

Obtención de combustibles mediante pirólisis de plásticos

Quiroga, Axel Dayan; Vildoza, Aldana; Córdoba, Agustina; Santa Cruz, Hernán; Zanoni, Héctor Raúl

Departamento de Química Industrial y Aplicada. F.C.E.F.yN. Universidad Nacional de Córdoba.

Contacto: agostina.cordoba@unc.edu.ar



RESUMEN

La pirólisis de plásticos resulta una alternativa atractiva para reducir la contaminación y recuperar parte de la energía de los polímeros. Mediante la misma se obtiene una mezcla de hidrocarburos que pueden emplearse como combustible. En el presente trabajo se estudió la pirólisis de Acrilonitrilo Butadieno Estireno proveniente de residuos de computadoras, en atmósfera inerte de CO₂. Se caracterizó el plástico mediante termogravimetría. Se diseñó y se realizó la puesta a punto de un sistema de pirólisis y se determinaron las curvas de calentamiento. Se evaluó la influencia de la temperatura, tiempo y granulometría sobre el rendimiento del proceso pirólitico. Los mejores rendimientos máxicos se obtuvieron a 375°C, tiempo de residencia de 25 min y granulometría de 4 mm. Finalmente, se caracterizó el producto líquido mediante cromatografía, índice de refracción, índice de fluorescencia y gravedad API. Se concluyó que las fracciones líquidas contienen sustancias combustibles.

ABSTRACT

Pyrolysis of plastics is an attractive alternative to reduce pollution while recovering some of the energy of the polymers. This process allows to obtain a hydrocarbon mixture which can be used as a fuel. In this work, the pyrolysis of Acrylonitrile Butadiene Styrene from computer waste, under inert CO₂ atmosphere was studied. Plastic material was characterized by thermogravimetric analysis. A pyrolysis system was designed and tuned, and the heating curves were determined. Then the influence of temperature, time and particle size on the pyrolysis performance was evaluated. The best yields were obtained at 375 °C, 25 min and 4 mm particle size. Finally, the liquid product was characterized by chromatography, refractive index, fluorescence index and API gravity analysis. It was concluded that the liquid fraction contains fuels substances.

INTRODUCCIÓN

Uno de los materiales presentes en los residuos plásticos de computadoras es el polímero Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS). La composición de este termopolímero es: estireno 45-55%, butadieno 15-30% y acetonitrilo 25-35%. El acetonitrilo le proporciona rigidez, resistencia a ataques químicos, estabilidad a alta temperatura y dureza. Por otro lado, el butadieno es un elastómero que le confiere tenacidad a cualquier temperatura, mientras que el estireno aporta resistencia mecánica y rigidez [1]. En la actualidad, se busca cada vez más reducir el consumo de plásticos y encontrar métodos de reutilización, reciclaje y sustitución de este material por alternativas más amigables con el medio ambiente, que permitan disminuir los niveles de desechos plásticos en el mundo. La pirólisis es uno de los métodos más efectivos de disposición final de residuos plásticos, que puede producir combustibles para aliviar la crisis energética o producir materiales químicos orgánicos para otros usos [2]. El tratamiento consiste en la degradación térmica de los residuos en ausencia de un agente oxidante, con temperaturas comprendidas entre 350 y 1000° C obteniendo una fracción gaseosa, una líquida y otra sólida aprovechables [3]. Durante este proceso los materiales poliméricos se calientan a altas temperaturas, de manera que sus macromoléculas se descomponen en moléculas más pequeñas y se recuperan productos tales como gasolina, queroseno, diésel y una amplia gama de hidrocarburos líquidos y gaseosos. El aceite pirolítico obtenido a partir de este proceso se compone entonces de una mezcla de hidrocarburos que se extienden desde alcanos ligeros hasta aceites pesados, pudiendo encontrarse además naftas, compuestos aromáticos y parafinas [4].

Por otro lado, el sólido restante constituye una ceniza de carbono que puede emplearse, por ejemplo, como una sustancia de gran superficie.

En este trabajo se propone la revalorización de desechos plásticos mediante procesos pirolíticos para la obtención de productos químicos de alto valor agregado. Se incluyen resultados de caracterización de ABS por termogravimetría, caracterización de la fracción líquida obtenida mediante cromatografía, índice de refracción, índice de fluorescencia y gravedad API. A su vez, se detalla el diseño y puesta a punto del sistema pirolítico y se evalúan efectos de tiempo, temperatura del tratamiento, así como granulometría del ABS.

MATERIALES Y MÉTODOS

El ABS empleado fue recuperado de monitores en desuso. Luego del desacople de los componentes electrónicos, se pesó y trituró el material plásti-

co, con el objetivo de contar con un

tamaño de materia prima adecuado para realizar el lavado (solución de Na(OH) 5% p/p) y secado por 24 hs. Posteriormente se llevó a cabo la molienda fina del material hasta un tamaño aproximado de 5 mm en un molino de discos.

Para definir los principales parámetros de pirólisis en CO₂ se realizó una termogravimetría (TG) no isotérmica de una muestra de ABS hasta una temperatura de 600°C. Se utilizó una termobalanza Thermax Scientific TGA VersaTherm. La masa inicial fue de 1,08 mg, en atmósfera de CO₂ (2 L·h⁻¹). La velocidad de calentamiento lineal empleada fue 10 °C·min⁻¹ y se midió en un rango de temperatura que fue desde la T ambiente hasta 600 °C.

El equipo en el cual se llevaron a cabo los ensayos de pirólisis consistió en un tubo de CO₂, un horno tubular eléctrico, una trampa de líquidos y una trampa de gases que contenía una solución de Ca(OH)₂ al 10% p/p. Se añadió una válvula reguladora del caudal de gas entre el tubo de CO₂ y la entrada del horno. Para la realización de los ensayos se precalentó el horno hasta la temperatura de reacción y se purgó el reactor durante 30 segundos con una corriente de CO₂. Luego, se introdujeron las balsas en el reactor tubular verificando el cierre hermético del sistema y se abrió parcialmente la válvula reguladora para que la experiencia transcurra bajo una leve corriente de gas inerte. Cumplido el tiempo de reacción, se apagó el horno y cerró la válvula de gas. Una vez enfriado el sistema, se retiraron las balsas y la trampa de líquidos y se pesaron para determinar el rendimiento másico de reacción. A partir de los datos de masa inicial de sólidos, masa final de sólidos y masa de líquidos obtenida, se obtuvieron los datos de rendimiento de reacción (1) y rendimiento a líquidos (2) (Ecuación 1 y 2). La masa de la fracción gaseosa fue determinada por diferencia. Se llevaron a cabo 7 experimentos, las condiciones de temperatura, tiempo y granulometría se detallan en la Tabla 1.

$$R_T = \left(\frac{m_{ABS_0} - m_{Producto Sólido}}{m_{ABS_0}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

$$R_L = \left(\frac{m_{Producto Líquido}}{m_{ABS_0}} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Tabla 1: Condiciones de los experimentos.

Exp.	Granulometría (mm)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
1	5	15	350
2	5	15	375
3	5	15	400
4	5	20	375
5	5	25	375
6	4	15	375
7	3	15	375

La caracterización de la fracción líquida obtenida incluyó medición de pH, fluorescencia, gravedad API, índice de refracción (según ASTM D 121868) y cromatografía. En este trabajo se realizaron dos tipos de cromatografías, una de las cuales utilizó un detector de ionización de llama permitiendo clasificar los productos de la pirólisis en distintos rangos de acuerdo al largo de la cadena carbonada (según el método EPA 8015) y otra con un detector de masas acoplado para identificar los compuestos presentes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de ABS

La Figura 1 presenta los resultados de la TG y la curva diferencial. Al analizar la curva se puede observar que la pirólisis comienza a 225 °C. La TG evoluciona con pérdida continua de masa, la cual se maximiza a los 373 °C. A partir de los 500 °C las pérdidas de masa son prácticamente despreciables.

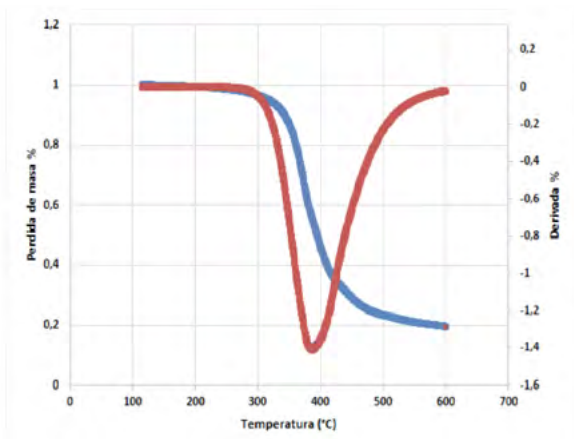


Figura 1: Curva TG del ABS en atmósfera de CO₂ (azul), derivada de la curva TG (rojo).

Efectos de los parámetros de reacción

Se llevaron a cabo distintas reacciones de pirólisis con el objetivo de evaluar el efecto de los parámetros (tiempo, temperatura y granulometría de ABS) sobre el rendimiento. Los resultados se presentan en la Figura 2.

En línea con los resultados obtenidos para la TG del ABS, el mayor rendimiento a líquido obtenido fue a 375°C. Por otro lado, se puede observar que el rendimiento total aumenta con la temperatura de reacción. Sin embargo, se genera un mayor porcentaje de gases no condensables y por lo tanto, disminuye el rendimiento de la fracción líquida.

Los resultados del efecto del tiempo de reacción demostraron un aumento de la conversión con el aumento del tiempo de residencia. A su vez, se registró mayor rendimiento al producto líquido. Sin embargo, a tiempos prolongados de reacción pueden generarse compuestos volátiles de cadena corta [5].

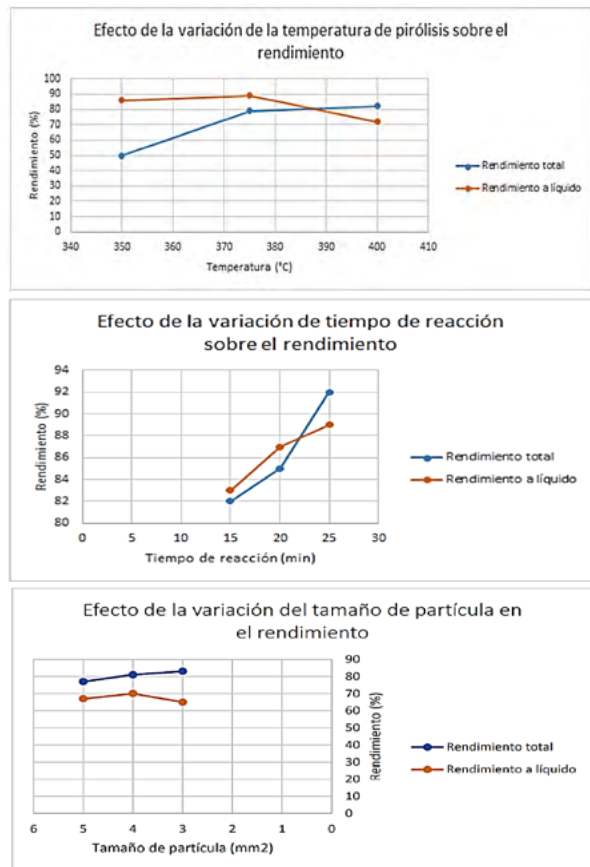


Figura 2: Efecto de los parámetros de reacción sobre el rendimiento total y rendimiento a productos líquidos.

La disminución del tamaño de partícula de la materia prima aumenta el rendimiento. Esto puede asociarse a una menor resistencia a la transferencia de calor, resultando también en una reacción

limitada por la cinética y no por la difusión del gas en el polímero. Yang y col. [6] observaron una mejora en la composición del producto final con la disminución de partícula de la materia prima. Resultados similares fueron obtenidos por Cheng y col. [7], quienes estudiaron pirólisis de polímeros molidos hasta tamaños de micrones y obtuvieron resultados óptimos con rendimientos mayores debido a una mejor transferencia de calor y la mayor velocidad de reacción. Por otro lado, el rendimiento a líquido disminuye cuando la granulometría de la materia prima es muy pequeña. Esto se debe a un mayor crackeo de los compuestos obtenidos, consistente con un mayor rendimiento a gases no condensables.

Caracterización de producto líquido

El producto líquido presentó una consistencia y viscosidad similares a las de un líquido aceitoso, y al ser observado bajo la luz blanca, mostró un color pardo oscuro a negro. La acidez del mismo fue elevada (pH:3-4), lo cual puede deberse a la presencia de compuestos nitrogenados como acetonitrilo y bencilnitrilo.

Los resultados obtenidos de la cromatografía con método EPA 8015 se presentan en la Figura 3. De la comparación del cromatograma obtenido con el cromatograma patrón (que contiene los tiempos de retención de cada compuesto) es posible obtener información del largo de cadena de los compuestos contenidos en la fracción líquida (Figura 3). Por otro lado, de la observación cualitativa de los picos se determina que los hidrocarburos de C6-C7 (que pueden incluir compuestos aromáticos) se encuentran presentes en mayor concentración.

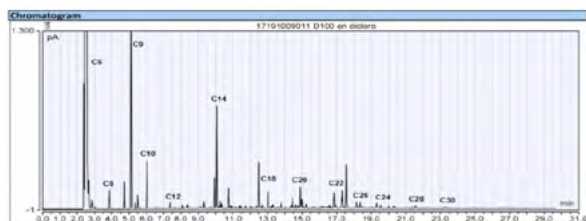


Figura 3: Cromatograma con método EPA 8015.

Los resultados de la cromatografía acoplada al detector de masa permitieron determinar la presencia de diferentes compuestos. Al correlacionar los largos de cadena obtenidos en la primera cromatografía y el largo de cadena de cada uno de los compuestos detectados mediante la cromatografía acoplada al detector de masas, se pueden clasificar de la siguiente manera:

- C6-C7: Tolueno, 5 Metil 1,5 Hexadieno 3 ol
- C8: Etilbenceno, Estireno
- C9: Benceno 1,2,4 Trimetil, Alfa metilestireno, Fenol 2 (1 metiletil)

- C10: Bencenobutanitrilo
- C14-C16: Benceno 1-1'-(3 metil-1 propano-1,3 dil) bis, Benceno 1-1'-(1 metil1,3 propanodil) bis, Naftaleno 1,2,3,4 - tetrahidro 2 fenil, 1-Bencil 2 O toli etilisonitrilo, (1 Bencil-2-O-tolil-etil)-isonitrilo, Tetraciclo [5.2.1.0(2,6).0(3.5)]non-8-ene, 4 metil, 4 fenil exo.
- C20-C24: 1 propano, 3-(2-ciclopentil)-2-metil-1,1-difenil, (2,3-Difenilciclopropil) metil fenil sulfoxido, trans-, Benceno 1,1' - [3-(2-feniletildieno)-1,5-pentanodil]bis-, 4 -isopropil-N-[2 - (2 metil-1H-indol-3-yl) etil] benceno-sulfoamida.

Si se observan los compuestos obtenidos y se correlacionan con el área bajo los picos, se puede decir que hay mayor cantidad de productos de cadena corta, como lo son el tolueno y el metil hexadieno, y en segundo lugar una concentración elevada de metil benceno, metil estireno y metil etil fenol.

Los resultados de los ensayos índices de refracción, gravedad API y color fluorescencia se presentan en la Tabla 2. Las dos muestras analizadas presentaron una gravedad API por arriba de 10, por lo tanto, su densidad es menor que la del agua y al estar ambos valores entre 10 y 15, se corresponderían a un combustible pesado [8].

Los resultados de los ensayos de fluorescencia correspondientes a los productos analizados fueron castaño anaranjado, lo cual es típico de un combustible pesado [8].

Los índices de refracción típicos de los hidrocarburos están entre 1,49 y 1,59, por lo tanto, todas las muestras analizadas entran en el rango.

Tabla 2: Resultados de índice de refracción, gravedad API, color y fluorescencia.

Temperatura de pirólisis de la muestra (°C)	Índice de refracción (20°C)	Gravedad API	Color fluorescencia directa (FD)
400	1,541	12	Castaño Naranja
420	1,550	N/D	Castaño Naranja
470	1,556	N/D	Castaño Naranja
520	1,550	11,9	Castaño Naranja

CONCLUSIONES

Fue posible obtener productos químicos de alto valor agregado mediante un tratamiento pirolítico en atmósfera de CO₂. Se analizaron efectos de parámetros de reacción (temperatura, tiempo, granulometría) sobre el rendimiento total y el rendimiento a producto líquido. Se demostró que a mayor tiempo de residencia se obtiene una mayor cantidad de producto líquido. A su vez, se observa un incremento del rendimiento total con el aumento de la temperatura de reacción. No obstante, el rendimiento a productos líquidos disminuye a altas temperaturas, lo que se asocia a un mayor craqueo de los compuestos generados durante la pirólisis. Por último, se probó que a menor granulometría del plástico tratado, aumenta el rendimiento total, pero decrece el rendimiento a líquido. Esto se asocia a un aumento en la velocidad de transferencia de calor en partículas pequeñas, lo que favorece la formación de moléculas de cadena corta. Los mejores resultados de rendimiento a líquido se registraron a 375 °C, 25 minutos de tiempo de residencia y granulometría de 4 mm.

Se caracterizó al aceite pirolítico mediante diferentes ensayos. Por un lado, el color y aspecto físico son típicos de un combustible pesado. En cuanto a su pH, se obtuvo un producto de acidez entre 3 y 4. Los ensayos de índice de refracción, índice de fluorescencia y gravedad API dieron resultados característicos de petróleos pesados.

De los ensayos cromatográficos se determinó predominancia de los productos nafténicos por sobre los parafínicos. Además de los compuestos aromáticos, se obtuvieron otros productos cuyas cadenas son muy largas, lo que daría un indicio de que parte del ABS no llegó a fragmentarse en moléculas más pequeñas. Esto puede atribuirse a que el calentamiento no fue homogéneo en toda la muestra, por lo que hubo variación en la composición dando lugar a productos más pesados en las zonas más frías a lo largo del tubo del horno.

Fue posible obtener combustibles a partir de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, generando valor agregado a los mismos. La pirólisis de estos plásticos es una alternativa satisfactoria para mitigar los problemas medioambientales tales como la contaminación del suelo y del aire producida por los tratamientos tradicionales de este tipo de residuos, como lo son la incineración y el relleno sanitario.

REFERENCIAS

[1] Utracki, L. A. (2002). Compatibilization of polymer blends. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80(6), 1008–1016.

- [2] Liu, G., Liao, Y., Ma, X. (2017). Thermal behavior of vehicle plastic blends contained acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) in pyrolysis using TG-FTIR. *Waste Management*, 61, 315–326.
- [3] Sáez, I.A. (2008). *Formación de contaminantes y estudio cinético de la pirólisis y combustión de plásticos PE, PVC y PCP*. Universidad de Alicante, 414. Recuperado de: http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/9608/1/tesis_doctoral_ignacio_aracil.pdf
- [4] Mancheno, M., Astudillo, S., Arévalo, P., Malo, I., Naranjo, T., Espinoza, J. (2016). Aprovechamiento energético de residuos plásticos obteniendo combustibles líquidos, por medio del proceso de pirólisis. *La Granja*, 23(1), 53–59.
- [5] Liu, Y., Fan, C., Zhang, H., Zou, J., Zhou, F., Jin, H. (2019). The resource utilization of ABS plastic waste with subcritical and supercritical water treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(30), 15758–15765.
- [6] Yang, Y., Cheng, G., Chen, X., Wang, D. (2017). Pyrolysis of Tobacco Rob: Effect of Particle Size on Kinetic Study. *Proceedings of the Advances in Materials, Machinery, Electrical Engineering*, 114(Ammee), 800–803.
- [7] Chen, R., Li, Q., Xu, X., Zhang, D. (2019). Pyrolysis kinetics and reaction mechanism of representative non-charring polymer waste with micron particle size. *Energy Conversion and Management*, 198(May), 111923.
- [8] Carmona, D. (2017). *Propiedades del petróleo*.