

previamente tratado. El procedimiento experimental se realizó en un reactor semibatch agitado a una temperatura de operación de 673.15 K, con una velocidad de calentamiento de 7 K/min y una relación de catalizador/materia prima de 9.1 %. Se estudió la influencia del tipo de plástico en el rendimiento y las características de los productos líquidos de la pirólisis catalítica. Se obtuvo un rendimiento de 82 % de productos líquidos para el caso de la pirólisis catalítica de los residuos del HDPE y un rendimiento de productos sólidos menor al 1 %. De igual forma, se obtuvo como resultado que el 80 % de los componentes del producto líquidos son olefinas [25]. Lee, ese mismo año realizó otro experimento a 703.15 K y 9.1 % de relación catalizador/materia prima obteniendo un rendimiento de 79.7 % de productos líquidos dentro del rango de gasolinas y con un contenido alto de olefinas (80 %) [26].

La investigación busca determinar el rendimiento de productos líquidos en la pirólisis catalítica a partir de los residuos de HDPE empleando E-Cat (tratado y sin tratar), se determinará el rendimiento de productos líquidos del proceso de pirólisis y se compararán los resultados de los rendimientos obtenidos.

II. MÉTODOS Y MATERIALES

A. Residuos de HDPE

La materia prima consiste en 30 kg de residuos de HDPE molidos y lavados, proporcionados por la empresa “Multiservicios de Molido y Lavado de Plástico E.I.R.L. (MMOLPLAST E.I.R.L.)” ubicada en la ciudad de Lima. Parte de dicha muestra (de tamaño superior a 2 mm de tamaño de partícula) fue nuevamente molida en un molino de cuchillas ubicado en el Laboratorio del Grupo de Investigación en Procesos Termoquímicos de la Universidad Nacional de Ingeniería, con lo finalidad de generar la muestra suficiente y del tamaño adecuado para el experimento a realizar (tamaño de partícula menor a 2 mm) [4].

B. Catalizador

La muestra de catalizador usado en la presente investigación consiste en 2 kg de catalizador de equilibrio de FCC (E-Cat), la cual fue proporcionada por una refinería de petróleo local, específicamente el catalizador que se encuentra en circulación dentro de la unidad de FCC. La características del E-Cat sin tratamiento se muestran en la Tabla II.

TABLA II
CARACTERÍSTICAS DEL E-CAT SIN TRATAMIENTO

E-Cat	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño promedio de poro (nm)
Antes de la pirólisis	109	4.66
Después de la pirólisis	87	14.02

Del total de la muestra de E-Cat, se tomó un kg para la realización del tratamiento previo, de esta forma se tiene un kg de catalizador sin tratamiento previo y un kg de E-Cat con tratamiento previo.

El procedimiento experimental del tratamiento previo del E-Cat se realizó en una mufla de la Marca Hinra, el cual fue realizado por lotes, cada lote consistió en 200 g de E-Cat colocados en un crisol de porcelana y posteriormente llevados a la mufla. Las condiciones operativas con las cuales fue tratado cada lote de E-Cat, fueron definidas mediante la consulta con las referencias de la Tabla I, en la cual se observan condiciones similares de temperatura para la deshidratación y calcinación, pero con diferentes tiempos de tratamiento y diferentes atmósferas. De dicha tabla se seleccionó las condiciones operativas (temperatura y tiempo de tratamiento) aplicadas por la referencia [18] pero únicamente con una atmósfera de aire como lo propuesto por la referencia [12]. En la Tabla III se muestran las condiciones operativas para el tratamiento del E-Cat en la presente investigación.

TABLA III
CONDICIONES OPERATIVAS PARA EL TRATAMIENTO DEL E-CAT

Primera Etapa: Deshidratación	
Temperatura (K)	393.15
Velocidad de calentamiento (K/min)	60
Tiempo (min)	120
Atmósfera	Aire
Segunda Etapa: Calcinación	
Temperatura (K)	793.15
Velocidad de calentamiento (K/min)	120
Tiempo (min)	300
Atmósfera	Aire

Luego del proceso de tratamiento previo, el E-Cat tratado fue dejado enfriar dentro del horno mufla y posteriormente almacenado en bolsas selladas para su uso futuro.

C. Procedimiento experimental de la pirólisis catalítica

De acuerdo con las investigaciones preliminares [4], [27], [28], se fijó la presión de vacío a 34.6 kPa abs. y la velocidad de calentamiento a 20 K/min. Se investigó el efecto de la temperatura en el reactor (873.15 K, 923.15 K y 973.15 K) sobre los rendimientos de productos líquidos, por lo que se fija una relación catalizador materia prima de 10 %.

Se realizaron dos series experimentales, una con E-Cat sin tratar y la otra con E-Cat tratado según el procedimiento mencionado anteriormente. Cada serie experimental de pirólisis catalítica, se llevó a cabo en un reactor tubular, en el cual se utilizó como carga 50 g de residuos de HDPE y 5 g de E-Cat (sin tratar y tratado respectivamente) en la posición adecuada (encima del HDPE), se utiliza un horno eléctrico con una velocidad de calentamiento de 20 K/min para llegar a la temperatura deseada, el experimento se desarrolla durante un periodo de 3 horas para cada temperatura de operación. El oxígeno dentro del sistema así como los vapores generados

en la pirólisis son retirado por una bomba de vacío y llevados a un sistema de condensación que es enfriado mediante un baño de hielo que se encuentra aproximadamente a 283.15 K, los gases no condensables son enviados a un sistema de lavado de gases con metanol e hidróxido de sodio respectivamente, luego dichos gases son venteados [4]. El esquema experimental se muestra en la Fig. 2, todos los experimentos se realizaron tres veces para asegurar la repetibilidad de estos.

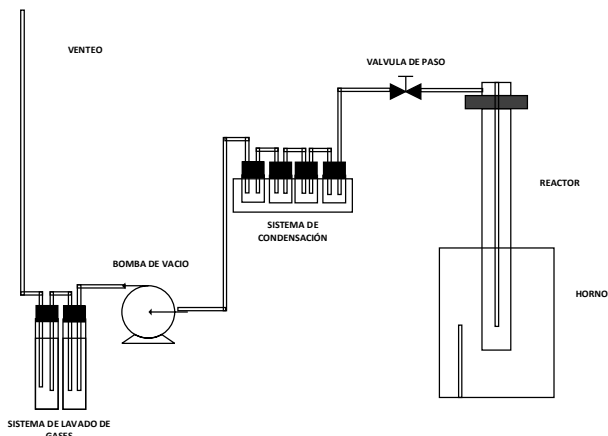


Fig. 2 Esquema experimental del proceso de pirólisis catalítica
Fuente: <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.302>

III. RESULTADOS

A. Características del E-Cat antes y después del tratamiento
Se comparó visualmente el E-Cat sin tratar con el E-Cat tratado previamente. En la Fig. 3 se muestra el efecto del tratamiento, donde se observa que el E-Cat sin tratamiento tiene un color plomo mientras que el E-Cat con tratamiento presenta un color gris claro.



Fig. 3 E-Cat sin tratamiento (izquierda) y E-Cat tratado (derecha)

B. Resultados experimentales del rendimiento de productos líquidos en la pirólisis catalítica

De los procedimientos experimentales de la pirólisis catalítica realizados con el E-Cat sin tratamiento y el E-Cat con tratamiento, se obtienen los rendimientos de productos líquidos, estos se presentan en la Tabla IV y en la Fig. 4 se muestra la distribución del rendimiento de productos líquidos en función a la temperatura de operación de la pirólisis.

TABLA IV
RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS LÍQUIDOS EN LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DEL HDPE CON E-CAT SIN TRATAR Y E-CAT TRATADO

Temperatura (K)	Rendimiento de productos líquidos (% m/m)	
	E-Cat sin tratar	E-Cat tratado
873.15	80	89
923.15	74	80
973.15	73	77

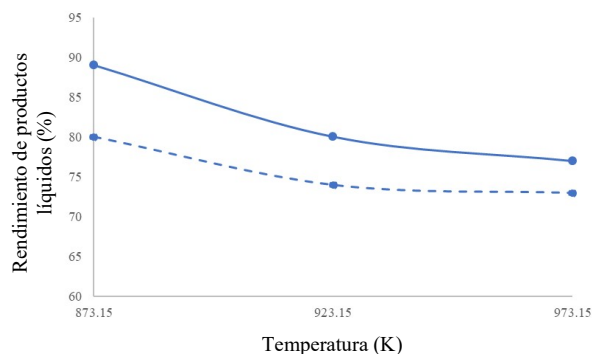


Fig. 4 Rendimientos de productos líquidos en la pirólisis catalítica en función a la temperatura de operación (- - - : E-Cat sin tratar, —: E-Cat tratado), relación E-Cat/HDPE 10%

Al realizar los experimentos se observa que para la pirólisis catalítica de residuos de HDPE utilizando E-Cat sin tratamiento y con tratamiento respectivamente, la temperatura donde se obtiene el máximo rendimiento de productos líquidos experimentales (80 % y 89 % respectivamente) es la temperatura de 873.15 K.

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A. Discusión de resultados de la pirólisis catalítica con E-Cat sin tratamiento previo

Se discuten los resultados experimentales de la pirólisis catalítica con E-Cat sin tratamiento previo con la referencia [24] ya que es la única referencia de todas las revisadas en las cuales se trabaja la pirólisis catalítica de residuos de HDPE con E-Cat sin tratar. En la Tabla V se presenta la comparación con esos resultados.

De la Tabla V, se observa que el rendimiento máximo de productos líquidos en el experimento fue de 80 % y en la referencia [24] fue de 82.5 %, se tienen valores similares a condiciones operativas cercanas (873.15 K de temperatura y 10% de relación catalizador/materia prima para el caso de este experimento y 723.15 K y 3% de relación catalizador / materia prima para el caso de la referencia).

Además, se observa de los resultados experimentales, que a mayor temperatura se obtiene un mayor rendimiento de productos líquidos, esto debido a que a mayor temperatura existe una mayor ruptura de enlaces debido al efecto del tipo de reactor (tubular vertical con una zona de reflujo) y al catalizador, que potencia el efecto de ruptura de enlaces,

formando productos de menor tamaño, los cuales a condiciones ambientales se encuentran en estado gaseoso [4], [22]–[26], [29], [30].

TABLA V
RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS LÍQUIDOS EN LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DEL HDPE CON E-CAT SIN TRATAR VS. REFERENCIA

Investigación / Referencia	Ramos						Miskolczi [24]
Propiedades del Catalizador							
BET (m ² /g)	112						148.1
Tamaño de poro prom. (µm)	4.6						59.7
Condiciones operativas							
Temperatura (K)	873.15	923.15	973.15	673.15	693.15	723.15	
Velocidad de calent.(K/min)	20	20	20	-	-	-	
Rel. cat./ mat. prima (%)	10	10	10	3	3	3	
Tipo de Reactor	Batch	Batch	Batch	Batch	Batch	Batch	
Resultados							
Rendimiento de productos líquidos (%)	80.0	74.0	73.0	15.8	30.4	82.5	

B. Discusión de los resultados de la pirólisis catalítica con E-Cat con tratamiento previo

Se discuten los resultados experimentales de la pirólisis catalítica con E-Cat con tratamiento previo versus las referencias [22], [23], [25], [26], [29], las cuales de todas las revisadas, son en las que se realiza el experimento de pirólisis catalítica de residuos de HDPE con E-Cat tratado. En la Tabla VI se presenta la comparación de dichos resultados. Se observa que el rendimiento máximo de productos líquidos en el experimento fue de 89% y en la referencia [23] obtuvo 91 % lo que es similar al de la presente investigación donde las condiciones operativas fueron 873.15 K y 10 % de relación E-Cat/HDPE para el caso del experimento y 748.15 K y 15 % de relación E-Cat/HDPE para el caso de la referencia. Respecto a los datos obtenidos por Abbas-Abadi [22] con la misma relación catalizador/HDPE (10 %) obtiene 92.3 % de productos líquidos, esto tiene dos explicaciones, la primera la mayor velocidad de calentamiento y el reactor tipo batch agitado lo que permite una mejor transferencia de calor y la segunda el área superficial del catalizador que es 235 m²/g, en cambio en nuestro experimento el área superficial del E-Cat tratado no se midió pero el área del E-Cat no tratado es de 112 m²/g y no es probable que se tenga un valor mucho mayor a ese. Respecto a los experimentos de Lee se aprecia que los rendimientos son menores a los de este experimento ello se explica por las menores temperaturas empleadas y por el área superficial del E-Cat empleado (151 m²/g), que es menor al de Abbas-Abadi que uso un E-Cat de 235 m²/g.

TABLA VI
RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS LÍQUIDOS EN LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DEL HDPE CON E-CAT CON TRATAMIENTO PREVIO VERSUS LAS REFERENCIAS

Investigación/ Referencia	Ramos	Abbas-Abadi [22]	Olazar [23]	K.H. Lee [25]	K.H. Lee [26]	K.H. Lee [29]
Propiedades del Catalizador						
BET (m ² /g)	N.D.	235	187	151	151	151
Condiciones operativas						
Temperatura (K)	873.15	723.15	748.15	673.15	703.15	673.15
Veloc. de calent. (K/min)	20	25	-	25	25	7
Rel. Cat. / M.P. (%)	10	10	15	9.1	9.1	10
Tipo de reactor	Batch	Semi batch Agitado	Lecho cónico cont.	Semi batch Agitado	Semi batch Agitado	Semi batch Agitado
Resultados						
Rendimiento de productos líquidos (%)	89	92.3	91	82	79.7	80

N.D.: No determinado

También se puede observar que al aumentar la temperatura existe una disminución en el rendimiento de productos líquidos, esto debido a que las moléculas del polímero se rompen de manera más eficiente que en la pirólisis catalítica usando el catalizador sin tratamiento previo, ya que el E-Cat sin tratar tiene los poros cubiertos con coque e impurezas disminuyendo el área superficial del mismo, mientras que el E-Cat tratado ya no cuenta con dicho coque e impurezas en los poros, aumentando de esta forma la actividad del E-Cat tratado [9]. Algunas referencias también mencionan que la exposición a altas temperaturas puede generar que el catalizador pierda sus propiedades de forma, esto se evidencia en la Fig. 5 porque a mayor temperatura las dos curvas tienden a unirse [9], [10].

De los resultados experimentales de la pirólisis catalítica, se observa que el máximo rendimiento obtenido para ambos E-Cat, se obtiene a las condiciones de 873.15 K con una relación catalizador/materia prima de 10 %, asimismo, los resultados experimentales en ambos casos tienen una misma tendencia es decir a mayor temperatura, menor rendimiento de productos líquidos.

V. CONCLUSIONES

Se determinó el efecto de la temperatura de operación en la obtención de combustibles líquidos mediante la pirólisis catalítica del HDPE empleando E-Cat, encontrándose que los mejores valores a las condiciones del diseño experimental son: Presión de 34.6 kPa abs, a una temperatura de operación de pirólisis de 873.15 K y una relación catalizador/materia prima

de 10 % en masa. A estas condiciones el rendimiento de productos líquidos en la pirólisis catalítica de los residuos de HDPE con E-Cat sin tratar es 80 %, mientras que el rendimiento de productos líquidos de la pirólisis catalítica de residuos de HDPE con E-Cat tratado es 89 %. Siendo las condiciones de presión y velocidad de calentamiento establecidas, como las mejores que se podían alcanzar con los equipos utilizados.

Se puede concluir que el tratamiento previo al E-Cat por el proceso de deshidratación y calcinación aumenta el rendimiento de productos líquidos obtenidos a partir de la pirólisis catalítica del HDPE, en comparación con el rendimiento de productos líquidos obtenidos por la pirólisis catalítica con el E-Cat sin tratar.

Es necesario extender la investigación a temperaturas menores a 873.15 K y a menores relaciones de E-Cat/HDPE a fin de poder lograr una optimización del procesos de pirólisis catalítica de los residuos del HDPE.

VI. AGRADECIMIENTOS

Los Investigadores agradecen al Grupo de Investigación en Procesos Termoquímicos por el apoyo prestado en la realización de la presente investigación, así mismo agradecen a la Unidad de Investigación de la Facultad de Ingeniería de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica de la Universidad Nacional de Ingeniería por el financiamiento del proyecto.

REFERENCIAS

- [1] A. F. Anene, S. B. Fredriksen, K. A. Sætre, and L. A. Tokheim, "Experimental study of thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste components," *Sustain.*, vol. 10, no. 11, pp. 1–12, 2018.
- [2] Exploplast Perú, "Inicios de la industria plástica nacional | Plast Perú Digital Noticia 2017," 2017. [Online]. Available: <http://exploplastperu.com/plastnews/inicios-de-la-industria-plastica-nacional-32/>. [Accessed: 10-Oct-2018].
- [3] M. Cortez and N. Mercedes, "Análisis de las condiciones de trabajo y su impacto en el clima laboral de los operadores del área de producción en las empresas manufactureras de plástico en Lima. Propuesta de un plan de mejora del clima laboral en la empresa Melafarm SAC.," Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas (UPC), 2017.
- [4] W. Ramos, V. Pretell, and C. Lujan, "Pirólisis Catalítica de Residuos de Polipropileno para la Obtención de Combustibles Líquidos," in *Proceedings of the 17th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: "Industry, Innovation, and Infrastructure for Sustainable Cities and Communities,"* 2019, no. July, pp. 24–26.
- [5] Universidad de Piura, "Los Plásticos y La industria del Plástico en el Perú (Capítulo 1)," *I*, p. 20, 2004.
- [6] Asociación Peruana de Industria Plástica, "Situación de la Industria Plástica en el Perú. Importaciones de Materia Prima de los últimos seis años," 2017.
- [7] OSINERGMIN, "Reporte semestral de monitoreo del mercado de hidrocarburos," 2018.
- [8] A. Demirbas, "Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 72, no. 1, pp. 97–102, 2004.
- [9] T. Chiranjeevi, R. Pragya, S. Gupta, D. T. Gokak, and S. Bhargava, "Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries," *Procedia Environ. Sci.*, vol. 35, pp. 610–617, 2016.
- [10] S. Haitao, D. Zhijian, Z. Yuxia, and T. Huiping, "Effect of coke deposition on the remaining activity of FCC catalysts during gas oil and residue cracking," *Catal. Commun.*, vol. 16, no. 1, pp. 70–74, 2011.
- [11] S. Reza, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, Third Edit. 2014.
- [12] M. Bertero, J. R. García, M. Falco, and U. Sedran, "Equilibrium FCC catalysts to improve liquid products from biomass pyrolysis," *Renew. Energy*, 2018.
- [13] X. Men, S. Zhan, Y. Li, Z. Wu, Z. Wang, and X. Wang, "Characterization of catalytic cracking catalysts regenerated by gasifying deposited coke," *China Pet. Process. Petrochemical Technol.*, no. 1, pp. 5–12, 2010.
- [14] N. Souza *et al.*, "Upcycling spent petroleum cracking catalyst: Pulsed laser deposition of single-wall carbon nanotubes and silica nanowires," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 76, pp. 72596–72606, 2016.
- [15] A. Akah, "Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review," *J. Rare Earths*, vol. 35, no. 10, pp. 941–956, 2017.
- [16] J. M. Arandes, I. Torre, M. J. Azkoiti, P. Castaño, J. Bilbao, and H. de Lasa, "Effect of catalyst properties on the cracking of polypropylene pyrolysis waxes under FCC conditions," *Catal. Today*, vol. 133–135, no. 1–4, pp. 413–419, 2008.
- [17] S. C. Cardona and A. Corma, "Tertiary recycling of polypropylene by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor. Use of spent equilibrium FCC commercial catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 25, no. 2–3, pp. 151–162, 2000.
- [18] Y. H. Lin and M. H. Yang, "Chemical catalysed recycling of polypropylene over a spent FCC catalyst and various commercial cracking catalysts using TGA," *Thermochim. Acta*, vol. 470, no. 1–2, pp. 52–59, 2008.
- [19] Y. H. Lin and M. H. Yang, "Catalytic pyrolysis of polyolefin waste into valuable hydrocarbons over reused catalyst from refinery FCC units," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 328, no. 2, pp. 132–139, 2007.
- [20] R. Palos, A. Gutiérrez, J. M. Arandes, and J. Bilbao, "Catalyst used in fluid catalytic cracking (FCC) unit as a support of NiMoP catalyst for light cycle oil hydroprocessing," *Fuel*, vol. 216, no. November 2017, pp. 142–152, 2018.
- [21] N. L. A. Souza, I. Tkach, E. Morgado, and K. Krambrock, "Vanadium poisoning of FCC catalysts: A quantitative analysis of impregnated and real equilibrium catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 560, pp. 206–214, 2018.
- [22] M. S. Abbas-Abadi, M. N. Haghighi, and H. Yeganeh, "Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor," *Fuel Process. Technol.*, vol. 109, pp. 90–95, 2013.
- [23] M. Olazar, J. Bilbao, M. Amutio, R. Aguado, G. Lopez, and G. Elordi, "Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 359–365, 2009.
- [24] N. Miskolczi, L. Bartha, G. Deák, B. Jóver, and D. Kalló, "Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 72, no. 2, pp. 235–242, 2004.
- [25] K.-H. Lee and D.-H. Shin, "Catalytic degradation of waste polyolefinic polymers using spent FCC catalyst with various experimental variables," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 20, no. 1, pp. 89–92, 2003.
- [26] K.-H. Lee *et al.*, "Thermal and catalytic degradation of waste high-density polyethylene (HDPE) using spent FCC catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 20, no. 4, pp. 693–697, 2003.
- [27] W. Ramos, "Obtención de combustibles a partir de residuos de polipropileno," Universidad Nacional de Ingeniería, 2017.
- [28] D. Uriarte, "Experimentación de la obtención de combustibles líquidos a partir de polietileno de alta densidad.," Universidad Nacional de Ingeniería, 2018.
- [29] K.-H. Lee, N.-S. Noh, Dae-Hyun Shin, and Younghwa Seo, "Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst," *Interfaces (Providence)*, vol. 17, no. 3, pp. 330–337, 2002.
- [30] R. Miandad, M. Barakat, A. S. Aburiazza, M. Rehan, and A.-S. Nizami, "Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 102, no. June, pp. 822–838, 2016.