

Optimización y Caracterización de Combustibles Líquidos Obtenidos a partir de la Pirólisis Catalítica de Residuos Plásticos

Optimization and Characterization of Liquid Fuels Obtained from Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste

Williams Ramos, MSc.¹, Victor Pretell, MSc.¹.

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú

wramos@fip.uni.edu.pe, vpretell@fip.uni.edu.pe

Resumen- Se generó un modelo matemático de optimización en base a datos experimentales de la obtención de combustibles líquidos a partir de la pirólisis catalítica de residuos plásticos. Para lo cual se utilizó la versión de prueba del software "Minitab 17" realizando una regresión múltiple de los datos, siendo el valor objetivo, el rendimiento de productos líquidos, y como variables, la temperatura de operación de pirólisis y la relación catalizador / materia prima. Se produjo un modelo original y posteriormente un modelo ajustado en el cual se encontró que las condiciones operativas que maximizan el rendimiento de combustibles líquidos son: temperatura de operación de pirólisis = 654 °C, relación catalizador /materia prima = 1.2 %, para el cual el rendimiento de productos líquidos fue 83 %. Asimismo, se pudo determinar mediante el análisis de las propiedades fisicoquímicas, que los productos líquidos obtenidos a las condiciones óptimas contenían fracciones de 9 % de corte de gasolina, 36 % de Nafta/Kerosene, 50 % de corte de diésel y 5 % de residual. De igual forma, se realizó un análisis de composición química en la cual se determinó que los productos líquidos obtenidas a las condiciones óptimas contenían principalmente hidrocarburos, así como cierto contenido de componentes aromáticos, halogenados, azufrados y oxigenados.

Palabras claves—Optimización, caracterización, combustibles, pirólisis catalítica, plásticos.

Abstract- A mathematical optimization model was generated based on experimental data of obtaining liquid fuels from the catalytic pyrolysis of plastic waste. For which the trial version of the software "Minitab 17" was used performing a multiple regression of the data, being the target value, the yield of liquid products, and as variables, the temperature of pyrolysis operation and the catalyst/raw material ratio. An original model was produced and later an adjusted model in which it was found that the operating conditions that maximize the yield of liquid fuels are pyrolysis operating temperature = 654 °C, catalyst/raw material ratio = 1.2 %, for which the yield of liquid products was 83 %. It could also be determined by analyzing the physicochemical properties that liquid products obtained under optimal conditions contained fractions of 9 % gasoline cut, 36 % Nafta/Kerosene, 50 % diesel cut-off and 5% residual. Similarly, a chemical composition

analysis was carried out in which it was determined that the liquid products obtained under optimal conditions contained mainly hydrocarbons, as well as a certain content of aromatic, halogenated, sulfur and oxygenated compounds.

Keywords-- Optimization, characterization, fuels, catalytic pyrolysis, plastics.

I. INTRODUCCIÓN

La industria del plástico peruana se inició en los años 1930, con el objetivo de abastecer de productos a las industrias emergentes de esa época como la industria del calzado y la industria farmacéutica, no tuvo grandes crecimientos hasta los años 1960, fecha desde la cual se expandió considerablemente debido a la gran demanda de dichos productos en esas épocas [1], [2].

Desde sus inicios hasta el presente, la industria del plástico en el Perú depende de la importación de materias primas e insumos debido a que no se cuenta en la actualidad con una industria petroquímica local. En el Perú solo se realizan procesos mecánicos, los cuales le dan una utilidad a los plásticos como producto final [3], [4].

Debido a su bajo costo, ligereza, estabilidad y durabilidad, los plásticos son preferidos en comparación de otros tipos de productos. Al terminar su tiempo de uso dichos plásticos son desechados, sin embargo, todos los residuos plásticos tienen un gran periodo de degradación, pudiendo persistir en el medio ambiente hasta miles de años debido a sus particulares propiedades, en consecuencia estos residuos devienen en contaminantes ambientales [5], [6]

A pesar de esto, solo el 0.3 % de los residuos plásticos son reciclados de forma mecánica y el 43.7 % son dispuestos de forma adecuada en los rellenos sanitarios como residuos sólidos urbanos (RSU) [7]–[9]. Los residuos que no son correctamente dispuestos corresponden al 56 %, los cuales son poco a poco fragmentados y degradados por el medio ambiente, disminuyendo su tamaño. Muchos de esos plásticos cuando alcanzan un tamaño de partícula menor a 5 mm ingresan al océano en forma de microplásticos [9]–[12]

El polietileno de alta densidad (HDPE) es uno de los residuos plásticos más abundantes en el Perú, solo en el año

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.95>
ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390

2020 se importó al menos 166 200 toneladas de HDPE para la industria; las fuentes revisadas indican que el 27 % de todos los residuos de termoplásticos en la basura, son residuos de HDPE [8], [13], [14].

Ante este panorama es necesario desarrollar nuevas técnicas para reciclar los residuos plásticos que se generan en el Perú. Los procesos de reciclaje convencionales que se emplean generan un producto final de baja calidad. Asimismo, en el país existe un déficit en la producción de combustibles líquidos, por lo que se importa el combustible faltante unos 25 MMB por año de diésel 2, 1 MMB por año de gasolinas y alrededor de 38 MMB de crudo [15]. Esta situación no es patrimonio solo del país sino que se da en múltiples realidades es por ello que investigadores como Miandad et al. en Arabia Saudita [16], Faisal Abnisa et al. en Malasia [17] y Abbas-Abadi et al. en Irán [18], etc. investigan métodos para el reciclaje químico de los residuos plásticos y buscan nuevas alternativas para la obtención de combustibles líquidos, tratando de cubrir dos objetivos reutilizar los residuos plásticos evitando que sean contaminantes ambientales y satisfacer parte de la demanda de combustibles evitando su importación.

La pirólisis catalítica es un proceso químico que consiste en la degradación térmica de una materia prima en ausencia de oxígeno y en presencia de un catalizador, pudiendo ser esta materia prima los residuos plásticos, los cuales tienen un gran potencial para ser una fuente de combustibles líquidos [19].

Cocchi et al. [20] utilizaron residuos plásticos de polietileno de baja densidad y similares como carga a pirólisis. Se realizaron experimentos de pirólisis térmica y catalítica y se utilizaron cenizas volantes de carbón (CVC) y zeolitas X sintetizadas a partir de las CVC como catalizadores de pirólisis, se formularon dos tipos de zeolitas, zeolita básica X (NaX/CVC) y zeolita ácida X (HX/CVC). El objetivo principal fue estudiar el efecto de los catalizadores de bajo costo sobre el rendimiento y la calidad de los líquidos de pirólisis. Se llevó a cabo la pirólisis en un reactor a escala de banco adoptando el modo de contacto en fase líquida. Los diversos catalizadores redujeron la temperatura de degradación de los residuos plásticos de 480 a 407 y 471 °C, respectivamente, y también la energía de degradación de 2.27 a 1.47 y 2.07 MJ/kg, respectivamente. Los experimentos de pirólisis mostraron que el rendimiento más alto de líquidos (44 % m/m) se obtuvo en la pirólisis catalítica usando como catalizador al HX/CVC, mientras que los principales productos obtenidos en la pirólisis térmica fueron cera y alquitrán. Además, hasta el 70 % del líquido de pirólisis obtenido a partir de la pirólisis catalítica con HX/CVC estaba compuesto por hidrocarburos en el rango de la gasolina. Finalmente, los gases producidos mostraron una energía de combustión hasta ocho veces superior a las necesidades energéticas de la pirólisis.

Colantonio et al. [21] sometió a pirólisis térmica y catalítica una mezcla sintética de residuos plásticos de recubrimientos. Los experimentos térmicos y catalíticos se realizaron a 370 °C, 450 °C y 650 °C utilizando un reactor a

escala de banco. Se analizaron los rendimientos de líquidos, gas y carbón y se compararon las composiciones de los productos de reacción. El objetivo principal de este estudio fue comprender los efectos de usar catalizadores tipo zeolita HUSY y zeolita HZSM5 con alto contenido de silicio sobre el proceso de pirólisis y la calidad de los productos. La termogravimetría mostró que la zeolita HUSY reduce significativamente la temperatura de degradación de todos los polímeros, particularmente las poliolefinas. La zeolita HZSM5 tuvo un efecto significativo sobre la degradación del polietileno debido a su menor tamaño de poro. El balance de masas mostró que el líquido es siempre el producto principal de la pirólisis, independientemente de las condiciones del proceso. Sin embargo, todos los experimentos de pirólisis a 370 °C fueron incompletos. El uso de zeolitas dio como resultado una disminución de la fracción de aceite pesado y la prevención de la formación de cera. La zeolita HUSY tiene el mejor desempeño en términos de rendimiento mono aromático total (29 % m/m a 450 °C), mientras que la zeolita HZSM5 promovió la formación de gases (41 % m/m a 650 °C).

Uriarte et al., investigaron la pirólisis térmica y catalítica de los residuos de HDPE, se estudió como variables a la temperatura de reacción y al tamaño de partícula del HDPE. Se empleó como catalizador al catalizador de equilibrio de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC). Los experimentos se desarrollaron en un reactor semi batch con una zona de reflujo fuera del horno, el catalizador se puso en contacto con los residuos plásticos en el mismo reactor de pirólisis. Como parte de la investigación se desarrolló un modelo matemático para optimizar el rendimiento de los productos líquidos obtenidos por la pirólisis térmica, en el cual se encontró que el máximo rendimiento de productos líquidos se obtiene a las condiciones de temperatura de 564 °C y tamaño de partícula de 4.7 mm. De igual forma, se realizó un estudio de la caracterización de los productos líquidos obtenidos mediante el análisis de sus propiedades fisicoquímicas y composición química indicando que el producto líquido tiene características similares al diésel [22].

La presente investigación busca estudiar la optimización del rendimiento de productos líquidos obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de residuos plásticos utilizando catalizador de equilibrio (E-Cat) de FCC, así como la caracterización de dichos productos. La optimización se realizará mediante un análisis de regresión para el proceso de pirólisis catalítica de residuos plásticos usando el software Minitab 17 con la cual se generará un modelo de ajuste que relacione el rendimiento de productos líquidos con la temperatura de operación y la relación catalizador/materia prima, luego se validará experimental y posteriormente se ajustará el modelo y se volverá a realizar la validación experimental. Con los valores de las condiciones operativas óptimas se realizará el proceso de pirólisis catalítica de residuos plásticos hasta obtener el volumen de muestra suficiente para la realización de los ensayos de caracterización fisicoquímica del producto líquido obtenido.

II. MÉTODOS Y MATERIALES

A. Resultados experimentales de la pirólisis catalítica

Se tomaron los resultados experimentales de una investigación anterior acerca de la obtención de combustibles líquidos a partir de residuos plásticos mediante el proceso de pirólisis catalítica utilizando E-Cat de FCC [23] realizada por nuestro grupo de investigación. Se recopilaron los datos de temperatura (°C) y relación de catalizador/materia prima (% m/m) utilizadas, así como los rendimientos de productos líquidos obtenidos (% m/m) en cada caso. En la Tabla I se muestran dichos datos experimentales.

TABLA I
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS

Referencia	Temperatura (°C)	Relación catalizador materia prima (% m/m)	Rendimiento de productos líquidos (% m/m)
Ramos et al. [23]	600	0	74.1
	650	0	79.4
	700	0	74.6
	550	10	63.9
	600	10	80.3
	650	10	73.9
	700	10	72.3
	550	20	66.5
	600	20	66.3
	650	20	66.0
	700	20	64.0

B. Generación y validación del modelo de optimización

Con los datos mostrados en la Tabla I, se generó un modelo matemático de optimización mediante un análisis de regresión para el proceso de pirólisis catalítica de residuos plásticos, dicho modelo se realizó empleando el software Minitab 17 (versión de prueba). Para lo cual, cada uno de los datos experimentales (temperatura, relación catalizador materia prima y rendimiento de productos líquidos) fueron introducidos tres veces en el software, ya que experimentalmente se realizaron tres repeticiones para cada condición operativa. Se efectuó la regresión múltiple siendo el rendimiento de productos líquidos (R) el valor objetivo (Y), mientras que la temperatura (T) y la relación catalizador/materia prima (P) son cada una de las variables (X). De este modelo, se obtuvieron aquellas condiciones operativas que optimizan el rendimiento de productos líquidos (condiciones operativas óptimas). Las condiciones óptimas propuesta por el modelo fueron probadas experimentalmente en el proceso de pirólisis catalítica de residuos plásticos, en total se realizaron tres repeticiones para de esta forma probar su validez.

C. Generación y validación de modelo de optimización ajustado

Se generó un nuevo modelo de optimización (modelo de optimización ajustado) que incluye dentro sus datos a los resultados experimentales utilizados en el modelo original

(Datos de la Tabla I) y se les añaden los resultados obtenidos a las condiciones operativas optimizadas generadas por el primer modelo de optimización, dichos resultados experimentales se hallaron en la validación del modelo inicial.

Este nuevo modelo permite realizar un mejor ajuste debido a la inclusión de nuevos datos experimentales, los cuales fueron introducidos tres veces dentro del software, ya que experimentalmente se realizaron tres repeticiones. Posteriormente se realiza la validación, probando las condiciones optimizadas generadas por el modelo ajustado en el proceso de pirólisis catalítica de residuos plásticos de manera experimental. Al igual que el modelo inicial, se realizaron tres repeticiones para probar su validez.

D. Caracterización de los productos líquidos obtenidos

Empleando las condiciones operativas óptimas obtenidas por el modelo de optimización ajustado, se realizaron pruebas experimentales de la pirólisis catalítica de residuos plásticos para la obtención de productos, los productos líquidos generados a partir de dicha pirólisis fueron almacenados y posteriormente caracterizados mediante la determinación de sus propiedades fisicoquímicas utilizando métodos estandarizados por la American Society for Testing and Materials (ASTM). Se analizó el Poder calorífico bruto (ASTM D240), Agua por destilación (ASTM D95), Viscosidad cinemática (ASTM D445), Punto de inflamación Pensky Martens (ASTM D93), Destilación ASTM (ASTM D86), Gravedad API (ASTM D287), Densidad (ASTM D1298), Punto de fluidez (ASTM D97), Contenido de cenizas (ASTM D482) y Azufre total (ASTM D4294). Los equipos para la determinación de las propiedades fisicoquímicas se encuentran en el Laboratorio de Normalización de Petróleo y Derivados de la Universidad Nacional de Ingeniería.

También se realizó la caracterización de la composición química del producto líquido obtenido en las condiciones operativas óptimas, para lo cual se hizo un análisis mediante Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) empleando un analizador IR Affinity 1 de Shimadzu ubicado en el Laboratorio del Grupo de Investigación en Procesos Termoquímicos y Energéticos de la Universidad Nacional de Ingeniería.

III. RESULTADOS

A. Resultados de generación y validación del modelo de optimización

Como parte del modelo de optimización generado con los datos experimentales mostrados en la Tabla I, se obtuvo una ecuación matemática, la cual tiene como variable dependiente al rendimiento de productos líquidos (% m/m) y como variable independiente a la temperatura (°C) y la relación catalizador materia prima (% m/m), para evaluar la influencia que tienen estas variables en el rendimiento de productos líquidos. En (1) se presenta la ecuación matemática del modelo.

$$R = -403.2 + 1.465T + 2.808C - 0.001115T^2 - 0.0306C^2 - 0.00412TC \quad (1)$$

Donde “T” es la temperatura en °C, “C” es la relación catalizador materia prima (% m/m), “R” es el rendimiento de productos líquidos (% m/m).

Asimismo, se obtuvo la influencia de cada variable introducida en el modelo matemático, de la cual se puede observar que más del 20 % del efecto en el modelo se puede atribuir a la temperatura de pirólisis, asimismo más de un 50 % del efecto en el modelo puede ser atribuido a la relación catalizador/materia prima. En la Fig. 1 se observa la influencia de cada variable independiente en la variable dependiente (rendimiento de productos líquidos).



Fig. 1 Influencia de variables en el modelo matemático

De igual forma, en el modelo se observa el efecto de cada variable independiente (temperatura y relación catalizador/materia prima) respecto a la variable dependiente (rendimiento de productos líquidos). En la Fig. 2 se observa el efecto de la temperatura en el rendimiento de productos líquidos y en la Fig. 3 se observa el efecto de la relación catalizador/materia prima en el rendimiento de productos líquidos.

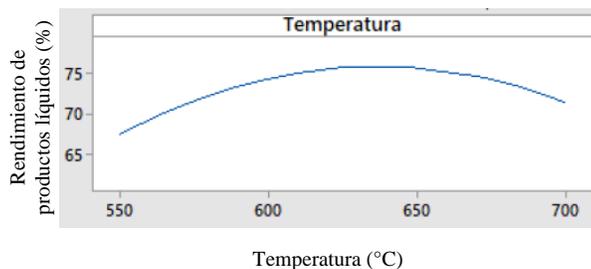


Fig. 2 Efecto de la temperatura en el rendimiento de productos líquidos

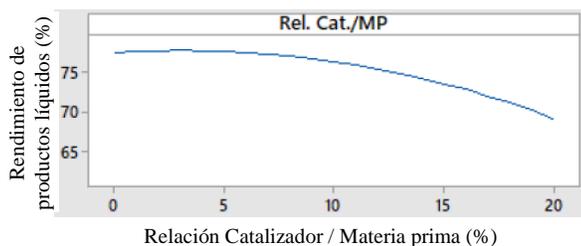


Fig. 3 Efecto de la relación catalizador / materia prima en el rendimiento de productos líquidos

Los reportes de resultados muestran que la relación entre la variable Y (rendimiento de productos líquidos) y la variable X (temperatura de pirólisis y relación catalizador/materia prima) tiene un valor $p < 0.001$ (menor que el nivel de significancia (α) de 0.1). Además, el porcentaje de variación de la variable Y puede ser explicada por el modelo de regresión teniendo un coeficiente de determinación (R-Sq) de 78.46 %. Asimismo, se obtuvo del modelo los valores de las condiciones operativas que maximizan el rendimiento de productos líquidos (condiciones operativa óptimas) las cuales se muestran en la Tabla II.

TABLA II
CONDICIONES OPERATIVAS ÓPTIMAS SEGÚN MODELO DE OPTIMIZACIÓN

Parámetro	Valor
Temperatura de pirólisis (°C)	653
Relación catalizador / materia prima (% masa/masa)	1.8
Rendimiento de productos líquidos (% masa/masa)	78

Se procedió a probar las condiciones obtenidas en el equipo experimental de pirólisis catalítica con el fin de validar el modelo. De lo cual, se observó que los datos experimentales a condiciones óptimas generaron 82.5 % de rendimiento de productos líquidos (el modelo solo predecía un 78 %). Con este nuevo resultado experimental y los resultados experimentales mencionado en la Tabla I, se generó un modelo de optimización ajustado

B. Resultados de generación y validación del modelo de optimización ajustado

Del modelo de optimización ajustado, se obtuvo una ecuación matemática, la cual tiene como variable dependiente al rendimiento de productos líquidos (% m/m) y como variable independiente a la temperatura (°C) y la relación catalizador materia prima (% m/m), para evaluar la influencia que tienen estas variables en el rendimiento de productos líquidos. En (2) se observa la ecuación matemática del modelo ajustado.

$$R = -451.5 + 1.616T + 3.01C - 0.001230T^2 - 0.0308C^2 - 0.00450TC \quad (2)$$

Donde “T” es la temperatura en °C, “C” es la relación catalizador materia prima (% m/m), “R” es el rendimiento de productos líquidos (% m/m). Al igual que el modelo original, la influencia de la temperatura y la relación catalizador /materia prima es de 20 % y 50 % respectivamente en el modelo matemático ajustado. De igual forma, en el modelo ajustado se observa que el efecto de cada variable independiente (temperatura y relación catalizador/materia prima) con la variable dependiente (rendimiento de productos líquidos) es similar a la del modelo original.

Los reportes de resultados muestran que la relación entre la variable Y (rendimiento de productos líquidos) y la variable X (temperatura de pirólisis y relación catalizador/materia prima) en el modelo ajustado, tiene un valor $p < 0.001$ (menor que el nivel de significancia (α) de 0.1). Además, el porcentaje de variación de la variable Y puede ser explicada por el modelo de regresión teniendo un coeficiente de determinación (R-Sq) de 80.65 %

Asimismo, se obtuvo las condiciones operativas óptimas a partir del modelo ajustado. En la Tabla III se muestran dichas condiciones encontradas con el modelo ajustado.

TABLA III
CONDICIONES OPERATIVAS ÓPTIMAS SEGÚN MODELO DE OPTIMIZACIÓN AJUSTADO

Parámetro	Valor
Temperatura de pirólisis (°C)	654
Relación catalizador / materia prima (% masa/masa)	1.2
Rendimiento de productos líquidos (% masa/masa)	79

Se procedió a probar las condiciones obtenidas a partir del modelo de optimización ajustado en el equipo experimental de pirólisis catalítica con el fin de validarlo. De lo cual, se observó que los datos experimentales a condiciones óptimas generaron 83 % de rendimiento de productos líquidos (el modelo solo predecía un 79%).

C. Resultados de la caracterización de productos líquidos obtenidos

Se investigó composición química de los productos líquidos, para ello se empleó la técnica analítica infrarrojos FTIR. Se determinó dicho espectro e identificó los compuestos presentes empleando la base de datos de espectros del software IRSolution. En la Fig. 4 se muestra el espectro de los productos líquidos de la pirólisis catalítica de los residuos plásticos obtenidos a la temperatura de 654 °C y con una relación catalizador/materia prima de 1.2%. El espectro de combustibles líquidos muestra presencia de picos característicos en el rango de 2800 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , 700 cm^{-1} aproximadamente.

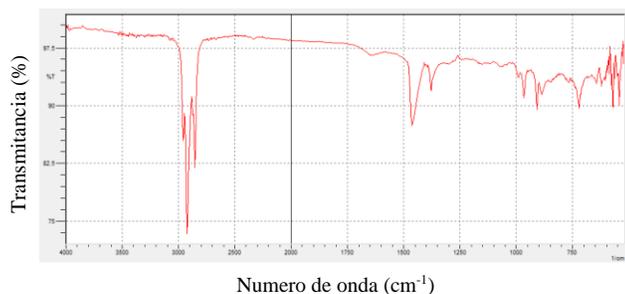


Fig. 4 Espectro FTIR de combustibles líquidos obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de los residuos plásticos

Se analizó las propiedades fisicoquímicas de los productos líquidos obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de residuos plásticos, las muestras analizadas fueron aquellas obtenidas a las condiciones operativas en la cual se obtiene el máximo rendimiento de productos líquidos, generadas a partir del modelo de optimización ajustado (654 °C de temperatura de operación de pirólisis y 1.2 % de relación catalizador/materia prima). Se analizó el Poder calorífico, Agua por destilación, Viscosidad cinemática, Punto de inflamación Pensky Martens, Destilación, Gravedad API, Densidad, Punto de fluidez, Contenido de cenizas y Azufre total. En todos los ensayos se emplearon métodos normalizados por ASTM para estimar la calidad del producto líquido como un combustible o petróleo crudo. En la Tabla IV se muestran los resultados obtenidos.

TABLA IV
PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS PRODUCTOS LÍQUIDOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS

Ensayo	Método de Ensayo	Resultados
Poder Calorífico Bruto (MJ/Kg)	ASTM D240	33.61
Agua por destilación (%Vol.)	ASTM D95	0
Viscosidad cinemática (cSt)	ASTM D445	2.7
Punto de inflamación P.M. (°C)	ASTM D93	24.5
Destilación ASTM (°C)	ASTM D86	
	Vol. 10 %	148.5
	Vol. 50 %	279.5
	Vol. 90 %	329.5
Gravedad API (°API)	ASTM D287	47.9
Densidad (kg/m^3)	ASTM D1298	788.7
Punto de fluidez (°C)	ASTM D97	-24
Cenizas (%masa)	ASTM D482	0.001
Azufre total (mg/kg)	ASTM D4294	<20

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A. Discusión de resultados de la generación y validación de los modelos de optimización

Para el modelo de optimización original, el valor de $p < 0.001$ es menor al α de 0.1 mostrado en los reportes de resultados, e indica que el modelo es estadísticamente significativo, por ello la hipótesis nula (H_0), que señala que no hay relación entre Y y X debe ser rechazada y se debe aceptar la hipótesis alternativa (H_1) que dice que si hay una relación entre Y y X. El 78.46 % de R-Sq indica un nivel de ajuste alto que busca ser mejorado con el modelo de optimización ajustado. En el caso del modelo de optimización ajustado se tiene también un $p < 0.001$ y se observa un 80.65 % de R-Sq. Es decir, el modelo ajustado (R-Sq=80.65 %) es un mejor modelo que el original (R-Sq=78.46 %) ya que representa un mejor ajuste considerando el valor de p obtenido [24], [25].

De la Fig. 2. se observa que la temperatura tiene un efecto directo en el rendimiento de productos líquidos (a mayor

temperatura, mayor rendimiento de productos líquidos) pero al aumentar la temperatura por encima de la temperatura óptima, el rendimiento de productos líquidos disminuye, esto debido a que a mayor temperatura existen mayores rupturas de enlaces, formando productos de menor tamaño que a condiciones ambientales. Pero a condiciones severas, la ruptura de enlaces direcciona los productos a la formación de gases, disminuyendo los productos líquidos.

Respecto al efecto de la relación catalizador/materia prima, en la Fig. 3 se aprecia que el rendimiento de productos líquidos aumenta hasta la relación catalizador /materia prima óptima, ya que el catalizador vuelve más efectiva la ruptura de enlaces de las macromoléculas, pero al adicionar catalizador por encima de este valor, ocurrirá que las moléculas del polímero se rompan más fácilmente y se generen productos que a condiciones ambientales son gaseosos, disminuyendo de esta forma el rendimiento de productos líquidos. Estos resultados son consistentes con las referencias consultadas [16], [23].

Asimismo, se compara para cada modelo (modelo original y modelo ajustado) los resultados teóricos y experimentales del rendimiento de productos líquidos obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de residuos plásticos generados a las condiciones operativas óptimas. En la Tabla V se observan las condiciones operativas óptimas y los resultados de cada modelo.

TABLA V
CONDICIONES OPERATIVAS Y RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS LÍQUIDOS DE LOS MODELOS DE OPTIMIZACIÓN

Parámetro	Modelo Original		Modelo Ajustado	
	Resultado teórico	Resultado exp.	Resultado teórico	Resultado exp.
Temperatura (°C)	653	653	654	654
Relación catalizador/materia prima (% masa/masa)	1.8	1.8	1.2	1.2
Rendimiento de productos líquidos (% masa/masa)	78	82.5	79	83

De la Tabla V se puede apreciar que el modelo original y el modelo ajustado producen resultados similares de manera experimental (82.5 % y 83 % de rendimiento de productos líquidos específicamente) cada uno por encima de lo previsto en su respectivo modelo (78 % y 79 % respectivamente). Debido a que los resultados experimentales son próximos, entonces se puede concluir que el modelo ajustado (que incluye los valores de máximo rendimiento dentro de la formulación del modelo) es válido, es decir, el máximo rendimiento de combustibles líquidos es 83 % obtenido a una temperatura de 654 °C y 1.2 % de relación catalizador/materia prima (condiciones óptimas) para el sistema experimental empleado.

C. Discusión de resultados de la caracterización de productos líquidos

En la Tabla VI se presenta la discusión de los resultados de las propiedades fisicoquímicas de los productos líquidos de la pirólisis catalítica de residuos plásticos a condiciones óptimas de la presente investigación, frente a la referencia [22] en la cual se estudió la pirólisis sin presencia de catalizador, asimismo se presenta la especificación técnica del diésel B5-S50 y las calidades típicas del crudo Talara.

TABLA VI
DISCUSIÓN DE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS PRODUCTOS LÍQUIDOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS

Ensayo	Método ASTM	Pirólisis		Diesel B5		Crudo Talara	
		Catalítica ^a	Térmica ^b	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.
Poder Calorífico Bruto (MJ/kg)	D240	33.61	43.9	-	-	41.68	46.18
Agua por destilación (% Vol.)	D95	0	0	-	-	0	3.9
Agua y sedimentos (%Vol.)	D2709	0	0	-	0.05	0	3.2
Viscosidad a 40°C (cSt)	D445	2.7	2.2	1.7	4.1	2.8	30.6
Punto de inflamación P.M. (°C)	D93	24.5	28	52	-	-	62.5
Destilación ASTM (°C)	D86						
Vol. 10 %		148.5	146	-	-	-	-
Vol. 50 %		279.5	272	-	-	-	-
Vol. 90 %		329.5	-	282	360	-	-
Gravedad API (°API)	D1298	47.9	46	R	-	-	-
Densidad (kg/m ³)	D1298	788.7	797	-	-	-	-
Punto de fluidez (°C)	D93	-24	12	0	4	-21	21
Cenizas (% masa)	D482	0	0	0	0.01	0.001	0.13
Azufre total (mg/kg)	D4294	<20	<20	0	50	403	3940

^a Esta investigación

^b Tomado de [22]

R: Reportar

Se comparó los resultados con la especificación técnica del Diesel B-5S50. En donde se observa que el producto líquido obtenido no cumple la especificación mencionada en el parámetro de Punto de Inflamación Pensky Martens, debido a su contenido en hidrocarburos volátiles. En la comparación con el Crudo Talara se observa que los productos líquidos obtenidos tienen características similares al crudo Talara, a

excepción del poder calorífico bruto (el producto líquido obtenido tiene menor poder calorífico que el crudo Talara) y viscosidad cinemática a 40 °C (el producto líquido obtenido es menos viscoso que el crudo Talara).

Asimismo, se comparan los productos líquidos obtenidos a condiciones óptimas con los productos líquidos de la pirólisis térmica de la referencia [22] donde se desarrolló la pirólisis en un reactor similar. Se observa una notoria diferencia en el valor del punto de fluidez, en el caso del producto de la pirólisis catalítica tiene un punto de fluidez de -24 °C y en el caso del producto de la pirólisis no catalítica tiene un punto de fluidez de 12 °C. Esto debido a que el catalizador influye a la generación de más hidrocarburos ligeros (comparados con la pirólisis no catalítica) los cuales tienen un punto de congelación más bajo que los productos de la pirólisis no catalítica. Asimismo el alto punto de fluidez del producto líquido obtenido de la pirólisis se explica debido a la presencia de grandes cadenas fenólicas, cetonas, éteres y esterres como partes de los aditivos del plástico [26], dichos grupos funcionales generan estabilidad al residuo plástico debido a las fuerzas intermoleculares que se generan (puente de hidrogeno) [27]. En el caso de la pirólisis catalítica debido a la influencia del catalizador, dichos grupos son más fáciles de reestructurarse (generar rupturas en las cadenas) por lo que el punto de fluidez de las moléculas más pequeñas es menor [28].

En el caso del contenido de azufre, no se ha encontrado investigaciones que hayan analizado dicho parámetro en los productos líquidos obtenidos de la pirólisis catalítica de residuos de HDPE. El bajo contenido de azufre en los productos líquidos se debe a las rupturas de las cadenas azufradas del plástico reciclado al momento de llevarse a cabo la pirólisis, dichas cadenas azufradas de la materia prima pasan tanto al producto sólido, al producto gaseoso y al producto líquido, disminuyendo su concentración en comparación con la materia prima. Además, las cadenas carbonadas (compuestas por C y H) del polímero, son mucho más abundantes que los componentes azufrados en los plastificantes como se indica en las referencias [26], [29] por lo que generan un bajo porcentaje en masa.

En el caso del poder calorífico, comparando el resultado (pirólisis catalítica) con la referencia [22] que investigó la pirólisis no catalítica, se observa que la pirólisis catalítica genera un producto con menor poder calorífico, esto debido a que la pirólisis catalítica genera más hidrocarburos ligeros (de una menor densidad) que la pirólisis no catalítica la cual genera mayor cantidad de productos pesados (de mayor densidad) los cuales tienen un poder calorífico mayor comparados con los productos ligeros [28], [30]. Asimismo, podemos observar en la Tabla VI que el crudo Talara tiene mayor poder calorífico que el producto líquido obtenido debido a la mayor densidad del crudo.

En el caso de la viscosidad cinemática de los combustibles líquidos cumplen la especificación del Diesel B5 S50, pero está un poco por debajo de los valores típicos del Crudo

Talara. Esto debido al mayor contenido de productos ligeros en el combustible líquido obtenido que lo hace menos viscoso.

Se comparan los datos de destilación del producto catalítico en condiciones óptimas con el producto de pirólisis no catalítica de la referencia [22], las gráficas de la curva de destilación ASTM D86 de ambas pirólisis, se muestran en la Figura 5.

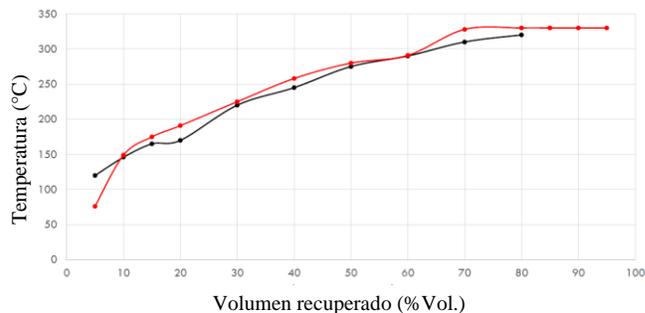


Fig. 5 Curvas de destilación ASTM D86 para los productos líquidos de la pirólisis no catalítica y pirólisis catalítica de residuos plásticos (Negro: Pirólisis no catalítica [22]; Rojo: Pirólisis catalítica)

De la Fig. 5 se puede observar que los productos líquidos obtenidos por la pirólisis catalítica tienen presencia de componentes más ligeros que el producto líquido obtenido por la pirólisis no catalítica (componentes con menor masa molecular, por lo tanto con un menor temperatura de congelación y menor temperatura de ebullición), eso explica el menor punto de fluidez y el menor punto de inflamación del combustible líquido obtenido a partir de la pirólisis catalítica comparado con los combustibles líquidos de la pirólisis no catalítica [31].

De las especificaciones técnicas de los combustibles comerciales como la gasolina y el Diesel [32], [33] así como de la referencia [22] se pueden obtener las temperaturas mínimas y máximas de ebullición para cada corte de combustible, en la Tabla VII se muestran los cortes de combustibles según su temperatura de ebullición.

TABLA VII
CORTES DE COMBUSTIBLES SEGÚN TEMPERATURA DE EBULLICIÓN

Cortes de combustibles	Temperatura de ebullición	
	Mínima (°C)	Máxima (°C)
Gasolina	-	140
Nafta / Kerosene	140	270
Diesel	270	330
Residual	330	-

Comparando los datos de la Fig. 5 con los de la Tabla VII podemos obtener el porcentaje en volumen aproximado de cada corte de combustibles para los productos líquidos de la pirólisis catalítica y los productos líquidos de la pirólisis no catalítica o térmica, dichos resultados se muestran en la Tabla VIII, se observa que la pirólisis catalítica tiene un menor corte de gasolina que la pirólisis no catalítica, esto debido a que la pirólisis catalítica favoreció a la formación de productos más pesados como el diésel, (disminuyendo el corte de gasolina)

Asimismo el corte de diésel es mayor en la pirólisis catalítica comparado con la pirólisis no catalítica, debido a que en la pirólisis catalítica, los enlaces del residuo fueron degradados de manera más efectiva (el catalizador facilita la ruptura de enlaces más estables), generando más productos en el rango de diésel por tanto en la pirólisis catalítica se produce menos residual y más producto en el rango de diésel [34], [35].

TABLA VIII
VOLÚMENES DE CADA CORTE DE COMBUSTIBLES EN LOS PRODUCTOS LÍQUIDOS DE LA PIRÓLISIS Y PIRÓLISIS CATALÍTICA

Cortes de combustibles	Volumen (%)	
	Pirólisis no catalítica	Pirólisis catalítica
Gasolina	10	9
Nafta / Kerosene	40	36
Diesel	31	50
Residual	19	5
Total	100	100

Asimismo, se obtuvo el espectro FTIR de los combustibles líquidos obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de residuos plásticos y fue comparado con los espectros de los combustibles líquidos obtenidos en la pirólisis (sin catalizador) de la referencia [22] y del Diesel B5-S50. En la Figura 5 se muestra la comparación de los resultados del FTIR. Del análisis espectral FTIR, se observan picos característicos en el producto de la pirólisis catalítica, dichos picos se encuentran en el rango de 2800 a 3000, 2900, 1500 y 900 cm^{-1} aproximadamente.

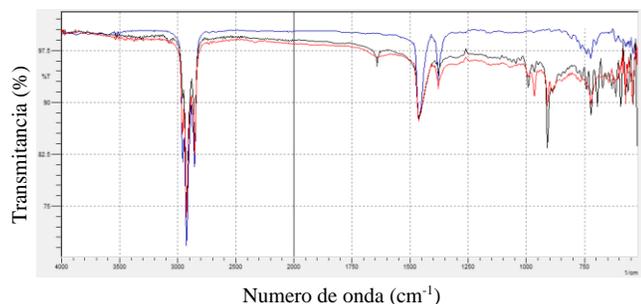


Fig. 5 Discusión de Espectro FTIR de combustibles líquidos obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de los residuos plásticos (Negro: Pirólisis no catalítica [22]; Rojo: Pirólisis catalítica; Azul: Diesel B5-S50)

Al comparar los espectros de los productos líquidos obtenidos a partir de la pirólisis y pirólisis catalítica respectivamente, se observa que tienen picos similares en todo el espectro, pero de diferente intensidad, los productos de pirólisis muestran un pico doble en el rango de 2800 a 3000 cm^{-1} , siendo el pico ubicado aprox. en 2900 cm^{-1} de mayor intensidad en el caso de la pirólisis catalítica. Lo que muestra mayor presencia de enlaces C-H con hibridación sp^3 , esto debido a que se han generado mayor cantidad de hidrocarburos ligeros. El otro pico ubicado aproximadamente en 3000 cm^{-1} muestra presencia de enlaces C-H con hibridación sp^2 [36], [37].

Los picos ubicados en 1450 y 1375 cm^{-1} es de mayor intensidad en la pirólisis catalítica comparado con la pirólisis no catalítica, estos picos demuestran la presencia de carbonos primarios (flexión de enlaces $-\text{CH}_3$). Por lo tanto, el pirólisis catalítico presenta una mayor cantidad de carbonos primarios que la pirólisis. Esto debido que al romperse los enlaces se forman alcanos de menor masa molecular (a mayor ruptura, mayor cantidad de moléculas con carbono primario) y sus alquenos respectivos los cuales se evidencian en los picos de 1680-1600 cm^{-1} (enlace $\text{C}=\text{C}$) y 3100-3000 cm^{-1} (tensión de enlace C-H) [16], [34], [36].

El pico ubicado en 900 cm^{-1} es de menor intensidad en la pirólisis catalítica comparado con la pirólisis no catalítica, junto al pequeño pico ubicado entre 2000-1667 cm^{-1} indican la presencia de aromáticos. La pirólisis no catalítica presenta mayor contenido de aromáticos, ya que el catalizador facilita la ruptura de los anillos aromáticos que son muy estables [35], [36]. Los pequeños picos ubicados alrededor de 1000 cm^{-1} y 950 cm^{-1} , muestran presencia de compuestos halogenados (N, F, Cl, Br, I) y presencia de enlaces C-O en ésteres, alcoholes y éteres respectivamente (el pico entre 1690 y 1750 cm^{-1} también demuestra la presencia de enlace $\text{C}=\text{O}$ en compuestos carbonílicos y ésteres). El pico encontrado en la pirólisis catalítica es de menor intensidad que el de la pirólisis no catalítica, esto debido a que el catalizador promueve a que estos grupos funcionales presenten rupturas. Asimismo, la presencia de estos grupos funcionales y compuestos halogenados se justifica debido a la presencia de aditivos como indica la referencia [26], [29], [36].

El pequeño pico alrededor de 2400 cm^{-1} , indica la presencia de azufre en forma de enlace S-H, esto debido a los aditivos utilizados en el plástico para su uso comercial. En el caso del Diesel B5-S50 no se detecta dicho pico ya que el contenido de azufre es muy bajo (menor a 15 mg/kg en general) [26], [36], [38].

Al comparar el espectro de los combustibles líquidos obtenidos a partir de pirólisis catalítica y el espectro del Diesel B5-S50, se observan picos similares a lo largo del espectro, los picos mostrados en 700-750 cm^{-1} aproximadamente demuestran la presencia de enlaces C-O, ya que el Biodiesel añadido al Diesel B5-S50 (5 % en volumen) tiene compuestos oxigenados [32], [38], [39].

IV. CONCLUSIONES

Se concluye que se puede obtener un modelo matemático que optimice el rendimiento de productos líquidos, tomando como variables la temperatura de operación de pirólisis ($^{\circ}\text{C}$) y la relación catalizador/materia prima (%)

Asimismo, del modelo matemático generado (modelo ajustado) se concluye que la temperatura de operación de pirólisis en la cual se optimiza el rendimiento de productos líquidos es 654 $^{\circ}\text{C}$, además el modelo explica que la variable temperatura tiene más del 20 % del efecto en dicho modelo. De igual forma, se concluye que la relación catalizador/materia prima que optimiza el rendimiento de

productos líquidos es de 1.2 %. Dicho modelo explica que más del 50 % del efecto en la predicción de los rendimientos es debida a la relación catalizador/materia prima.

De las propiedades fisicoquímicas de los productos líquidos obtenidos efectuando análisis normalizados por ASTM, se concluye que, para la temperatura de operación de pirólisis de 654 °C y 1.2 % de relación catalizador/materia prima, se obtiene un producto que no contiene agua, ni residuo carbonoso, las cuales son buenas características para un combustible. Además, se observa un bajo punto de inflamación (25 °C), debido a esto se encuentra fuera de especificación para el caso de muchos combustibles (como el diésel), se puede concluir además que los productos líquidos obtenidos no pueden ser usados de manera directa como un combustible líquido automotor.

Asimismo, la gráfica de la Destilación ASTM (ASTM D86) nos muestra una composición aproximada de 9 % de corte en rango de gasolinas, 36 % en el corte naftas y/o kerosenes, 50 % de corte en rango de diésel y 5 % en el rango de residuales. Por lo que se puede concluir que el producto obtenido requiere una destilación para su uso como combustible automotor.

De igual forma, a partir del análisis FTIR, se concluye que el producto líquido de la pirólisis catalítica de residuos plásticos, además de contener hidrocarburos como los alcanos y alquenos (debido a la estructura del polímero utilizado como materia prima), también tiene presencia de hidrocarburos aromáticos, componentes halogenados —N, F, Cl, Br, I—, componentes azufrados, grupos funcionales oxigenados como cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres (dichos componentes no fueron cuantificados). Esto puede ser debido a los aditivos que presenta en plástico.

AGRADECIMIENTOS

Los Investigadores agradecen al Grupo de Investigación en Procesos Termoquímicos y Energéticos por el apoyo experimental e intelectual en el proyecto. Asimismo, 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] 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.

[2] Exploplast Perú, "Inicios de la industria plástica nacional | Plast Perú Digital Noticia 2017," 2017. [Online]. Available: <http://expoplastperu.com/plastnews/inicios-de-la-industria-plastica-nacional-32/>. [Accessed: 10-Oct-2018].

[3] R. Rivera, "Propuesta de reciclaje mecánico de plásticos en la ciudad de Piura," *Repos. Inst. PIRHUA - Univ. Piura*, 2004.

[4] C. Lujan, "Competitividad e innovación. Integración de la cadena petroquímica de plásticos en el Peru con origen en las olefinas a partir del Gas Natural de Camisea," Universidad Nacional de Ingeniería, 2013.

[5] Asociación Peruana de Industria Plástica, "Situación de la Industria Plástica en el Perú. Importaciones de Materia Prima de los últimos seis años," 2017.

[6] Universidad de Piura, "Los Plásticos y La industria del Plástico en el Perú (Capítulo 1)," *I*, p. 20, 2004.

[7] P. S. Varbanov *et al.*, "An argument for developing waste-to-energy technologies in Saudi Arabia," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 45, pp. 337–342, 2015.

[8] R. Rivera, "Normatividad reciclaje de plásticos," p. 97, 2012.

[9] MINAM, "Consumo responsable del plástico y reducción del plástico de un solo uso," 2018.

[10] L. Cai, J. Wang, J. Peng, Z. Wu, and X. Tan, "Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments," *Sci. Total Environ.*, vol. 628–629, pp. 740–747, 2018.

[11] B. Gewert, M. M. Plassmann, and M. Macleod, "Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment," *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 17, no. 9, pp. 1513–1521, 2015.

[12] J. Wang, Z. Tan, J. Peng, Q. Qiu, and M. Li, "The behaviors of microplastics in the marine environment," *Mar. Environ. Res.*, vol. 113, pp. 7–17, 2016.

[13] APIPLAST, "Reporte estadístico de importaciones de materia prima - Agosto 2020," 2020.

[14] Sociedad Nacional de Industrias, "Guía de la Industria Plástica," 2017. [Online]. Available: <http://plastic-concept.com/Guia-dela-Industria-Plastica/>. [Accessed: 11-Feb-2019].

[15] OSINERGMIN, "Reporte Semestral de Monitoreo del mercado de hidrocarburos," Lima, 2019.

[16] 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.

[17] F. Abnisa and W. M. A. Wan Daud, "A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil," *Energy Convers. Manag.*, vol. 87, pp. 71–85, 2014.

[18] M. S. Abbas-Abadi, M. N. Haghghi, H. Yeganeh, and A. G. McDonald, "Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 109, pp. 272–277, 2014.

[19] 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.

[20] M. Cocchi *et al.*, "Catalytic Pyrolysis of a Residual Plastic Waste Using Zeolites Produced by Coal Fly Ash," *Catalysts*, vol. 10, no. 10, p. 1113, Sep. 2020.

[21] S. Colantonio, L. Cafiero, D. De Angelis, N. M. Ippolito, R. Tuffi, and S. V. Cipriotti, "Thermal and catalytic pyrolysis of a synthetic mixture representative of packaging plastics residue," *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 14, no. 2, pp. 288–303, Apr. 2020.

[22] D. Uriarte, "Experimentación de la obtención de combustibles líquidos a partir de polietileno de alta densidad," Universidad Nacional de Ingeniería, 2018.

[23] C. Lujan, V. Pretell, and W. Ramos, "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.

[24] MINITAB, "What Is the F-test of Overall Significance in Regression Analysis?," 2015. [Online]. Available: <https://blog.minitab.com/blog/adventures-in-statistics-2/what-is-the-f-test-of-overall-significance-in-regression-analysis>. [Accessed: 12-Jan-2021].

[25] MINITAB, "Análisis de Regresión: ¿Cómo Puedo Interpretar el R-cuadrado y Evaluar la Bondad de Ajuste?," 2019. [Online]. Available: <https://blog.minitab.com/es/analisis-de-regresion-como-puedo-interpretar-el-r-cuadrado-y-evaluar-la-bondad-de-ajuste>. [Accessed: 12-Jan-2021].

[26] M. Cherif Lahimer, N. Ayed, J. Horriche, and S. Belgaied, "Characterization of plastic packaging additives: Food contact,

- stability and toxicity," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S1938–S1954, 2017.
- [27] W. Ramos, "Obtención de combustibles líquidos a partir de residuos de polipropileno.," Universidad Nacional de Ingeniería, 2017.
- [28] S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, "A review on pyrolysis of plastic wastes," *Energy Convers. Manag.*, vol. 115, pp. 308–326, 2016.
- [29] M. Z. H. Khan, M. Sultana, M. R. Al-Mamun, and M. R. Hasan, "Pyrolytic Waste Plastic Oil and Its Diesel Blend: Fuel Characterization," *J. Environ. Public Health*, vol. 2016, 2016.
- [30] Universidad de Sonora, "Química de la Combustión," 2019. [Online]. Available: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/4324/Capitulo3.pdf>.
- [31] A. Tellez, S. Guzmán, and C. Casas, "Termoquímica y combustibles," pp. 1–9, 2013.
- [32] INDECOPI, "PETRÓLEO Y DERIVADOS. Diesel. Especificaciones," vol. 2003, 2014.
- [33] PETROPERU, "Especificación Técnica Gasohol 90," 2014.
- [34] I. Ahmad *et al.*, "Pyrolysis Study of Polypropylene and Polyethylene Into Premium Oil Products," *Int. J. Green Energy*, vol. 12, no. 7, pp. 663–671, 2015.
- [35] S. M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, and A. Dutta, "A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)," *J. Environ. Manage.*, vol. 197, no. 1408, pp. 177–198, 2017.
- [36] B. Adaniya, *Tecnicas de espectroscopia Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopia de Masa y Ultravioleta - Sensible*. Lima, 1997.
- [37] M. Rehan *et al.*, "Effect of zeolite catalysts on pyrolysis liquid oil," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 119, pp. 162–175, 2017.
- [38] PETROPERU, "Petróleos del Perú - petroperú s.a. especificaciones técnicas petroperú," no. c, p. 4814, 2017.
- [39] D. E. Arias, C. A. Teuta, and J. Parra, "Caracterización de las propiedades del biodiesel de girasol bajo la Norma NTC de 100 / 04 y medición de poder calorífico.," *Av. Investig. en Ing.*, vol. 8, no. 2, pp. 73–80, 2011.