

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

**Estudio Cinético de la Reacción de Craqueo Catalítico de Aceite
Lubricante Usado para la Obtención de Diesel#2**

Diana Cristina Vargas Solís

Tesis de grado presentada como requisito
para la obtención del título de Ingeniera Química

Quito

Mayo 2012

Universidad San Francisco de Quito

Colegio Politécnico

HOJA DE APROBACION DE TESIS

**Estudio cinético de la Reacción de Craqueo Catalítico de Aceite
Lubricante Usado para la obtención de Diesel#2**

Diana Cristina Vargas Solís

Dr.-Ing. Daniela Almeida

Directora de Tesis y

Miembro del Comité

Cesar Zambrano, PhD

Miembro del Comité

Ing. Cesar Octavio León Orellana

Miembro del Comité

Santiago Gangotena, PhD

Decano del Colegio de Ciencias e Ingeniería

Quito, Mayo 2012

© Derechos de Autor
Diana Cristina Vargas Solís

Agradecimientos

A Dios, por bendecirme durante toda mi vida universitaria.

A Daniela Almeida, directora de tesis, por el apoyo brindado durante la realización de este proyecto, su preocupación por todos sus tesisistas es admirable.

A mis padres, por todo el aliento y ayuda durante mi formación profesional.

A mis hermanos, por su cariño y comprensión.

A Carlos Fabara, director del Departamento de Química e Ingeniería Química y a todos los profesores del Departamento por los conocimientos impartidos.

Al Ing. Edgar Padilla, Jefe del Laboratorio de Control de Calidad del Terminal de Productos Limpios “El Beaterio” por permitir la utilización de sus instalaciones.

A Nelson Herrera, por su ayuda y consejos.

Al Sr. Pedro Saiz de la empresa Saigón del Ecuador, por la asistencia brindada durante la construcción y puesta en marcha del reactor de lecho fijo.

Un agradecimiento especial a Nancy Tayango por su invaluable ayuda.

Resumen

Durante los últimos años se han buscado nuevas fuentes de energías alternativas debido a la preocupación por el agotamiento de las reservas petrolíferas, los altos precios de los combustibles fósiles y por la preocupación de disminuir el impacto ambiental que ocasiona el uso y explotación de los combustibles fósiles. Las energías alternativas de segunda generación utilizan subproductos o productos de desechos como materia prima para obtener una nueva fuente de energía. El aceite lubricante usado es un desecho cuya disposición final no está bien definida. En este proyecto, se realiza el estudio cinético de la reacción de craqueo térmico y catalítico del aceite lubricante usado para la producción de diesel#2, mediante el uso de alumino-silicatos mesoporos puros y dopados con Zn al 1 y 2%. Los resultados del estudio cinético presentan que la reacción de craqueo puede ser descrita por una ley cinética de primer orden con respecto al aceite lubricante usado. La energía de activación se reduce de $370.39 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ en un 25% al utilizar los catalizadores de alumino-silicato sintetizados en el Departamento de Química e Ingeniería Química.

Abstract

In the past years, due to the decrease of petroleum reserves, the rise in the price of fossil fuels and the recent concerns of the environmental caused by the use of fossil fuels, new energy sources have been brought into account. Second generation fuels use as feedstock waste material resulting from other processes. Used motor oil is a harmful and contaminating waste and its disposal is not well defined. The aim of this project is the kinetic study of the thermal and catalytic cracking of used lubricating oil to obtain fuels that fulfill the characteristics of diesel#2 by using aluminum-silicates pure and with Zn 1% and Zn 2%. The results obtained from the kinetic study show that the cracking reaction can be describe with a first order kinetic law respect to used motor oil. The activation energy is reduced from $370.39 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ in a 25% using the aluminum-silicates catalysts synthesise in the Departamento de Química e Ingeniería Química.

Tabla de Contenidos

1	Introducción.....	1
1.1	Antecedentes.....	1
1.2	Justificación del proyecto.....	3
1.3	Objetivos.....	4
2	Marco Teórico.....	5
2.1	Aceite lubricante usado.....	5
2.2	Legislación actual.....	6
2.3	Efectos sobre la salud.....	7
2.4	Efectos sobre el medio ambiente.....	7
2.5	Energías alternativas.....	8
2.5.1	Combustibles de primera generación.....	8
2.5.2	Combustibles de segunda generación.....	9
2.6	Determinación de la cinética de una reacción.....	10
2.6.1	Modelos cinéticos de reacción.....	10
2.6.2	Métodos de análisis experimental.....	12
2.6.3	Dependencia de la temperatura.....	15
2.6.4	Obtención de datos cinéticos.....	16
2.7	Catálisis.....	17
2.7.1	Catalizadores.....	18
2.7.2	Mecanismo general de catálisis.....	19
2.7.3	Craqueo catalítico de aceite lubricante usado.....	19
3	Métodos Experimentales.....	23
3.1	Caracterización de materia prima y productos finales.....	23
3.1.1	Ensayo de destilación.....	23
3.1.2	Viscosidad cinemática.....	24
3.1.3	Punto de inflamación.....	25
3.1.4	Contenido de agua y sedimentos.....	26
3.1.5	Corrosión a la lámina de cobre.....	27
3.1.6	Contenido de azufre.....	28
3.1.7	Gravedad API.....	29

3.1.8	Análisis espectrofotométrico. Concentración de metales.....	30
3.2	Síntesis de Aluminio-Silicatos.....	31
3.2.1	Reactivos	31
3.2.2	Procedimiento	34
3.3	Método para la obtención de la ecuación de velocidad de la reacción de craqueo catalítico	36
4	Resultados y Discusiones	40
4.1	Caracterización materia prima	40
4.1.1	Ensayo de destilación	41
4.1.2	Viscosidad cinemática.....	41
4.1.3	Punto de inflamación.....	41
4.1.4	Contenido de agua y sedimentos.....	42
4.1.5	Corrosión lámina de cobre.....	42
4.1.6	Contenido de azufre	43
4.1.7	Gravedad API	44
4.1.8	Contenido de metales	44
4.2	Análisis cinético craqueo térmico y craqueo catalítico	45
4.2.1	Craqueo térmico.....	46
4.2.2	Craqueo catalítico	52
4.3	Comparación de parámetros cinéticos.....	63
4.4	Caracterización del producto final	65
4.4.1	Destilación ASTM	68
4.4.2	Viscosidad cinemática.....	69
4.4.3	Punto de inflamación.....	69
4.4.4	Corrosión lamina de cobre.....	70
4.4.5	Agua y sedimentos	70
4.4.6	Contenido de azufre	70
4.4.7	Gravedad API	71
4.4.8	Comparacion de resultados.....	72
4.5	Comparación del rendimiento de craqueo térmico y catalítico	72
5	Diseño de un reactor catalítico de lecho fijo a escala laboratorio para la obtención de diesel#2 sintético	77

5.1	Definición del proceso.....	77
5.2	Diseño del reactor	79
5.3	Construcción y montaje del reactor.....	84
5.4	Puesta en marcha del reactor	90
5.4.1	Puesta en marcha en frío del reactor de lecho fijo con agua	91
5.4.2	Puesta en marcha en caliente del reactor de lecho fijo con aceite	92
6	Craqueo de otros desechos de cadenas largas de hidrocarburos.....	94
6.1	Craqueo térmico.....	94
6.2	Caracterización producto final.....	98
7	Conclusiones y Recomendaciones	99
8	Referencias Bibliográficas.....	102

Lista de Figuras

Figura 2.1 Ecuación linealizada, para el método integral.....	14
Figura 2.2 Ecuación linealizada para el método diferencial.....	15
Figura 2.3 Estructura cristalina de una zeolita [24]	20
Figura 2.4 Cristales de zeolita [24]	20
Figura 3.1 Equipo de Destilación Atmosférica Precision Scientific Petroleum Herzog...	24
Figura 3.2 Baño térmico para viscosidad cinemática, modelo: Q303SR.....	25
Figura 3.3 Equipo para determinación del punto de inflamación	26
Figura 3.4 Centrífuga de líquido L-K industries 699C	27
Figura 3.5 Equipo de calentamiento para ensayo corrosión a la lámina de cobre Petrotest Instruments.....	28
Figura 3.6 Estándares para la prueba de corrosión a la lámina de cobre	28
Figura 3.7 Equipo de determinación de contenido de azufre en hidrocarburos (HORIBA SLFA 2800)	29
Figura 3.8 Termo hidrómetros para determinación grados API marca ROBINSON	30
Figura 3.9 Estructura molecular del tetraetil-ortosilicato	32
Figura 3.10 TBA. Tri-sec-butilato de aluminio	32
Figura 3.11 Triton X-114.....	33
Figura 3.12 Diagrama del proceso síntesis alumino-silicatos.....	35
Figura 3.13 Adición de TEOS con embudo de separación para sintetizar alumino-silicatos	35
Figura 3.14 Reactor de teflón para tratamiento hidrotermal.....	36
Figura 3.15 Reactor intermitente con aceite lubricante usado.....	37
Figura 4.1 Muestra de aceite lubricante usado en tubo para centrifuga	42
Figura 4.2 Lámina de cobre después del análisis.....	43
Figura 4.3 Muestra de aceite usado para determinación de azufre	43
Figura 4.4 Probeta con aceite lubricante usado.....	44
Figura 4.5 Reactor intermitente con aceite lubricante usado.....	46
Figura 4.6 Concentración vs tiempo. T=300 °C, T= 310 °C , T= 320 °C y T= 330 °C.....	47
Figura 4.7 Concentración vs tiempo. T=340 °C, T= 350 °C y 360 °C.....	48
Figura 4.8 Conversión vs temperatura craqueo térmico. Tiempo de reacción 60 minutos	48
Figura 4.9 Método diferencial T= 300 °C, T= 310 °C y T= 320 °C.....	49

Figura 4.10 Método integral T= 330 °C, T= 340 °C, T= 350 °C y T= 360 °C	50
Figura 4.11 Ley de Arrhenius para reacción craqueo térmico.....	51
Figura 4.12 Catalizador mesoporoso de Al/Si.....	52
Figura 4.13 Concentración vs tiempo para el craqueo catalítico Al/Si a T=300 °C, T=310 °C, T=320 °C y T=330 °C.....	53
Figura 4.14 Conversión vs temperatura craqueo catalítico Al/Si, tiempo de reacción 60 minutos	54
Figura 4.15 Método diferencial para el craqueo catalítico con Al/Si puro a T= 300 °C, T=310 °C, T=320 °C y T=330 °C.....	54
Figura 4.16 Ley de Arrhenius para reacción catalizada por Al/Si.....	55
Figura 4.17 Concentración vs tiempo para el craqueo catalítico con Al/Si Zn 1% a T=300 °C, T=310 °C, T=320 °C y T=330 °C.....	57
Figura 4.18 Conversión vs temperatura para el craqueo catalítico Al/Si 1%, tiempo de reacción 60 minutos.....	57
Figura 4.19 Método diferencial para el craqueo catalítico a T= 300 °C, T= 310 °C, T= 320 °C y T= 330 °C.....	58
Figura 4.20 Ley de Arrhenius para reacción catalizada por Al/Si -Zn 1%.....	59
Figura 4.21 Concentración vs tiempo para el craqueo catalítico con Al/Si Zn 2% a T=300 °C, T=310 °C, T=320 °C y T=330 °C.....	60
Figura 4.22 Conversión vs temperatura para el craqueo catalítico con Al/Si Zn 2%	61
Figura 4.23 Método diferencial para el craqueo catalítico con Al/Si Zn 2% a T= 300 °C, T= 310 °C, T= 320 °C y T= 330 °C.....	61
Figura 4.24 Ley de Arrhenius para reacción catalizada por Al/Si -Zn 2%.....	62
Figura 4.25 Energía de activación.....	64
Figura 4.26 Producto del craqueo térmico.....	66
Figura 4.27 Producto final de craqueo térmico y catalítico.....	66
Figura 4.28 Porcentaje rendimiento de productos del craqueo.....	67
Figura 4.29 Destilación ASTM para el producto final del proceso de craqueo.....	68
Figura 4.30 Viscosidad cinemática del producto final del proceso de craqueo.....	69
Figura 4.31 Punto de inflamación para el producto final del proceso de craqueo.....	70
Figura 4.32 Contenido de azufre para el producto final del proceso de craqueo.....	71
Figura 4.33 Gravedad API para el producto final del proceso de craqueo.....	71
Figura 4.34 Rendimiento del proceso de craqueo térmico	73

Figura 4.35 Rendimiento del proceso de craqueo catalítico Al/Si.....	74
Figura 4.36 Rendimiento del proceso de craqueo catalítico Al/Si Zn 1 %	74
Figura 4.37 Rendimiento del proceso de craqueo catalítico Al/Si Zn 2 %	75
Figura 4.38 Conversión vs tiempo de reacción para los diferentes aluminos-silicatos	76
Figura 5.1 Proceso de craqueo en reactor de lecho fijo.....	78
Figura 5.2 Diagrama reactor de lecho fijo de flujo ascendente	84
Figura 5.3 Bomba peristáltica MASTERFLEX para alimentación de material prima	85
Figura 5.4 Válvula de control de flujo MANDMAN, para regular el caudal de entrada de alimentación.....	85
Figura 5.5 Sección de calentamiento con niquelina enrollada.....	86
Figura 5.6 Columna de craqueo de lecho fijo de flujo ascendente	87
Figura 5.7 Separación de producto craqueado.....	88
Figura 5.8 Recipiente de recolección de producto no craqueado	89
Figura 5.9 Condensador de producto craqueado.....	89
Figura 5.10 Recolección de producto craqueado	90
Figura 5.11 Reactor de lecho fijo armado en el Laboratorio de Desarrollo de Energías Alternativas	91
Figura 5.12 Columna de craqueo con agua	92
Figura 5.13 Reactor de lecho fijo de flujo ascendente con aceite lubricante usado.....	93
Figura 6.1 Muestra de polietileno de baja densidad.....	94
Figura 6.2 Reactor de craqueo con polietileno de baja densidad.....	95
Figura 6.3 Producto del Craqueo Térmico	95
Figura 6.4 Subproducto del craqueo térmico del polietileno de baja densidad	96
Figura 6.5 Rendimiento del craqueo LDPE.....	96
Figura 6.6 Producto final craqueo térmico	97
Figura 6.7 Rendimiento destilación fraccionada del craqueo térmico de LDPE.....	97

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Composición del aceite usado en el motor [12]	6
Tabla 3.1 Ensayos de caracterización y normas correspondientes	23
Tabla 3.2 Diseño de Experimentos	38
Tabla 3.3 Datos cinéticos.....	39
Tabla 3.4 Datos para obtención de Energía de activación.....	39
Tabla 4.1 Resultados Caracterización Aceite Lubricante Usado	40
Tabla 4.2 Contenido de Metales en Aceite Lubricante Usado	45
Tabla 4.3 Datos cinéticos craqueo térmico.....	50
Tabla 4.4 Energía de activación craqueo térmico	52
Tabla 4.5 Datos cinéticos craqueo catalítico Al/Si	55
Tabla 4.6 Energía de activación craqueo catalítico Al/Si.....	56
Tabla 4.7 Datos cinéticos craqueo catalítico Al/Si Zn 1%.....	58
Tabla 4.8 Energía de activación craqueo catalítico Al/Si Zn 1%	60
Tabla 4.9 Datos cinéticos craqueo catalítico Al/Si Zn 2%.....	62
Tabla 4.10 Energía de activación craqueo catalítico Al/Si Zn 2%	63
Tabla 4.11 Resumen datos cinéticos para las reacciones de craqueo.....	64
Tabla 4.12 Productos de la destilacion (rectificación/ fraccionamiento).....	67
Tabla 4.13 Requerimientos diesel#2 comercial	68
Tabla 4.14 Caracterización producto final.....	72
Tabla 5.1 Valores de los parámetros para el diseño del Reactor Catalítico	79
Tabla 5.2 Masa del catalizador reactor de lecho fijo.....	80
Tabla 5.3 Volumen del reactor y tiempo de residencia.....	81
Tabla 5.4 Datos necesarios para encontrar el calor necesario para calentar e aceite lubricante usado a 300°C	82
Tabla 5.5 Calor necesario para la manta de calentamiento	82
Tabla 5.6 Calibración dimmer	83
Tabla 6.1 Caracterización Producto del Craqueo LDPE.....	98

1 Introducción

1.1 Antecedentes

Durante los últimos años se han realizado diferentes estudios enfocados hacia la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de energía debido a razones económicas, sociales y sobre todo ecológicas. Entre estas nuevas fuentes de energía se encuentran los biocombustibles cuya materia prima son cultivos alimenticios [1]. En la producción de biodiesel se utiliza el aceite de soja, aceite de canola y aceite de palma, mientras que para la producción de bioetanol se utiliza la caña de azúcar, el maíz y la remolacha [2]. Las tecnologías utilizadas en la producción de estos biocombustibles, la transesterificación de aceites vegetales a biodiesel y la fermentación de azúcares en bioetanol, se encuentran altamente desarrolladas y son relativamente sencillas. Debido al conflicto entre usar recursos naturales destinados a proveer productos alimenticios y su repercusión en el alza de sus precios, alrededor del mundo se realizan constantes investigaciones para el desarrollo de los combustibles de segunda generación [3]. Estos combustibles usan biomasa residual lignocelulósica proveniente de la industria agrícola, forestal, y también hierbas perennes y cultivos no alimenticios [4]. La conversión de biomasa lignocelulósica en combustibles presenta dos grandes rutas tecnológicas: la bioquímica y la termoquímica [5]. La primera da lugar a la obtención de etanol celulósico o biogás mediante el uso de enzimas y microorganismos, y la segunda se basa en procesos como la gasificación y la pirolisis para obtener biocombustibles sintéticos [5].

El aceite lubricante extraído del petróleo, consiste esencialmente en mezclas complejas de hidrocarburos, principalmente isoalcanos, monocicloalcanos e hidrocarburos monoaromáticos. Estas moléculas de hidrocarburos poseen pesos moleculares tan bajos como de 250 g/mol para los aceites lubricantes con baja viscosidad, hasta 1000 g/mol para aceites de alta viscosidad [6]. En su vida útil, el aceite lubricante disminuye la abrasión entre superficies y ayuda el fácil movimiento de piezas unidas. Durante en el funcionamiento de las máquinas, el aceite sirve de medio para la remoción de la alta temperatura generada en las partes móviles.

Las estadísticas suponen que cada año, el cambiar el aceite de automóviles y camiones produce alrededor de 8 billones de galones de aceite usado o aceite quemado en todo el

mundo. En diferentes países este aceite es recolectado y re-refinado en lubricantes nuevos o simplemente procesado y quemado en hornos. Sin embargo, estos métodos de manejo de desechos no son los ideales debido a la gran contaminación ambiental que se produce [7].

La utilización de este aceite quemado como materia prima de segunda generación para la obtención de combustibles líquidos, puede resolver dos problemas: por un lado, nos provee una fuente de energía alternativa y se maneja adecuadamente un material de desecho que es descartado de manera inadecuada [8].

En la actualidad, la ordenanza 067 Art.II.383 de la ciudad de Quito, determina que el aceite usado de automóviles debe ser recolectado mediante control de El Municipio de Quito [9], a través de la Dirección Metropolitana Ambiental, y Biofactor S.A. La disposición final de este desecho es su incineración en plantas cementeras, lo cual ocasiona un alto índice de contaminación atmosférica y desperdicia por completo el poder calorífico disponible en el aceite quemado [10,11]. Estas son las razones por las que se plantea la conversión del aceite usado en un combustible que cumpla con las características de diesel 2.

El Laboratorio de Desarrollo de Energías Alternativas, LaDEA, de la Universidad San Francisco de Quito, desde su creación, ha desarrollado varios proyectos con el propósito de optimizar recursos materiales y energéticos. Uno de estos proyectos de investigación es el proyecto denominado CAP-Fuel, cuyo objetivo es la conversión de aceites y plásticos en combustibles líquidos, dentro del cual ya se ha estudiado previamente la prefactibilidad de la conversión de aceite usado en diesel sintético mediante el proceso de craqueo catalítico y térmico seguido por el fraccionamiento de las diferentes partes [11]. El estudio catalítico previo indica que el uso de aluminio-silicatos en la reacción de catálisis tiene resultados favorables por lo que en este proyecto se continuará con el estudio cinético de la reacción catalítica con los mismos catalizadores y se diseñará un reactor catalítico de lecho fijo para la obtención del combustible líquido que cumpla con los requerimientos de diesel#2. Además, se estudia la factibilidad de la conversión de un termoplástico común en un combustible líquido.

1.2 Justificación del proyecto

La contaminación ocasionada por la eliminación inadecuado del aceite lubricante usado tiene un gran impacto ambiental. Debido a su baja degradabilidad, cuando este producto de desecho es vertido en suelos, los vuelve infértiles para el cultivo por un largo periodo de tiempo. Al ser derramado en ríos y mares, flota sobre la superficie e impide el paso de luz solar y oxígeno afectando los procesos de fotosíntesis y alterando así la vida marina del ecosistema. Es por estas razones que se debe priorizar el desarrollo de procesos que mitiguen el impacto ambiental de estos desechos. En la actualidad el aceite lubricante usado del Distrito Metropolitano de Quito, es quemado en cementeras. De esta forma se evita la contaminación en el agua y suelos, lo cual es un gran intento de disminuir la contaminación.

Sin embargo, el procedimiento actual para la eliminación del aceite lubricante usado, no aprovecha el potencial que posee este desecho para generar una fuente de energía alternativa en la cual se aprovecha la capacidad calorífica del aceite lubricante usado. El aceite lubricante usado puede ser convertido en diesel#2 sintético, debido a las características de los hidrocarburos presentes en el mismo, y el producto final cumple con las especificaciones requeridas por las normas ASTM para hidrocarburos.

Para la conversión del aceite lubricante usado en diesel#2 sintético, se somete al aceite lubricante usado a un proceso de craqueo. Este proceso puede ser ocasionado por altas temperaturas o por la adición de un catalizador que favorezca la reacción de craqueo a temperaturas más bajas. Los catalizadores necesarios para la realización de este proyecto se sintetizan en el Departamento de Química e Ingeniería Química de la Universidad San Francisco de Quito. El aceite lubricante recolectado, será caracterizado en el Terminal de Productos Limpios "El Beaterio" en donde se encuentran los equipos necesarios para la realización de análisis bajo las normas pertinentes. El craqueo catalítico se lleva a cabo en un reactor intermitente sin agitación en donde se varía la temperatura de craqueo y se mide el cambio de concentración con el tiempo para obtener los datos cinéticos de la reacción de craqueo térmico y catalítico. El producto final obtenido de este estudio también se caracteriza en el Terminal de Productos Limpios "El Beaterio".

1.3 Objetivos

El objetivo general del proyecto es realizar el estudio cinético de la reacción de craqueo catalítico de aceite lubricante usado con alumino-silicatos.

Los objetivos específicos del proyecto son:

- Sintetizar alumino-silicatos.
- Diseñar experimentos para encontrar la cinética de la reacción catalítica.
- Encontrar la cinética de la reacción de craqueo catalítico de aceite lubricante usado.
- Realizar el análisis del producto del craqueo térmico y catalítico.
- Verificar si el producto cumple con los requerimientos de diesel#2.
- Diseñar y construir un reactor de lecho fijo para la continuación del estudio del craqueo catalítico del aceite lubricante usado.
- Investigar la factibilidad de producir diesel#2 a partir de otros desechos de cadenas largas de hidrocarburos.

2 Marco Teórico

2.1 *Aceite lubricante usado*

El aceite lubricante usado proviene del crudo, el cual es una mezcla de varios compuestos químicos y mediante procesos de refinación es separado en sus diferentes componentes. El aceite lubricante posee varias funciones en la operación de partes mecánicas, lubrica las partes móviles y de esta forma reduce la fricción, ayudando a mantener la temperatura baja de la maquina [12]. Durante la operación normal del motor la fricción produce abrasión de las superficies metálicas, lo que ocasiona que partículas superfina y otros escombros se junten al aceite lubricante. Para remover este material el aceite es filtrado y regresa al motor. A lo largo de este proceso, el aceite es expuesto a altas temperaturas, y empieza a descomponerse y perder su efectividad en la reducción de desgaste del motor. Adicionalmente, la suciedad y los contaminantes obstaculizan aún más su rendimiento [12]. Por esta razón, los fabricantes de automóviles indican que el aceite debe ser eliminado y reemplazado con aceite lubricante nuevo de forma regular para proteger al motor del vehículo. En la actualidad, aparte de la mezcla de alcanos de cadena larga y compuestos aromaticos, se añaden una serie de materiales para prolongar la vida útil del aceite refinado, como son: los detergentes, diluyentes y aditivos especiales para garantizar la lubricación y el flujo del mismo dentro del motor.

La adición de estos compuestos extras tiene un gran impacto en la contaminación causada por la eliminación inadecuada del aceite de motor usado.

A medida que el aceite lubricante se encuentra en el interior del motor, recoge ciertos componentes adicionales del desgaste del motor. Entre estos tenemos partículas de hierro y acero, cobre, zinc, bario, azufre, agua, polvo y cenizas [13]. Debido a los aditivos y contaminantes, el mal manejo de este desecho tiene un fuerte impacto en el ecosistema a corto y largo plazo. En la Tabla 2.1 se presenta la composición característica del aceite lubricante nuevo y usado.

Tabla 2.1 Composición del aceite usado en el motor [12]

Aceite Lubricante Nuevo	Aceite Lubricante Usado
<ul style="list-style-type: none"> - Depresores del punto de escurrimiento - Detergentes - Inhibidores de espuma - Inhibidores de oxidacion - Mejoradores del indice de viscosidad - Inhibidores de corrosion - Inhibidores de hollin - Aditivos antidesgaste 	<ul style="list-style-type: none"> -Todos los componentes originales -Agua y lodo -Partículas de hierro, acero, y cobre -Azufre -Ceniza -Metales pesados (Pb, Cd, Zn, Ba)

2.2 Legislación actual

El Distrito Metropolitano de Quito mediante la Ordenanza Municipal no. 67 dispone el manejo ambientalmente adecuado de aceites lubricantes usados orientado a todas las personas involucradas ya sea en la fabricación, mantenimiento de maquinaria y aquellas que transportan esta clase de desechos [9].

Debido a las características tóxicas de los aceites usados, las grasas lubricantes usadas y los solventes hidrocarburoados contaminados; se prohíbe desecharlos en lechos acuíferos y suelos, comercializarlos clandestinamente y cualquier otro uso que atente contra la salud de la población o la calidad ambiental [9].

El destino final de los aceites lubricantes usados, grasas lubricantes saturadas o solventes hidrocarburoados contaminados está definido por el Municipio del Ilustre Municipio del Distrito Metropolitano de Quito, a través de la empresa Biofactor S.A. la misma que realiza la recolección y transporte de estos desechos. El aceite usado recolectado tiene como destino final su incineración y está en estudio la factibilidad de purificarlo para extraer base lubricante y reutilizarse [9].

La incineración del aceite lubricante usado se realiza en cementeras y centrales térmicas donde se aprovecha su capacidad calorífica, pero se desprecia por completo su potencial como materia prima para la elaboración de fuentes energéticas alternativas de mayor

valor agregado [14]. Sin embargo, la incineración del aceite no soluciona por completo el problema ambiental. El aceite lubricante posee impurezas como partículas de polvo, metales, y dioxinas que se desprenden en el momento de su incineración contaminando la atmósfera [14]. Las dioxinas son compuestos químicos que se forman a partir de la combustión de compuestos que contengan cloro. Estos compuestos se acumulan en la cadena alimentaria ya que se concentran en el tejido adiposo de los animales [14].

2.3 Efectos sobre la salud

El aceite lubricante contiene una variedad de aditivos tóxicos y peligrosos para la salud humana. Por otro lado, durante su uso, los aceites lubricantes adquieren partículas metálicas provenientes del desgaste de las piezas. Así mismo, debido a los motores de combustión y por el calentamiento ocasionado por la fricción entre piezas de maquinaria, se pueden generar cierta cantidad de humos y gases [13].

A continuación, se detallan algunos efectos directos del aceite sobre la salud:

- Irritaciones del tejido respiratorio debido a la presencia de gases que contienen compuestos como: aldehídos, cetonas, cloro, dióxido de nitrógeno, ácido sulfhídrico, antimonio, cromo, níquel, cadmio y cobre [13].
- Efectos cancerígenos sobre próstata, vejiga y pulmón por presencia de metales como plomo, cadmio, manganeso y principalmente por contener PAHs (hidrocarburos aromáticos policíclicos, los cuales poseen alto riesgo cancerígeno y mutagénico [13].

2.4 Efectos sobre el medio ambiente

Los aceites lubricantes poseen efectos directos sobre el medio ambiente debido a su baja biodegradabilidad y su habilidad para esparcirse en grandes áreas de tierras, ríos y mares.

- Vertidos a las aguas: Originan una película impermeable entre la atmósfera y la superficie acuática que ocasiona una disminución del oxígeno disuelto en el agua, y deteriora los procesos fotosintéticos ya que bloquea el paso de la luz solar. Además, el verter aceites a través de los sistemas de alcantarillado, provocan daños severos en las estaciones depuradoras de aguas residuales [13].
- Vertidos en suelos: Recubren el suelo provocando una disminución del oxígeno disponible y el humus vegetal se va degradando hasta convertirse en un suelo infértil para

su uso agrícola. Por filtración pueden contaminar aguas subterráneas como acuíferos y pozos [13].

- Emisiones a la atmósfera: La combustión de aceites usados, provoca emisiones a la atmósfera de metales, gases tóxicos (compuestos de cloro, azufre y fósforo) con efectos nocivos sobre la salud de las personas y el ambiente [13].

2.5 Energías alternativas

Debido al alto costo del petróleo y la disminución de las reservas del mismo, la seguridad energética mundial se ha visto afectada significativamente [6]. A partir de esta preocupación, la mayoría de países no productores de petróleo se han visto forzado a invertir gran parte de su presupuesto económico en importación de combustibles fósiles. Además, tomando en cuenta otro factor importante que es la repercusión ambiental, también se ha generado una creciente preocupación por el calentamiento global, que en mayor proporción es generado por la liberación de gases provenientes de la quema de los combustibles fósiles [6]. Estas razones son algunas de las más importantes por las cuales se ha despertado un gran interés en la utilización de fuentes de energía alternativas [2].

Dentro de esta amplia gama de fuentes de energía alternativa se tomarán en cuenta dos grupos importantes que son los combustibles de primera y segunda generación [3].

2.5.1 Combustibles de primera generación

Los biocombustibles de primera generación son producidos a partir de biomasa cultivada específicamente para fines energéticos. Estos combustibles ofrecen una gran oportunidad para aumentar la producción y en consecuencia los ingresos en el sector agropecuario. Entre las fuentes de biocombustibles se encuentran la biomasa proveniente de cultivos de caña de azúcar, maíz, sorgo, yuca y otros, que es usada para producir etanol. Por otro lado se utilizan aceites provenientes de palma africana, soya, higuera, colza, entre otras plantas para producir biodiesel [15].

Una ventaja de la producción de biocombustibles de primera generación es que al momento de elaborarlos se obtienen subproductos que pueden ser usados en diferentes industrias, como por ejemplo, en el caso del etanol producido a partir de granos, se obtiene como subproducto “granos de destilería” que pueden ser destinados a la alimentación animal; también se obtiene como subproducto aguas de desecho que son

ricas en nitrógeno que pueden ser usadas como fertilizantes [15]. Tomando en cuenta otro caso como la producción de etanol a partir de caña de azúcar, el subproducto que se obtiene es el bagazo que se puede utilizar como fuente de energía para la generación de electricidad y vapor en los ingenios, y también se obtiene como subproducto la vinaza que de igual forma como las aguas ricas en nitrógeno, se la puede usar como fertilizante en campos agrícolas. Al observar los subproductos en la producción de biodiesel, también se pueden aprovechar para distintas industrias como, por ejemplo, la glicerina que se obtiene, se puede utilizar en la elaboración de jabones y cosméticos [16].

Un punto en contra que se debe tomar en cuenta con respecto a los biocombustibles de primera generación es que son producidos a partir de cultivos que son fuentes alimenticias. Se teme que las tierras destinadas a la siembra de cultivos alimenticios de consumo humano serían en su mayoría transformadas en tierras utilizadas para la producción de biocombustibles, reemplazando así su finalidad original. Esto sería un riesgo importante a la seguridad alimentaria, y es por esta razón que surge la idea de los combustibles de segunda generación que a continuación se explicarán en detalle [15].

2.5.2 Combustibles de segunda generación

Este tipo de combustibles son producidos a partir de materias primas que son considerados desechos o subproductos, lo que los convierte en la mejor alternativa para reemplazar a los combustibles fósiles sin arriesgar la seguridad alimentaria. Este estudio se enfoca en la generación de combustibles de segunda generación a partir de aceites lubricantes usados, un desecho altamente contaminante cuyo manejo adecuado es muy complicado [2].

Se sabe que los aceites lubricantes usados son considerados residuos peligrosos generados en las industrias, principalmente en el sector de transporte, los mismos que producen efectos dañinos a la salud y al medio ambiente [3]. Además de aprovechar el potencial uso de transformar estos desechos a combustibles disminuyendo el uso de recursos naturales no renovables, se podrá aprovechar este aceite lubricante usado como materia prima disminuyendo así la cantidad de residuos tóxicos y a través de esto mitigando el impacto ambiental [2].

Estudios efectuados anteriormente en el Laboratorio de Desarrollo de Energías Alternativas, han determinado la viabilidad de obtener diesel #2 sintético a partir de aceite lubricante usado mediante el craqueo catalítico con aluminosilicatos y como se aumenta su rendimiento y selectividad [11] comparado con el craqueo térmico [10]. Esta fuente de energía alternativa presenta ventajas en cuanto a su balance energético y balance de gases invernaderos [17]. Los gases de efecto invernadero se encuentran en la atmósfera y son de origen natural y antropogénico, estos gases absorben y emiten radiación infrarroja de determinada longitud de onda, lo que causa el efecto invernadero. Los principales gases de efecto invernadero son dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4), y ozono (O_3). La utilización de combustibles de segunda generación, disminuye la generación de dióxido de carbono emitida por la explotación y uso de combustibles fósiles al ambiente, el cual es el principal factor que contribuye al calentamiento global [18].

2.6 Determinación de la cinética de una reacción

Para una reacción química de la forma $aA + bB + cC + \dots \rightarrow pP$, se puede expresar la dependencia de la concentración de las diferentes especies que intervienen en la reacción y la temperatura mediante la Ec. 1. La velocidad de reacción específica toma en cuenta varios factores, entre los más importantes, la temperatura y la concentración [19].

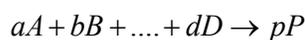
$$-r_i = [k_i(T)] [f_n(C_i)] \quad \text{Ec. 1}$$

En la mayoría de los casos esta ecuación se determina experimentalmente, a pesar de que puede postularse a partir de consideraciones teóricas. Sin embargo, se requieren experimentos para confirmar la validez de la forma propuesta. Seguidamente, se presentarán los modelos matemáticos más utilizados para determinar la cinética de reacción y los métodos experimentales de análisis de datos [19].

2.6.1 Modelos cinéticos de reacción

2.6.1.1 Ley de potencia

En este modelo cinético la ley de velocidad es el producto de las concentraciones de las especies reaccionantes, elevada a una potencia [19,20]. Así, para una reacción de la forma:



la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura y la concentración de los diferentes reactivos esta dada por la siguiente expresión:

$$r_i = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots C_D^\delta \quad \text{Ec. 2}$$

donde:

$$r_i \quad : \text{Velocidad de reacción} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

$$C_i \quad : \text{Concentración de la especie } i \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$$

$$k \quad : \text{Velocidad de reacción específica} \quad \left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^{n-1} \cdot \text{s}^{-1} \right]$$

$$\alpha, \beta, \delta : \text{Ordenes de reacción para las diferentes especies.} \quad [-]$$

$$n \quad : \text{Orden global de reacción.} \quad n = \alpha + \beta + \dots + \delta \quad [-]$$

Los órdenes de reacción (α, β, δ) para las diferentes especies no están relacionados con los coeficientes estequiométricos y se determinan experimentalmente [19].

La velocidad de reacción por unidad de peso de catalizador r'_i , se relaciona con la velocidad r_i con respecto al volumen, a través de la densidad de bulk del catalizador, ρ_b , que representa la masa de sólido de las partículas de catalizador en el fluido que se encuentra.

$$r_i = \rho_b (r'_i)$$

$$\left(\frac{\text{moles}}{\text{tiempo} \cdot \text{volumen}} \right) = \left(\frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \right) \left(\frac{\text{moles}}{\text{tiempo} \cdot \text{masa}} \right)$$

donde:

$$r_i \quad : \text{Velocidad de reacción con respecto al volumen} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{mL}} \right]$$

$$r'_i \quad : \text{Velocidad de reacción por unidad de peso de catalizador} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{g}_{\text{catalizador}}} \right]$$

$$\rho_b \quad : \text{Densidad de bulk} \quad \left[\frac{\text{g}_{\text{catalizador}}}{\text{mL}} \right]$$

2.6.1.2 Ley de velocidad elemental

Una reacción elemental es aquella que involucra un solo paso en el mecanismo de reacción. Cuando esto ocurre los órdenes de reacción de las especies presentes son idénticos a los coeficientes estequiométricos. Por esta razón, decimos que tanto la reacción como la ley de velocidad son elementales [19].

2.6.2 Métodos de análisis experimental

Puesto que la ley de velocidad de reacción se determina a través de observaciones experimentales, los datos obtenidos deben ser procesados y analizados para establecer la cinética del proceso [19]. Varios métodos sistemáticos han sido desarrollados; los más comunes se describen a continuación.

2.6.2.1 Método integral

El método integral de análisis de datos cinéticos, es un método de prueba y error que se basa en la verificación de una ecuación cinética en forma de ley de potencia. Se asume un orden de reacción específico y se integra la ecuación diferencial usada para modelar el sistema de acuerdo al tipo de reactor que se esté utilizando. La integración establece la forma linealizada de la ecuación propuesta e indica la manera en que se deben procesar los datos para generar la gráfica correspondiente para determinar el orden de reacción. Al graficar los datos experimentales de concentración vs. tiempo, la gráfica deber ser lineal si el orden de reacción supuesto anteriormente es el correcto. De no ser este el caso, otra ecuación cinética debe ser evaluada [19].

$$\frac{dC_i}{dt} = -k C_i^n \quad \text{Ec. 3}$$

La integración de la Ec. 3 para el caso general con $R_i = -k C_i^n$ con $n \geq 1$, indica la forma linealizada descrita en a continuación, la cual permite comprobar el orden de reacción propuesto.

$$C_i^{n-1} = k(n-1) t + C_{io}^{n-1} \quad \text{Ec. 4}$$

donde:

R_i :	Velocidad de cambio de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}} \right]$
C_i :	Concentración de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$
C_{io} :	Concentración inicial de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$
k :	Constante cinética de reacción	$\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{1-n} * \text{min}^{-1} \right]$
n :	Orden global de reacción	$\left[- \right]$
t :	Tiempo	$\left[\text{min} \right]$

Si el orden de reacción supuesto es el correcto, la línea de tendencia que represente a los datos deberá ser una línea recta de pendiente positiva como se muestra en la Figura 2.1, donde la pendiente representa $k(n-1)$ y la intersección con el eje y, C_{io}^{n-1} .

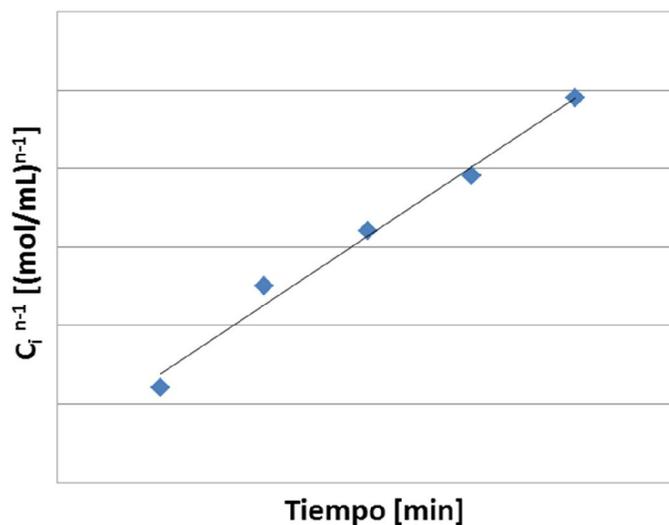


Figura 2.1 Ecuación linealizada, para el método integral

2.6.2.2 Método diferencial

Este método se usa para analizar cinéticas más complejas donde se tiene la necesidad de una mayor cantidad de datos para evaluar la ecuación cinética [19].

En un reactor batch, partiendo del balance de masa, la ley de velocidad sería:

$$\frac{dC_i}{dt} = -k C_i^n \quad \text{Ec. 5}$$

Para linealizar la ecuación anterior se aplica el \log_{10} a los dos lados de la ecuación y se obtiene:

$$\log_{10} \left(-\frac{dC_i}{dt} \right) = \log_{10} k + n \log_{10} C_i \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

$\frac{dC_i}{dt}$:	Velocidad de cambio de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}} \right]$
C_i :	Concentración de la especie i	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$

k :	Constante cinética de reacción	$\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{1-n} * \text{min}^{-1} \right]$
n :	Orden global de reacción	$[-]$
t :	Tiempo	$[\text{min}]$

Al graficar esta ecuación como se muestra en la Figura 2.2, se obtiene una recta cuya pendiente corresponde al orden de reacción y el logaritmo inverso de la ordenada en el origen corresponde a la constante cinética.

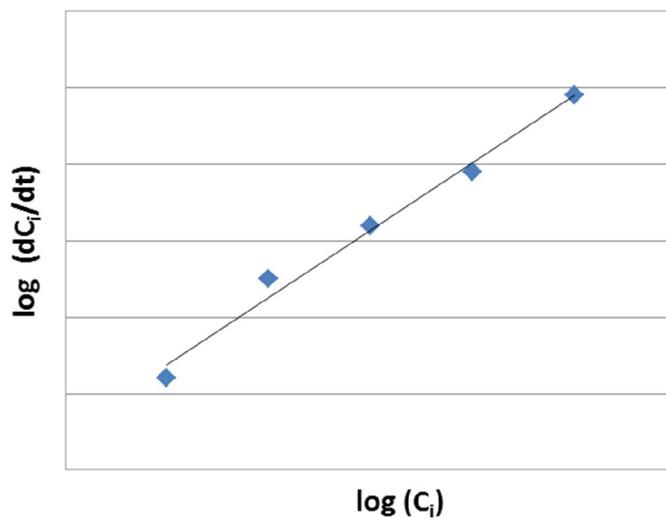


Figura 2.2 Ecuación linealizada para el método diferencial

2.6.3 Dependencia de la temperatura

La constante de velocidad k , descrita en la Ec. 7, depende de la temperatura y esta descrita por la Ley de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{E_a}{R T}\right) \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

A :	Factor pre-exponencial o factor de frecuencia	$\left[\left(\frac{\text{mol}}{L} \right)^{1-n} * \text{min}^{-1} \right]$
E_a :	Energía de activación	$\left[\frac{J}{\text{mol}} \right]$
R :	Constante Universal de los gases	$\left[\frac{J}{\text{mol} \cdot K} \right]$
T :	Temperatura de reacción	$[K]$

El factor de frecuencia, A , definido desde la teoría de las colisiones, es proporcional al número de colisiones que pueden conducir a que la reacción se lleve a cabo. Mientras que el término, $\exp\left(\frac{E_a}{R T}\right)$, representa la fracción de colisiones que resultan en reacción [21].

Los catalizadores incrementan la velocidad de reacción y, por lo tanto, a la constante de velocidad mediante el aumento en el valor de A . Este aumento es ocasionado debido a que el catalizador provee sitios activos y/o disminuyendo la energía de activación de la reacción. Las altas energías de activación son una característica en reacciones en las cuales se rompen enlaces químicos [21].

2.6.4 Obtención de datos cinéticos

Como se expuso anteriormente, para determinar la cinética de una reacción se deben realizar una serie de experimentos variando los parámetros adecuados que afecten a la reacción. Los reactores ideales son usados para obtener estos datos cinéticos y posteriormente procesarlos mediante el método integral o diferencial. En este caso, el reactor que se utilizará es el reactor intermitente o conocido también como Reactor Batch.

En este modelo de reactor ideal intermitente (batch), los reactivos se cargan inicialmente en su interior, se mezclan muy bien y se deja que reaccionen por cierto tiempo. Una vez finalizada la reacción, se vacía el reactor. Este reactor tiene la característica fundamental de operar en estado no estacionario, ya que la concentración del reactivo va variando con el tiempo.

Este tipo de reactor es muy utilizado para realizar el estudio cinético de varias reacciones. El estudio cinético parte del balance de masa realizado en el reactor de la siguiente manera:

$$(Entrada) = (Salida) + (Desaparición) + (Acumulación) \quad \text{Ec. 8}$$

$$(Entrada) = 0$$

$$(Salida) = 0$$

$$(Desaparición \text{ del reactivo } A) = (-r_A)V \quad \left[\frac{\text{mol } A}{\text{min}} \right]$$

$$(Acumulación) = \frac{dN_A}{dt} \quad \left[\frac{\text{mol } A}{\text{min}} \right]$$

Ordenando la ecuación:

$$(-r_A)V = \frac{dN_A}{dt} \quad \text{Ec. 9}$$

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad \text{Ec. 10}$$

2.7 Catálisis

La catálisis es considerada un proceso cíclico en el que una especie conocida como catalizador, aumenta la velocidad de conversión de los reactivos en productos y se regenera constantemente [22]. Estas sustancias se conocen con el nombre de catalizadores y permanecen inalterados hasta el final de una reacción, pero alteran la velocidad de reacción. Dentro del proceso de catálisis, se pueden diferenciar diversos tipos de catálisis. Por ejemplo: catálisis homogénea, heterogénea, enzimática y la autocatálisis, entre las más importantes. En el proceso de catálisis homogénea, el catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase, como puede ser observado en algunas reacciones en fase gaseosa y en disolución. Dentro del tema de catálisis enzimática cabe recalcar que se produce en reacciones de tipo bioquímico por acción de

enzimas, las mismas que son proteínas que forman una disolución coloidal dentro del sistema.

Otro fenómeno que se presenta en las reacciones es la autocatálisis, la misma que se lleva a cabo cuando el catalizador viene a ser uno de los productos de la reacción. En este proceso la reacción comienza lentamente y posteriormente va acelerándose a medida que aumenta la concentración del catalizador.

En cuanto a catálisis heterogénea, este proceso se lleva a cabo cuando el catalizador forma una fase distinta al sistema reactivo, como es el caso de los catalizadores sólidos en sistemas fluidos. Este tipo de catálisis es el que se llevará a cabo durante todo este estudio cinético del craqueo catalítico de aceites lubricantes usados.

2.7.1 Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción química sin sufrir algún cambio al final de la misma. Una pequeña cantidad de catalizador puede producir un efecto considerable sobre una gran cantidad de reactivos. Los catalizadores participan durante la reacción química, pero se regeneran al finalizar la misma. Sin embargo, con el tiempo pueden experimentar un proceso de envenenamiento disminuyendo así su actividad catalítica. La presencia de un catalizador no afecta la termodinámica de una reacción. Su principal objetivo es influenciar en la cinética de la reacción. Por esta razón los catalizadores son específicos para cada reacción. Al disminuir la energía de activación del proceso, los catalizadores cambian el mecanismo de reacción, generando una ruta que requiera menos energía y en consecuencia disminuye el tiempo de reacción [21]. En la mayoría de veces el efecto del catalizador se manifiesta sobre los valores de las constantes de velocidad y el orden de reacción global por un cambio en el mecanismo, y es frecuente que este efecto sea proporcional a la concentración del catalizador [21]. Los catalizadores no pueden generar una variación en el valor de la constante termodinámica de equilibrio de una reacción, puesto que, no influyen sobre el valor de la variación de la energía de Gibbs o potencial de reacción [21].

2.7.2 Mecanismo general de catálisis

Como se ha mencionado en varias ocasiones, la cantidad y calidad de un catalizador permanecen inalteradas al final de la reacción. Pero el catalizador se ve implicado en el proceso químico. En el caso de un único reactivo, se puede formar un complejo entre ese reactivo o sustrato y el catalizador. En cambio si existe más de un sustrato, el complejo puede involucrar a una o más moléculas de sustrato ligadas al catalizador. Estos complejos formados solamente son intermediarios y se descomponen para dar lugar a los productos de la reacción, regenerándose la molécula del catalizador. La energía de activación de una reacción catalizada suele ser menor que la de la misma reacción no catalizada, es decir, el catalizador generalmente trabaja permitiendo que la reacción ocurra por otra ruta que posea una barrera de energía menor.

El mecanismo de las reacciones catalíticas puede ser expresado mediante las siguientes reacciones elementales:



donde A y B son los reactivos, z el catalizador, Az y Bz los complejos de adición y C el producto.

En resumen, los procesos de catálisis pueden presentarse en todo tipo de reacciones homogéneas y heterogéneas, tanto en fase gaseosa como en fase condensada o en disolución.

2.7.3 Craqueo catalítico de aceite lubricante usado

Tradicionalmente, las zeolitas y aluminosilicatos se han utilizado como catalizadores en las industrias de refinamiento de petróleo y petroquímica [23,24]. Sin embargo, en los últimos años su aplicación potencial en procesos catalíticos se ha extendido a otros campos, como por ejemplo la obtención de productos de química fina y la resolución de problemas medioambientales mediante el tratamiento de efluentes y residuos [25]. Según

esta información se puede recalcar el inminente desarrollo de diferentes procesos basados en zeolitas encaminados a la eliminación de sustancias contaminantes [24].

Los aluminosilicatos son minerales que contienen óxido de aluminio (Al_2O_3) y sílice (SiO_2). Las zeolitas son mallas moleculares de aluminosilicatos cristalinos, que tienen estructuras de poro abierto y capacidad de intercambio iónico [24]. En la Figura 2.3 se presenta la estructura molecular de una de las zeolitas más conocidas y en la Figura 2.4 una imagen microscópica de la estructura cristalina de las zeolitas. Las zeolitas se encuentran altamente hidratadas y al deshidratarse desarrollan una estructura porosa de diámetros de 3 a 10 Armstrongs, el tamaño de los poros es la razón por la cual poseen una alta capacidad de tamiz molecular [24].

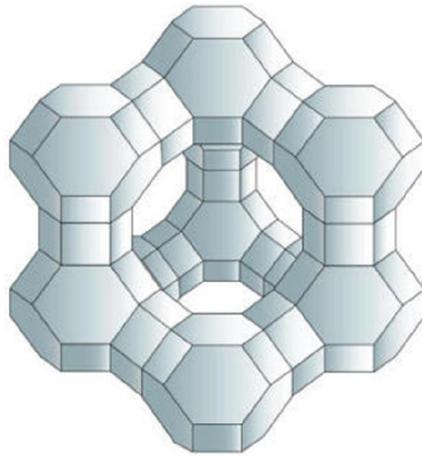


Figura 2.3 Estructura cristalina de una zeolita [24]

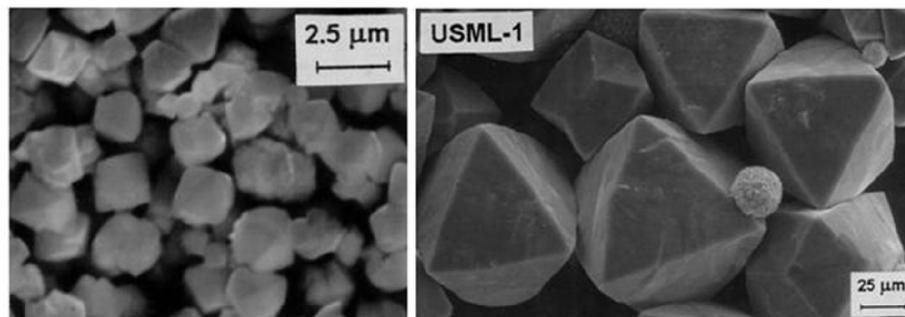


Figura 2.4 Cristales de zeolita [24]

Las aplicaciones de los catalizadores zeolíticos, en el tratamiento de residuos sólidos de naturaleza polimérica fundamentalmente aceites lubricantes usados, tienen un doble beneficio ya que por un lado se podrán eliminar sustancias contaminantes y por otro lado también se consigue su transformación en productos de valor agregado como carburantes o materias primas de la industria química.

Los aceites que se utilizan como lubricantes en automotores y en diferentes sectores industriales son en su mayor parte aceites minerales que se obtienen a partir de fracciones pesadas del petróleo. El componente principal de estos aceites son las bases lubricantes formadas por mezclas de hidrocarburos parafínicos, aromáticos y naftalénicos, a las mismas que se adicionan entre 1 a 25% de aditivos para mejorar sus prestaciones [26]. Entre estos aditivos se encuentran:

- Aditivos para mejorar la viscosidad: estos permiten que el aceite mantenga sus propiedades de fluidez en frío y caliente. Los polímeros usados son polimetacrilato, copolímeros de hidrocarburos etilénicos (OCP), copolímeros mixtos PMA- OCB y derivados de isopreno [27].
- Aditivos anti-desgaste: estos refuerzan la acción antidesgaste del aceite lubricante en las partes mecánicas. Estos aditivos son compuestos por alquilo-ditiofosfatos de zinc [27].
- Aditivos antioxidantes: disminuir la oxidación del lubricante y alargar la vida útil del mismo en el motor de vehículo. Los compuestos usados para este propósito son fenoles remplazados por aminas aromáticas [27].
- Aditivos detergentes: su principal función es evitar la formación de depósitos en las partes más calientes del motor, para esto se utilizan compuestos de calcio o magnesio de las familias alquilaril - sulfanato, alquilfenato, alquilosalicilato [27].
- Aditivos de basicidad: estos aditivos neutralizan los residuos ácidos de la combustión de los carburantes, principalmente en los motores diesel. Los compuestos utilizados para este propósito poseen en su composición fenoles, sulfanatos y los salicilatos que son naturalmente básicos y neutralizantes [27].
- Aditivos dispersantes: estos mantienen en suspensión todas las impurezas sólidas formadas durante el funcionamiento del motor como: ceniza, hollín y partículas metálicas. Los dispersantes están formados por compuestos polares de la familia de los alquenilsuccinioamidas [27].

- Aditivos anticorrosivos: su principal objetivo es impedir el ataque a los metales ferrosos, debido a la acción conjunta del agua, oxígeno, aire y de ciertos óxidos formados durante el funcionamiento normal del motor. Se utilizan para este propósito sulfonatos alcalinos [27].
- Aditivos anti-espuma: la presencia de espuma se debe a la acción de los aditivos detergentes que al limpiar el motor tienden a formar espuma, para evitar esto se utilizan aceites de silicona o acrílicos de alquilo [27].

Durante su uso, los aceites lubricantes se deterioran por degradación de los aditivos y por la incorporación de sustancias contaminantes como restos de gasolina, partículas carbonosas, polvo, partículas metálicas, entre otras. Como se puede ver los aceites usados están constituidos por una mezcla muy compleja de diferentes productos, muchos de ellos altamente contaminantes [26]. El destino final de los aceites usados recogidos depende de su composición química. La regeneración del aceite o su utilización como combustible sólo están legalmente autorizadas si su contenido en policlorobifenilos (PCB) y policloroterfenilos PCT es inferior a 50ppm, si no es así es necesario proceder a su destrucción por incineración [26].

Por esta razón, se ha iniciado recientemente el estudio de una nueva vía de aprovechamiento de los aceites lubricantes usados mediante su transformación con catalizadores zeolíticos en mezclas de hidrocarburos útiles como carburantes o materias primas petroquímicas.

3 Métodos Experimentales

3.1 Caracterización de materia prima y productos finales

La importancia de la caracterización de un hidrocarburo radica en el control de las especificaciones requeridas para cada producto. Los ensayos realizados son: ensayos de destilación ASTM, la viscosidad cinemática, punto de inflamación, contenido de agua y sedimentos, corrosión lamina de cobre, contenido de azufre, gravedad API y la concentración de metales. El azufre, el contenido de agua y sedimentos y la presencia de metales son factores que conllevan una posible desactivación del catalizador. Los ensayos a realizarse y sus normas respectivas se detallan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Ensayos de caracterización y normas correspondientes

Análisis	Norma ASTM	Norma INEN
Ensayo de destilación	D-86 [28]	INEN 1489 [29]
Viscosidad cinemática	D-2270 [30]	INEN 810 [31]
Punto de inflamación	D-56 [32]	INEN 1047 [33]
Contenido de agua y sedimentos	D-1796 [34]	INEN 1494 [35]
Corrosión lámina de cobre	D-130 [36]	INEN 927 [37]
Contenido de azufre	D-4294 [38]	INEN 1490 [39]
Gravedad API	D-1298 [40]	-

3.1.1 Ensayo de destilación

Las características de destilación de los hidrocarburos tienen un efecto importante en su seguridad y su desempeño, especialmente en combustibles y solventes.

Este ensayo se rige bajo la norma ASTM D-86, en el cual se colocan 100 mL de la muestra en un balón para destilación atmosférica. El balón se introduce en el equipo para destilación atmosférica Precision Scientific Petroleum Herzog (Figura 3.1) el cual posee

una sección de calentamiento y un condensador por donde se recoje el producto de la destilación. El equipo se enciende el equipo y se realizan observaciones sistemáticas durante el ensayo y las temperaturas que se anotan son aquellas cuando se obtiene la primera gota de destilado en la probeta de recolección, a los 50 y 95 mL de destilado recolectado. Al finalizar la destilación se determina el volumen restante en el balón de destilación y las pérdidas que son iguales al residuos [28].

Los rangos de temperatura en las diferentes fracciones recogidas dan información acerca de la composición, propiedades y comportamiento del combustible durante su uso y almacenamiento [28]. Los límites de la destilación se incluyen en las especificaciones de los productos de petróleo para control de calidad en los procesos de refinación.



Figura 3.1 Equipo de Destilación Atmosférica Precision Scientific Petroleum Herzog

3.1.2 Viscosidad cinemática

La viscosidad es una magnitud física la cual mide la resistencia interna al flujo de un fluido, esta resistencia es el producto del frotamiento de las moléculas que se deslizan unas contra otras. Según la norma ASTM D-341 (41), la viscosidad se obtiene con la ayuda de un viscosímetro CANNON 300 276Z, dentro del cual se coloca la muestra de aceite. El viscosímetro con la muestra se sumerge en un baño (Figura 3.2) para mantener la temperatura deseada que según la norma establecida es 40 °C. La viscosidad se obtiene

tomando el tiempo que se demora en el aceite en fluir en el interior del viscosímetro desde un punto a otro. El tiempo obtenido se multiplica por la constante del viscosímetro para obtener el valor de la viscosidad en $[\text{mm}^2/\text{s}]$.



Figura 3.2 Baño térmico para viscosidad cinemática, modelo: Q303SR

3.1.3 Punto de inflamación

El punto de inflamación mide la tendencia de un producto a formar una mezcla inflamable con aire bajo condiciones controladas. Esta propiedad es de suma importancia al momento de asignar el peligro de flamabilidad total de un producto. Así mismo, se usa en regulaciones de seguridad al momento de transportar productos combustibles [32,33].

El equipo marca Herzog HFP 380 Pensky Martens utilizado para el ensayo consiste en una copa dentro de un bano de agua cuyo calor puede ser regulado. Según la norma ASTM D-56 [32], se colocan 50 mL de la muestra dentro de la copa con tapa cerrada y se calienta a velocidad constante. El punto de inflamación es tomado a la menor temperatura a la cual la aplicación de una fuente de ignición causa la inflamación de los vapores de la muestra [32].

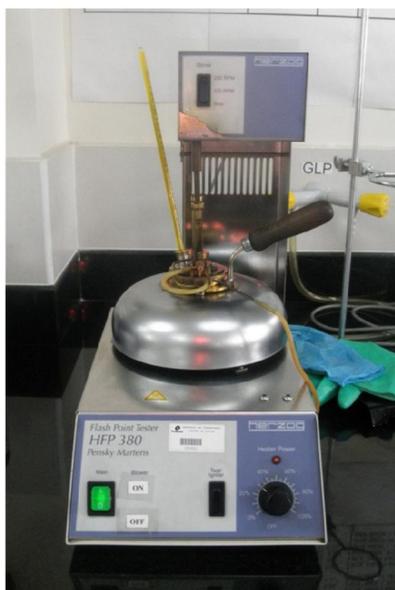


Figura 3.3 Equipo para determinación del punto de inflamación
(Pensky Martens HFP380)

3.1.4 Contenido de agua y sedimentos

La determinación del contenido de agua y sedimentos en un combustible es de suma importancia ya que su presencia causa corrosión de los equipos y problemas en su procesamiento. Esta prueba se rige bajo la norma ASTM D-1796 [34], la cual consiste en colocar 50 mL de muestra y 50 mL de jet-fuel, usado como disolvente, en un tubo de centrifuga de 100 mL. Se agita vigorosamente durante 3 minutos hasta que todo se encuentre perfectamente mezclado. Posteriormente se agregan tres gotas de demulsificante para luego ser calentado por 10 minutos a 50 °C. La muestra se coloca nuevamente en la centrifuga (Figura 3.4) y se centrifuga durante 15 minutos a una velocidad entre 500 y 800 rpm. Finalmente, se observa el volumen total de sedimentos y agua presentes en la muestra [34].



Figura 3.4 Centrifuga de líquido L-K industries 699C

3.1.5 Corrosión a la lámina de cobre

El petróleo contiene varios compuestos de azufre los cuales son eliminados en su mayoría durante el proceso de refinado. Sin embargo, de los compuestos sulfurados que quedan en el producto final del refinado de petróleo, algunos pueden tener una acción corrosiva sobre diversos metales. Esta corrosividad no está relacionada necesariamente con el contenido total de azufre. El ensayo de corrosión a la lámina de cobre está diseñado para evaluar el grado relativo de la corrosividad de un producto de petróleo.

En el método de análisis ASTM D-130 [36], se utiliza una lámina normalizada de cobre previamente lijada y se coloca con la muestra en un equipo de calentamiento marca Petrotest instruments a 100 °C durante tres horas (Figura 3.5).



Figura 3.5 Equipo de calentamiento para ensayo corrosión a la lámina de cobre Petrotest Instruments

Al finalizar las tres horas de calentamiento, se retira la lámina de cobre y se la compara con los estándares ASTM que se muestran en la Figura 3.6.



Figura 3.6 Estándares para la prueba de corrosión a la lámina de cobre

3.1.6 Contenido de azufre

La calidad y el precio de muchos productos de petróleo esta relacionado con la cantidad de azufre presente. La norma que rige este análisis es ASTM D-4294 [38]. Este método provee una medida rápida y precisa de la cantidad total de azufre presente en el producto derivado del petróleo. El equipo utilizado en este método es HORIBA SLFA 2800 y funciona mediante emisión de rayos X que se muestra en la Figura 3.7. La muestra se

coloca en un porta muestras específico, el equipo realiza tres mediciones y se obtiene la concentración de azufre en porcentaje en peso (%p) ó partes por millón (ppm) [38].

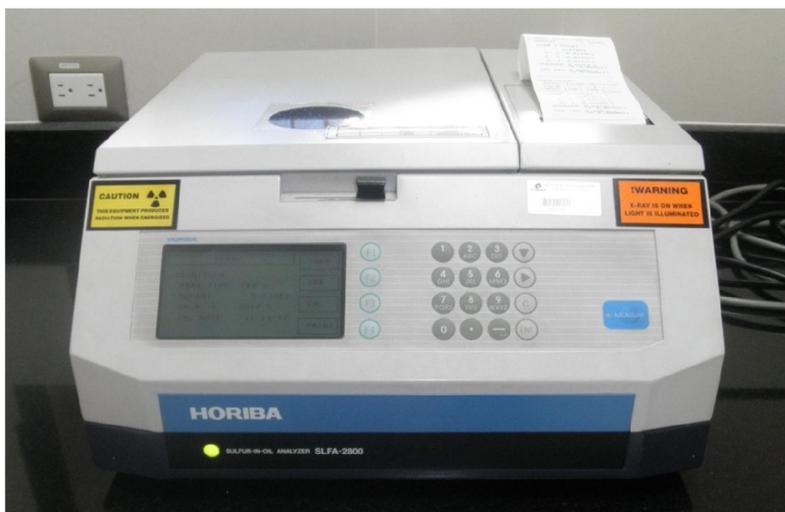


Figura 3.7 Equipo de determinación de contenido de azufre en hidrocarburos (HORIBA SLFA 2800)

3.1.7 Gravedad API

La gravedad API es una medida de la densidad de la muestra que describe cuán pesado o liviano es un producto derivado del petróleo. Si los valores son altos, se trata de un petróleo ligero, y si son bajos, de un petróleo pesado [40].

Este parámetro se representa por la ecuación:

$$API = \left[\frac{141.5}{g_{(60^{\circ}F)}} \right] - 131.5$$

donde:

API	: Grados API a 60 °F	[°API]
g	: Gravedad especifica a 60 °F	[-]

De acuerdo a la norma ASTM D-1298, se toma la muestra y se la coloca en una probeta y se toma el hidrómetro (Figura 3.8) apropiado para el rango de medición de la muestra. Después que la temperatura ha alcanzado un equilibrio se lee la medida del hidrómetro. Los grados API observados son corregidos mediante el uso de las tablas respectivas [40].

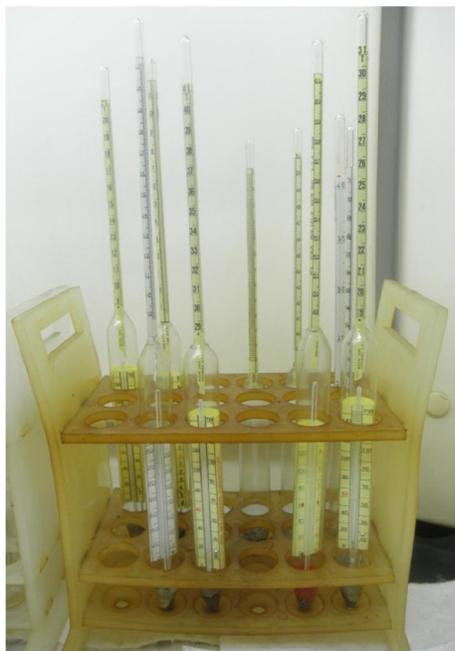


Figura 3.8 Termo hidrómetros para determinación grados API marca ROBINSON

3.1.8 Análisis espectrofotométrico. Concentración de metales

Para analizar el contenido de metales en el aceite lubricante usado, se utiliza el Espectrómetro de Absorción Atómica de marca Buck Scientific 205 AAS del Departamento de Química e Ingeniería Química. Primero, se definen los metales que van a analizarse en la muestra de aceite, con la ayuda del manual del equipo se encuentra el rango de detección de cada metal y se preparan las respectivas soluciones estándar. Las soluciones estándar sirven para preparar curvas de calibración del equipo para determinar la concentración de metales [ppm] en la muestra. Las curvas de calibración se realizaron para los siguientes metales: hierro, calcio, manganeso, zinc y níquel.

La muestra de aceite lubricante usado debe prepararse de la siguiente manera, primero, se pesa un crisol vacío, dentro de este crisol se colocan alrededor de 1.5 g de aceite

lubricante. El crisol con el aceite, se coloca en una plancha de calentamiento por alrededor de 1 hora o hasta obtener un sólido negro y seco. Posteriormente, se añaden 10 mL de agua regia (75 % ácido nítrico, 25 % ácido clorhídrico), la solución resultante se filtran utilizando papel filtro cualitativo y agua destilada. El filtrado se traspasa a un balón volumétrico de 100 mL y se afora con agua destilada para así terminar la preparación de la muestra. Finalmente, siguiendo el manual de operación del equipo de absorción atómica se analiza el contenido de metales en la muestra de aceite lubricante usado.

3.2 Síntesis de Aluminio-Silicatos

Los aluminio-silicatos utilizados en este proyecto de investigación son aluminio-silicatos mesoporosos dopados con metales, estos poseen una base de Tetraetilortosilicato (TEOS) y Tri-sec-butilato de aluminio (TBA) usando como modelador de poros al Triton X-114,.

3.2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para la preparación de los aluminio-silicatos mesoporosos se detallan a continuación.

- TEOS. Tetraetil-ortosilicato. $C_8H_{20}O_4Si$

El tetraetil-ortosilicato es un compuesto formado por cuatro grupos etilo unidos al ion SiO_4 , conocido como ortosilicato. Este reactivo es la fuente de silicio que se utilizará para la síntesis de los catalizadores y es un compuesto siliconado orgánico utilizado generalmente para la preparación de geles. Su peso molecular es de $208.33 \left[\frac{g}{mol} \right]$.

Procedencia Aldrich. Grado de pureza para análisis (98%). Su estructura molecular se representa en la Figura 3.9.

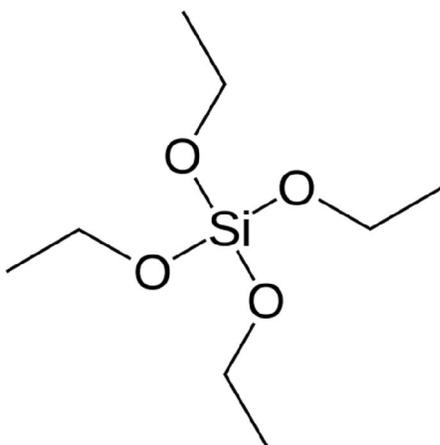


Figura 3.9 Estructura molecular del tetraetil-ortosilicato

- TBA. Tri-sec-butilato de aluminio. $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$

El tri-sec-butilato de aluminio es un compuesto organometálico, que será la fuente de aluminio para la síntesis de los catalizadores mesoporosos necesarios para este proyecto de investigación. Procedencia Merck. Grado de pureza para análisis. Su fórmula estructural se presenta a continuación Figura 3.10.

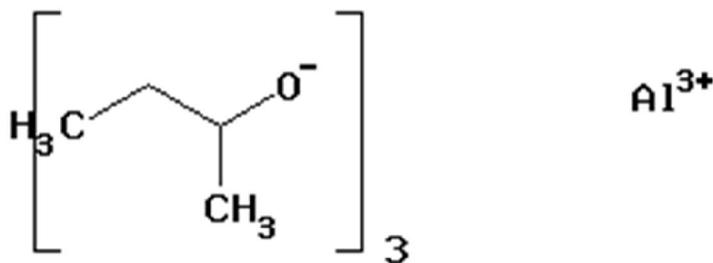


Figura 3.10 TBA. Tri-sec-butilato de aluminio

- Triton X-114 Tritón X-114 [polioxi-etileno (8) isooctil fenil éter]. $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$

Este reactivo es un surfactante de óxido de polietileno, y se usa en esta síntesis como modelador de los poros de materiales mesoporos.

Procedencia Aldrich. Grado de pureza para análisis (99%). La estructura molecular se presenta en la Figura 3.11 donde $n=7$.

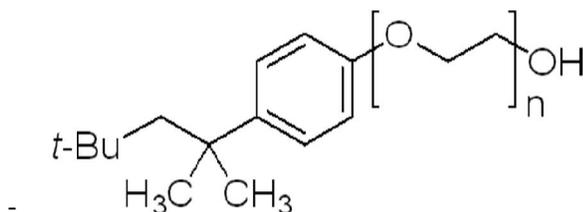


Figura 3.11 Triton X-114

Así mismo, se utilizan sales metálicas como: $ZnCl_2$, $NiCl_2$ etc, de acuerdo al metal que se quiera dopar sobre la matriz del Aluminio-Silicato.

Otros reactivos necesarios para mantener las condiciones de acidez, cristalización de la zeolita y lavado:

- Acido clorhídrico
- Etanol
- Agua destilada

Los materiales necesarios son:

- Erlenmeyer de 250 mL
- Probeta de 25 mL
- Agitador magnético
- Soporte universal
- Anillo metálico
- Embudo de decantación
- Embudo buchner
- Papel filtro
- Medidor de pH
- Estufa
- Plancha de cerámica

- Mufla
- Reactor de teflón

3.2.2 Procedimiento

El Triton-X114 es usado como agente modelador de poros mientras que el Tetraetilortosilicato (TEOS) y el Tri-sec-butilato de aluminio (TBA) son los precursores orgánico-inorgánicos de silicio y aluminio respectivamente.

Para la preparación de los alumino-silicatos se colocan 4.5 g de Triton-X114 con 30 mL de agua destilada, y se agita hasta obtener una espuma blanca compacta. Si se va a preparar alumino-silicatos dopados con metales se debe agregar la cantidad de sal metálica en relación peso/peso con la matriz que va a formar parte de la red, antes de su agitación. Los alumino-silicatos pueden ser sintetizados por dos rutas distintas, la primera requiere un cambio de pH a básico y la segunda se lleva a cabo solo en pH ácido. Estudios previos muestran que los alumino – silicatos preparados con tratamiento ácido mejoraban las condiciones de reacción de craqueo catalítico de aceite usado [11]. En la ruta ácida, se regula el pH a 1.0 mediante la adición de una o dos gotas de ácido clorhídrico concentrado. Posteriormente, se agregan mediante un embudo gota a gota 11.5 g de TEOS durante 2 horas sin detener la agitación vigorosa. En un segundo Erlenmeyer de 250 mL, se agregan 1.9 g de TBA para obtener la relación de Si/Al deseada que es 7.5 molar y se traspasa el contenido del primer Erlenmeyer utilizando la mínima cantidad de agua para remover cualquier residuo. Una vez transcurridas 24 horas de agitación continua se coloca el contenido del Erlenmeyer en un reactor de teflón para someterlo a tratamiento hidrotermal a 150 °C durante 24 horas. Finalizado el tratamiento hidrotermal, el producto resultante es lavado con una mezcla etanol-agua y filtrado en un embudo buchner y se seca al ambiente. Cuando el producto está totalmente seco, el contenido se traspasa a una plancha de cerámica y se coloca en la mufla para ser calcinada. La calcinación del alumino-silicato se realiza en un rampa de 3°C/min hasta alcanzar 550 °C durante 24 horas [23]. La Figura 3.12 presenta un diagrama del proceso de elaboración de los alumino-silicatos.

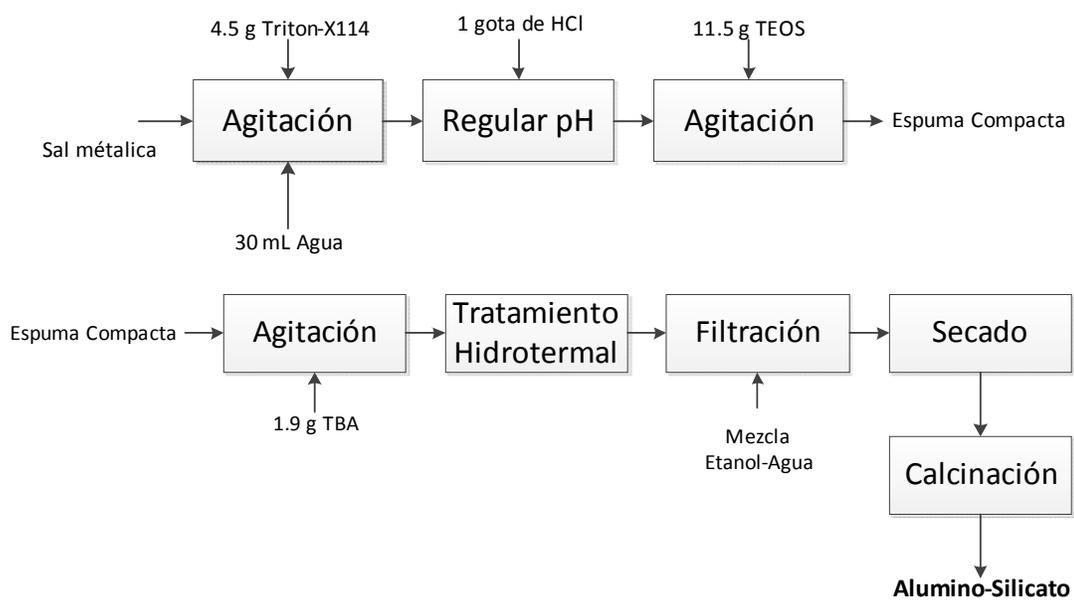


Figura 3.12 Diagrama del proceso síntesis aluminosilicatos

En la Figura 3.13 se muestra el equipo armado para la síntesis de aluminosilicatos en el Departamento de Química e Ingeniería Química.



Figura 3.13 Adición de TEOS con embudo de separación para sintetizar aluminosilicatos

En la Figura 3.14 se muestra el reactor de teflón usado para el tratamiento hidrotermal de los catalizadores de aluminio-silicatos puros y dopados con Zinc al 1 y 2 %.



Figura 3.14 Reactor de teflón para tratamiento hidrotermal

3.3 Método para la obtención de la ecuación de velocidad de la reacción de craqueo catalítico

El método elegido para procesar los datos obtenidos para obtener la cinética de la reacción de craqueo térmico y catalítico es el Método Diferencial ya que nos permite encontrar directamente el orden de reacción y también la constante de velocidad. Uno de los factores importantes para la reacción de craqueo es la temperatura. Por esta razón, se realizaron experimentos variando este parámetro para así determinar su efecto que se aprecia en la constante de velocidad.

Los experimentos se realizaron en el mismo equipo usado para destilación atmosférica Presicion Scientific Petroleum Herzog, que se encuentra en el terminal de productos limpios “El Beaterio” de la empresa EP Petroecuador.

En la Figura 3.15, se muestra el reactor intermitente utilizado para la obtención de los datos cinéticos en las reacciones de craqueo térmico y catalítico con aluminio-silicatos mesoporosos.



Figura 3.15 Reactor intermitente con aceite lubricante usado

El diseño de experimentos para la determinación de la cinética de las reacciones de craqueo térmico y catalítico se detalla a continuación.

Tabla 3.2 Diseño de Experimentos

Experimento	Muestra [g]	Temperatura [°C]	Matriz	Metal	% Metal en catalizador	Catalizador agregado [g]
CAPF-30001	100	300	-----	---	-----	-----
CAPF-30002	100	310	-----	---	-----	-----
CAPF-30003	100	320	-----	---	-----	-----
CAPF-30004	100	330	-----	---	-----	-----
CAPF-30005	100	340	-----	---	-----	-----
CAPF-30006	100	350	-----	---	-----	-----
CAPF-30007	100	360	-----	---	-----	-----
CAPF-3001	100	300	Alumino-Silicato	---	-----	1
CAPF-3002	100	310	Alumino-Silicato	---	-----	1
CAPF-3003	100	320	Alumino-Silicato	---	-----	1
CAPF-3004	100	330	Alumino-Silicato	---	-----	1
CAPF-3101	100	300	Alumino-Silicato	Zn	1	1
CAPF-3102	100	310	Alumino-Silicato	Zn	1	1
CAPF-3103	100	320	Alumino-Silicato	Zn	1	1
CAPF-3104	100	330	Alumino-Silicato	Zn	1	1
CAPF-3201	100	300	Alumino-Silicato	Zn	2	1
CAPF-3202	100	310	Alumino-Silicato	Zn	2	1
CAPF-3203	100	320	Alumino-Silicato	Zn	2	1
CAPF-3204	100	330	Alumino-Silicato	Zn	2	1

Los datos cinéticos obtenidos se procesan mediante el método diferencial descrito en la sección 2.1.2.2, de tal forma que se obtiene la siguiente tabla:

Tabla 3.3 Datos cinéticos

t [min]	C_A [mol/L]	dC_A/dt	$\log(-dC_A/dt)$	$\log(C_A)$

El valor de C_{AO} se calcula a partir de la densidad del aceite lubricante usado, y con el peso molecular del tricontano el cual se asume es el principal componente del aceite lubricante usado. El valor de C_A se calcula de acuerdo al volumen de producto recolectado en un tiempo determinado con la densidad se obtiene la masa y se puede relacionar con la concentración del aceite lubricante usado con la Ec. 11.

$$C_{AO} = \rho_{AO} M_A \quad \text{Ec. 11}$$

donde, C_{AO} concentración inicial de aceite lubricante usado $\frac{mol}{mL}$, ρ_{AO} densidad del aceite lubricante $\frac{g}{mL}$ y M_A peso molecular de tricontano $\frac{g}{mol}$.

Utilizando los valores linealizados de la

Tabla 3.3, se grafica $\log(-dC_A/dt)$ vs $\log(C_A)$ y obtiene el orden de reacción de la pendiente de la recta y la constante cinética del valor de la intersección con el eje de las ordenadas. Posteriormente, se utilizan las constantes cinéticas obtenidas a diferentes temperaturas para obtener la Energía de activación del proceso con la forma linealizada de Ley de Arrhenius de la siguiente manera.

Tabla 3.4 Datos para obtención de Energía de activación

T [K]	k	$\frac{1}{T}$ [K ⁻¹]	ln k

4 Resultados y Discusiones

4.1 Caracterización materia prima

La caracterización del aceite lubricante usado se lleva a cabo en el Terminal de productos limpios El Beaterio utilizando las normas descritas anteriormente. Los resultados se resumen en la Tabla 4.1. Para la caracterización de la materia prima y para el estudio cinético se utiliza una sola muestra de aceite lubricante usado para poder comparar los resultados del estudio cinético. Los análisis se realizan por triplicado para obtener resultados confiables.

Tabla 4.1 Resultados Caracterización Aceite Lubricante Usado

Análisis	Norma ASTM	Norma INEN	Resultado		Unidad
Ensayo de destilación	D-86	INEN 1489	PIE	80	[°C]
			50 mL	330	
			95 mL	380	
Viscosidad cinemática	D-2270	INEN 810	113.14		[cSt]
Punto de inflamación	D-56	INEN 1047	69		[°C]
Contenido de agua y sedimentos	D-1796	INEN 1494	0.25		[% p/p]
Corrosión lámina de cobre	D-130	INEN 927	3a		[-]
Contenido de azufre	D-4294	INEN 1490	0.364		[% p/p]
Gravedad API	D-1298	-	29.6		[° API]

A continuación se comenta el resultado obtenido de cada ensayo realizado.

4.1.1 Ensayo de destilación

El ensayo de destilación se realiza siguiendo la norma ASTM-D56 [28], los resultados obtenidos del aceite lubricante usado son los siguientes. El punto inicial de ebullición, es decir cuando cae la primera gota de destilado, ocurre a 80 °C. El 50 y 90 % de destilado a 330 y 350 °C, respectivamente. En el caso del diesel #2 comercial el punto inicial de ebullición es a los 105 °C, el 50% a los 260 °C y el 90% a 355 °C. El bajo PIE (punto inicial de ebullición) en el aceite lubricante usado indica la existencia de hidrocarburos livianos o de cadenas cortas. Sin embargo, la alta temperatura obtenida para el 50% de destilado nos indica la presencia de hidrocarburos pesados y que no es un compuesto puro, lo que es evidente debido a la adición de varios aditivos que mejoran su desempeño en el motor del automóvil.

4.1.2 Viscosidad cinemática

El ensayo de viscosidad se realiza con la ayuda de un viscosímetro CANNON 300 276Z sumergido en un baño de aceite. El resultado de la viscosidad del aceite lubricante usado depende principalmente del uso previo que se le haya dado, en el caso de la muestra aceite lubricante de motor a gasolina. En este ensayo se obtuvo un valor promedio de 113 [cSt] y una desviación estándar de ± 0.5273 . El valor de viscosidad cinemática para el diesel#2 comercial es de 3.1 [cSt]. La diferencia entre el valor de la viscosidad del aceite lubricante usado y el diesel#2 es muy grande y se debe a que el aceite lubricante posee largas cadenas de carbono y aditivos especiales que modifican la viscosidad del mismo durante su vida útil en el motor y a la descomposición que sufre dentro del motor debido a las altas temperaturas.

4.1.3 Punto de inflamación

La prueba de punto de inflamación es de vital importancia para los productos carburíferos ya que determina las medidas de seguridad que se deben tomar para almacenar y transportar esta clase de desechos, el valor promedio obtenido para el aceite lubricante usado es 69.33 °C con una desviación estándar de ± 1.5275 , mientras que para el diesel#2 es de 59 °C.

4.1.4 Contenido de agua y sedimentos

El contenido de agua y sedimentos se encuentra en 0.25 % en relación de peso. Estos valores son bajos, pero por medidas de seguridad es importante realizar el análisis para eliminar el agua antes de realizar las pruebas de craqueo. En la Figura 4.1 se muestra el aceite lubricante usado en el tubo para centrifuga previo la realización del análisis.



Figura 4.1 Muestra de aceite lubricante usado en tubo para centrifuga

4.1.5 Corrosión lámina de cobre

En cuanto a la prueba de corrosión a la lamina de cobre, la muestra de aceite lubricante usado tiene un valor de 3a (Figura 4.2), lo que significa que la acción corrosiva del aceite lubricante es media.



Figura 4.2 Lámina de cobre después del análisis

4.1.6 Contenido de azufre

El contenido de azufre depende de los aditivos sulfurados que se encuentran en el aceite. El valor se encuentra en 0.364 % p/p. Este valor es relativamente bajo, con esto el resultante diesel #2 sintético obtenido contendrá un valor incluso menor.

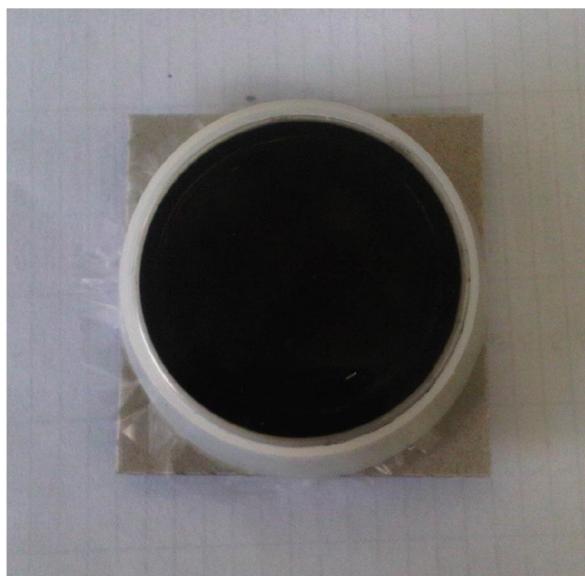


Figura 4.3 Muestra de aceite usado para determinación de azufre

4.1.7 Gravedad API

La gravedad API es una característica importante en los hidrocarburos, para esta muestra de aceite lubricante usado se utiliza un hidrómetro para determinación de gravedad API de 19 a 31 °API. El valor obtenido es de 29.6, mientras que el valor para el diesel#2 es de 35 °API. El valor de gravedad API obtenido para el aceite lubricante usado nos indica que posee cadenas largas de carbono, pues la gravedad API disminuye para hidrocarburos pesados y aumenta para hidrocarburos livianos o de cadenas cortas.



Figura 4.4 Probeta con aceite lubricante usado

4.1.8 Contenido de metales

Durante la vida útil del aceite lubricante, se adhieren partículas metálicas debido a la abrasión de las partes y por el desgaste del motor. Para esta determinación se utiliza el equipo de Absorción Atómica de la Universidad San Francisco de Quito y se analizan los siguientes metales: hierro, calcio, manganeso zinc y níquel. En la Tabla 4.2 se encuentran las concentraciones de los metales determinados para la muestra de aceite lubricante usado.

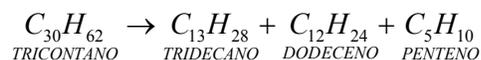
Tabla 4.2 Contenido de Metales en Aceite Lubricante Usado

Muestra	mg Fe/g muestra	g Ca/ g muestra	g Mn / g muestra	g Zn /g muestra	g Ni/ g muestra
1	0.20280	0.33822	0.049542	0.09768	0.04700
2	0.16520	0.20397	0.061115	0.09039	0.00763
3	0.33982	0.37192	0.013011	0.10215	0.05604
Promedio	0.23594	0.30470	0.041223	0.09674	0.03689
Desviación estándar	0.09190	0.08885	0.025108	0.00593	0.02573

4.2 Análisis cinético craqueo térmico y craqueo catalítico

Los datos cinéticos para el craqueo térmico y catalítico se obtienen en un reactor intermitente de vidrio con capacidad de 250 mL en el equipo de destilación atmosférica Precision Scientific Petroleum Herzog. El diseño de experimentos realizados se encuentra en la Tabla 3.2. Los experimentos se realizan variando la temperatura de reacción.

El aceite lubricante usado, es un hidrocarburo pesado, que al someterse al craqueo, térmico o catalítico, produce una mezcla de hidrocarburos livianos y medios en una relación de 1:2. Para estudiar la cinética de la reacción se asume que el aceite lubricante sigue la siguiente reacción de craqueo:



Previo a cada experimento se realiza el pretratamiento del aceite lubricante usado, el cual consiste en un proceso de filtración y secado. El secado se realiza en un Erlenmeyer dentro de una sorbona a 100 °C durante 4 horas para eliminar la mayor cantidad de agua de la muestra y la filtración por carbón activado se realiza para eliminar las impurezas en forma de sólidos en suspensión presentes en el aceite lubricante usado. Posteriormente, para cada experimento se tomaron 100 gramos de aceite lubricante usado y se colocan en

el reactor intermitente (Figura 4.5). Los tiempos de reacción varían de acuerdo a la temperatura y catalizador que se utilice.

Para alcanzar la temperatura señalada en el diseño de experimentos se varía la potencia del equipo, previa calibración del mismo. Primero, se enciende el equipo de fraccionamiento a una potencia del 50% (500 W) por 20 minutos, y después se incrementa en una rampa de 10 Watts por hora hasta alcanzar la potencia y temperatura deseada para el análisis cinético de acuerdo al diseño de experimentos que se muestra en la Tabla 3.2. Una vez alcanzada la temperatura deseada se inicia el cronometro y se toman los datos de tiempo, temperatura y volumen de producto obtenido del craqueo térmico y catalítico.



Figura 4.5 Reactor intermitente con aceite lubricante usado

4.2.1 Craqueo térmico

Los experimentos para el craqueo térmico se llevan a las temperaturas señaladas en la Tabla 3.2. A continuación se muestran los gráficos obtenidos a partir de los experimentos realizados.

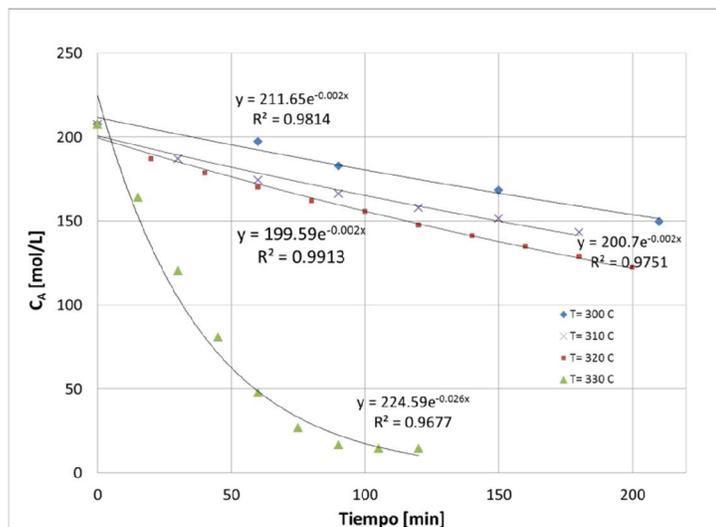


Figura 4.6 Concentración vs tiempo. $T=300\text{ °C}$, $T= 310\text{ °C}$, $T= 320\text{ °C}$ y $T= 330\text{ °C}$.

La Figura 4.6 muestra el cambio de concentración con el tiempo para las primeras tres temperaturas a las que se llevan a cabo los experimentos. Como se puede observar a medida que la temperatura aumenta se alcanza una mayor conversión así como un menor tiempo de reacción. A estas temperaturas se obtienen conversiones de 0.15, 0.31, 0.41 y 0.93 en tiempos de reacción de 210, 180, 150 y 120 minutos, respectivamente. En la Figura 4.7, se muestran la variación de la concentración para las temperaturas restantes que son $T=340\text{ °C}$, $T= 350\text{ °C}$ y 360 °C . En la gráfica observamos claramente como en menor tiempo de reacción se obtiene una mayor conversión así se obtienen conversiones de 0.95, 0.96, 0.97.

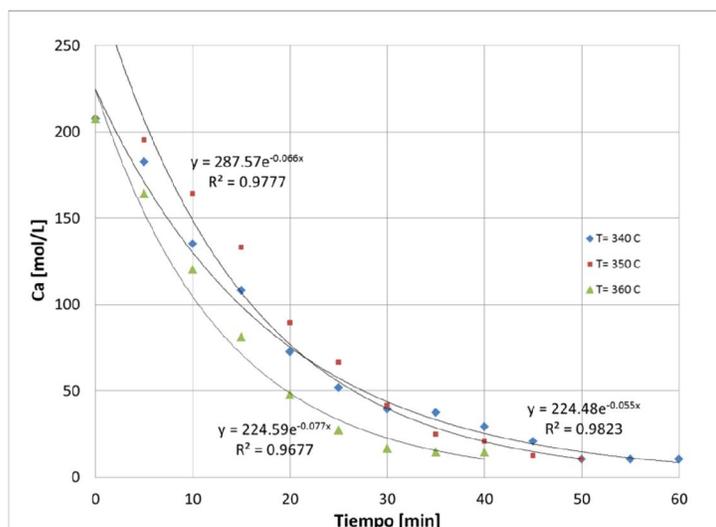


Figura 4.7 Concentración vs tiempo. T=340 °C, T= 350 °C y 360 °C.

A continuación en la Figura 4.8 se muestra la conversión alcanzada para las diferentes temperaturas de reacción en un tiempo de reacción de 60 minutos. Como se puede observar, la conversión a 300, 310, 320 y 330 °C es muy baja y aumenta a medida que la temperatura de reacción aumenta. Observando los resultados de conversión vs temperatura se recomienda trabajar a 340 o 350 °C ya que la diferencia entre la conversión entre 350 y 360 °C no es significativa.

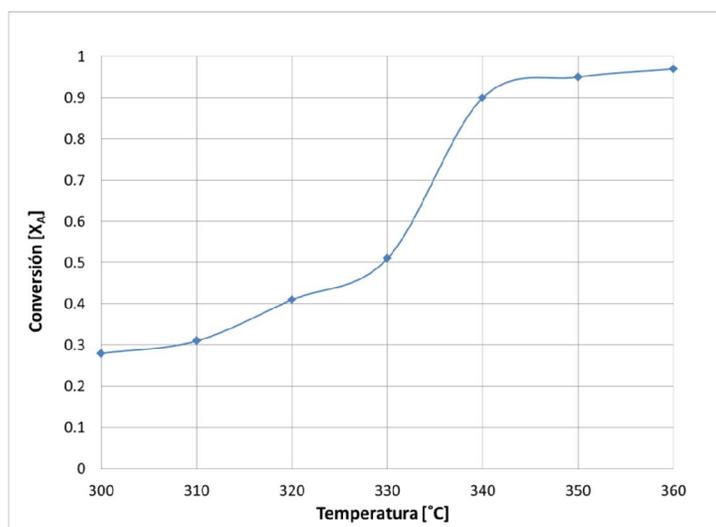


Figura 4.8 Conversión vs temperatura craqueo térmico. Tiempo de reacción 60 minutos

En las Figura 4.9 y Figura 4.10 se representan las curvas linealizadas de la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración. De la regresión lineal, se obtiene el orden de reacción de la pendiente y la constante cinética de la intersección con el eje de las ordenadas utilizando la siguiente ecuación:

$$\log_{10}\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \log_{10} k + n \log_{10} C_A.$$

Donde:

C_A	:	Concentración del reactivo en el tiempo t	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]$
k	:	Constante cinética de velocidad	$\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{n-1} * \text{min}^{-1}\right]$
n	:	Orden de reacción	$[-]$

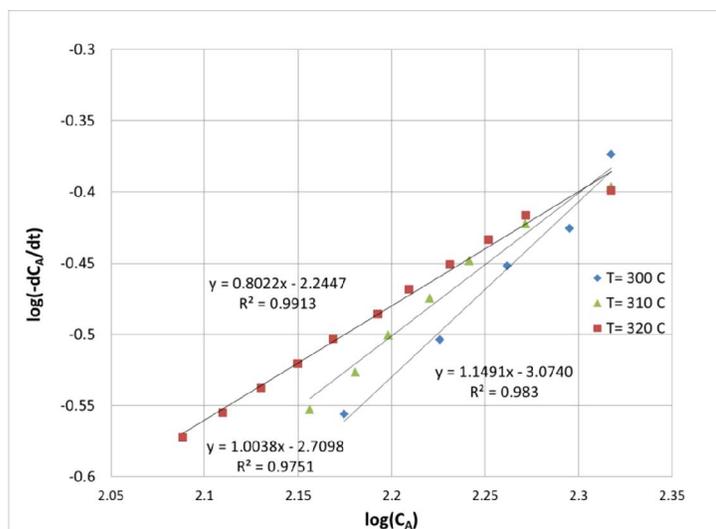


Figura 4.9 Método diferencial $T = 300 \text{ °C}$, $T = 310 \text{ °C}$ y $T = 320 \text{ °C}$

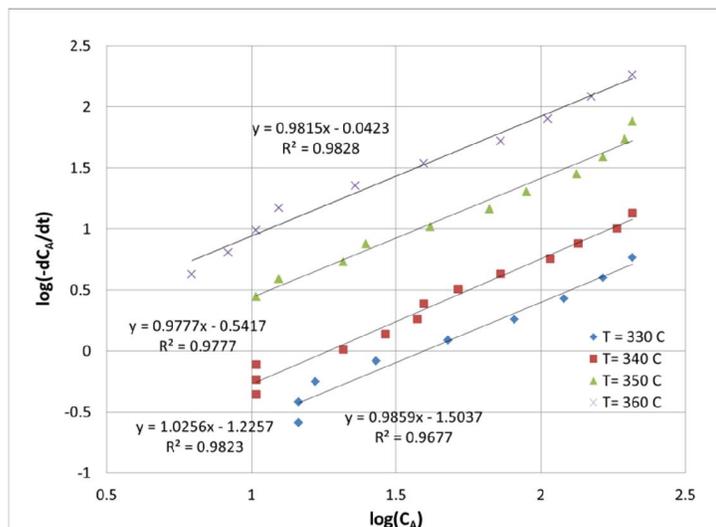


Figura 4.10 Método integral $T= 330\text{ °C}$, $T= 340\text{ °C}$, $T= 350\text{ °C}$ y $T= 360\text{ °C}$

Los datos cinéticos se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 4.3 Datos cinéticos craqueo térmico

Experimento	Temperatura [°C]	Ecuación método Diferencial Linealizada	R^2	Orden de Reacción [-]	Constante Cinética $\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{1-n} * \text{min}^{-1} \right]$
CAPF-30001	300	$y = -3.0472 + 1.1491 x$	0.9830	1.1491	0.00089
CAPF-30002	310	$y = -2.7098 + 1.0038 x$	0.9751	1.0038	0.00195
CAPF-30003	320	$y = -2.2447 + 0.8022 x$	0.9913	0.8022	0.00569
CAPF-30004	330	$y = -1.5738 + 0.9859 x$	0.9670	0.9859	0.02668
CAPF-30005	340	$y = -1.2257 + 1.0256 x$	0.9823	1.0256	0.05947
CAPF-30006	350	$y = -0.5417 + 0.9777 x$	0.9777	0.977	0.28727
CAPF-30007	360	$y = -0.0423 + 0.9815 x$	0.9828	0.9815	0.90719

Como podemos observar, el orden de reacción promedio para el craqueo térmico del aceite lubricante usado, es de 0.9893, con una desviación estándar de ± 0.1018 ; lo cual se puede aproximar a un orden de reacción de 1.0. Las constantes de velocidad de reacción incrementan conforme aumenta la temperatura de acuerdo a la ley de Arrhenius [21] de manera exponencial. El coeficiente de correlación, R^2 , que representa el ajuste del modelo

de regresión lineal a los datos presentados, es muy cercano a 1.0, lo cual nos indica que el ajuste es muy bueno y los resultados confiables. Finalmente, con los datos obtenidos de las constantes de velocidades a diferentes temperaturas, se elabora la Figura 4.11 que representa la relación de la temperatura con la constante cinética.

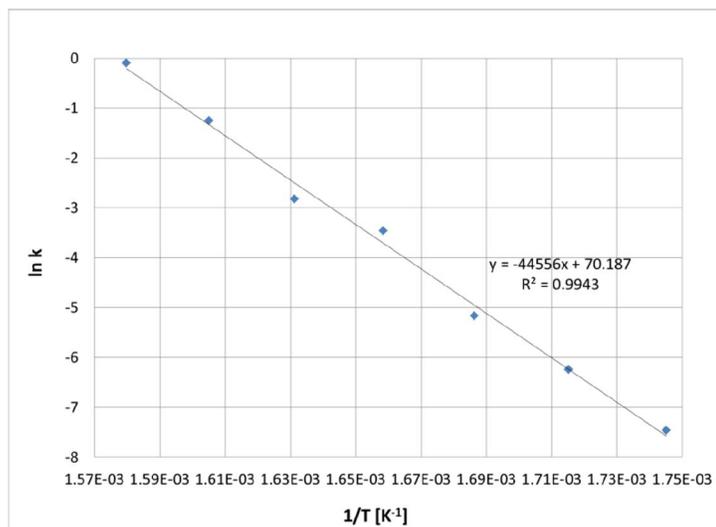


Figura 4.11 Ley de Arrhenius para reacción craqueo térmico

Utilizando la ecuación linealizada de la ley de Arrhenius se obtiene la Energía de activación para la ecuación de craqueo térmico de la siguiente forma:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

$$E_a = 370.43 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$

$$A = 3.03129 \times 10^{30} \left[\left(\frac{mol}{L} \right)^{1-n} * \min^{-1} \right]$$

Los datos obtenidos para la dependencia de la temperatura de la reacción de craqueo térmico del aceite lubricante usado se detallan en la Tabla 4.4. Se puede observar que el valor de energía de activación para el proceso es alta y esto se debe a la ruptura de los enlaces de las cadenas de carbono que forman el aceite lubricante usado. El coeficiente

R^2 , es cercano a 1 lo que nos indica que la regresión lineal se ajusta muy bien a los datos experimentales obtenidos.

Tabla 4.4 Energía de activación craqueo térmico

Energía de activación $\left[\frac{kJ}{mol} \right]$	Factor de frecuencia $\left[\left(\frac{mol}{L} \right)^{1-n} * \text{min}^{-1} \right]$	R^2
370.43	3.03129×10^{30}	0.9943

4.2.2 Craqueo catalítico

Los catalizadores utilizados para la reacción de craqueo catalítico del aceite lubricante usado son Aluminio/Silicatos puros y dopados con Zinc al 1 y 2 %, ya que un estudio previo [11] demostró que al usar este tipo de catalizadores, se obtenían temperaturas de reacción más bajas y mayores conversiones del producto deseado.



Figura 4.12 Catalizador mesoporoso de Al/Si

4.2.2.1 Estudio Cinético Alumino/Silicato sin metal

De manera similar al estudio cinético para el craqueo térmico del aceite lubricante usado, se procede a realizar el estudio cinético de la misma reacción catalizada por el aluminio/silicato al 1% en relación al aceite lubricante usado en el reactor de vidrio resistente a altas temperaturas.

En la Figura 4.13 se aprecia el transcurso de la concentración en función del tiempo para los experimentos realizados a 300 °C, 310 °C, 320 °C y 330 °C.

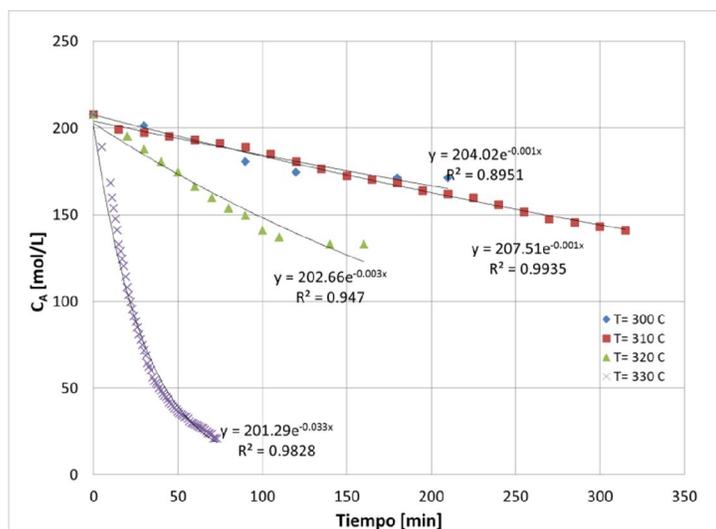


Figura 4.13 Concentración vs tiempo para el craqueo catalítico Al/Si a $T=300\text{ °C}$, $T=310\text{ °C}$, $T=320\text{ °C}$ y $T=330\text{ °C}$.

A continuación en la Figura 4.14, se muestra la conversión alcanzada para las diferentes temperaturas de reacción en un tiempo de reacción de 60 minutos. Como se puede observar, la conversión a 300 y 310 es muy baja y aumenta a medida que la temperatura también aumenta.

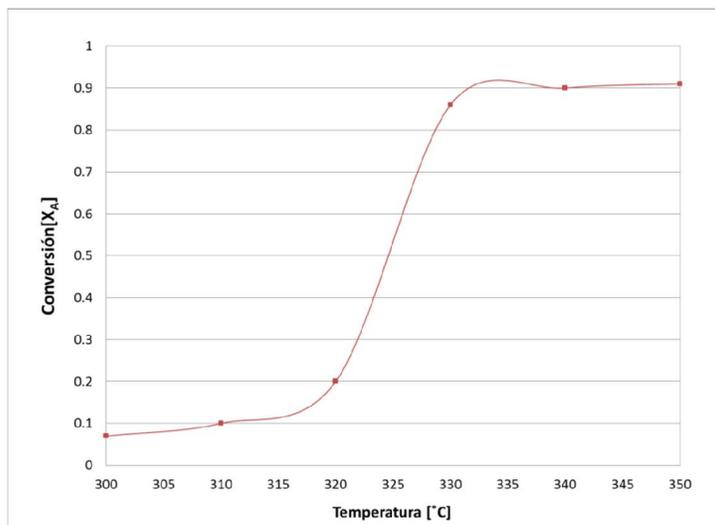


Figura 4.14 Conversión vs temperatura craqueo catalítico Al/Si, tiempo de reacción 60 minutos

Para utilizar el método diferencial de análisis de datos, es necesario encontrar los valores de $\frac{dC_A}{dt}$. Utilizando una regresión exponencial, se encuentran los datos necesarios para procesar los datos mediante el método diferencial y se representan gráficamente las curvas linealizadas de la velocidad de reacción.

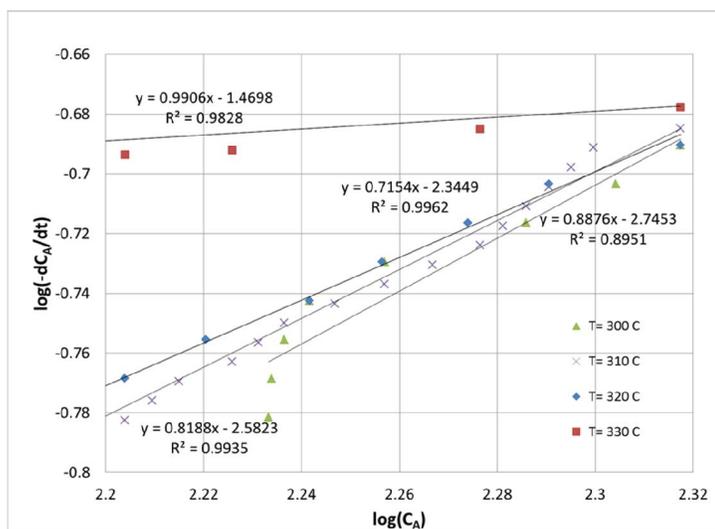


Figura 4.15 Método diferencial para el craqueo catalítico con Al/Si puro a T= 300 °C, T=310 °C, T=320 °C y T=330 °C

Una vez obtenidas las curvas linealizadas se determinan los parámetros cinéticos para la reacción de craqueo catalítico con Al/Si aplicando el método diferencial.

Tabla 4.5 Datos cinéticos craqueo catalítico Al/Si

Experimento	Temperatura [°C]	Ecuación método Diferencial Linealizada	R ²	Orden de Reacción [-]	Constante Cinética $\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{1-n} * \text{min}^{-1}\right]$
CAPF-3001	300	$y = -2.7453 + 0.8876 x$	0.8951	0.8876	0.001797
CAPF-3002	310	$y = -2.5823 + 0.8188 x$	0.9935	0.8188	0.001405
CAPF-3003	320	$y = -1.805 + 1.2131 x$	0.9962	1.2131	0.01567
CAPF-3004	330	$y = -1.4698 + 0.9906 x$	0.9828	0.9906	0.03390

Como podemos observar en la tabla anterior, el orden de reacción promedio es de 0.977, y los valores de R², son cercanos a 1, lo que nos indica que las regresiones lineales representan de buena forma a los datos experimentales obtenidos para la reacción catalizada por Al/Si sin metal. Una vez obtenidos los parámetros cinéticos para la reacción catalizada por Al/Si, se muestra la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la constante cinética con la temperatura mediante la Ley de Arrhenius en la Figura 4.16, para determinar la energía de activación del proceso así como la dependencia de la temperatura de las constantes cinéticas.

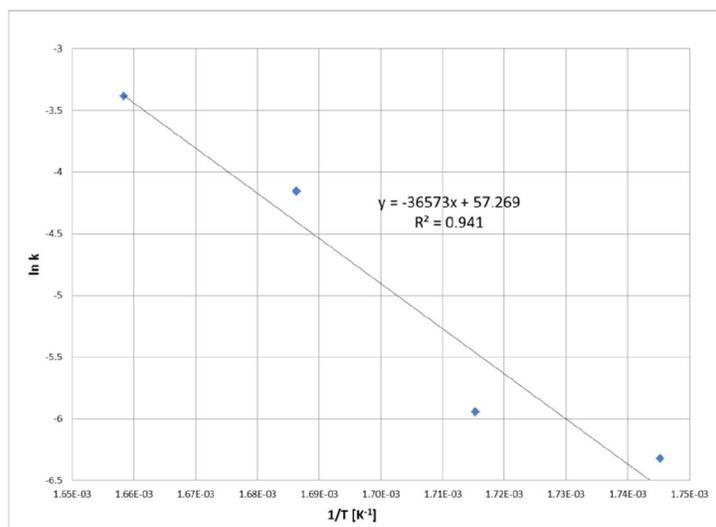


Figura 4.16 Ley de Arrhenius para reacción catalizada por Al/Si

Utilizando la ecuación linealizada de la ley de Arrhenius se obtiene la energía de activación para el proceso de craqueo catalizado por Al/Si de la siguiente forma:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

$$E_a = 304.07 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$

$$A = 7.4423 \times 10^{24} \left[\left(\frac{mol}{L} \right)^{1-n} * \min^{-1} \right]$$

Observando los valores de energía de activación y del factor de frecuencia obtenidos en la Tabla 4.6 mediante la regresión lineal de la ley de Arrhenius, es evidente que la presencia del catalizador afecta la constante de velocidad de reacción y la energía de activación de acuerdo a la ley de Arrhenius [21].

Tabla 4.6 Energía de activación craqueo catalítico Al/Si

Energía de activación $\left[\frac{kJ}{mol} \right]$	Factor de frecuencia $\left[\left(\frac{mol}{L} \right)^{1-n} * \min^{-1} \right]$	R ²
370.43	3.03129 x 10 ³⁰	0.9943

4.2.2.2 Estudio Cinético Aluminio/Silicato- Zn 1%

El estudio cinético de la reacción de craqueo catalítico con el catalizador de Al/Si con Zn al 1% se lleva a cabo de manera similar a la descrita en las secciones anteriores.

En la Figura 4.17, se observa como la concentración del aceite lubricante usado disminuye respecto al tiempo.

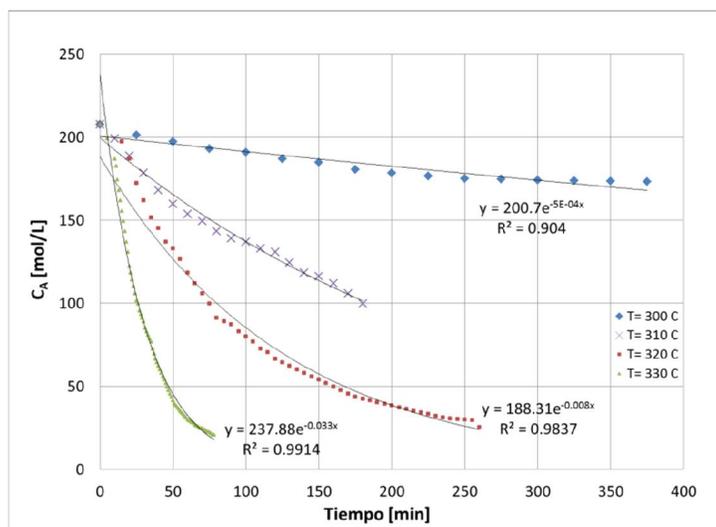


Figura 4.17 Concentración vs tiempo para el craqueo catalítico con Al/Si Zn 1% a $T=300$ °C, $T=310$ °C, $T=320$ °C y $T=330$ °C

A continuación en la se muestra la conversión en función de la temperatura de reacción para un tiempo de reacción total de 60 minutos. Podemos observar como claramente, la conversión del aceite lubricante usado aumenta conforme lo hace la temperatura.

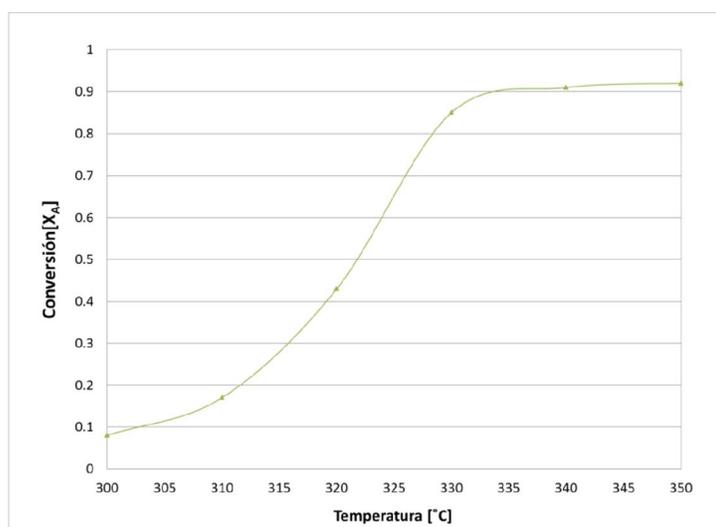


Figura 4.18 Conversión vs temperatura para el craqueo catalítico Al/Si 1%, tiempo de reacción 60 minutos

Mediante el uso de una línea de tendencia exponencial de las graficas que se encuentran en la Figura 4.17, se encuentran los valores de $\frac{dC_A}{dt}$ y se obtiene de la regresión lineal de la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración y el orden de reacción de la pendiente y la constante cinética de la intersección con el eje de las ordenadas.

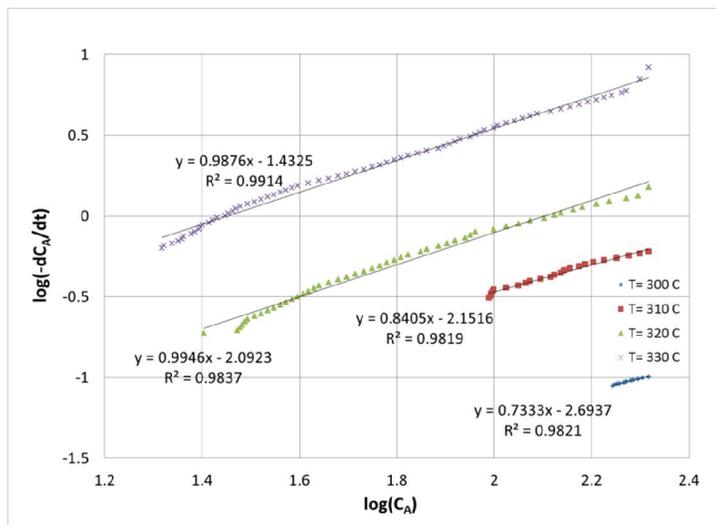


Figura 4.19 Método diferencial para el craqueo catalítico a $T = 300\text{ °C}$, $T = 310\text{ °C}$, $T = 320\text{ °C}$ y $T = 330\text{ °C}$.

En la Tabla 4.7 se resumen los datos cinéticos obtenidos mediante el método diferencial de análisis de datos para la reacción catalizada con Al/Si Zn 1%.

Tabla 4.7 Datos cinéticos craqueo catalítico Al/Si Zn 1%

Experimento	Temperatura [°C]	Ecuación método Diferencial Linealizada	R^2	Orden de Reacción [-]	Constante Cinética $\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{1-n} * \text{min}^{-1}\right]$
CAPF-3101	300	$y = -2.6937 + 0.733 x$	0.9821	0.7330	0.00202
CAPF-3102	310	$y = -1.9172 + 0.7349 x$	0.9819	0.7349	0.01210
CAPF-3103	320	$y = -1.6181 + 0.7656 x$	0.9837	0.7656	0.02409
CAPF-3104	330	$y = -1.3847 + 0.9633 x$	0.9914	0.9633	0.04123

En la Tabla 4.7 podemos observar que el valor promedio para el orden de reacción del proceso es de 0.80. El coeficiente de relación es cercano a 1 lo que nos indica que la regresión lineal representa de la mejor manera a los datos experimentales obtenidos. En la última columna de la tabla podemos observar como la constante de velocidad aumenta con la temperatura.

Finalmente, se utilizan los valores de las constantes cinéticas de velocidad para encontrar la energía de activación del proceso mediante la regresión lineal de la ley de Arrhenius como se muestra en la Figura 4.20 .

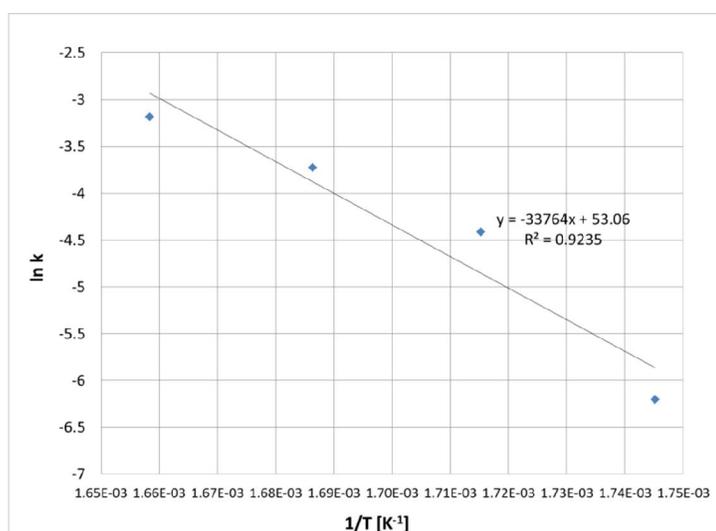


Figura 4.20 Ley de Arrhenius para reacción catalizada por Al/Si -Zn 1%.

Utilizando la información de la Figura 4.20 se obtienen los siguientes resultados.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

$$E_a = 280.71 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

$$A = 1.10547 \times 10^{23} \left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{1-n} * \text{min}^{-1} \right]$$

Como podemos observar, la energía de activación del proceso disminuye con la presencia del metal en el aluminio silicato.

Tabla 4.8 Energía de activación craqueo catalítico Al/Si Zn 1%

Energía de activación $\left[\frac{kJ}{mol} \right]$	Factor de frecuencia $\left[\left(\frac{mol}{L} \right)^{1-n} * \min^{-1} \right]$	R^2
280.71	1.10547×10^{23}	0.9235

4.2.2.3 Estudio Cinético Aluminio/Silicato- Zn 2%

Al igual que los anteriores procesos de craqueo catalítico del aceite lubricante usado, se llevan a cabo los experimentos para determinar los parámetros cinéticos de la reacción catalizada por este aluminio-silicato con Zn 2%.

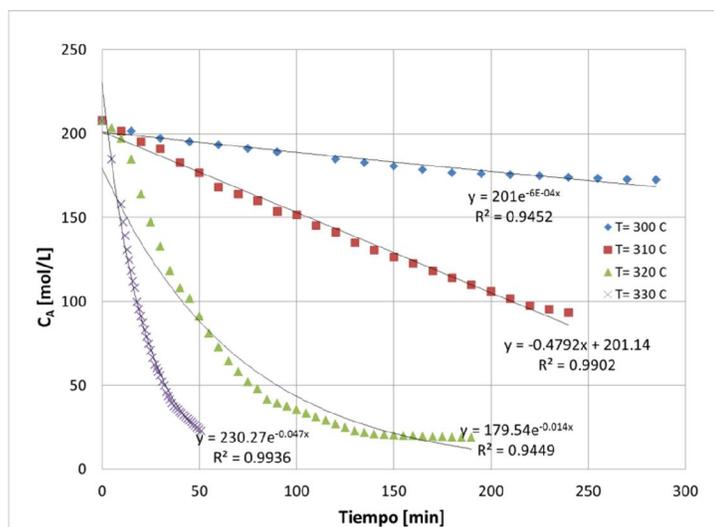


Figura 4.21 Concentración vs tiempo para el craqueo catalítico con Al/Si Zn 2% a $T=300 \text{ }^\circ\text{C}$, $T=310 \text{ }^\circ\text{C}$, $T=320 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T=330 \text{ }^\circ\text{C}$

A continuación, se muestra como la temperatura afecta la conversión de la reacción catalítica para un tiempo de reacción de 60 minutos. Como podemos observar en la

Figura 4.22, la conversión aumenta con la temperatura hasta alcanzar un 90% de conversión a 330 °C después de 60 minutos de reacción.

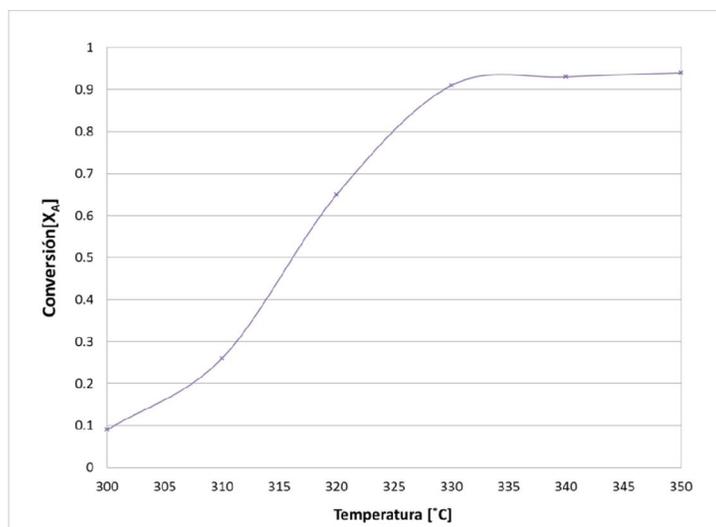


Figura 4.22 Conversión vs temperatura para el craqueo catalítico con Al/Si Zn 2%

Se utiliza el análisis diferencial de datos tomando los valores de $\frac{dC_A}{dt}$ mediante una regresión exponencial y se obtiene las curvas para el método diferencial.

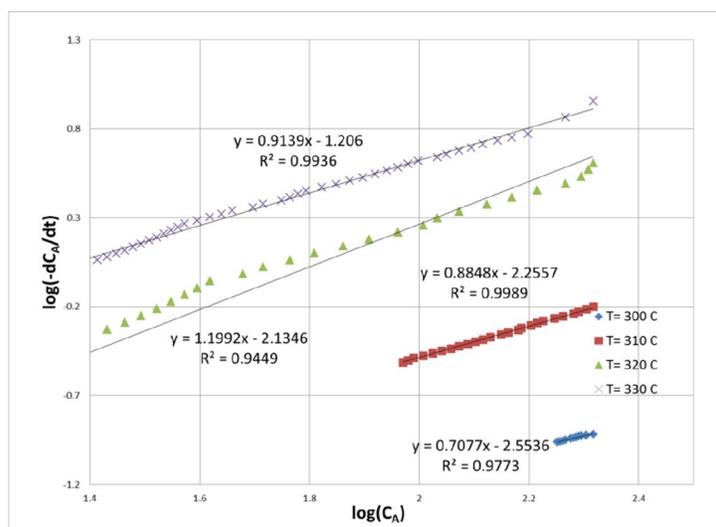


Figura 4.23 Método diferencial para el craqueo catalítico con Al/Si Zn 2% a T= 300 °C, T= 310 °C, T= 320 °C y T= 330 °C

Utilizando el método diferencial se obtienen los parámetros cinéticos para diferentes temperaturas como se detallan en la Tabla 4.9. Estos resultados muestran que el orden de reacción promedio para la reacción catalizada por el Al/Si con Zn 2% es de 0.989 y el valor del coeficiente de relación es muy cercano a 1 lo cual nos indica que los valores obtenidos a partir de las regresiones lineales son confiables porque representan de la mejor manera a los datos obtenidos experimentalmente..

Tabla 4.9 Datos cinéticos craqueo catalítico Al/Si Zn 2%

Experimento	Temperatura [°C]	Ecuación método Diferencial Linealizada	R ²	Orden de Reacción [-]	Constante Cinética $\left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{1-n} * \text{min}^{-1}\right]$
CAPF-3101	300	$y = -2.7549 + 0.8256 x$	0.9773	0.8256	0.001758
CAPF-3102	310	$y = -2.2557 + 0.8848 x$	0.9989	0.8848	0.005550
CAPF-3103	320	$y = -1.6605 + 0.9608 x$	0.9872	0.9608	0.02185
CAPF-3104	330	$y = -1.206 + 0.9139 x$	0.9936	0.9139	0.06223

En la Figura 4.24 se muestra la regresión lineal de la Ley de Arrhenius que se obtiene con los datos de las constantes cinéticas detalladas en la tabla anterior. Con el fin de observar la relación de la constante de velocidad con la temperatura de reacción y obtener el valor de la energía de activación del proceso.

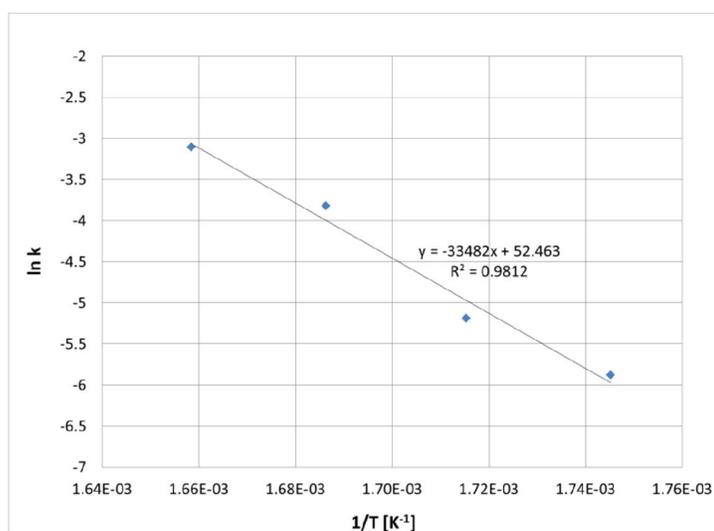


Figura 4.24 Ley de Arrhenius para reacción catalizada por Al/Si -Zn 2%.

La línea de tendencia de la Figura 4.24, proporciona los siguientes datos para la reacción de craqueo del aceite lubricante usado catalizado por el Al/Si con Zn 2%.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

$$E_a = 278.37 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$

$$A = 6.08683 \times 10^{22} \left[\left(\frac{mol}{L} \right)^{1-n} * \min^{-1} \right]$$

En la Tabla 4.10 se muestra el valor de la energía de activación para el proceso catalítico, así como el coeficiente de correlación R^2 , que nos indica que los resultados obtenidos son confiables debido a que la línea de tendencia se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente.

Tabla 4.10 Energía de activación craqueo catalítico Al/Si Zn 2%

Energía de Activación $\left[\frac{kJ}{mol} \right]$	Factor de frecuencia $\left[\left(\frac{mol}{L} \right)^{1-n} * \min^{-1} \right]$	R^2
370.43	3.03129×10^{30}	0.9943

4.3 Comparación de parámetros cinéticos

Los parámetros que componen una reacción son la constante de velocidad, el orden de reacción, la energía de activación del proceso y el factor preexponencial. En la Tabla 4.11 se comparan los valores obtenidos para los diferentes experimentos.

Tabla 4.11 Resumen datos cinéticos para las reacciones de craqueo

Proceso	Orden de Reacción, n [-]	Constante de velocidad a 330 °C, $k_{330^{\circ}C}$ $\left[\left(\frac{mol}{L}\right)^{1-n} * min^{-1}\right]$	Energía de activación E_a $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	Factor pre exponencial k_0 $\left[\left(\frac{mol}{L}\right)^{1-n} * min^{-1}\right]$
Craqueo Térmico	1.0	2.668×10^{-2}	370.39	3.01×10^{30}
Craqueo Catalítico Al/Si	1.0	3.390×10^{-2}	304.07	7.44×10^{24}
Craqueo Catalítico Al/Si Zn 1%	0.8	4.123×10^{-2}	280.71	1.11×10^{23}
Craqueo Catalítico Al/Si Zn 2%	0.9	6.223×10^{-2}	278.37	6.09×10^{22}

El primer parámetro que refleja la acción del catalizador en la reacción, es la energía de activación. El valor de la energía necesaria para que ocurra el craqueo térmico del aceite lubricante usado, es mucho mayor comparada a aquella que se obtiene con los catalizadores. Esta es una característica de la acción de los catalizadores en una reacción química. En la Figura 4.25, se compara la energía de activación obtenida para los diferentes procesos.

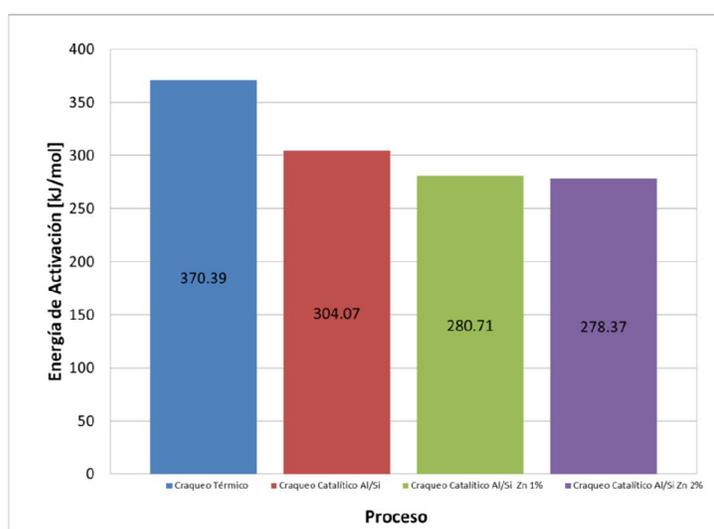


Figura 4.25 Energía de activación

El porcentaje de reducción en la energía de activación para los procesos catalizados son de 18% para el alumino-silicato puro, 24% para el alumino-silicato con Zn 1% y 25% para el alumino-silicato con Zn 2%. El porcentaje de reducción en la energía de activación para los catalizadores con Zn al 1% y Zn al 2% con respecto a los alumino-silicatos puros es de más de 6 puntos porcentuales, con lo cual se puede concluir que la presencia del zinc en la matriz de alumino-silicato acelera aun más la reacción de craqueo. La energía de activación se relaciona con la constante cinética por la ley de Arrhenius, por esta razón, observamos que las constantes de velocidad de reacción con catalizador a 330°C son mayores en las reacciones catalíticas comparadas con aquella de craqueo térmico. El uso de catalizadores en la reacción, nos permite aumentar la conversión del producto a condiciones moderadas de temperatura.

Podemos decir que si asumimos como único componente del aceite lubricante usado al Tricontano, el orden global de reacción, varía entre 0.8 y 1.0. Sin embargo, no se debe olvidar que el aceite lubricante usado además de hidrocarburos, posee aditivos que mejoran sus propiedades. No obstante, estos aditivos, desactivan y envenenan el catalizador disminuyendo el rendimiento del proceso.

4.4 Caracterización del producto final

El producto obtenido del proceso de craqueo térmico y catalítico se somete a destilación fraccionada para separar los hidrocarburos livianos, medios y pesados. Dependiendo de la temperatura de destilación se dividen y recogen los productos finales. El combustible liviano o de cadenas cortas son aquellos hidrocarburos desde C_1 a C_{10} con puntos de ebullición de hasta 160 °C. El combustible medio de C_{11} a C_{16} tienen temperaturas de ebullición entre 160 °C y 360 °C y el combustible pesado desde C_{17} en adelante. Se obtiene a los hidrocarburos livianos desde la primera gota hasta 160 °C, los hidrocarburos medios, que son el producto de mayor interés, entre 160 y 360 °C, y finalmente los hidrocarburos pesados de 360 °C en adelante. El producto de intereses se toma en el rango de hidrocarburos medios para que cumplan el rango de diesel#2. A continuación, se muestra los resultados de la destilación fraccionada para los productos de los diferentes procesos de craqueo. En el balón de destilación atmosférica quedan residuos de coque y catalizador.



Figura 4.26 Producto del craqueo térmico

En la Figura 4.26 se observa el producto del craqueo térmico y en la figura Figura 4.27 los hidrocarburos medios de la rectificación.

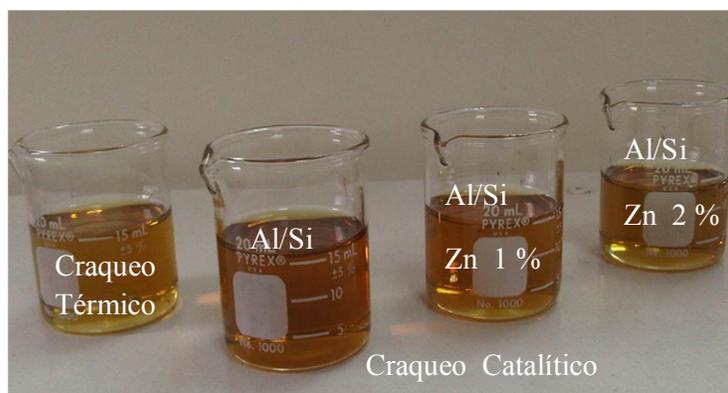


Figura 4.27 Producto final de craqueo térmico y catalítico

En la Tabla 4.12 se puede observar como el uso de catalizadores aumenta la fracción de hidrocarburos medios y livianos en el producto del craqueo catalítico. Mientras que disminuyen la fracción de hidrocarburos pesados. Esto nos indica que los catalizadores rompen las cadenas más largas de carbono y se obtienen hidrocarburos livianos y medios que son los productos deseados.

Tabla 4.12 Productos de la destilacion (rectificación/ fraccionamiento)

		Livianos	Medios	Pesado	Residuo	Pérdidas
Proceso	Craqueo Térmico	4.8	61.5	15.4	14.2	4
	Craqueo Catalítico Al/Si	5	86.5	4.5	2.5	1.5
	Craqueo Catalítico Al/Si Zn 1%	5.2	89.5	1.5	2	1.8
	Craqueo Catalítico Al/Si Zn 2%	4	91.5	1.5	2	1

En la Figura 4.28 se muestra claramente como el porcentaje de hidrocarburos medios aumenta al someter al aceite lubricante usado al craqueo catalítico con aluminosilicatos.

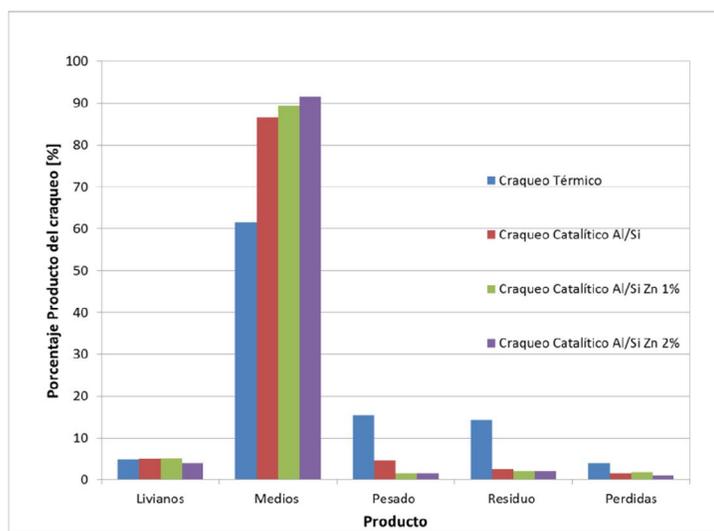


Figura 4.28 Porcentaje rendimiento de productos del craqueo

En la Tabla 4.13, se detallan las características que debe cumplir el diesel#2 para su comercialización y correcto funcionamiento en los automotores.

Tabla 4.13 Requerimientos diesel#2 comercial

Prueba	Norma	Mínimo	Máximo	Unidad
Temperatura destilación 90%	ASTM D-86	-	360	[°C]
Viscosidad cinemática	ASTM D-2270	2.5	6	[cSt]
Punto de inflamación	ASTM D-56	51	-	[°C]
Contenido de agua y sedimentos	ASTM D-1796	-	0.05	% p/p
Corrosión lámina de cobre	ASTM D-130	-	1c	-
Contenido de azufre	ASTM D-4294	-	07	% p/p
Gravedad API	ASTM D-1298	32	39	[°API]

4.4.1 Destilación ASTM

En los requerimientos para que un hidrocarburo se considere diesel#2 se reporta la temperatura de destilación del 90%, como podemos observar, la temperatura de destilación de todas las muestras es menor a la del diesel comercial, lo que nos indica que el producto final del craqueo contiene una mínima cantidad de hidrocarburos pesados.

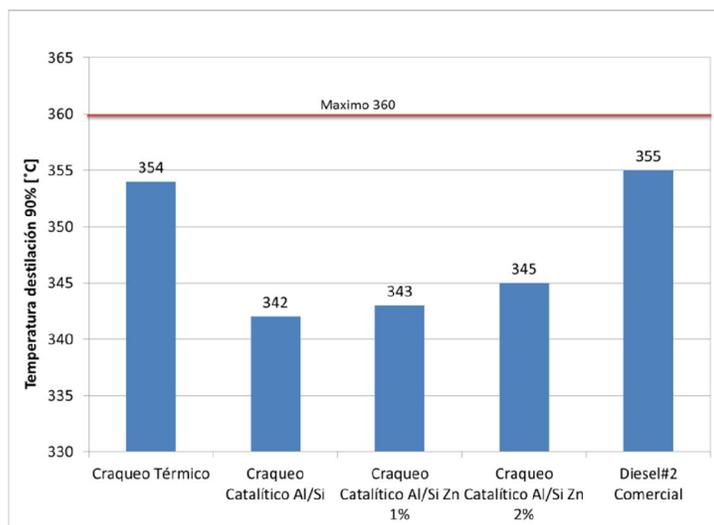


Figura 4.29 Destilación ASTM para el producto final del proceso de craqueo

4.4.2 Viscosidad cinemática

Los requerimientos mínimos de viscosidad cinemática para el diesel#2 es mínimo 2.5 y máximo 6 [cSt], los productos obtenidos se encuentran dentro de este rango y cumplen con esta característica del combustible diesel#2.

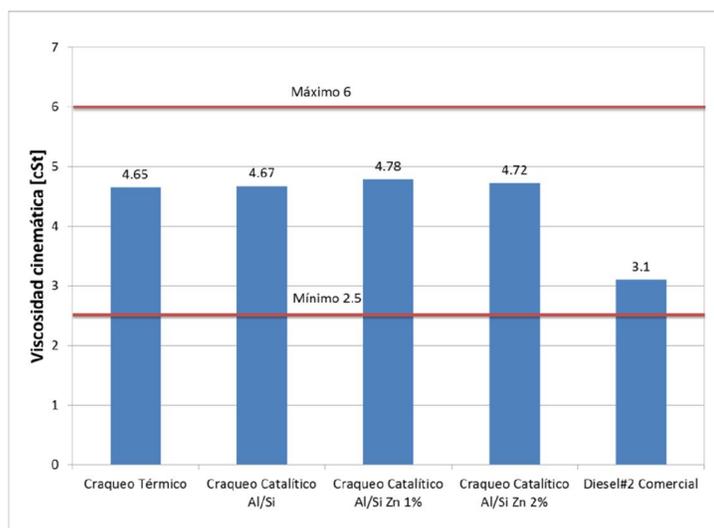


Figura 4.30 Viscosidad cinemática del producto final del proceso de craqueo

4.4.3 Punto de inflamación

Este parámetro es de suma importancia debido a que este determina las precauciones necesarias que se deben tomar para transportar los combustibles. El requerimiento mínimo es 51 °C, los puntos de inflamación obtenidos para los productos finales de craqueo son más altos. Esto nos indica que el momento de separar los hidrocarburos livianos de los medios se logra separar la mayor cantidad de hidrocarburos livianos.

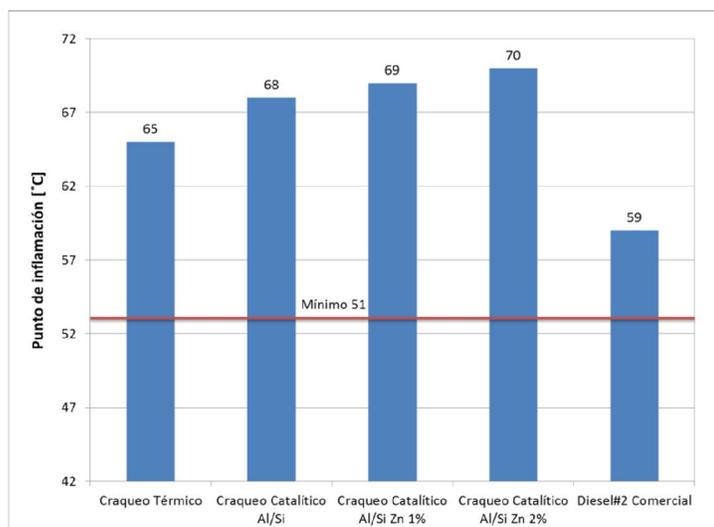


Figura 4.31 Punto de inflamación para el producto final del proceso de craqueo

4.4.4 Corrosión lamina de cobre

La norma ASTM que rige este ensayo para el diesel#2 indica que la corrosión no debe ser superior a 1c. El resultado para el producto final del craqueo térmico es de 1b y para el diesel#2 comercial y para el producto final de craqueo catalítico con alumino-silicatos dopados con Zn es 1a. Este parámetro nos indica que la corrosión del combustible es mínima.

4.4.5 Agua y sedimentos

El contenido de agua y sedimentos tanto para los productos finales de craqueo térmico y catalítico, como para el diesel#2 comercial son trazas. El requerimiento es máximo 0.05 [%p/p]. Este resultado nos indica que el pretratamiento realizado para eliminar el agua antes de llevarse a cabo los experimentos es exitoso.

4.4.6 Contenido de azufre

El contenido de azufre para las muestras de craqueo térmico y catalítico es menor que el requerimiento y que el valor para el diesel#2 comercial como se presenta en la Figura 4.32. Sin embargo, el contenido de azufre contiene apenas el 50% del diesel#2 comercial y es inclusive menor para los productos de las reacciones catalizadas por alumino/silicatos, esto se debe a que el azufre se impregna en el alumino-silicato.

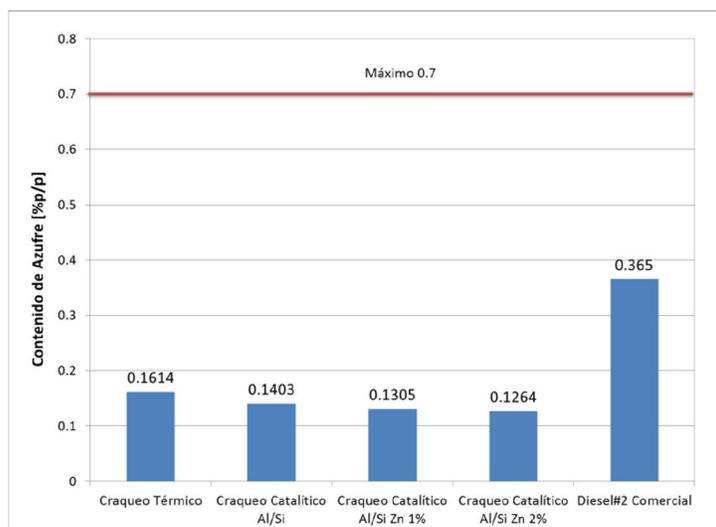


Figura 4.32 Contenido de azufre para el producto final del proceso de craqueo

4.4.7 Gravedad API

La norma ASTM que rige los requerimientos mínimos de gravedad API para el diesel#2 comercial, indica que el valor mínimo es de 32 y máximo de 39 como se observa en la Figura 4.33. Los productos se encuentran dentro de este rango. Los valores obtenidos nos indican que los productos obtenidos poseen cadenas cortas de hidrocarburos ya que la gravedad API disminuye para hidrocarburos pesados y aumenta para hidrocarburos livianos.

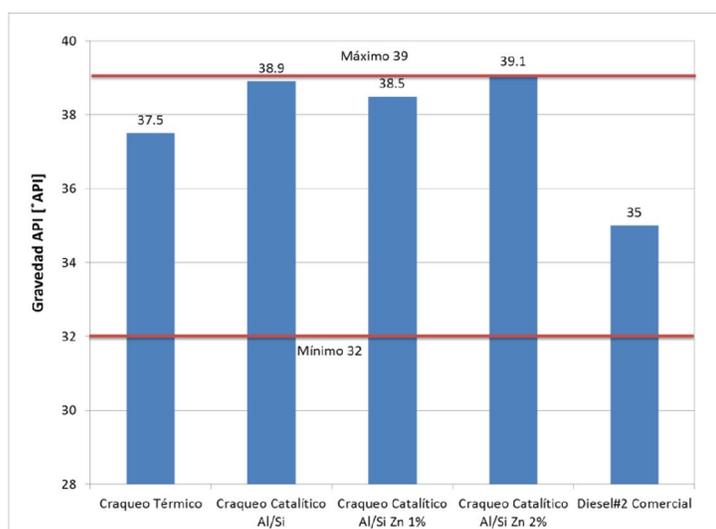


Figura 4.33 Gravedad API para el producto final del proceso de craqueo

4.4.8 Comparacion de resultados

El producto final que nos interesa son los hidrocarburos medios por lo que se realiza la caracterización del mismo para comparar sus propiedades con las del diesel#2. Los resultados de la caracterización de los productos finales de los diferentes procesos de craqueo se presenta en la Tabla 4.14

Tabla 4.14 Caracterización producto final

Ensayo	Unidad	Proceso				Diesel#2 Comercial
		Craqueo Térmico	Craqueo Catalítico Al/Si	Craqueo Catalítico Al/Si Zn 1%	Craqueo Catalítico Al/Si Zn 2%	
Temperatura destilación 90%	[°C]	354	342	343	345	350
Viscosidad cinemática	[cSt]	4.65	4.67	4.78	4.72	3.71
Punto de inflamación	[°C]	65	68	69	70	59
Contenido de agua y sedimentos	[-]	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
Corrosión lámina de cobre	[-]	1b	1a	1a	1a	1a
Contenido de azufre	% p/p	0.1614	0.1403	0.1305	0.1264	0.365
Gravedad API	[°API]	37.5	38.9	38.5	39.1	35.8

Los productos obtenidos al final del proceso de craqueo catalítico y térmico, poseen mejores características que el producto inicial. Sus propiedades cumplen todos los requisitos para ser considerados diesel #2 comercial e incluso producto obtenido del craqueo del aceite lubricante usado supera las propiedades del diesel#2 comercial por ejemplo en el parámetro de contenido de azufre es muy bajo lo que significa que no tendrá un efecto nocivo en las partes del motor.

4.5 Comparación del rendimiento de craqueo térmico y catalítico

A continuación, se muestra el rendimiento de los diferentes tipos de hidrocarburos obtenidos durante los procesos de craqueo térmico y catalítico.

En la Figura 4.34 se muestra la distribución de productos obtenidos en el proceso de craqueo térmico a 350 °C. Se observa que el rendimiento de hidrocarburos medios es del

63%, y el 3% corresponde a los hidrocarburos livianos. Estos dos productos son los de mayor interés comercial y como fuente energética. Los hidrocarburos pesados representan el 15%, lo cual indica que aún queda una cantidad importante de hidrocarburos por ser craqueados y que el proceso debe ser mejorado. Las pérdidas se ocasionan por la presencia de hidrocarburos de bajo peso molecular, el residuo son los hidrocarburos que al momento de fraccionar el producto resultado del craqueo se quedan en el fondo del reactor.

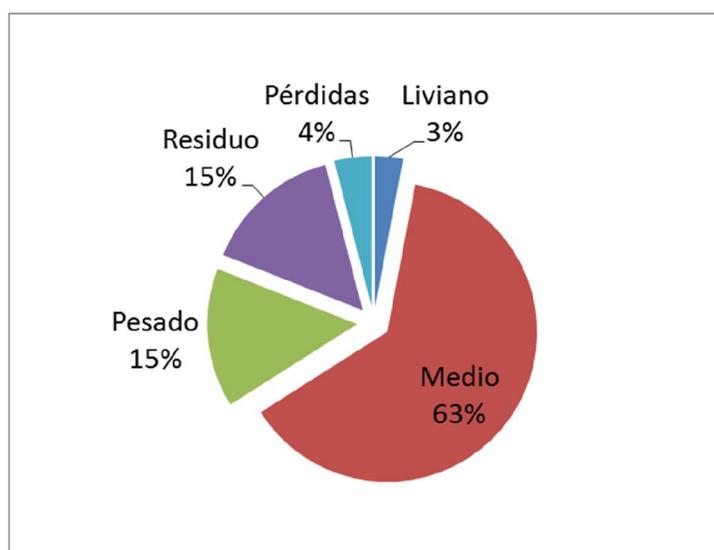


Figura 4.34 Rendimiento del proceso de craqueo térmico

Las Figura 4.35, Figura 4.36 y Figura 4.37 muestran el porcentaje de rendimiento obtenido para la reacción catalizada por el aluminio/silicato sin metal y con Zinc al 1% y 2%, respectivamente.

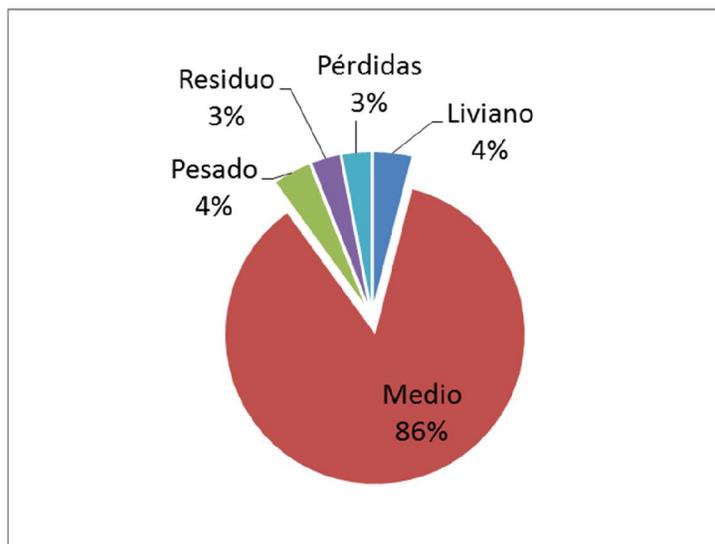


Figura 4.35 Rendimiento del proceso de craqueo catalítico Al/Si

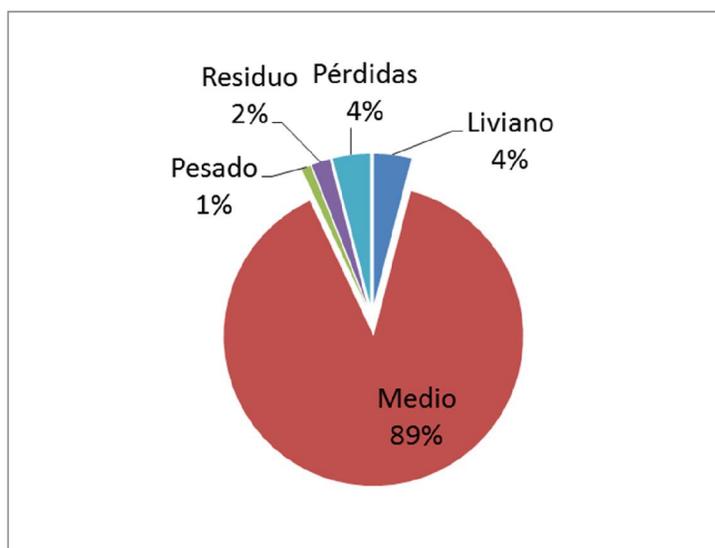


Figura 4.36 Rendimiento del proceso de craqueo catalítico Al/Si Zn 1 %

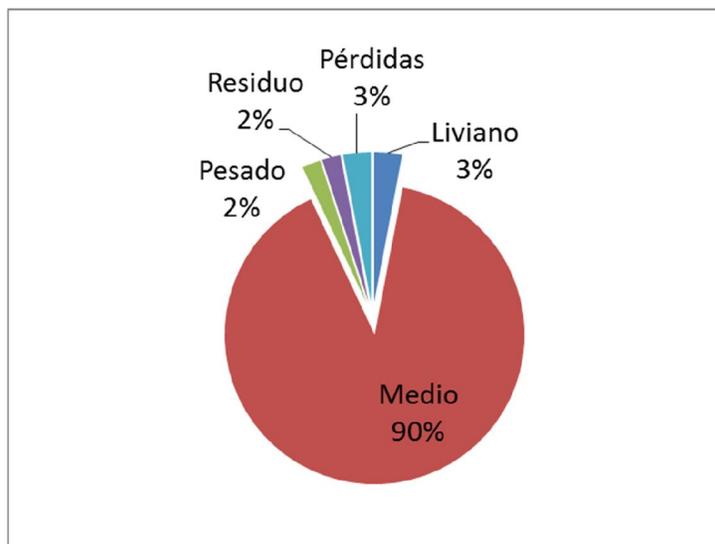


Figura 4.37 Rendimiento del proceso de craqueo catalítico Al/Si Zn 2 %

Como podemos observar el porcentaje de rendimiento de productos medios obtenidos después del fraccionamiento del producto de craqueo catalítico, es mayor al porcentaje de hidrocarburos medios obtenidos para la reacción de craqueo térmico. Esto nos indica que la presencia del catalizador tiene un efecto directo en el rendimiento y selectividad de la reacción.

El mayor porcentaje de hidrocarburos medios se obtiene para la reacción catalizada por Al/Si con Zn 2% con un valor de 90%, el cual es un valor alto comparado con el rendimiento del craqueo térmico que solo se obtiene el 63%, y con los otros catalizadores Al/Si y Al/Si Zn 1%, que se obtienen 86 y 89 % de rendimiento, respectivamente. El rendimiento obtenido para los catalizadores con Zn al 1 y 2% no difiere mucho. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que un parámetro de gran importancia es el tiempo de reacción de cada proceso que es mucho menor para la reacción catalizada por el aluminio/silicato con Zn al 2%. En la Figura 4.38 se observa como la conversión aumenta con el tiempo de reacción, los datos de conversión se toman a una temperatura de reacción de 330 °C.

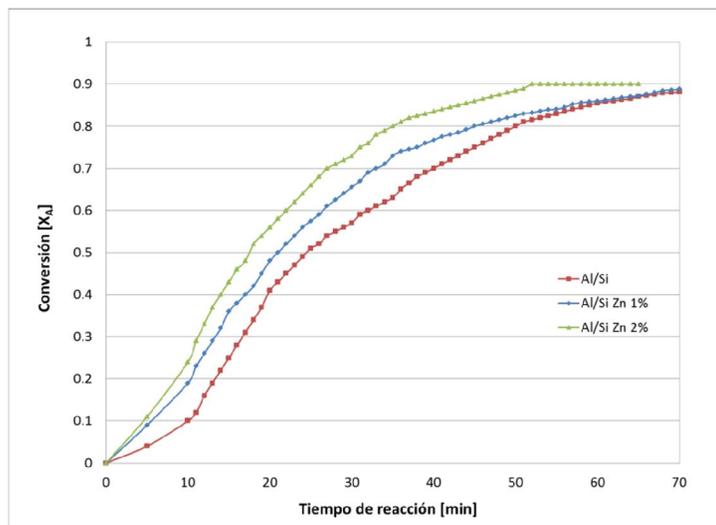


Figura 4.38 Conversión vs tiempo de reacción para los diferentes aluminosilicatos

5 Diseño de un reactor catalítico de lecho fijo a escala laboratorio para la obtención de diesel#2 sintético

Una vez estudiada la cinética de la reacción de craqueo catalítico de aceite lubricante usado, se procede a diseñar el reactor de lecho fijo necesario para continuar con la investigación del proceso del craqueo catalítico del aceite usado.

5.1 Definición del proceso

Los estudios previos realizados acerca del catalizador óptimo para la reacción de craqueo catalítico de aceite usado se determina que el mejor catalizador para usar en esta reacción es el aluminio-silicato con Zn 2% , usando los datos obtenidos del estudio cinético, se diseña el reactor de lecho fijo.

Se desea llevar a cabo un proceso continuo de flujo ascendente. El aceite lubricante usado entra por la parte inferior del reactor con la ayuda de una bomba peristáltica, y pasa por la sección de calentamiento, la cual consiste de un tubo de vidrio que posee una niquelina para calentar el aceite hasta 300 °C. El aceite asciende por el lecho fijo donde se encuentra el catalizador. El producto craqueado se condensa en un condensador y se recupera en un recipiente graduado, mientras que el producto no craqueado será recolectado en un recipiente buffer para posteriormente ser reingresado al reactor. El producto craqueado condensado se recoge en una probeta para posteriormente ser fraccionado. En este proceso se recuperan los hidrocarburos medios en los que se encuentra el diesel#2. En la Figura 5.1, se muestra un diagrama de bloques del proceso de craqueo catalítico.

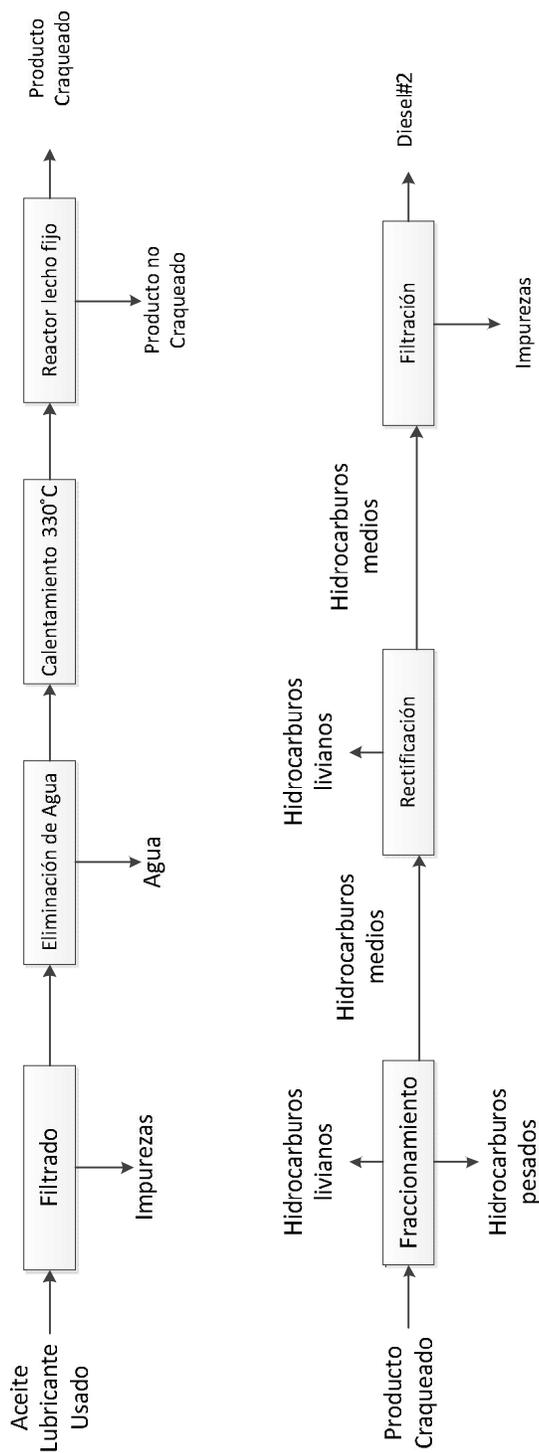


Figura 5.1 Proceso de craqueo en reactor de lecho fijo

5.2 Diseño del reactor

Utilizando los datos cinéticos obtenidos para la reacción de craqueo catalítico con Zn 2% a 300 °C y la ecuación de diseño de un reactor tubular isotérmico, se determina la cantidad de catalizador necesario para llevar a cabo la reacción y la altura necesaria de la columna de craqueo. A partir del balance de masa para un reactor PFTR isotérmico se puede derivar la ecuación de diseño presentada en Ec. 11, para encontrar la masa de catalizador necesaria para alcanzar la conversión deseada. En la Tabla 5.1 se presentan los parámetros utilizados para el diseño del reactor.

Tabla 5.1 Valores de los parámetros para el diseño del Reactor Catalítico

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Temperatura	T	[°C]	330
Constante Cinética	k	[$\frac{1}{\text{min}}$]	0.04486
Orden de reacción	n	[-]	1
Caudal	v	[$\frac{L}{\text{min}}$]	0.02
Densidad Catalizador	ρ_b	[$\frac{g}{L}$]	146.6
Conversión deseada	X_A	[-]	0.8

El caudal descrito en la tabla anterior, se obtiene basándose en el volumen de la sección de calentamiento del reactor que es de 188 mL y utilizando 30 minutos como tiempo de calentamiento necesario para elevar la temperatura del aceite a 330°C. Este tiempo de calentamiento se toma de acuerdo a la experiencia obtenida de los experimentos realizados en el reactor intermitente.

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r'_A} \quad \text{Ec. 12}$$

donde:

$$\begin{aligned}
 W &= \text{masa el catalizador} && [g] \\
 F_{A0} &= \text{flujo molar} && \left[\frac{mol}{min} \right] \\
 X_A &= \text{conversión} && [-] \\
 r'_A &= \text{velocidad de reacción} && \left[\frac{mol}{gramos\ catalizador \cdot min} \right]
 \end{aligned}$$

Resolviendo la Ec. 12, para una reacción de primer orden y reemplazando con los valores de la Tabla 5.1 se obtiene la masa del catalizador necesaria para el diseño del reactor de lecho empacado como se presenta en la Tabla 5.2 .

$$W = \frac{v}{k} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)} \quad \text{Ec. 13}$$

Tabla 5.2 Masa del catalizador reactor de lecho fijo

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Masa de Catalizador	W	[g]	0.718
Volumen Catalizador	V_{cat}	[mL]	4.89

El valor del tiempo de residencia en el reactor se calcula con el volumen del lecho empacado y el caudal al que ingresa la alimentación. Sabiendo que:

$$\tau = \frac{V}{v} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde:

$$\begin{aligned}
 \tau &: \text{Tiempo de residencia} && [min] \\
 V &: \text{Volumen del reactor} && [mL] \\
 v &: \text{Caudal de la alimentación} && \left[\frac{mL}{min} \right]
 \end{aligned}$$

Tabla 5.3 Volumen del reactor y tiempo de residencia

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Volumen del reactor	V	$[mL]$	157
Caudal de alimentación	v	$\left[\frac{mL}{min}\right]$	20
Tiempo de residencia	τ	$[min]$	7.85

La altura total de la columna de craqueo se obtiene utilizando la altura de la masa del catalizador del lecho fijo y se determina que es de 50 cm, con esta altura se asegura que el producto craqueado se separe del aceite lubricante sin craquear y pase al condensador. El diámetro de la columna es de 2 cm para que no exista gradiente de temperatura radial en la columna.

Posteriormente, se encuentra la potencia necesaria para calentar el aceite a la temperatura de craqueo, mediante la resolución de la siguiente ecuación:

$$\int_{t_1}^{t_2} Q dt = m \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad \text{Ec. 15}$$

Donde:

Q	:	Calor necesario para el calentamiento del aceite	$\left[\frac{J}{s}\right]$
C_p	:	Capacidad calorífica del aceite	$\left[\frac{J}{g^{\circ}C}\right]$
m	:	Masa del aceite lubricante	$[g]$
T_i	:	Temperatura inicial del aceite	$[^{\circ}C]$
T_f	:	Temperatura final del aceite	$[^{\circ}C]$

Los datos necesarios para encontrar el calor necesario para calentar el aceite lubricante usado se encuentran en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4 Datos necesarios para encontrar el calor necesario para calentar e aceite lubricante usado a 300°C

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Temperatura inicial	T_i	[°C]	20
Temperatura final	T_f	[°C]	330
Tiempo inicial	t_i	[min]	0
Tiempo final	t_f	[min]	30
Masa muestra	m	[g]	200
Densidad de la muestra	ρ_{Ac}	$\left[\frac{g}{cm^3}\right]$	0.877
Capacidad Calorífica	Cp_{Ac}	$\left[\frac{J}{g^{\circ}C}\right]$	$\frac{0.758 + 0.00339(T + 273)}{\rho^{0.5}}$

Remplazando los valores de la Tabla 5.4 en la Ec. 14 obtenemos el calor necesario para calentar el aceite previo su ingreso al reactor catalítico que se presenta en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5 Calor necesario para la manta de calentamiento

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Calor añadido	Q	$\left[\frac{J}{s}\right]$	196.14
Calor añadido	Q	[kW]	0.196

La manta de calentamiento utilizada para el reactor de lecho fijo, fue elaborada en un proyecto previo de investigación de la reacción catalítica de aceites lubricantes usados. Esta niquelina se elaboró en el Laboratorio de Física de la Universidad San Francisco de Quito, usando una niquelina de 1000 Watts, un dimmer, alambre siliconado y un enchufe. El largo de la niquelina es de 2.50 metros y la potencia máxima es de 1492 watts. Se realiza una curva de calibración del dimmer para conocer la potencia suministrada al ser accionado, usando medidor de voltaje en la niquelina.

Tabla 5.6 Calibración dimmer

Marca	Potencia	Unidad
0	0	[W]
1	0	[W]
2	0	[W]
3	0	[W]
4	867	[W]
5	1011	[W]
6	1155	[W]
7	1252	[W]
8	1348	[W]
9	1420	[W]
10	1492	[W]

En el reactor de lecho fijo de flujo ascendente se colocan dos termocuplas y un controlador de temperatura. Este controlador por medio de un relé, enciende o apaga la resistencia pero no regula automáticamente la potencia de la niquelina, para esto se utiliza el dimmer. El relé es un interruptor controlado por un circuito eléctrico que recibe la señal del controlador y acciona o apaga la resistencia dependiendo del setpoint de temperatura.

Utilizando los parámetros encontrados de las ecuaciones de diseño se diseña el reactor en AutoCAD para posteriormente ser construido (Figura 5.2).

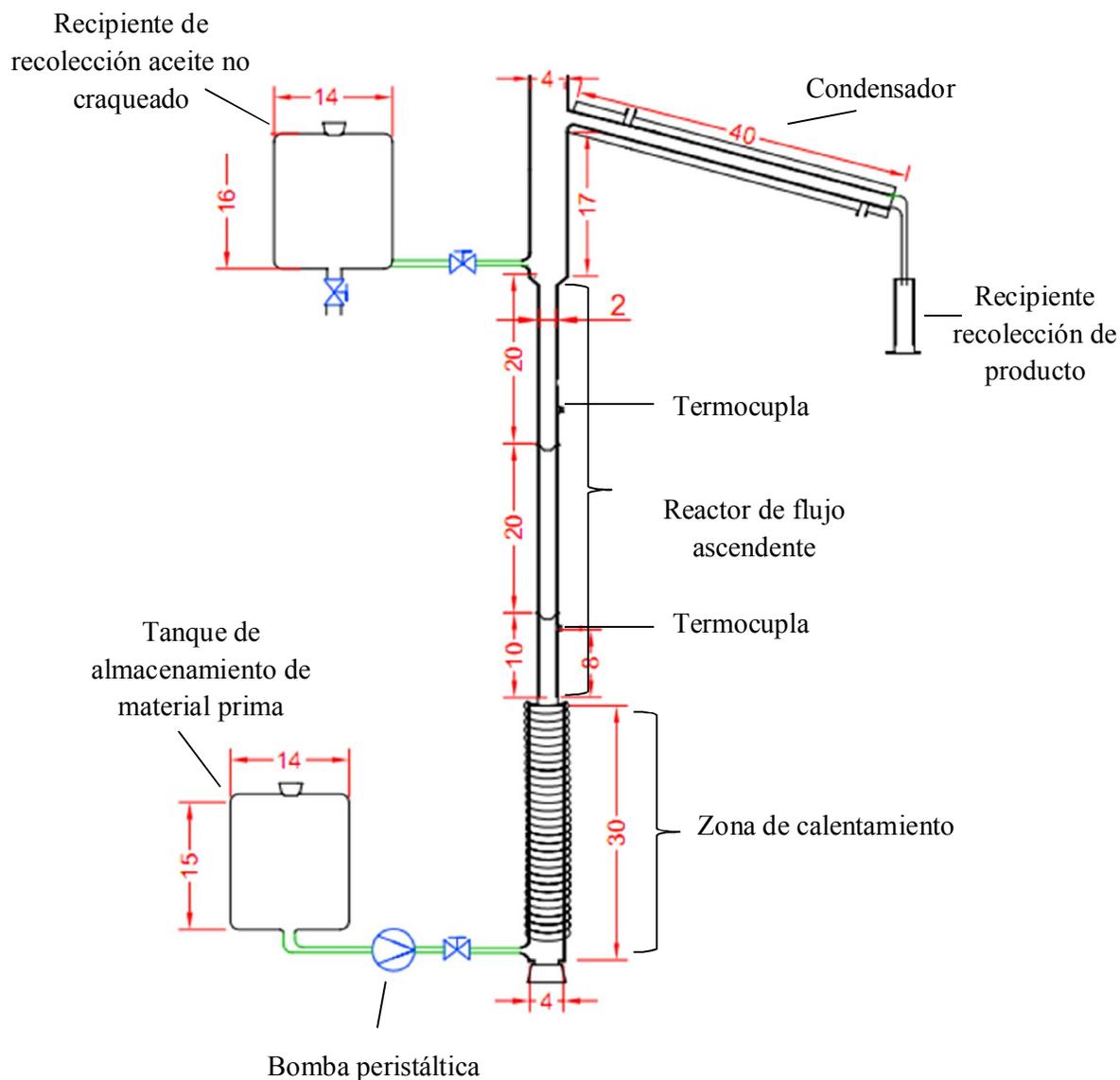


Figura 5.2 Diagrama reactor de lecho fijo de flujo ascendente

5.3 Construcción y montaje del reactor

El reactor se construye en el taller Saigón del Ecuador en vidrio resistente a altas temperaturas bajo las especificaciones detalladas en Figura 5.2 en el capítulo anterior. Una vez construido el reactor, se conectan los diferentes equipos que lo componen. En la Figura 5.3 se observa la bomba peristáltica marca MASTERFLEX, que impulsará al aceite lubricante por la columna de craqueo.



Figura 5.3 Bomba peristáltica MASTERFLEX para alimentación de material prima

Para regular el caudal de la alimentación de la bomba se utiliza una válvula de control de flujo marca MINDMAN, que se observa en la Figura 5.4.



Figura 5.4 Válvula de control de flujo MANDMAN, para regular el caudal de entrada de alimentación

La sección de calentamiento consiste en la niquelina enrollada sobre el tubo de vidrio resistente a altas temperaturas, posteriormente esta será cubierta con lana de vidrio para aislar térmicamente al sistema.



Figura 5.5 Sección de calentamiento con niquelina enrollada

En la columna de craqueo (Figura 5.6) existen dos termocuplas, una antes del ingreso al lecho fijo catalítico y una a la salida. La termocupla que controla el accionamiento de la resistencia es la que se encuentra al principio de la columna de craqueo.

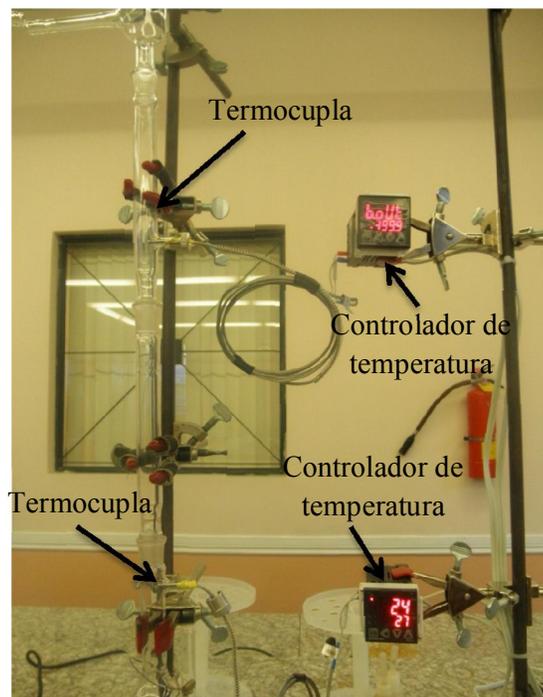


Figura 5.6 Columna de craqueo de lecho fijo de flujo ascendente

En la parte superior de la columna de craqueo, se encuentra la sección en donde se separa el producto craqueado y consta de una salida para el producto no craqueado que será reingresado al reactor y otra con un termómetro en la parte superior para el paso del producto craqueado al condensador.



Figura 5.7 Separación de producto craqueado

El recipiente para el producto no craqueado que se muestra en Figura 5.8, se construye en vidrio resistente a altas temperaturas ya que el aceite no craqueado abandonará el reactor a una temperatura de alrededor de 310 °C.



Figura 5.8 Recipiente de recolección de producto no craqueado

El producto craqueado pasa por un condensador (Figura 5.9) para luego ser recolectado en el recipiente graduado que se observa en la Figura 5.10.



Figura 5.9 Condensador de producto craqueado



Figura 5.10 Recolección de producto craqueado

El producto craqueado recolectado, posteriormente será fraccionado para obtener los hidrocarburos medios en los que se encuentra el combustible con características de diesel#2.

5.4 Puesta en marcha del reactor

Una vez armado el reactor de lecho fijo de flujo ascendente (Figura 5.11) se procede a realizar su puesta en marcha en frío con agua para controlar la existencia de fugas y el buen funcionamiento del reactor y posteriormente la puesta en marcha en caliente con el aceite lubricante usado.



Figura 5.11 Reactor de lecho fijo armado en el Laboratorio de Desarrollo de Energías Alternativas

5.4.1 Puesta en marcha en frío del reactor de lecho fijo con agua

Una vez armado el reactor de lecho fijo, se bombea agua en su interior y se llena la sección de calentamiento. El controlador de temperatura se coloca en 100 °C y el agua en el interior se empieza a calentar. Cuando la temperatura en las termocuplas marcan alrededor de 90 °C empiezan a aparecer las primeras gotas de condensado en la probeta. En la Figura 5.12, se observa la sección de la columna de craqueo de flujo ascendente con agua en su interior.

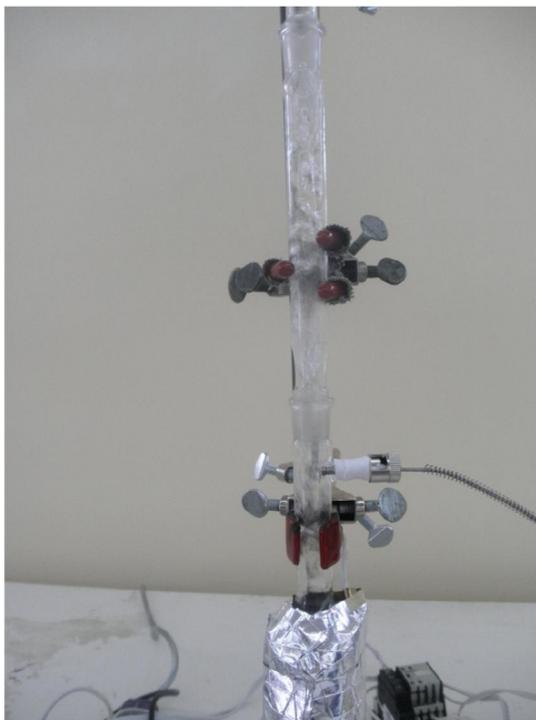


Figura 5.12 Columna de craqueo con agua

5.4.2 Puesta en marcha en caliente del reactor de lecho fijo con aceite

Cuando se han descartado la presencia de fugas en el reactor, se inicia con la puesta en marcha del reactor de lecho fijo con aceite lubricante usado como se observa en la Figura 5.13. El aceite ingresa por acción de la bomba hasta llenar la sección de calentamiento. Se enciende el relé y las termocuplas y se da inicio al calentamiento del aceite lubricante. Es muy importante subir la potencia del dimmer de forma gradual y lentamente para mantener un calentamiento controlado. Primero se desea eliminar trazas de agua por lo que se calienta a 100 °C y se mantiene a temperatura constante durante 3 horas. A continuación, se incrementa la temperatura a una tasa de 0.5-1.0 °C/min hasta alcanzar la temperatura deseada de 330 °C a la cual se llevará a cabo el craqueo catalítico del aceite lubricante usado con el aluminio-silicato dopado con Zn al 2 %. El producto del craqueo catalítico se condensa hasta caer en la probeta mientras que el residuo no craqueado ingresa al tanque de recolección para posteriormente ser reingresado en el reactor de lecho fijo.



Figura 5.13 Reactor de lecho fijo de flujo ascendente con aceite lubricante usado

6 Craqueo de otros desechos de cadenas largas de hidrocarburos

En el proyecto, también se estudia la factibilidad de convertir plásticos u otros hidrocarburos de cadena larga en combustibles líquidos. Para este caso, se toma el polietileno de baja densidad y se estudia su aplicabilidad al proceso de craqueo térmico.

6.1 Craqueo térmico

Al igual que el proceso de craqueo térmico del aceite lubricante usado, la muestra de plástico se introduce en un reactor de vidrio resistente a altas temperaturas. El plástico es pesado y cortado para obtener mayor área de contacto y que se derrita fácilmente (Figura 6.1).

Se introduce el plástico en el reactor (Figura 6.2) y se enciende el equipo de craqueo a una potencia del 50% por 30 minutos, a partir de ese tiempo, la potencia se incrementa a una tasa de 10 watts por hora hasta alcanzar la potencia de 80%. La temperatura del reactor alcanzada a esta potencia es de 300 °C. El polietileno de baja densidad va dendiéndose y después de alrededor de 4 horas, se obtiene en la probeta el producto craqueado. El producto craqueado es fraccionado para eliminar los hidrocarburos livianos y pesados de los medios que son la fracción de mayor interés.

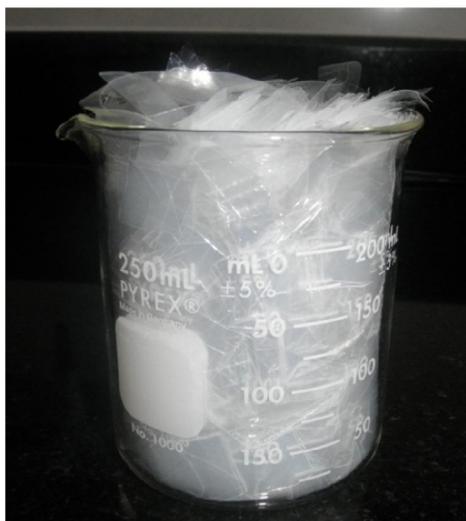


Figura 6.1 Muestra de polietileno de baja densidad



Figura 6.2 Reactor de craqueo con polietileno de baja densidad

El proceso de craqueo da como resultado hidrocarburos livianos medios y pesados que poseen un color amarillo turbio (Figura 6.3). Los hidrocarburos pesados se quedan en el fondo del balón y poseen el aspecto de una cera o grasa (Figura 6.4).



Figura 6.3 Producto del Craqueo Térmico



Figura 6.4 Subproducto del craqueo térmico del polietileno de baja densidad

A continuación se muestra el rendimiento de la reacción de craqueo térmico del polietileno de baja densidad. Se observa en la Figura 6.5 que se obtiene un 80% de producto craqueado y 16 % de cera.

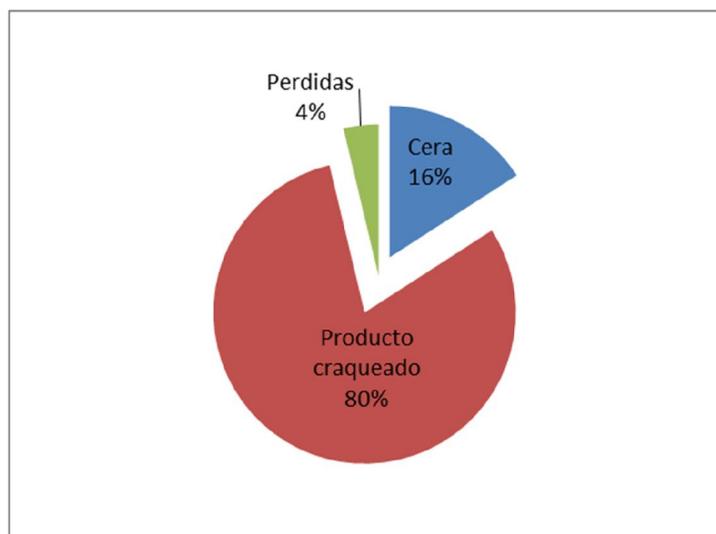


Figura 6.5 Rendimiento del craqueo LDPE

Posteriormente, se lleva a cabo la destilación fraccionada del producto craqueado, cuyo objetivo es eliminar los hidrocarburos livianos y obtener hidrocarburos medios los cuales se encuentran en el diesel#2. En la Figura 6.6 se muestran las fracciones obtenidas.

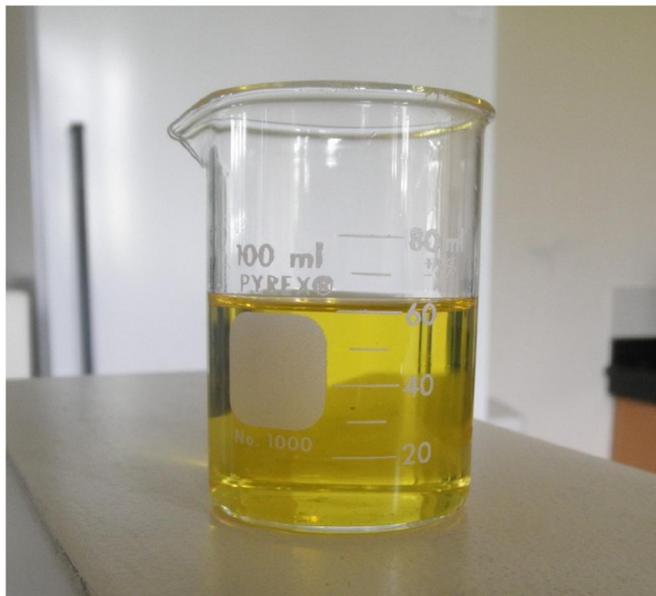


Figura 6.6 Producto final craqueo térmico

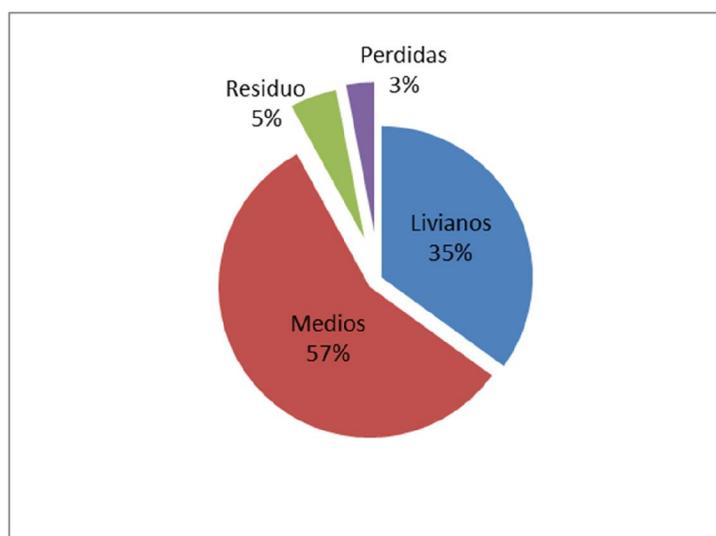


Figura 6.7 Rendimiento destilación fraccionada del craqueo térmico de LDPE

Como podemos observar, el porcentaje de hidrocarburos livianos es relativamente alto, lo que limita la cantidad de producto deseado obtenido. Llama la atención la cantidad de productos livianos, y la separación de estos hidrocarburos es importante ya que afectan las características del combustible final obtenido. Este resultado es esperado ya que el polietileno proviene de la polimerización del monómero de etileno.

6.2 Caracterización producto final

El producto de la destilación fraccionada es caracterizado de acuerdo a las normas establecidas para los hidrocarburos y se obtienen los siguientes resultados.

Tabla 6.1 Caracterización Producto del Craqueo LDPE

Ensayo	Unidad	Producto Final	Diesel #2 Comercial	
			Mínimo	Máximo
Temperatura destilación 90%	[°C]	288	-	360
Viscosidad cinemática	[cSt]	2.18	2.5	6
Punto de inflamación	[°C]	58	51	-
Contenido de agua y sedimentos	[-]	0.00	-	0.05
Corrosión lámina de cobre	[-]	1 ^a	-	1c
Contenido de azufre	% p/p	0.009	-	07
Gravedad API	[° API]	27.9	32	39

Se observa que el producto no cumple con dos de los criterios de ensayo para ser considerado y comercializado como diesel#2. Tanto la viscosidad cinemática como la gravedad API se encuentran por debajo de los valores para diesel#2, mientras que si se cumplen con los requerimientos de los demás parámetros.

7 Conclusiones y Recomendaciones

Este proyecto de investigación, estudia la cinética de la reacción de craqueo térmico y catalítico del aceite lubricante usado para la obtención de combustibles líquidos que cumplan con las especificaciones de diesel#2.

Los catalizadores usados en este estudio, se seleccionaron de un estudio previo realizado en el cual se determina que la matriz de Al/Si dopada con Zn al 1 y 2 % son los mejores catalizadores para la reacción disminuyendo la temperatura de reacción y aumentando la selectividad del producto. Los aluminio/silicatos, se sintetizan en el Laboratorio de Química e Ingeniería Química de la USFQ, los cuales consisten en una matriz de aluminio/silicato con Zn en diferentes proporciones.

Antes de realizar el análisis cinético de la reacción de craqueo del aceite lubricante usado, este debe ser caracterizado. Todos los análisis se llevan a cabo en el Laboratorio de Control de Calidad del Terminal de Producto Limpios “El Beaterio”, bajo las normas ASTM e INEN correspondientes para cada ensayo. Los resultados obtenidos son viscosidad cinemática de 113.14 [cSt], gravedad API 29.6 [°API], ensayo de la lamina de cobre 3a, punto de inflamación 69 [°C], 0.364 [%p/p] porcentaje de azufre y la temperatura de destilación del 95% 380 [°C]. Los valores de todos estos ensayos se encuentran fuera de los requerimientos para diesel#2.

Posteriormente, se llevan a cabo los experimentos requeridos para el análisis cinético de la reacción de craqueo térmico y catalítico del aceite lubricante usado.

Los experimentos de craqueo se llevan a cabo en un reactor batch de vidrio resistente a altas temperaturas. Para determinar la cinética de la reacción del craqueo térmico del aceite lubricante usado se varía el parámetro de la temperatura y mediante el método diferencial de análisis de datos experimentales, obtenemos que el orden de reacción es de 1.0 con una energía de activación de $370.39 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$. Observamos que la temperatura de reacción debe ser entre 340 y 360 para obtener una conversión aceptable del aceite lubricante usado.

Para las reacciones catalíticas, se agrega catalizador en un 1% a la mezcla reactiva para cada experimento para los diferentes catalizadores, Al/Si, Al/Si Zn 1% y Al/Si Zn 2%.

En la reacción de craqueo catalizada por la matriz de Al/Si, se obtiene que el orden de reacción es de 1.0 con una energía de activación de $304.07 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$.

Para la siguiente reacción de craqueo, con Al/Si Zn 1%, se obtiene un orden de reacción de 0.80 con una energía de activación para el proceso de $280.71 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$.

Finalmente, para la reacción catalizada por Al/Si Zn 2%, se obtiene una energía de activación de $278.37 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ y un orden global de reacción promedio de 0.90.

La energía de activación se reduce en más de $60 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ con la adición de los catalizadores de Al/Si.

La principal diferencia entre el craqueo térmico y catalítico es el rendimiento de la reacción ya que se obtuvo, para el craqueo térmico, 63%, para el Al/Si, 86%, para el Al/Si con Zn 1% 89% y para el catalizador con Zn al 2%, 90% de rendimiento.

El producto final de los diferentes procesos de craqueo térmico y catalítico es caracterizado, y se encuentra que todos cumplen con los requerimientos necesarios del diesel#2.

El uso del catalizador permite alcanzar conversiones altas con condiciones de reacción moderadas, es decir, la temperatura de craqueo se logra reducir de 350 °C en el proceso térmico a 330°C en el proceso catalítico alcanzándose una selectividad y conversión alta.

Utilizando los datos cinéticos para la reacción catalizada por el catalizador de Al/Si con Zn al 2%, se diseña el reactor de lecho fijo para posteriormente ser construido en vidrio resistente a altas temperaturas.

Adicionalmente, se realiza el craqueo térmico del termoplástico polietileno de baja densidad. Este estudio muestra que se obtienen hidrocarburos livianos, medios y pesados.

Los livianos y medios son el producto craqueado que se condensa al salir del reactor mientras que el producto pesado se queda en el fondo del reactor y al disminuir la temperatura se convierte en una cera. El proceso de craqueo térmico dura alrededor de 4 horas y se lleva a cabo a una temperatura de 300 °C. Los hidrocarburos medios son separados mediante destilación fraccionada y el producto obtenido después de ser sometido a los ensayos de análisis normalizados se encuentra que cumple algunos requerimientos de diesel#2. Sin embargo, la gravedad API, y viscosidad están fuera de las especificaciones. El rendimiento total de hidrocarburos medios es de 57%, y existe una gran cantidad de hidrocarburos livianos debido a que el polietileno de baja densidad proviene de la polimerización del etileno. Se recomienda realizar el estudio de craqueo catalítico con zeolitas naturales dopadas con metales, ya que los costos de los precursores utilizados para la síntesis de los catalizadores usados en este proyecto es muy elevado. Se recomienda el estudio a fondo del craqueo térmico y catalítico para la conversión de plásticos, no solo polietileno de baja densidad sino también polietileno de alta densidad, poli estireno y polipropileno.

Utilizando los datos cinéticos para el catalizador de Al/Si dopado con Zn al 2%, se diseña un reactor de lecho fijo para continuar con la investigación de este proceso catalítico. El reactor es construido en vidrio resistente a altas temperaturas en el taller de Saigon del Ecuador. El reactor tiene una entrada de flujo ascendente, una sección de calentamiento que consiste en una niquelina enrollada de cobre en el tubo de vidrio. La sección de lecho fijo consta de una altura de 4 cm de catalizador para alcanzar la conversión deseada. El reactor tiene una capacidad para 200 mL de aceite lubricante usado, tomando en cuenta el aceite que se recircula. Se realiza la puesta en marcha en frío con agua y la puesta en marcha en caliente con el aceite lubricante usado.

8 Referencias Bibliográficas

1. **International Energy Agency.** *Bioenergy Project Development and Biomass Supply.* Paris : Head of Publications service, 2007.
2. **James, Carlos St.** *La Argentina y los biocombustibles de segunda y tercera generación.* Buenos Aires : Cámara Argentina de Energías Renovables, 2009.
3. **Fernández, Alex.** *Biocombustibles de segunda generación.* Madrid : Fundacion Eroski, 2008.
4. **Jungbluth, Niels, Friachknecht, Rolf y Emmenegger, Mirelle.** *Life Cycle Assessment of BTL-fuel production: Life Cycle Impact Assessment and Interpretation.* s.l. : Federal Office for Education and Science, 2004.
5. **Regúnaga, Marcelo, Ganduglia, Federico y Báez, Gloria.** *Diagnóstico y estrategias para la mejora de la competitividad de la agricultura Argentina.* s.l. : Consejo Argentino para las Relaciones Internacionales-CARI, 2008.
6. *A comparative study of recycling of used lubrication Oils using distillation, acid and activated charcoal with clay methods.* **Udonne, D.** 2011, Journal of Petroleum and Gas Engineering Vol. 2, págs. 12-19.
7. *Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils.* **Lima, Daniela G., Soares, Valerio C D y Ribeiro, Eric B.** 2, Volume: 71, Issue: 2, Publisher:, Pages: 987-996 : Elsevier, 2004, Vol. 71.
8. **ONU, United Nations Enviroment Programme.** Technical guidelines on waste oil from petroleum origins and sources. Secretariat of the Basel Convention. 2002.
9. **Comision de Medio Ambiente, Riesgos Naturales e Higiene.** Ordenanza Metropolitana 067. Distrito Metropolitano de Quito. *Libro Segundo del Codigo Municipal relacionado con el manejo Ambientalmente adecuado de Aceites Usados.* 2002.
10. **Aguirre, Brenda.** *Tesis de pregrado: Obtención de diesel#2 sintético a partir de aceites lubricantes usados.* Quito : Universidad San Francisco de Quito, 2010.
11. **Benedik Buitrón, Savina Estefanía.** *Tesis de pregrado: Estudio de diferentes catalizadores para la obtención de diesel #2 sintetico a partir del craqueo catalítico de aceite lubricante usado.* Quito : Universidad San Francisco de Quito, 2011.
12. **Valencia Community College.** *Used Motor Oil Re-Refining.* Orlando : Florida Department of Environmental Regulation, 1990.
13. **Suntaxi Llumiquinga, Renato Omar y Trujillo Cruz, José Vicente.** *Levantamiento del catastro de generadores, diseño de un plan de recolección y alternativas para la*

disposición final de los aceites usados en el cantón Rumiñahui. Quito : Escuela Politécnica Nacional, 2009.

14. **Marquez, Fernando**. *Manejo seguro de residuos peligrosos*. Concepción, Chile : Universidad de Concepción, 2008.

15. **Instituto Interamericano de Cooperacion para la Agricultura (IICA)**. *Preguntas y respuestas más frecuentes sobre biocombustibles*. San José, Costa Rica : IICA, 2007.

16. *Biodiesel production through the use of different sources and characterization*. **Singh, S.P. y Singh, Dipti**. Madhya Pradesh : Elsevier, 2010, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, Vol. 14, págs. 200-216.

17. **Valencia Community College**. *Used Motor Oil Re-Refining*. Orlando : Florida Department of Environmental Regulation, 1990.

18. *Biocombustibles: Estrategias limpias para combatir la crisis energética*. **Castillo Vásquez, Nidia Paola, Siqueiros, Cendón y Rascón Cruz, Quitín**. Chihuahua : Tecnociencia, 2011, Vol. 2.

19. **Levenspiel, Octave**. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. España : Reverté, S.A. , 1997.

20. **Fogler, Scott**. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. México : Pearson Educación, 2008.

21. **Bartholomew, Calvin H. y Farrauto, Robert J**. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. New Jersey : Jonh Wiley & Sons, Inc., 2006.

22. **Shriver, D. F., Atkins, P. W. y Langford, C.H**. *Química Inorgánica*. España : Reverté, 1998.

23. **Hidrobo, Alexis**. *Tesis de Doctorado: Síntesis y Caracterización de Aluminosilicatos Mesoporosos con Aplicación en el Craqueo Catalítico del Petróleo*. Santiago de Chile : Universidad de Chile, 2004.

24. *Physicochemical properties of high-silica zeolites (review)*. **Nefedov, B. K**. New York : Chemistry and technology of fuels and oils, 1992, Vol. 28.

25. **Bosch, Pedro y Schifter, Isaac**. La zeolita una piedra que hierve. *Ciencia para todos*. [En línea]
<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/zeolita.htm>.

26. *Reciclado químico de plásticos y aceites lubricantes usados mediante catalizadores zeolíticos*. **Sotelo, J.L., Aguado, J. y Serrano, D.P**. Madrid : Universidad Complutense de Madrid.

27. Aceites base y aditivos. *Lubricantes ELF*. [En línea] http://www.lubricantes.elf.com/es/eself.nsf/VS_OPM/E930D9465C9D42BCC1256EE500474ED0?OpenDocument.
28. **American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Petroleum Products and Lubricants.** *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*. 1998. Vol. 5.01. ASTM D-86.
29. **INEN, Instituto de Normalización Ecuatoriano.** *Productos del petróleo. Ensayo de Destilación*. 1984. NTE INEN 926.
30. **American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Petroleum Products and Lubricants.** *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids the Calculation of Dynamic Viscosity*. 1998. Vol. 5.01. ASTM D-445.
31. **INEN, Instituto de Normalización Ecuatoriano.** *Productos de petróleo. Determinación de la viscosidad cinemática en líquidos*. 1987. NTE INEN 810.
32. **American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Petroleum Products and Lubricants.** *Standard Test Method for Flash Point Tag Closed Cup Tester*. 1998. Vol. 5.01. ASTM D-56.
33. **INEN, Instituto de Normalización Ecuatoriano.** *Productos de petróleo. Punto de inflamación en copa cerrada. Método Tag*. 1984. NTE INEN 1047.
34. **American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Petroleum Products and Lubricants.** *Standard Methods for Water and Sediments in crude oils by centrifuge*. 1998. Vol. 5.01. ASTM D-130.
35. **INEN, Instituto de Normalización Ecuatoriano.** *Productos de petróleo. Determinación de agua y sedimento por centrifugación*. 1987. NTE INEN 1494.
36. **American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Petroleum Products and Lubricants.** *Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test*. 1998. Vol. 5.01. ASTM D-130.
37. **INEN, Instituto de Normalización Ecuatoriano.** *Productos de petróleo. Determinación de la corrosión sobre la lámina de cobre*. 1984. NTE INEN 927.
38. **American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Petroleum Products and Lubricants.** *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*. 1998. Vol. 5.01. ASTM D-4294.
39. **INEN, Instituto de Normalización Ecuatoriano.** *Productos Derivados del Petróleo, requisitos-diesel*. 1999. NTE INEN 1489.

40. **American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Petroleum Products and Lubricants.** *Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.* 1998. Vol. 5.01. ASTM D-1298.
41. **American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods for Petroleum Products and Lubricants.** *Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100 C.* 1998. Vol. 5.01. ASTM D-2270.
42. *Cálculo de Cinéticas Instantáneas a partir de Datos Semicontínuos de Laboratorio.* **Maya Yescas, R., León Becerril, E. y Salazar Sotelo, D.** 2004, Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol.3, págs. 233-239.
43. *Catalytic cracking reaction of used lubricating oil to liquid fuels catalyzed.* **Permsubscul , Amnat , Vitidsantx, Tharapong y Damronglerd, Somsak .** 2007, Korean J. Chem. Eng., págs. 37-43.
44. **Froment, Gilbert F. y Bischoff, Kenneth B.** *Chemical Reactor Analysis and Desing.* New York : John Wiley & Sons, 1979.
45. *Kinetic Study of Used Vegetable Oil to Liquid Fuels over.* **Charusiri, Witchakorn y Vitidsant, Tharapong.** 2005, Energy & Fuels, págs. 1783-1789.
46. *Catalytic Cracking of Used Palm Oil and Palm Oil Fatty.* **Yean-Sang Ooi, Ridzuan Zakaria, Abdul Rahman Mohamed, and Subhash Bhatia.** 2004, Energy & Fuels, págs. 1555-1561.
47. *Determination of metals in used lubricating oils by AAS using.* **Goncalves, Irene M. , Murillo, Miguel y González, Angela M.** 1998, Talanta 47, págs. 1033–1042.
48. **Paucar Sánchez, Marco Favio .** *Estudio de la actividad del catalizador circulante en la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC) de la Refinería Estatal Esmeraldas (REE).* Quito : Universidad San Francisco de Quito, 2011.
49. **Garric, M.** *Química General.* Barcelona : Reverté, 1979.