

Recuperación de Hidrocarburos a partir de residuos de polietileno de baja densidad

Recovery of Hydrocarbons from low-density polyethylene residues

Recibido: 29-08-2016 Aceptado: 10-12-2016

Resumen

La acumulación de polietileno de baja densidad constituye un problema que busca prontas y efectivas soluciones. En este sentido, el presente artículo de investigación plantea una alternativa al uso de estos residuos poliméricos. El proceso de pirólisis permite la degradación a combustibles comerciales con ventajas considerables; es el caso de hidrocarburos con menor cantidad de azufre. Se reporta la caracterización de los productos de recuperación de una mezcla de polietileno de baja y alta densidad. Los productos obtenidos fueron comparados con parámetros comerciales para gasolina regular, gasolina extra, nafta virgen y alquilato de alto octano; encontrando que las fracciones presentan una mezcla de gasolina regular y gasolina extra en su mayoría, para intervalos de temperatura entre 120 °C y 320 °C. Así mismo, se diseñó y construyó un reactor de pirólisis con las siguientes condiciones: sistema de vacío, una bomba rotativa de dos etapas, uso de lecho fluidizado de materia prima, separación de los productos a través del condensador con la remoción de los subproductos, sistema de liberación de presión y desprendimiento lateral.

Palabras clave: Pirólisis, hidrocarburos, plásticos.

Abstrac

The accumulation of low density polyethylene is a problem that seeks prompt and effective solutions. In this sense, the present research article proposes an alternative use of these polymeric residues. The pyrolysis process allows degradation to commercial fuels with considerable advantages; it's the case of hydrocarbons with less sulfur. The characterization of the recovery products of a mixture of low and high density polyethylene is reported. The products obtained were compared with commercial parameters for regular gasoline, extra gasoline, virgin naphtha and high octane alkylate; finding that the majority of the fractions present a mixture of regular gasoline and extra gasoline,

Yeraldin Serna Morales¹
Jhon Guateque²
Yenny Patricia Ávila Torres³

¹ Colombiana. Tecnóloga Química. Grupo QCOAMMSB, Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, La Julita. Pereira.

² Colombiano. Químico Industrial. Grupo QCOAMMSB, Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, La Julita. Pereira.

³ Colombiano. PhD. Ingeniería de Materiales. Grupo QCOAMMSB, Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, La Julita. Pereira. yennypatricia.avila@utp.edu.co

for intervals of temperature between 120 ° C and 320 ° C. Also, a pyrolysis reactor was designed and built with the following conditions: vacuum system, a two-stage rotary pump, use of fluidized bed of raw material, separation of products through the condenser removing sub-products, Pressure release system and lateral detachment.

Keywords: Pyrolysis, hydrocarbons, plastics.

Introducción

El proceso termoquímico mediante el cual un material orgánico de los subproductos sólidos se descompone por la acción del calor, en una atmósfera deficiente de oxígeno y se transforma en una mezcla líquida de hidrocarburos, gases combustibles, residuos secos de carbón y agua es denominado pirólisis (Agro Waste, 2004). Esta herramienta permite hoy en día reutilizar polietileno de baja alta densidad y poliestireno de alto bajo impacto degradando los materiales plásticos mediante calor o con catalizadores; hasta el rompimiento de las macromoléculas a moléculas sencillas, comúnmente llamadas monómeros (Duffo, 2011). A partir de estos monómeros se podrían conseguir otros tipos de plásticos o combustibles según la técnica utilizada. En el proceso de pirólisis no se producen dioxinas ni furanos, lo cual representa una ventaja (Ract, 2006). La temperatura, presión y transferencia de calor son variables a considerar, ya que la residencia del vapor en la zona de reacción induce varios intermediarios (Marcilla, Beltrán, & Conesa, 2001). En un régimen isoterma la uniformidad de la temperatura involucra tiempo de contacto de los productos primarios de pirólisis, minimiza las reacciones secundarias de los productos primarios de la pirólisis y ofrece como consecuencia una mayor uniformidad del producto (Masuda et al., 2001). Sin embargo, la heterogeneidad de los productos es significativa dado que los plásticos procedentes de uso doméstico ofrecen un 57% de poliolefinas, 14% de policloruro de vinilo (PVC), 19% de poliestireno, 5% de otros plásticos o papel, junto con un 5% de materiales inorgánicos tales como arena y sales (Bedoya & Varela, 2006). El diseño de nuevos reactores en la actualidad está dirigido a la actividad en intervalos de temperatura variable, incremento del rendimiento de ceras (parafinas C12 - C50) como materia prima de las unidades comerciales de craqueo catalítico o de las unidades de craqueo con vapor y minimización del consumo energético de la pirólisis (Al-Salem, Lettieri, & Baeyens, 2009), (Buekens & Huang, 1998), (MacDiarmid, 2001; Naik, Goud, Rout, & Dalai, 2010; Faravelli et al., 1999).

En este sentido, el presente artículo de investigación plantea una alternativa al uso de estos residuos poliméricos. El polietileno es difícilmente biodegradable y se convierte en un producto altamente contaminante. El relleno sanitario no es una opción adecuada para eliminar desechos plásticos debido a su lenta tasa de degradación y, en el caso del uso de incineradores, hay generación de contaminantes significativos al aire. La escisión pirolítica permite la reutilización de estos residuos, pero esto implica controlar dos variables esenciales para el diseño de un reactor tales como la conductividad térmica y la viscosidad de los plásticos. Así mismo, el uso apropiado de sistemas de reactores discontinuos o semi-discontinuos utilizando condiciones de lote /semi lote, lecho fijo, fluidizado, cama, cama arrojada, microondas y horno de tornillo. En este artículo se plantea la degradación de residuos termoplásticos con uso de un reactor convencional de vidrio pyrex y variaciones en la estequiometría del catalizador comercial bentonita. El hecho de mejorar las características del catalizador conlleva a optimizar económicamente el proceso de reciclado. Finalmente se reporta la naturaleza de combustibles obtenidos, los cuales presentan calores de combustión en el intervalo reportado para gasolina regular.

Sección experimental

Materiales y equipos

Requerimientos instrumentales correspondientes a la caracterización de los hidrocarburos obtenidos del proceso de pirólisis.

Calor de combustión, bomba calorimétrica con electrodos de ferroníquel, muestra patrón ácido benzoico, electrodo de alambre de hierro y oxígeno puro a 2000 psi. Índice de refracción, refractómetro ABBE, anilina o alfabromonaftalina y patrón de sacarosa. Densidad específica, picnómetro y densidad promedio. Absorción atómica, Shimadzu AA 7000, ionización de llama, directo con patrón de BaCl₂ y precipitación con sulfatos.

Reactivos

Bentonita comercial BLX30. Estándar de bario 1000 mg/L Ba en 2% ácido nítrico, preparado de alta pureza de BaCO₃, HNO₃ y agua. Sacarosa al 98%, [α] 22/D +58.8° en etanol. Material residual termoplástico.

Métodos y técnicas

Método de colección del residuo termoplástico

Las bolsas negras de basura usadas para el proceso de pirólisis corresponden a polietileno de baja densidad y fueron obtenidas de la disposición final de desechos de una unidad residencial en tres puntos. Para la recolección se utilizó un plan de muestreo aleatorio sin reposición (Scheaffer, Mendenhall & Ott, 1987) que tuvo en cuenta el uso de tablas de Tamaño de Muestra y de Inspección Normal (NTC-ISO 2859-1). El total de material recolectado fue de 10.2 g. (tabla 1).

Tabla 1. Cantidad de residuo colectado en tres puntos de la unidad residencial (g)

Sitio de muestreo	Residuo termoplástico, g
1	2.5
2	4.0
3	3.7
Total:	10.2

Caracterización espectroscópica del residuo termoplástico

El material residual polimérico fue caracterizado por las técnicas espectroscópicas de infrarrojo y RAMAN. Las sustancias fueron pesadas en una balanza analítica OHAUS Pioner PA214. Espectros IR de 4000 a 400 cm^{-1} fueron tomados en espectroscopio IR Agilent Technologies Cary 630 FTIR- ATR y los espectros RAMAN con el espectrofotómetro BX441 OLYMPUS, alta resolución, con detector CDC.

Técnicas de caracterización del catalizador comercial bentonita

La bentonita de tipo comercial fue caracterizada por las técnicas espectroscópicas de SEM- con detector EDS, infrarrojo y difracción de rayos-X en polvo. Los instrumentos empleados fueron SEM JSM-7800F de JEOL a 5KV. El estudio de la composición química con sistema EDS, EDAX PEGASUS (Apollo XL3 + HiKari) at 15 kV.

Requerimientos instrumentales del reactor de pirólisis

- **Vaso del reactor:** Se utilizó un balón de 250 mL de capacidad, de fondo redondo (geometría esférica) y

provisto de tres bocas, con las siguientes dimensiones específicas: altura hasta el cuello de 90 mm, diámetro de la boca 35 mm, base 80 mm. La boca central del balón está dispuesta sobre un cuello cilíndrico de 3 x 7 cm (diámetro x altura) conectado directamente al condensador. Una boca lateral se cerró con tapón de goma monohoradado, en donde se insertó el termómetro y la otra fue sellada completamente.

- **Sistema de suministro de aire:** Se constituyó por una bomba rotativa de dos etapas de vacío impulsada por pistón, vibración baja y silenciosa, compacta y ligera, con vacío máximo de 600 mmHg. Marca PCR.

- **Agitación:** La agitación se estableció por medio de un agitador magnético, con intervalo de agitación entre 50-1000 min^{-1} .

- **Control de temperatura:** La temperatura fue incrementándose con un dispositivo de calentamiento, se verificó su valor con un termómetro de mercurio ajustado a uno de los desprendimientos laterales del reactor.

- **Sistema de salida de gases:** Se conformó por un condensador de reflujo 30 x 3 cm acoplado directamente a la boca central del matraz de tres salidas. De forma lateral tiene un desprendimiento en el cual se colecta la muestra taponando el extremo distal de la salida de los gases, lo que provoca un incremento de la presión en el interior del vaso que empuja al líquido contenido en el reactor hacia el desprendimiento lateral.

- **Materiales utilizados en la construcción del reactor:** Los accesorios empleados fueron construidos a base de vidrio borosilicato (balón, condensador), tapones de caucho vulcanizado y mangueras de silicona.

Diseño experimental del reactor de pirólisis

En primer lugar se construyó un reactor de pirólisis utilizando un equipo de destilación, bomba de vacío, desgasificador y termómetro. (Figura 1). En este se dosificó bentonita comercial en un porcentaje de 3.5%, con respecto al material polimérico residual (10 g), con el uso de un matraz de tres salidas con capacidad de 250 mL. Posteriormente se llevó a cabo la transformación de la materia orgánica, variando condiciones de temperatura y presión, con la implementación de un sistema de vacío, una bomba rotativa de dos etapas y el uso de lecho fluidizado de materia prima. Finalmente, la separación de los productos tuvo lugar a través del condensador, removiendo los

subproductos, al liberar la presión y recolectando directamente del desprendimiento lateral. En el proceso se controlan las siguientes variables: agitación, tiempo de reacción de pirólisis, dosificación de los catalizadores y aditivos iniciadores de la reacción, presencia de oxígeno, presión y temperatura. Es importante mencionar que el material polimérico no debe contener más del 10 % de agua, razón por la cual se adicionó bentonita. Este compuesto pertenece a la familia de los filosilicatos y contribuye

en la interacción sólido- líquido por su capacidad de hinchamiento, es un material con propiedades refractivas y al presentar en su composición SiO_2 alrededor del 47.9-51.2 %, las propiedades catalíticas son aprovechadas. Para aumentar la dureza total de la mezcla dentro del lecho del reactor se añadió turmalina comercial al 1%, necesaria para que la dureza total se encuentre alrededor de 4 Mohs y se favorezca la producción de subproductos en estado gaseoso.

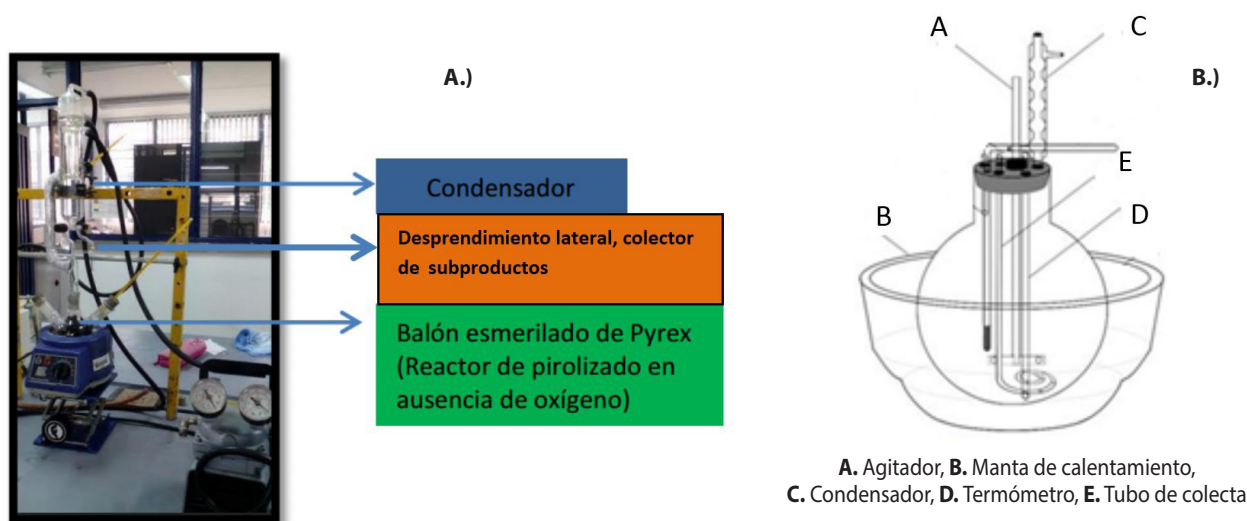


Figura 1. a). Equipo de recuperación pirolítica, b). Descripción de los componentes principales del sistema

Proceso de pirólisis

Se pesaron 10 g de la mezcla de residuo polimérico y se adicionaron 0.35 g de bentonita comercial a un balón de tres salidas. Posteriormente se calentó el sistema, supervisando la temperatura a escala de 0- 400 °C, con las siguientes condiciones escalonadas: 28°C y 98°C a presión atmosférica, 120°C y 150°C a 0.5 bar, 280°C a 75

mbar y 320°C a 0.5 bar. Finalmente, los productos fueron colectados en función de la temperatura y caracterizados espectroscópicamente y fisicoquímicamente con las siguientes propiedades por triplicado: densidad específica, índice de refracción, calor de combustión y % Azufre por absorción atómica. (Figura 2).

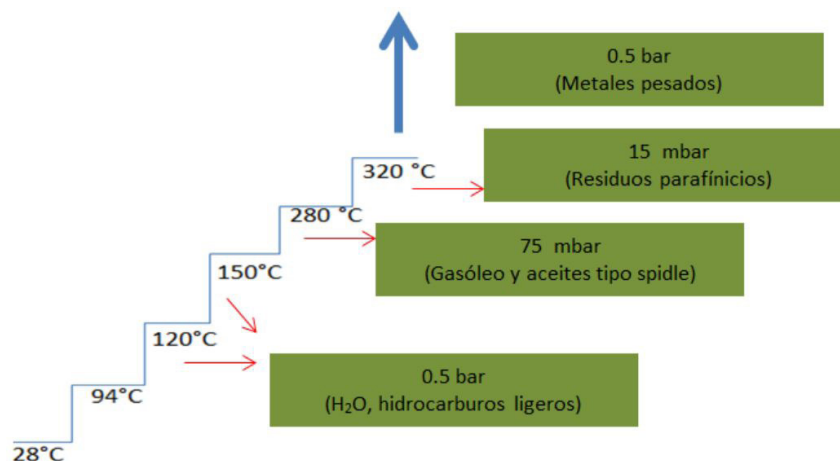


Figura 2. Proceso escalonado de pirólisis a temperatura y presión variable.

Resultados y discusión

Caracterización espectroscópica del residuo termoplástico

El espectro IR muestra las vibraciones características asociadas a las estructuras poliméricas de polietileno como: En 2900 a 2700 cm^{-1} , hay 2 picos los cuales son $2978,21\text{ cm}^{-1}$ y $2722,99\text{ cm}^{-1}$, que tienen una vibración fuerte del grupo C-H, para la zona de los 1400 a 1000 cm^{-1} , hay un pico y dos solapamientos correspondientes a la vibración flexión fuerte del grupo C-O. Así mismo, hay una vibración media en forma de aleteo y deformación fuera del plano que pertenece al grupo C-O, para la vibración alrededor de 1100 cm^{-1} . Para la zona de los 900 a 700 cm^{-1} , hay una vibración asociada a los grupos C-H. (Figura 3).

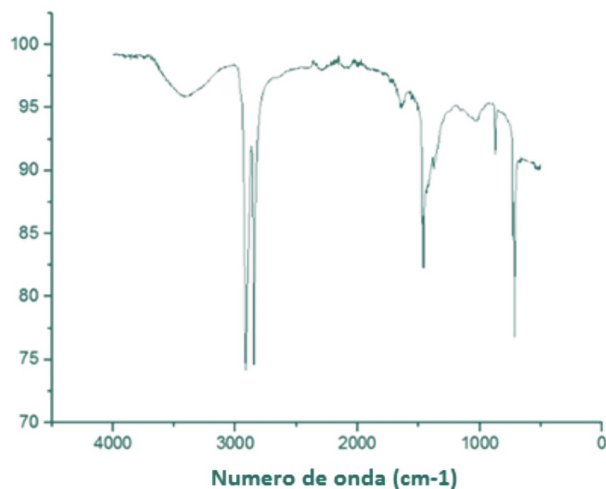


Figura 3. Espectro IR de residuo polimérico

Caracterización del catalizador comercial bentonita

La bentonita por lo general posee un área superficial externa elevada, lo que se debe a su morfología laminar y el pequeño tamaño de los cristales, como se observa en la siguiente micrografía. (Figura 4).

El espectro IR muestra las vibraciones características de la bentonita utilizada. En la Figura 4 pueden observarse las bandas características de montmorillonita a 3600 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} , lo que corresponde al alargamiento simétrico y asimétrico de C-H de alcano. La región predominante entre 3600 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} se debe a la interacción de los grupos silanol (Si-OH-Al), Al-Al-OH y OH-Mg-Al situados en posiciones cristalográficas. Específicamente, la banda en 3620 cm^{-1} proporciona información valiosa sobre la naturaleza de los cationes predominantes presentes

en la capa octaédrica. La cantidad de agua adsorbida en la bentonita está relacionada con las vibraciones de deformación del grupo H-O-H en 1664 cm^{-1} y las bandas entre 1042 cm^{-1} y 798 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento Si-O. (Figura 5).

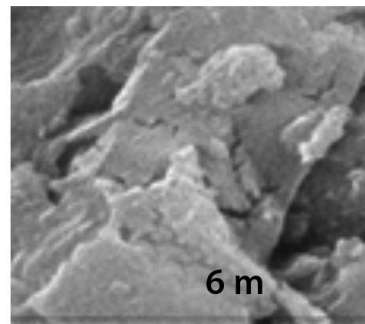


Figura 4. Micrografía de bentonita comercial

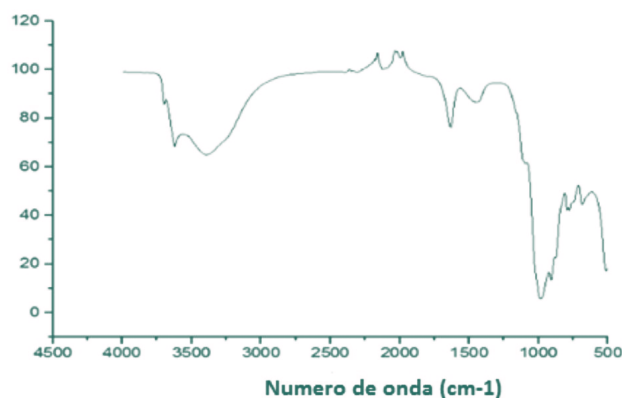


Figura 5. Espectro IR de bentonita comercial utilizada

Para determinar la cantidad de silicatos se llevó a cabo la descomposición frente a ácido clorhídrico. El procedimiento involucró la fundición en carbonato de sodio, obteniendo la sílice soluble. Al evaporar hasta sequedad, la sílice separada como SiO_2 , luego de extracción y calcinación corresponde a un porcentaje de 63.5 % el cual se encuentra dentro del intervalo estándar para arcillas tipo bentonita.

Proceso de pirólisis

El proceso de destilación fraccionada a diferentes temperaturas y presión (28°C y 98°C a presión atmosférica, 120°C y 150°C a 0.5 bar, 280°C a 75 mbar y 320°C a 0.5 bar) permitió la separación y posterior caracterización de gasolina regular, gasolina extra, nafta virgen y alquilato de alto octano. (Tabla 2).

Tabla 2. Caracterización de los productos de destilado fraccionado en el reactor de pirólisis

Composición de gasolina	Gasolina Regular	Gasolina Extra	Nafta Virgen	Fracción destilado	Fracción destilado	Fracción destilado	Fracción destilado	Fracción destilado
				94°C	120°C	150°C	280°C	320°C
Color visual	Amarillo claro	Amarillo claro	Café	transparente	transparente	transparente	Amarillo	Amarillo
Densidad Específica a 28°C	0,7402	0,7450	0,7352	0,993	1,002	0,741	0,732	0,690
				±0,002	±0,007	±0,001	±0,015	±0,012
ASTM D- 1218								
Índice de Refracción	14,181	14,230	14,110	-----	13,555	13,336	13,440	13,470
					±0,012	±0,015	±0,008	±0,009
ASTM D-1218								
Poder Calorífico	46,175	45,947	46,235	No combustible	26,80	46,28	48,67	46,87
(MJ/Kg)					±0,09	±0,02	±0,01	±0,07
ASTM D-240								
% de S (mg/Kg)	10 ppm	-----	-----	-----	4,2 ppm	5,6 ppm	6,2 ppm	6,3 ppm
ppm					±0,2	±0,1	±0,3	±0,2

La gravedad específica comparada con la densidad del agua a 4°C y una atmósfera de presión, permitió establecer en la fracción del destilado a 120 °C presencia de agua emulsionada con el crudo. Las fracciones a 150°C y 280°C presentan un peso molecular con medianas cadenas moleculares, sin embargo dado el análisis realizado es importante llevar a cabo medidas de cromatografía de permeación en gel o análisis reológico para concluir esta propuesta, estas evidencias se abordarán en otro estudio. A medida que aumenta la temperatura la densidad disminuye. Este comportamiento es importante ya que la densidad del combustible informa sobre la cantidad de masa por unidad de volumen que tiene una sustancia y conlleva a una estimación de la cantidad total de energía que se puede comercializar. Los valores de los grados API, calculados para cuantificar la gravedad específica (GE) como: $GE = \frac{141,5}{\text{°API} + 131,5}$ a 60°F, se encuentran en el intervalo entre 59.46 y 73.57 para los destilados entre 150°C y 320 °C, verificando el comportamiento de la densidad específica.

El índice de refracción para todos los casos no está asociado con un hidrocarburo puro, existe una mezcla multicomponente en función de la densidad entre alquilato de alto octano y nafta virgen. La potencia calorífica total a 94°C muestra productos que forman disoluciones acuosas con el agua, lo cual limita su capacidad combustible. La presencia de subproductos carbonosos dentro del reactor descende la transmisión de calor para la fracción de

destilado a 320°C, como un aislante térmico. Es necesario realizar un proceso de liberación de subproductos no combustibles, adaptando un desprendimiento al fondo del reactor y aumentando la presión parcial de la mezcla de gases.

El porcentaje de azufre conseguido a partir de la determinación indirecta con patrones de carbonato de bario permitió establecer una disminución de alrededor del 50% en la concentración de azufre para las fracciones destiladas desde 120°C hasta 280°C. Esto sugiere que los hidrocarburos obtenidos a partir de residuos de polietileno de baja y alta densidad, son una fuente de gasóleos con mejores condiciones ambientalmente amigables, ya que existe menor emisión de SO₂ y SO₃ a la atmósfera.

Conclusiones

Los productos obtenidos fueron comparados con parámetros comerciales para gasolina regular, gasolina extra, nafta virgen y alquilato de alto octano; se observa que las fracciones presentan una mezcla de gasolina regular y gasolina extra en su mayoría, para intervalos de temperatura entre 120 °C y 320 °C. Finalmente, el porcentaje de azufre en todos los casos es inferior al valor comercial reportado para gasolina regular, lo cual es de esperar porque estos residuos ya han sido sometidos a un proceso de polimerización inicial y no son producto directo del sistema petroquímico, lo cual representa una

ventaja para esta mezcla de hidrocarburos obtenida. Así mismo, se diseñó y construyó un reactor de pirolizado con las siguientes condiciones: sistema de vacío, una bomba rotativa de dos etapas, uso de lecho fluidizado de materia prima, separación de los productos a través del condensador removiendo los subproductos, sistema de liberación de presión y desprendimiento lateral.

Referencias

- Agro Waste. (2004). Pirólisis. *Pirolisis*, 1–4.
- Al-Salem, S. M., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 29(10), 2625–2643. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>
- Bedoya Arturo, Lucía, O., & Varela, R. (2006). Modelo conceptual de desarrollo empresarial basado en competencias, Estudios Gerenciales, núm. 100, julio-septiembre, Recuperado de: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=21210001>.
- Buekens, A. G., & Huang, H. (1998). Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 23(3), 163–181. [http://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00025-1](http://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00025-1)
- Duffo, G. (2011). A soft exosuit for patients with stroke: Feasibility study with a mobile off-board actuation unit, *Materiales y materias primas*. *Materiales y Materias Primas*, 43. Recuperado de <http://doi.org/789.C1229ACE>
- Faravelli, T., Bozzano, G., Scassa, C., Perego, M., Fabini, S., Ranzi, E., & Dente, M. (1999). Gas product distribution from polyethylene pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 52(1), 87–103. [http://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00032-7](http://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00032-7)
- Francis, R. Sethi, B. (2012). Catalytic feedstock recycling of polymers: a green approach towards sustainable environment. *World congress of Engineering and Technology*, Beijing, China, 26-28, October, 2012.(pp249). ISSN 2162-531X.
- MacDiarmid, a. G. (2001). Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2581–2590. Recuperado de <http://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.701>
- Marcilla, a., Beltran, M., & Conesa, J. a. (2001). Catalyst addition in polyethylene pyrolysis Thermogravimetric study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 117–126. [http://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00162-5](http://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00162-5)
- Masuda, T., Kushino, T., Matsuda, T., Mukai, S. R., Hashimoto, K., & Yoshida, S. (2001). Chemical recycling of mixture of waste plastics using a new reactor system with stirred heat medium particles in steam atmosphere. *Chemical Engineering Journal*, 82(1-3), 173–181. [http://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00347-8](http://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00347-8)
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., & Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2), 578–597. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>
- Ract, A. B. (2006). Dioxinas y furano de los gases, 83–94.
- Scheaffer, R; Mendenhall, W; Ott, L. (1987). *Elementos de muestreo*. México, D.F.: Iberoamérica.
- Sue-aok N., Srithanratana T., Rangswatnananon K., Hengrasmee S. Study of ethylene adsorption on zeolite Na-Y modified with group I metal ions. (2010) *Appl. Surf. Sci.* 256, 3997-4002.