

Pyrolysis of Waste Lube Oil to Obtain Liquid Fuels

Victor Pretell, MSc.¹, Cesar Lazarte, Ing.², Hugo Sanchez, Bach², Cesar Lujan, MSc.¹, Williams Ramos, MSc.¹,

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretellh@uni.edu.pe, clujan@fip.uni.edu.pe, wramosv@uni.edu.pe

²Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, clazarte20@gmail.com, hsanchezm@fip.uni.edu.pe

Abstract— Waste lube oils (WLO) are discarded as they do not fulfill their lubricating function. In Peru, as of 2019, an offer of 23,922 MT of lubricating oils for light vehicles was estimated, of which 11,961 MT are WLO. The recycling of WLO is important to protect the environment, its treatment has several benefits such as being an energy source, avoiding oil consumption, and protecting the environment from toxic substances. A recycling alternative is a pyrolysis as it is an economical and ecologically friendly process. The yield and quality of liquid fuels obtained by carrying out non-catalytic and catalytic pyrolysis with kaolin as catalyst was investigated, the effect of temperature and the catalyst: WLO ratio on the yields of liquid fractions were evaluated. In non-catalytic pyrolysis, the conditions that yield a quality product like diesel are, pressure of 68 kPa, the temperature of 480 °C, and 300 rpm for the agitator. The yield of liquid products is 90%, solids 3.9%, and gases 6.9%. The liquid product obtained at that temperature is closer to meeting the Peruvian diesel specification. The flashpoint of the pyrolytic liquid at this temperature is 58 °C and meets the diesel specification. The pyrolytic liquid at this temperature shows a better quality with respect to its flashpoint, but the volumetric yield of the diesel-type middle distillate fraction decreases. In both cases, the pyrolysis product requires further treatment to be used as a commercial fuel.

Keywords-- Waste lube oil, Pyrolysis, Bio-oil, Renewable energy, Recycling.

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2022.1.1.322>

ISBN: 978-628-95207-0-5 **ISSN:** 2414-6390

Pirólisis de Aceites Lubricantes Usados para la Obtención de Combustibles Líquidos

Pyrolysis of Waste Lube Oil to Obtain Liquid Fuels

Victor Pretell, MSc¹, César Lazarte, Ing², Hugo Sánchez, Bach², César Lujan, MSc¹, Williams Ramos, MSc¹

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretellh@uni.edu.pe, clujan@fip.uni.edu.pe, wramosv@uni.edu.pe

²Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, clazarte20@gmail.com, hsanchezm@fip.uni.edu.pe

Resumen– Los aceites lubricantes usados (ALU), son aquellos que se descartan al no cumplir su función lubricante. En el Perú al 2019 se estimó una oferta de 23 922 TM de aceites lubricantes para vehículos livianos de los cuales 11 961 TM son ALU. El reciclaje del ALU es importante para proteger el medio ambiente, al ser una fuente energética, evitar el consumo de petróleo y proteger al ambiente de sustancias tóxicas. Una alternativa de reciclaje es la pirólisis al ser un proceso económico y ecológicamente amigable. Se investigó el rendimiento y calidad de los combustibles líquidos obtenidos al efectuar la pirólisis no catalítica y catalítica con caolín como catalizador, se evaluó el efecto de la temperatura y la relación catalizador: ALU sobre los rendimientos de las fracciones líquidas. En la pirólisis no catalítica las condiciones que rinden un producto de calidad similar al diesel son: Presión de 68 kPa, temperatura de 480 °C y 300 rpm para el agitador. El rendimiento de productos líquidos es 90 %, sólidos 3.1 % y gases 6.9 %. El producto líquido obtenido a esa temperatura está más cerca de cumplir la especificación peruana de diesel. En el caso de la pirólisis catalítica los mejores rendimientos se obtuvieron a: Presión de 68 kPa, temperatura de 400 °C y 300 rpm para el agitador y 15 % de relación catalizador: ALU, se obtuvo un rendimiento de productos líquidos del 95.1 %, sólidos 1.8 % y gases 3.1 %. El punto de inflamación del líquido pirolítico a esta temperatura es 58 °C y cumple la especificación del diesel. El líquido pirolítico a esta temperatura muestra una mejor calidad respecto a su punto de inflamación, pero disminuye el rendimiento volumétrico de la fracción de destilados medios tipo diesel. En ambos casos el producto de la pirólisis requiere un tratamiento posterior para poder usarlo como combustible comercial.

Palabras clave– Aceite lubricante usado, Pirólisis, Líquido de pirólisis, Energía renovable, Reciclaje.

Abstract– Waste lube oils (WLO) are discarded as they do not fulfill their lubricating function. In Peru, as of 2019, an offer of 23,922 MT of lubricating oils for light vehicles was estimated, of which 11,961 MT are WLO. The recycling of the WLO serves to protect the environment from toxic substances, as it is an energy source, avoiding the consumption of oil. A recycling alternative is a pyrolysis as it is an economical and ecologically friendly process. The yield and quality of liquid fuels obtained from non-catalytic and catalytic pyrolysis with kaolin as catalysts were investigated, and the effect of temperature and the catalyst: WLO ratio on the yields of liquid fractions were evaluated. In non-catalytic pyrolysis, the conditions that yield a quality product like diesel are, pressure

of 68 kPa, the temperature of 480 °C, and 300 rpm for the agitator. The yield of liquid products is 90 %, solids 3.1 %, and gases 6.9 %. The liquid product obtained at that temperature is closer to meeting the Peruvian diesel specification. In the case of catalytic pyrolysis, the best yields were obtained at: Pressure of 68 kPa, temperature of 400 °C and 300 rpm for the stirrer and 15 % catalyst:ALU ratio, a yield of liquid products of 95.1% was obtained, solids 1.8% and gases 3.1%. The flashpoint of the pyrolytic liquid at this temperature is 58 °C and meets the diesel specification. The pyrolytic liquid at this temperature has a better quality with respect to its flash point, and the yield of the diesel-type middle distillate fraction decreases. In both cases, the pyrolysis product needs further treatment to be used as a commercial fuel.

Keywords-- Waste lube oil, Pyrolysis, Bio-oil, Renewable energy, Recycling.

I. INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos de origen fósil (petróleo, gas natural y carbón) son los generadores de la mayor parte de la energía consumida en el planeta. Especialmente en el sector transporte el predominio de los combustibles de origen fósil es evidente pese a los problemas asociados con el cambio climático lo que ha motivado el inicio de la transformación energética lo cual llevara en las próximas décadas al uso de energías alternativas, renovables y sostenibles.

Pese a ello el consumo de aceites lubricantes tiene una tendencia creciente, el mercado mundial de aceites lubricantes asciende a 157.6 mil millones de dólares al 2020 y se espera que llegue a 182.6 mil millones al 2025, de este mercado el 57 % se refiere a los lubricantes del parque automotor [1].

El aceite lubricante en general consiste de 90 % de aceite base y 10 % de aditivos [2], después del uso el 50 % del aceite lubricante se transforma en aceite lubricante usado (ALU) [3] debido al desgaste originado por los procesos termo-oxidativos lo que obliga a su reemplazo. A nivel mundial se producen anualmente unos 40 millones de toneladas métricas de ALU de los cuales el 60 % generalmente son dispuestos en rellenos de seguridad [4]. El ALU está compuesto de hidrocarburos alifáticos de cadena C₁₆-C₃₂, solvente, metales pesados, hollín, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), parafinas clorinadas, etc. [5], [6], [7] debido a su composición el ALU es peligroso para el ambiente y su descarga al suelo o agua puede contaminarlo gravemente. Un litro de ALU descargado en un cuerpo de agua puede tornar 800 m³ de agua en inusables y 5 000 000 de toneladas de agua en no apta para consumo [2].

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2022.1.1.322>

ISBN: 978-628-95207-0-5 ISSN: 2414-6390

En el Perú al 2019 se estimó una oferta de 23 922 TM de aceites lubricantes para vehículos livianos de los cuales 11 961 TM son los aceites lubricantes usados que se han generado [8].

El reciclaje del ALU es de crucial importancia en aras de proteger el medio ambiente, el tratamiento de este residuo tiene varios beneficios como ser una fuente energética, evitar el consumo de petróleo en la refinación, proteger al medio ambiente de sustancias tóxicas, reducir las importaciones de petróleo y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [9]. Los ALU normalmente son recolectados y luego reciclados por tratamientos convencionales como el de ácido/arcilla, destilación fraccionada, destilación al vacío, destilación de película delgada, extracción por solventes e hidrotreamiento, de estos procesos se obtiene una base lubricante que dependiendo de la calidad del reciclaje puede competir con la base lubricante virgen [1], [7], [9], [10].

En los ALU se hallan compuestos complejos como (1) hidrocarburos aromáticos y alifáticos, (2) compuestos orgánicos e inorgánicos varios, (3) aditivos, (4) metales [1]. Según [11] en la investigación sobre las características fisicoquímicas de una mezcla de aceites usados provenientes de un lubricentro ubicado en Cartagena (Colombia) determino las siguientes propiedades: Viscosidad 81.1 cSt, humedad 0.46 %, azufre 1.29 ppm, Zn 825.56 ppm, Ca 285.34 ppm, Na 216.81 y Fe 121.19 ppm, Cenizas 0.709 %, Densidad 0.885 kg/L.

El ALU es un recurso valioso porque es un derivado del petróleo por ello se trata de reciclarlo o recuperarlo ya sea como base lubricante, combustible o fuente de productos químicos, pero la mayoría de los métodos aplicados no cumplen las estrictas regulaciones ambientales, originando productos de baja calidad o siendo procesos costosos [12].

La pirólisis es un método de reciclaje de los ALU que está siendo investigado por ser un proceso económico y ecológicamente amigable. La ventaja principal de la pirólisis es que hace posible tratar residuos que son difíciles de reciclar y no contamina al medio ambiente cuando se lleva a cabo de manera adecuada y además puede ser una fuente secundaria de combustibles [12], [13], [14]. Por ello las investigaciones sobre la pirólisis de residuos industriales como los ALU reciben una considerable atención porque ofrecen un alto rendimiento en productos líquidos, transcurre a temperaturas moderadas y tiene un tiempo de residencia pequeño para los vapores pirolíticos [1].

Se define a la pirólisis como la ruptura termoquímica de las sustancias orgánicas en una atmósfera deficitaria en oxígeno/aire (inerte) para obtener productos valiosos que son los líquidos pirolíticos, gases y sólidos carbonosos de una serie de fuentes renovables y no renovables como los plásticos, llantas usadas, biomasa lignocelulósica, carbón, residuos de petróleo y esquistos bituminosos [1], [15], [16]. El líquido pirolítico resultante y las fracciones gaseosas pueden ser usadas como combustible o como carga de refinería y el sólido carbonoso puede sustituir al carbón activado. La fracción líquida o líquido pirolítico está formada de parafinas, olefinas, naftenos, y aromáticos [17]. El líquido obtenido de la

pirólisis del ALU es comúnmente conocido como “combustible como diesel” es de particular interés pues al ser un líquido es fácil de almacenar y transportar, puede ser mejorado catalíticamente a un combustible de calidad comercial o agregado a las cargas de refinería para un procesamiento posterior [13].

El rendimiento de productos líquidos en el proceso de pirólisis depende de las condiciones de operación. El tiempo de residencia y la temperatura de la reacción son parámetros claves, porque la mayoría de las reacciones pirolíticas son endotérmicas por ello un aumento de la temperatura y del tiempo de residencia pueden tener un efecto significativo en la velocidad de la reacción [1], [15].

El rendimiento de los productos gaseosos aumenta cuando aumenta la temperatura del proceso y el rendimiento de los sólidos disminuye [1]. En el caso de la pirólisis de los ALU el mayor rendimiento de hidrocarburos saturados se da en el rango de 350 a 400 °C [1].

El proceso de pirólisis se puede clasificar en tres subclases: pirólisis convencional, pirólisis rápida y pirólisis ultrarrápida. La pirólisis convencional se ha usado por miles de años principalmente en la obtención de carbón. En la pirólisis convencional de la madera esta es calentada hasta unos 500 °C. En la pirólisis rápida la carga orgánica es calentada rápidamente a altas temperaturas en ausencia de aire, si el objetivo es producir líquidos y/o productos gaseosos entonces la pirólisis rápida es lo recomendado [17].

Muhbat [5] pirolizo muestras de ALU a 450 °C en un reactor tipo tanque agitado a presión atmosférica y con una corriente de nitrógeno para crear la atmósfera inerte, previamente las muestras fueron calentadas a 100 °C para deshidratar el aceite, en cada corrida se procesó 1.5 L de ALU y se tuvo un rendimiento máximo de 69 % m/m de líquidos pirolíticos. Santhoshkumar y Ramanathan [4] realizaron la pirólisis de ALU por medio de microondas y lo comparan versus la pirólisis por calentamiento eléctrico, ellos reportan que la pirólisis por microondas es más efectiva, que el máximo rendimiento de líquidos es de 71 % m/m a una temperatura de 350 °C y que el consumo de energía es 5 % menor al de una pirólisis por calentamiento eléctrico.

Osei [18] efectuó la pirólisis de ALU en un reactor horizontal de lecho fijo empleando zeolita Y obtenida a partir de arcilla natural como catalizador. En una corrida típica se pirolizo 2 g de ALU mezclada con 1 g de catalizador y luego se calentó a 500 °C con un flujo de nitrógeno de 80 mL/min, se reportó que el rendimiento de los líquidos pirolíticos semejantes al diesel son 77 % en la pirólisis no catalítica, 65 % en la pirólisis catalítica usando zeolita como catalizador y 55 % en la pirólisis cuando se usa arcilla natural como catalizador.

Khan [19] realizó la pirólisis catalítica y no catalítica de ALU a escala de laboratorio en dos etapas, en la primera etapa pirolizo el ALU con arcilla (relación 1:2) a 500 °C, con un tiempo de residencia de 90 minutos y obtuvo un rendimiento de líquidos del 95.6 %, el objetivo fue obtener un líquido

pirolítico claro eliminando los contaminantes del ALU como el hollín, metales y sedimentos. En la segunda etapa se pirolizo el líquido pirolítico de la primera etapa a las mismas condiciones, pero usando magnetita natural como catalizador, el mejor rendimiento de líquidos pirolíticos fue de 72.31 % m/m y se obtuvo cuando la magnetita natural estuvo en una concentración del 3 % m/m.

La investigación plantea determinar el rendimiento y calidad de los combustibles líquidos obtenidos al efectuar la pirólisis al vacío de los aceites lubricantes usados en un sistema pirolítico a escala de banco.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Muestras de aceite lubricante usado y catalizador

1) *Lubricante usado*: Se trabajó con 80 L de muestras de aceite lubricante usado (ALU) que se obtuvo de una compañía de disposición de residuos, el aceite fue extraído de los motores de camiones mineros de una compañía minera local. El ALU fue caracterizado según: Gravedad API (ASTM D1298), Densidad (ASTM D1298), Agua y Sedimentos (ASTM D1796) y Viscosidad Cinemática (ASTM D445). Antes de su uso en los experimentos el ALU fue filtrado a través de un filtro metálico de 0.4 mm para retirar las impurezas físicas, principalmente material sólido particulado, óxidos, gomas, etc.

2) *Catalizador*: Para la pirólisis catalítica se empleó caolín como catalizador, el caolín utilizado en la investigación fue adquirido a la empresa COMACSA S.A. en un saco de 10 kg.

B. Equipo de pirólisis a escala de banco

Se diseñó y construyó un equipo a escala de banco para la pirólisis del ALU, este consistió en un horno eléctrico con una potencia de 6000 W, el reactor cilíndrico vertical de acero inoxidable SS304 con diámetro interno de 200 mm y una altura de 270 mm. En la parte superior de la base se soldó una brida de 3 mm de espesor. La tapa del reactor tiene un espesor de 3 mm y en su parte central un orificio de 19 mm por donde pasa el eje del agitador para unirse mediante un acople con el eje del motor eléctrico adicionalmente también cuenta con dos termo pozos de 230 mm y 50 mm de longitud y ambos de 6 mm de diámetro. En los termopozos se alojan termocuplas tipo K (-100 a 1200 °C). La termocupla de 230 mm se usará exclusivamente para la medición y control de la temperatura durante el proceso de pirólisis, asegurando en todo momento tener la lectura de la parte líquida del aceite. La termocupla de 50 mm se empleará para la medición de la temperatura de los gases de reacción que evacuarán del reactor hacia la línea de transferencia y posterior al sistema de enfriamiento y condensación.

El agitador del reactor se construyó en acero inoxidable SS304, la longitud del eje fue de 304 mm y un espesor 9.5 mm. La paleta tiene una geometría rectangular de 70 mm de largo, 15 mm de ancho y 4 mm de espesor. La agitación del reactor se consiguió gracias a un motor eléctrico de corriente continua que emplea 24 voltios y 3 amperios. El motor estaba unido al agitador mediante un acople roscado.

Para conducir los gases producto de las reacciones de pirólisis desde el reactor hacia la entrada del condensador, se empleó una tubería de cobre de 12.7 mm de diámetro. El condensador cilíndrico contiene un serpentín con un tubo de diámetro de 12.7 mm.

Para el enfriamiento y condensación se utiliza un sistema cerrado de fluido frío empleando agua que circula por la coraza del equipo, el cual es tomado desde un tanque de 60 litros de capacidad e impulsado mediante una bomba centrífuga de 0.5 HP. La temperatura de ingreso del agua al condensador es de 20 °C y sale a 35 °C para retornar nuevamente al tanque. La temperatura en el depósito de agua fue mantenida a 20 °C por el aporte continuo de hielo durante cada corrida.

Para lograr una atmosfera inerte y poder retirar los volátiles de la zona de reacción se ha empleado una bomba de vacío marca Gast (Modelo DOA-P504-BN) para mantener una atmosfera deficitaria en oxígeno. Las corridas experimentales fueron realizadas a la máxima presión de vacío que se pudo alcanzar con la bomba, siendo esta una presión de 68 kPa abs.

Los gases incondensables fueron retirados del sistema por la bomba de vacío y enviados hacia una línea de venteo, previamente los gases pasaron un sistema de lavado para retener los gases ácidos y luego fueron descargados a la atmosfera.



Fig. 1 Equipo de pirólisis a escala de banco

C. Pirólisis del aceite lubricante usado

1) *Pirólisis no catalítica*: Para cada corrida en la pirólisis no catalítica se empleó 500 g de ALU, una presión de 68 kPa abs., una velocidad de agitación de 300 rpm y se varió la temperatura entre 430, 460, 480 y 520 °C. Cada corrida duro 180 minutos. Se efectuaron tres corridas para cada una de las temperaturas con el propósito de garantizar la reproducibilidad de las mediciones. Se determinó el rendimiento de productos

líquidos, sólidos y los gases se obtuvieron por balance de masa.

2) *Pirólisis catalítica*: Basados en los resultados de la pirólisis no catalítica se estableció que las temperaturas de pirólisis catalítica fueran 400, 430 y 450 °C y a cada condición de temperatura se varió la relación catalizador: ALU de 10 %, 15 % y 20 % m/m. Los demás parámetros fueron los mismos que en la pirólisis no catalítica.

D. Caracterización de los líquidos de pirólisis

El producto líquido obtenido en la pirólisis no catalítica y catalítica fue analizado para determinar su calidad respecto a un diesel comercial, se realizaron los siguientes ensayos: Gravedad API (ASTM D1298), Densidad (ASTM D1298), Viscosidad Cinemática (ASTM D445), Punto de inflamación (ASTM D93), Destilación (ASTM D86).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización del aceite lubricante usado y del catalizador

1) *Lubricante usado*: En la Tabla I se muestran los resultados de la caracterización del aceite lubricante usado. Los resultados obtenidos guardan relación con los reportados por Tejada Tovar et al. [11].

TABLA I
CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE LUBRICANTE USADO

Ensayo	Método	Resultado
Gravedad API	ASTM D1298	28
Densidad (kg/m ³)	ASTM D1298	882
Agua y Sedimentos (%)	ASTM D1796	0.1
Viscosidad Cinemática (cSt)	ASTM D445	113

2) *Catalizador*: La composición del caolín según reporta el fabricante es: SiO₂ (64.86 %), Al₂O₃ (22.6 %), Fe₂O₃ (0.14 %), MgO (0.45 %), y Sulfatos (0.70 %).

B. Resultados de la pirólisis no catalítica

1) *Rendimientos*: La pirólisis no catalítica del ALU fue llevada a cabo a las temperaturas de 430, 460, 480 y 520 °C, y a una presión de 68 kPa abs, en total se realizaron 12 corridas experimentales (tres por cada temperatura establecida) a fin de garantizar la reproducibilidad de las mediciones. Los resultados promedio se muestran en la Tabla II.

De los resultados obtenidos se tiene que a la temperatura de 430 °C se consigue el mayor rendimiento de productos líquidos. El rendimiento de los sólidos y gases muestran un incremento conforme se aumenta la temperatura de operación.

Aproximadamente entre 380 y 390 °C se muestran signos del inicio del proceso de ruptura térmica (se iniciarían las rupturas de las cadenas de los hidrocarburos pesados, acompañado de la destilación de algunos compuestos relativamente livianos presentes en el ALU), al visualizarse las primeras gotas de producto en el recipiente de recogida de productos.

TABLA II
RENDIMIENTOS DE LA PIRÓLISIS NO CATALÍTICA DEL ACEITE LUBRICANTE USADO

Temperatura del reactor (°C)	Rendimientos (% m/m)		
	Líquido	Sólido	Gases
430	93.4	1.6	5.0
460	92.1	2.6	5.3
480	90.0	3.1	6.9
520	86.3	4.0	9.7

Los resultados reportados por otras investigaciones son muy variables, Muhat (5) menciona que el mejor rendimiento en líquidos pirolíticos (69 %) se logra a 450 °C, pero parten con un ALU de 21 °API que es más pesado que la muestra que hemos pirolizado (28 °API) por lo que ese espera un menor rendimiento de productos livianos. Santhoshkumar y Ramanathan [4] indican que en la pirólisis asistida por microondas del ALU el mejor rendimiento (71 %) se logra a 350 °C, los investigadores no reportan una caracterización fisicoquímica del ALU empleado. Nerin et al. [20] en su investigación de la pirólisis del ALU obtiene 46.2 % de líquidos, 50.4 % de gases y 3.4 % de sólidos a una temperatura de 600 °C. La diferencia fundamental de estos resultados versus nuestra investigación es que la formación de la atmosfera deficitaria en oxígeno se logra por vacío, lo que asegura una rápida remoción de los compuestos volátiles de la zona de reacción evitando o minimizando el sobre craqueo lo que lleva a la formación de más producto líquido y minimiza la formación de gases y sólidos.

La obtención del máximo rendimiento de líquidos a la temperatura de trabajo más baja (430 °C), no indica necesariamente que la calidad que presente sea la más apropiada para los objetivos de la presente investigación. Esto será determinado mediante los ensayos analíticos de caracterización del líquido obtenido para cada temperatura de trabajo.

2) *Calidad del producto líquido*: Se midió la calidad del producto líquido pirolítico que se obtuvo a cada temperatura de pirólisis, los resultados se muestran en la Tabla III, todas las mediciones se realizaron según métodos ASTM estandarizados.

TABLA III
DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DEL LÍQUIDO PIROLÍTICO

Temperatura del reactor (°C)	Producto Líquido de la Pirólisis			
	API @ 15 °C	Punto de Inflamación P.M. (°C)	Viscosidad @ 40 °C (cSt)	Destilación 90% v/v recuperado (°C)
430	33	12	7.8	385
460	37	20	5.4	374
480	36	25	4.8	367
520	31	28	5.1	378

De los resultados mostrados en la Tabla III y comparándolas con las especificaciones peruanas respecto a Diesel B5 (diesel con 5% de biodiesel) [21] se tiene que la norma establece un mínimo de 52 °C para el Punto de Inflamación P.M., y no se alcanza ese valor en ninguno de los productos, para la viscosidad se establece un rango de 1.9 a 4.1 cSt y ninguno de los productos líquidos entra en el rango. En la Fig. 2 se muestra la curva de Destilación, vemos que para el punto del 90% v/v recuperado el rango dado por la norma es 282 °C a 360 °C y no se cumple. Esto indica que a temperaturas menores a 480 °C esta predominando un proceso de destilación y un craqueo suave de la fracción ligera del ALU y para temperaturas mayores a 480 °C se están dando reacciones de repolimerización por tanto podemos decir que el producto obtenido a 480 °C es el que está más cerca de cumplir las especificaciones del diesel vehicular pero que necesita aún un tratamiento final para que el producto sea de uso comercial.

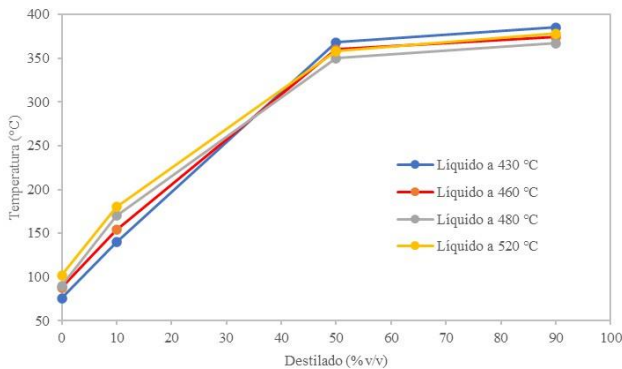


Fig. 2 Curva de destilación de los líquidos pirolíticos

C. Resultados de la pirólisis catalítica

1) *Rendimientos*: Basados en los resultados de la pirólisis no catalítica se estableció que las temperaturas de pirólisis catalítica fueran 400, 430 y 450 °C y a cada condición de temperatura se varió la relación catalizador: ALU de 10 %, 15 % y 20 % m/m. Los demás parámetros fueron los mismos que en la pirólisis no catalítica. Los resultados promedio se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV
RENDIMIENTO DE PRODUCTOS EN LA PIRÓLISIS CATALÍTICA

T (°C)	Relación catalizador: ALU								
	(10% m/m)			(15% m/m)			(20% m/m)		
	Liq.	Sol.	Gas.	Liq.	Sol.	Gas.	Liq.	Sol.	Gas.
400	93.2	2.5	4.3	95.1	1.8	3.1	93.5	1.4	5.1
430	92.6	2.7	4.7	93.4	2.1	4.5	92.8	1.7	5.5
450	92.2	2.1	5.7	92.9	2.1	5.0	89.6	2.0	8.4

De la Tabla IV se aprecia que, el mayor rendimiento de productos líquidos fue de 95.1 % m/m obtenido a una temperatura de 400 °C y con una relación catalizador: ALU

del 15 %. En la Fig. 3 se ve que a cualquier condición de temperatura el rendimiento de líquido pirolítico es mayor para la relación Catalizador:ALU del 15 % a 10 % se muestra el menor rendimiento y a 20% un rendimiento intermedio con la excepción de la temperatura de 520 °C, a esa temperatura se obtiene el rendimiento más bajo y se ve que los rendimientos de gases aumentan, esto muestra que el caolín como catalizador a concentraciones mayores de 20 % y a temperaturas mayores de 520 °C favorece la producción de gases. Balat et al. [17] pirolizo ALU con 10 % de perlita como catalizador obteniendo el mayor rendimiento de líquido pirolítico (92.5 % m/m) a 377 °C. Según [22] la perlita tiene una composición química de: SiO₂ (72.08 %), Al₂O₃ (12.92 %), TiO₂ (0.90 %), Fe₂O₃ (1.50 %), MgO (0.63 %), CaO (0.88 %), Na₂O (3.76 %), K₂O (4.3 3%), H₂O (3 %). La perlita comparada con el caolín muestra menos contenido de SiO₂ y Al₂O₃ lo que debe incidir en su actividad catalítica. Ambos catalizadores bajan la temperatura de pirólisis y aumentan el rendimiento de productos líquidos. En esta investigación la pirólisis sin catalizador a 480 °C obtuvo 90 % de productos líquidos parecidos al diesel comercial versus 95.1 % y 400 °C empleando caolín como catalizador.

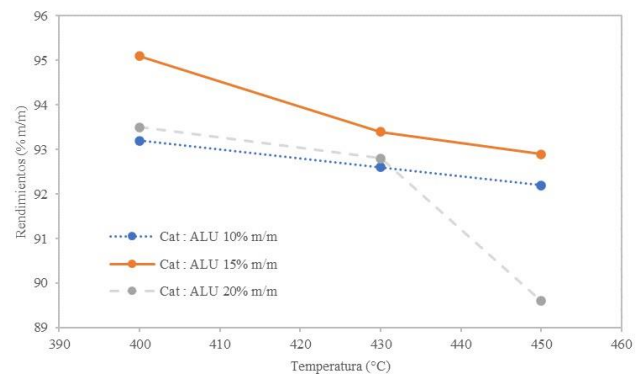


Fig. 3 Rendimientos de líquidos pirolíticos vs. Temperatura

2) *Calidad del producto líquido*: Se midió la calidad del producto a la mejor condición de rendimiento de líquido pirolítico obtenido de la pirólisis catalítica 400 °C con 15 % de caolín, según la especificación peruana para diesel cumple para el Punto de Inflamación P.M. pero no cumple para la destilación y la viscosidad a 40 °C por lo que no puede ser usado directamente como diesel comercial y necesita un proceso posterior para remover los cortes pesados.

TABLA V
DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DEL PRODUCTO LÍQUIDO DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA

Temperatura del reactor (°C)	Producto Líquido de la Pirólisis Catalítica			
	API @ 15 °C	Punto de Inflamación P.M. (°C)	Viscosidad @ 40 °C (cSt)	Destilación 90% v/v recuperado (°C)
400	31.8	58	16.1	>360

En la Fig. 4 se muestra la curva de destilación del líquido pirolítico obtenido con 15 % de caolín y a 400 °C de la gráfica se aprecia claramente que existe un corte que entre 0 y 40 % que podría cumplir la especificación del diesel [21] pero todo el destilado que se obtiene por encima del 40 % no cumpliría la especificación peruana para diesel 2. Respecto al producto obtenido en la pirólisis no catalítica se aprecia que se ha mejorado la calidad del producto respecto a su punto de inflamación y que la cantidad de destilados medios ha disminuido.

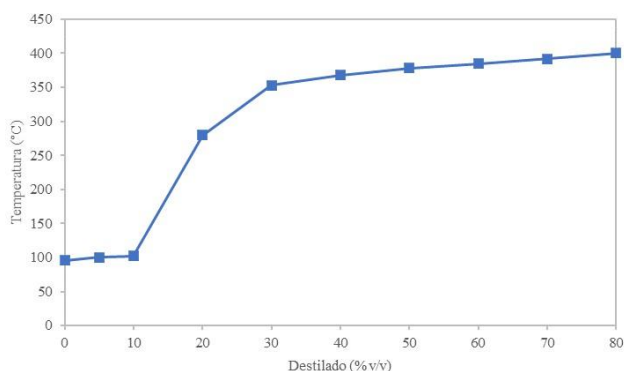


Fig. 4 Curva de destilación del líquido pirolítico obtenido a 400 °C y 15 % de caolín como catalizador

En la Fig. 5 se muestra el espectro IR del lubricante usado, líquido de pirólisis no catalítica a 480 °C, líquido de pirólisis catalítica a 400 °C, ALU y diesel 2 comercial. En la región entre 600 a 800 cm^{-1} se identifica un pico de baja intensidad por vibración de flexión que indica la presencia de enlaces alifáticos (CH_2), entre 900 a 1000 cm^{-1} se identifican dos picos de baja intensidad (solo para los líquidos pirolíticos) por vibración de flexión que indica la presencia de enlaces alifáticos (C-H), en la zona entre 1300 a 1500 cm^{-1} se identifican dos picos de fuerte intensidad por vibración de flexión que indican la presencia de enlaces alifáticos C-H asimismo se identifican picos por vibración de tensión que indican enlaces $\text{C}=\text{C}$ de tipo olefínico y aromático. Finalmente, en la región entre 2800 a 3000 cm^{-1} se identifican enlaces C-H (CH_3 , CH_2). Estas regiones coinciden con lo determinado en [4], [12] y [19] para líquidos pirolíticos catalíticos, no catalíticos y diesel.

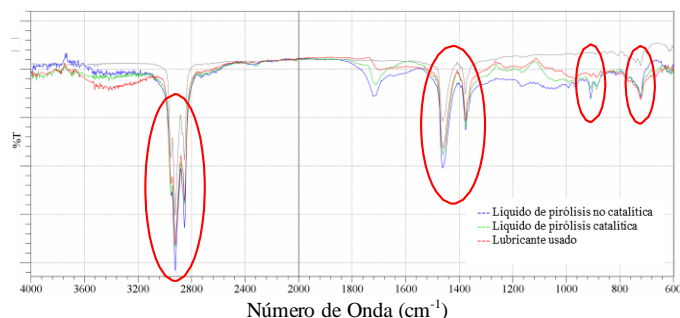


Fig. 5 Espectros FTIR del aceite lubricante, líquidos de pirólisis y diesel

IV. CONCLUSIONES

Se investigó la pirólisis de los aceites lubricantes usados en un equipo a escala de banco y se determinó que en la pirólisis no catalítica las condiciones que rinden un producto con calidad similar al diesel son: Presión de 68 kPa, temperatura de 480 °C y 300 rpm para el agitador. A estas condiciones se obtiene un rendimiento de productos líquidos del 90 %, sólidos 3.9 % y gases 6.9 %. El producto líquido obtenido a esa temperatura es el que está más cerca de cumplir la especificación peruana para el diesel, pero requiere un tratamiento posterior para lograrlo.

En el caso de la pirólisis catalítica los mejores rendimientos se obtuvieron a: Presión de 68 kPa, temperatura de 400 °C y 300 rpm para el agitador y 15 % de relación catalizador: ALU, se obtuvo un rendimiento de productos líquidos del 95.1 %, sólidos 1.8 % y gases 3.1 %. El líquido pirolítico a esta temperatura muestra una mejor calidad respecto a su punto de inflamación, pero disminuye el rendimiento volumétrico de la fracción de destilados medios tipo diesel, similarmente al producto de la pirólisis no catalítica se requiere un tratamiento posterior para poder usarlo como combustible comercial. De acuerdo con la caracterización fisicoquímica se puede establecer que el producto líquido podría ser usado como material de mezcla en las cargas de refinación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Unidad de Investigación de la Facultad de Ingeniería de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica de la UNI por el financiamiento del proyecto.

REFERENCIAS

- [1] A. Mishra, H. Siddiqi, U. Kumari, I. D. Behera, S. Mukherjee, and B. C. Meikap, "Pyrolysis of waste lubricating oil/waste motor oil to generate high-grade fuel oil: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 150, no. January, 2021.
- [2] M. Firman, S. Arief, H. Julianda, M. Fauzan, and M. Saikani, "Characterization of used oil distillate at various distillation temperatures as diesel fuel," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 758, no. 1, pp. 1–5, 2021.
- [3] S. S. Lam, R. K. Liew, A. Jusoh, C. T. Chong, F. N. Ani, and H. A. Chase, "Progress in waste oil to sustainable energy, with emphasis on pyrolysis techniques," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, pp. 741–753, 2016.
- [4] A. Santhoshkumar and A. Ramanathan, "Recycling of waste engine oil through pyrolysis process for the production of diesel like fuel and its uses in diesel engine," *Energy*, vol. 197, 2020.
- [5] S. Muhsat, M. Tufail, and S. Hashmi, "Production of diesel-like fuel by co-pyrolysis of waste lubricating oil and waste cooking oil," *Biomass Convers. Biorefinery*, 2021.
- [6] W. Manasomboonphan and S. Junyapoon, "Production of Liquid Fuels from Waste Lube Oils Used by Pyrolysis process," *2012 2nd Int. Conf. Biomed. Eng. Technol. IPCBEE*, vol. 34, pp. 4–7, 2012.
- [7] X. Li, J. Zhai, H. Li, and X. Gao, "An integration recycling process for cascade utilization of waste engine oil by distillation and microwave-assisted pyrolysis," *Fuel Process. Technol.*, vol. 199, no. x, 2020.
- [8] A. Carlos and J. Romero, "Metropolitana Para Taxis Y Vehículos," Pontificia Universidad Católica del Perú, 2018.
- [9] D. Lesmana and H. S. Wu, "Pyrolysis of waste oil in the presence of a spent catalyst," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 4, pp. 2522–2527, 2015.

- [10] G. J. Song, Y. C. Seo, D. Pudasainee, and I. T. Kim, "Characteristics of gas and residues produced from electric arc pyrolysis of waste lubricating oil," *Waste Manag.*, vol. 30, no. 7, pp. 1230–1237, 2010.
- [11] C. N. Tejada Tovar, E. Quiñones Bolaños, and W. Fong Silva, "Caracterización físico-química de aceites usados de motores para su reciclaje," *Prospectiva*, vol. 15, no. 2, pp. 135–144, 2017.
- [12] I. Ahmad *et al.*, "Catalytic Pyrolysis of Used Engine Oil over Coal Ash into Fuel-like Products," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 1, pp. 204–218, 2016.
- [13] Y. Zouad, L. Tarabet, K. Khiari, and R. Mahmoud, "Effect of heating rate and additives (MgO and Al₂O₃) on a diesel like-fuel issued from waste engine oil pyrolysis," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 10, pp. 1184–1193, 2019.
- [14] O. Arpa, R. Yumrutas, and A. Demirbas, "Production of diesel-like fuel from waste engine oil by pyrolytic distillation," *Appl. Energy*, vol. 87, no. 1, pp. 122–127, 2010.
- [15] W. Long, L. Zheng, and W. C. Xie, "Pyrolysis of used motor oil for production of diesel fuel," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 4, pp. 369–373, 2019.
- [16] A. K. Tripathi, D. K. Ojha, and R. Vinu, "Selective production of valuable hydrocarbons from waste motorbike engine oils via catalytic fast pyrolysis using zeolites," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 114, pp. 281–292, 2015.
- [17] M. Balat, "Diesel-like fuel obtained by catalytic pyrolysis of waste engine oil," *Energy Explor. Exploit.*, vol. 26, no. 3, pp. 197–208, 2008.
- [18] G. K. Osei, A. Nzihou, A. Yaya, D. P. Minh, and B. Onwona-Agyeman, "Catalytic Pyrolysis of Waste Engine Oil over Y Zeolite Synthesized from Natural Clay," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 12, no. 7, pp. 4157–4170, 2021.
- [19] R. Khan *et al.*, "Production of diesel-like fuel from spent engine oil by catalytic pyrolysis over natural magnetite," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 120, pp. 493–500, 2016.
- [20] C. Nerín, C. Domeño, R. Moliner, M. J. Lázaro, I. Suelves, and J. Valderrama, "Behaviour of different industrial waste oils in a pyrolysis process: Metals distribution and valuable products," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 55, no. 2, pp. 171–183, 2000.
- [21] MINEM, *Cronograma de reducción progresiva del contenido de azufre en el combustible diesel N° 1 y 2 Decreto Supremo N° 025-2005-EM*. Perú: El Peruano, 2005.
- [22] M. Samar and S. Saxena, "Study of chemical & physical of Perlite & its application in India," *Int. J. Sci. Manag.*, vol. 5, no. 4, pp. 70–80, 2016.