. [aut. libro] C., Chase, H.A., Ludlow-Palafox. England : Revista Indecxada, 2001, págs. 4749-4756.
30. **Karaduman A. et al.** *Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum*. 2001, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, págs. 179-186.
31. **Reyes , M. y Hinojosa , M.** *Doctorado en Ingeniería de Materiales, Estructura de Sólidos Amórfos*. Mexico : Universidad Autónoma de Nuevo León, 2000, págs. 7-10.
32. **Chan-Gi Lee et al.** Effects of temperature distribution on the catalytic pyrolysis of polystyrene waste in a swirling fluidized-bed reactor. [aut. libro] Yong-JuneCho, Pyung-Seob Song, Yong Kang, Jun-SikKim, Myoung-JaeChoi Chan-GiLee. Tokio : Catalysis Today, 2003, págs. 453-464.
33. **CONESA.** Curso Básico de Análisis Térmica. s.l. : Club Universitario, 2000.

34. **Westerhout, R, Waanders, J y Kuipers, J.** Kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethene, polypropene, and polystyrene modelling, experimental determination and comparison with literature models and data. s.l. : Ind. Eng. Chem. Res, 1997b, págs. 1955-1964.
35. **Mucha, M.** Thermogravimetric studies on polymethylenes and polyethylenes. s.l. : J. Polym. Sci. Symp, 1976, págs. 25-31.
36. **Urzendowski, S y Guenther, A.** Kinetics constants of polymeric materials from thermogravimetric data. s.l. : Therm. Anal, 1971, págs. 379-395.
37. **Bockhorn, H, Hornung, A y Hornung, U.** Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements. s.l. : Anal. Appl. Pyrol. 50, 1999a, págs. 77-101.
38. **Dickens, B.** Thermal degradation study of isotactic polypropylene using factor-jump thermogravimetry. s.l. : J. Polym. Sci. 20, 1982, págs. 1169-1183.
39. **Bouster, C, Vermandes, P y Veron, J.** Study of the pyrolysis of polystyrenes and kinetics of thermal decomposition. s.l. : J. Anal. Appl. Pyrol. 1, 1980, págs. 297-313.
40. **Cepeliogullar, O y Putun, A.** Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis. s.l. : Energy Convers. Manage, 2013b, págs. 263-270.
41. **Kirk, R. y Othert, D.** "Molecular Sieves" Encyclopedia of Chemical Technology . Canada : John Willey & Sons, 1981.
42. **Roland, E., Kleinschmit, P. y Wolfgang, N.** "Zeolites" Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry. Federal Republi of Germany : Weinheim, 1996.

43. **Bekkum , H., Flanigen, E. y Jansen, J.** Introduction to Zeolite. Science and Practice. Amsterdam : Elsevier, 1991.
44. **Davis, E.** Ind Eng. Chem. s.l. : Ind Eng. Chem, 2001, pág. 30.
45. **Angullo, J, y otros.** La pirólisis catalítica de polietileno de baja densidad sobre H-segundo , La pirólisis catalítica de polietileno de baja densidad sobre H- segundo , La pirólisis catalítica de polietileno de baja densidad sobre H- segundo , HY, H-mordenita, y H zeolita f. Rusia : s.n., 2006, págs. 570-575.
46. **Edwin G. et al.** MECANISMOS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA Y CATALÍTICA DE POLIESTIRENO BAJO CONDICIONES DE HIDROCRAQUEO. [aut. libro] María P. González-Marcos Edwin G. Fuentes. Bilbao : Ciencias e Ingeniería, 2011, págs. 7-14.
47. **Marcilla A. et al.** Caracterización de poliestireno de alto impacto por pirólisis catalítica sobre Al-MCM-41: Estudio de la influencia del contacto entre el polímero y el catalizador. [aut. libro] A. Gómez-Siurana, JC Garci A. Marcilla. Alicante : ScienceDirect, 2007, págs. 1867-1880.
48. **Mohammad , Rashid Mamunor y Moinuddin , Sarker.** Polipropileno y poliestireno de residuos plásticos mezcla de Diesel Combustible para motores de camiones / autobuses. Stamford : Revista Internacional de Ciencias de la Ingeniería invención ISSN, 2013, págs. 62-69.
49. **Fakrhoseini, S. y Dastanian, M.** Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model. J. Chem. 2013. 2013, págs. 1-5.
50. **Mastral F. et al.** Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor: influence of the temperature and residence time. [aut. libro] F.J., Esperanza, E., García, P., Juste, M. Mastral. s.l. : Appl Pyrol, 2002, págs. 1-15.

51. **Al-Salem et al.** Establishing an integrated databank for plastic manufacturers and converters. [aut. libro] Al-Salem et al. Kuwait : Waste Mange, 2009, págs. 479-484.

52. **McCaffrey, W. et al.** Thermolysis of polyethylene. [aut. libro] W.C., Kamal, M.R., Cooper, D.G. McCaffrey. s.l. : Polym. Deg. Stab, 1995, págs. 133-139.

53. **Onwudili, J. et al.** Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: effects of temperature and residence time. [aut. libro] J.A. Onwudili , N. Insura y P.T. Williams. s.l. : Appl Pyrol, 2009, págs. 293-303.

54. **Fogler, H.S.** Elements of Chemical Reaction Engineering. New Jersey : Pearson Education Inc., 2010.

55. **Elordi, G., y otros.** Polyethylene cracking on a spent FCC catalyst in a conical spouted bed. s.l. : Eng. Chem. Fund, 2012, págs. 14008-14017.

56. **Hall, W. et al.** The co-pyrolysis of flame retarded high impact polystyrene and polyolefins. [aut. libro] W.J., Mitan, N.M.M., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Williams, P.T Hall. s.l. : ELSEIVER, 2007, págs. 406-415.

57. **Seo, Y, Lee, K y Shin, D.** Investigation of catalytic degradation of high density polyethylene by hydrocarbon group type analysis. . s.l. : J. Anal. Appl. Pyrol., 2003, págs. 383-398.

58. **Gobin, K y Manos, G.** Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method. s.l. : Polym. Degrad. Stabil, 2004, págs. 267-279.

59. **Simha R. et al.** Journal of Chemical Physics. [aut. libro] R., Wall, L.A. Simha. *Journal of Chemical Physics*. 1958, págs. 894-904.

60. **Rohit Kumar S.** Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste. [aut. libro] Biswajit Ruj Rohit Kumar Singh. s.l. : Fuel, 2016, págs. 164-171.

61. **Wong, H. y Broadbelt, L.J.** Tertiary resource recovery from waste polymers via pyrolysis: neat and binary mixture reactions of polypropylene and polystyrene. s.l. : Ind. Eng. Chem., 2001, págs. 4716-4723.

62. **Vasile, C., y otros.** Feedstock recycling from plastic and thermoset fractions of used computers. s.l. : Waste Manage, 2006, págs. 99-108.

63. **Luo, G., y otros.** Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed. s.l. : Polym. Degrad, 2000, págs. 97-102.

ANEXOS

Anexo A. Lista de compuestos obtenidos de la pirolisis catalítica de poliestireno PS y polipropileno PP por GC/MS (cromatografía de gases/espectrometría de masas)

Nº	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	NOMBRE DEL COMPUESTO	FORMULA MOLECULAR	PESO MOLECULAR	NUMERO DE BIBLIOTECA
1	1.95	Pentano, 2-metil	C6H14	86	61279
2	2.05	1-penteno, 2-metil	C6H12	84	19326
3	2.43	1-penteno, 2,4-dimetil	C7H14	98	114435
4	2.94	1,3-pentadieno, 2,4dimethyl	C7H12	96	114450
5	3.60	1-hexeno, 3,3-dimetil	C8H16	112	113441
6	3.74	tolueno	C7H8	92	291301
7	4.15	1,3-hexadieno,	C9H16	124	60994
8	4.25	Ciclopentano, 2-etiliden 1,1-dimetil	C9H16	124	46420
9	4.33	1-hexeno, 3,3-dimetil	C8H16	112	113441
10	4.38	1-hexeno, 3,3,5-trimetil	C9H18	126	63168
11	4.71	Ciclohexano, 1,3,5trimethyl	C9H18	126	114702
12	4.80	2,4-dimetil-1-hepteno	C9H18	126	113516
13	5.09	Ciclohexano, 1,3,5trimethyl-, (1 α , 3 α , 5 β) -	C9H18	126	2480
14	5.13	Etilbencina	C8H10	106	114918
15	5.29	Ciclohexeno, 3,3,5trimethyl	C9H16	124	114765
16	5.62	ácido 2-butenico, 3-metil-, éster 2-feniletilo	C13H16O2	204	279236
17	5.77	Biciclo [3.1.1] heptan-2-ona, 6,6-dimetil-, (1R) -	C9H14O	138	108460
18	5.93	1,6-octadieno, 2,5-dimetil-, (E) -	C10H18	138	62075
19	6.01	Ciclohexanometanol, 4-(1metiletíl) -, trans	C10H20O	156	5298
20	6.14	El benceno, (1-metiletíl) -	C9H12	120	228742
21	6.32	1-noneno	C9H18	126	229029
22	6.50	Tetraciclo [3.3.1.0 (2,8) 0,0 (4,6)] Non-2-eno	C9H10	118	191137
23	6.63	Benceno, propil	C9H12	120	113930
24	6.73	Nonano, 4-metil	C10H22	142	3834
25	6.76	benzaldehído	C7H6O	106	291541
26	6.89	El benceno, 1,2,3-trimetil	C9H12	120	228017
27	7.11	a-metilestireno	C9H10	118	2021
28	7.23	Nonano, 2-metil-3methylene	C11H22	154	61011
29	7.26	Nonano, 2-metil-3methylene	C11H22	154	61011
30	7.37	2-piperidinona, N- [4-bromon-butíl]	C9H16BrNO	154	251632
31	7.42	1-deceno, 4-metil	C11H22	142	150275
32	7.50	Octanos, 3,3-dimetil	C10H22	142	61706
33	7.50	Octanos, 3,3-dimetil	C10H22	154	61706
34	7.70	4-deceno, 7-metil-, (E) -	C11H22	154	60846
35	7.88	Ciclohexano, 1,1-dimetil2-propil	C11H22	168	69817

36	7.99	Etanona, 1-(1,2,2,3-tetramethylcyclopentyl)-, (1R-cis) -	C11H20O	168	186082
37	8.05	5-undeceno, (E) -	C11H22	154	114227
38	8.10	2-Undecanethiol, 2-metil	C12H26S	202	9094
39	8.26	1-octanol, 2-butil	C12H26O	186	114639
40	8.30	Benceno, butil	C10H14	134	228741
41	8.35	Dodecano, 2,6,10-trimetil	C15H32	212	114045
42	8.63	Ciclooctano, 1,4-dimetil-, cis	C10H20	140	61409
43	8.70	Ciclooctano, 1,4-dimetil-, cis	C10H20	140	61409
44	8.96	1-noneno, 4,6,8-trimetil	C12H24	168	6413
45	9.23	2,4,6-trimetil) metanol	C10H20O	156	113757
46	9.34	1-dodecanol, 3,7,11-trimethyl	C15H32O	228	114065
47	9.60	El benceno, (3-metil-3butenyl) -	C11H14	146	113758
48	9.94	1-isopropil-1,4,5-trimethylcyclohexane	C12H24	168	113584
49	10.16	El benceno, (1,3-dimetil-3butenyl) -	C12H16	160	45481
50	10,22	El benceno, (3-metil-2butenyl) -	C11H14	146	186387
51	10,24	4-noneno, 5-butil	C13H26	182	34734
52	10,30	El benceno, (3-metil-1metilenebutyl) -	C12H16	160	64019
53	10,34	1,12-Tridecadiene	C13H24	180	7380
54	10,38	8-dodecen-1-ol, acetato, (Z)	C14H26O2	226	130718
55	10,44	1b, 5,5,6a-Tetramethyloctahidro-1-oxacyclopropa [a] inden-6-ona	C13H20O2	208	194131
56	10,47	2-piperidinona, N- [4-bromon-butil]	C9H16BrNO	208	251632
57	10,57	1-isopropil-1,4,5-trimetilciclohexano	C12H24	168	113584
58	10,63	Ciclohexano, 2-propil- 1,1,3-trimetil-	C12H24	168	69818
59	10,72	5-tetradeceno, (Z)	C14H28	196	142626
60	10,81	7-tetradeceno	C14H28	196	70643
61	10,94	Dodecano, 4,6-dimetil	C14H30	198	45335
62	11,16	Dodecano, 4,6-dimetil	C14H30	198	45335
63	11,25	1-tetradecanol, 14-cloro	C14H29ClO	248	156095
64	11,48	E-2-Hexadecacen-1-ol	C16H32O	240	131101
65	11,56	Heptadecano, 2,6,10,15-tetramethyl	C21H44	296	14103
66	11,61	1,12-Tridecadiene	C13H24	180	7380
67	11,63	2-hexil-1-octanol	C14H30O	214	113807
68	11,98	2-isopropil-5-metil-1heptanol	C11H24O	172	245029
69	12,08	1-octanol, 2-butil	C12H26O	186	114639
70	12,22	2-isopropil-5-metil-1heptanol	C11H24O	172	245029
71	12,27	Benceno, heptil	C13H20	176	118464
72	12,55	3-hexadeceno, (Z) -	C16H32	224	62797
73	12,85	1-octanol, 2-butil	C12H26O	186	114639
74	12,89	1,9-tetradecadieno	C14H26	194	187543
75	12,99	Cyclododecanemethanol	C13H26O	198	108275
76	13,11	1,9-tetradecadieno	C14H26	194	187543

77	13.18	Ciclooctano, fenil	C14H20	188	155843
78	13,36	2-dodecen-1-ilo (-) de anhídrido succínico	C16H26O3	266	76110
79	13.39	2,5,5-trimetil-3-fenilciclohexanona	C15H20O	216	190828
80	13.58	Isotridecanol	C13H28O	200	298499
81	13.63	2-butil-5-metil-3-(2methylprop-2enyl)ciclohexanona	C15H26O	222	281106
82	13,76	difenilmetano	C13H12	168	114004
83	13.85	Decano, 2,3,5,8-tetrametil	C14H30	198	149589
84	13,93	7-heptadeceno, 1-cloro	C17H33Cl	272	36331
85	14.21	Decano, 2,3,5,8-tetrametil	C14H30	198	149589
86	14.38	Heptadecano, 2,6,10,15tetramethyl	C21H44	296	14103
87	14.64	1-nonadecanol	C19H40O	284	232931
88	14.75	El ácido acético, éster 3,7,11,15tetramethyl-hexadecil	C22H44O2	340	193630
89	14.86	El ácido tricloroacético, éster hexadecilo	C18H33Cl3O 2	386	280518
90	15.35	El benceno, [6-ciclopentil-3 (3-ciclopentilpropilo) hexil]	C25H40	340	15643
91	15.90	1,19 Eicosadiene	C20H38	278	241604
92	16.09	El benceno, 1,1' - [3-(3cyclopentylpropyl) - 1,5pentanediyl] bis	C25H34	334	23398
93	16.41	Tetradecano, 2,6,10trimethyl	C17H36	240	11556
94	16.49	El benceno, 1,1' - (1,3propanediyl) bis	C15H16	196	133399
95	16.77	El benceno, 1,1' - (1-metil-1,3propanediyl) bis	C16H18	210	149665
96	17.21	El ácido tricloroacético, éster hexadecilo	C18H33Cl3O	386	280518
97	17.61	Bencenoacético ácido, éster 4pentadecyl	C23H38O2	346	282028
98	17.99	Ciclopentano, 1,1' - [3-(2cyclopentylethyl) - 1,5pentanediyl] bis	C22H40	304	14492
99	18.10	El benceno, [6-ciclopentil-3 (3-ciclopentilpropilo) hexil] -	C25H40	340	15643
100	18.56	ácido 9-octadecenoico (Z) -, éster de fenilmetilo	C25H40O2	372	67841
101	18.64	El benceno, [3-(2cyclohexylethyl) - 6cyclopentylhexyl]	C25H40	340	23414
102	19.92	Indeno [2,1-a] indeno, 5,10dihydro	C16H12	204	36963
103	24.05	(2,3- Difenilciclopropil) metil fenil sulfóxido, trans	C22H20OS	332	142947
104	24.81	El benceno, 1,1' - [2-metil-2 (feniltio) cyclopropyliden e] bis	C22H20S	316	36978

Anexo B. Reactor Batch para proceso de pirolisis catalítica



Anexo C. Residuos de Poliestireno y Polipropileno

Poliestireno



Polipropileno

