

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Craqueo Térmico en Batch de Plásticos para Producción de
Combustible Líquido**

Yuliana Jazmín Rodríguez Lamar

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniera Química

Quito, 28 de abril de 2020

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA**

**Craqueo Térmico en Batch de Plásticos para Producción de Combustible
Líquido**

Yuliana Jazmín Rodríguez Lamar

Nombre del profesor, Título académico

Daniela Almeida, Dr.-Ing.

Quito, 28 de abril de 2020

DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Nombres y apellidos: Yuliana Jazmín Rodríguez Lamar

Código: 00130432

Cédula de identidad: 1719745281

Lugar y fecha: Quito, 28 de abril de 2020

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETHeses>.

RESUMEN

Los métodos ineficientes para la eliminación de residuos plásticos causan serios problemas ambientales. Actualmente, se estudian procesos alternativos para la eliminación sostenible de estos polímeros. Una de las opciones es recuperar el potencial energético de la estructura de los plásticos y convertirlos en fracciones de hidrocarburos líquidos que podrían usarse como combustibles. Esta investigación aborda el estudio cinético del craqueo térmico de polipropileno (PP), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE) en un reactor batch. Las fracciones líquidas obtenidas del proceso se caracterizaron según los estándares ASTM y se analizaron cualitativamente utilizando un cromatógrafo de gases con espectrofotometría de masas (GC-MS). Por otro lado, las fracciones gaseosas se analizaron mediante un GC-FID. Además, el estudio cinético muestra que las reacciones de craqueo pueden describirse usando una ecuación de velocidad de primer orden y se determinó que la energía de activación más baja pertenece a PP con un valor de 367.28 kJ/mol, seguido de HDPE con 453.37 kJ/mol y LDPE con 457.96 kJ/mol. Además, el rendimiento de la reacción de LDPE con respecto al combustible líquido es más eficiente, con un valor del 72% a 390°C. El rendimiento de PP es del 62% a 375°C y requiere una temperatura más baja, mientras que el rendimiento de HDPE es del 69% y requiere temperaturas más altas. Además, se encuentra que LDPE y HDPE tienen propiedades físicas del diesel, mientras que PP corresponde a la gasolina.

Palabras clave: craqueo térmico, polipropileno, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, estudio cinético, rendimiento, Diesel, gasolina.

ABSTRACT

The inefficient methods for plastic waste disposal cause serious environmental problems. Actually, alternative processes are studied for the sustainable disposal of these polymers. One of the options is recovering the energetic potential from plastics structure and cracking them into liquid hydrocarbon fractions which could be used as fuels. This research addresses the kinetic study of thermal cracking of polypropylene (PP), high-density polyethylene (HDPE) and low-density polyethylene (LDPE) in a batch reactor. The liquid fractions obtained from the process were characterized according to ASTM standards and analyzed qualitatively using a gas chromatograph with mass spectrophotometry (GC-MS). On the other hand, the gaseous fractions were analyzed by means of a GC-FID. Additionally, the kinetic study shows that cracking reactions can be described using a first-order rate equation and it was determined that the lowest activation energy belongs to PP with a value of 367.28 kJ / mol, followed by HDPE with 453.37 kJ/mol and LDPE with 457.96 kJ/mol. In addition, the yield of LDPE reaction with respect to the liquid fuel is more efficient, with a value of 72% at 390°C. PP yield is 62% at 375°C and requires a lower temperature, while HDPE yield is 69% and requires higher temperatures. Also, it is found that LDPE and HDPE have physical properties of diesel, while PP corresponds to gasoline.

Key words: thermal cracking, polypropylene, high density polyethylene, low density polyethylene, kinetic study, performance, Diesel, gasoline.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	10
MÉTODO EXPERIMENTAL.....	13
Colección de muestras	13
Configuración experimental.....	13
Caracterización	14
Análisis cinético.....	16
RESULTADOS Y DISCUSIONES	17
Caracterización de materia prima	17
Investigación de la temperatura en el proceso de craqueo térmico	18
Análisis cinético.....	20
Caracterización de productos finales	24
CONCLUSIONES.....	28
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones experimentales para el craqueo térmico de PP, HDPE y LDPE.	14
Tabla 2. Caracterización de producto líquido.	15
Tabla 3. Contenido de ceniza y humedad de los plásticos de PP, HDPE y LDPE primarios..	18
Tabla 4. Balance de masa obtenido de la reacción de craqueo térmico a las mejores condiciones del proceso	20
Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la experimentación.	24
Tabla 6. Caracterización del producto líquido.	24

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Perfil de temperatura del reactor batch.....	13
Figura 2. Espectros infrarrojos de pellets de plástico: PP, HDPE y LDPE primarios.	17
Figura 3. Masa del reactivo consumido durante la reacción de craqueo térmico: (a) PP, (b) HDPE, (c) LDPE.....	19
Figura 4. Rendimiento de la reacción de pellets de plástico en función de la temperatura para las diferentes materias primas plásticas.	20
Figura 5. Análisis por el método diferencial: (a) PP, (b) HDPE, (c) LDPE.	21
Figura 6. Análisis por el método integral: (a) PP, (b) HDPE, (c) LDPE.	22
Figura 7. Ley de Arrhenius para la determinación de la energía de activación de: (a) PP, (b) HDPE, (c) LDPE.....	23
Figura 8. GS-MS cromatogramas – fracción líquida (a) gasolina, (b) Diesel, (c) PP, (d) HDPE, (e) LDPE.....	26
Figura 9. Cromatogramas de la fracción gaseosa. 1 Metano, 2 Etano, 3 Etileno, 4 Acetileno, 5 Propano, 6 Propileno, 7 n-Butano.....	27

INTRODUCCIÓN

Los productos plásticos tienen múltiples aplicaciones y se han convertido en elementos indispensables en la vida moderna, pero al tener un ciclo de vida corto y una inadecuada eliminación han causado graves problemas ambientales, sociales y económicos (Monteiro et al., 2018). En la última década, la producción de polímeros desechables y la generación de residuos sólidos resultante ha aumentado dramáticamente. En 1950, la producción mundial de plástico fue de 2 millones de toneladas, desde entonces, la producción anual aumentó casi 200 veces, llegando a 359 millones de toneladas en 2018. Este valor equivale a aproximadamente dos tercios de la población mundial (Ritchie & Roser, 2020).

Esta situación es una preocupación ambiental emergente debido a la falta de métodos eficientes para la eliminación de residuos plásticos. Entre el plástico producido, solo el 10% se recicla, el 25% se incinera y el 65% se libera a los océanos y vertederos (Ritchie & Roser, 2020). El principal problema con el reciclaje, que es la conversión del plástico en nuevos productos, es el trabajo intensivo requerido para clasificar el polímero, según la resina, transparencia y el color de cada producto plástico (Martínez Urreaga et al., 2015). Además, algunos plásticos no pueden reciclarse debido a su estructura y la cantidad de aditivos presentes. En la mayoría de los casos, los aditivos son tóxicos y pueden dificultar la separación del polímero principal y dañar la calidad de los nuevos productos de plástico (Thompson et al., 2009). Otro método importante para la eliminación de plásticos es la incineración, el cual es un proceso térmico que genera energía a partir de residuos plásticos utilizando turbinas de vapor. Este es el proceso más utilizado en la actualidad, pero genera gases ácidos, dioxinas cancerígenas y libera metales pesados, causando problemas en el ecosistema y en la salud de las personas (Aguado et al., 2008).

En otras palabras, el reciclaje y la incineración no logran gestionar adecuadamente la producción total de plástico. Según estadísticas, para el 2025 existirá 250 millones de toneladas de plástico en los océanos y vertederos (Mrowiec, 2017). Estos desechos en el medio marino no solo afectan la fauna y flora, también ponen en peligro la salud de las personas al amenazar la seguridad alimentaria (Lebreton et al., 2017). Por lo tanto, se ha incentivado la economía circular de plásticos, donde la responsabilidad del productor se extiende hasta la etapa posterior al consumo de la vida útil del producto con el fin de controlar el impacto ambiental de su producto; el problema radica en que la incineración de residuos de plástico también aumentó (Leal Filho et al., 2019). En la búsqueda de métodos más sostenibles y confiables para la gestión de desechos plásticos, varias investigaciones se ha centrado en recuperar el potencial energético que contienen los plásticos en su estructura, aprovechando su alta capacidad calorífica (Hazrat et al., 2015). Uno de los mecanismos estudiados es el craqueo térmico.

El craqueo térmico es la descomposición de largas cadenas de moléculas de polímero en unidades más pequeñas y menos complejas a través del calor y la presión. Puede producir el 80% en peso de un hidrocarburo líquido y este rendimiento puede optimizarse variando los parámetros del proceso de craqueo (J. P. Vas, . Ramya, A. L. Dsilva, E. Serrao, F. Demash, 2017). Las condiciones de operación, como la temperatura y la presión, tienen el mayor impacto en la velocidad de reacción e influyen en la composición de las fracciones gaseosas, líquidas y de desecho producidas durante el agrietamiento del plástico. En general, los productos obtenidos a más de 500°C son fracciones de gas; mientras que, las reacciones entre 300°C y 500°C, se obtiene una mayor cantidad de fracciones de hidrocarburos líquidos (J. P. Vas, . Ramya, A. L. Dsilva, E. Serrao, F. Demash, 2017). Estos parámetros se pueden cambiar para un proceso óptimo de craqueo térmico dependiendo del producto deseado.

En 2018, según la demanda global por tipo de polímero (Plastics Europe, 2019), la producción más alta fue de polipropileno (PP), polietileno de baja densidad (LDPE) y

polietileno de alta densidad (HDPE) con 10, 9 y 6 millones de toneladas respectivamente (Andrady & Neal, 2009). En este trabajo, los productos de hidrocarburos líquidos del craqueo térmico de PP, LDPE y HDPE se investigan utilizando un reactor batch de laboratorio. Los datos experimentales se utilizaron para realizar un estudio cinético y una comparación del rendimiento de la reacción térmica entre los diferentes pellets de plástico. Los productos obtenidos de la reacción de craqueo se caracterizaron por cromatografía de gases y de acuerdo con las normas ASTM para combustibles líquidos.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Colección de muestras

Los pellets de plástico utilizados en el estudio del craqueo térmico fueron polipropileno (PP, tipo 412MK49) de SABIC, polietileno de baja densidad (LDPE, tipo 2601) de Dow Chemical Company y polietileno de alta densidad (HDPE, tipo HS5502) de Braskem.

Configuración experimental

El equipo utilizado para el craqueo térmico de plásticos fue el destilador Precision Scientific Petroleum Herzog con una potencia máxima de 1100 W. Para cada experimento, se colocaron 40 gr de pellets de plástico (es decir, PP, HDPE y LDPE) en el reactor. Al principio, la potencia se ajustó a 550 W durante 5 minutos y luego aumentó de manera constante con una rampa de 55 W cada 5 minutos hasta alcanzar la potencia deseada. El tiempo de reacción del craqueo térmico fue de 150 minutos; es decir, cuando la temperatura de reacción permaneció constante. En la *Figura 1* se observa el perfil de temperatura con relación a la potencia del reactor batch y, las condiciones experimentales utilizadas para cada tipo de plástico se presentan en la Tabla 1.

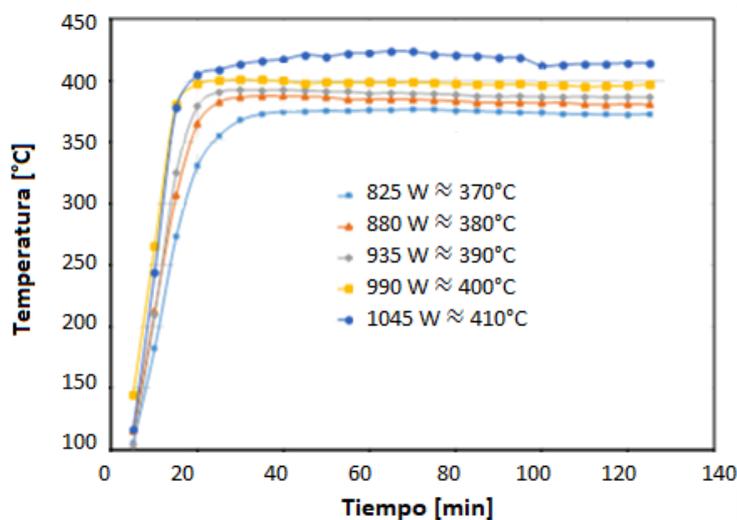


Figura 1. Perfil de temperatura del reactor batch.

Tabla 1. Condiciones experimentales para el craqueo térmico de PP, HDPE y LDPE.

Tipo Plástico	Potencia [W]	Temperatura [°C]
PP	770, 825, 858	360, 370, 375
HDPE	858, 880, 935, 990	375, 380, 390, 400
LDPE	858, 880, 935, 990	375, 380, 390, 400

Durante el procedimiento, los vapores generados por la reacción de craqueo térmico pasaron a través de un condensador antes de ingresar a un separador líquido-vapor. Las fracciones de gas se recogieron desde la parte superior del separador en una bolsa de plástico Tedlar y las fracciones líquidas se recogieron en la parte inferior en un cilindro graduado, se pesaron tanto los productos gaseosos como los líquidos. El volumen recuperado del craqueo se registró en función del tiempo.

La masa de productos gaseosos en cualquier momento, $m_G(t)$, se obtuvo multiplicando la masa de líquido en dicho momento, $m_L(t)$, por la relación entre el peso final de gas, m_{Gf} y el peso final de líquido, m_{Lf} , como se describe en la Ecuación 1

$$m_G(t) = m_L(t) \times \frac{m_{Gf}}{m_{Lf}} \quad (1)$$

Finalmente, la masa de reactivo, M_A , en cualquier momento se determinó usando leyes de conservación de masa. Esto se usa para calcular la conversión y el rendimiento a las diferentes temperaturas de reacción.

Caracterización

Los pellets de plástico se caracterizaron con un espectrómetro Cary 630 FTIR de Agilent Technologies que permitió la identificación de grupos funcionales comunes. Se usaron 5 gramos de muestra de pellets para análisis de humedad y cenizas. Estos procesos se llevaron a cabo en una estufa de secado (ECOSHEL, modelo FA-45B) a 70°C durante 48 horas y en un horno de alta temperatura (HYSC, modelo MF-03) a 550°C durante 24 horas, respectivamente.

Los métodos de caracterización utilizados para analizar los productos líquidos se basan en diferentes métodos ASTM. Los métodos y estándares para la caracterización se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización de producto líquido.

Propiedad	Método	Estándar
Densidad	Método de prueba estándar para densidad, densidad relativa o gravedad API de petróleo crudo y productos de petróleo líquido por método de hidrómetro	ASTM D-1298
Viscosidad Cinemática	Método de prueba estándar para la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (y cálculo de la viscosidad dinámica)	ASTM D-445
Punto de inflamación	Método de prueba estándar para determinación del punto de inflamación y de combustión según la prueba Cleveland de vaso abierto	ASTM D-92

(ASTM, 2005)

Se utilizó un cromatógrafo de gases modelo TRACE 1310 de Thermo Scientific con un espectrómetro de masas ISQ 7000 (GC / MS) para identificar el número de carbonos de los productos líquidos. El software utilizado fue el Chromeleon Chromatography Studio. Para el análisis se usó una columna TG-5MS (30 m x 0.24 mm; 0.25 μ m). La temperatura del GC comenzó a 50°C y se mantuvo durante 1 min, seguido de una rampa de 4°C/min hasta 280°C y se mantuvo constante durante 10 min. Se usó un caudal de helio de 1.2 mL/min, una temperatura del inyector de 320°C, un flujo de purga de 5 mL/min y un flujo dividido de 100 mL/min. El MS funcionó con un sistema de ionización de electrones (EI) en el rango de exploración completa. La fuente de iones se mantuvo a 230°C, mientras que la línea de transferencia de MS se mantuvo a 320°C.

El producto gaseoso se caracterizó usando un cromatógrafo de gases Thermo Scientific (GC) modelo TRACE 1310 con un detector de ionización de llama (FID). Se usó una columna TG Bond Q Thermo Scientific (15 m x 0.53 m; 0.20 μ m). La temperatura del GC comenzó a

30°C seguido de una rampa de 10°C/min hasta 200°C y se mantuvo durante 8 min. Se usó un caudal de helio de 2.1 mL/min, una temperatura del inyector de 250°C, un flujo de purga de 5 mL/min y un flujo dividido de 21 mL/min. La temperatura en el detector (FID) se ajustó a 200°C. Adicionalmente, se realizó una comparación cualitativa con los estándares de cromatogramas Scott Cat. No. 22566 y Scott Cat. No. 501662.

Análisis cinético

La reacción de craqueo térmico de los pellets de plástico se describe en la Ecuación 1. Los gránulos (A) producen los productos líquidos (B) y gaseosos (C) deseados.



El modelo utilizado para el estudio cinético de las reacciones de craqueo de pellets de plástico se basa en el balance de masa de un reactor batch y se presenta en la Ecuación 2., donde la velocidad de reacción es una función de la masa del reactivo.

$$R_A = \frac{dM_A}{dt} \quad (3)$$

La tasa de consumo de los pellets de plástico, R_A , está representada por la expresión de ley potencial, como se presenta en la Ecuación 3; aplicando el logaritmo, se puede linealizar para obtener los parámetros cinéticos.

$$R_A = -kM_A^n \quad (4)$$

Donde la constante cinética (k) y el orden de reacción (n) se determinaron utilizando los métodos integral y diferencial (Levenspiel, 2004), respectivamente. La constante cinética (k) está representada por la ley de Arrhenius y su expresión lineal se utilizó para obtener la energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (k_o), como se presenta en la Ecuación 5.

$$\ln(k) = \ln(k_o) - E_a/RT \quad (5)$$

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Caracterización de materia prima

El análisis FTIR se realizó para determinar la pureza de las materias primas y el potencial de conversión de plásticos en combustible líquido. Según la estructura de cada polímero, los picos de los espectros infrarrojos se encuentran en rangos específicos de número de onda, los cuales identifican los principales grupos funcionales.

Los espectros infrarrojos de PP, HDPE y LDPE están dentro del rango del número de onda $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, y se observan en la *Figura 2*. Los picos entre 3100 y 2600 cm^{-1} infieren la presencia de hidrocarburos alifáticos ($C - H_{stretch}$) como metilo (2957 y 2870 cm^{-1}) y metileno (2922 cm^{-1}) (Yan et al., 2015). Los picos a 1600 y 1100 cm^{-1} se pueden identificar como alquenos ($C = C_{stretch}$) que confirman la presencia de olefinas y los picos entre 1100 y 600 cm^{-1} pueden corresponder a alquenos y aromáticos ($C - H_{bend}$) (K.Panda, 2018). Como se observó, las largas cadenas de polímeros son materia prima con un gran potencial para descomponerse en moléculas más simples, como combustible líquido.

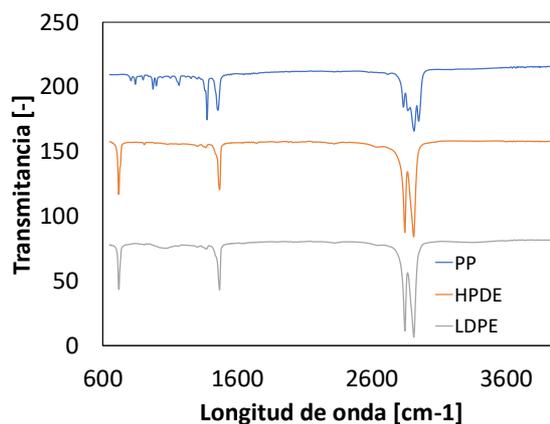


Figura 2. Espectros infrarrojos de pellets de plástico: PP, HDPE y LDPE primarios.

Se analizó el contenido de humedad y cenizas para establecer las propiedades físicas de los plásticos. la Tabla 3 indica el porcentaje de cada parámetro para los plásticos utilizados en la reacción de craqueo térmico.

Tabla 3. Contenido de ceniza y humedad de los plásticos de PP, HDPE y LDPE primarios.

Tipo Plástico	Ceniza (%)	Humedad (%)
PP	0.084	0.039
HDPE	0.073	0.045
LDPE	0.097	0.069

Investigación de la temperatura en el proceso de craqueo térmico

En esta sección se muestran los resultados de la influencia de la temperatura de craqueo en la distribución del producto. La *Figura 3* presenta la distribución de la masa de reactivo en función del tiempo a diferentes temperaturas de reacción para cada tipo de plástico. La *Figura 3 a)*, representa el comportamiento del PP. A una temperatura de craqueo igual a 360°C, la velocidad de reacción es pequeña y no se pueden observar productos líquidos y gaseosos significativos, mientras que a una temperatura de craqueo de 370-375°C, la masa del reactivo, M_A , disminuye sustancialmente con el tiempo y, en consecuencia, se obtienen los productos deseados. La *Figura 3 b) y c)* muestra que la temperatura óptima de reacción de craqueo térmico de HDPE y LDPE está en el rango de 390 - 400°C y 380 - 390°C, respectivamente. A diferencia del PP y LDPE, el HDPE requiere temperaturas más altas para la reacción de craqueo. Este comportamiento de los plásticos se debe a la resistencia de los enlaces de carbono. En el caso del HDPE, es un polímero de cadena larga con bajas ramificaciones en su estructura y un alto grado de cristalinidad; por lo tanto, tiene una alta resistencia a la degradación térmica (Mills, Nigel; Jenkins, Mike; Kukureka, 2005). El LDPE tiene una estructura ramificada y baja cristalinidad, por lo que sus enlaces se rompen fácilmente con el calor. Por otro lado, el PP tiene un grupo ($-CH_3$) y baja cristalinidad, por lo que requiere una temperatura más baja para romperse y un tiempo de reacción más corto (K.Panda, 2018).

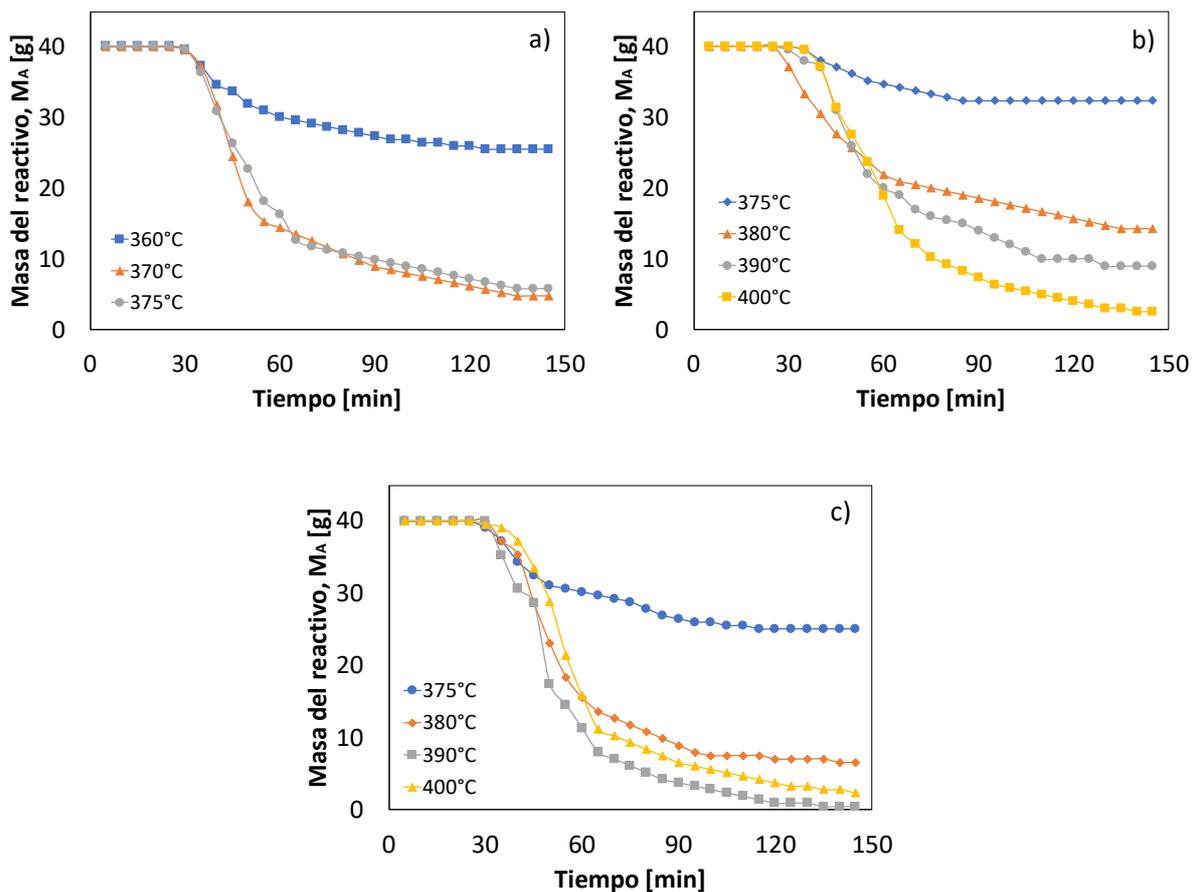


Figura 3. Masa del reactivo consumido durante la reacción de craqueo térmico: (a) PP, (b) HDPE, (c) LDPE.

La Figura 4 muestra el rendimiento de la fracción líquida a medida que aumenta linealmente con el crecimiento de la temperatura. En el caso del PP, se alcanzó un rendimiento del 26 al 62% cuando la potencia incrementó de 360 a 375°C. De manera similar, se logró un rendimiento del 13 al 69% en HDPE y del 29 al 72% de LDPE cuando la temperatura creció de 375 a 400°C y 390°C, respectivamente. Por lo tanto, se puede ver que la temperatura tiene una gran influencia en la distribución del producto.

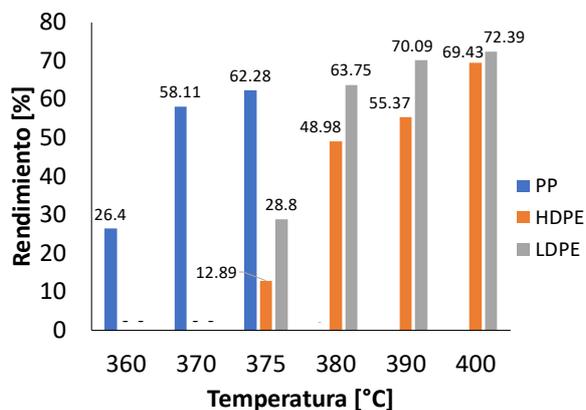


Figura 4. Rendimiento de la reacción de pellets de plástico en función de la temperatura para las diferentes materias primas plásticas.

Tomando en cuenta el estudio del rango de temperatura óptimo para la reacción de craqueo térmico, se establece que las mejores condiciones para evaluar el PP, HDPE y LDPE fueron a 375, 400 y 390°C cuando se alcanzó aproximadamente 70% de rendimiento para cada uno. A partir de esto, los porcentajes en peso obtenidos del balance de masa para las diferentes reacciones de craqueo se muestran en la Tabla 4. El aumento de temperatura no ha afectado la selectividad de los productos gaseosos, por lo tanto, sus efectos son insignificantes (Ding et al., 2012). Además, los resultados muestran que el craqueo térmico de LDPE tiene el mayor rendimiento para los productos líquidos deseados.

Tabla 4. Balance de masa obtenido de la reacción de craqueo térmico a las mejores condiciones del proceso

Tipo Plástico	Fracción Líquida (%)	Fracción Gaseosa (%)	Residuo (%)	Pérdidas (%)
PP	68.83	0.65	22.47	8.05
HDPE	73.47	0.025	11.22	15.29
LDPE	77.77	1.02	10.12	11.09

Análisis cinético

La ley de velocidad cinética del craqueo térmico se estimó utilizando tres temperaturas diferentes para PP (es decir, 360, 370, 375°C) y cuatro para HDPE y LDPE (es decir, 375, 380, 390, 400°C). La Figura 5 muestra el modelo diferencial linealizado de la expresión cinética de

la ley de potencia en un reactor batch. Se encontró un orden de reacción de 1 para los tres tipos de pellets de plástico. Luego se aplicó este orden para la definición de la constante cinética utilizando el método integral linealizado como se muestra en la *Figura 6*.

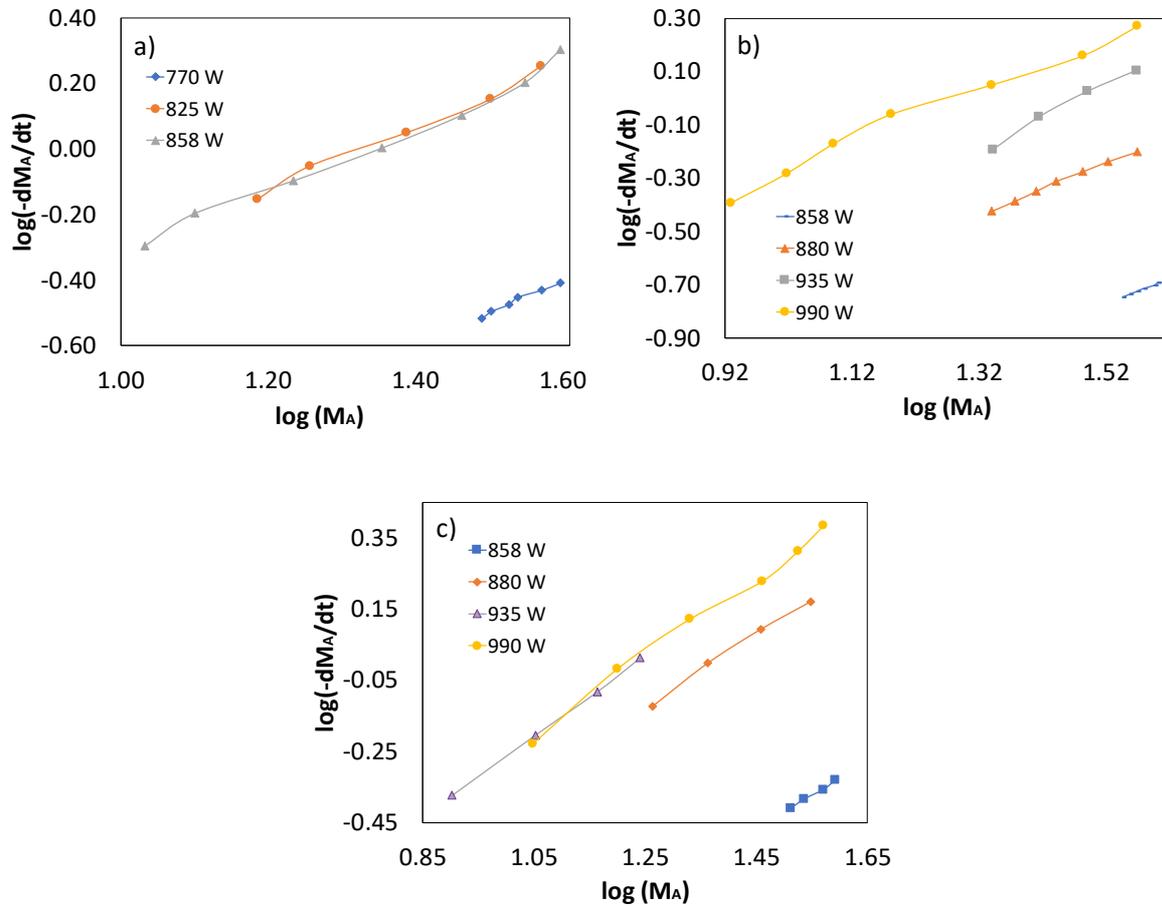


Figura 5. Análisis por el método diferencial: (a) PP, (b) HDPE, (c) LDPE.

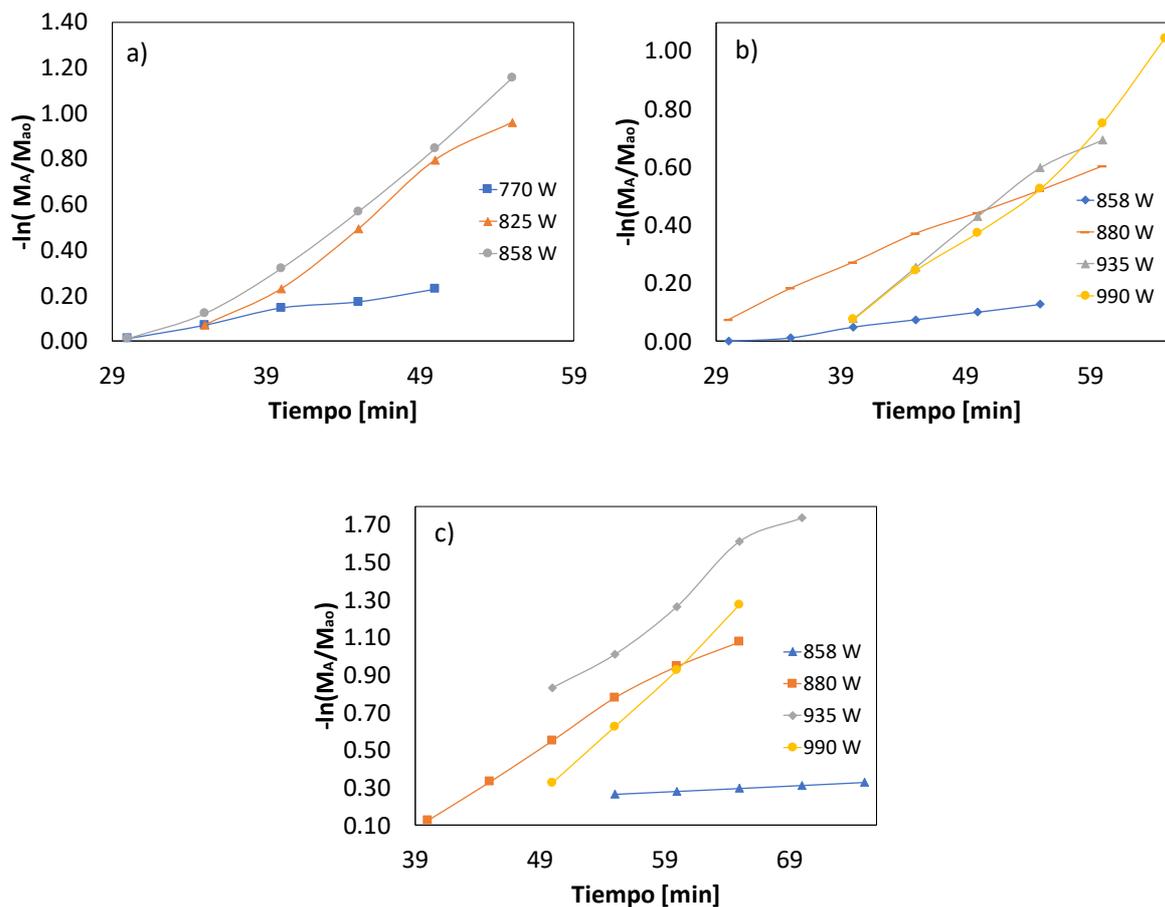


Figura 6. Análisis por el método integral: (a) PP, (b) HDPE, (c) LDPE.

La **Tabla 5** muestra los resultados obtenidos para los parámetros cinéticos utilizando ambos métodos cinéticos. Como se observa, el orden de reacción para el craqueo térmico de todos los plásticos se puede definir como de primer orden. También, se puede observar un aumento en el valor de la constante cinética k con la temperatura, exhibiendo una dependencia lineal (Ding et al., 2012). Estos valores se usaron en la ecuación de Arrhenius para determinar la energía de activación, E_a , y el factor pre-exponencial, k_0 .

La *Figura 7* muestra la ecuación de Arrhenius aplicada para cada tipo de plástico estudiado y los resultados se observan en la *Tabla 5*. La energía de activación de PP es 367.28 kJ/mol , mientras que para HDPE y LDPE se encuentran valores más altos como 453.37 y 457.96 kJ/mol , respectivamente. Estos resultados son comparables con los valores

reportados en los estudios de Yan et al. (2015) y Hazrat et al. (2015), donde las energías de activación fueron 362.6, 342.95 y 413 kJ/mol para PP, HDPE y LDPE, respectivamente. Por lo tanto, los datos pronosticados por el modelo son consistentes con los valores de la literatura con un porcentaje de error igual a 1.3, 32.2 y 10.9% para PP, HDPE y LDPE, respectivamente. También, se puede establecer que el PP es una poliolefina fácilmente degradable y se degrada a una temperatura inicial más baja que los plásticos vírgenes como HDPE y LDPE.

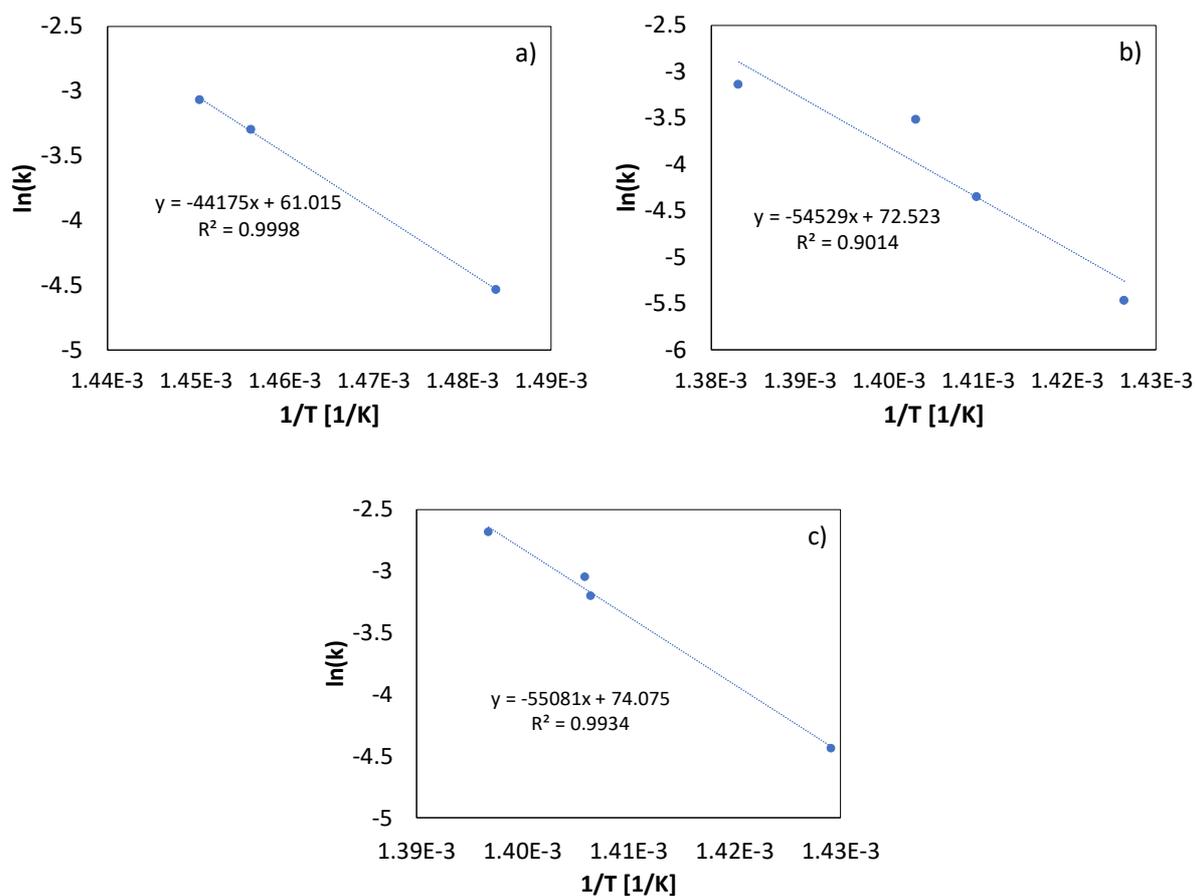


Figura 7. Ley de Arrhenius para la determinación de la energía de activación de: (a) PP, (b) HDPE, (c) LDPE.

Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de la experimentación.

Tipo Plástico	Potencia [W]	Análisis Diferencial		Análisis Integral		Parámetros Cinéticos		
		n	R^2	k	R^2	k	k_o	E_a [$\frac{kJ}{mol}$]
PP	770	0.9895	0.9782	0.0107	0.9816	3.13E-2±0.02	3.15E+26	367.28
	825	0.9917	0.9888	0.0369	0.9898			
	858	0.9780	0.9861	0.0464	0.9861			
HDPE	858	0.9449	0.9949	0.0042	0.9954	2.24E-2±0.02	3.14E+31	453.37
	880	0.9602	0.9882	0.0129	0.9882			
	935	1.3161	0.9920	0.0295	0.9902			
	990	0.9859	0.9872	0.0431	0.9855			
LDPE	858	0.9786	0.9915	0.0118	0.9909	1.95E-1±0.3	1.48E+32	457.96
	880	1.0119	0.9946	0.0406	0.9935			
	935	0.9807	0.996	0.0472	0.9853			
	990	1.0733	0.9932	0.6815	0.9960			

Caracterización de productos finales

Se caracterizaron los productos líquidos y gaseosos del proceso de craqueo a las mejores condiciones (858W/375°C para PP, 990W/400°C para HDPE y 935W/390°C para LDPE). En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se muestran las propiedades físicas del producto líquido y se comparan con los estándares de Diesel y gasolina. Como se ve, la densidad, el grado API y el punto de inflamación del producto PP están en el rango de la gasolina. Mientras que la viscosidad cinemática, la densidad, el grado API y el punto de inflamación del HDPE y LDPE están cerca de los rangos de Diesel.

Tabla 6. Caracterización del producto líquido.

	Densidad [g/cm ³]	Grados API [deg]	Viscosidad cinemática [cSt]	Punto de inflamación [°C]
PP	0.75	57.28	1.06	<24.00
HDPE	0.78	50.45	2.66	55.33
LDPE	0.79	47.20	2.73	64.67
Gasolina	0.74-0.75	57.48-59.54	0.54-0.59	-40.00
Diesel	0.85-0.87	29.70-33.40	2.0-5.0	>51

Además, se realizó un estudio cualitativo del producto líquido utilizando un GC-MS y se comparó con cromatogramas de los estándares de gasolina y Diesel. Los cromatogramas del estándar se presentan en la *Figura 8 a)* y *b)*. La *Figura 8 c)* muestra los productos líquidos

obtenidos del PP, donde se identifican cadenas cortas de hidrocarburos entre $C_9 - C_{19}$. Este rango también se observa en el cromatograma del estándar de gasolina. En estudios previos del craqueo térmico de polipropileno virgen, se identifica una distribución similar del número de carbono, $C_6 - C_{12}$, lo que indica una presencia significativa de alquenos; es decir, un mayor número de carbonos con dobles enlaces debido a la presencia del grupo CH_3 en la estructura del PP (Yan et al., 2015).

Por otro lado, la *Figura 8 d)* y *e)* representan el cromatograma de los productos de HDPE y LDPE con cadenas de hidrocarburos entre $C_9 - C_{27}$ y $C_8 - C_{27}$, respectivamente. Los resultados obtenidos se encuentran en un rango similar del cromatograma del Diesel y muestran el mismo tipo de distribución de campana. Las investigaciones de Rasul et al (2013) y Yan et al (2015) indican que la distribución de hidrocarburos de HDPE y LDPE se encuentra entre $C_1 - C_{27}$ y $C_6 - C_{30}$, respectivamente. Además, la distribución de picos dobles en todo el cromatograma indica la presencia de n-alcano y n-alqueno (1-olefinas) (Rasul Jan et al., 2013). Estos resultados confirman que a partir del craqueo térmico del PP se obtienen fracciones más ligeras correspondientes a la gasolina, a diferencia del HDPE y LDPE donde se encuentran fracciones pesadas como el Diesel.

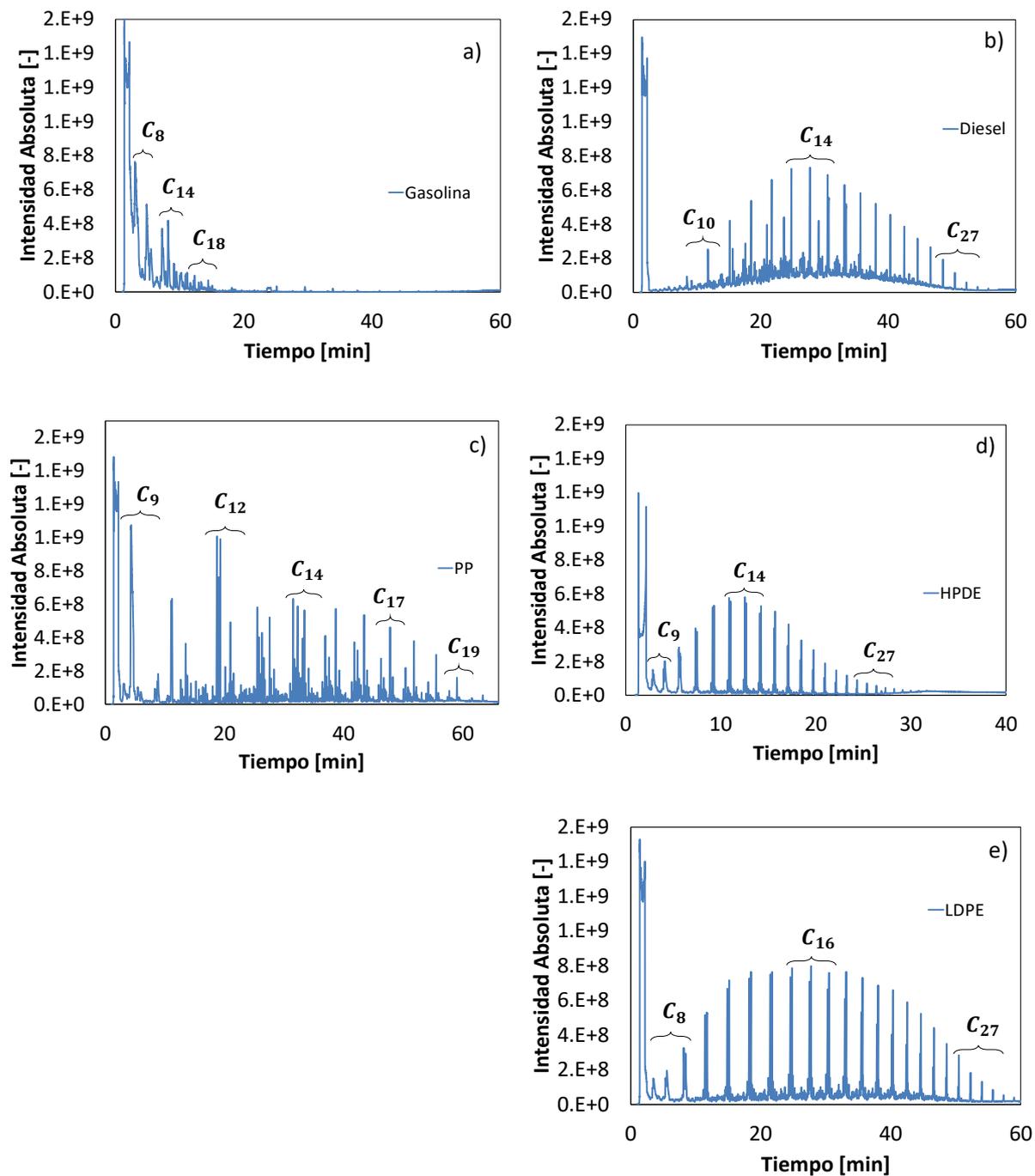


Figura 8. GS-MS cromatogramas – fracción líquida (a) gasolina, (b) Diesel, (c) PP, (d) HDPE, (e) LDPE.

Los productos gaseosos fueron analizados por GC con detector FID. Los cromatogramas del PP, HDPE y LDPE se observan en la *Figura 9*, los compuestos se determinaron en función del tiempo de retención. En todos los casos, se identifican tres picos entre el tiempo de retención de 1 a 8 minutos correspondientes a compuestos de C1-C2 como

metano, etano y etileno. Por otro lado, los picos 4 a 7 están representados por enlaces C3-C4 como acetileno, propano, propileno y n-butano en un tiempo de retención de 10 a 15 minutos.

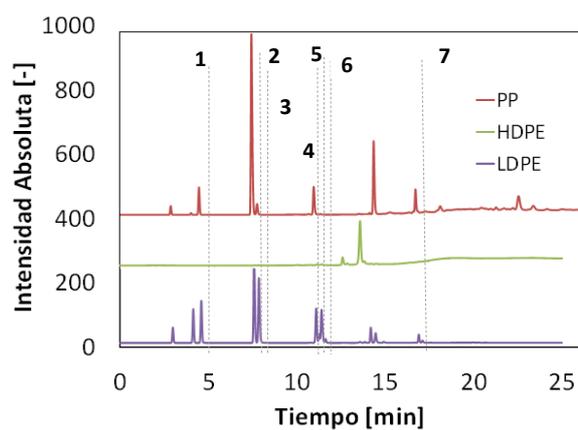


Figura 9. Cromatogramas de la fracción gaseosa. 1 Metano, 2 Etano, 3 Etileno, 4 Acetileno, 5 Propano, 6 Propileno, 7 n-Butano.

CONCLUSIONES

En esta investigación, se estudió el craqueo térmico de los pellets de plástico (es decir, PP, HDPE y LDPE) a diferentes temperaturas de reacción. Los resultados muestran que el LDPE fue el más eficiente con un rendimiento de producto líquido del 72% a 390°C. El rendimiento de PP es del 62% a 375°C y requiere una temperatura de craqueo más baja, mientras que el HDPE necesita la temperatura más alta y alcanza un rendimiento del 69% a 400°C.

El estudio cinético mostró que las reacciones de los tres tipos de plásticos son de primer orden. Además, la energía de activación más baja pertenece al PP con un valor de 367.28 kJ/mol , seguido de HDPE con 453.37 kJ/mol y LDPE con 457.96 kJ/mol .

El análisis de los productos finales obtenidos por los diferentes procesos de craqueo de plástico muestra que el PP puede cumplir con los requisitos necesarios para gasolina, mientras que los productos de HDPE y LDPE muestran características similares al Diesel.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguado, J., Serrano, D. P., & Escola, J. M. (2008). Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(21), 7982–7992. <https://doi.org/10.1021/ie800393w>
- Andrady, A. L., & Neal, M. A. (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1977–1984. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>
- ASTM D92. (2005). Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester. *Annual Book of ASTM Standards*, i(May 1964), 3–7. <https://doi.org/10.1520/D3638-12.2>
- Ding, F., Xiong, L., Luo, C., Zhang, H., & Chen, X. (2012). Kinetic study of low-temperature conversion of plastic mixtures to value added products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.013>
- Hazrat, M. A., Rasul, M. G., & Khan, M. M. K. (2015). A study on thermo-catalytic degradation for production of clean transport fuel and reducing plastic wastes. *Procedia Engineering*, 105(Icte 2014), 865–876. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.05.108>
- J. P. Vas, . Ramya, A. L. Dsilva, E. Serrao, F. Demash, J. D. D. (2017). Production of High Grade Liquid Fuel for CI Engine by Thermo-Catalytic Cracking of Waste Plastic. *Energy and Power*, 7(3), 81–87. <https://doi.org/10.5923/j.ep.20170703.05>
- K.Panda, A. (2018). Thermo-catalytic degradation of different plastics to drop in liquid fuel using calcium bentonite catalyst. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9(2), 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0147-2>
- Leal Filho, W., Saari, U., Fedoruk, M., Iital, A., Moora, H., Klöga, M., & Voronova, V. (2019). An overview of the problems posed by plastic products and the role of extended producer responsibility in Europe. *Journal of Cleaner Production*, 214, 550–558. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.256>
- Lebreton, L. C. M., Van Der Zwet, J., Damsteeg, J. W., Slat, B., Andrady, A., & Reisser, J. (2017). River plastic emissions to the world's oceans. *Nature Communications*, 8, 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>
- Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las Reacciones Químicas* (L. Wiley (ed.); 3rd ed.).
- Martínez Urreaga, J., González-Sánchez, C., Martínez-Aguirre, A., Fonseca-Valero, C., Acosta, J., & De La Orden, M. U. (2015). Sustainable eco-composites obtained from agricultural and urban waste plastic blends and residual cellulose fibers. *Journal of Cleaner Production*, 108, 377–384. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.001>
- Mills, Nigel; Jenkins, Mike; Kukureka, S. (2005). *Plastics: Microstructure and Engineering Applications* (Butterworth-Heinemann (ed.); 4th ed., p. 528).
- Monteiro, R. C. P., Ivar do Sul, J. A., & Costa, M. F. (2018). Plastic pollution in islands of the Atlantic Ocean. *Environmental Pollution*, 238, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.096>
- Mrowiec, B. (2017). Plastic pollutants in water. *Ios-Pib*, 28(4), 51–55. <https://doi.org/10.1515/OsZn-2017-0030>
- Plastics Europe. (2019). *Plastics - the Facts 2019. An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data*. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>
- Rasul Jan, M., Shah, J., & Gulab, H. (2013). Catalytic conversion of waste high-density polyethylene into useful hydrocarbons. *Fuel*, 105, 595–602. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.016>

- Ritchie, H., & Roser, M. (2020). Plastic Pollution. *OurWorldInData.Org*, 115–147. https://doi.org/10.1142/9781786347435_0005
- Thompson, R. C., Moore, C. J., Saal, F. S. V., & Swan, S. H. (2009). Plastics, the environment and human health: Current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2153–2166. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0053>
- Yan, G., Jing, X., Wen, H., & Xiang, S. (2015). Thermal cracking of virgin and waste plastics of PP and LDPE in a semibatch reactor under atmospheric pressure. *Energy and Fuels*, 29(4), 2289–2298. <https://doi.org/10.1021/ef502919f>