



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN REACTOR CONTINUO PARA LA
DEGRADACIÓN QUÍMICA DE POLÍMEROS**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CÍVIL QUÍMICO

PABLO JAVIER GARRIDO SZEGEDI

PROFESOR GUÍA:
FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
HUMBERTO PALZA CORDERO
FELIPE DÍAZ ALVARADO

SANTIAGO DE CHILE
DICIEMBRE, 2013

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE:** Ingeniero Civil Químico
POR: Pablo Garrido Szegedi
FECHA: 15/10/13
PROFESOR GUIA: Francisco Gracia Caroca

DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN REACTOR CONTINUO PARA LA DEGRADACIÓN QUÍMICA DE POLÍMEROS

Los plásticos son uno de los materiales más utilizados en el mundo entero debido a sus buenas propiedades físicas y a su bajo costo. La producción de éstos, ha ido aumentando drásticamente, habiendo crecido desde las 1,7 [MTon] en el año 1950, hasta las 280 [MTon] en el año 2011. Junto con lo anterior, la baja biodegradabilidad y la falta de políticas que incentiven el buen manejo de estos compuestos a la hora de ser desechados, ha generado una evidente acumulación de plásticos en el mundo entero, los cuales tienen impactos negativos sobre el medio ambiente y la sociedad. En Chile, el panorama es muy similar, donde 0,67 [Mton] de desechos plásticos se produjeron durante el año 2009, de los cuales sólo se recicló un 4%, cifra que a la vez sólo ha crecido desde un 2,3% en el año 2000.

Todo lo anterior hace necesaria la implementación de equipos que permitan el reciclaje de los desechos plásticos desde un punto de vista industrial. Para ello, el objetivo del presente trabajo fue el diseño y la construcción de un reactor continuo para el estudio de la degradación química de los residuos plásticos, valorizándolos en combustibles.

El reactor implementado fue de tornillo y se caracterizó por medir 0,9 [m] de alto, 0,5 [m] de ancho y 1,3 [m] de largo y tener una potencia eléctrica cercana a los 2 [kW]. El material de construcción utilizado en el equipo fue acero inoxidable AISI 316. El tornillo sinfín del reactor está conectado a un motoreductor capaz de variar el tiempo de residencia del equipo entre 1,7 y 51 [min]. El equipo cuenta con una tolva de acceso por donde la mezcla ingresa, dirigiéndose al lecho (de volumen 95 [mL]) calefaccionado del reactor (el cual está compuesto por dos zonas de control de temperatura, independientes entre sí). El sistema incluye una entrada de nitrógeno gaseoso, el cual es el compuesto encargado de mantener el ambiente inerte y de desplazar los productos hacia un sistema de trampas de captura.

Se realizaron pruebas preliminares de pirólisis térmica en el equipo utilizando 10 [g] de polietileno de baja densidad, para una velocidad de giro del motor de 2 [RPM] y temperaturas de 480 [°C] y 520 [°C] en las zonas 1 y 2 de calefacción respectivamente, encontrándose conversiones de un 56% y selectividades de un 34,6% para las ceras, 41,5% para los líquidos y 23,9% para los gases.

El desempeño del reactor fue de acuerdo a lo esperado, encontrándose productos de pirólisis térmica en el rango C₉-C₃₈ de manera poco selectiva, con resultados reproducibles entre sí, lo que valida la sistematización del equipo.

Agradecimientos

Para empezar, quisiera agradecer a quien por un protocolo nada más no aparece como el co-autor de este trabajo y él es Ricardo Silva. Doy fe de que lo que nos llevó a sacar adelante este proyecto fueron las ganas de verlo funcionar como correspondía. Trabajando lindo como te gusta decir. Gracias por todo el apoyo en este proceso.

Quisiera también agradecer a mi familia. A mi madre por ser mi más grande pilar en todo lo que soy hasta ahora y enseñarme lo que de verdad significa cariño. A mi padre por siempre motivarme a ser mejor, a no quedarme inmóvil y a contagiar el mundo con arte. A mi hermano, Jorge porque siempre ha sido el mejor profesor que tuve en cualquier materia. A mi hermana por su cuidado, cariño y lealtad, y por haber traído al mundo a mis tres pequeñas grandes alegrías: Vale, Amanda y Maida. Agradezco también a mis cuñados Lolo y Enri por toda la buena onda que me han dado hasta ahora.

Agradezco a Camila, por haberme apoyado absolutamente en todo durante este proceso. Lo viviste mano a mano conmigo y créeme que muchas veces fuiste tú la que me motivaba a salir del hoyo para seguir adelante. Gracias por siempre tener una frase, un cariño o un gesto capaz de hacerme mirar todo de una forma más linda. Sigamos chapoteando en el barro con el amor que nos tenemos.

A mi profesor guía, Francisco Gracia por haber pensado en mí para el desarrollo del proyecto y por siempre haberme dado 5 minutitos para conversar de lo que fuera. Agradezco también su apoyo en todos los proyectos: los que salieron y los que no salieron. Al profesor Humberto Palza por la confianza en el trabajo y a Felipe Díaz por siempre tener un comentario atinado que hacer (y representar la nueva fuerza docente que se viene en el DIQBT).

Es difícil tratar de restringir a un puñado de letras todas las alegrías que me han dado mis amigos. La vida sin ellos habría sido muy fome y muy sobria. Le rindo homenaje especial a Esteban, Felipe, Vigi, Jose, Vivi, Mopa, Curotto, Charri, Rossel, Camilo y Maripa. Cada uno de ustedes ha sido un pequeño espacio de libertad y (sobre todo) enseñanza para mí. Y si de amigos se trata, cómo no mencionar a los cabros de volley. Con ellos realmente aprendí lo que era el compañerismo, lo que era aceptar la derrota, lo que era gozar la victoria y lo que es seguir en pie después de los remaches de la vida. Arriba Ingeniería.

A mis colegas de laboratorio por haber hecho amena la estadía en nuestro lúgubre hábitat. En especial agradezco a Juanito Benavides por ser el encargado más choro que se puede tener. Siempre muy dispuesto a ayudarme y compartir momentos agradables.

Finalmente, y por qué no, agradecer a nuestra gran flora y fauna que tan maravillado me tiene. Mi pequeño motor interno generador de dudas. Quiero que cuando pasen 20 años y vuelva a ver esto, mi sentimiento de pertenencia no haya cambiado.

Tabla de Contenido

1	Introducción	1
1.1	Antecedentes generales	1
1.2	Clasificación de los polímeros	3
1.2.1	De acuerdo a su fuente	3
1.2.2	De acuerdo al tipo de cadena	3
1.2.3	De acuerdo a su composición	4
1.2.4	De acuerdo a su estructura	5
1.2.5	De acuerdo a su mecanismo de polimerización	5
1.2.6	De acuerdo a su comportamiento térmico	6
1.3	Las poliolefinas	6
1.3.1	El polietileno	7
1.3.2	El polipropileno	9
1.4	Plástico y medio ambiente	9
1.5	Situación chilena asociada a los plásticos	11
1.6	Tipos de reciclaje	12
1.6.1	Reutilización	13
1.6.2	Reciclaje mecánico	13
1.6.3	Recuperación de energía	14
1.6.4	Reciclaje químico	14
1.7	Búsqueda bibliográfica acerca de tecnología de reactores de pirólisis	24
1.7.1	Reactor batch	24
1.7.2	Reactor semi-batch	25
1.7.3	Reactor de lecho fijo	26
1.7.4	Reactor de lecho fluidizado	28
1.7.5	Reactor de tornillo	29
2	Objetivos	31
2.1	Objetivo general	31
2.2	Objetivos específicos	31
3	Resultados y discusión	32
3.1	Selección de la tecnología a diseñar	32
3.1.1	Reactor batch	32
3.1.2	Reactor semi-batch	33
3.1.3	Reactor de lecho fijo	33
3.1.4	Reactor de lecho fluidizado	33
3.1.5	Reactor de tornillo	34
3.2	Diseño del reactor de tornillo	35
3.2.1	Proceso de extrusión de plásticos	35
3.2.2	Base de cálculo	37
3.2.3	Material del reactor	37
3.2.4	Dimensionamiento del reactor	38
3.2.5	Consideraciones generales del reactor	44
3.2.6	Sistema de tolva	46
3.2.7	Sistema de trampas de recolección de productos	47
3.2.8	Sistema de agitación de la tolva	49
3.2.9	Cálculo del flujo del reactor	49
3.2.10	Obtención de una curva para los tiempos de residencia	52

3.2.11	Cálculo de la potencia requerida para el tornillo.....	52
3.2.12	Diseño del sistema de control de movimiento del tornillo.....	54
3.2.13	Diseño del sistema de control de temperatura.....	56
3.2.14	Otras consideraciones	58
3.3	Implementación del reactor	59
3.3.1	Sistema mecánico.....	59
3.3.2	Sistema eléctrico.....	70
3.3.3	Otras consideraciones	76
3.3.4	Alimentación de otros insumos.....	78
3.3.5	Montaje final.....	81
3.4	Puesta en marcha del reactor	82
3.4.1	Calibración de las termocuplas	82
3.4.2	Obtención de una curva experimental de temperatura.....	82
3.4.3	Obtención de una curva experimental de velocidad de giro	84
3.4.4	Amperaje experimental del equipo.....	84
3.4.5	Observación de fugas	85
3.4.6	Pruebas preliminares	85
3.5	Resultados preliminares	96
3.5.1	Condiciones de operación.....	96
3.5.2	Metodología	96
3.5.3	Inspección visual	98
3.5.4	Distribución de masas.....	102
3.5.5	Resultados de conversión.....	105
3.5.6	Resultados de selectividades asociadas a masa.....	106
3.5.7	Identificación de compuestos	107
3.5.8	Cuantificación de compuestos.....	125
3.5.9	Reproducibilidad de las reacciones	131
3.6	Generación de protocolos	138
3.6.1	Protocolo de encendido y operación	138
3.6.2	Protocolo de recolección de productos y apagado	139
3.6.3	Protocolo de limpieza del equipo.....	139
3.6.4	Protocolo de mantenimiento	140
4	Conclusiones.....	142
5	Recomendaciones.....	145
6	Bibliografía.....	148
7	Anexos	156
	Anexo A: Planos mecánicos y eléctricos.....	156
	Anexo B: Cromatograma de los compuestos alifáticos obtenidos en los líquidos.....	171
	Anexo C: Cromatograma de los compuestos alifáticos obtenidos en las ceras.....	173
	Anexo D: Puntos de fusión y ebullición de distintos compuestos alifáticos	175
	Anexo E: Cromatograma de los compuestos aromáticos obtenidos en los líquidos	176

Índice de Tablas

Tabla 1: Representación de polímeros de acuerdo a su composición.....	5
Tabla 2: Propiedades para distintos tipos de polietileno.....	8
Tabla 3: Conductividad Térmica y Viscosidad dinámica del Polietileno de Alta Densidad y del Polipropileno.....	24
Tabla 4: Composición química del Acero AISI/SAE 316.....	38
Tabla 5: Propiedades físicas, mecánicas y térmicas del Acero AISI/SAE 316.....	38
Tabla 6: Dimensiones del Tornillo Sinfín Dimensionado.....	41
Tabla 7: Especificaciones de cañerías de ¾", Schedule 40.....	42
Tabla 8: Especificaciones de las chaquetas compradas en Kortho Chile.....	44
Tabla 9: Distintos flujos máxicos (g/min) para PEBD y PP en función de la velocidad de giro...	52
Tabla 10: Ficha técnica del PEBD utilizado.....	86
Tabla 11: Costos del sistema mecánico.....	92
Tabla 12: Costos del sistema eléctrico.....	93
Tabla 13: Costos del sistema de alimentación de insumos.....	94
Tabla 14: Costos del sistema de trampas.....	94
Tabla 15: Costos totales de los materiales del reactor.....	95
Tabla 16: Distintas solubilidades de alcanos a 20 [°C].....	100
Tabla 17: Temperaturas utilizadas en la salida del reactor para las distintas experiencias.....	104
Tabla 18: Conversión total y parcial para cada una de las experiencias.....	105
Tabla 19: Selectividades y Rendimientos de las distintas familias de productos en las tres experiencias.....	106
Tabla 20: Etiquetado de los compuestos aromáticos de los estándares, de acuerdo a su tiempo de retención.....	119
Tabla 21: Tiempos de retención de los peaks detectados por el cromatógrafo para los compuestos líquidos.....	120
Tabla 22: Tiempos de retención de los peaks detectados por el cromatógrafo para los compuestos cerosos.....	120
Tabla 23: Etiquetado de los peaks experimentales de los líquidos mediante comparación de los tiempos de retención.....	121
Tabla 24: Etiquetado de los peaks experimentales de las ceras mediante comparación de los tiempos de retención.....	121
Tabla 25: Pesos moleculares promedio e Índice de polidispersidad del PEBD y del remanente.....	124
Tabla 26: Porcentaje de Identificación de compuestos por parte del cromatógrafo.....	126
Tabla 27: Áreas porcentuales expresadas en función del número de carbono, para las reacciones completas.....	129
Tabla 28: Distintos resultados obtenidos para probar reproducibilidad.....	132
Tabla 29: Puntos de fusión y ebullición de distintos alcanos lineales.....	175
Tabla 30: Puntos de fusión y ebullición de distintos alquenos.....	175

Índice de Figuras

Figura 1: Línea de Tiempo de la Importancia Relativa de los cuatro grandes grupos de materiales: Metales, polímeros, compósitos y cerámicos.	2
Figura 2: Producción Mundial de Plásticos para diferentes años	2
Figura 3: Distintos tipos de polímeros de acuerdo a su clasificación por tipo de cadena.	4
Figura 4: Porcentaje en volumen de polietileno y polipropileno comparado con el total de plásticos producidos en el mundo para distintos años.....	7
Figura 5: El polietileno y sus diversas formas.	8
Figura 6: El polipropileno y sus diversas formas.	9
Figura 7: Problemas medioambientales asociados al plástico.....	10
Figura 8: Evolución de los Residuos Sólidos Plásticos en Chile entre los años 2000 y 2009..	11
Figura 9: Evolución del consumo de materias primas en Chile entre los años 2008 y 2012.	12
Figura 10: Distintos Tipos de Tratamiento en el Ciclo de Producción de los Polímeros.	13
Figura 11: Productos de pirólisis.	16
Figura 12: Inicio de Pirólisis Térmica.	18
Figura 13: Despropagación con escisión β	18
Figura 14: Transferencia intramolecular de hidrógeno en el medio de la cadena (ruta superior) y en el final de esta (ruta inferior).....	19
Figura 15: Transferencia Intermolecular de Hidrógeno.	19
Figura 16: Terminación por recombinación (ruta superior) y por desproporción (ruta inferior)..	20
Figura 17: Estructura de las principales zeolitas utilizadas en pirólisis catalítica	21
Figura 18: Adición de un protón.	22
Figura 19: Abstracción de un hidruro.	22
Figura 20: Escisión β en la degradación polimérica, tras el inicio de la reacción.	22
Figura 21: Isomerización por carga.....	23
Figura 22: Isomerización se un sustituyente.....	23
Figura 23: Desproporción entre una olefina y un carbocatión	23
Figura 24: Montaje experimental de un reactor Batch en la experiencia de <i>Audisio et al.</i> (1992)	25
Figura 25: Montaje experimental del reactor semi-batch utilizado por <i>Cardona et al.</i> (2000)	26
Figura 26: Montaje Experimental utilizado por <i>Bagri et al.</i> (2002).....	27
Figura 27: Montaje experimental propuesto por <i>Hernández et al.</i> (2007).....	29
Figura 28: Montaje Experimental utilizado por <i>Aguado et al.</i> (2002).....	30
Figura 29: Partes típicas de una extrusora.....	36
Figura 30: Proceso de Fusión en una extrusora	37
Figura 31: Dimensiones de un tornillo sinfín para la extrusión de plásticos.....	38
Figura 32: Calefactores de banda.....	43
Figura 33: Sistema de Brida.	45
Figura 34: Buje de Bronce Fosfórico.....	46
Figura 35: Esquema de la carga de polímero en el reactor (ejemplificado con pellets) a través de la tolva.....	47
Figura 36: Diagrama explosionado de un sello KF.	48
Figura 37: Esquema de control dinámico en lazo cerrado para la calefacción.	56
Figura 38: Render del sistema Agitador.	60
Figura 39: Corte transversal de la pieza de unión superior de la brida del sistema de agitación. .	61
Figura 40: Render del Sistema Tolva.	62
Figura 41: Render del Sistema Salida.....	63
Figura 42: Render del Sistema Salida.....	64

Figura 43: Render del Sistema Trampas.....	66
Figura 44: Vista isométrica frontal del reactor.....	67
Figura 45: Vista isométrica posterior del reactor.....	68
Figura 46: Vista lateral del reactor.....	68
Figura 47: Vista frontal del reactor.....	69
Figura 48: Vista posterior del reactor.....	69
Figura 49: Vista superior del reactor.....	70
Figura 50: Gabinete eléctrico para control el control del reactor.....	70
Figura 51: Luz piloto roja y botonera de emergencia.....	71
Figura 52: Contactador trifásico.....	72
Figura 53: Gabinete eléctrico abierto.....	73
Figura 54: Riel DIN 1/16 donde se montaron los termomagnéticos.....	74
Figura 55: Caja de distribución con borneras en la base del reactor.....	75
Figura 56: Enchufes hembra schuko y de computación al costado del gabinete.....	75
Figura 57: Ordenamiento del alambrado.....	76
Figura 58: Borneras ubicadas en el gabinete eléctrico para la distribución de la alimentación.....	77
Figura 59: Termocontráctiles instalados en los enchufes.....	77
Figura 60: Conexiones eléctricas de los conductores mediante terminales.....	78
Figura 61: Conexiones para la entrada y salida de nitrógeno en la tolva.....	78
Figura 62: T, válvula de compuerta y manguera de alimentación instalada en la línea del laboratorio.....	79
Figura 63: Sistema de alimentación de agua.....	80
Figura 64: Sistema de salida de agua.....	80
Figura 65: Fotografía del montaje final del reactor.....	81
Figura 66: Temperaturas de termocupla e interior del reactor en estado estacionario.....	82
Figura 67: Curva experimental para la temperatura al interior del reactor.....	83
Figura 68: Velocidad de giro del motor en función de la frecuencia del variador.....	84
Figura 69: Fotografías de los líquidos obtenidos en las tres reacciones para los días 1, 2 y 3.....	99
Figura 70: Combustibles líquidos obtenidos por <i>Singh et al.</i> (2013) de coloración similar a los producidos en este trabajo.....	99
Figura 71: Fotografías de las ceras obtenidas en las tres reacciones para los días 1, 2 y 3.....	101
Figura 72: Distribución de masa para las distintas familias de productos obtenidos tras las reacciones.....	102
Figura 73: Esquema de la chaqueta calefactora en la T de salida.....	104
Figura 74: Cromatograma típico de los compuestos alifáticos obtenidos desde los líquidos producidos (ejemplificados con la experiencia 1).....	108
Figura 75: Fracción de ceras observadas en la trampa correspondiente tras remover los líquidos almacenados.....	110
Figura 76: Cromatograma típico de los compuestos alifáticos obtenidos desde las ceras producidas (ejemplificadas con la experiencia 1).....	111
Figura 77: Tripletas observadas en el cromatograma de líquidos de la experiencia 2.....	114
Figura 78: Tripletas observadas en la pirólisis del PEAD, realizadas por <i>Németh et al.</i> (2008).....	115
Figura 79: Acercamiento a los peaks observados en los cromatogramas de las ceras obtenidas en la experiencia 2.....	116
Figura 80: Cromatograma típico de los compuestos aromáticos obtenidos desde los líquidos producidos (ejemplificados con la experiencia número 1).....	122
Figura 81: Comparación entre reactivo original y remanente sólido.....	124
Figura 82: Porcentaje de área según número de carbono para muestras líquidas.....	126

Figura 83: Porcentaje de área según número de carbono para muestras de ceras.	127
Figura 84: Selectividad en peso de distintos compuestos de acuerdo a su número de carbonos para pirólisis térmica y catalítica obtenidos por <i>Aguado et al.</i> (2002).....	128
Figura 85: Porcentaje de área según número de carbono para el promedio de las reacciones.....	130
Figura 86: Selectividades asociadas a compuestos para la gasolina, el diésel y los combustibles pesados.....	131
Figura 87: Reproducibilidad de los líquidos alifáticos.....	133
Figura 88: Reproducibilidad de las ceras alifáticas.....	134
Figura 89: Reproducibilidad de los líquidos aromáticos.....	135
Figura 90: Reproducibilidad de las ceras aromáticas.....	136
Figura 91: Conexión Vidrio a Metal para trabajo en ultra vacío.....	146
Figura 92: Plano del Conjunto Completo.....	157
Figura 93: Plano del ensamblaje de conjuntos.....	158
Figura 94: Plano del conjunto Agitador.....	159
Figura 95: Plano de las piezas del conjunto Agitador.....	160
Figura 96: Plano del conjunto Tolva.....	161
Figura 97: Plano de las piezas del conjunto Tolva.....	162
Figura 98: Plano del conjunto Barril.....	163
Figura 99: Plano de las piezas del conjunto Barril.....	164
Figura 100: Plano del conjunto Salida.....	165
Figura 101: Plano de las piezas del conjunto Salida.....	166
Figura 102: Plano del conjunto Trampas.....	167
Figura 103: Plano de las piezas del conjunto Trampas.....	168
Figura 104: Plano de los soportes del equipo.....	169
Figura 105: Diagrama elemental eléctrico del reactor.....	170
Figura 106: Cromatograma de los compuestos alifáticos obtenidos desde los líquidos producidos en la experiencia número 2.....	171
Figura 107: Cromatograma de los compuestos alifáticos obtenidos desde los líquidos producidos en la experiencia número 3.....	172
Figura 108: Cromatograma de los compuestos alifáticos obtenidos desde las ceras producidas en la experiencia número 2.....	173
Figura 109: Cromatograma de los compuestos alifáticos obtenidos desde las ceras producidas en la experiencia número 3.....	174
Figura 110: Cromatograma de los compuestos aromáticos obtenidos desde los líquidos producidos en la experiencia número 2.....	176
Figura 111: Cromatograma de los compuestos aromáticos obtenidos desde los líquidos producidos en la experiencia número 3.....	177

1 Introducción

1.1 Antecedentes generales

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de un gran número de pequeñas moléculas, también denominadas monómeros, las cuales se conectan a través de reacciones de polimerización. Estas macromoléculas tienen una característica en común, que es su conformación, compuesta por cientos, miles o millones de monómeros, lo que eleva enormemente el peso molecular de estos compuestos [1].

Los polímeros son compuestos que se hallan con gran facilidad en la naturaleza, presentándose en diversas formas y desempeñando diversas e importantes funciones. Ejemplos de lo anterior son el glucógeno (polisacárido esencial que sirve como reservorio energético para el normal funcionamiento de las células); la celulosa (polímero estructural fundamental en la estructura de los organismos vegetales); o el ADN y el ARN (ácidos nucleicos encargados de todas las instrucciones genéticas celulares)[2]. Además de los polímeros naturales, existen los polímeros sintéticos, comúnmente denominados *plásticos*. Estos compuestos son altamente utilizados en la vida cotidiana y difícilmente se puede imaginar cómo sería un día sin estos materiales debido a la gran dependencia que han generado en las distintas actividades humanas. Gracias a los plásticos, se ha desarrollado desde vestuario, piezas mecánicas, embalajes y materiales de construcción hasta aparataje médico específico y biocompatible con el ser humano.

En los tiempos prehistóricos, los polímeros predominaban en formas naturales. Las construcciones y armas eran fabricadas con madera (celulosa) y los abrigos eran hechos de pieles animales (colágeno, proteína cuaternaria que forma fibras estructurales en la piel). Sin embargo, lo que marcaría un avance en la importancia relativa de los polímeros versus otros materiales (como lo son los metales, los cerámicos y los compósitos) está marcado por un acontecimiento histórico, que fue la Segunda Guerra Mundial. Antes de que esta ocurriera, el acceso a la mayoría de los recursos naturales era posible. Sin embargo en el periodo que aconteció la guerra, muchas industrias relacionadas con estos recursos desaparecieron, entre las que se encuentran la del látex, la de la seda y la de la lana, haciendo que fuera urgente el descubrimiento de fuentes alternativas capaces de reemplazar estos bienes [3]. Desde ahí en adelante los plásticos penetraron fuertemente al mercado a través de compuestos como el nylon, el polietileno y el polipropileno, destacándose por sus buenas propiedades físicas y térmicas. Lo anterior se complementó con grandes avances científicos y la creación de organismos encargados de la investigación de estos materiales (como la Sociedad de Plástico Industrial o la Sociedad de Ingenieros en Plástico)[4],[5]. Como se aprecia en la Figura 1, junto con el decrecimiento en la importancia relativa de los metales (cuyo máximo auge se da justamente en la época de la segunda guerra mundial, debido a la demanda de equipamiento militar y tecnológico) hay un crecimiento en la de los polímeros, manifestada principalmente por las propiedades anteriormente mencionadas, y al bajo coste que involucra la creación de productos hechos de plástico.

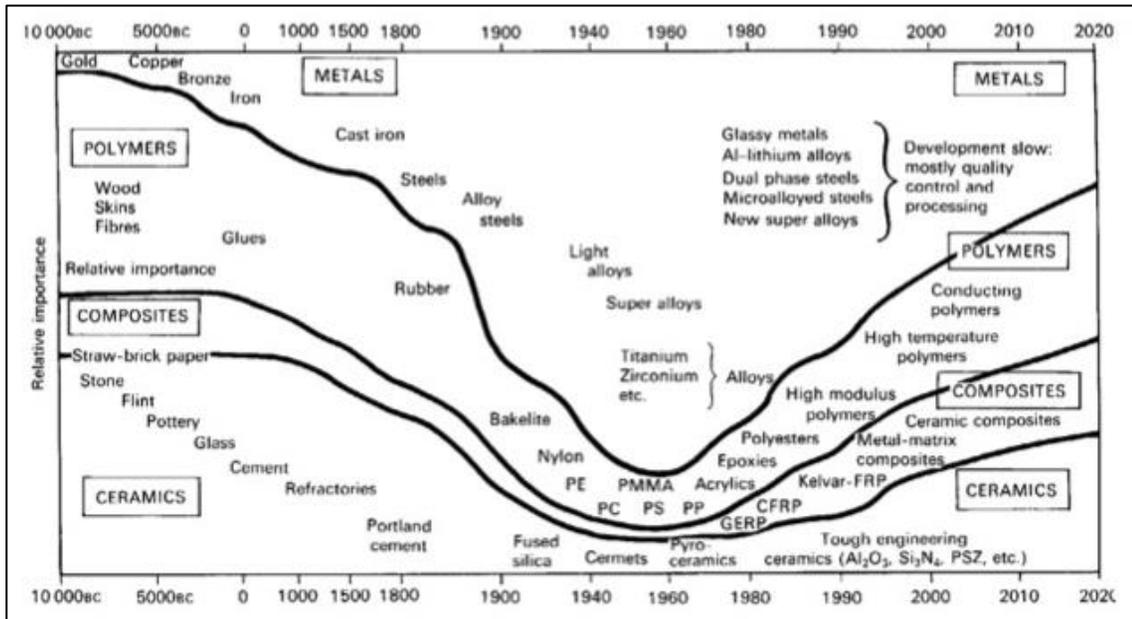


Figura 1: Línea de Tiempo de la Importancia Relativa de los cuatro grandes grupos de materiales: Metales, polímeros, compósitos y cerámicos [3].

Todo lo anterior ha llevado a la industria de los plásticos a crecer de una forma gigantesca. Como prueba de ello se tiene que en el año 1950, la producción global de plásticos era de 1,7 [Mton]. Esta cifra ascendió hasta cerca de las 280 [Mton] en el año 2011 de acuerdo a Plastics Europe (ver Figura 2) [6]. Esto quiere decir que la fabricación de plástico desde sus inicios ha crecido aproximadamente 165 veces.

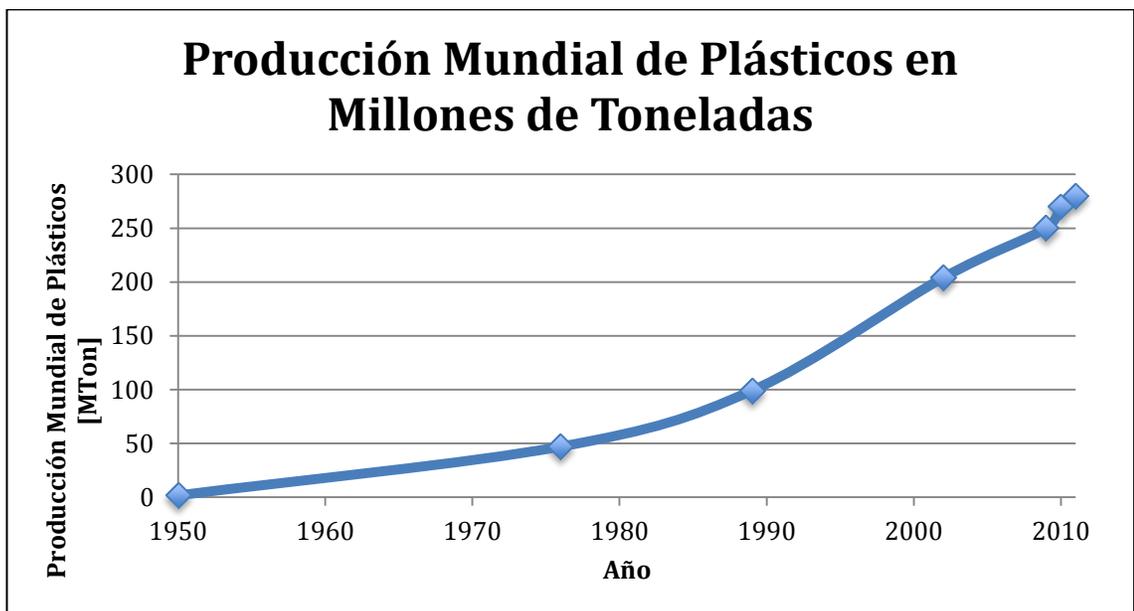


Figura 2: Producción Mundial de Plásticos para diferentes años [6].

El crecimiento económico mundial y el cambio en los patrones de consumo y producción han resultado consecuentemente en una mayor demanda per cápita mundial, lo que por un lado, implica que una mayor cantidad de recursos están siendo utilizados, y por el otro, que una

mayor cantidad de plásticos son desechados, transformándolos en una de las mayores problemáticas mundiales en cuanto a tratamiento de residuos sólidos. De este modo, los desechos plásticos, son los constituyentes más voluminosos de los residuos municipales e industriales en las ciudades, después de los desechos alimentarios y los relacionados con el papel y el cartón [7].

Es necesario saber, que la acumulación de residuos plásticos, sumados al escaso tratamiento de éstos, hacen que la mayoría de estos compuestos no sean recolectados clasificadamente ni tampoco desechados de una manera propicia, provocando impactos negativos sobre el medio ambiente y la salud humana. Por otro lado, existen países que han sabido tratar gran parte de sus residuos plásticos, reciclándolos bajo diversos métodos. Ejemplos de ello son Estados Unidos, Alemania y Japón [8].

Para evitar que el problema de la acumulación de plásticos siga en aumento, se necesita intervenir en toda la gestión de estos residuos, desde su creación, hasta el tratamiento post-utilización, con un gran énfasis en la responsabilidad social, tanto particular como empresarial, lo cual, sin duda, es un trabajo que durará varios años antes de comenzar a ser sustentable.

1.2 Clasificación de los polímeros

Hay diversas formas de clasificar los polímeros. A continuación se enumeran seis de estas.

1.2.1 De acuerdo a su fuente

Como se mencionó anteriormente, los polímeros pueden encontrarse en la naturaleza o pueden ser creados por el hombre.

Los polímeros naturales son aquellos que se pueden encontrar en el medio ambiente y no han sido intervenidos por el hombre. Las biomoléculas, como los polisacáridos, ácidos nucleicos, lípidos, y proteínas son ejemplo de ello al igual que el caucho natural, o la goma.

Los polímeros semi sintéticos se obtienen a través de modificaciones que se le realizan a los polímeros naturales. Un ejemplo de ello, es el acetato de celulosa, compuesto utilizado para la producción de películas en la industria del cine.

Los compuestos que se obtienen a través de reacciones de polimerización mediante procesos industriales, se denominan polímeros sintéticos o plásticos. Los monómeros de estos compuestos, son derivados del petróleo. De todo el petróleo extraído, se estima que entre el 4% y el 8% es utilizado en la producción de plásticos [9]. Dentro de este grupo se encuentran los plásticos que se comercializan a gran escala, como lo son el policloruro de vinilo (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y el polietileno tereftalato (PET).

1.2.2 De acuerdo al tipo de cadena

Los polímeros son unidades repetitivas enlazadas y por ende forman cadenas alargadas. Sin embargo, también pueden presentarse otras reacciones capaces de modificar su estructura. De

este modo, existen los polímeros lineales, que son aquellos que no presentan ramificaciones; los polímeros ramificados, producidos por la presencia de reacciones laterales; los polímeros entrecruzados, que presenta ramificaciones, pero que a la vez están unidas mediante enlaces químicos; y los polímeros de red, que forman estructuras tridimensionales entrecruzadas [10]. Una descripción gráfica de las definiciones anteriores, se puede ver en la Figura 3.

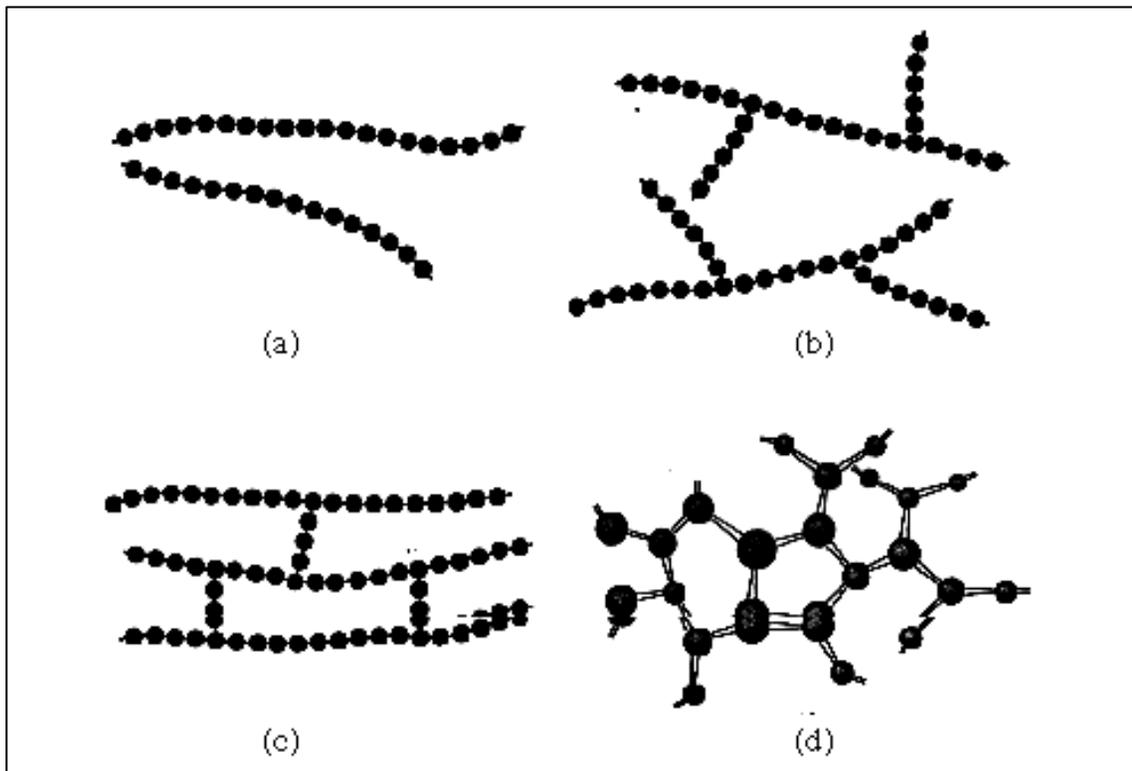


Figura 3: Distintos tipos de polímeros de acuerdo a su clasificación por tipo de cadena. Cada esfera representa un monómero. (a) Representación de un polímero lineal; (b) Representación de un polímero ramificado; (c) Representación de un polímero entrecruzado; (d) Representación de un polímero de red. [11]

1.2.3 De acuerdo a su composición

Si los polímeros están formados a partir de una sola clase de monómero, se llamará homopolímero. Por el contrario, si está formado por dos o más tipos de monómeros distintos, se denominará copolímero. A partir de esto, se pueden obtener distintas conformaciones, las que se pueden ver representadas en la Tabla 1.

Tabla 1: Representación de polímeros de acuerdo a su composición. Un homopolímero está conformado por un solo tipo de monómero (en este caso A o B). Si está compuesto tanto por A como por B, se denominará copolímero. Los copolímeros pueden ser alternados (secuencias de uno en uno); en bloque (alternaciones de secuencias del mismo monómero); de injerto (si los bloques de un tipo de monómero aparecen como ramificaciones de una cadena principal del otro monómero); o aleatorio (si la secuencia lineal del polímero no muestra ningún patrón representativo) [10].

Monómero	Polímero		Representación
A	Homopolímero		...A-A-A-A-A...
B	Homopolímero		...B-B-B-B-B...
A + B	Copolímero	Alternado	...A-B-A-B-A-B...
		En bloque	...A-A-A-A-B-B-B-B-A-A...
		De injerto	$ \begin{array}{c} \text{B-B-B...} \\ \\ \text{...A-A-A-A-A...} \\ \\ \text{...B-B-B-B} \end{array} $
		Aleatorio	...A-B-B-A-A-B-A-A-A-B...

1.2.4 De acuerdo a su estructura

Dependiendo de la estructura química que tengan los monómeros, es que los polímeros se pueden clasificar en compuestos de condensación o compuestos de adición.

Los polímeros de condensación son definidos como aquellos compuestos que son obtenidos a través de monómeros que presentan grupos funcionales, tales como ésteres, amidas, uretanos, éteres y sulfuros. Los polímeros de adición, por otro lado, unen sus monómeros pero sin presentar grupos funcionales [1].

En los polímeros de condensación, la unidad repetitiva se da por la unión de 2 o más monómeros distintos. El otro caso, es en los polímeros de adición, donde el monómero tiene la misma forma que la unidad repetitiva.

1.2.5 De acuerdo a su mecanismo de polimerización

Muy relacionado con el punto anterior, está la clasificación de acuerdo a su mecanismo de polimerización. Las reacciones necesarias para la formación de los plásticos, se denominan reacciones de polimerización y básicamente involucran la unión de las unidades estructurales básicas de los polímeros. Estas pueden ser polimerizaciones por etapas (step growth reactions), o por reacciones en cadena (chain growth reactions).

La polimerización por reacción en cadena se caracteriza por ser una serie de reacciones, donde cada una de ellas consume una molécula reactiva y produce otra similar, por lo que cada paso depende del anterior. Estas moléculas reactivas pueden ser radicales libres, cationes o aniones. Por otro lado la polimerización por etapas consta de una serie de reacciones, que son en

principio independientes entre sí. La polimerización se da porque la molécula que se está formando tiene grupos funcionales en sus extremos, que reaccionan con otras moléculas, y así, tras una serie sucesiva de reacciones químicas, se forma el polímero [12].

1.2.6 De acuerdo a su comportamiento térmico

Los polímeros pueden clasificarse de acuerdo a su comportamiento ante la temperatura. Los polímeros termoplásticos, son aquellos a los cuales se les aplica calor para llevarlos a un estado líquido-viscoso. Una vez en este estado, adquieren las propiedades de un fluido, pudiendo moldearse con presión. Cuando se vuelven a enfriar, estos compuestos alcanzan un estado sólido y son capaces de absorber esfuerzos mecánicos [13]. Esta operación se puede realizar sucesivamente, lo que tiene como consecuencia, que sean reciclables. Estos polímeros se caracterizan por no poseer enlaces químicos permanentes entre sus cadenas [14]. Es decir, no presentan entrecruzamiento, dándose sólo en conformaciones lineales o ramificadas. Dentro de este grupo de materiales, se encuentran por ejemplo, las poliamidas (como el nylon) o las poliolefinas (como el polietileno).

Los polímeros termoestables son aquellos compuestos que presentan un alto grado de entrecruzamiento, formando estructuras tridimensionales sólidas, que sólo se pueden moldear una vez que el polímero es sintetizado. Estos materiales permanecen rígidos ante la presencia de calor, sin adquirir las propiedades de fluido que caracterizan a los termoplásticos. Un ejemplo de ellos son los adhesivos epoxi o los poliuretanos.

1.3 Las poliolefinas

Las poliolefinas son el grupo más grande de termoplásticos y tienen exponentes tan comercializados como lo son el PE, el PP o el PS. Por esta misma razón, estos tipos de plásticos son conocidos como *commodities* (gran volumen de producción, variadas aplicaciones, bajos precios)[15]. Lo anterior se ve reflejado en que el PE y el PP constituyeron en el año 2005, el 65% del volumen mundial de plásticos producidos. De este 65%, aproximadamente un 40% lo ocupa el PE, mientras que el 25% restante, es producto de la producción de PP. Lo anterior se puede ver en la Figura 4 [16], donde además se aprecia un claro crecimiento de estos a través del tiempo, el que pese a ser menor en el último periodo, no declinó.

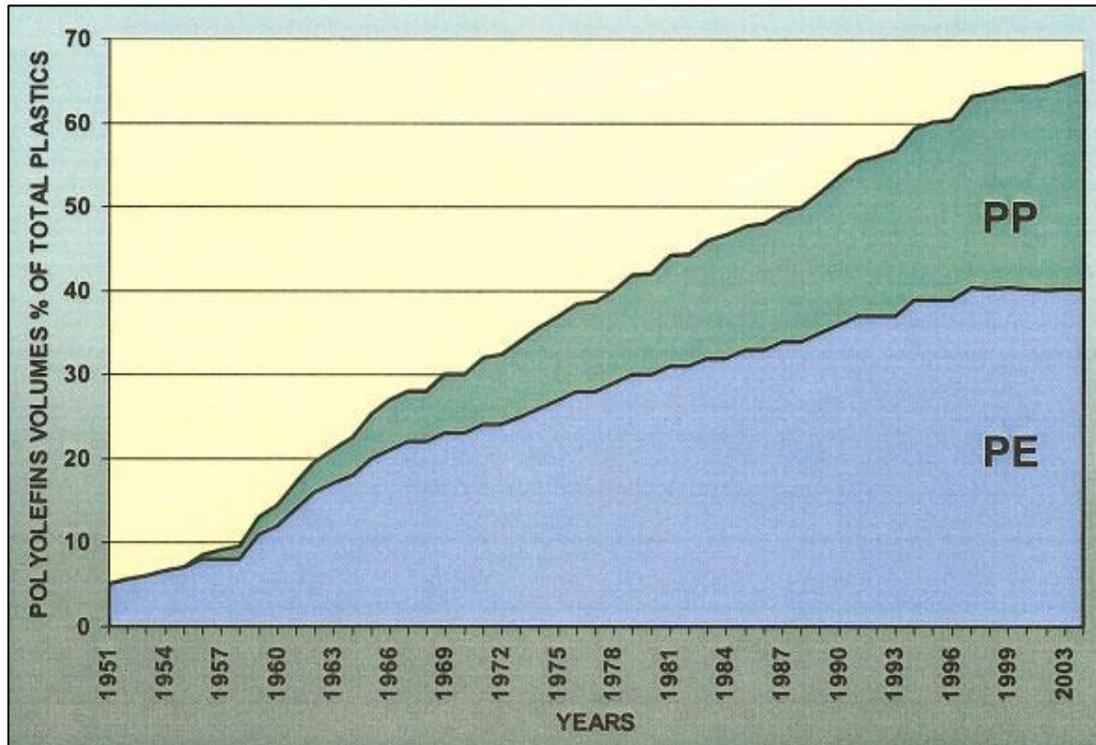


Figura 4: Porcentaje en volumen de polietileno y polipropileno comparado con el total de plásticos producidos en el mundo para distintos años.

Las poliolefinas son homopolímeros sintéticos de adición capaces de formar estructuras lineales o ramificadas. Además son termoplásticos que se sintetizan mediante un mecanismo de polimerización en cadena. La síntesis de estos polímeros se realiza a partir de monómeros insaturados como el etileno y el propileno.

Los mejores exponentes de este tipo de plásticos son el PE y el PP, quienes tienen una expansión comercial bastante dinámica y claramente en progreso. Galli et al. (2004) [16] postula que esto se debe a tres fuerzas principales: el fortalecimiento de la ya excelente relación costo/propiedades y su buena imagen ambiental con respecto a otros plásticos; el mejoramiento continuo de la calidad y de las propiedades de estos materiales, lo que los ha llevado a desenvolverse en otros mercados y aplicaciones; y los menores costos asociados a producción.

1.3.1 El polietileno

El polietileno es un termoplástico sintetizado a partir de monómeros de etileno (C_2H_4) y se clasifica de acuerdo a las ramificaciones que posee, las cuales afectarán directamente sobre la densidad que presenta este compuesto. Además de lo anterior, las propiedades mecánicas del PE también dependen de su cristalinidad y de su peso molecular.

El PE se puede encontrar comercialmente en distintas formas. Ejemplos de ello son el PEUAPM (polietileno de ultra alto peso molecular), el PEAPM (polietileno de alto peso molecular), el PEAD (polietileno de alta densidad), el PEBDL (polietileno lineal de baja densidad), y el PEBD (polietileno de baja densidad). Las mejores propiedades mecánicas están acompañadas de bajas ramificaciones, lo cual es el caso del PEAD. Por el contrario el PEBD,

presenta menor resistencia a esfuerzos mecánicos, presentando un alto grado de ramificaciones. Los polietilenos más comercializados son el PEAD, el PEBD y el PEBDL. Este último tiene propiedades mecánicas intermedias al PEAD y el PEBD. En la Tabla 2 se adjuntan ciertas propiedades de estos plásticos.

Tabla 2: Propiedades para distintos tipos de polietileno.

Tipo de PE	Grado de ramificación	Intervalo de Fusión [°C]	Densidad aparente [g/ml]	Resistencia	Alargamiento
PEAD	Alto	105-110	0,86-0,92	Escasa	Alto
PEBDL	Medio	115-125	0,92-0,94	Media	Medio
PEBD	Bajo	125-135	0,94-0,96	Alta	Bajo

Los casos anteriores se utilizan en una gran cantidad de aplicaciones. Por ejemplo el PEAD se ocupa en envasado de detergentes o productos químicos y en equipos protectores, tales como cascos y rodilleras. EL PEBDL se usa mayormente en la fabricación de films protectores o de envasado, coberturas de cables y contenedores. Por su parte el PEBD se utiliza, por ejemplo en bolsas plásticas.

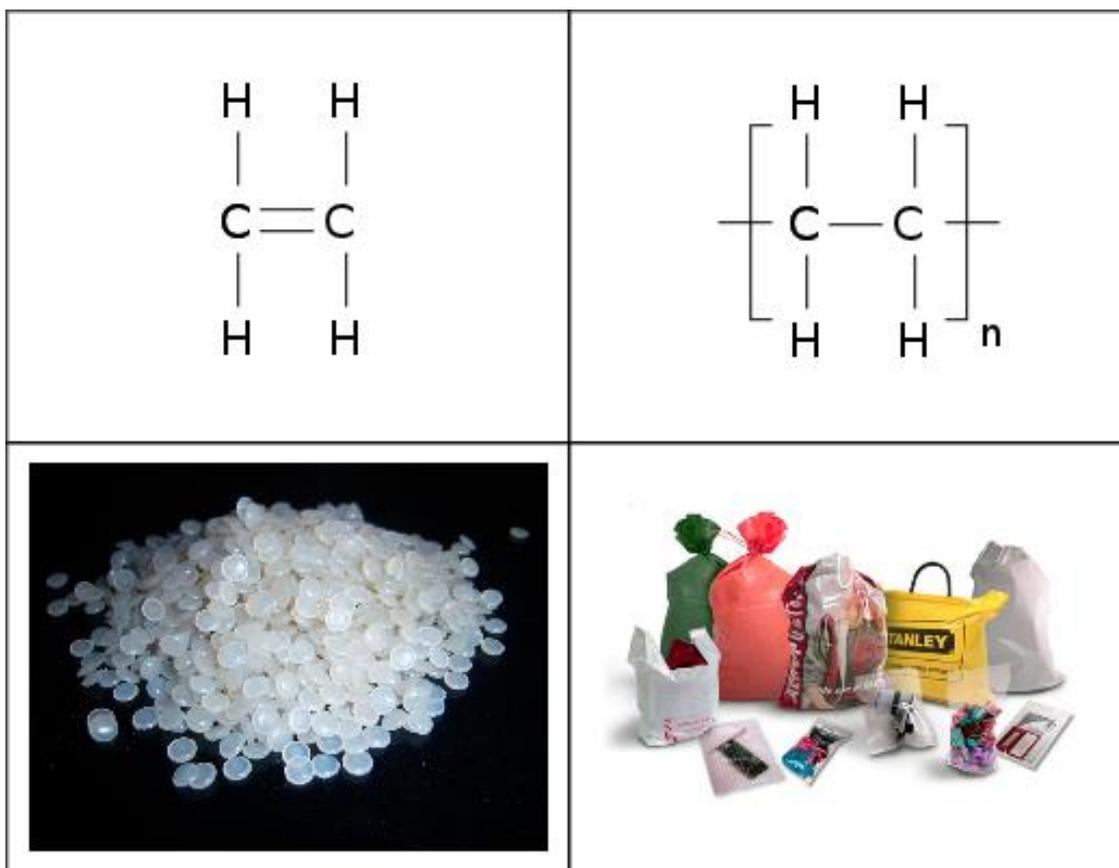


Figura 5: El polietileno y sus diversas formas. Arriba a la izquierda se aprecia el monómero insaturado que se utiliza para generar este plástico (etileno); arriba a la derecha se observa la representación general del polietileno; abajo a la izquierda se observa polietileno comercial en forma de pellets; abajo a la derecha se encuentran diversas bolsas de polietileno.

1.3.2 El polipropileno

El PP es un material formado a partir de la polimerización del propileno (C_3H_6). Este plástico es uno de los plásticos más utilizados dadas sus buenas propiedades. El PP es versátil y de bajo costo, por lo que es pieza fundamental del grupo de los plásticos *commodities*. Aparte de ello, presenta buenas propiedades, tanto químicas como mecánicas, haciéndolo muy resistente a condiciones ambientales.

El uso del polipropileno es bastante amplio, ocupándose en envasado, vestuario, piezas mecánicas, y una gran cantidad de artículos domésticos, como las sillas plásticas.

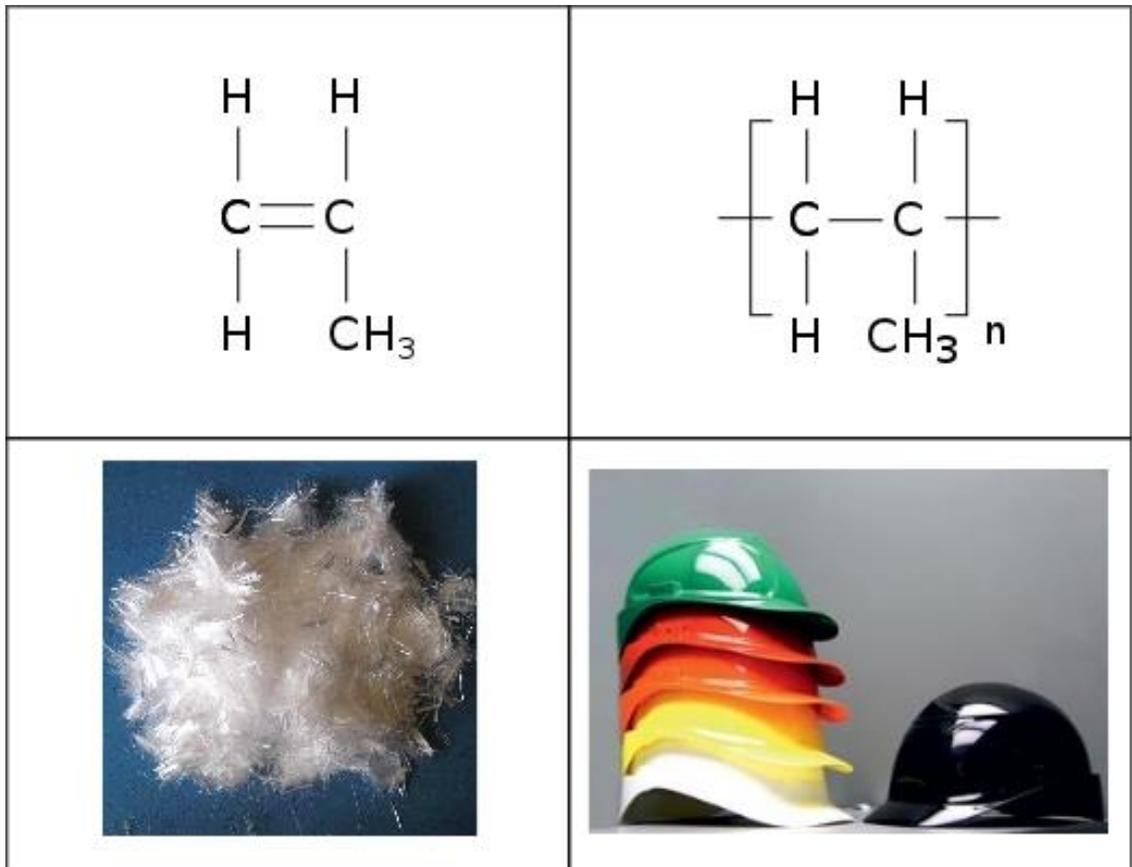


Figura 6: El polipropileno y sus diversas formas. Arriba a la izquierda se aprecia el monómero insaturado que se utiliza para generar este plástico (propileno); arriba a la derecha se observa la representación general del polipropileno; abajo a la izquierda se observa polipropileno comercial en forma de fibras (utilizadas en vestuario); abajo a la derecha se observan cascos producidos por polipropileno.

1.4 Plástico y medio ambiente

El aumento en la producción de los plásticos sumado a la mala calidad en las políticas de recolección de estos han llamado la atención de las autoridades sanitarias en el mundo entero. Uno de estos problemas se basa en el gran impacto que generan sobre el medioambiente, al ser plásticos reconocidos como no-biodegradables. Actualmente se estima que en el medioambiente

se acumulan 25 millones de toneladas de plásticos no-biodegradables (dentro de los cuales se encuentran las poliolefinas) al año [17], que como su nombre lo indica, son plásticos que necesitan de varios cientos de años para ser degradados bajo condiciones ambientales (la cantidad de años varía de acuerdo a la presencia de agentes oxidantes, microorganismos presentes, exposición al sol, tipo de plástico, etc.). De este modo, se están desechando plásticos a una tasa mayor a la que éste se puede degradar en el medioambiente.

Todo lo anterior ha tenido como consecuencia diversos problemas ambientales, donde el ejemplo más impactante, se encuentra en el océano. Del total de los desechos marinos, Greenpeace estima que los plásticos ocupan entre el 60% y el 80% [18]. La mitad del plástico arrojado a los océanos flota, por ende se transporta fácilmente a través de corrientes, llegando fácilmente a todas partes del mundo. De igual forma, esta se acumula, formando basurales marinos, como la *sopa de plástico del Océano Pacífico* (sectores del Océano Pacífico, famosos por su alta concentración de basura plástica, donde se estima que existe una superficie afectada equivalente al doble de la superficie de Estados Unidos [19]).

Toda la acumulación de plástico en los océanos, ha afectado la vida marina, donde se estima que un total de 267 especies distintas de animales han muerto producto de enredos o ingesta de estos compuestos [18]. Entre estas especies se encuentran aves, mamíferos marinos, peces, y tortugas.

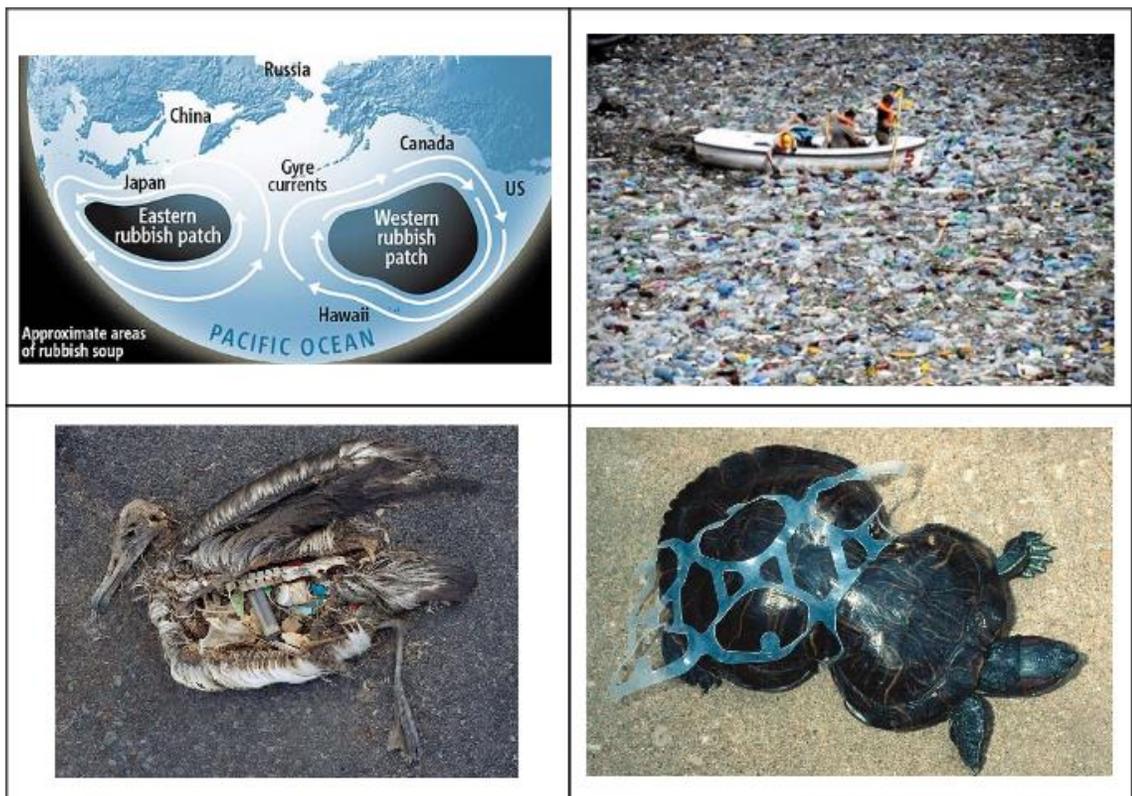


Figura 7: Problemas medioambientales asociados al plástico. En la imagen de arriba a la izquierda se aprecia la ubicación de los parches de basura que ocupan la “Sopa de Plástico del Océano Pacífico”; Arriba a la derecha se observa una imagen del mismo sector a nivel de superficie; abajo a la izquierda se observa un albatros muerto por ingesta de plásticos; abajo a la derecha una tortuga que creció defectuosamente producto del enredo con productos plásticos.

1.5 Situación chilena asociada a los plásticos

El año 2009 en Chile, se produjeron un total de 16,9 [MTon] de residuos sólidos, de los cuales el 38% fue asociado a fuentes municipales y el 62% restante, a fuentes industriales [20]. Este mismo año, los residuos sólidos plásticos generados (provenientes tanto del sector industrial como del sector municipal) constituyeron un 4% del total de residuos en Chile, equivalente a 668.000 [Ton]. De esta cifra, sólo 27.000 [Ton] fueron recicladas, es decir sólo un 4% del total de residuos plásticos, fueron aprovechados (cifra que a su vez ha crecido en un 2,3% desde el año 2000) [21]. La evolución de los residuos plásticos en Chile para los últimos años se aprecia en la Figura 8.

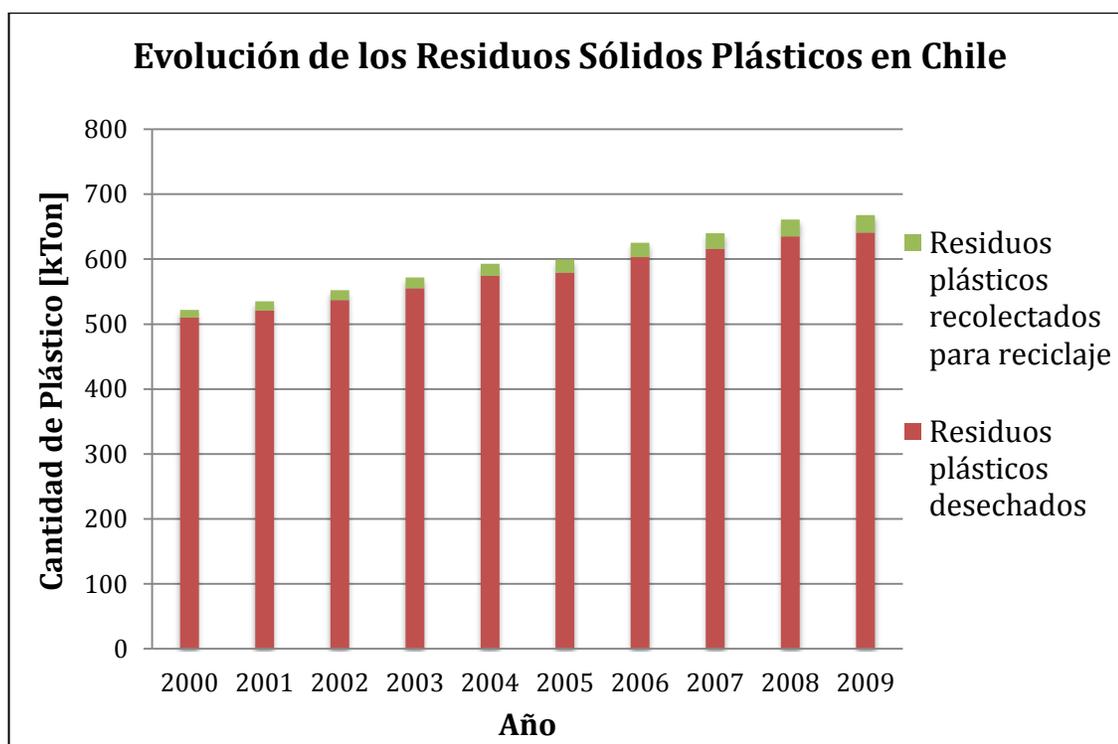


Figura 8: Evolución de los Residuos Sólidos Plásticos en Chile entre los años 2000 y 2009. El porcentaje aprovechado para reciclaje ha crecido en este periodo desde un 2,3% a un 4% [21].

Durante el año 2012, la industria del plástico participó en los siguientes sectores: 18% en minería, 17% en construcción, 48% en envases y embalajes, 5% en artículos para el hogar, 8% en el sector de agroindustria y un 4% en otros sectores [22]. Durante este mismo año se proyectó un consumo de 844.000 [Ton] de plásticos en Chile, el cual ha crecido en un 35% desde el año 2009, mientras que el consumo per cápita fue de 51 [kg] al año, creciendo un 38% desde el año 2009. El consumo de materias primas industriales, por su parte, alcanzó un total de 784.000 [Ton], creciendo en un 39% desde el año 2009. En los últimos cinco años, las poliolefinas han constituido cerca del 62% del consumo de todas las materias primas plásticas [22], lo que se puede apreciar de mejor manera en la Figura 9.

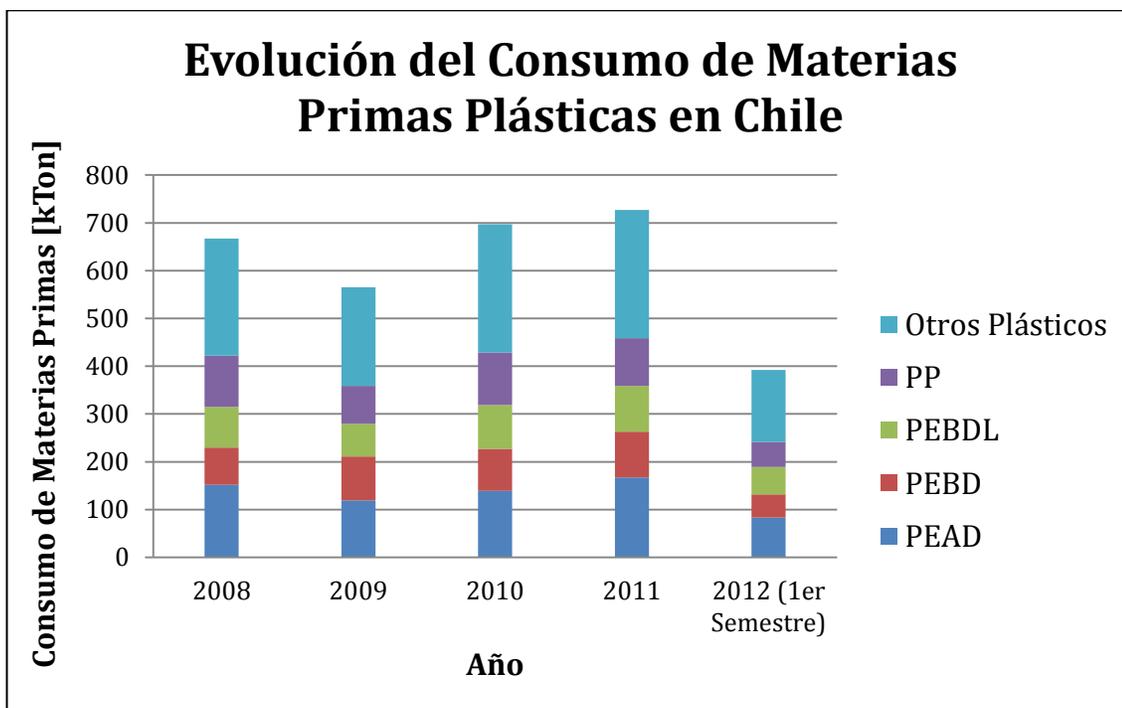


Figura 9: Evolución del consumo de materias primas en Chile entre los años 2008 y 2012. Se puede apreciar como las poliolefinas son el constituyente principal de esta industria, alcanzando aproximadamente un 62% de la totalidad, para todos los años [22].

Con respecto al reciclaje, en la Región Metropolitana, el año 2011 se reciclaron 26,7 [kTon], donde las poliolefinas representaron un 73% del plástico reciclado. Las principales empresas encargadas de estas labores son Greendot, Comberplas, Inploplas, Prohesa, Greenplast, Jisa Plásticos, Polysmart y Metalúrgica y Mecánicas Midas, cuyas actividades se basan principalmente en procesos como pelletización o creación de envases y embalajes, mangas de plásticos, productos rígidos o incluso sustituyentes de mueblería (Trex) [23].

1.6 Tipos de reciclaje

Todo el marco, tanto mundial como nacional, lleva a la búsqueda de la valorización de estos desechos plásticos, buscando nuevas opciones que sean más sustentables y que aprovechen de mejor manera el ciclo de producción y desecho de estos sólidos. En la Figura 10 se puede apreciar un esquema representativo del ciclo de vida de los plásticos.

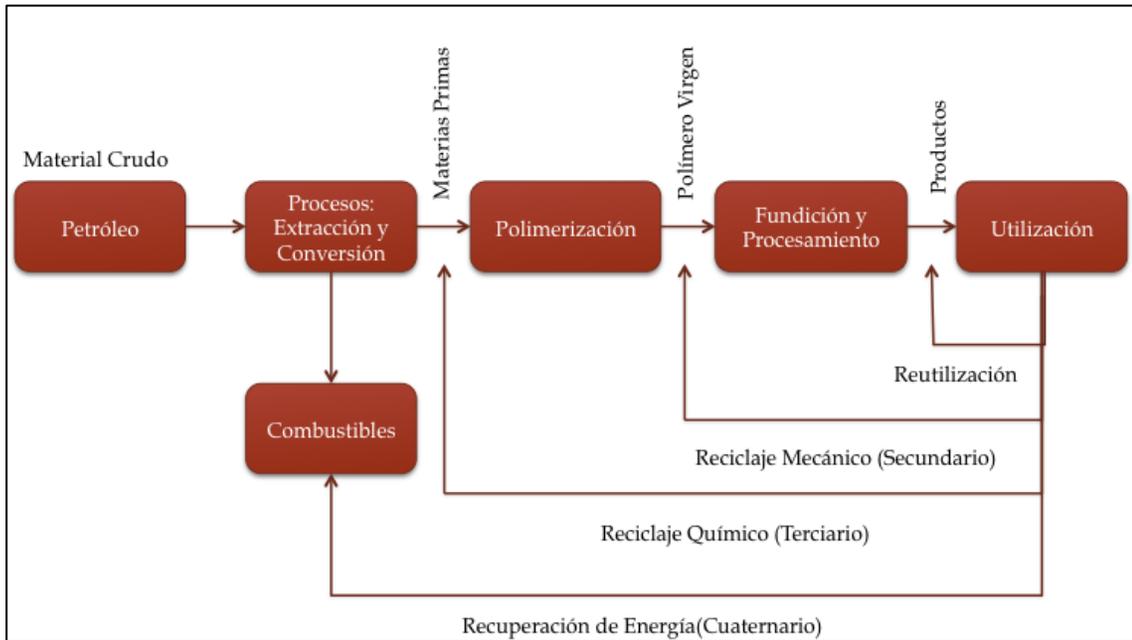


Figura 10: Distintos Tipos de Tratamiento en el Ciclo de Producción de los Polímeros. Imagen adaptada desde “The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals” [24].

El material crudo es extraído como petróleo, para convertirse en combustibles o bien en otras materias primas, químicos o monómeros, que pueden ser utilizados para la polimerización y obtención de un polímero virgen enriquecido industrialmente. Este, puede ser procesado para obtener una variedad gigantesca de productos. Desde este punto, existen diversas formas para aprovechar los plásticos.

1.6.1 Reutilización

La reutilización consiste en aprovechar los productos plásticos ya manufacturados dándole un uso, ya sea igual o distinto al que este presentó. Esta opción se presenta como la que requiere menor energía (puesto que involucra en menor grado la utilización de maquinaria) siendo altamente implementable en el sector doméstico. Sin embargo, lo anterior requiere de un cambio de conciencia en la sociedad capaz de mitigar el desecho de los productos plásticos.

1.6.2 Reciclaje mecánico

El reciclaje mecánico o secundario es un tipo de reciclaje que involucra medios físicos para llevarse a cabo. Algunas operaciones como la fundición, la molienda y la extrusión son necesarias para llevar a cabo este tipo de procesos. Los productos manufacturados se vuelven a procesar (puede ser con o sin combinación de polímeros vírgenes) transformándolo en nuevos productos. Los principales defectos que contiene este tipo de reciclaje es que requiere de energía para el procesamiento, provoca la disminución en las propiedades físicas del plástico al realizarle el mismo proceso consecutivamente a un mismo material, y a que requiere de una correcta clasificación de los plásticos (con el fin de eliminar sustancias contaminantes), lo que es tomado industrialmente como un costo y efectuado de manera baja en la sociedad. Pese a lo

anterior, el tipo más popular de reciclaje en cuanto a plásticos es el mecánico. Muchas de las empresas que realizan reciclaje de plásticos en Chile, emplean métodos mecánicos para ello.

1.6.3 Recuperación de energía

La recuperación de energía o reciclaje cuaternario corresponde a la incineración de estos plásticos, transformándolos en un producto valorizado como fuente combustible. Si bien es posible aprovechar energéticamente estos productos de una manera eficiente, las emisiones asociadas provienen de combustión incompleta, lo que las vuelve nocivas para la salud de los seres humanos y otros seres vivos. Además, éstas contribuyen al cambio climático (principalmente por generación de CO₂ y N₂O). Finalmente, la presencia de aditivos a los productos plásticos (como los retardantes de llama) pueden disminuir su poder calorífico.

1.6.4 Reciclaje químico

El reciclaje químico o terciario, es la degradación del producto, obteniendo como resultado monómeros, químicos o combustibles de alto valor comercial. En estos procesos, los plásticos son llevados a moléculas más pequeñas mediante Dentro de esta categoría se hallan distintas formas de llevar a cabo el reciclaje.

1.6.4.1 Hidrólisis

Como su nombre lo indica, este tipo de reacciones ataca moléculas hidrolizables como lo son las poliamidas, los poliésteres, los poliuretanos, los policarbonatos y las poliureas, transformándolo a los reactivos iniciales previos a la polimerización. Sin embargo, bajo condiciones normales los polímeros sintéticos presentan alta resistencia a estos procesos (a diferencia de ciertos polímeros naturales que son más fácilmente hidrolizables [25, 26].

1.6.4.2 Alcohólisis

En este tipo de procesos se utilizan reacciones de transesterificación, formando polihidroalcoholes junto a fracciones de uretanos. En general, este tipo de reacciones se realiza en poliuretanos [25].

1.6.4.3 Glicólisis y metanólisis

A través de reacciones de transesterificación se degradan los plásticos en presencia de glicoles (como el etilenglicol) o en presencia de metanol (reacciones de glicólisis y metanólisis respectivamente). Un ejemplo de ello es la metanólisis de PET, donde se obtiene dimetil tereftalato y etilenglicol [27].

1.6.4.4 Cracking

El cracking corresponde al rompimiento de las cadenas largas de plástico, obteniendo consecuentemente fracciones más pequeñas utilizables en otros procesos. El cracking se puede realizar en presencia de hidrógeno (hidrocracking) o en atmósfera inerte (pirólisis) [28].

1.6.4.4.1 Hidrocracking

El hidrocracking corresponde a un tipo de reacción que se realiza en presencia de hidrógeno y catalizadores (generalmente en autoclaves batch) a temperaturas y presiones moderadas (típicamente entre 423 y 673 [K]; y entre 3 y 10 [MPa]) que tienen como consecuencia la obtención de moléculas pequeñas. Un ejemplo reportado corresponde al de producción de gasolina a partir de distintos tipos de plásticos, como lo son el PET, las poliolefinas, el poliestireno, el PVC y otras mezclas de plásticos [28].

1.6.4.4.2 Pirólisis

La pirólisis es la técnica de reciclaje terciario más común. En este tipo de procesos, los residuos sólidos son degradados en ausencia de oxígeno, en una atmósfera inerte. Cuando la pirólisis se ejecuta sobre plásticos, se obtienen fracciones de productos sólidos, líquidos y gaseosos, cuya composición dependerá de las condiciones de operación empleadas.

La fracción gaseosa de productos obtenidos, son cadenas cortas de carbonos (entre 1 y 4 carbonos) caracterizados por no ser condensables a temperatura ambiente. Como se verá más adelante, en esta fracción gaseosa, será posible encontrar moléculas de los monómeros propios del polímero degradado, dependiendo de las condiciones de operación que se apliquen. Al igual que el resto de las fracciones de productos, los gases se componen de diversos compuestos, los que se pueden utilizar, por ejemplo, en sustancias químicas para llevar a cabo reacciones de polimerización nuevamente. Ese es el caso del etileno o del propileno, el cual es el monómero necesario para polimerizar el polietileno y el polipropileno respectivamente. Además de ello, algunos hidrocarburos gaseosos presentan un contenido calorífico mayor o igual a 40 [MJ/kg] [13], como lo es el metano que presenta un contenido de 53 [MJ/kg] [29]. Gracias a lo anterior, este tipo de producto puede ser utilizado como combustible. En algunas experiencias, estos mismos gases se utilizan para abastecer el consumo energético del equipo utilizado en el proceso de pirólisis [30].

Existe otra fracción de productos de la pirólisis, la cual dada su naturaleza, se denominarán productos condensables (en inglés se denomina *tar*). Estos consisten en compuestos que pasaron desde un estado a gaseoso a líquido (en inglés se denominan *oils*) o de gaseoso a sólido (en inglés se denominan *waxes*) al alcanzar la temperatura ambiental. A su vez, en los compuestos líquidos se pueden distinguir dos rangos. El primero de ellos corresponde al de la gasolina, que se encuentra entre los compuestos de 5 a 12 carbonos (abreviado como C₅-C₁₂), mientras que el segundo es el del diésel (C₁₃-C₂₃). Estos compuestos son utilizados, la mayor parte de las veces como combustibles, gracias a su gran contenido calorífico. Por ejemplo, la gasolina presenta un valor de 46 [MJ/kg] [29] siendo uno de los combustibles más utilizados en el mundo entero.

Finalmente en la fracción sólida, se pueden distinguir dos grupos. Uno caracterizado por poseer la misma estructura química que el polímero original (la cual en las diversas fuentes bibliográficas se conoce como *polímero*) y otra que no. Esta última fracción corresponde a un residuo orgánico caracterizado por la presencia de anillos cíclicos y aromáticos. Pese a las diversas definiciones que existen al respecto, los investigadores que han trabajado en este tema convergen en que se hablará de residuo carbonoso (en inglés se define como *char*) cuando este producto sea obtenido mediante un mecanismo gatillado térmicamente; y de coque (en inglés, *coke*) cuando éste sea obtenido a través de un mecanismo gatillado por un catalizador [31].

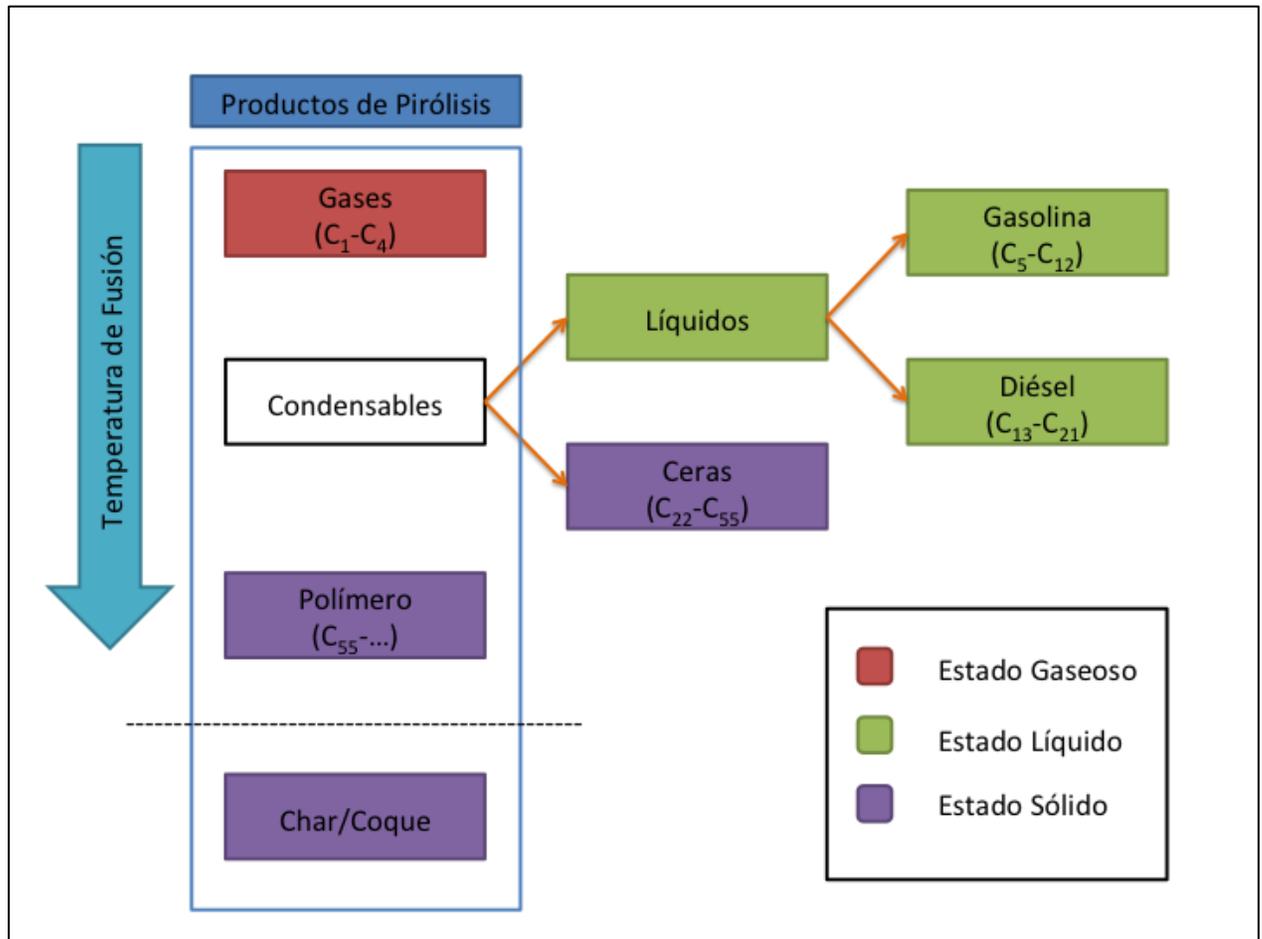


Figura 11: Productos de pirólisis.

Es preciso aclarar que existen diversas definiciones acerca de los rangos de número de carbono en los que se encuentran los distintos productos obtenidos en la pirólisis de plásticos. También es necesario aclarar que los rangos tampoco están clasificados de manera tan determinativa (por ejemplo, dependiendo de la definición de los investigadores los líquidos pueden alcanzar el C₂₁ como también pueden hacerlo hasta el C₂₃), puesto que como ya se ha mencionado los productos obtenidos son variados dada la naturaleza aleatoria de las reacciones. De esta manera, en el presente trabajo se han adoptado los rangos de carbono utilizados por *Aguado et al.* (2002) [32].

Cabe mencionar que la composición de cada una de estas fracciones dependerá de las condiciones de operación que se le apliquen al proceso. Es por ello, que la elección de un reactor propicio, es clave para la formación selectiva de un compuesto en particular.

La pirólisis se destaca por la obtención de compuestos químicos o combustibles útiles, valorizándolos de una manera limpia. Este modo de operación libre de emisiones, lo pone en ventaja frente a procesos como la incineración directa de los plásticos, la cual pese a reducir el volumen de estos residuos, genera CO₂, dioxinas, y contaminantes sulfurados y nitrogenados [25,33].

Otra ventaja de la pirólisis es la posibilidad de realizarle tratamiento a plásticos que no han sido clasificados ni limpiados (algunos plásticos que contienen un 20% de tierra en peso han podido ser procesados sin dificultad [33]). De esta manera se pueden tratar plásticos que con otras técnicas de reciclaje no dan resultado. Tal es el caso de las mezclas de polímeros, muestras contaminadas con tierra, tintas, aceites u otros residuos.

1.6.4.4.2.1 Pirólisis Térmica

La pirólisis térmica o cracking térmico es un tipo de degradación que involucra la adición de calor hacia los plásticos en una atmósfera inerte (atmósfera con ausencia de oxígeno). El rango de temperaturas utilizados para llevar a cabo este tipo de reacciones, se encuentra entre los 773 y los 1073 [K], obteniéndose una fracción de productos carbonizados y otra fracción de productos volátiles que pueden ser separados en una parte condensable (olefinas, naftenos, parafinas y aromáticos) y otra no condensable [25,27]. La pirólisis térmica es un mecanismo de degradación aleatorio donde la composición de los productos dependerá a grandes rasgos, de la composición del plástico a degradar y de las condiciones de operación a las que se someta la reacción (por lo que la elección de un reactor propicio es primordial a la hora de estudiar este craqueo). En estos procesos, los reactivos iniciales, son degradados a estructuras secundarias a través de reacciones inter e intramoleculares. A la vez, estas estructuras secundarias pueden ser llevadas a estructuras terciarias, y así sucesivamente, hasta la obtención final de los productos. Las principales características de la pirólisis térmica son:

- Alta producción de C₁ y C₂ (compuestos con 1 y 2 carbonos respectivamente).
- Las olefinas presentan menos ramificaciones.
- Formación de diolefinas a altas temperaturas.
- La selectividad de la gasolina (grupo de combustibles que varía entre el C₅ y el C₁₂) es baja, presentando una alta distribución de pesos moleculares.
- Se genera una alta producción de gas y residuo carbonoso.
- Las reacciones son lentas en comparación con las reacciones catalíticas.

1.6.4.4.2.1.1 Mecanismo de Degradación Térmico

La degradación térmica de los plásticos debido a la pirólisis presenta un mecanismo radicalario que inicia con la ruptura de un enlace débil carbono-carbono, obteniéndose un radical altamente reactivo. Para representar el plástico, se utilizará un polímero con un sustituyente X, el que puede ser un átomo de hidrógeno en caso de polietileno, un grupo metil en el caso del polipropileno, etc.

La primera etapa en el mecanismo, se denomina inicio, y se caracteriza por generar las radicalizaciones en la molécula. Por la acción energética del calor aplicado, se incrementa la energía cinética de la molécula haciendo que los enlaces C-C débiles se rompan generando dos radicales. Lo anterior se muestra en la Figura 12. El inicio se puede dar tanto en el medio de la cadena de manera aleatoria, como en el final [34].

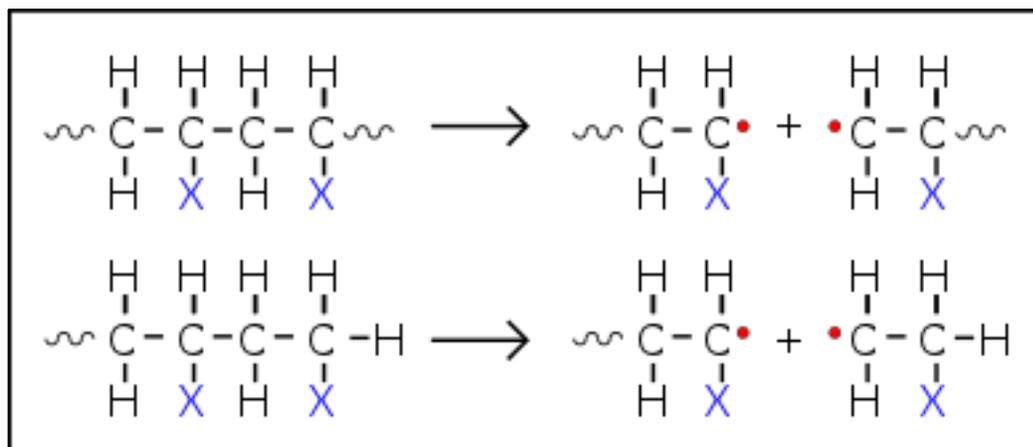


Figura 12: Inicio de Pirólisis Térmica.

Los radicales generados son altamente reactivos, y reaccionarán rápidamente a través de una etapa llamada despropagación (justamente lo contrario que ocurre en la polimerización). Aquí pueden existir diversas reacciones que se llevan a cabo. Una posibilidad es la escisión β (corte de la cadena en la posición 2 contando desde el carbono radicalizado primariamente), generando monómeros a medida que la cadena se va degradando.

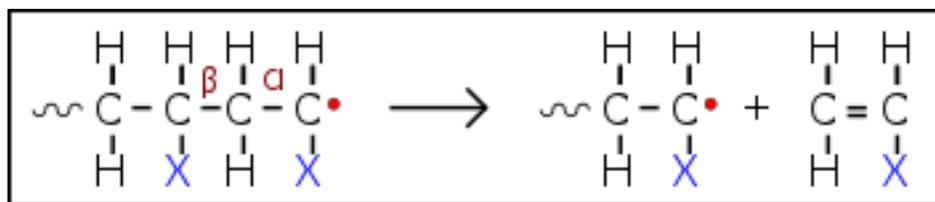


Figura 13: Despropagación con escisión β .

Además de la escisión β , puede ocurrir transferencia de hidrógeno, lo que tiene fines de estabilidad. Esta transferencia de hidrógeno puede ser intramolecular o intermolecular. La primera consta de dos etapas, las que se inician con el traspaso de un hidrógeno desde un carbono a otro, seguida por una escisión β . Esto se señala en la Figura 14, donde se señala el caso para una escisión en el medio de la cadena y el caso para un final de cadena.

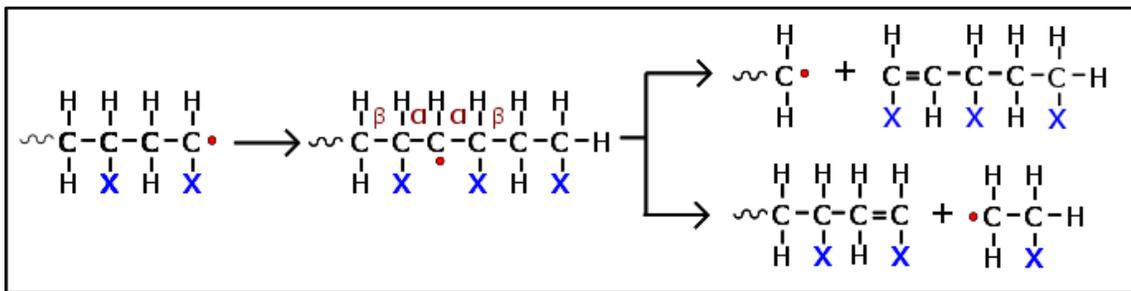


Figura 14: Transferencia intramolecular de hidrógeno en el medio de la cadena (ruta superior) y en el final de esta (ruta inferior).

Si la transferencia de hidrógeno se realiza intermolecularmente, entonces sólo se ve involucrada una única etapa, de acuerdo a lo que se ejemplifica en la Figura 15.

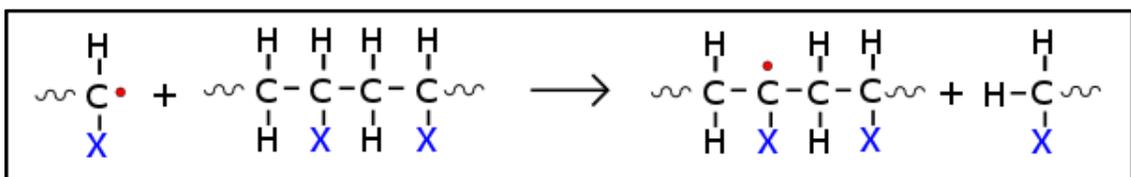


Figura 15: Transferencia Intermolecular de Hidrógeno.

La formación de monómeros y la transferencia de hidrógeno a través de las etapas anteriores, depende de algunos factores como la temperatura, presión y cantidad de hidrógeno en la cadena. Mientras más alta la temperatura, más se verá favorecida la producción de monómeros y de radicales cortos que se transformarán en parafinas (transferencia intermolecular). Por otra parte, si la molécula cuenta con abundancia de hidrógeno, la reacción de transferencia intramolecular se verá favorecida (tal es el caso del polietileno), por sobre la obtención de monómeros a través de escisión β directamente [13].

Tras todo lo anterior, se pueden encontrar compuestos saturados, insaturados y radicalizados, los cuales se pueden seguir combinando y generando nuevas estructuras. Para la estabilización de los compuestos radicalizados se pasa por una última etapa, denominada terminación. En esta, el compuesto se une con otros radicales, estabilizándose. Esta terminación puede ser por recombinación, en el caso que los dos radicales se unan produciendo un compuesto saturado, o por desproporción, en el caso de que se genere un compuesto insaturado (olefina) y otro saturado.

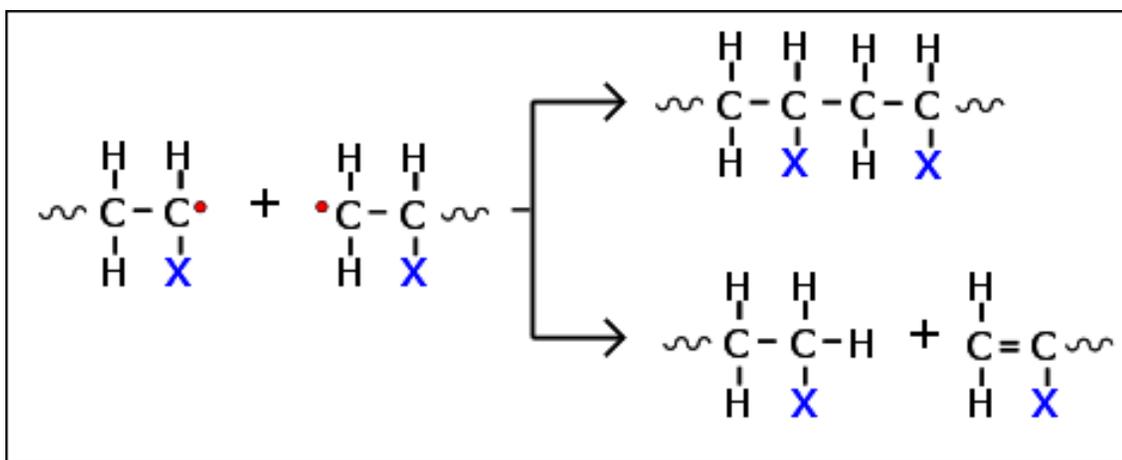


Figura 16: Terminación por recombinación (ruta superior) y por desproporción (ruta inferior).

En la degradación térmica, existen diversas combinaciones posibles que generan un rango amplio de productos. En otras palabras, los intermediarios se pueden radicalizar, estabilizar, cortar, volver a crecer, ramificarse, etc. Si a lo anterior se le suma, que el mecanismo es aleatorio, y puede tomar lugar en cualquier carbono de la cadena, entonces se tiene como resultado una combinación de productos que se distribuirán de una manera no selectiva, característica particular por la que se destaca la pirólisis térmica.

1.6.4.4.2 Pirólisis Catalítica

La pirólisis catalítica o cracking catalítico es un proceso de degradación, similar a un mecanismo de degradación iónico [13]. Este se caracteriza por realizarse en una atmósfera inerte y en presencia de un catalizador. La pirólisis catalítica surge como una alternativa ventajosa y con proyección frente a la pirólisis térmica, principalmente porque disminuye la temperatura de operación considerablemente y por su buen rendimiento hacia los combustibles líquidos. Los catalizadores utilizados (al menos en las poliolefinas) son utilizados ampliamente en los procesos petroquímicos y se pueden ocupar tanto en reacciones en fase líquido como en fase vapor.

En la degradación vía pirólisis catalítica, la despropagación en la cadena principal del polímero se efectúa mediante sucesivos ataques en distintos puntos del compuesto, los cuales están provocados por los sitios ácidos del catalizador. Esto tiene como consecuencia una rápida reducción del peso molecular del polímero. De esta manera se obtiene una gran producción de compuestos de bajo peso molecular. Además de lo anterior, los carbocationes intermediarios pueden provocar reacciones secundarias como isomerizaciones o ciclaciones, por lo que la comprensión de este proceso resulta complejo [25].

Las principales características de la pirólisis catalítica, se enuncian a continuación:

- Disminución tanto en los tiempos de reacción como en la temperatura de degradación.
- Alta producción de compuestos de 3 y 4 carbonos (C₃-C₄).
- Se obtiene una alta fracción de olefinas.
- La selectividad hacia la gasolina es alta.
- Los productos aromáticos son generados a través de deshidrogenación de naftenos (compuestos cíclicos) y por ciclación de olefinas.
- Las moléculas de mayor tamaño son más reactivas.

- La distribución de productos a través de la degradación catalítica puede ser controlada mediante modificaciones en el catalizador.

1.6.4.4.2.1 Catalizadores utilizados en Pirólisis Catalítica

Existen diversos catalizadores utilizados en la degradación de plásticos, como lo son las zeolitas, los aluminosilicatos, las arcillas o los materiales mesoporosos [29, 34]. Hoy en día, los catalizadores más utilizados en este campo, son las zeolitas [28]. Estos compuestos son materiales cristalinos de la familia de los aluminosilicatos que poseen una gran red de canales y aberturas porosas de dimensiones moleculares, que desembocan en una mayor selectividad en cuanto a tamaño en las reacciones de compuestos petroquímicos. Al poseer una estructura microporosa, aumenta la superficie de intercambio, disminuyendo los tiempos de reacción.

Una de las características más importantes de las zeolitas en cuanto a la degradación de plásticos es la presencia de sitios ácidos. Estos sitios son centros que facilitan la transferencia de hidrógeno, que a la larga será el fenómeno encargado de degradar los enlaces carbono-carbono débiles.

Las zeolitas pueden ser minerales naturales o sintéticos. Actualmente se han reconocido unos 200 tipos distintos de estructuras de zeolitas, los cuales difieren en su tamaño, forma, y conectividad de sus canales [35].

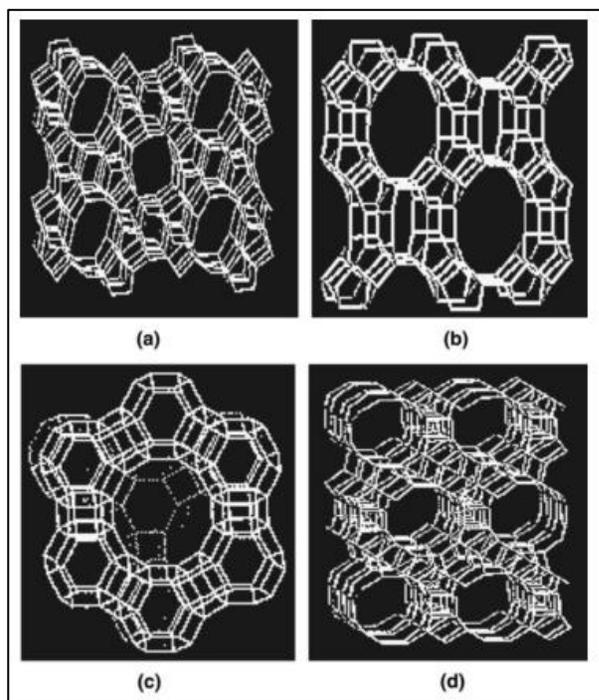


Figura 17: Estructura de las principales zeolitas utilizadas en pirólisis catalítica: (a) H-ZSM-5; (b) H-Mor (Mordenita); (c) H-Y o HUS-Y; (d) H-Beta [28].

Las zeolitas se caracterizan por:

- Poseer sitios ácidos de Brønsted y de Lewis (actúan ya sea donando un protón o aceptando un par electrónico), cuya combinación desemboca en una gran cantidad de

reacciones involucradas en la degradación polimérica (la cual aumenta ha medida que crece la acidez de la zeolita).

- Poseer una razón Si/Al. Mientras mayor presencia de estos átomos en la estructura de la zeolita, mayor será la acidez del compuesto.
- Poseer propiedades físicas selectivas, como lo son el volumen, el área superficial y el tamaño de poro.

1.6.4.4.2.2 Mecanismo de Degradación Catalítico

La degradación catalítica se inicia en la superficie del catalizador, puesto a que el tamaño de la macromolécula es lo suficientemente grande como para no penetrar dentro del poro. Esta primera etapa se denomina Inicio y puede tener lugar en defectos de la cadena del polímero, como lo son los dobles enlaces.

La zeolita puede iniciar la reacción comportándose como un ácido de Brönsted, cediendo un protón a la cadena macromolecular, o bien como un ácido de Lewis, abstrayendo un ión hidruro de esta misma cadena. Esto se puede observar en la Figura 18 y en la Figura 19 donde se ha representado un polímero genérico donde el sustituyente azul Y puede ser reemplazado de la misma manera en la que se explicó en el mecanismo de degradación térmica. El término X corresponde al catalizador.

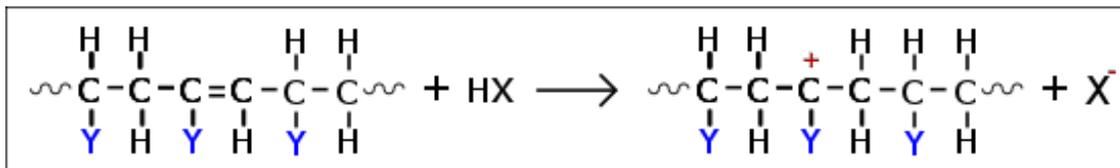


Figura 18: Adición de un protón. Comportamiento como ácido de Brönsted.

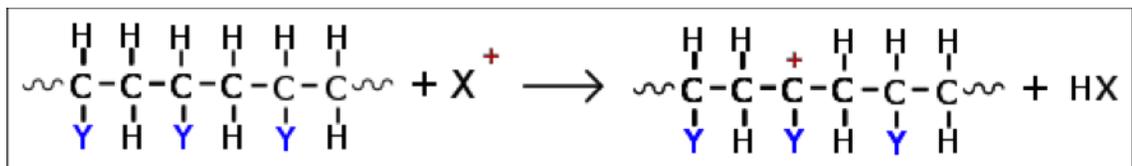


Figura 19: Abstracción de un hidruro. Comportamiento como ácido de Lewis.

La estabilización de cargas puede realizarse mediante diversas reacciones como lo son la isomerización, transferencia de hidrógeno, escisión β (como se ejemplifica en la Figura 20), etc. [13].

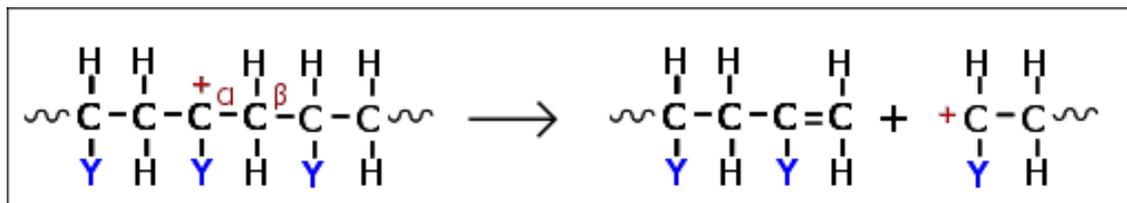


Figura 20: Escisión β en la degradación polimérica, tras el inicio de la reacción.

Tras el inicio, se lleva a cabo la Despropagación, la cual consiste en sucesivos ataques a los productos de la primera etapa mediante el efecto de los sitios ácidos del catalizador. De lo

anterior se tiene como consecuencia moléculas de menor tamaño (entre C_{30} y C_{80} [13]) capaces de difundir hacia el interior del poro de la zeolita. Al entrar al interior del catalizador, las moléculas pueden seguir reaccionando en los sitios ácidos internos, formando a la vez fracciones más pequeñas de hidrocarburos, formándose fracciones tanto líquidas como gaseosas.

Las principales reacciones en la etapa de despropagación se enuncian a continuación:

- **Isomerización:** Existen dos tipos de isomerizaciones cuando se habla de carbocationes. La primera corresponde a la isomerización de carga, e involucra la transferencia de hidrógeno desde un átomo a otro con el fin de obtener estructuras más estables. La segunda, es la isomerización de un sustituyente, la que involucra la transformación del compuesto a un isómero estructural. Este tipo de reacciones ocurre rápidamente en la presencia de catalizadores. Lo anterior se puede ver en las siguientes figuras.

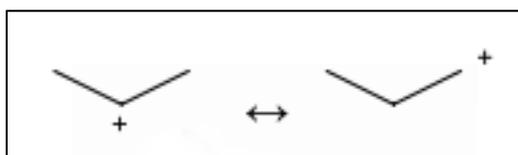


Figura 21: Isomerización por carga [13].

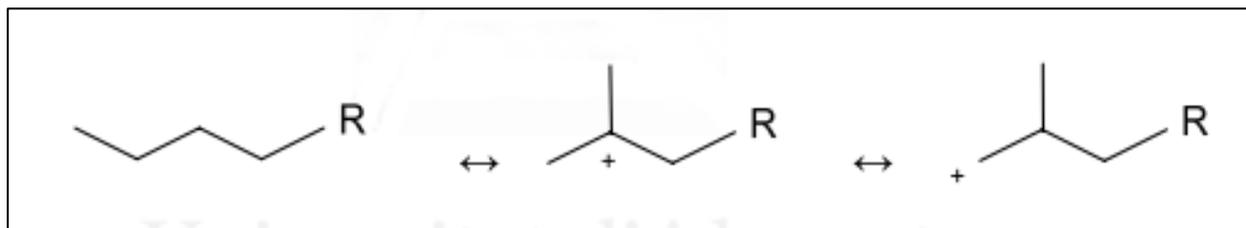


Figura 22: Isomerización de un sustituyente [13].

- **Alquilación:** Esta reacción corresponde a la transferencia de un grupo alquilo desde una molécula a otra. A temperaturas inferiores a 673 [K] este tipo de reacción predomina por sobre el craqueo [13].
- **Desproporción:** Es un tipo de reacción de varias etapas que involucra la formación de un enlace carbono-carbono entre una olefina y un carbocatión. Luego de ello le sigue un reordenamiento en la cadena, finalizando en una escisión β que genera una nueva olefina y un nuevo carbocatión.

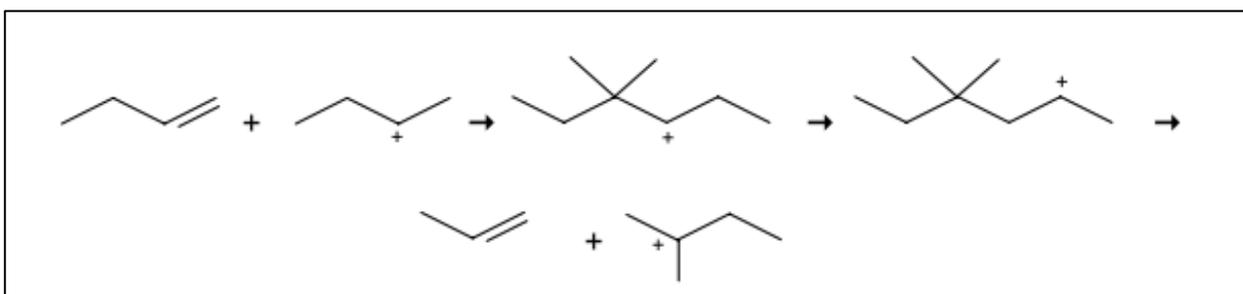


Figura 23: Desproporción entre una olefina y un carbocatión [13].

- Ciclación y Aromatización: Esta reacción involucra la generación de compuestos cíclicos y aromáticos a través de reacciones de deshidrogenación.

Cabe mencionar, que al igual que en la degradación térmica, los caminos que puede tomar la degradación catalítica son variados, generando una gran gama de alternativas y por ende de productos.

1.7 Búsqueda bibliográfica acerca de tecnología de reactores de pirólisis

Un reactor es el lugar físico donde una reacción química en particular toma lugar, y por ende debe ofrecer las condiciones necesarias para llevarlas a cabo de la manera que se solicita. En lo que respecta a la pirólisis, el reactor es el encargado de ofrecer ciertas condiciones de operación, como lo son el control de la temperatura, el volumen de control, el tipo de agitación, el control de presión, el control de los flujos, el tipo de contacto catalizador – reactivo, el tiempo de residencia, etc. Los parámetros anteriores toman especial relevancia al saber que los plásticos en general poseen bajos coeficientes de conductividad térmica y una viscosidad alta. Lo anterior se puede ver reflejado en la siguiente tabla.

Tabla 3: Conductividad Térmica y Viscosidad dinámica del Polietileno de Alta Densidad y del Polipropileno [36, 37].

Polímero	Conductividad Térmica a 25 [°C] [W/m-K]	Viscosidad dinámica a 200 [°C] [Pa·s]
PEAD	0,38-0,51	≈1000
PP	0,1-0,22	≈1000

Existen diversos tipos de reactores utilizados en la pirólisis de plásticos, los que tienen una influencia directa en el tipo de control sobre la reacción y consecuentemente, en los resultados que se obtienen. A continuación se muestran los principales reactores utilizados en aplicaciones de pirólisis de plásticos encontrados en la bibliografía.

1.7.1 Reactor batch

Un equipo batch es un tipo de reactor caracterizado por poseer un estanque cubierto por una chaqueta calefactora y en la mayoría de los casos, por poseer un dispositivo de agitación mecánico [33]. Este tipo de reactores se caracteriza por no poseer flujos gaseosos inertes que vayan desplazando los volátiles desprendidos por la reacción. Como consecuencia de lo anterior, se han observado reacciones secundarias (como lo son aromatizaciones o ciclaciones) que afectan el correcto desempeño del equipo [38] en el sentido de que se obtienen productos no deseados. Un ejemplo de este reactor fue desarrollado por *Audisio et al.* (1992) [39], quien para solucionar el problema de la acumulación de volátiles, incluyó un equipo de vacío para el desplazamiento de los gases generados. En su experiencia, se estudió la degradación térmica y catalítica de distintas poliolefinas. En ella, los productos se clasificaron en tres tipos: el residuo (fracción de polímero sin reaccionar); el destilado (volátiles condensados); y los gases (volátiles no condensables). En sus resultados se pueden ver rendimientos cercanos al 29% de destilados para reacciones térmicas a 600 [°C]. En sus experiencias se caracterizaron los destilados como fracciones saturadas e insaturadas de hidrocarburos tanto lineales como ramificados comprendidos entre el C₅ y el C₉. El montaje experimental utilizado se puede ver en la siguiente figura.

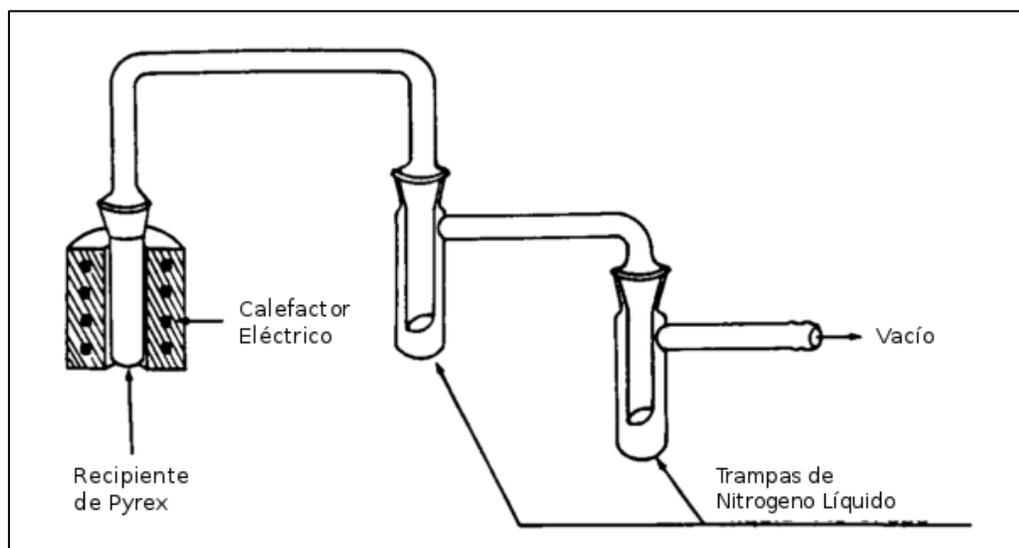


Figura 24: Montaje experimental de un reactor Batch en la experiencia de *Audisio et al.* (1992) [39].

Existen otros autores que han realizado sus experiencias en reactores tipo Batch. La mayoría coincide en que son publicaciones antiguas, debido justamente a que es una tecnología que no necesariamente genera los productos directos de la pirólisis, sino un espectro mayor donde las reacciones secundarias empiezan a tener protagonismo.

Por otra parte, este reactor no facilita la transferencia de calor al seno del fluido debido a que el coque o residuo carbonoso generado en las reacciones queda adherido a las paredes del equipo [40] dificultando este fenómeno.

1.7.2 Reactor semi-batch

Un reactor semi-batch es un tipo de equipo bastante similar al reactor batch, con la diferencia de que tiene un flujo de gas inerte (por lo general es nitrógeno) capaz de desplazar y guiar a los volátiles generados a otros sectores, disminuyendo las reacciones secundarias en el volumen del equipo. Existen diversos investigadores que han abordado el reactor semi-batch como lo son *Lee et al.* (2002) [41], quien estudió la degradación catalítica de diversos plásticos (Poliestireno (PS), Polietileno de Alta Densidad (PEAD), Polietileno de Baja Densidad (PEBD) y Polipropileno (PP)) en un reactor batch encontrando que las selectividades a combustibles líquidos superaron el 80% en todos los ensayos. Estos combustibles se encontraban dentro del rango de la gasolina (entre C_5 y C_{10}), circundando el C_8 . Dentro de los resultados se encontró una gran gama de productos. Por su parte *Aguado et al.* (1997) [42] estudió el cracking catalítico del PEAD, PEBD y del PP, mezclados con tres distintas zeolitas, encontrando conversiones cercanas al 50% y con una selectividad aproximada al 50% en el rango del C_5 - C_{12} en algunos casos para el PEAD. El reactor utilizado por *Aguado et al.* correspondía a un recipiente de pyrex de 26 [mm] x 65 [mm] situado dentro de un calefactor eléctrico. Luego, los productos volátiles generados pasaban por trampas de condensación, y por bolsas capaces de capturar y almacenar el gas producido [43]. Montajes experimentales similares fueron realizados por *Mordi et al.* (1992) [44] y por *Cardona et al.* (2000) [45]. El montaje experimental de este último se muestra a continuación.

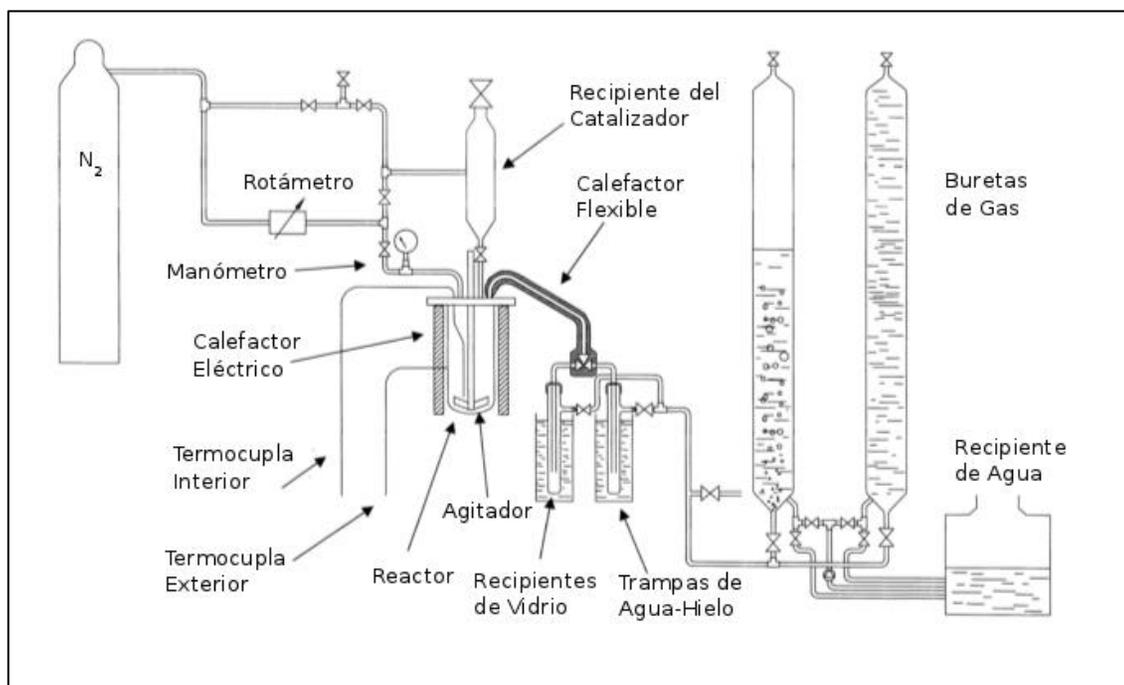


Figura 25: Montaje experimental del reactor semi-batch utilizado por Cardona et al. (2000) [45]

Por lo general, tanto los reactores batch, como los reactores semi-batch son escogidos dada la simplicidad que significa su diseño e implementación, lo que en muchos casos viene acompañado de un ahorro en los costos de la confección del equipo. Sin embargo, este tipo de reactores se caracterizan por requerir tiempos de reacción elevados, lo que eleva los costos operacionales. Por ejemplo, el coque (o residuo carbonoso) que queda adherido a las paredes de estos equipos dificulta la transferencia de calor, elevando los tiempos de reacción y por ende los costos operacionales.

Por otra parte, los reactores semi-batch junto con sus similares batch, disminuyen la efectividad del catalizador, haciendo que los rendimientos obtenidos se mantengan similares entre las reacciones térmicas y las catalíticas [29].

1.7.3 Reactor de lecho fijo

Un reactor de lecho fijo consiste en un tipo de equipo donde se sitúa el catalizador en una posición fija con respecto al reactor, permaneciendo inmóvil. A través de este lecho se hace circular el reactivo ya sea en estado líquido o gaseoso, teniendo como consecuencia la degradación de éste en el lecho.

Este tipo de equipo es utilizado ampliamente en muchas reacciones catalíticas heterogéneas. Sin embargo presenta desventajas asociadas a las reacciones de pirólisis de plásticos. Como se dijo anteriormente, los plásticos coinciden en poseer malos coeficientes de conductividad térmica y altas viscosidades, lo cual trae como consecuencia que la carga del polímero al reactor sea dificultosa [33]. De esta manera, comúnmente se emplean sistemas que facilitan este proceso. Lo más común es llevar a cabo una etapa previa de pirólisis térmica, con el fin de generar productos líquidos o gaseosos [46]. Sin embargo también existen otros autores que proponen cargas a través de tubos capilares calefaccionados a altas presiones [47].

Diversos autores han estudiado los reactores de lecho fijo, dentro de los cuales se encuentran *Bagri et al.* (2002) [48], *González et al.* (2011) [49] y *Williams et al.* (1996) [50], quienes han estudiado las degradaciones térmicas y catalíticas de diversos plásticos o mezclas de ellos, obteniendo rendimientos claramente orientados a los gases condensables. A continuación se muestra el montaje experimental utilizado por *Bagri et al.*, donde se realiza pirólisis térmica previa a la pirólisis catalítica (este tipo de reacciones se conoce como pirólisis en fase vapor):

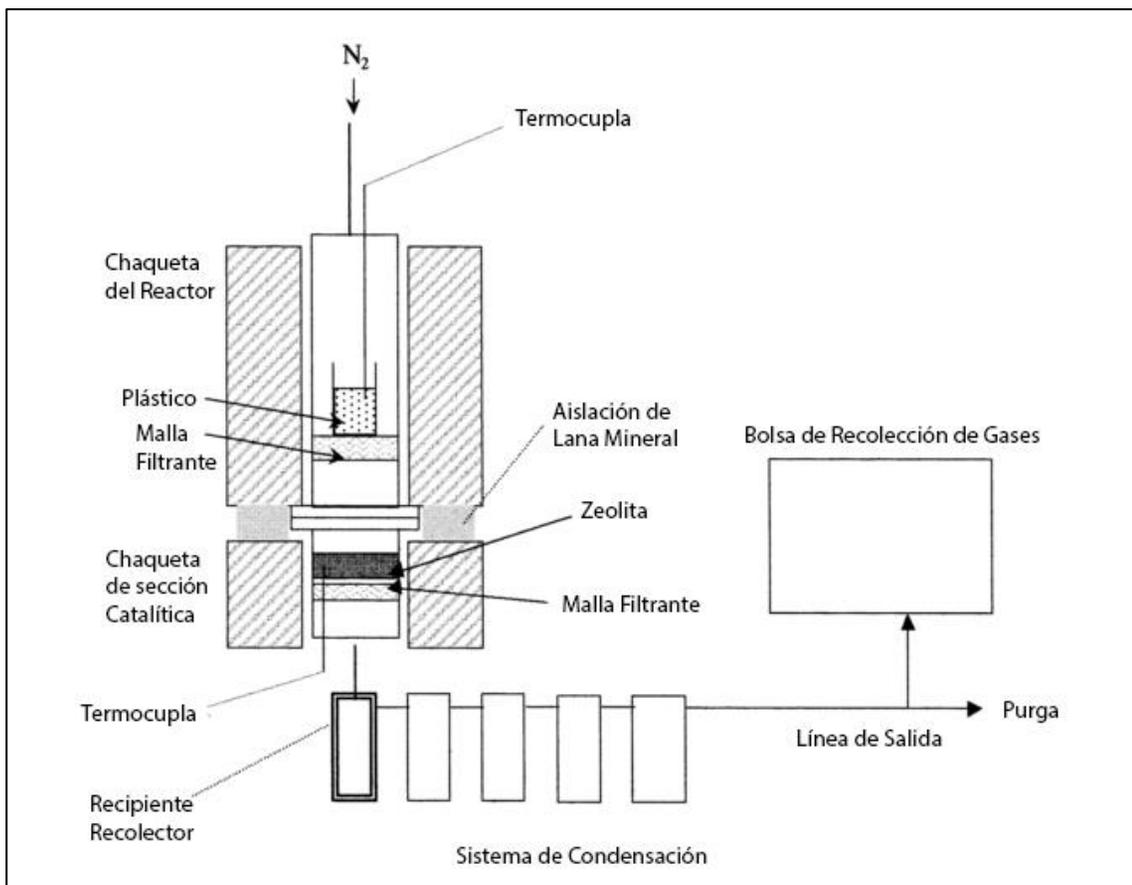


Figura 26: Montaje Experimental utilizado por *Bagri et al.* (2002) [48].

Pese a que los resultados de los autores anteriores muestran que el reactor de lecho fijo tiene un buen desempeño a escala laboratorio con cierta potencialidad a utilizarse de manera continua, diversos autores señalan que este tipo de equipos muestran desventajas mayores cuando son llevados a una escala industrial [29]. Por lo general este tipo de reactores presentan escasas condiciones que faciliten la transferencia de calor (versus otro tipo de equipos como lo son el lecho fluidizado) lo cual se ve aún más acentuado al tratarse de reactivos con baja conductividad térmica. Estos problemas crecen al aumentar el tamaño del lecho, y es probable que se dé la formación de puntos calientes que puedan afectar el correcto desempeño del equipo [13]. Por otra parte, dado el tamaño pequeño de los tubos capilares por donde circula el gas portador, y la alta viscosidad de los polímeros en estado fundido, es que este reactor es propenso a sufrir bloqueos y las consiguientes pérdidas de presión del equipo. Estos bloqueos se relacionan con el escaso contacto que tienen los reactivos con el catalizador en una zona pequeña y no en el volumen del reactor completo, lo que genera mayores tasas de residuos, los que al no reaccionar bloquean los espacios mencionados anteriormente [51]. Todo lo anterior,

tiene efectos negativos en el escalamiento respectivo, llevando a que estos equipos no posean una implementabilidad sencilla a escala industrial [28].

1.7.4 Reactor de lecho fluidizado

A diferencia del reactor de lecho fijo, en el que el flujo de reactivos no provoca movimiento en el lecho de sólidos, en el reactor de lecho fluidizado existe un flujo ascendente que hace que las partículas del lecho se dispersen mejorando tremendamente la transferencia de calor y de masa en su volumen de reacción. Justamente, la facilidad relativa en la que se dan estos fenómenos, es la ventaja clave que tiene este equipo frente al lecho fijo, manifestándose como una alternativa atractiva desde un punto de vista industrial, puesto que permite la operación en continuo de la pirólisis, sin necesidad de conllevar los problemas del lecho fijo que hacían dificultoso su escalamiento.

Este tipo de equipos se caracteriza por tener un lecho que se moverá cuando el peso aparente de sus partículas sea igual o menor a la fuerza de arrastre originada por la velocidad del flujo del gas portador. En ese sentido, toma relevancia el factor de la velocidad de fluidización, parámetro clave que determinará la distribución de tiempos de residencia de los productos obtenidos en el reactor.

El reactor de lecho fluidizado, debe sus ventajas a factores como el buen contacto entre el catalizador y el reactivo, ocupando gran parte del volumen de reacción en llevar a cabo la pirólisis [13]. Esto trae como consecuencia una operación sencilla sin formación de puntos calientes en la mayoría de los casos (de no existir canalizaciones) y de gradientes uniformes, facilitando el control y siendo una opción más real a la hora de pensar en su implementación a escala industrial [29].

Debido a sus ventajas es que muchos autores han estudiado la degradación de plásticos en lechos fluidizados. Algunos de ellos son *Williams et al.* (1999) [30], *Garforth et al.* (1998) [52], *Lin et al.* (2005) [53], *Huang et al.* (2010) [51] y *Hernández et al.* (2007)[54]. A continuación se adjunta el montaje experimental propuesto por *Hernández et al.*:

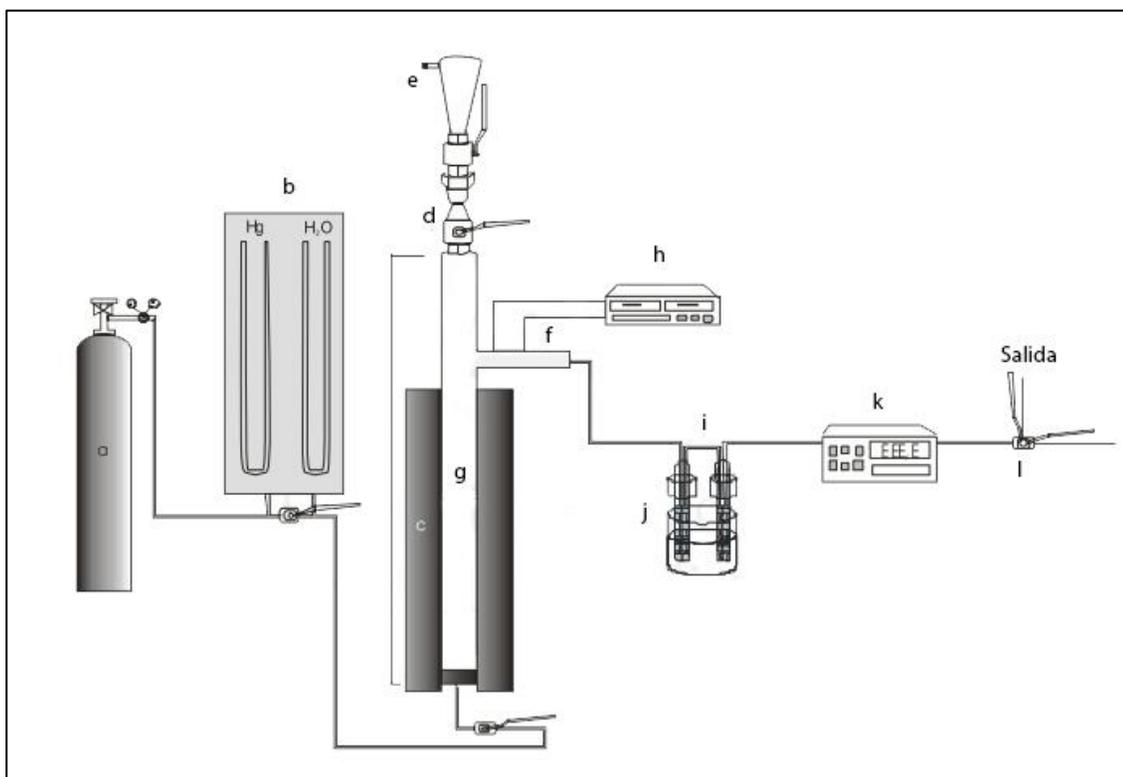


Figura 27: Montaje experimental propuesto por *Hernández et al.* (2007). a) nitrógeno, b) manómetros de agua y de mercurio, c) horno, d) llave de apertura de la cabeza del reactor, e) tolva (sistema de alimentación), f) salida lateral del reactor, g) cuerpo del reactor, h) sistema de calefacción de la cabeza del reactor, i) trampas de vidrio con relleno, j) baño de agua-hielo y sal, k) medidor del volumen de la bolsa Tedlar, l) llave de tres vías para controlar el paso del gas [13].

Un común denominador que tienen las experiencias realizadas por los investigadores mencionados anteriormente es la tendencia a la obtención de rendimientos altos en los productos gaseosos. Esto debe su origen a dos características de este reactor: La especialmente buena transferencia de calor en el reactor; y a la distribución amplia en los tiempos de residencia obtenidas en éste. Estos hechos gatillan que los productos degradados sigan degradándose mediante un fenómeno denominado *overcracking* que tiene como resultado la obtención de moléculas pequeñas que fueron cortadas en diversas oportunidades [29].

Alguna desventajas halladas en este tipo de reactor, se relacionan con la necesidad de altos contenidos de catalizador para homogenizar el volumen del reactor y el desgaste de los sólidos y del reactor mismo producto de la fricción generada por el movimiento de las partículas en el lecho.

1.7.5 Reactor de tornillo

El reactor de tipo tornillo, es un equipo que básicamente consiste en una tolva de entrada, por donde ingresan los reactivos para dar a un tornillo sinfín, encargado de transportar estos compuestos a través de un barril calefaccionado, donde se llevan a cabo las reacciones de degradación. En sí, es muy similar a lo que es una extrusora de plástico y justamente el origen de este tipo de reactor se sostiene en este conocido proceso para el procesamiento de polímeros.

Los reactores del tipo tornillo, son una tecnología relativamente nueva en comparación a las anteriormente mencionadas. Esta está caracterizada por tener la ventaja de controlar el tiempo

de residencia mediante la velocidad del giro del tornillo sinfín. Lo anterior es una ventaja en el sentido de que se puede otorgar una mayor orientación a los rendimientos de los productos deseados.

Por otro lado, el reactor de tornillo es una alternativa que al igual que otros reactores descritos, permite la operación en continuo, sin mostrar aparentes problemas en el escalamiento, por lo que contempla una alternativa interesante desde un punto de vista industrial (el juicio anterior se hace en base al procesamiento industrial mediante extrusión).

Este tipo de reactor, al ser una tecnología nueva, tiene la desventaja de haber sido utilizada sólo por algunos autores. Por ende las publicaciones que existen al respecto, son escasas. Algunos de los investigadores que han estudiado este tipo de reactor son *Day et al.* (1999)[55], *Wallis et al.* (2007) [56], *Aguado et al.* (2002) [32] y *Serrano et al.* (2003) [57]. A continuación se muestra el montaje experimental utilizado por *Aguado et al.*:

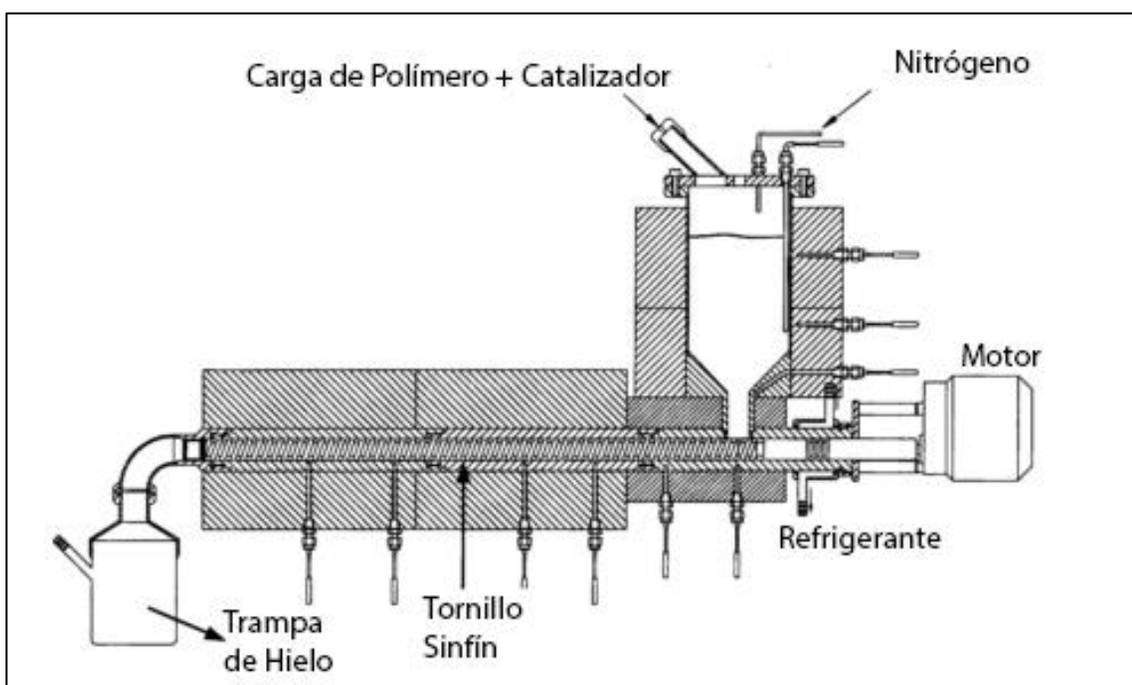


Figura 28: Montaje Experimental utilizado por *Aguado et al.* (2002).

Si bien el no existe información abundante acerca del desempeño de este reactor en la pirólisis de plásticos, los resultados obtenidos por los autores mencionados anteriormente, muestran rendimientos altos hacia los compuestos condensables, lo que es un buen indicio para la profundización en el estudio de este equipo.

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

- Construir y poner en marcha un reactor para el estudio de degradación, tanto térmica como catalítica de distintos residuos plásticos.

2.2 Objetivos específicos

- Analizar las distintas tecnologías de reactores de pirólisis y seleccionar una de ellas.
- Realizar el diseño de un reactor de pirólisis para su uso con residuos plásticos.
- Dirigir la construcción del reactor de pirólisis.
- Poner en marcha el reactor de pirólisis.
- Desarrollar mediciones preliminares de conversión de desechos plásticos mediante degradación térmica.
- Generar los protocolos necesarios para el manejo del equipo implementado.

3 Resultados y discusión

3.1 Selección de la tecnología a diseñar

Una vez investigadas las principales tecnologías utilizadas en la pirólisis de plásticos, se da pie a la selección de la tecnología que se va a diseñar en el presente proyecto. De esta manera, es necesario establecer los criterios de selección necesarios para la elección correcta del equipo. Lo anterior tiene relación directa con las características del equipo a diseñar, lo que no está de más explicitarlo.

Como se ha establecido, el objetivo del presente proyecto es el diseño e implementación de un reactor de pirólisis de plásticos que permita la ejecución de reacciones térmicas y catalíticas, con el fin de obtener combustibles orientados hacia los líquidos. Además de lo anterior, se privilegiará una tecnología que cumpla las siguientes características:

- Ser una alternativa escalable industrialmente.
- Ser una tecnología que permita el estudio de la pirólisis mediante diversos parámetros.
- Tener un respaldo bibliográfico contundente.
- Poseer un diseño sencillo.

De esta manera, teniendo las restricciones anteriores, es que se procederá a descartar las tecnologías estudiadas.

3.1.1 Reactor batch

El reactor de tipo batch, pese a poseer un diseño fácilmente implementable, es un equipo que promueve la aparición de productos secundarios (compuestos cíclicos, aromáticos, etc.) debido a la no existencia de un flujo gaseoso que vaya desplazando los volátiles generados en la reacción. Debido a lo anterior es que esta tecnología ya no se utiliza en la actualidad, siendo mejorada por el reactor semi-batch.

Por otra parte, este tipo de reactor, opera de manera batch solamente, haciendo que desde un punto de vista industrial esté en desventaja frente a aquellos que lo hacen de manera continua, de acuerdo a las alternativas tecnológicas que se están buscando en la pirólisis de plásticos [29].

Dado lo anterior, este reactor no cumple con las condiciones necesarias para ser construido.

3.1.2 Reactor semi-batch

El reactor semi-batch, posee características muy similares al batch, con la ventaja sustantiva de orientar los productos a compuestos primarios de la pirólisis, restándole presencia a los componentes cíclicos y aromáticos de ésta.

Los resultados obtenidos a través de los reactores de tipo semi-batch por lo general muestran selectividades altas hacia los líquidos y conversiones elevadas, destacándose por los buenos resultados que poseen. Esto a la vez resulta una ventaja al complementarlo con el diseño sencillo que posee este tipo de reactores, lo cual incide directamente en el costo de los insumos necesarios para la implementación de este equipo. Sin embargo, este reactor también se caracteriza por no facilitar la transferencia de calor, lo cual eleva los tiempos necesarios para las reacciones, lo cual a la vez aumenta los costos operacionales de él.

Por otro lado, al igual que el reactor de tipo batch, al operarse de un modo discontinuo, hace que presente bajas proyecciones en cuanto a un escalamiento mayor.

De esta manera, principalmente por no ser una alternativa con proyección industrial atractiva, es que este tipo de reactor se descarta como alternativa de diseño.

3.1.3 Reactor de lecho fijo

El reactor de lecho fijo es uno de los equipos que obtiene mejores resultados en cuanto a la obtención de combustibles líquidos. Además de lo anterior, puede ser operado de manera continua y batch, lo que soluciona los vacíos que gatillaron el descarte de las dos tecnologías anteriores. Sin embargo, de acuerdo a la bibliografía estudiada, es que este tipo de reactor es propenso a sufrir obstrucciones en sus canales a la hora de ser escalado [28]. Junto con el escalamiento también empeoran las condiciones de transferencia de materia y calor en el lecho, fenómenos que por sí ya son más dificultosos en este tipo de equipo en comparación a otros.

Este reactor requiere de pretratamientos que involucren la adición de presión y temperatura para facilitar el ingreso de los reactivos al lecho, o bien de la realización de una etapa de pirólisis térmica previa. En cualquiera de los casos, el diseño del equipo se ve acomplejado y eleva los gastos necesarios para el funcionamiento ideal de éste.

De esta manera, pese a la buena obtención de resultados que promueve el reactor, este tipo de equipo se ve descartado por las dificultades que implica el escalamiento de éste; y por su complejidad en el diseño lo cual eleva los costos operacionales.

3.1.4 Reactor de lecho fluidizado

El reactor de lecho fluidizado permite la operación en continuo, siendo mejor recomendada para un proceso industrial que el lecho fijo de acuerdo a lo leído en la bibliografía.

El reactor de lecho fluidizado cumple con ser un equipo que permite el estudio de la pirólisis mediante la modificación de diversos parámetros, en donde también se incluye la velocidad de

fluidización. En general, este tipo de equipo corrige las desventajas que presentan los reactores batch, semi-batch y de lecho fijo, siendo uno de los más utilizados en la investigación de pirólisis de plásticos. Además, una de las mejoras que presenta es la facilidad con que se transmite el calor en el reactor y esto tiene una consecuencia directa en el tipo de productos que se obtiene, utilizándose más para la obtención de productos gaseosos no condensables (esto a la vez complementados con una amplia distribución en los tiempos de residencia de los productos).

Pese a todas las ventajas que manifiesta este equipo frente a los reactores anteriormente revisados, no es selectivo para la familia de productos para la cual se requiere. En otras palabras, si el objetivo del presente proyecto es obtener un reactor que maximice los combustibles líquidos, entonces el lecho fluidizado no es la alternativa correcta, pues tiende más a producir combustibles gaseosos.

3.1.5 Reactor de tornillo

El reactor de tornillo es un equipo que en general cubre todas las necesidades anteriores y que no facilitan las tecnologías analizadas anteriormente. Puede operar en modo continuo y batch, siendo una alternativa escalable con proyección industrial, con fundamentos similares a lo que es una extrusora de plásticos.

La principal ventaja comparativa que tiene este equipo es la posibilidad de controlar el tiempo de residencia de los reactivos mediante el giro del motor, lo cual es un parámetro de control adicional al resto de las tecnologías analizadas. Con ello, se puede dar la posibilidad de controlar mediante el tiempo, la conversión y rendimiento necesario para maximizar la producción de líquidos. Esto, se puede comprobar con los buenos resultados obtenidos en las experiencias de *Aguado et al.* (2002) [32].

De esta forma, este tipo de reactor, es escalable y capaz de operar en modo continuo, por lo que tiene proyección industrial. Por otra parte, los resultados obtenidos por otros autores concuerdan con lo que se busca en este trabajo. Finalmente, la modificación del tiempo de residencia permite orientar los productos de manera más controlada, al complementarse con la posibilidad de modificar la temperatura del equipo. Las desventajas de este reactor es la escasa existencia de trabajos investigativos en torno a esta tecnología. Sin embargo, este mismo factor contribuye a la profundización en el estudio de tecnologías para la pirólisis de plásticos, que contienen cierta potencialidad industrial.

Finalmente, por todo lo anterior, es que se ha seleccionado el reactor de tornillo para ser diseñado e implementado.

3.2 Diseño del reactor de tornillo

El reactor de tornillo, posee básicamente el mismo principio de funcionamiento que una extrusora de plástico. Es por ello, que el diseño del reactor de tornillo estará basado principalmente en este proceso. De esta manera, se introducirá brevemente lo que es esta máquina, con el fin de comprender los elementos que la componen y que finalmente dan pie a lo que sería su funcionamiento.

3.2.1 Proceso de extrusión de plásticos

La extrusión es la operación o procedimiento de forzar un material a pasar por una boquilla por medio de presión, básicamente de la misma forma en que se extrae la pasta de dientes. Este procedimiento se ha utilizado no sólo para la obtención de piezas plásticas, sino también de objetos metálicos, cerámicos, etc. [58]. En particular, la industria de la alimentación utiliza bastante estos equipos para la elaboración de productos como fideos, cereales o salchichas [59].

Una de las aplicaciones más importantes que tiene la extrusión, es en la industria del plástico, donde se obtienen distintos objetos de uso común, como perfiles para placas, cajas, piezas mecánicas, etc. Para la obtención de estas, el plástico (en forma de materia prima) se somete a una serie de etapas físicas que provocan que este reactivo se funda y entre a presión a través de una boquilla para luego irse inyectando o moldeando de acuerdo al producto que se vaya elaborar. Estas etapas consisten en:

- 1) Descenso de la mezcla de materia prima a través de la tolva de entrada.
- 2) Transporte de esta, a través del tornillo sinfín (el movimiento se obtiene mediante un motor con caja reductora).
- 3) Fusión del plástico mediante la adición de calor por medio de chaquetas calefactoras.
- 4) Aumento de presión en el medio, mediante un aumento en el volumen del tornillo sinfín.
- 5) Paso del plástico fundido a través de una placa rompedora y un dado.
- 6) Obtención del producto final.

Para entender de mejor manera estas etapas, se adjunta un diagrama de las distintas partes de una extrusora de plástico.

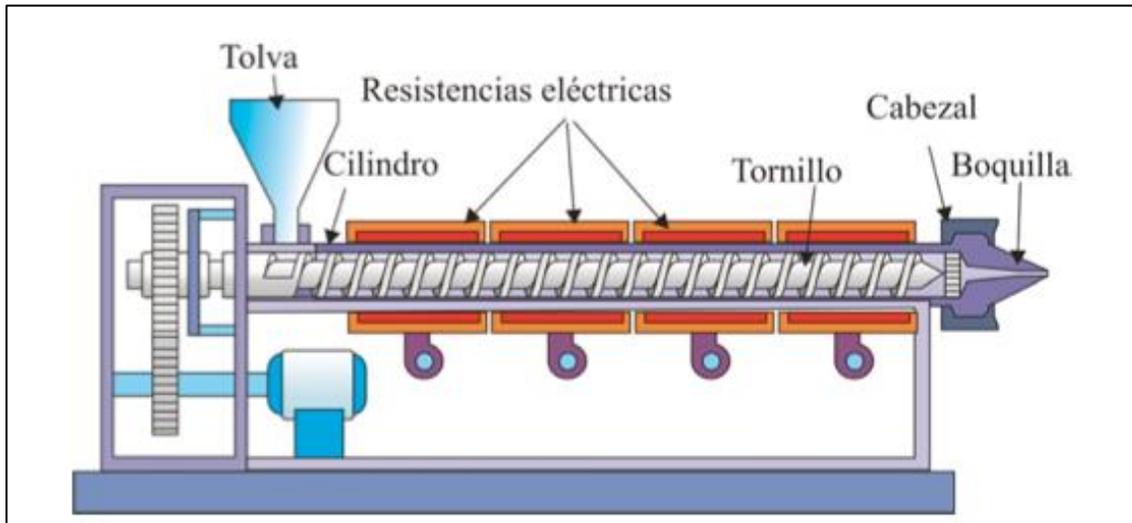


Figura 29: Partes típicas de una extrusora [60].

Por lo general, el tornillo sinfín de las extrusoras de plástico aumenta su diámetro de eje a medida que se va acercando al dado, a modo de aumentar la presión del polímero dentro del barril y generar la extrusión en sí.

La placa rompedora o cabezal, es un sistema que consta de un juego de mallas de alambre de acero, que cumple las funciones de ser un filtro para las suciedades o compuestos no fundidos; romper la inercia de giro; y crear un frente de presión para que el plástico salga impulsado hacia el dado. Por otra parte, el dado o boquilla, es la unidad encargada de darle el perfil al material fundido, donde la presión es igualada a la presión atmosférica.

El proceso de fusión del plástico ingresado se basa en dos procesos esenciales. En la transferencia de calor por contacto con la pared interior del barril (que a la vez está en contacto directo con la chaqueta calefactora) y por el roce de la mezcla sólida con sus mismas partículas y con el tornillo. Las partículas al entrar en contacto con el barril, se funden formando una película que a la vez es desprendida por el hilo del sinfín, moviéndola hacia la base del tornillo, lo que a la vez genera un nuevo barrio en forma rotatoria [58].

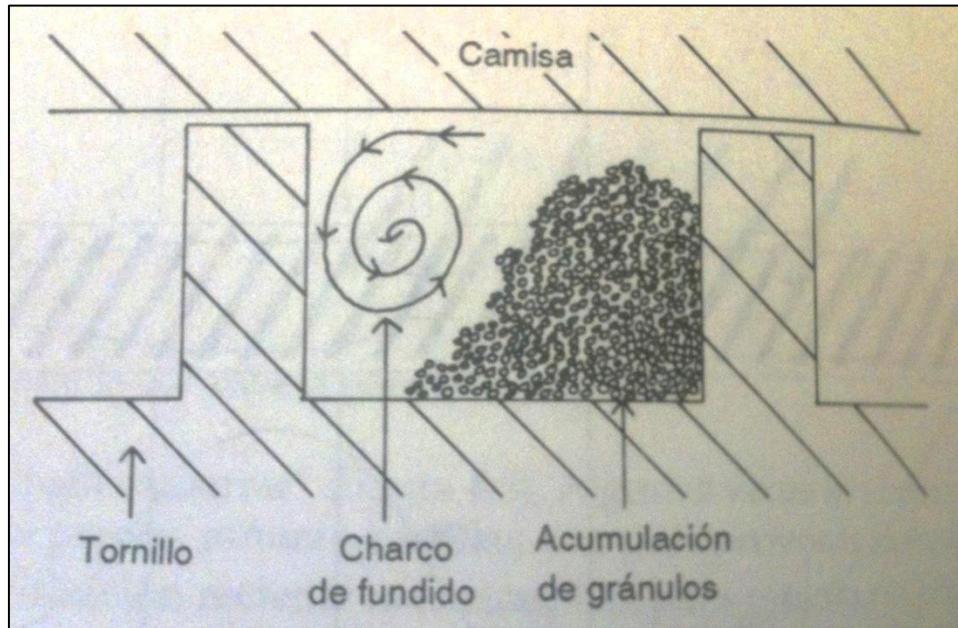


Figura 30: Proceso de Fusión en una extrusora [58].

En un reactor de tornillo, el proceso es básicamente el mismo, sólo que la presión de trabajo se mantiene constante a lo largo del equipo. En otras palabras, los productos que se espera generar, son en su mayoría gases condensables (a temperatura ambiente) de cadenas cortas, y no plástico fundido, haciendo que el cambio primordial radique en la no existencia del sistema de mallas y dado final. Esto también tiene una consecuencia en la forma del tornillo, el cual no aumentará su diámetro a lo largo del barril.

De esta manera, a continuación se procederá a describir los lineamientos principales y bases de diseño para la implementación del reactor de tornillo.

3.2.2 Base de cálculo

El equipo a diseñar debe ser de una escala laboratorio, con el fin de que su desempeño sea estudiado en el mismo. De esta manera, se considera prudente que la base de cálculo esté basada en los trabajos realizados por los demás investigadores que han abordado este equipo, donde se observan reactores que poseen un volumen de reacción de largo cercano a 50 [cms] [56, 32].

Lo anterior se tomará como referencia, contrastando las demás dimensiones con los parámetros de diseño de cada una de las piezas o bien mediante las restricciones físicas que ponen las piezas compradas.

3.2.3 Material del reactor

Las piezas principales del reactor se fabricarán de acero inoxidable debido a sus buenas propiedades mecánicas, su resistencia a las altas temperaturas, a la corrosión y a la oxidación. Más específicamente, este tipo de acero corresponde a la clasificación de acero austenítico AISI/SAE 316. Este, es una mezcla de cromo, níquel y molibdeno, donde este último es el que le confiere las propiedades anticorrosivas. Es un material que no se temple y no se magnetiza. La composición química de este acero es:

Tabla 4: Composición química del Acero AISI/SAE 316 [61].

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S
Comp. Máx [%]	0,08	2	1	16-18	10-14	2-3	0,045	0,03

Por otra parte, las propiedades físicas, mecánicas y térmicas de este material se adjuntan a continuación:

Tabla 5: Propiedades físicas, mecánicas y térmicas del Acero AISI/SAE 316 [62,63].

Esfuerzo mínimo de fluencia (MPa)	205
Esfuerzo mínimo de tracción (MPa)	515
Elongación mínima (%)	40
Densidad (g/cc)	7,96
Punto de Fusión [°C]	1370-1400
Calor específico a 23 [°C] [J/kg-K]	502
Coefficiente de Expansión Térmica @20-100 [°C] [$\times 10^{-6}/K$]	16-18
Conductividad Térmica a 23 [°C] [W/m-K]	16,3

3.2.4 Dimensionamiento del reactor

Para comprender de mejor manera el dimensionamiento del tornillo, se adjunta una imagen de un sinfín típico en lo que respecta a extrusión de plásticos, con el fin de entender ciertos parámetros técnicos.

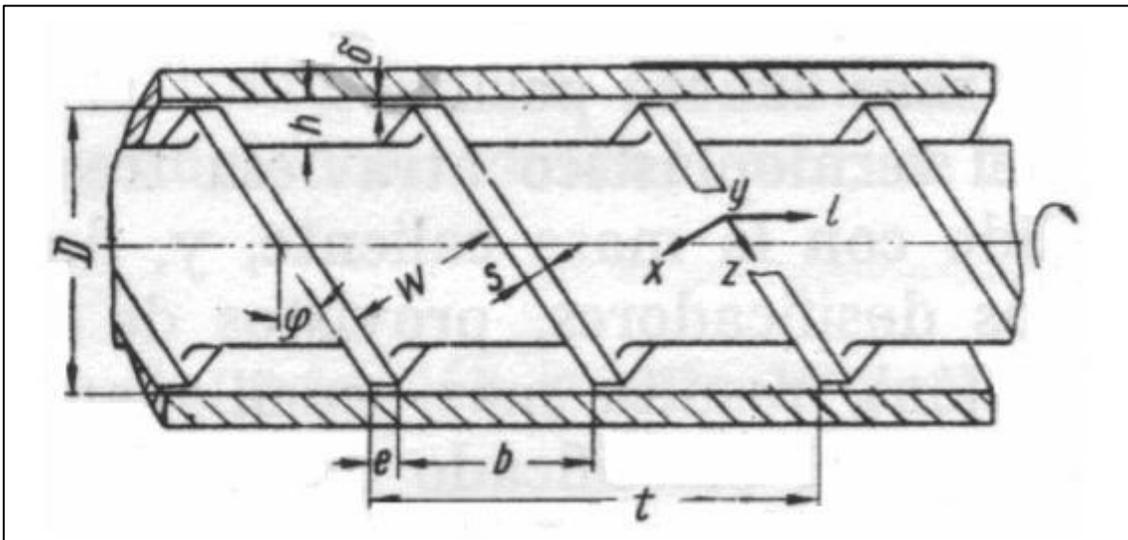


Figura 31: Dimensiones de un tornillo sinfín para la extrusión de plásticos [62].

En la Figura 31 se aprecia un tornillo sinfín con las dimensiones principales. Cada una de ellas corresponde a:

- D: Diámetro del tornillo
- h: Profundidad del canal
- W: Anchura del canal
- e: Espesor del filete
- t: Paso del hilo (la imagen puede confundir, pues el tornillo contiene dos hilos)
- φ : Ángulo del hilo
- δ : Tolerancia entre el tornillo y el barril.

A continuación se explicará el dimensionamiento de las piezas principales que se han diseñado para el reactor. Cabe mencionar que este proceso se realizará solamente para las piezas que son clave en el equipo y que corresponderán a valores teóricos, los que en ocasiones serán difíciles de llevar a cabo en un taller mecánico.

3.2.4.1 Dimensionamiento del tornillo sinfín

Existen muchos tipos de tornillos para la extrusión de plásticos, los cuales varían dependiendo de las dimensiones de la extrusora y de el(los) polímero(s) que se tratarán en ella. Sin embargo, por lo general se utilizan tornillos los cuales están caracterizados por una razón largo/diámetro (L:D) entre 20 y 32, dándose el caso de que en las poliolefinas se restringe a valores entre 24 y 32 [63]. Un set de datos que cumple con estos requisitos es un largo de 510 [mm] y un diámetro de 20 [mm], obteniéndose un tornillo caracterizado por una razón L:D de 25,5.

El ángulo del hilo del tornillo, se obtiene mediante la siguiente fórmula:

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{t}{\pi \cdot D}$$

Ecuación 1: Ángulo del hilo del tornillo sinfín [63].

Existe un caso simplificado de tornillo, denominado tornillo de paso cuadrado, el cual está caracterizado por tener un diámetro de igual magnitud que su paso. Si este es el caso, entonces $t = D$ [64], lo cual al reemplazarlo en la Ecuación 1, resulta:

$$t = D \quad , \quad \varphi = 17,65^\circ$$

Si se quisiera simplificar el diseño, eventualmente se podría utilizar un tornillo de paso cuadrado para el reactor. Sin embargo, el paso se relaciona inversamente con la cantidad de filetes que posee el tornillo y esto tiene relación directa con el tiempo de residencia dentro del equipo. La ecuación que determina la cantidad de filetes se adjunta a continuación:

$$\frac{\text{Largo del tornillo}}{\text{Paso del tornillo}} = \text{Cantidad de Filetes}$$

Ecuación 2: Cantidad de filetes del tornillo sinfín [63].

Por otra parte, la velocidad axial del tornillo sinfín, se puede expresar en función de la velocidad de giro que posee de acuerdo a la siguiente expresión:

$$V = t \cdot \eta$$

Ecuación 3: Velocidad axial del tornillo sinfín [62].

De esta manera, se puede ver que para una velocidad axial fija en el tornillo, a medida que aumenta el paso, la velocidad de giro son más pequeñas. Lo anterior se hace especialmente importante para velocidades de giro bajas, donde los controladores no operan con tanta precisión. Explicitando un poco más los cálculos, se supondrá que las reacciones de pirólisis esperadas tardarán como valor máximo una hora (tiempo en que demora una partícula en viajar con la misma velocidad axial del tornillo desde el inicio hasta el fin del reactor). Esto significa que la velocidad axial del tornillo, es de:

$$V = \frac{510 \text{ [mm]}}{60 \text{ [min]}} = 8,5 \left[\frac{\text{mm}}{\text{min}} \right]$$

Reemplazando este valor en la Ecuación 3, se obtiene la siguiente expresión:

$$N = \frac{8,5 \left[\frac{\text{mm}}{\text{min}} \right]}{t}$$

Si se utilizara un tornillo de paso cuadrado ($t = D = 20 \text{ [mm]}$) para el caso anterior, se tendría que controlar el giro de la pieza a una velocidad de $0,425 \text{ [RPM]}$, lo cual no es posible dada la precisión de los controladores. De esta manera, a medida que el paso se hace menor, el control en bajas velocidades se hace más efectivo. Por esto mismo, se ha llevado a cabo el criterio de que el paso debe ser la mitad que el diámetro del tornillo ($t = 10 \text{ [mm]}$). Con lo anterior, el ángulo del hilo (obtenido mediante la Ecuación 1) es de $9,36^\circ$.

La profundidad del canal tiene relevancia en el proceso de extrusión debido a que gracias a él se altera la presión del sistema (se debe recordar que la profundidad del tornillo varía en estos equipos). Sin embargo, al no ser la presión un parámetro a considerar en el diseño del reactor, esta dimensión pierde su relevancia. De esta manera, la profundidad del canal ha sido asignada como $4,35 \text{ [mm]}$, debido a que es una distancia mínima para que un pellet industrial de plástico pueda entrar cómodamente (esta distancia está siendo minimizada con el fin de que la transferencia de calor desde el barril sea más rápida).

Finalmente, el resto de las relaciones geométricas son para establecer el dimensionamiento de la tolerancia entre el barril y el diámetro del tornillo; y el espesor del filete. Estas expresiones se adjuntan en la Ecuación 4 y 5 [62].

$$\delta = 0,002 \cdot D$$

Ecuación 4: Tolerancia entre el barril y el tornillo [62].

$$e = 0,12 \cdot D$$

Ecuación 5: Espesor del filete del tornillo [62].

El espesor del filete, si bien teóricamente debería ser 2,4 [mm], fue redondeado a 3 [mm] por un asunto de precisión en el torno donde se fabricará esta pieza. Lo mismo con la precisión de la tolerancia. Si bien teóricamente este valor debería ser 0,04 [mm], se ha fijado en 0,5 [mm] debido a que el nivel de precisión que se posee en el taller mecánico no logra alcanzar estos mínimos valores.

De esta manera el dimensionamiento final del tornillo sinfín se adjunta a continuación:

Tabla 6: Dimensiones del Tornillo Sinfín Dimensionado.

Largo [mm]	510
Diámetro [mm]	20
L:D	25,5
Ángulo de Hilo [°]	9,36
Paso [mm]	10
Profundidad de Canal [mm]	4,35
Espesor del Filete [mm]	3
Tolerancia con el Barril [mm]	0,5

3.2.4.1.1 Expansión térmica radial

Con los valores anteriores es posible determinar la tolerancia que existirá entre la pared interior del barril y el diámetro del tornillo sinfín cuando este se expande mediante la adición de calor.

La fórmula que expresa la expansión térmica radial, se adjunta a continuación:

$$\Delta r = 2\pi \cdot r_0 \cdot \alpha \cdot (T_f - T_i)$$

Ecuación 6: Expansión térmica radial.

Esta fórmula rige tanto para el diámetro del tornillo, como para la pared interior del barril. De esta manera, los valores anteriores corresponden a:

- Δr [mm]: Es la diferencia entre el radio final expandido y el radio inicial del tornillo.
- r_0 [mm]: Es el radio inicial del cuerpo (10 [mm] en el tornillo, 10,5 [mm] en el barril)
- α [1/K]: Es el coeficiente de expansión térmica lineal del cuerpo ($17 \cdot 10^{-6}$ [1/K]).
- T_f, T_i [K]: Son las temperaturas finales e iniciales respectivamente ($T_i = 293$ [K]).

Utilizando la fórmula anterior, la tolerancia se puede expresar como sigue:

$$\delta = \Delta r_{barril} - \Delta r_{tornillo} = 2\pi \cdot (r_{0,barril} - r_{0,tornillo}) \cdot \alpha \cdot (T_f - T_i)$$

Ecuación 7: Tolerancia en función de la expansión radial.

Finalmente, reemplazando los valores anteriores, se obtiene la siguiente expresión:

$$\delta = 5,3 \cdot 10^{-6} \left[\frac{mm}{K} \right] \cdot (T_f - 293[K])$$

De este modo se puede apreciar, que si el reactor alcanzara una temperatura, por ejemplo de 600 [°C], la tolerancia (distancia entre el diámetro exterior del tornillo sinfín y el diámetro interior del barril) entre el barril y el tornillo sería de 0,031 [mm], lo cual es una distancia mínimamente pequeña en la cual cualquier error en la implementación de los materiales podría influir negativamente provocando el roce y posterior desgaste de estos materiales.

3.2.4.2 Dimensionamiento del barril

El barril es la pieza que cumple la función de ser la frontera del volumen del reactor. A través de esta pieza se transfiere el calor desde el exterior del equipo hacia el seno del equipo.

Como se dijo anteriormente, por efectos de precisión, se otorgó una tolerancia entre el diámetro del tornillo y la pared interior del barril de 0,5 [mm]. De este modo, el diámetro interno del barril queda determinada por una distancia de 21 [mm].

Del modo anterior, un tipo de cañería que cumple aproximadamente con tal dimensión y provee un medio firme que no sufre deformación por temperatura, es la de ¾" con Schedule 40, en acero 316. Las dimensiones de esta cañería se adjuntan a continuación:

Tabla 7: Especificaciones de cañerías de ¾", Schedule 40 [65].

Diámetro Interior [mm]	26,67
Diámetro Exterior [mm]	20,82
Espesor de Pared [mm]	2,79

El largo necesario para cubrir las condiciones anteriores tiene que ser mínimo 510 [mm]. Sin embargo, esta dimensión se verá modificada debido a otras condiciones que se irán viendo más adelante, como lo son los soportes del reactor o las uniones con otras piezas.

3.2.4.3 Dimensionamiento de las chaquetas calefactoras

Típicamente, la transferencia de calor en una extrusora se realiza por medio de un tipo de chaqueta denominado calefactor de banda. Estos dispositivos son resistencias eléctricas que poseen una superficie interior mineral capaz de alcanzar grandes temperaturas y están especialmente diseñados para el recubrimiento de cañerías, teniendo un sistema de abrazadera el cual va comprimiendo el diámetro de estas con el fin de que queden adheridas a la superficie externa del barril de manera firme. Por lo general se utilizan varias de ellas en el barril.



Figura 32: Calefactores de banda [66].

En el reactor, con el fin de obtener un mejor control e independencia de las variables, se plantea la instalación de dos zonas calefactoras, cada una con su respectivo circuito de control. De este modo, cada zona recubre un aproximado de 255 [mm]. Por otro lado, con el fin de ofrecer cierta versatilidad en el equipo, haciendo que éste pueda realizar pirólisis térmica y catalítica, es que se ha determinado que la pared interior del reactor debe alcanzar los 600 [°C].

Teniendo la temperatura anterior, se puede realizar un balance de energía, con el fin de obtener la cota inferior necesaria para la potencia de estas chaquetas, lo cual luego se sobredimensionará, contrastándolo con lo ofrecido en el stock de productos. El modelo del problema se puede analizar como una cañería, cuya pared interior está a 600 [°C] que está en una habitación a temperatura ambiente (23 [°C]). Los radios del barril son los propios de la cañería de acero comprada, que se observan en la Tabla 7.

$$Q = \frac{T_{int} - T_{amb}}{\frac{1}{2\pi r_2 \cdot L \cdot h_{aire}} + \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi \cdot L \cdot k_{acero}}}$$

Ecuación 8: Balance de calor en una tubería.

Donde:

- Q [W]: Potencia mínima requerida para calefaccionar la pared interior a 600 [°C]
- T_{int} [°C]: Temperatura de la pared interior del barril.
- T_{amb} [°C]: Temperatura ambiente, fijada como 23 [°C].
- r_1 [m]: Radio de la pared interior del barril.
- r_2 [m]: Radio de la pared exterior del barril.
- L [m]: Largo del reactor.
- h_{aire} [W/m²-K]: Coeficiente de convección natural del aire (10 [W/m²-K]) [67].
- k_{acero} [W/m-K]: Coeficiente de conductividad térmica del acero (16,3 [W/m-K]).

Reemplazando los valores anteriores en la Ecuación 8, se obtiene lo siguiente:

$$Q = \frac{(600 - 23)[K]}{\frac{1}{2\pi \cdot 0,013 [m] \cdot 0,51[m] \cdot 10 \left[\frac{W}{m^2 - K} \right]} + \frac{\ln \left(\frac{0,013 [m]}{0,011 [m]} \right)}{2\pi \cdot 0,51 [m] \cdot 16,3 \left[\frac{W}{m - K} \right]}}$$

$$Q = \frac{577 [K]}{2,4 \left[\frac{K}{W} \right] + 3,19 \cdot 10^{-3} \left[\frac{K}{W} \right]} = 240 [W]$$

De este modo, la potencia mínima en condiciones ideales, necesaria para llevar la pared interior del barril a 600 [°C] es 240 [W]. Como este valor corresponde a una cota mínima, hay que darle un factor de seguridad que asegure el buen funcionamiento de los dispositivos.

De este modo, las condiciones para la compra de los elementos calefactores son, tener un diámetro interno regulable a 27 [mm]; generar (entre todos los elementos) una potencia mínima de 240 [W]; y de poder alcanzar temperaturas superiores a los 600 [°C].

De este modo, se optó por los calefactores de banda Watlow, ofertado por el proveedor Kortho Chile. Estos calefactores poseen las siguientes características:

Tabla 8: Especificaciones de las chaquetas compradas en Kortho Chile.

Diámetro [mm]	25
Largo [mm]	38
Potencia [W]	200
Voltaje [V]	240
Temperatura máxima de trabajo [°C]	760

Finalmente, dadas las dimensiones anteriores, se adquirieron 10 calefactores repartidos en las dos zonas. Es decir, cada zona tendrá un sistema de control con 5 chaquetas.

3.2.5 Consideraciones generales del reactor

En la presente sección se explicará la elección de las piezas y sistemas respectivos para generar de mejor manera las condiciones de operación necesarias para que se lleve a cabo el proceso de pirólisis.

3.2.5.1 Sellado

El reactor debe operar en una atmósfera inerte. Eso quiere decir que debe estar aislado del medio exterior de manera sellada, con los reactivos cargados. Un sistema propicio para tapar sin filtraciones el reactor, es el de bridas con sello de cobre.

Este sistema se utiliza para trabajos en ultra vacío y consiste básicamente en dos piezas de unión que poseen un corte anular en el centro, con una cuchilla circundante. En el corte anular va

posicionada una tercera pieza denominada sello de cobre. Este sello de cobre es aprisionado por las cuchillas circundantes a medida que se aprietan los pernos del sistema, lográndose la aislación de manera mecánica. Para comprender de mejor manera el funcionamiento de estos sistemas, se puede observar la Figura 33.

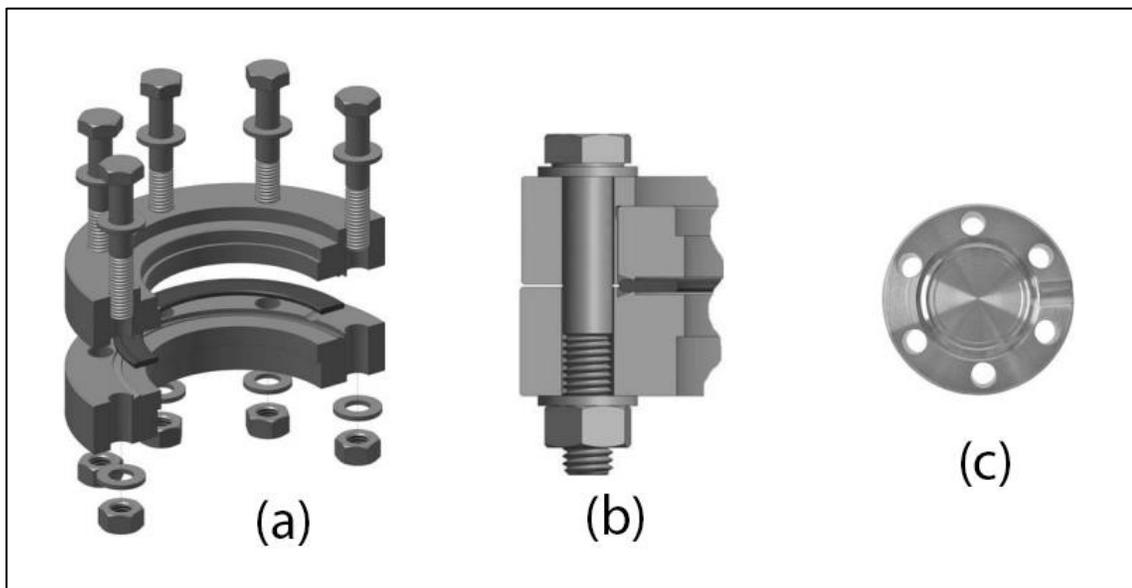


Figura 33: Sistema de Brida. (a) Sistema explosionado; (b) Vista lateral del sistema (se pueden apreciar las cuchillas aprisionando el sello de cobre); (c) Vista superior de una de las partes de la brida [68].

3.2.5.2 Alineación del tornillo sinfín

La alineación del tornillo sinfín es fundamental para que el diámetro de éste no roce con el barril. Lo anterior podría ocasionar desgaste en las piezas, así como también provocar que en medio de una operación, el motor se desacople del eje del tornillo, forzando la detención de ésta. Esto toma mayor relevancia cuando las tolerancias entre el barril y el tornillo son pequeñas, y justamente este es el caso, donde aquel valor corresponde 0,5 [mm].

Las alineaciones más comunes se hacen con rodamientos. Sin embargo estos rodamientos están recubiertos de grasas que se queman a temperaturas cercanas a los 200 [°C]. Como el medio donde se llevarán a cabo las reacciones estará a una temperatura mucho más alta, es que la alineación del tornillo mediante rodamientos se hace imposible. Dado lo anterior, se implementará un sistema de alineación mediante la adición de bujes metálicos, teniendo como ventaja el poder trabajar a temperaturas mayores. Ante lo anterior, debido a sus propiedades físicas (resistencia al roce) y térmicas, es que se han de construir estos bujes de bronce fosfórico.



Figura 34: Bujete de Bronce Fosfórico.

El principio de funcionamiento del bujete es básicamente ser la pieza de apoyo para permitir el giro del eje. La superficie exterior de éste, va apoyado en la pared interior del barril, mientras que la pared interior del bujete va apoyado sobre el eje del tornillo (esto quiere decir, que para el centrado del tornillo, se debe alargar el eje del sinfín por ambos lados a modo de tener una superficie de apoyo para el centrado del bujete). De esta manera, el eje del tornillo resbala por sobre la pared interior del bujete, permitiendo el giro, pero asegurando su centrado.

3.2.5.3 Delimitación física del reactor

El bujete, pese a ser una pieza que funciona como pared delimitante del volumen del reactor, no permite que el medio sea estanco, permitiendo la salida de los gases generados a través de pequeñas aberturas. De este modo, para la delimitación del volumen del reactor (sobre todo para los gases) se utilizarán retenes de doble labio.

Los retenes de doble labio poseen básicamente la misma forma que un bujete, solamente que su material es caucho lubricado. Su función principal es el evitar las fugas líquidas y gaseosas desde un medio, siendo utilizado la mayor parte de las veces en autopartes o en cajas que involucren rodamientos en contacto con lubricantes [69]. De esta manera, la implementación de retenes en el barril del reactor, aparte de cumplir la función de asegurar aun más el centrado del tornillo, impide que los gases fuguen fuera de ellos.

3.2.6 Sistema de tolva

La tolva es la pieza encargada de alimentar por medios gravitacionales la mezcla al tornillo sinfín. En la extrusión este sistema se encuentra refrigerado en su base (unión con el barril) con el fin de que el plástico no se funda en aquella sección, dificultando la alimentación de la mezcla. De este modo, una de las principales consideraciones, es que este sistema debe contar con un sistema de refrigeración en su base, el cual se puede realizar con cañerías de cobre recocido, formando un serpentín que esté alimentado con agua.

Por otro lado, el sistema de la tolva es el elemento que recibe la carga, y por ende posee un volumen que se mezclará con aire, caso que se intenta impedir en el reactor (se requiere una atmósfera inerte). De este modo, la segunda consideración de la tolva es que ésta debe tener una superficie móvil capaz de abrirse y cerrarse, la cual cumplirá dos funciones: la de sostener la

mezcla, previniendo que esta ingrese al tornillo antes de tiempo; y la de ser un medio de separación de ambos volúmenes. El motivo que gatilla la primera función, es la de poder controlar las condiciones de operación del reactor sin necesidad de hacer reaccionar la mezcla antes de tiempo (condiciones como velocidad de giro del tornillo, temperatura de las zonas, tiempo inicial de reacción, etc.). Por otro lado, la segunda función de esta superficie se basa en poder separar los medios, con el fin de que al cargar el polímero, el aire ingresado con éste no contamine el resto del reactor. Dado lo anterior, se utilizará una válvula de bola de acero inoxidable, la cual puede cumplir ambas funciones sin problemas. Además de ello, en la tolva se realizarán dos perforaciones que contengan la entrada y salida del gas inerte que se vaya a utilizar, con el fin de desplazar el volumen de aire de este medio. Cabe mencionar que para operar en las condiciones adecuadas de pirólisis (volumen libre de aire), la tolva debe regular el paso del gas inerte hacia el interior y exterior del reactor. Por ello, la última consideración de este sistema consiste en añadir una mini válvula de bola en la salida del gas inerte contenido en la tolva. Todo lo anterior se explica en la siguiente figura.

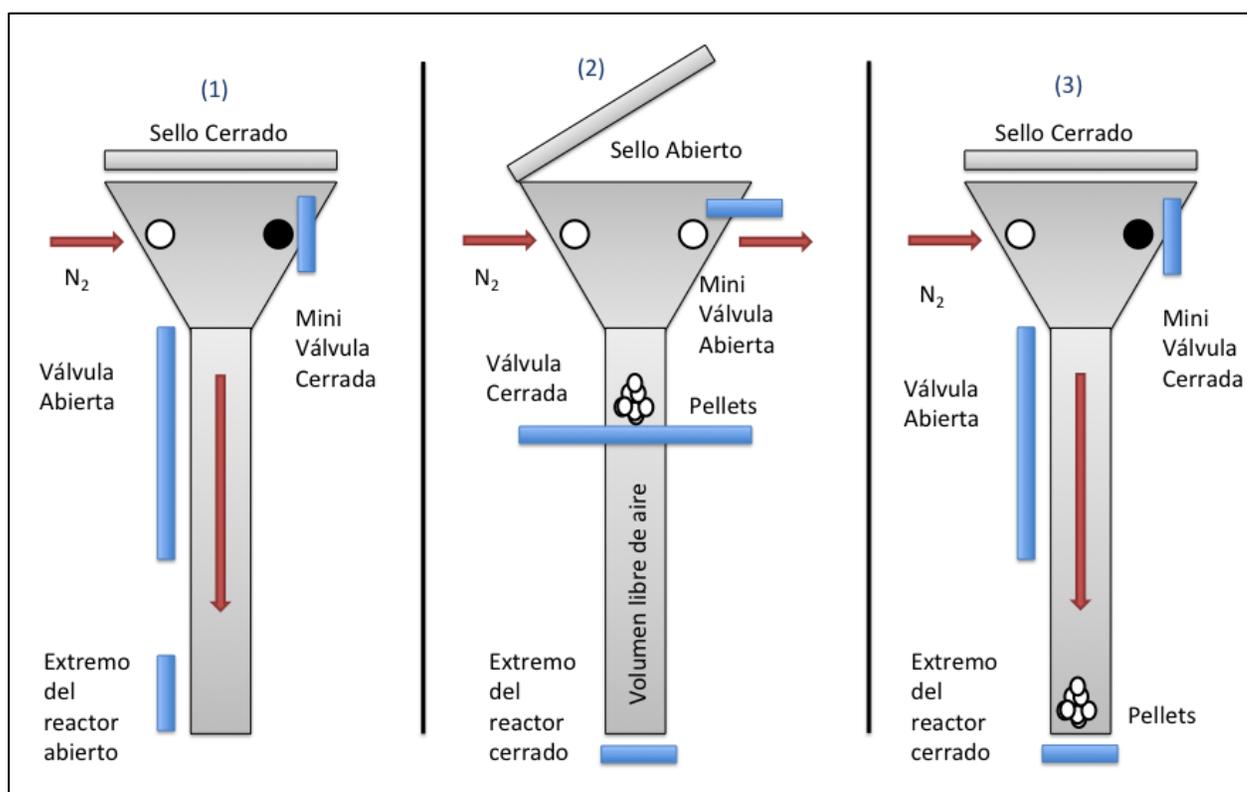


Figura 35: Esquema de la carga de polímero en el reactor (ejemplificado con pellets) a través de la tolva. (1) El sello de bridas de cobre se encuentra cerrado, por lo que el nitrógeno ingresado desplaza el aire hacia la salida del reactor en el extremo final. (2) Cuando se desplaza el aire, se cierra el extremo del reactor y la válvula de bola, asegurando que el volumen está libre de aire. En ese momento se puede abrir el sello y la mini válvula de bola para cargar la mezcla. Tras esto se cierra el sello y se elimina el aire restante de la tolva. (3) Transcurrido ese tiempo, se cierra la mini válvula de bola y se abre la válvula de bola, haciendo que los pellets ingresen al reactor.

3.2.7 Sistema de trampas de recolección de productos

Los productos de pirólisis pueden estar en distintas fases dependiendo de las condiciones de operación y del tipo de mezcla que se ingrese al reactor. De esta manera y de acuerdo a lo revisado en la bibliografía, se obtienen sólidos (fracciones de polímero sin reaccionar, coque, residuo carbonoso o catalizador), ceras (fracciones sólidas de textura cerosa con número de

carbonos por lo general sobre el C_{22}), líquidos (compuestos de cadena corta, usualmente entre el C_5 y el C_{21}) y gases (compuestos no condensables entre el C_1 y el C_4).

El Laboratorio de Polímeros de Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas ya cuenta con un reactor piloto de cuarzo para llevar a cabo pirólisis. En aquel sistema se separan las ceras mediante una expansión de pyrex a temperatura ambiente; los líquidos mediante un tubo en U sumergido en una mezcla de agua-hielo-sal, y finalmente los gases no condensables son transportados mediante una corriente de nitrógeno hacia una bolsa recolectora Tedlar (bolsa para cromatografía de gases).

Para el sistema de recolección de productos, se hará el mismo sistema, con la diferencia de que se adicionará un sifón de acero encargado de recibir los productos sólidos con el fin de cuantificarlos y de poder rescatar el catalizador (de ser utilizado). De este modo, el sistema de trampas captará primeramente los sólidos en el sifón, las ceras en una expansión de pyrex, los líquidos en un tubo en U sumergido en una mezcla de agua-hielo-sal, y finalmente los gases se recolectarán en una bolsa Tedlar.

3.2.7.1.1 Unión acero y pyrex

Uno de los mayores problemas en el sistema de trampas, es la unión entre el reactor (el cual es de acero inoxidable) con las trampas (conformadas de pyrex) de manera sellada. Para la realización de esto, se replicará el sistema utilizado por los sellos de alto vacío para unión de acero denominados sello KF. Este sistema, mediante una abrazadera, va apretando las dos piezas de acero, las cuales en medio tienen un o-ring, el cual es el encargado de sellar los medios interior y exterior.

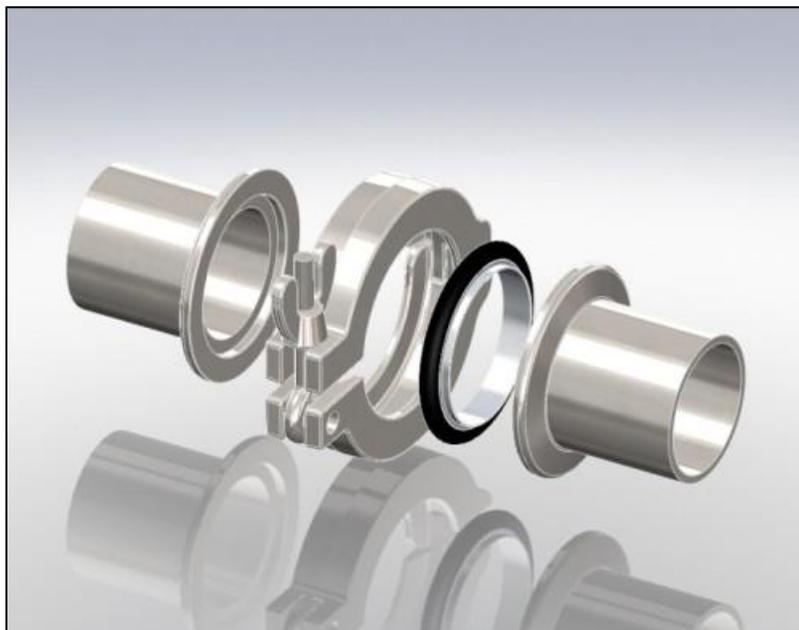


Figura 36: Diagrama explosionado de un sello KF [70]. La abrazadera aprieta los dos flanches junto a un o-ring que es quien sella los medios.

De esta manera, tanto la expansión de pyrex, como la salida del reactor, tendrán en su extremo un flanche dimensionado para la norma del sello a utilizar.

Finalmente, la última consideración es que dado que un o-ring no resiste altas temperaturas (cercano a 200 [°C] [69]), se dimensionará un sello de grafito, el cual resiste temperaturas mucho más altas (no posee temperatura de fusión a presión atmosférica y ebulle a los 3500 [°C][71]).

3.2.8 Sistema de agitación de la tolva

Para asegurar que el polímero ingrese de manera uniforme al tornillo se implementará un sistema de agitación y empuje, el cual estará dentro de la tolva. La función de este dispositivo será por un lado, la de agitar la mezcla con el fin de que las partículas no queden estancadas en las paredes de la tolva ni se acumulen y por otro, para empujar el plástico hacia el tornillo con el fin de que vaya fluyendo de manera uniforme hacia el interior del reactor.

Este agitador se operará desde afuera, por lo que es necesaria la realización de una perforación al equipo, que sea capaz de permitir el paso del cuerpo del dispositivo sin mezclar el volumen exterior con el interior. Para ello se utilizará un sistema de pernos que apretarán un o-ring que tendrá en medio de él, el cuerpo del agitador. De esta manera, el o-ring queda aprisionado y sella ambos medios.

3.2.9 Cálculo del flujo del reactor

De acuerdo a los principios de extrusión, la producción de un tornillo se puede calcular mediante la siguiente fórmula [62]:

$$Q_v = \left(\frac{\alpha k}{k + \beta + \gamma} \right) \eta$$

Ecuación 9: Producción en una extrusora.

Donde:

- Q_v [cc/min]: Flujo volumétrico del tornillo.
- α [cc]: Flujo de arrastre del tornillo.
- β [cc]: Flujo de presión del tornillo.
- γ [cc]: Flujo de filtración del tornillo.
- η [RPM]: Velocidad de giro del tornillo.
- k [cc]: Constante total del cabezal de la zona del dado.

Cada una de estas variables se relaciona con las dimensiones del tornillo, relacionándolos con algunas variables de la extrusora. A continuación se presenta el cálculo de cada una de ellas.

3.2.9.1 Cálculo del flujo de arrastre

El flujo de arrastre corresponde al resultado dinámico entre el esfuerzo del tornillo arrastrando la mezcla y las fuerzas de fricción generadas entre el plástico y las paredes del barril [58] (medido en unidades de volumen, pues al igual que el flujo de presión y filtración, dependerá de la velocidad del giro del tornillo, factor que está incluido en la Ecuación 10). Este flujo se puede entender de mejor manera si se analiza como el resultado de las fuerzas viscosas provocadas en un fluido entre una placa estacionaria y móvil.

La expresión del flujo de arrastre se adjunta a continuación:

$$\alpha = \frac{\pi \cdot m \cdot D \cdot h \cdot \left(\frac{t}{m} - e\right) \cos^2(\varphi)}{2 \cdot 1000}$$

Ecuación 10: Flujo de arrastre en una extrusora.

Donde:

- m: Número de hilos del tornillo (m=1)
- D [mm]: Diámetro del tornillo (D=20 [mm])
- h [mm]: Profundidad del canal (h=4[mm])
- t [mm]: Paso del tornillo (t=10[mm])
- e [mm]: Espesor del filete del tornillo (e=3[mm])
- φ [°]: Ángulo del hilo ($\varphi=9,36^\circ$)

De este modo, reemplazando los valores anteriores en la Ecuación 10, se obtiene:

$$\alpha = \frac{\pi \cdot 1 \cdot 20[mm] \cdot 4[mm] \cdot \left(\frac{10[mm]}{1} - 3[mm]\right) \cos^2(9,36)}{2 \cdot 1000} = 0,86 [cc]$$

3.2.9.2 Cálculo del flujo de presión

Dada la disminución en la profundidad del tornillo sinfín, se genera un gradiente de presión en el interior de una máquina extrusora, el cual aumenta a medida que el tornillo se acerca al dado. Este gradiente incide en un flujo ficticio denominado flujo de presión. Esta expresión se calcula de la siguiente manera [62]:

$$\beta = \frac{m \cdot h^3 \cdot \left(\frac{t}{m} - e\right) \cos(\varphi) \cdot \sen(\varphi)}{12 \cdot 1000 \cdot L}$$

Ecuación 11: Flujo de presión en una extrusora.

Donde:

- L [mm]: Es el largo del tornillo (L=510 [mm])

Reemplazando los valores en la Ecuación 11, se obtiene:

$$\beta = \frac{1 \cdot (4[mm])^3 \cdot \left(\frac{10[mm]}{1} - 3[mm]\right) \cos(9,36) \cdot \operatorname{sen}(9,36)}{12 \cdot 1000 \cdot 510[mm]} = 1,18 \cdot 10^{-5} [cc] = 0$$

3.2.9.3 Cálculo del flujo de filtración

El flujo de filtración es una medida de las fugas provocadas en el espacio existente entre el tornillo y el barril. La expresión que rige esta ecuación se muestra a continuación [62]:

$$\gamma = \frac{\pi^2 \cdot D^2 \cdot \delta^3 \cdot \tan(\varphi)}{10 \cdot 1000 \cdot e \cdot L}$$

Ecuación 12: Flujo de filtración en una extrusora.

Donde:

- δ [mm]: Tolerancia entre el tornillo y el barril ($\delta = 0,5$ [mm])

Reemplazando los valores en la Ecuación 12, se obtiene:

$$\gamma = \frac{\pi^2 \cdot (20[mm])^2 \cdot (0,85[mm])^3 \cdot \tan(9,36)}{10 \cdot 1000 \cdot 3[mm] \cdot 510[mm]} = 2,61 \cdot 10^{-5} [cc] = 0$$

De esta manera, se puede apreciar que el flujo por arrastre es considerablemente mayor a los flujos de presión y filtración. Por otra parte, la constante total de la cabeza k no se puede calcular en el reactor debido a que no posee un dado de extrusión y son las dimensiones de este sector los que expresan este valor. Sin embargo, dada la pequeña magnitud de los valores del flujo de presión y filtración, el denominador de la Ecuación 9, se puede simplificar al valor de k de la siguiente manera:

$$Q_v = \left(\frac{\alpha k}{k + \beta + \gamma}\right) \eta \approx \left(\frac{\alpha k}{k}\right) \eta = \alpha \eta = \eta \cdot 0,86 [cc]$$

A la vez, el resultado anterior se puede expresar en términos de masa como sigue:

$$Q_m = \eta \cdot \rho \cdot 0,86 [cc]$$

Ecuación 13: Flujo másico calculado.

Donde ρ es la densidad del material a transportar en [g/cc].

A continuación se adjuntan algunos cálculos de flujo para plásticos típicos, como lo son el PEBD y el PP, para distinta velocidad de giro.

Tabla 9: Distintos flujos máxicos (g/min) para PEBD y PP en función de la velocidad de giro.

Velocidad de Giro [RPM]	PEBD ($\rho=0,921$)	PP ($\rho=0,946$)
1	0,79	0,81
5	3,96	4,07
10	7,92	8,14
15	11,89	12,20
30	23,76	24,41

3.2.10 Obtención de una curva para los tiempos de residencia

En una reacción de pirólisis, no todos los productos tienen el mismo tiempo de residencia debido a que algunos compuestos pueden pasar al estado gaseoso y ser arrastrados mediante el flujo de inertes. De esta manera se hablará de que el tiempo de residencia consiste en el tiempo en que un sólido tarda en recorrer el largo del tornillo de acuerdo a la velocidad de giro.

La fórmula que expresa el tiempo de residencia en función de la velocidad de giro, para el largo del tornillo, es la siguiente:

$$\tau = \frac{\left(\frac{L}{t}\right)}{\eta} = \frac{51}{\eta}$$

Ecuación 14: Tiempo de residencia en un tornillo sinfín.

Donde (L/t) es la expresión que da el número de filetes totales en el tornillo y η la velocidad de giro del eje.

De esta manera, ocupando los límites de las velocidades de giro de la Tabla 9, se puede decir que el tiempo de residencia del equipo variará entre 1,7 [min] (a 30 RPM) y 51 [min] (a 1 RPM). Estos valores en los tiempos de residencia serán los límites para analizar los casos que se exponen más adelante, dado que se espera que las reacciones de pirólisis ocurran dentro de este rango.

3.2.11 Cálculo de la potencia requerida para el tornillo

La potencia requerida para mover un tornillo sinfín se divide en tres componentes. La potencia requerida para mover el material, la potencia requerida para mover el tornillo sin carga, y la potencia requerida para compensar el caso de que el sinfín tenga inclinación. La ecuación de lo anterior, se adjunta a continuación [72]:

$$P = P_H + P_N + P_{St}$$

Ecuación 15: Potencia requerida para mover un tornillo sinfín [72].

Donde:

- P [kW]: Potencia total requerida.
- P_H [kW]: Potencia requerida para mover el material.

- P_N [kW]: Potencia requerida para mover el tornillo.
- P_{St} [kW]: Potencia requerida para mover un sinfín con inclinación.

3.2.11.1 Cálculo de la potencia requerida para mover el material

La ecuación que determina la potencia requerida para transportar el material, se adjunta a continuación:

$$P_H = \frac{Q_m \cdot L \cdot \lambda \cdot g}{3600}$$

Ecuación 16: Potencia requerida para mover material [72].

Donde:

- Q_m : Es el flujo másico expresado en [Ton/h]. Se utilizará un escenario que involucre un alto flujo másico (relativo a la Tabla 9) con el fin de sobredimensionar el equipo para asegurar los cálculos ($Q_m=100$ [g/min] = $6 \cdot 10^{-3}$ [Ton/h]).
- λ : Es el coeficiente de fricción del material transportado (asumido como 0,4 [73] en los plásticos).
- g [m/s²]: Aceleración de gravedad ($g=9,81$ [m/s²]).

Reemplazando los valores anteriores en la Ecuación 16:

$$P_H = \frac{6 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{Ton}}{\text{h}} \right] \cdot 0,51 [\text{m}] \cdot 0,4 \cdot 9,81 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right]}{3600} = 3,34 \cdot 10^{-6} [\text{kW}]$$

3.2.11.2 Cálculo de la potencia requerida para mover el tornillo

La ecuación que determina la potencia requerida para mover el tornillo, se señala a continuación. En esta expresión, tanto el diámetro como el largo del tornillo deben estar expresados en metros:

$$P_N = \frac{D \cdot L}{20} = \frac{0,51 [\text{m}] \cdot 0,02 [\text{m}]}{20} = 5,1 \cdot 10^{-4} [\text{kW}]$$

Ecuación 17: Potencia requerida para mover el tornillo [72].

3.2.11.3 Cálculo de la potencia requerida para la inclinación del tornillo

En este caso, no existe inclinación, por ende no se requiere de potencia adicional para compensar tal caso. De esta manera:

$$P_{St} = 0$$

Y finalmente:

$$P = P_H + P_N + P_{St} = 3,34 \cdot 10^{-6} [kW] + 5,10 \cdot 10^{-4} [kW] = 5,13 \cdot 10^{-4} [kW]$$

En unidades de caballos de fuerza, el resultado anterior es $6,88 \cdot 10^{-4}$ [HP].

3.2.12 Diseño del sistema de control de movimiento del tornillo

El sistema de movimiento del tornillo se compone del motor y el variador de revoluciones de éste, cuya acción conjunta determina el tiempo de residencia dentro del reactor y el torque que ejecutará el tornillo sobre la mezcla.

3.2.12.1 Elección del motor

Los límites de los tiempos de residencia obtenidos son 1,7 [min] y 51 [min] para 51 y 1 [RPM] respectivamente. De esta manera, la primera consideración para la compra del motor, es que éste debe poseer una caja reductora que haga que el giro de salida del equipo esté dentro de ese rango. De hecho, el tiempo de residencia es inversamente proporcional a la velocidad de giro del motor, haciendo que ligeras variaciones a velocidad de giro bajas generen cambios grandes en el tiempo de residencia. Por esto mismo, el giro de salida del motoreductor debe estar más orientado a las velocidades bajas que a las altas.

Por otra parte, de acuerdo a lo calculado, se requiere muy poca potencia para mover la carga del tornillo, incluso bajo un sobredimensionamiento en la producción. Por esto mismo, es que ha optado por un motoreductor de 0,18 [kW] o $\frac{1}{4}$ [HP], cuya potencia alcanza holgadamente a cubrir las necesidades del tornillo.

De esta forma, se ha adquirido un motoreductor de tales características del proveedor Motovario. Además de lo anterior el factor de potencia del motor ($\cos(\varphi)$) es 0,65. Este motor es trifásico, por lo que se requiere que la corriente de entrada a este equipo sea de tal naturaleza.

3.2.12.1.1 Cálculo de la potencia transmitida al tornillo sinfín

La potencia transmitida corresponde al producto de la potencia del motoreductor con las eficiencias del motor ($\varepsilon_{motor} = \text{factor de potencia} = 0,65$) y la eficiencia de transmisión ($\varepsilon_{trans} = 0,75$) [59].

$$P_{trans} = P_{motor} \cdot \varepsilon_{motor} \cdot \varepsilon_{trans} = 0,25 [HP] \cdot 0,65 \cdot 0,75 = 0,12 [HP]$$

Ecuación 18: Potencia transmitida al tornillo sinfín.

Con el resultado anterior se puede ver que efectivamente la elección del motor es satisfactoria debido a que transmite una potencia al tornillo superior a la requerida incluso por órdenes de magnitud.

3.2.12.1.2 Cálculo del torque transmitido

Para calcular el torque del motor, se utilizará la siguiente fórmula [59]:

$$T_{trans} = C \cdot \frac{P_{trans}}{\eta}$$

Ecuación 19: Torque transmitido por el motor.

- T_{trans} [Nm]: Es el torque transmitido.
- C: es una constante igual a 7120,9 si la potencia está en unidades [HP].
- η : Velocidad de giro del tornillo sinfín.

$$T_{trans} [Nm] = 7120,9 \cdot \frac{0,12 [HP]}{\eta}$$

De este modo, el torque transmitido al tornillo estará entre los valores de 854,5 [Nm] para 1 [RPM] y 28,5 [Nm] para 30 [RPM].

3.2.12.2 Elección del variador de revoluciones

Un variador de revoluciones puede operar mediante la modificación de diversos parámetros. Uno de estos parámetros es la frecuencia con la que opera el motor, que está determinada de acuerdo a la región geográfica. En Chile, este valor son 50 [Hz].

La velocidad de giro de un motor, son directamente proporcionales a la frecuencia de la red eléctrica e inversamente proporcionales al número de polos que posee el equipo. Por ende, la disminución de este valor, genera una menor velocidad de giro en el tornillo y el aumento de éste, provoca un giro más veloz.

Las consideraciones de este equipo son poseer una potencia igual o superior al del motoreductor, es decir, mayor o igual a ¼ [HP]. Además de lo anterior, debe tener una entrada monofásica, para alimentar el sistema de control de movimiento del tornillo, pero tener una salida trifásica, con el fin de alimentar el motor de iguales características.

Dado lo anterior, con el mismo proveedor Motovario, se adquirió un variador de frecuencia de ½ [HP] con entrada monofásica a 220 [VAC], y salida trifásica.

Cabe mencionar que el variador, al reducir la frecuencia, no sólo se obtiene un menor giro en la salida del motor, sino que también una disminución en el giro del ventilador propio del motoreductor. Es por ello que se instalará un ventilador externo, con el fin de prevenir un sobrecalentamiento en el equipo (de acuerdo al proveedor, la ventilación externa debe ser operada desde las 7 [RPM] hacia abajo).

3.2.13 Diseño del sistema de control de temperatura

Como se mencionó anteriormente, con el fin de obtener una mayor independencia en la temperatura del reactor, se ha propuesto la instalación de dos zonas de calefacción, cada una conformada por 5 chaquetas.

Para el manejo de la temperatura de estas chaquetas, se implementará un sistema de control de lazo cerrado, conformado por un controlador, un sensor y un efector, donde la señal eléctrica entregada a este último estará gatillada por un relé.

El esquema de control del proceso, se adjunta en la siguiente imagen:

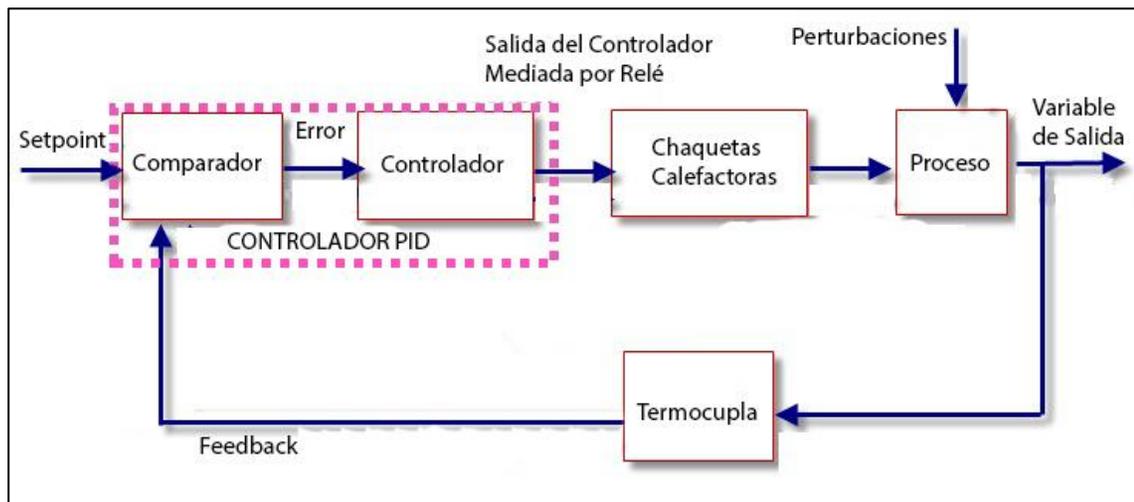


Figura 37: Esquema de control dinámico en lazo cerrado para la calefacción.

3.2.13.1 Elección del controlador

Los controladores son los equipos encargados de realizar la comparación entre el setpoint y el valor medido por el sensor, teniendo como consecuencia la ejecución o no ejecución de una señal eléctrica. Estos controladores pueden presentar distintos algoritmos de comparación, dentro de los cuales están la acción proporcional, la acción derivativa, la acción integral y la combinación de las anteriores.

La acción proporcional, como su nombre lo indica, ejecuta una acción proporcional al error entre el setpoint y el sensor. Si esta diferencia es grande, se logrará una acción de mayor magnitud y si esta diferencia es pequeña, la acción será de menor magnitud. La desventaja de esta acción es que no considera al tiempo como variable, volviéndose un problema para casos donde los tiempos de respuesta son cortos [74].

La acción derivativa es la encargada de minimizar el error con respecto al tiempo. Básicamente, lo que realiza esta acción, es la generación de una tasa proporcional del error a medida que éste aparece, haciendo que este cada vez sea menor. Sin embargo su acción presenta problemas ante errores oscilatorios o constantes (donde su acción desaparece, debido a que deriva el error respecto al tiempo) [74].

La acción integral es la encargada de eliminar el offset (diferencia entre el setpoint y la temperatura medida, una vez alcanzado el estado estacionario) y de prevenir el error en un tiempo futuro cercano. Sin embargo tiene la desventaja de generar respuestas lentas y posibles oscilaciones en el sistema [74].

Un controlador PID mezcla todas las acciones anteriores, disminuyendo el error a medida que se va generando y en estado estacionario (offset). Además este tipo de controlador genera una respuesta más estable con capacidad de predicción. Dado lo anterior, es que se optó por la elección de un controlador PID.

El proveedor de este equipo fue Kortho, y las características principales de éste son ser un controlador PID, con un colector normalmente abierto el cual energiza una señal de corriente continua entre 22 a 32 [V].

3.2.13.2 Elección del relé

Un relé es un interruptor que abre o cierra contactos por medio de la acción de una señal presente en un circuito eléctrico. Tiene la ventaja de funcionar por medio de señales de corriente mínima, trayendo como consecuencia la posibilidad de controlar circuitos de potencia altamente superior en el circuito de salida que en el de entrada.

Los relés poseen contactos que funcionan a modo de interruptores del circuito integrado. Si el relé requiere de una acción para energizar el circuito, entonces el contacto es normalmente abierto (NO). Por el contrario, si no se ejecuta una acción y el circuito se energiza, el contacto es normalmente cerrado (NC).

Existen distintos tipos de relé dependiendo del tipo de contactos que poseen, el amperaje que resisten, la señal de entrada que reciben, etc. Para casos donde se requiere una operación constante por parte del relé (como por ejemplo, igualar el setpoint en un circuito de control de temperatura), se emplea un tipo de dispositivo llamado relé en estado sólido, el cual está caracterizado por no poseer partes móviles, lo cual minimiza el desgaste de la pieza, aumentando su vida útil.

Cada una de las dos zonas de control de temperatura posee un relé que accionará un set de 5 chaquetas calefactoras. Estas chaquetas son de 200 [W] cada una. Por ende la intensidad de corriente se calcula como sigue:

$$P = V \cdot I$$

Ecuación 20: Cálculo de la potencia eléctrica.

$$I = \frac{P}{V} = \frac{5 \cdot 200}{220} = 4,55 [A]$$

De este modo, el relé de estado sólido tiene que poseer una corriente de salida superior al valor anteriormente calculado.

Por otra parte, la señal de entrada en corriente continua que recibe el relé debe estar en un rango igual o mayor al de la señal de salida del controlador. Finalmente, al igual que el controlador y las chaquetas, este equipo debe alimentarse con 220 [VAC].

Dadas las condiciones anteriores, se adquirió un relé en estado sólido del proveedor Kortho, con una corriente de salida de 10 [A] (superior a los 4,55 [A] de cada zona de calefacción), que se alimenta con 220 [VAC], recibe señales entre 3 a 32 [VDC] (rango que incluye la señal de salida del controlador PID, cuya magnitud se encuentra entre los 22 y los 32 [VDC]) y tiene un contacto normalmente abierto.

3.2.13.3 Elección de las termocuplas

Las termocuplas o termopares son transductores conformados por dos cables de distinto material, los cuales transfieren una señal (la cual puede estar en mA o mV) que modifica su magnitud en función de la temperatura.

Existen distintas termocuplas dependiendo de la aplicación en que sean utilizadas. Debido a que resisten el rango de temperatura de trabajo del reactor y presentan una rápida respuesta, se utilizarán termocuplas tipo K del proveedor Veto, las cuales pueden soportar temperaturas de hasta 800 [°C].

3.2.14 Otras consideraciones

3.2.14.1 Sistema eléctrico

El sistema eléctrico estará conformado con todas las normas de seguridad pertinentes con el fin de prevenir la sobrecarga de los equipos de la línea eléctrica de trabajo. Para ello, se montarán tres subsistemas, (uno referido al motor y dos referidos a cada una de las zonas de calefacción) donde cada uno posee su termomagnético pertinente, con el fin de paliar los daños ocasionados por un eventual cortocircuito.

Todo el circuito de control estará montado en una caja eléctrica, donde se privilegiará la portabilidad del equipo. Es decir, la caja estará provista de enchufes de seguridad, por medio de los cuales los sistemas de calefacción y de movimiento del motor podrán ser conectados fácilmente a su alimentación.

Se realizará un circuito donde se haga visible la operación del reactor. Para ello se montarán tres luces piloto. La primera de ellas señalará que el equipo está encendido, mientras que las dos restantes señalarán cuándo las chaquetas calefactoras están trabajando.

En el circuito se incorporará una botonera de emergencia, la cual cortará toda alimentación eléctrica dirigida al equipo a modo de prevenir accidentes ocurridos en la operación del equipo.

Se incorporarán interruptores mecánicos que comandarán el encendido y el apagado de las chaquetas calefactoras y del motor.

Finalmente, se implementarán todas las conexiones a tierra pertinentes, dentro de las cuales están las del motor y reactor; las de las chaquetas y controladores y las de la caja eléctrica.

3.2.14.2 Protecciones en los materiales

Por fuera del reactor, justo en la posición donde se encuentran los retenes se montarán serpentines de cobre recocido que transportarán agua, con el fin de proteger el desgaste de estas piezas, las cuales se pueden dañar al someterlas a temperaturas muy elevadas.

De esta forma, el reactor completo quedará con 3 serpentines: Uno en la tolva, y otros dos en los lugares donde correspondan retenes, y cada uno de ellos transportará agua de la línea provista en el laboratorio.

3.2.14.3 Alimentación de agua

El reactor posee 3 serpentines que necesitan ser alimentados con agua. De esta manera se montará un circuito que posea una cruz de bronce, desde la cual el agua de la línea del laboratorio ingresará y se dividirá en los tres circuitos correspondientes a cada serpentín. Estos circuitos serán independientes entre sí y se regularán mediante la adición de válvulas de bola que den paso al flujo de agua en cada zona. La salida de agua, será mediante el mismo sistema de cruz de bronce, solamente que el destino es el desagüe del laboratorio.

3.2.14.4 Portabilidad del equipo

El equipo se diseñará de tal manera que sea portable de manera fácil. Lo anterior debido a que se ha dicho que en un futuro el laboratorio será trasladado a otras instalaciones, en el edificio Beauchef Poniente.

3.3 Implementación del reactor

El reactor diseñado se puede dividir en 2 sistemas mayores. Uno referido a la parte física-funcional del equipo denominado sistema mecánico y otro referido a la parte eléctrica. A continuación se detallarán las características principales de ambos.

3.3.1 Sistema mecánico

En la presente sección, se observará el detalle de todas las piezas mecánicas ensambladas para el correcto funcionamiento del equipo. Estas piezas en algunos casos se elaboraron en un taller mecánico y en otras se compraron directamente.

Para efectos prácticos, el sistema mecánico del reactor se dividirá en 5 subsistemas, los cuales se irán detallando a continuación:

3.3.1.1 Agitador

El agitador corresponde a la unidad encargada del movimiento del polímero dentro de la tolva, con el fin de prevenir acumulaciones de material, además de ser un mecanismo con movimiento vertical encargado de ir empujando el material hacia dentro del tornillo.

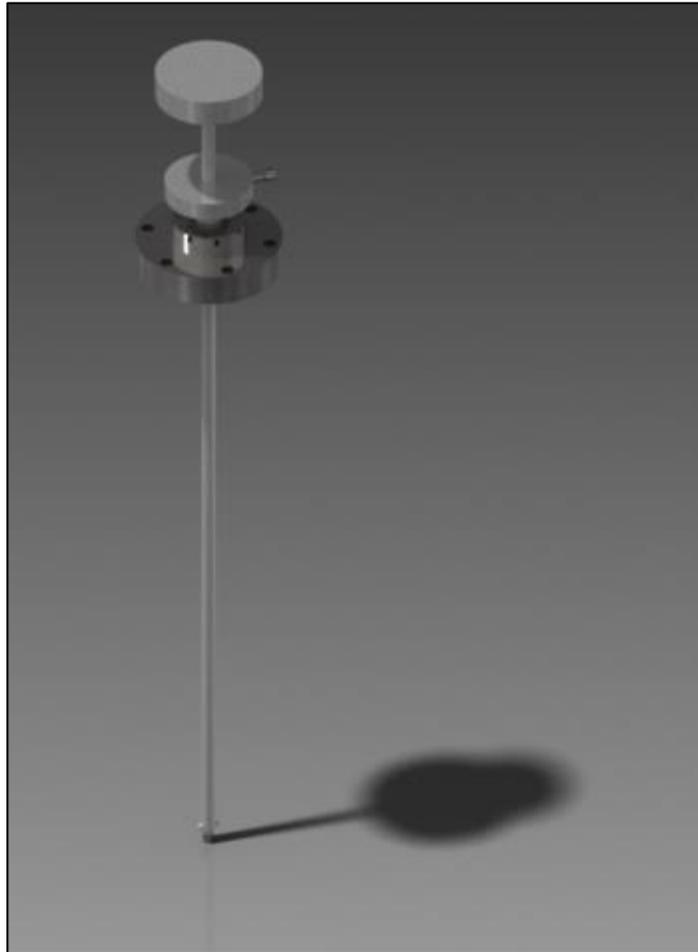


Figura 38: Render del sistema Agitador.

El agitador posee una manilla por medio de la cual se ejerce el movimiento tanto rotacional como vertical del sistema, unido a un cuerpo delgado y largo capaz de alcanzar una profundidad lo suficientemente alta como para agitar en la unión de la tolva con el tornillo, pero lo suficientemente baja como para que el cuerpo del agitador no choque con el tornillo en movimiento (lo cual provocaría daño físico en el equipo). Para evitar el contacto entre el agitador y el tornillo, se ha provisto un tope de seguridad el cual limita el movimiento en vertical del sistema.

Este sistema estará unido al sistema de tolva (caracterizado más adelante). De acuerdo a lo establecido anteriormente, para asegurar la aislación del medio interior del exterior, se implementarán las uniones mediante un sistema de bridas para ultra vacío. Estas bridas se cotizan de acuerdo a su norma respectiva. En este caso, la norma de la brida a utilizar será DN35 [68]. De este modo, el agitador tendrá una de las dos piezas de unión de las bridas, mientras que la otra pieza de unión la tendrá la tolva, las cuales se unirán mediante pernos M6.

Uno de los requisitos que debe cumplir el agitador, es el asegurar el sellado del equipo. Básicamente, este sistema se opera desde el medio exterior de manera móvil hacia un interior, por lo que la perforación que requiere el dispositivo necesita eliminar cualquier posibilidad de ingreso de oxígeno al medio interior. De esta manera, se utilizarán o-rings que junto con la presión de pernos NF perforados en el centro, se irán apretando en contra del cuerpo del agitador, haciendo que el paso de oxígeno sea dificultoso. Para asegurar aun más lo anterior, se realizó el mismo trabajo por la parte superior e inferior de la pieza de unión de la brida. Lo anterior se puede apreciar en el siguiente corte transversal.

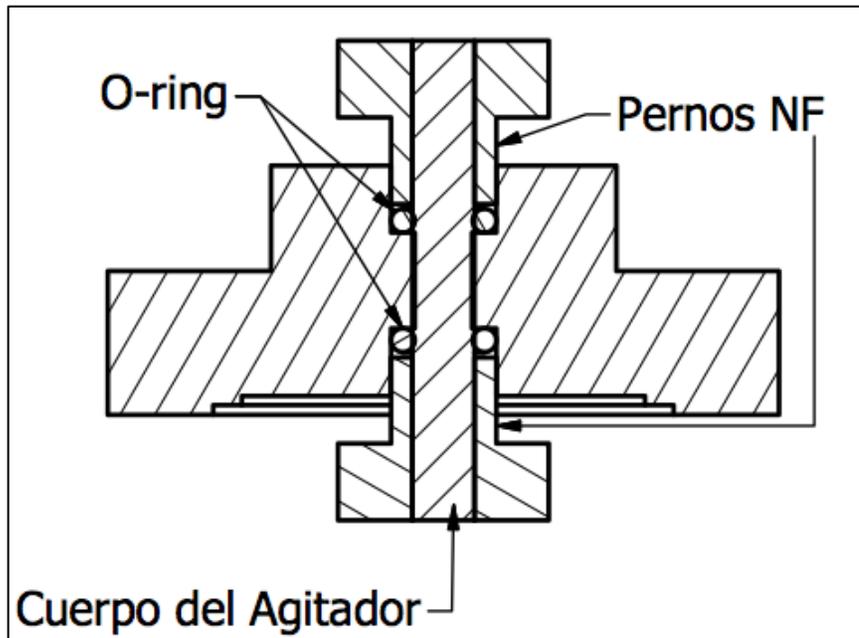


Figura 39: Corte transversal de la pieza de unión superior de la brida del sistema de agitación.

Un mejor entendimiento de las dimensiones físicas y del ensamblaje del agitador, se puede observar en el Anexo A, en los planos 1.1.1 Conjunto Agitador y 1.1.2 Piezas Agitador.

3.3.1.2 Tolva

La tolva es el sistema encargado de recibir la carga que va a reaccionar para introducirla al tornillo sinfín. El volumen que recibe la carga de plástico en este sistema se caracteriza por tener la capacidad de almacenar unos 25 [g], la cual basta para realizar las pruebas preliminares del equipo (acordadas en 10 [g] con el equipo docente), lo cual es el primer objetivo del proyecto.

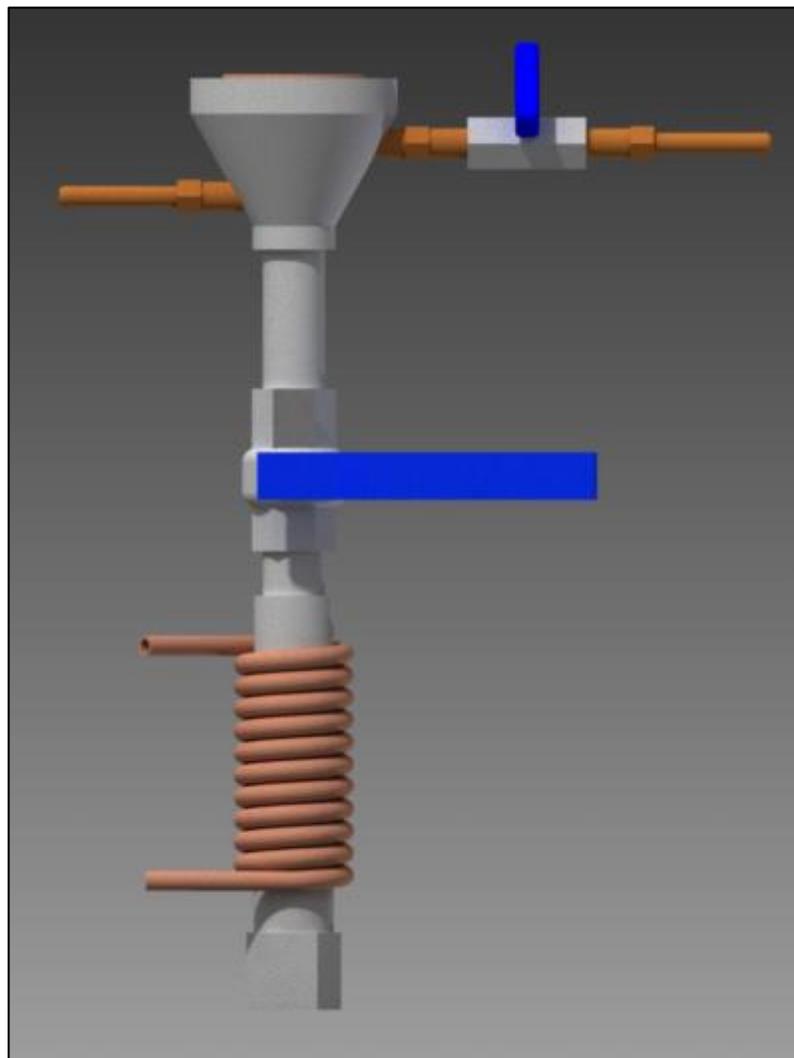


Figura 40: Render del Sistema Tolva.

Este sistema está compuesto por una pieza cónica en cuya parte superior se encuentra la segunda pieza de unión de la brida de ultra vacío. De este modo, es en esta sección donde se realiza la unión entre el sistema Agitador y el sistema Tolva. En esta sección cónica también están las perforaciones de $\frac{1}{4}$ " para la entrada y salida del nitrógeno. La salida de nitrógeno posee una mini válvula de bola, la cual tiene la función de permitir la salida de este compuesto a través de esta línea o de desplazarlo hacia dentro del reactor.

La tolva posee una válvula de bola, encargada de dividir el medio que recibe la mezcla del resto del reactor, con el fin de que no se contamine el volumen de este último con oxígeno. Además es quien sostiene la mezcla para evitar que ingresen al tornillo.

Finalmente, la tolva, posee un serpentín en su base, el cual asegura que la mezcla no se fundirá en esta sección, previniendo tapones que dificultarían el ingreso de los reactivos al tornillo.

Un mejor entendimiento de las dimensiones físicas y del ensamblaje de la tolva, se puede observar en el Anexo A, en los planos 1.2.1 Conjunto Tolva y 1.2.2 Piezas Tolva.

3.3.1.3 Barril

El barril es donde se transportará la mezcla ingresada al reactor y donde también se lleva a cabo la reacción de pirólisis.

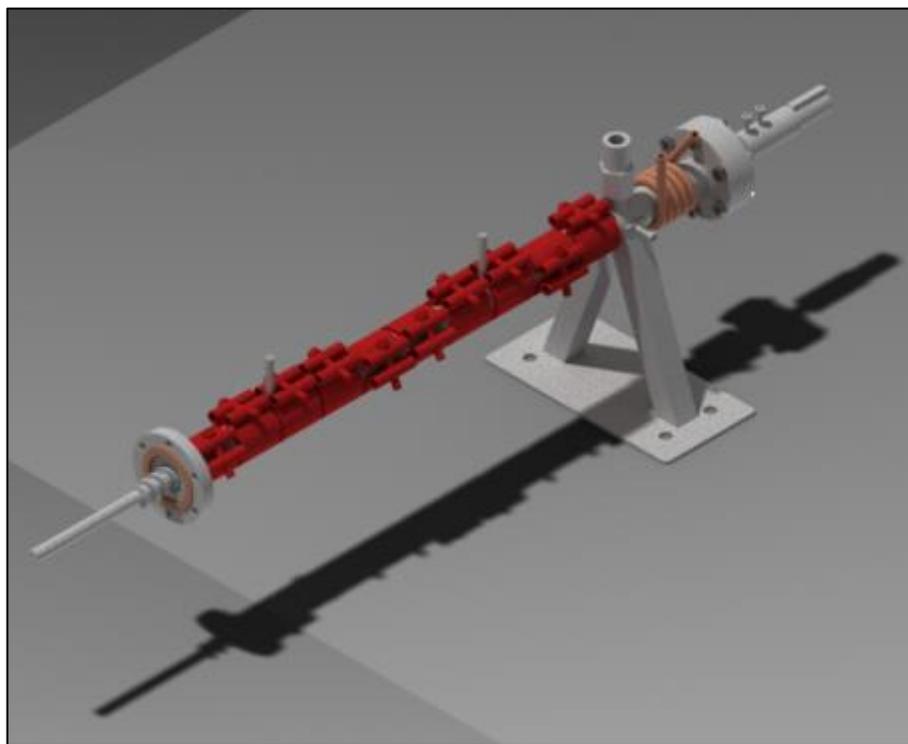


Figura 41: Render del Sistema Salida.

La pieza principal de este sistema es el tornillo sinfín, quien es el encargado de llevar a cabo el transporte de los reactivos a través del reactor. Este tornillo se encuentra centrado por la acción de un buje de bronce y dos retenes de doble labio los cuales están justo a la altura del serpentín que protege tal zona.

El barril necesita ser sellado a lo largo para impedir el contacto del aire con el medio interior. Por el lado más cercano a la tolva, la función de sellado lo hace el conjunto de dos retenes sumado a la acción de una brida DN35 perforada (para que el eje del tornillo salga hacia el motor). Por el lado terminal del barril, también se utilizará una brida DN35, donde una de las dos piezas de unión correspondientes estará en el barril y la otra estará en el sistema Salida (explicado más adelante).

Este sistema también posee la chaveta requerida para la conexión entre el motor y el eje del tornillo sinfín. Para ello, se fabricó esta pieza de acuerdo a las dimensiones físicas del motoreductor adquirido (motoreductor Motovario sinfín-corona NMRV 040 -100, ¼ [HP] 380 [V] [75]) y del diámetro del eje del tornillo (10 [mm]).

El barril contiene dos cilindros huecos capaces de perforar parcialmente la pared de esta pieza. En éstos se sitúan las termocuplas que miden una temperatura aproximada a la pared interior de este sector.

Finalmente, este sistema posee el revestimiento de las chaquetas calefactoras encargadas de la generación de temperaturas altas en el sistema. A la vez, con el fin de evitar una superficie de trabajo peligrosa para el operario, se recubrieron estas chaquetas con lana mineral y papel aluminio.

Un mejor entendimiento de las dimensiones físicas y del ensamblaje de la tolva, se puede observar en el Anexo A, en los planos 1.3.1 Conjunto Barril y 1.3.2 Piezas Barril.

3.3.1.4 Salida

El sistema de salida es aquella sección destinada a la conexión del reactor con las trampas recolectoras de productos.

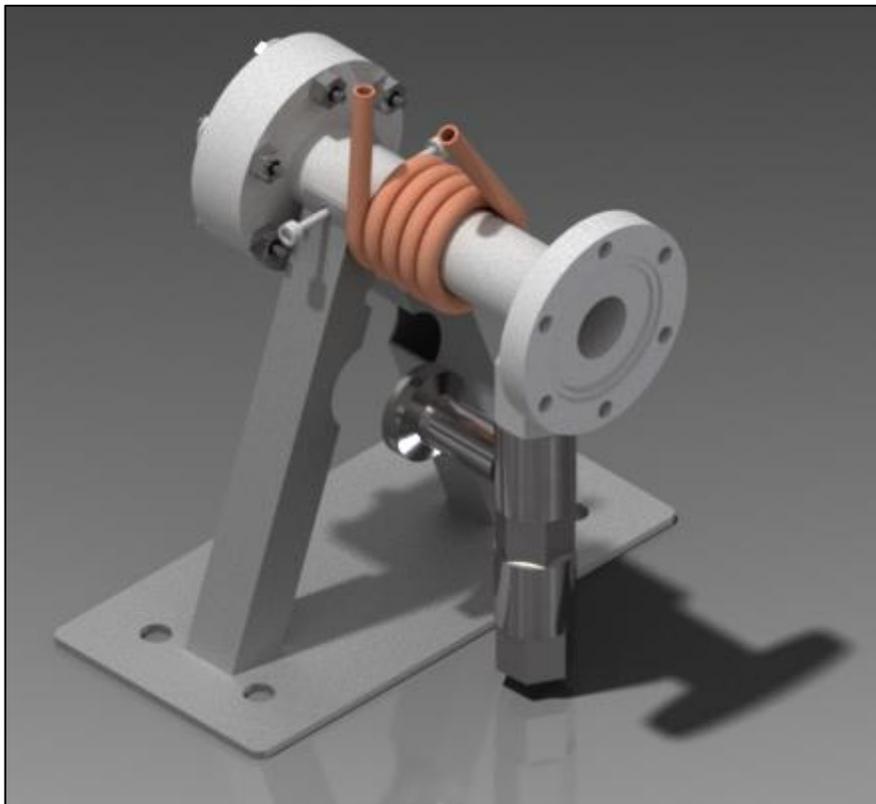


Figura 42: Render del Sistema Salida

Esta sección une la sección terminal del reactor con el barril y además de ello, provee la salida para el escape de los productos hacia el sistema de trampas.

El sistema se caracteriza por tener una salida inferior soldada, la cual va unida a una T, que posee dos salidas. La primera va al sifón que servirá de trampa de sólidos. En este sector es donde quedarán los sólidos sin reaccionar, el coque o el residuo carbonoso y los catalizadores utilizados.

Por otro lado, la hermeticidad de esta zona la proveen dos retenes de doble labio, por donde el eje terminal del tornillo sinfín pasa aprisionado. El conjunto de bridas DN35 en el extremo de la salida ayudan también a proveer un sistema cerrado donde no ingrese aire. Por otro lado, aparte

de proveer hermeticidad, los retenes centran el tornillo sinfín junto con la acción de un buje de bronce, los cuales se encuentran debajo del serpentín de cobre utilizado para la refrigeración de esa zona.

El sistema Salida posee la segunda pieza de unión de la brida de ultra vacío DN35 que junta el barril con el sistema de salida de manera hermética. Una de las decisiones que se tuvo que tomar en la implementación del reactor fue la de dejar el barril de una manera más extendida (haciendo cuenta que el barril no tiene cortes transversales, es decir, suponiendo que no existen las bridas que unen la salida con el barril) o de implementar este sistema para unir ambos. Lo anterior tiene una consecuencia directa en la sencillez al remover una chaqueta calefactora producto de un desperfecto. Si se hubiese optado por la primera opción, se habría tenido que romper tanto la soldadura de la brida en el extremo del sistema Salida, como el fitting utilizado para la unión de la pieza principal de este sistema con la T. Al insertar las bridas de unión entre Salida y Barril, este problema se reduce sólo a romper la soldadura de la pieza de unión de la brida correspondiente al barril.

Un mejor entendimiento de las dimensiones físicas y del ensamblaje de la tolva, se puede observar en el Anexo A, en los planos 1.4.1 Conjunto Salida y 1.4.2 Piezas Salida.

3.3.1.5 *Trampas*

Las trampas son los espacios físicos donde la separación mediante fases se llevará a cabo.



Figura 43: Render del Sistema Trampas.

En ellas, se encuentra la trampa de ceras, consistente en una expansión de pyrex; la trampa de líquidos, consistente un tubo en U, con una válvula inferior, sumergido en un recipiente lleno de agua-hielo-sal; un filtro, consistente en una expansión rellena de sílica con lana mineral (cuya función es atrapar contaminantes que no hayan sido depositados en las trampas anteriores) y finalmente la bolsa Tedlar donde los gases serán recolectados.

Para asegurar la unión hermética de las piezas de pyrex, se revestirán las uniones mediante la adición de grasa de vacío, y se apretarán mediante pinzas para rótulas.

Por otro lado, la unión entre el sistema Trampas y el sistema Salida será mediante sellos KF, cuya norma es DN10/16 [76], las cuales irán apretando los flanches de pyrex (en el sistema Trampas) y de acero (en el sistema Salida).

Un mejor entendimiento de las dimensiones físicas y del ensamblaje de la tolva, se puede observar en el Anexo A, en los planos 1.5.1 Conjunto Trampas y 1.5.2 Piezas Trampas.

3.3.1.6 Soportes y Ensamblajes

Como se mencionó anteriormente, el sistema anterior será portable, por lo que se instalará en un soporte no fijo en el laboratorio de polímeros. Dado esto, la superficie donde se construirá todo lo anterior, serán planchas de madera, donde las piezas fijas pueden ser atornilladas fácilmente mediante pernos roscalatas. Todo lo referente a los soportes del equipo se puede encontrar en el Anexo A, en el plano 1.6.1 Piezas Soportes.

Por otro lado, se adjunta un plano que detalla en el ensamblaje de todos los sistemas anteriores, señalando de qué manera se unen entre sí. Este plano se puede encontrar en el Anexo A, en el plano 2 Ensamblaje de Conjuntos.

3.3.1.7 Ensamblaje final

Tras todo el armado del reactor, se obtiene un equipo cuyas dimensiones son aproximadamente 0,88 [m] de alto; 0,5 [m] de ancho y 1,26 [m] de largo. A continuación se adjuntan las distintas vistas del ensamblaje final del equipo, cuyos planos se pueden observar en el Anexo A, en el plano 1 Conjunto Completo.

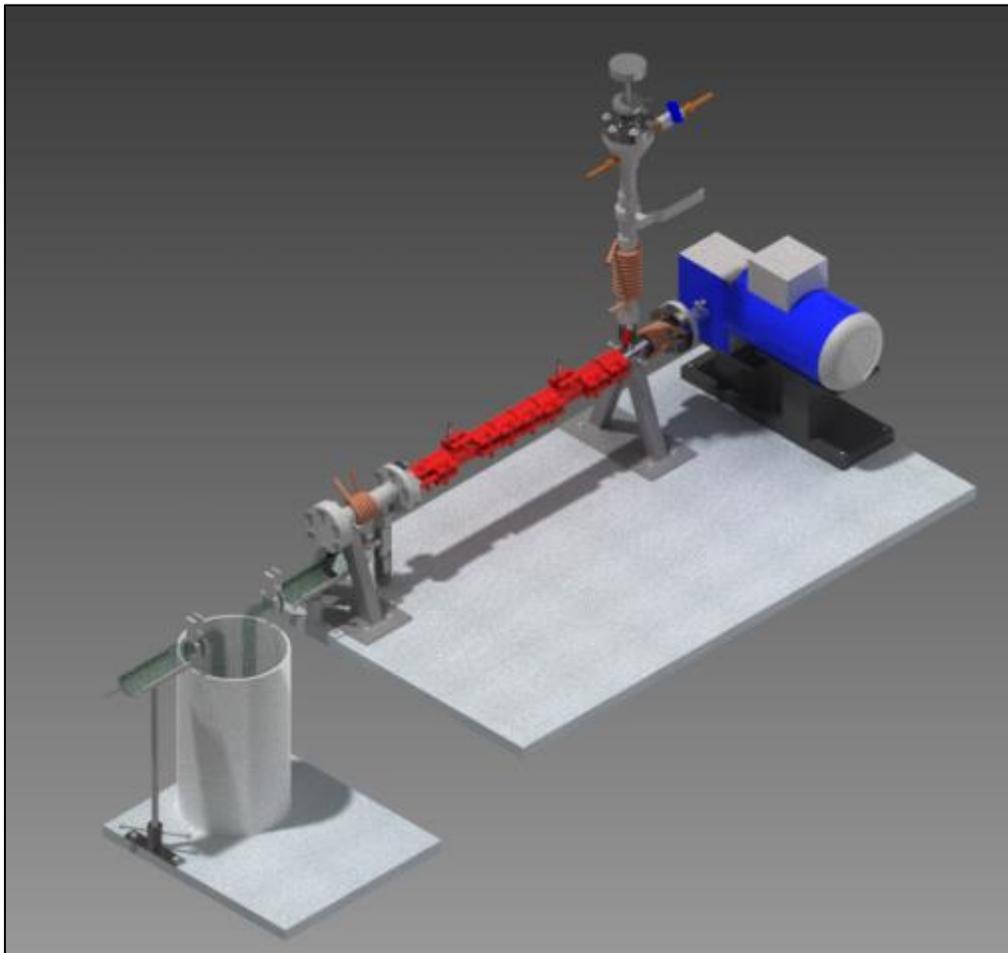


Figura 44: Vista isométrica frontal del reactor.

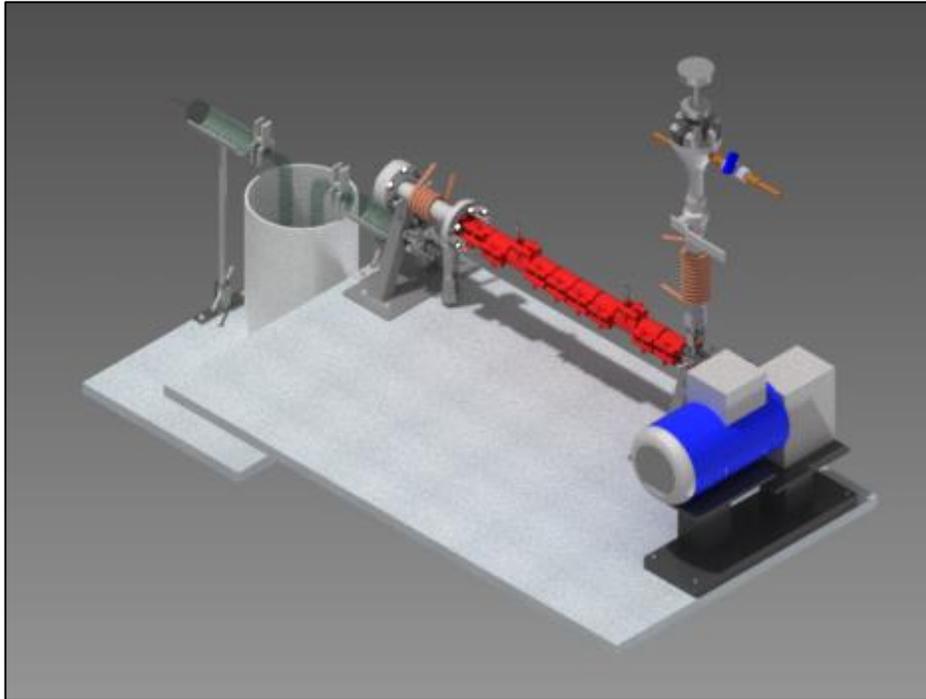


Figura 45: Vista isométrica posterior del reactor.

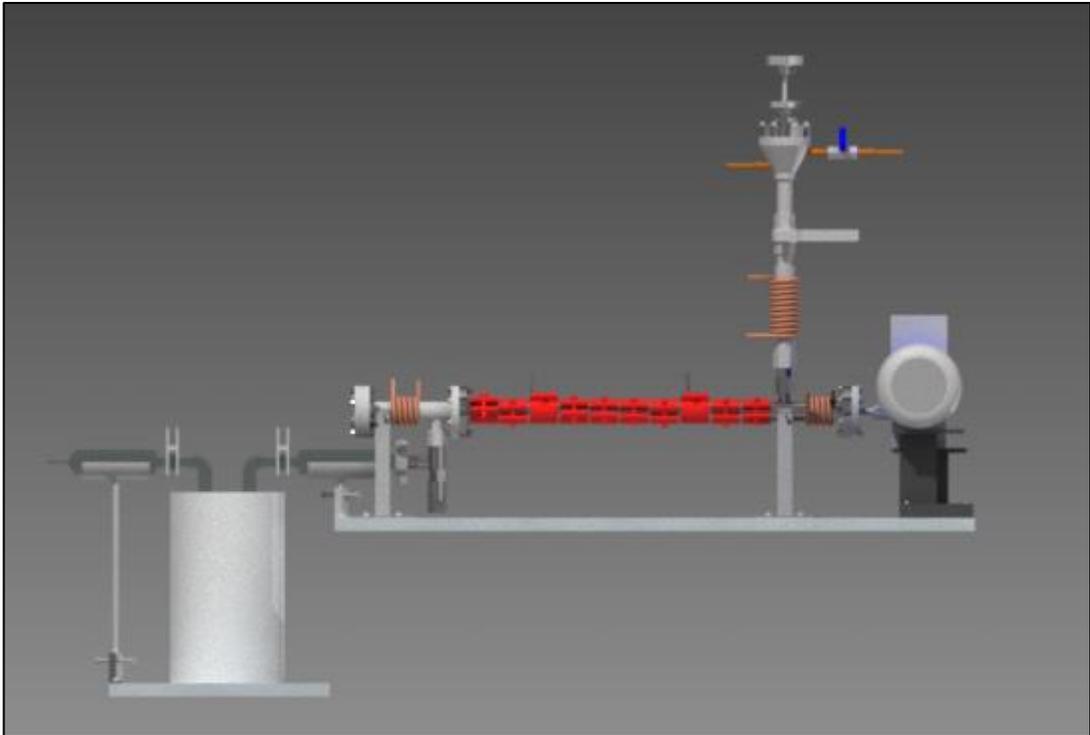


Figura 46: Vista lateral del reactor.

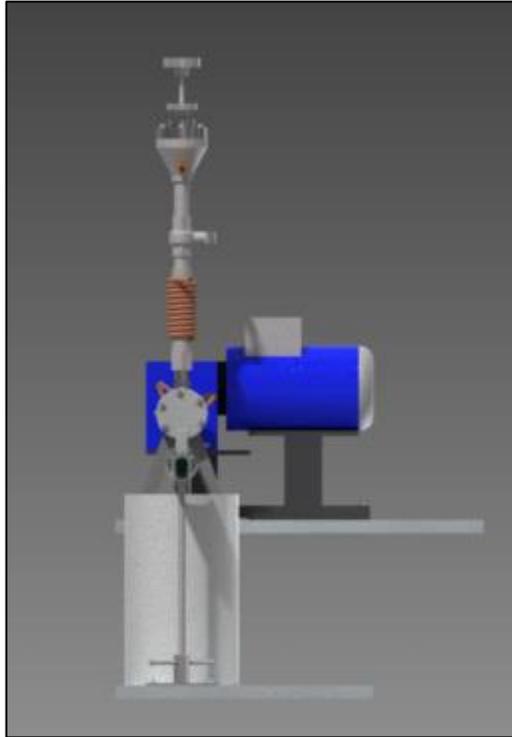


Figura 47: Vista frontal del reactor.

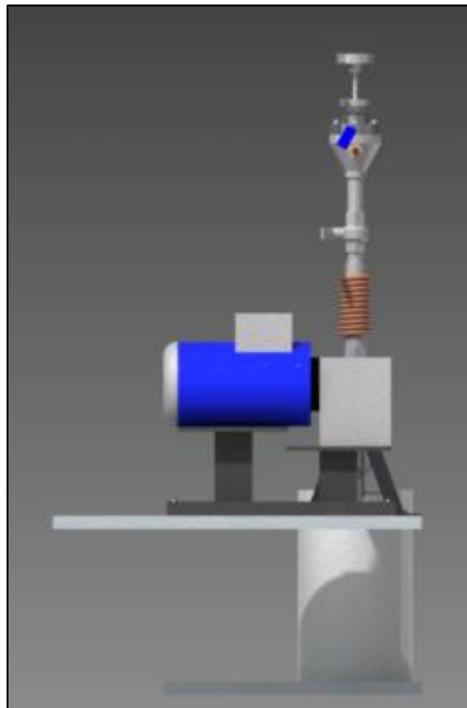


Figura 48: Vista posterior del reactor.

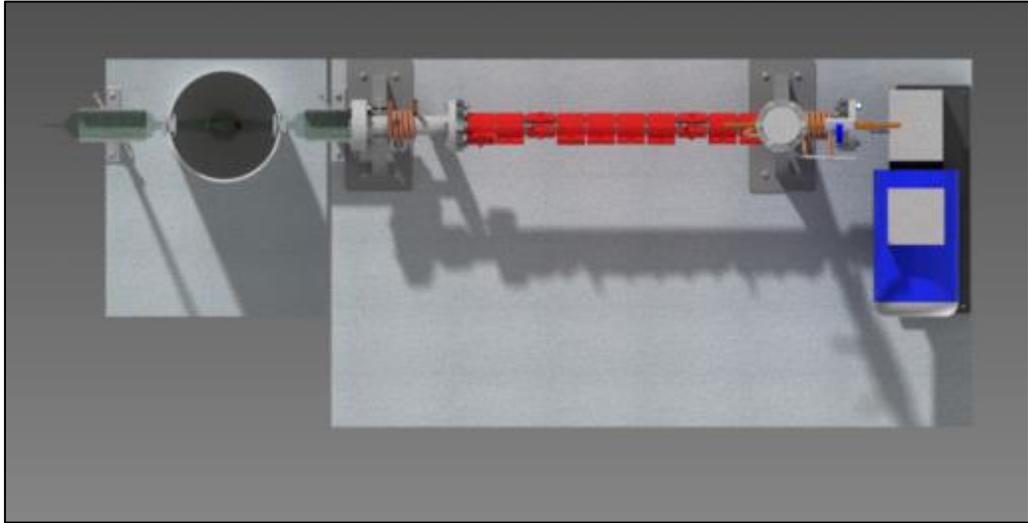


Figura 49: Vista superior del reactor.

Todos los modelos 3d, planos y vistas fueron generados en el programa Autodesk Inventor 2014[®].

3.3.2 Sistema eléctrico

Para la implementación del circuito eléctrico se tomaron las directrices mencionadas anteriormente en la parte del diseño.



Figura 50: Gabinete eléctrico para control el control del reactor.

Cada zona de calefacción consume aproximadamente 4,54 [A] y el motor consume aproximadamente 1,17 [A] en el rango de voltaje utilizado (de acuerdo a la información del fabricante). Esto resulta en un amperaje máximo aproximado a 9,93 [A]. De este modo, la alimentación de todo el sistema es comandada por un termomagnético monopolar de 10 [A], el cual prevendrá las eventuales sobrecargas sobre la línea del laboratorio. Es importante notar que este interruptor corta la fase de la línea eléctrica, por lo que siempre que se opere el reactor se debe asegurar con un marcador de polos que el conductor de la fase es el que está entrando a éste.

Con el fin de cortar la alimentación eléctrica en todo el circuito en caso de emergencia, se instaló un pulsador de emergencia, estilo hongo, normalmente cerrado, seguido al termomagnético monopolar.

Además de lo anterior, se instaló una luz piloto led de color rojo (220 [VAC]), la cual se enciende una vez alimentado el sistema, señalando que el equipo está encendido.



Figura 51: Luz piloto roja y botonera de emergencia.

3.3.2.1 Variador de frecuencia y motor

De la alimentación, la electricidad se dirige hacia el variador de frecuencia quien desfasa los 220 [VAC] a 380 [VAC] trifásicos, los cuales alimentan el motor y se contactan a través de una conexión delta con este último.

Para prevenir que una sobrecarga en el motor afecte al resto del equipo, se instaló un interruptor termomagnético tripolar de 6 [A] (cabe recordar que el amperaje del motor es cercano a los 0,85 [A]). Por otra parte, tras este interruptor se instaló un contactor trifásico (contactor ABB A 9-30-10 [77]) el cual por un lado conduce a un enchufe trifásico de seguridad (enchufe hembra tipo Magic de Tcino) montado en el gabinete eléctrico; y por otro conduce a un switch selector de manilla de dos posiciones normalmente abierto de 10 [A], el cual estará en el panel de control del gabinete eléctrico con el fin de comandar el encendido y el apagado del motor a la frecuencia predeterminada.



Figura 52: Contactor trifásico.

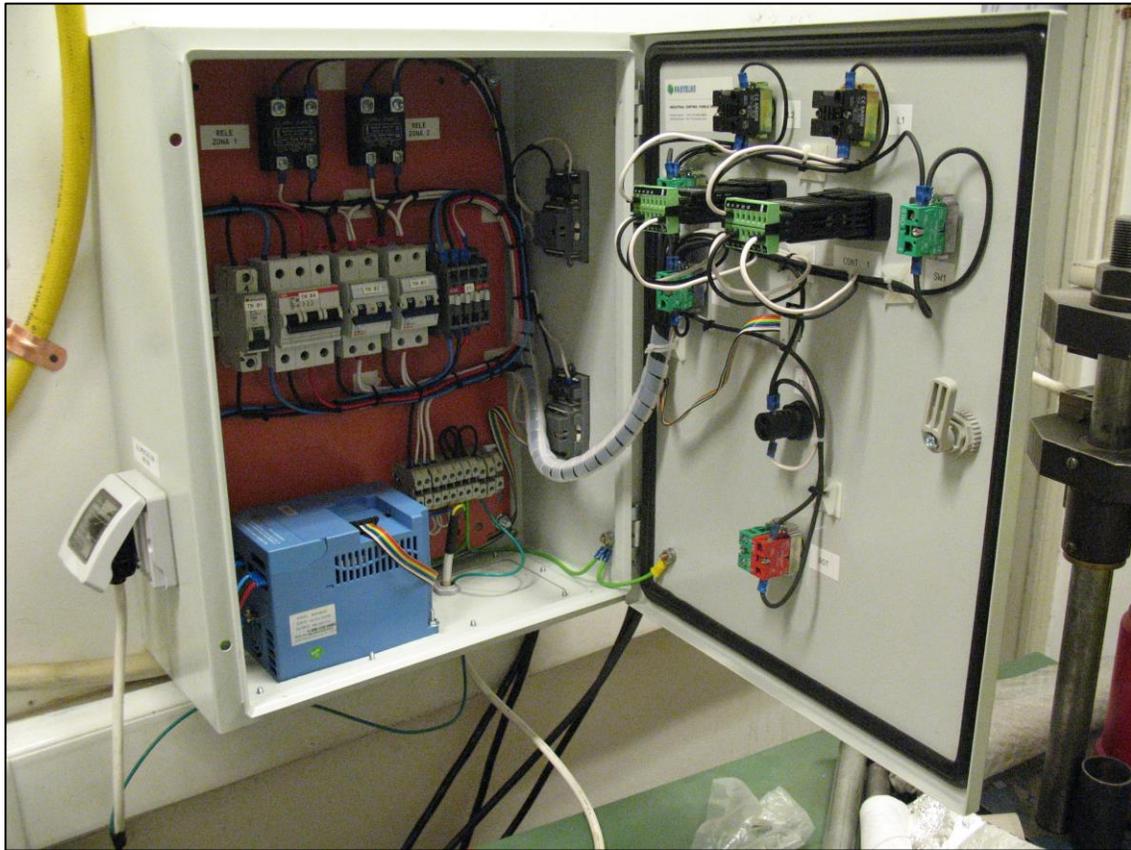


Figura 53: Gabinete eléctrico abierto. En el costado izquierdo se alcanza a apreciar el enchufe Magic que alimenta el motoreductor.

En el enchufe tipo Magic, se conecta al macho respectivo del motoreductor, alimentando el equipo.

El panel del variador de frecuencia fue desmontado de éste, para dejarlo en el panel del gabinete eléctrico, extendiéndole su cable de comunicación, lo cual se puede apreciar en la Figura 50: Gabinete eléctrico para control el control del reactor..

Finalmente, tanto el variador de frecuencia como el motor, fueron conectados a tierra, con el fin de no provocar una descarga eléctrica en el operario en caso de una energización del equipamiento.

3.3.2.2 Circuito de control de temperatura

La alimentación eléctrica, además de dirigirse al variador de frecuencia, se dirige hacia los dos sistemas de control de temperatura.

A cada una de las dos zonas, se le instaló un interruptor termomagnético bipolar de 6 [A] (cabe recordar que el amperaje máximo de cada una de estas zonas será 4,54 [A]) el cual da paso al controlador respectivo. Desde este controlador salen dos señales: una en corriente continua y otra en alterna.



Figura 54: Riel DIN 1/16 donde se montaron los termomagnéticos. De izquierda a derecha se observa el termomagnético monopolar maestro, el tripolar que enciende el motor, y los dos bipolares que conectan las dos zonas de calefacción.

3.3.2.2.1 Circuito de corriente alterna

Posterior al controlador, se instaló un switch selector de manilla de dos posiciones normalmente abierto de 10 [A], el cual tendrá la función de comandar el encendido y el apagado de las zonas de calefacción una vez que se ajuste la temperatura predeterminada. Posterior a ello, la señal se dirige a un contacto en el relé en estado sólido, el cual por un lado alimenta una luz piloto led de color verde (220 [VAC]) (la cual se encenderá cuando los calefactores estén funcionando) y por el otro se dirige hacia un enchufe hembra tipo schuko montado en las paredes del gabinete eléctrico.

El enchufe Schuko hembra se conecta con el macho respectivo, el cual alimenta una serie de borneras ubicadas en cajas de distribución plásticas montadas sobre la base del reactor. Desde estas cajas plásticas salen las conexiones a cada una de las chaquetas calefactoras.

3.3.2.2.2 Circuito de corriente continua

Los controladores tienen transformadores que obtienen corriente continua de salida de bajo voltaje. Esta corriente continua generada tiene la función de enviar la señal para abrir o cerrar el contacto en el relé en estado sólido (provocando el paso de la alimentación hacia las chaquetas calefactoras, ocasionando la calefacción de las zonas); y de enviar y recibir la señal obtenida a través de la termocupla tipo K.

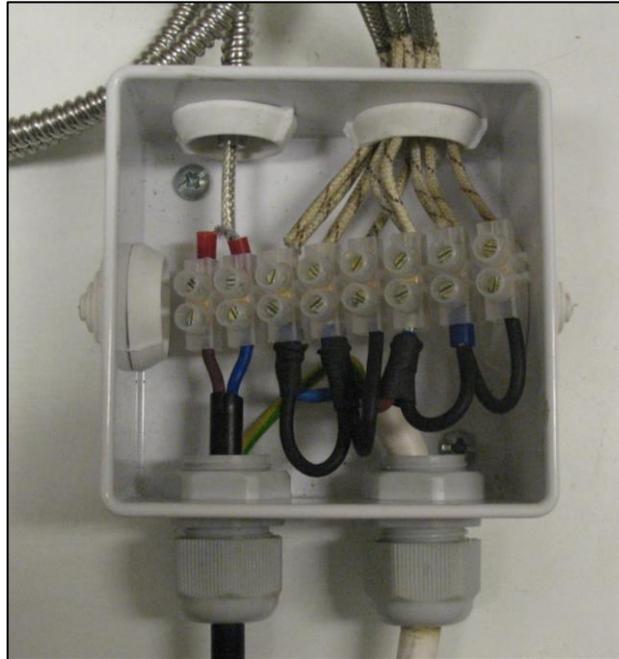


Figura 55: Caja de distribución con borneras en la base del reactor. En ellas se realiza la alimentación de las chaquetas en corriente alterna y de la termocupla en corriente continua.

Consistente con el diseño ergonómico del reactor, la señal de salida del controlador hacia la termocupla se realizó mediante la instalación de enchufes de seguridad hembra (tipo computación Marisio) en el gabinete eléctrico. Este enchufe se conecta al macho correspondiente, el cual se dirige a las cajas de distribución eléctricas montadas en la base del reactor, desde la cual se alimentan las termocuplas.



Figura 56: Enchufes hembra schuko y de computación al costado del gabinete. En estos enchufes se conectan las chaquetas calefactoras y la termocupla respectivamente.

3.3.3 Otras consideraciones

Todo el alambrado realizado se implementó ordenadamente mediante la instalación de líneas organizadas mediante un sistema de calugas adhesivas, amarras plásticas y espiral plástico.

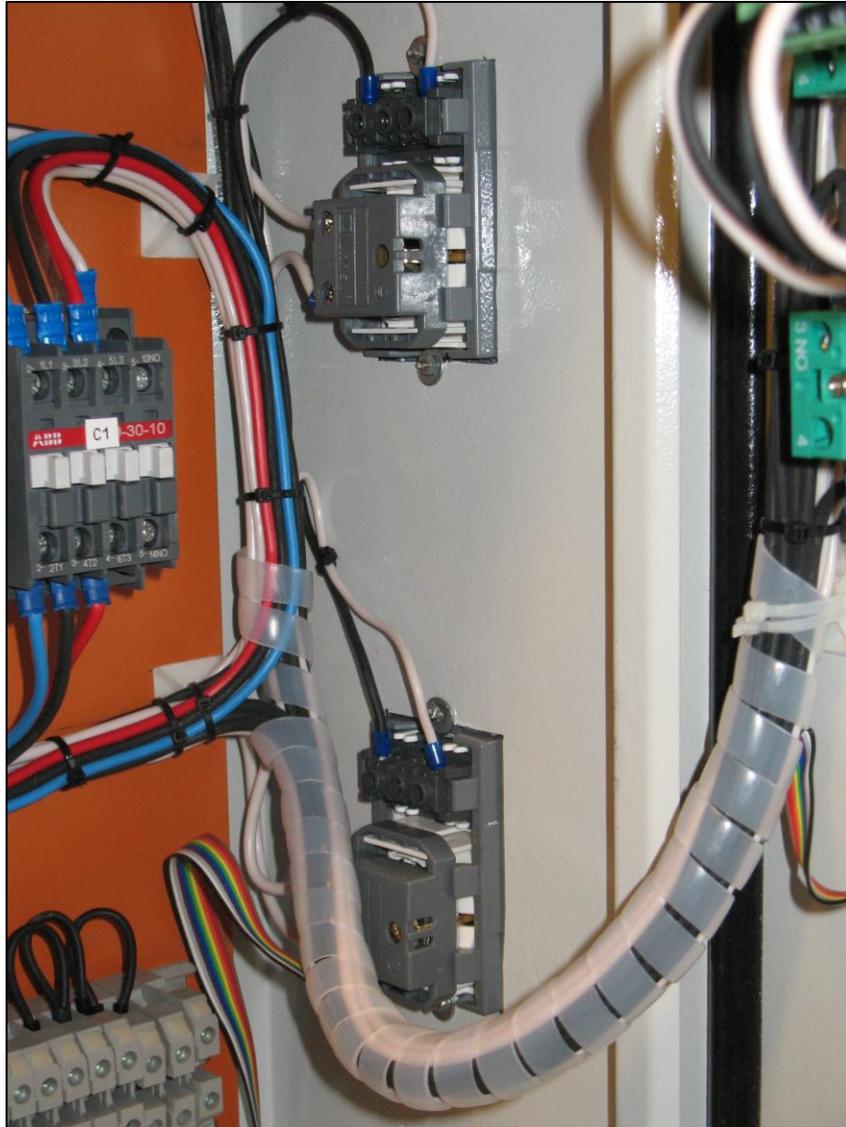


Figura 57: Ordenamiento del alambrado. Se observan las amarras plásticas, el espiral plástico y las calugas adhesivas.

La distribución de la alimentación a los distintos puntos necesarios, se realizó mediante la instalación de un riel DIN 1/16, donde se ubicaron borneras encargadas de distribuir la fase, el neutro y la tierra de la alimentación monofásica.

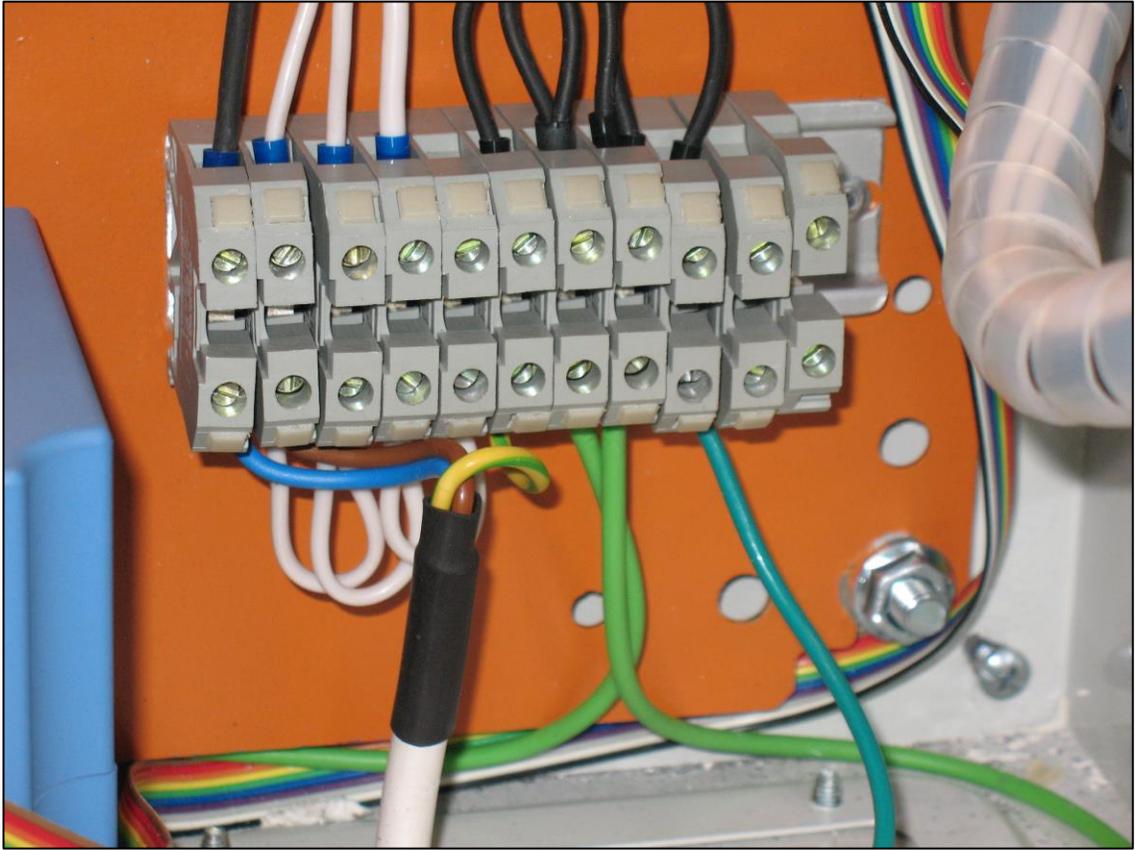


Figura 58: Borneras ubicadas en el gabinete eléctrico para la distribución de la alimentación.

Los cables referidos a las zonas de calefacción se señalaron con termocontráctiles de colores rojo y azul especificando la unión de éstos con su respectivo enchufe hembra.



Figura 59: Termocontráctiles instalados en los enchufes.

Todas las conexiones eléctricas de los conductores se realizaron utilizando terminales eléctricos recubiertos en soldadura, asegurando una conexión firme y más perdurable en el tiempo.

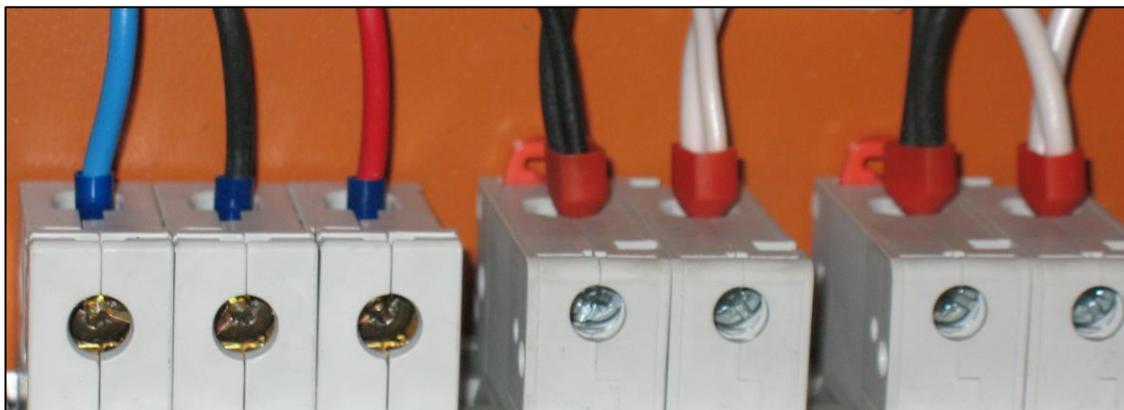


Figura 60: Conexiones eléctricas de los conductores mediante terminales.

Cada dispositivo instalado en el gabinete eléctrico se etiquetó consecuentemente de acuerdo a lo establecido en el esquema eléctrico realizado, el cual se puede observar en el Anexo A, en el plano 3 Diagrama Elemental de Control.

El dibujo del esquema eléctrico fue realizado mediante el programa Autodesk Autocad 2013 ®.

3.3.4 Alimentación de otros insumos

Los insumos necesarios para operar el reactor son nitrógeno y agua. Para cada uno de estos se realizó la instalación correspondiente para su alimentación adecuada.

3.3.4.1 Alimentación de nitrógeno

Como se vio anteriormente, en la tolva de entrada se instalaron las conexiones hembra para el ingreso y salida del nitrógeno gaseoso, el cual será alimentado desde un balón con conexión rápida. De este modo, se unió el equipo con el balón mediante una manguera de silicona, la cual se conecta con una espiga de bronce, la que a la vez tiene una conexión macho compatible con el hilo interior de la tolva.

Por otro lado, la salida tiene una copla unida a una mini válvula de bola encargada de abrir o cerrar esta línea.

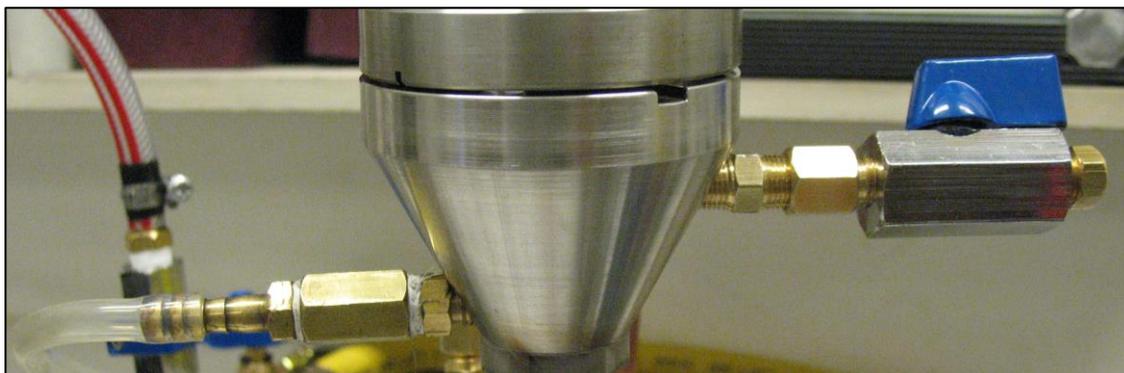


Figura 61: Conexiones para la entrada y salida de nitrógeno en la tolva.

3.3.4.2 Alimentación de agua

Para la alimentación de agua, se instaló una T en la línea del laboratorio, la cual se unió a una válvula de compuerta maestra encargada de alimentar el sistema. Esta instalación se unió a una manguera la cual ingresa a una cruz de bronce mediante una espiga de bronce. En pos de regular in situ el flujo de agua, se instaló otra válvula de compuerta previa a la cruz.



Figura 62: T, válvula de compuerta y manguera de alimentación instalada en la línea del laboratorio.

Desde la cruz, salen los tres flujos hacia las zonas de refrigeración respectivas por medio de una manguera que se une con el serpentín por medio de la acción de abrazaderas. Cada uno de estos flujos posee una mini válvula de bola en pos de independizar los circuitos.

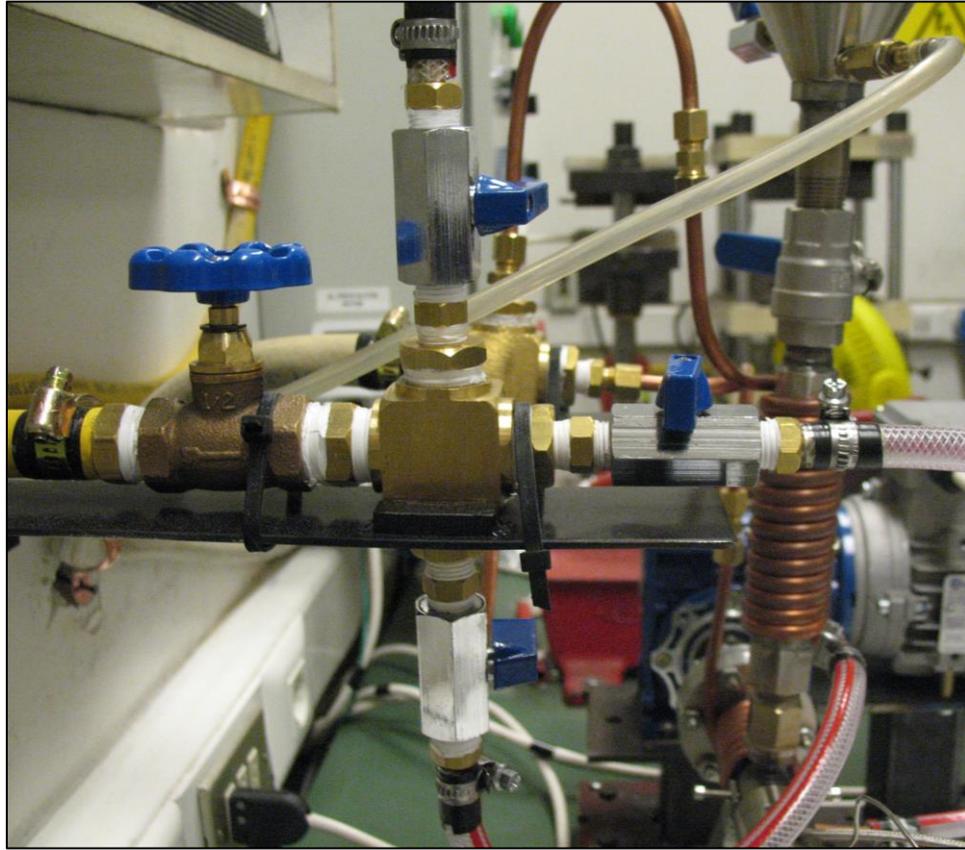


Figura 63: Sistema de alimentación de agua.

La salida del agua tiene el mismo principio, sólo que en vez de manguera se realizaron conexiones con cobre recocido (por precaución ante una eventual operación a mayores temperaturas, lo cual dañaría la manguera).

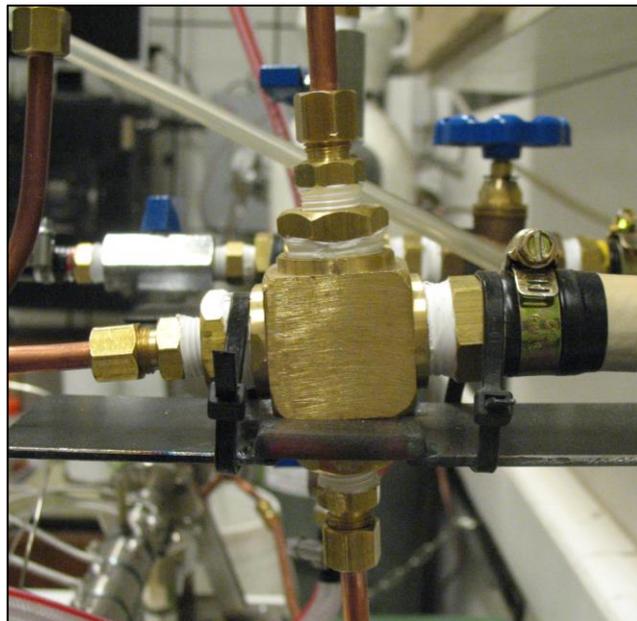


Figura 64: Sistema de salida de agua.

Finalmente, la manguera que reúne los 3 circuitos de agua, va a dar al desagüe del laboratorio.

3.3.5 Montaje final

Finalmente, el sistema completo del reactor se instaló en el laboratorio de polímeros. A continuación se adjunta una fotografía del montaje final.



Figura 65: Fotografía del montaje final del reactor.

3.4 Puesta en marcha del reactor

Posterior a toda la implementación anterior, se realizó la puesta en marcha del equipo.

La puesta en marcha consistió principalmente en la obtención de las curvas experimentales para la utilización del equipo y del estudio de éste con el fin de desarrollar un protocolo de operación adecuado.

3.4.1 Calibración de las termocuplas

Se chequeó la calibración de las termocuplas compradas posicionándolas en un medio bajo el control de otras dos termocuplas ya calibradas. Para 5 distintas temperaturas, las termocuplas adquiridas midieron el mismo valor que las otras dos termocuplas ya calibradas, con lo que se puede asegurar su correcta calibración.

3.4.2 Obtención de una curva experimental de temperatura

Lo primero que se realizó fue la obtención de una curva experimental de temperatura que asociara la obtenida en el interior del reactor con las detectadas en las termocuplas.

Se revisó la diferencia de temperatura existente entre las termocuplas propias del reactor y la temperatura experimental al interior de éste (midiendo con una termocupla portátil), encontrándose que estas distaban considerablemente. Estas diferencias se muestran en el siguiente gráfico:

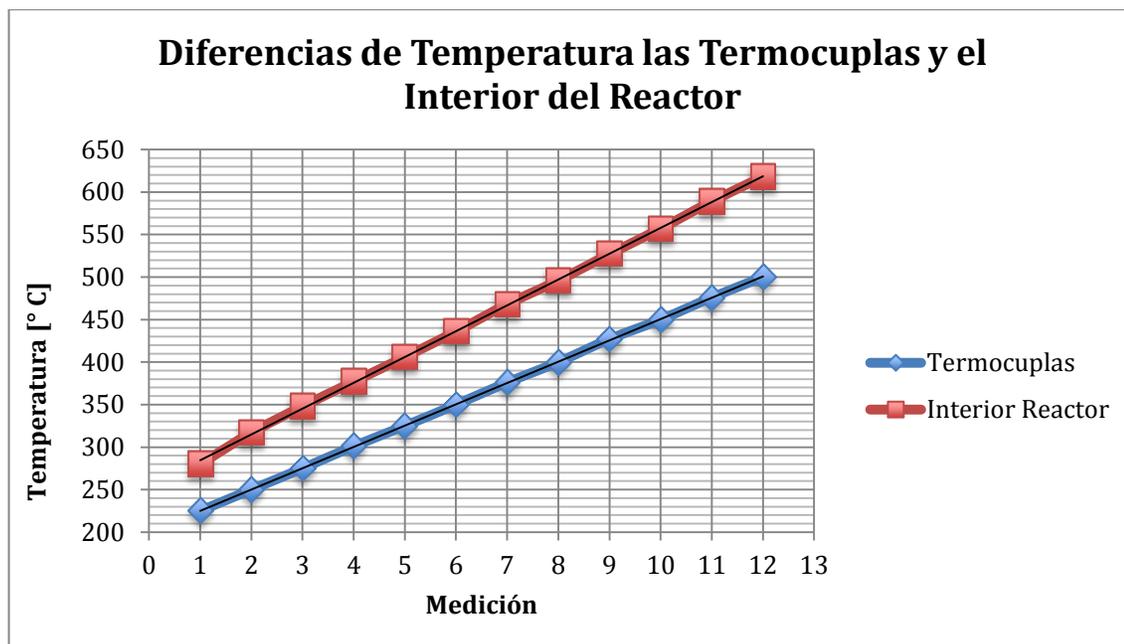


Figura 66: Temperaturas de termocupla e interior del reactor en estado estacionario.

Para realizar lo anterior, se procedió a medir a desde 225 [°C] hasta 500 [°C] cada 25 [°C] tanto en la zona 1 como en la zona 2, esperando a que por cada medida el sistema alcanzara el estado estacionario. Luego de ello se registraron los valores que se ven en el gráfico.

Como se puede apreciar, la serie de temperatura al interior del reactor se distancia aproximadamente 55 [°C] en la primera medición, llegando a un delta equivalente a 118 [°C] en la última medición. Además de ello, se aprecia que estas diferencias aumentan progresivamente y de manera lineal (como se observa en los coeficientes de determinación de ambas series). Al ser estos coeficientes, cercanos a 1, se procedió a graficar la temperatura del interior del reactor en función de la temperatura detectada por las termocuplas, obteniéndose lo siguiente:

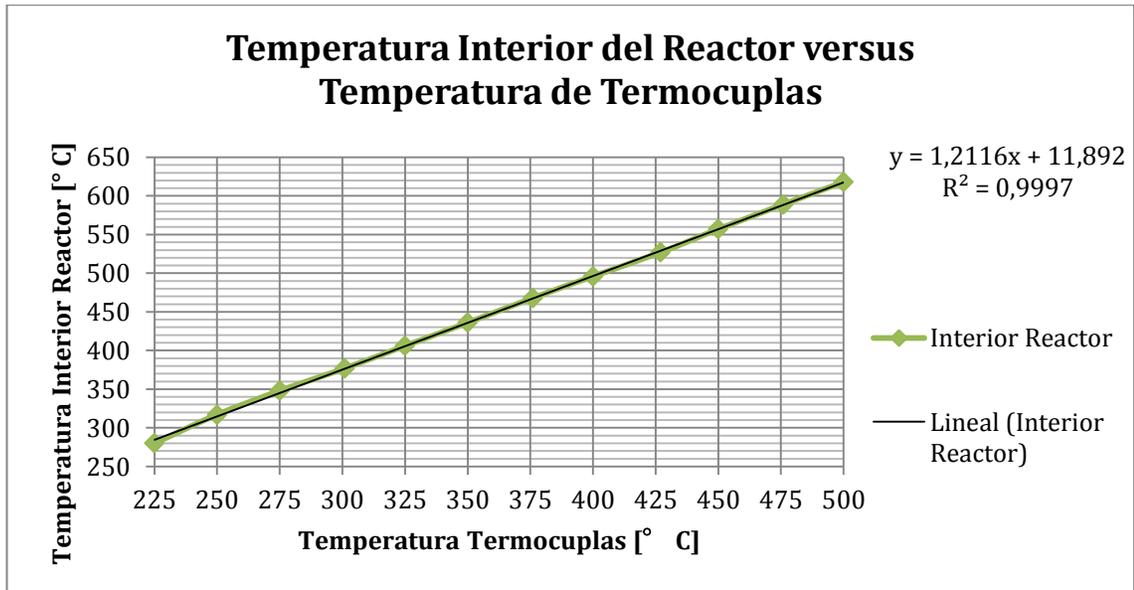


Figura 67: Curva experimental para la temperatura al interior del reactor.

La nueva gráfica nuevamente es lineal con un coeficiente de determinación muy cercano a 1 y una ecuación de la recta igual a:

$$y = 1,2116 \cdot x + 11,892$$

De este modo, con la fórmula anterior es posible la obtención de la temperatura del lecho del reactor en función de lo marcado en las termocuplas.

Las fuentes de error que explican este comportamiento son diversas y complejas, las que podrían ser pérdidas térmicas por conducción tanto axiales como radiales, posición de termocuplas (no se puede saber de manera certera si la termocupla del interior del reactor está en contacto con la pared interior del reactor; ni si está inmediatamente debajo de una chaqueta calefactora), presencia de gas en el interior del porta-termocupla en la zona 2, o si el contacto de las termocuplas con su respectivo porta-termocupla está siendo completo o parcial (las termocuplas miden en la punta, pues si el contacto es en otra zona o es realizado de manera parcial, los valores se afectan).

De todo lo anterior, se concluye que la ecuación obtenida es un método efectivo de predicción de la temperatura interior del reactor a partir de lo que se muestra en el panel de control.

3.4.3 Obtención de una curva experimental de velocidad de giro

El giro del tornillo se controla mediante la frecuencia seleccionada en el variador. Ante lo anterior, con el fin de conocer la velocidad de giro del tornillo en función de la frecuencia entregada al variador, se construyó una curva experimental.

El resultado de lo anterior se adjunta en la Figura 68: Velocidad de giro del motor en función de la frecuencia del variador.

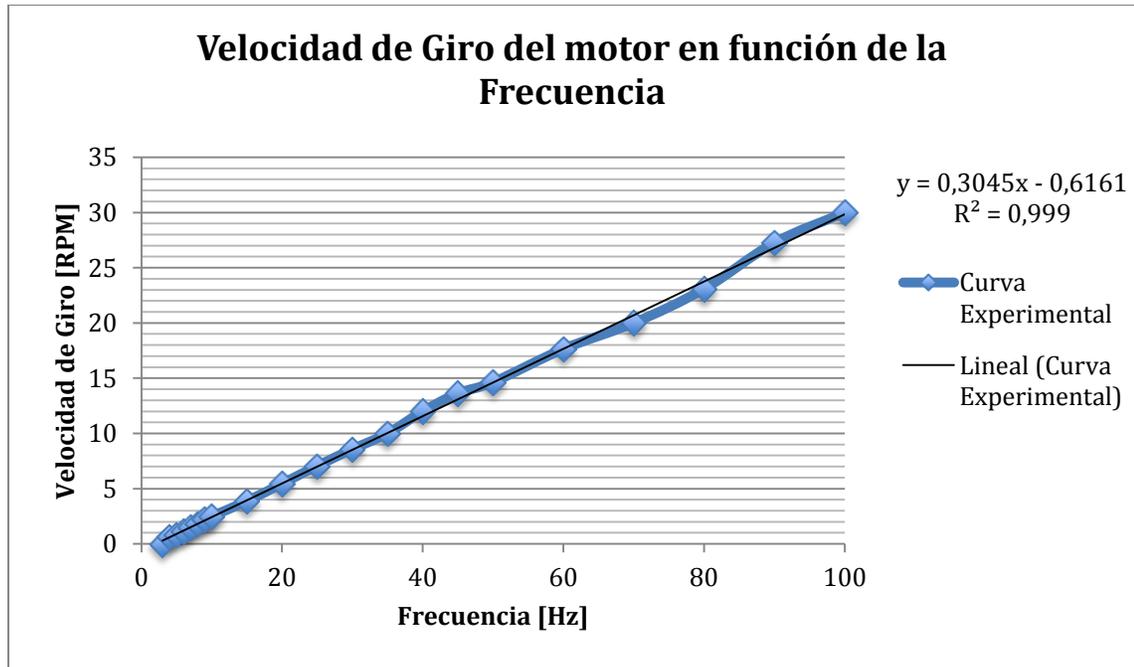


Figura 68: Velocidad de giro del motor en función de la frecuencia del variador.

Para la realización de lo anterior, se contaron las revoluciones del tornillo en un minuto con un cronómetro. Se realizó lo anterior entre 3 a 10 [RPM] cada 1 [RPM]; entre 10 y 50 [RPM] en intervalos de 5 [RPM]; y finalmente de 50 a 100 [RPM] para intervalos de 10 [RPM]

Como se puede apreciar el coeficiente de determinación de la curva experimental es casi 1, por lo que se puede asegurar que se obtuvo una relación lineal. La ecuación de esta relación lineal se adjunta a continuación:

$$y = 0,3045 \cdot x - 0,6161$$

De esta manera, la ecuación anterior determina la velocidad de giro del tornillo en función de la frecuencia ingresada al variador.

3.4.4 Amperaje experimental del equipo

Con el fin de verificar que el termomagnético monopolar esté bien dimensionado experimentalmente, se procedió a conectar un multímetro con pinza en la alimentación eléctrica del reactor.

Se procedió a encender el reactor y a hacerlo trabajar a máxima potencia (con las chaquetas calentando sin rampa de temperatura y con el motor funcionando normalmente), obteniéndose un valor de 8,9 [A], verificando que el termomagnético monopolar de 10 [A] está bien dimensionado y preparado para apagarse en caso de sobrecarga. De este modo, la potencia máxima del equipo para 220 [VAC] corresponde a 2 [kW] aproximadamente.

3.4.5 Observación de fugas

Previo a la operación del equipo, el reactor se selló en todas sus uniones y se ingresó un flujo alto de nitrógeno gaseoso con el fin de visualizar los puntos donde existan fugas desde el interior.

Para ello, todas las uniones herméticas se cubrieron con una película delgada compuesta de una mezcla de agua con detergente, capaz de generar burbujas en caso de detectar fuga.

3.4.5.1 Uniones hilo hembra – hilo macho a baja temperatura

Los sectores que tenían uniones hilo hembra e hilo macho a bajas temperaturas con fuga, fueron recubiertos con teflón. Estos sectores se encuentran principalmente en las conexiones realizadas en el sistema Tolva.

3.4.5.2 Uniones hilo hembra – hilo macho a alta temperatura

El teflón se degrada a altas temperaturas, por lo tanto, no se puede utilizar en sectores donde exista este efecto. Tal es el caso del sistema Salida, donde en vez de unir los hilos con teflón, se empleó silicona RTV en sus uniones.

La silicona también se utilizó para unir el pyrex a la empaquetadura de grafito en el sello KF.

Cabe mencionar que la silicona utilizada, tras ser aplicada, demora 24 [h] en estar curada, haciendo efectivo su funcionamiento.

3.4.5.3 Uniones de rótula a través de pyrex

Como se mencionó anteriormente, las fugas en el sistema Trampas, se solucionaron mediante la aplicación de grasa de vacío en las uniones respectivas. Esto también se aplicó entre la unión de la manguera de silicona que va a la bolsa Tedlar y el filtro de pyrex.

3.4.6 Pruebas preliminares

Para la familiarización con el reactor, se realizaron pruebas preliminares para comprender el funcionamiento y operación de éste.

3.4.6.1 Condiciones de operación

Las pruebas realizadas consistieron en pirólisis del tipo térmico (sin adición de catalizador) sobre polietileno de baja densidad del proveedor DOW Chemical, código 748I [78]. A continuación se adjuntan algunas propiedades de este plástico:

Tabla 10: Ficha técnica del PEBD utilizado [78].

Densidad [g/cc]	0,921
MFI (2,16 [kg], 190 [°C]) [g/10 min]	7,0
Temperatura de Fusión [°C]	110
Diámetro del Pellet [mm]	5
Alto del Pellet [mm]	3

La carga de plástico utilizado para cada una de estas reacciones fueron de 10 [g]. Las temperaturas utilizadas para estas experiencias, por su parte, correspondieron a 480 [°C] en la zona 1 de calentamiento, y a 520 [°C] en la zona 2 (ambas obtenidas de acuerdo a la curva de calibración en el interior del reactor señalada en el Título 3.4.2).

Por otra parte, el motoreductor fue operado a una velocidad de 2 [RPM] equivalentes a una frecuencia de 8,59 [Hz] en el variador correspondiente. Con lo anterior, el tiempo de residencia teórico para un sólido corresponde a 25 [min]. El tiempo de residencia utilizado fue escogido en base a los buenos resultados obtenidos por *Aguado et al.* (2002) [32] en la pirólisis térmica en un reactor de tornillo operado a 3 [RPM]. El tiempo total de reacción fue de 50 [min], el cual es superior al tiempo teórico de residencia. Lo anterior se ha decidido así con el fin de asegurar que toda la carga de plástico ingresada, termine su recorrido.

El gas portador fue nitrógeno gaseoso extra puro (proveído por AGA) el cual tuvo un flujo cercano a los 0,6 [mL/seg].

3.4.6.2 Metodología de operación

Durante las pruebas preliminares se utilizó el siguiente protocolo de partida:

- Purgar 3 veces consecutivas las bolsas Tedlar con nitrógeno gaseoso con el fin de desplazar cualquier traza de aire no deseado. Estas bolsas aun no se conectarán al equipo, pues el filtro estará funcionando como salida del nitrógeno que desplazará el aire interior.
- Apretar todas las uniones del equipo (en aquellas uniones donde sea necesario, cambiar el teflón, la silicona RTV o la grasa de vacío).
- Conectar la alimentación de nitrógeno con un flujo alto y hacerlo circular por todo el volumen del reactor, hasta su salida por el filtro.

- Encender el equipo y calefaccionar a las temperaturas deseadas, asegurando que se haya alcanzado el estado estacionario.
- Refrigerar las zonas que se estimen convenientes mediante los serpentines.
- Chequear las fugas mediante mezcla de detergente y agua.
- Ajustar la frecuencia del variador sin encender el motor.
- Conectar la bolsa Tedlar transcurrido un tiempo de 20 [min], al mismo tiempo que se cierra la válvula de bola de la tolva.
- Abrir la mini válvula de bola de la tolva, generando la salida del nitrógeno en la tolva.
- Abrir la brida superior de la tolva y cargar el plástico.
- Cerrar y esperar 5 [min] a que salga el aire contaminante del volumen respectivo.
- Conectar el rotámetro del laboratorio a la espiga conectada en la mini válvula de bola y regular el flujo de nitrógeno necesario.
- Una vez realizado todo lo anterior, encender el motor y abrir la válvula de bola, dejando caer la mezcla al tornillo.

3.4.6.3 *Comportamiento del reactor*

Se realizaron 3 pruebas preliminares para poner en marcha el equipo. Tras la ejecución de estas se fueron diagnosticando diversos problemas, los que se fueron solucionando a medida que aparecieron.

3.4.6.3.1 Carencia de un agitador mecánico

En la primera implementación del reactor, el sistema Agitador, mencionado en los títulos anteriores, no existía. La construcción de este conjunto se hizo necesaria tras observar que al iniciar la reacción los pellets no ingresaban al reactor de manera sencilla, dándose el caso de que las fuerzas de fricción de los pellets contra las paredes de la entrada al barril y entre los mismos pellets fueron superiores al peso de éstos, ocasionándose un estancamiento en la entrada al barril. Junto con lo anterior, se observó que en los primeros centímetros de tornillo, efectivamente logró entrar una ligera porción de plástico, el cual demostró haberse fundido. Sin embargo éste no avanzó hacia el lecho del reactor debido a que se adhirió a las paredes del barril, haciendo que el tornillo resbalase por sobre él, impidiendo su transporte y posterior reacción.

De lo anterior se logró suponer dos cosas. La primera era que se requería un dispositivo que revolviere los pellets dentro de la tolva a modo de facilitar su ingreso al tornillo. La segunda era que este mismo sistema necesitaba poseer un movimiento vertical capaz de hacer presión sobre los pellets, generando un empuje capaz de evitar la adhesión del plástico fundido a las paredes del barril en los centímetros iniciales del reactor. De este modo, se implementó el sistema Agitador, solucionando los problemas anteriores.

3.4.6.3.2 Expansión térmica

Como se mostró en la Sección 3.2.4.1.1, la expansión térmica radial entre el tornillo y el barril hace que la tolerancia a temperaturas altas sea muy pequeña (como por ejemplo 0,03 [mm] a 600 [°C]). De este modo, cualquier factor de error acarreado desde la implementación podría

generar roces, desgaste o incluso la detención del giro del motor (factores como la precisión en los cortes o el alineamiento del tornillo).

Las piezas mecánicas fabricadas pueden ser mandadas a hacer de manera precisa, pero siempre existirá una diferencia en las dimensiones de lo diseñado y lo implementado. En particular, cuando el reactor se operó con sus zonas a 480 y 520 [°C], se alcanzaron valores mínimos de tolerancia (cerca de 0,025 [mm]), donde por efectos de precisión, se originaron sonidos producto del roce entre el tornillo y el barril. Además de ello, se presume que existió un roce considerable entre los bujes de bronce fosfórico y el eje del tornillo junto con una expansión térmica lineal no considerada en el tornillo. Esta expansión lineal se estimó mediante la siguiente fórmula:

$$\Delta L = L_0 \cdot \alpha \cdot (T_f - T_i)$$

Ecuación 21: Expansión térmica lineal del tornillo.

Donde:

- ΔL [mm]: Expansión térmica lineal en el tornillo.
- L_0 [mm]: Largo inicial del tornillo.

Suponiendo una temperatura de 500 [°C] dentro del reactor y considerando el largo como la parte hilada del tornillo sinfín (510 [mm]), se obtiene una expansión lineal considerable equivalente a:

$$\Delta L = 510 [mm] \cdot 17 \cdot 10^{-6} \left[\frac{1}{K} \right] \cdot (480 [K]) = 4,2 [mm]$$

Los factores mencionados anteriormente son capaces de dificultar el giro del tornillo haciendo incluso que éste se suelte de la chaveta, caso que efectivamente sucedió en la primera prueba preliminar.

Bajo este nuevo escenario, se procedió a ir puliendo los sectores que presentaban sonidos, de manera experimental. En el caso del diámetro del tornillo, éste se pintó con un plumón indeleble, el cual tuvo la función de indicar los roces operativos de éste con el barril (los sectores que rozaban con el barril desgastaron la pintura del plumón). Así mismo, se pulieron los bujes y se acortaron un par de milímetros en el eje del tornillo.

La consecuencia más importante de todo lo anterior fue la clara reducción del diámetro del tornillo desde 20 [mm] hasta 19,3 [mm], obteniéndose una profundidad de canal en el tornillo equivalente a 4 [mm] y una nueva tolerancia de 0,85 [mm]. Con lo anterior el volumen de reacción del reactor es cercano a los 95 [mL].

Tras haber pulido las piezas después de reiteradas iteraciones, el reactor operó sin complicaciones producto de la expansión térmica.

3.4.6.3.3 Falta de calefacción en la salida

Tras los arreglos anteriores, se lograron realizar pruebas donde todo el polímero ingresó al tornillo. De este modo, se logró realizar la primera reacción sin acumulación de polímero en la tolva, durante los 50 [min] contemplados.

En esta primera reacción, no se observaron productos en ninguna de las trampas de pyrex. Luego de desmontar el reactor se observó que estos productos estaban acumulados en el sifón de sólidos en estado líquido, el cual al ser contactado a temperatura ambiente, se solidificó, teniendo una textura muy parecida a las ceras.

Lo anterior se produjo debido a un fuerte gradiente de temperatura en el sector de la salida, el cual hizo condensar todos los productos generados. Para comprobar lo anterior, se instaló una termocupla portátil en la pared exterior del sifón, mostrando una temperatura que no superaba los 100 [°C]. De este modo, al no existir una temperatura alta que favorezca el estado mayoritariamente gaseoso de los productos, los compuestos generados condensaron en tal receptáculo, incapacitando a las trampas de pyrex de cumplir su trabajo.

Para estudiar lo anterior se utilizó una banda calefactora flexible, controlada a través de lazo abierto mediante un autotransformador (también conocido como variac). Esta cinta flexible recubrió todo el sistema Salida, y se ajustó al máximo valor posible, entregando temperaturas máximas cercanas a los 265 [°C] (medidas por medio de una termocupla portátil en la pared interior de la T del sistema Salida).

Realizado esto, se llevó a cabo otra reacción, con la banda calefactora flexible funcionando. El efecto obtenido fue un claro desplazamiento parcial de los productos desde el sifón hacia la trampa de ceras, en la cual condensaron líquidos de color amarillento de aspecto similar a la gasolina. Por otro lado, en el sifón se siguieron obteniendo ceras.

Todo lo anterior lleva a suponer que para la correcta función de las trampas de acuerdo al comportamiento originado en el reactor, se requiere que el sistema Salida se encuentre a la misma temperatura que la utilizada en la Zona 2 con el fin de que no existan gradientes bruscos de temperatura que hagan condensar compuestos indeseados dentro del sifón de sólidos. Lo anterior no pudo ser ejecutado debido a que la banda calefactora adquirida no pudo originar temperaturas más altas que los 265 [°C].

De este modo, todas las reacciones posteriores, incluyen la adición de una banda calefactora en el sistema Salida, regulada a una temperatura cercana a los 265 [°C] (medidos en la pared interior de la T de salida).

3.4.6.3.4 Remanente sólido en la entrada del tornillo

Como se mencionó anteriormente, para favorecer el ingreso del plástico desde la tolva al tornillo, se instaló un dispositivo agitador, el cual aparte de mover los pellets gracias a su acción radial, es capaz de empujarlos hacia el tornillo mediante su movimiento vertical con el fin de evitar que el plástico ya fundido se adhiera en las paredes del barril.

Para que ocurriera el avance del plástico fundido en el sector inicial del tornillo, era necesario el empuje proporcionado por el agitador. Sin embargo cuando la carga de polímero de la tolva va ingresando al tornillo, se alcanza un punto en el cual el dispositivo de agitación no puede seguir empujando, haciendo que se adhiera cierta cantidad de plástico a la pared interior del barril.

De este modo, tras las pruebas preliminares, se observó la acumulación de plástico en la pared interior del barril, en los primeros centímetros de la sección hilada del tornillo.

Cabe mencionar que el reactor al ser utilizado de manera continua (efecto para el cual fue diseñado) evita el problema de la acumulación de este plástico en la entrada del tornillo. Lo anterior, debido a que al funcionar continuamente, siempre habrá una masa que esté desplazando este remanente hacia el interior, evitando la acumulación, excepto cuando el reactor se detenga (en cuyo caso, nuevamente se observará este remanente, pero con una mayor producción de combustibles de por medio).

3.4.6.3.5 Poca captura de compuestos gaseosos

En las pruebas preliminares, se observó que pese a chequear constantemente las fugas, la bolsa Tedlar no se infló tanto como se esperaba en las reacciones.

El flujo volumétrico de nitrógeno utilizado en las reacciones fue cercano a 0,6 [mL/s], lo cual se traduce en un ingreso de 1800 [mL] al reactor en los 50 [min] de reacción sumado al volumen de nitrógeno que ya ocupaba el reactor y al gas generado mediante pirólisis en los productos (por lo demás, se calculó que aproximadamente un 25% del polímero ingresado fue transformado a gas).

El flujo de nitrógeno fue bastante bajo, principalmente con el motivo de asegurar que la bolsa Tedlar (de capacidad 2 [L]) diera abasto para todo lo generado en la reacción. En caso de que esta bolsa hubiese sido de mayor capacidad, el flujo también podría haber sido aumentado. Por otra parte, un aumento en el flujo volumétrico gaseoso de nitrógeno en el reactor se traduce en una mayor velocidad de este gas, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$v_{N_2} = \frac{Q_{N_2}}{A_{reactor}}$$

Ecuación 22: Velocidad del nitrógeno gaseoso en el reactor.

Donde $A_{reactor}$ es el área transversal de la cañería por donde transita el flujo y Q_{N_2} es el flujo volumétrico ingresado al reactor. Claramente el área transversal no es sencilla de ser obtenida debido a que a lo largo del reactor existen diversas singularidades que van modificando lo anterior. Sin embargo, considerando un área transversal fija, un aumento de flujo volumétrico de nitrógeno se traduce en una mayor velocidad en el reactor. Esta mayor velocidad determina el tiempo de residencia que tienen los compuestos gaseosos en pasar por las respectivas trampas. De este modo, con un flujo volumétrico alto, se dificulta la condensación de los productos gaseosos donde corresponde (se intentó realizar una reacción con un flujo volumétrico mayor, haciendo que algunas ceras alcanzasen a condensar en el filtro).

De este modo, el flujo de nitrógeno se utilizó con una magnitud baja para no llenar la bolsa Tedlar y de asegurar la condensación completa de productos en los sectores correspondientes.

Por otro lado, se iluminó con una linterna la trampa de ceras y se pudo observar cierto flujo gaseoso (parecido a neblina) que recirculaba en este sector, el cual al llegar a la pared terminal de la expansión, daba la vuelta y reingresaba al reactor por el flanche. Además se observó que

cada cierto tiempo existían pulsos en este flujo gaseoso, como si constantemente dentro del reactor se presurizara un sector y se despresurizara. De lo mencionado anteriormente, se puede deducir primeramente que el problema de la no captación de gases no tiene que ver con una fuga en el sistema (si no, no existiría esta recirculación). Por otra parte, los pulsos observados pueden estar asociados a las dificultades que experimentó el nitrógeno en pasar por el sector inicial del tornillo, donde existe una porción remanente de plástico fundido. De este modo, se presume que los pulsos son producto del aumento de presión en el volumen existente entre la tolva y este remanente, el cual transcurrido cierto tiempo (los pulsos eran irregulares) ingresa a través de este tapón, despresurizando el volumen y generando ese efecto visible en la trampa de ceras. Justamente con estos pulsos fue posible ver cierto efecto en el inflado de la bolsa Tedlar. Sin embargo, tampoco se descarta que el polímero fundido en la sección inicial bloquee completamente el paso de gas por instantes.

Tras todo lo visto anteriormente, es posible que la baja captación de los gases en la bolsa Tedlar tenga que ver con la caída de presión a lo largo del reactor, las cuales están propiciadas por una serie de singularidades que aportan negativamente a una presión uniforme en el equipo. El tornillo sinfín se puede visualizar como una serie de paredes consecutivas donde el flujo de gases generados choca constantemente haciendo que pierdan energía. Además, en el trayecto se pueden encontrar codos, expansiones y contracciones que también son singularidades que disminuyen la presión en el equipo. Finalmente, existe una contracción brusca en el extremo terminal de la trampa de ceras, sector donde justamente los gases observados con linterna daban medio giro y regresaban al reactor. Esta hipótesis guarda sentido con el hecho de que existan pulsaciones de gas presurizadas, sin embargo, también se puede dar el caso de que el tapón de polímero bloquee completamente el paso de nitrógeno, haciendo que las ligeras variaciones de volumen en la bolsa Tedlar, sean sólo producto de la captación de los gases generados a través de la reacción de pirólisis.

3.4.6.4 Estimación de costos del reactor

De acuerdo al último diseño implementado del reactor, se elaboraron las listas de piezas y precios con el fin de tener una estimación de los costos de los materiales utilizados para la construcción del equipo. Este valor será estimado, pues muchas de las piezas fueron elaboradas en el taller mecánico y donadas.

De esta manera, en las siguientes tablas se adjuntan las piezas y los precios (IVA incluido) del equipo.

3.4.6.4.1 Sistema mecánico

Tabla 11: Costos del sistema mecánico.

Pieza	Cantidad	Descripción	Proveedor	Precio [\$]
Retén Doble Labio	4 [un]	10x22x7 mm	Rodamientos Milenum	9.000
Bronce Fosfórico	0,1 [m]	De 1"	Otero	7.641
Acero Inox. 316	4,1 [kg]	De 1"	Otero	33.226
Cañería Inox. 316L	5,8 [kg]	De 3/4", Sch. 40, sin costura	Suminox	60.738
Válvula de bola 1/2"	1 [un]	Inox. Paso total	Danus	7.960
Cañería de Cobre	2 [m]	Rollo de 1/4"	Socodima	5.736
Pernos NF	2 [un]	1/2" x (20)	Pernos Irúa	7.000
Total				131.300

3.4.6.4.2 Sistema eléctrico

Tabla 12: Costos del sistema eléctrico.

Pieza	Cant.	Descripción	Proveedor	Precio [\$]
TM monofásico	1 [un]	10 [A]	NDU	5.267
Bot. Emergencia	1 [un]	10 [A], hongo, NC	NDU	16.437
Variador de Frec.	1 [un]	B650-0R4S2	Motovario	130.900
TM trifásico	1 [un]	6 [A]	NDU	38.163
Contactador trifásico	1 [un]	ABB 9-30-10	NDU	28.664
Motoreductor	1 [un]	NMRV 040 -100; 1/4 HP; 380 V	Motovario	154.700
Luz piloto	3 [un]	220 [V]	NDU	22.852
Switch selector	3 [un]	10 [A], 2 pos.	NDU	51.130
TM bipolar	2 [un]	6 [A]	NDU	42.383
Relé estado sólido	2 [un]	SSR24010ADC1	Kortho	54.454
Controlador PID	2 [un]	PM3C1CJ-AAAABAA	Kortho	314.814
Chaqueta calefactora	10 [un]	MB1A1JN3-B12	Kortho	649.406
Tomacorriente Schuko	2 [un]	Con falso polo	Sodimac	5.590
Enchufe Schuko macho	2 [un]	10/16 [A], 2 polos	Sodimac	9.420
Termocupla	2 [un]	F4240016	Veto	18.224
Tomacorriente Magic	1 [un]	Enchufe Hembra tipo Magic	Sodimac	7.090
Enchufe Magic macho	1 [un]	Volante Macho tipo Magic	Sodimac	6.690
Hembra Computación	2 [un]	Enchufe Hembra Tipo Comp.	Dartel	16.643
Macho Computación	2 [un]	Volante Macho tipo Comp.	Dartel	14.147
Cable COM variador	1 [un]	Extensor panel-variador	Motovario	10.000
Borneras de conexión	7 [un]	6 [mm]	NDU	13.586
Cajas de distribución	2 [un]	Caja estanca cuadrada	Sodimac	2.890
Borneras flexibles	2 [un]	Regleta de 12 polos	Sodimac	850
Prensa estopa	5 [un]	de 12 [mm ²]	Dartel	6.831
Cable conductor eléctrico	50 [m]	1,5 [mm ²]	NDU	7.497
Cordón eléctrico	20 [m]	HO5VV-F 3x1,0mm	Sodimac	10.260
Riel DIN	3 [m]	1/16	Dartel	4.170
Gabinete eléctrico	1 [un]	500x400x200 [mm]	NDU	32.000
Total				1.675.057

3.4.6.4.3 Alimentación de insumos

Tabla 13: Costos del sistema de alimentación de insumos.

Pieza	Cantidad	Descripción	Proveedor	Precio [\$]
Cruz Hembra 1/2"	2 [un]	102-B-08	Danus	17.669
Bushing 1/2"x1/4"	6 [un]	110-B-08x04	Danus	9.125
Adap. Mang. Macho 1/2"x1/2"	2 [un]	1551X8-B	Danus	4.458
Unión Macho 1/2"	1 [un]	122-B-08	Danus	2.197
Miniválvula bola 1/4"	4 [un]	MV-04	Danus	11.652
Unión macho 1/4"	3 [un]	122-B-04	Danus	2.085
Adap. Mang. Macho 1/4"x1/4"	3 [un]	1551X4-A	Danus	3.395
Unión recta 1/4"	3 [un]	62-F-1/4	Danus	3.431
Conector macho 1/4"x1/4"	3 [un]	68-F-1/4x1/4	Danus	3.338
Conector hembra	1 [un]	3/18x1/8"	Danus	733
Manguera 1/4 "	2 [m]	Raufilam con malla	Danus	766
Abrazadera inox.	8 [un]	De 1/4"	Danus	3.665
Unión macho	1 [un]	De 1/8"	Danus	572
Manguera Agua Fría	12 [m]	Aire-Agua 1/2"	Simma	18.250
Manguera Agua Caliente	12 [m]	Lavado Faena 1/2"	Simma	59.248
Llave de Compuerta	2 [un]	De 1/2"	Sodimac	4.380
Total				144.963

3.4.6.4.3.1 Sistema de trampas

Tabla 14: Costos del sistema de trampas.

Pieza	Cantidad	Descripción	Proveedor	Precio [\$]
Pinza	2 [un]	Ac. Inox. S19	Buchert y Rosas	40.341
Manguera silicona	3 [m]	6x9 mm	Buchert y Rosas	13.745
Manguera silicona	1 [m]	3x5 mm	Buchert y Rosas	3.868
Trampa de Líq.	1 [un]	tubo en U con rótula	Buchert y Rosas	117.394
Trampa de Ceras	1 [un]	Exp. con rótula y flanche	Buchert y Rosas	59.322
Filtro	1 [un]	Exp. con rótula y conexión 1/8"	Buchert y Rosas	47.481
Total				282.149

3.4.6.4.4 Costos totales de los materiales

De acuerdo a lo calculado anteriormente, los costos totales aproximados del reactor, se adjuntan en la siguiente tabla.

Tabla 15: Costos totales de los materiales del reactor.

Sistema	Costo [\$]
Mecánico	131.300
Eléctrico	1.675.057
Alimentación de insumos	144.963
Trampas	282.149
Total	2.233.469

De este modo, los costos totales asociados a la construcción del reactor fueron cercanos a los \$2.250.000.

3.5 Resultados preliminares

Para verificar el funcionamiento del reactor de pirólisis diseñado e implementado, se procedió a evaluar el desempeño de éste a través de la realización de tres experiencias, las cuales se sometieron bajo las mismas condiciones de operación.

3.5.1 Condiciones de operación

Las condiciones de operación serán las mismas que se utilizaron en las pruebas preliminares para la puesta en marcha, con la adición de la banda calefactora flexible en el sistema Salida, marcando 265 [°C] en la pared interior de la T.

3.5.2 Metodología

Tal como se mencionó en las pruebas preliminares, tras las reacciones se obtienen principalmente ceras, líquidos, gases y un remanente sólido en el inicio del tornillo. Cada una de estas familias de compuestos fueron halladas en secciones distintas del reactor. De este modo, las ceras fueron halladas en la trampa de sólidos; los líquidos en la trampa de ceras; el remanente, en las paredes del tornillo; y finalmente, los gases en el lecho del reactor. En el caso de los líquidos y de las ceras, sus respectivos contenedores facilitaron el traspaso de estos productos a tubos de centrífuga. De este modo, tarando estos tubos, se puede obtener la masa contenida tanto de líquidos como de ceras. La obtención de la masa del remanente sólido se realizó removiendo éste mediante un torno, para luego medir la diferencia de masa en el tornillo antes y después de la reacción. Finalmente, la masa del gas obtenido se obtuvo mediante diferencia de masa entre la masa inicial de polímero introducido al sistema y la suma de las masas de los compuestos mencionados anteriormente.

Una vez obtenidas cada una de las familias de productos, se procedió a analizar visualmente éstos, con el fin de detectar diferencias entre las muestras y sus respectivas variaciones en un horizonte temporal de 48 horas.

Además, por cada una de las reacciones se calculó la conversión con y sin el remanente sólido del tornillo (las que para efectos prácticos se denominarán total y parcial respectivamente) y la selectividad de cada familia de productos. De este modo, el cálculo de las conversiones se adjuntan en la Ecuación 23 y Ecuación 24:

$$Conversión_{Total} = \frac{(Masa_{gas} + Masa_{líquidos} + Masa_{ceras}) * 100}{Masa_{PEDB}}$$

Ecuación 23: Cálculo de Conversión Total

$$Conversión_{Parcial} = \frac{(Masa_{gas} + Masa_{líquidos} + Masa_{ceras}) * 100}{Masa_{PEDB} - Masa_{remanente}}$$

Ecuación 24: Cálculo de Conversión Parcial

Por otro lado, las selectividades de cada familia de productos se expresarán como la masa de esta misma familia dividida en la masa de todos los productos obtenidos, sin considerar los remanentes sólidos (las razones de lo anterior se explicarán más adelante):

$$Selectividad_{Ceras} = \frac{Masa_{Ceras} * 100}{Masa_{gas} + Masa_{líquidos} + Masa_{ceras}}$$

Ecuación 25: Cálculo de Selectividad de las Ceras

$$Selectividad_{Líquidos} = \frac{Masa_{Líquidos} * 100}{Masa_{gas} + Masa_{líquidos} + Masa_{ceras}}$$

Ecuación 26: Cálculo de Selectividad de los Líquidos

$$Selectividad_{Gas} = \frac{Masa_{Gas} * 100}{Masa_{gas} + Masa_{líquidos} + Masa_{ceras}}$$

Ecuación 27: Cálculo de Selectividad de los Gases

Cabe mencionar que las selectividades anteriormente expresadas, son en referencia a la eficiencia de separación de las trampas del reactor, teniendo como parámetro la masa de la familia de compuestos obtenidos. Es por ello, que a las selectividades anteriormente mencionadas se les denominarán Selectividades Asociadas a Masa.

Tras obtener lo anterior, se procederá a identificar y cuantificar los compuestos alifáticos mediante cromatografía de gases. Por su parte, los compuestos aromáticos sólo serán identificados por motivos explicados más adelante. La identificación de los compuestos hallados en el remanente sólido, se hará mediante inspección visual y cromatografía de permeación en gel. Finalmente, debido a que el equipo destinado para la cromatografía de los compuestos gaseosos se encontró fuera de funcionamiento, esta familia de productos no ha podido ser ni identificada ni cuantificada de manera específica.

Para la inyección de las muestras de líquidos y ceras obtenidos, se realizarán se soluciones con una concentración entre los valores de las 100 y 140 [ppm]. La razón de lo anterior se debe a que la curva de calibración del método de identificación de compuestos alifáticos del cromatógrafo se encuentra entre tales valores. Para el análisis de estos compuestos, se utilizará n-hexano como solvente mientras que para los aromáticos será metanol. Cabe decir que el método correspondiente a estos últimos compuestos no posee curva de calibración presente en el programa del cromatógrafo, por lo que la cuantificación no se realizará.

Las soluciones realizadas se homogenizaron mediante la adición de ultrasonido durante 15 minutos. Una vez realizado esto, se tomó una muestra de 1 [µL] por solución y se inyectó al cromatógrafo para su posterior identificación correspondiente.

Los cromatogramas obtenidos se graficaron mediante el programa GCSolution facilitado por el proveedor del cromatógrafo con el fin de poder presentarlos de una manera correcta. Como se mencionó anteriormente, en el caso de los compuestos alifáticos se realizó una cuantificación de éstos, con el fin de poder desarrollar las curvas de presencia de compuestos en función de su área. Los datos obtenidos fueron normalizados para poder obtener un solo cromatograma para los compuestos líquidos y cerosos.

Dado lo anterior, se puede definir una nueva selectividad en base al área bajo la curva (de intensidad versus el tiempo de elución) obtenida para distintos grupos de compuestos. Estos grupos de compuestos serán tipificados como tres:

- C₅-C₁₂: Grupo perteneciente al rango de la gasolina.
- C₁₃-C₂₁: Grupo perteneciente al rango del diésel.
- C₂₂-C₄₀: Fracciones pesadas de combustible.

De este modo, las selectividades se expresarán del mismo modo al realizado en la Ecuación 25, Ecuación 26 y Ecuación 27. En este caso, las selectividades no dependen de la eficiencia de las trampas. Es por ello que este tipo de selectividad será denominada Selectividades Asociadas a Compuestos.

Finalmente, tras identificar y cuantificar los compuestos mencionados anteriormente, se procedió a comparar los resultados obtenidos, con el fin de demostrar la reproducibilidad de las reacciones.

3.5.3 Inspección visual

Los líquidos y ceras obtenidos fueron vertidos en tubos de centrífuga tarados previamente, midiendo la masa de cada familia de productos.

Con el fin de analizar visualmente los contenidos mencionados previamente, se fotografiaron los tubos de centrífuga durante 3 días seguidos, poniendo atención en que no existiera cambio de color en los productos, aglomeración ni decantación.

De este modo, a continuación se presentan las fotografías para el día 1 (aproximadamente 10 minutos después de la reacción), día 2 (24 [h] después de la fotografía del día 1), y del día 3 (48 [h] después de la fotografía del día 1).

3.5.3.1 Líquidos

En las imágenes de abajo se muestran los resultados líquidos obtenidos por las 3 fotografías.

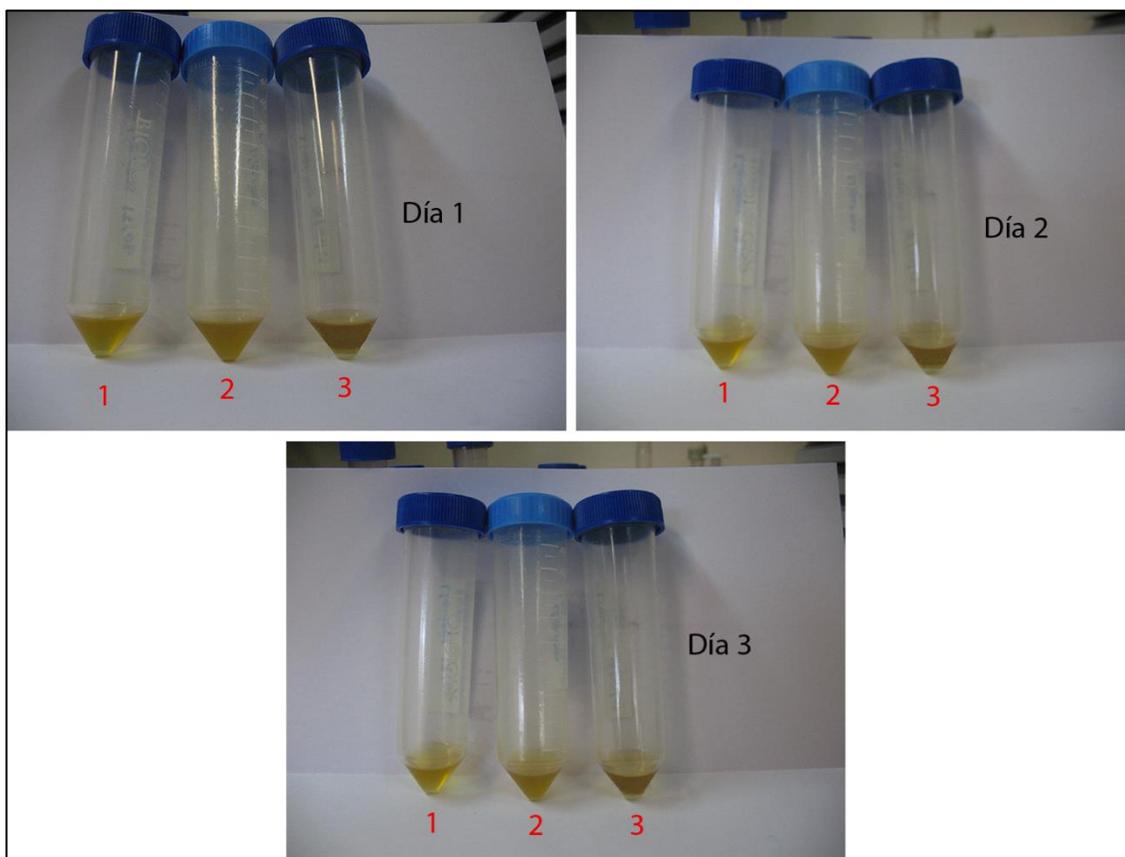


Figura 69: Fotografías de los líquidos obtenidos en las tres reacciones para los días 1, 2 y 3.

Lo primero que se puede apreciar es que las 3 muestras presentan un color amarillo opaco, muy parecido entre sí, el cual no varió con el paso del tiempo. Lo anterior, es muestra de que los productos obtenidos presentan cierto grado de estabilidad que asegura que nuevos compuestos no se están generando tras la reacción (al menos no en el grado de hacer cambiar las soluciones de color). El color amarillento de las muestras líquidas obtenidas se asemejan a las producidas en otros experimentos relacionados con pirólisis de plásticos, como por ejemplo el de *Singh et al.* (2013) [79]. Una muestra de sus resultados se puede apreciar en la Figura 70, donde se observa el parecido en color. Además, este color amarillo también se puede encontrar en la gasolina y el diésel comercial, vendidos en las estaciones de servicio. En relación a ello, no sólo la coloración se parece a los resultados obtenidos, sino también en su olor.



Figura 70: Combustibles líquidos obtenidos por *Singh et al.* (2013) de coloración similar a los producidos en este trabajo.

Las leves diferencias de coloración entre las muestras 1, 2 y 3 se deben a la diferencia de composición que poseen estas mismas, provocadas por fuentes de error como lo es la posición de la cinta calefactora en la salida del reactor y la consecuente medición y control de la temperatura del sector. De todas maneras, estas diferencias no representan un cambio visual amplio que genere discusiones más allá de lo que se está planteando actualmente.

Se puede apreciar que la muestra 3 difiere de las restantes, ya que presenta una clara distinción de fases, teniendo una oscura en la parte superior y otra clara en la sección inferior, la que además se mantuvo invariable con el paso del tiempo, como se puede apreciar al compararla con las imágenes de los días 2 y 3. Lo anterior se debe a la presencia de humedad encontrada en las paredes exteriores de la trampa de ceras (donde se recolectaron los líquidos), la que condensó debido a las bajas temperaturas en ésta. Las bajas temperaturas se deben a la cercanía de la trampa de líquidos, sumergida en la mezcla de agua, hielo y sal. Al verter el contenido líquido se puede haber dado el caso de que pequeñas cantidades de agua hayan sido arrastradas al tubo de centrifuga. Lo anterior tiene sentido con el hecho que los combustibles líquidos, como la gasolina o diésel, poseen compuestos apolares poco solubles en agua, volviendo las fases prácticamente inmiscibles entre sí. Cabe decir que lo anterior es sólo una hipótesis que se validará al identificar los compuestos alifáticos y aromáticos a través de cromatografía de gases. En la Tabla 16 se adjuntan diferentes solubilidades de compuestos en las parafinas.

Tabla 16: Distintas solubilidades de alcanos a 20 [°C] [80]

Hidrocarburo	Solubilidad a 20 [°C] [g de hidrocarburo/10⁶ g de agua]
Metano	24,4
Etano	60,4
Propano	62,4
n-Butano	61,4
Isobutano	48,9
n-Pentano	38,5
Isopentano	47,8
2,2-Dimetilpropano	33,2
n-Hexano	9,5
2-Metilpentano	13,8
3-Metilpentano	12,8
2,2-Dimetilbutano	18,4
n-Heptano	2,93
2,4-Dimetilpentano	4,06
n-Octano	0,66
2,2,4-Trimetilpentano	2,44
2,2,5-Trimetilhexano	1,15

Los compuestos líquidos en el rango de la gasolina y el diésel, no sólo son menos solubles sino que además, menos densos que el agua, teniendo valores que varían entre 0,6 [g/cc] y 0,8 [g/cc] en los alcanos lineales de 5 a 20 carbonos [12]. Lo anterior lleva a concluir que la fase superior de la muestra 3 es aquella que contiene los compuestos asociados al combustible, mientras que la inferior contiene la humedad. Esto a la vez es consecuente con el parecido en color que posee

la fase superior con las muestras 1 y 2. Además la fase inferior es prácticamente transparente, lo que también da un indicio a asociar esta sección con humedad.

Las muestras anteriores no presentaron aglomeración ni formación de sedimentos, demostrando que los productos líquidos obtenidos se encuentran homogenizados sin variaciones en el tiempo.

3.5.3.2 Ceras

Las ceras requirieron de un menor análisis a nivel de inspección visual, puesto que no requirieron de atención en cuanto a la aglomeración y decantación de compuestos. De este modo, se analizó solamente el cambio de color a través del tiempo en esta familia de productos.

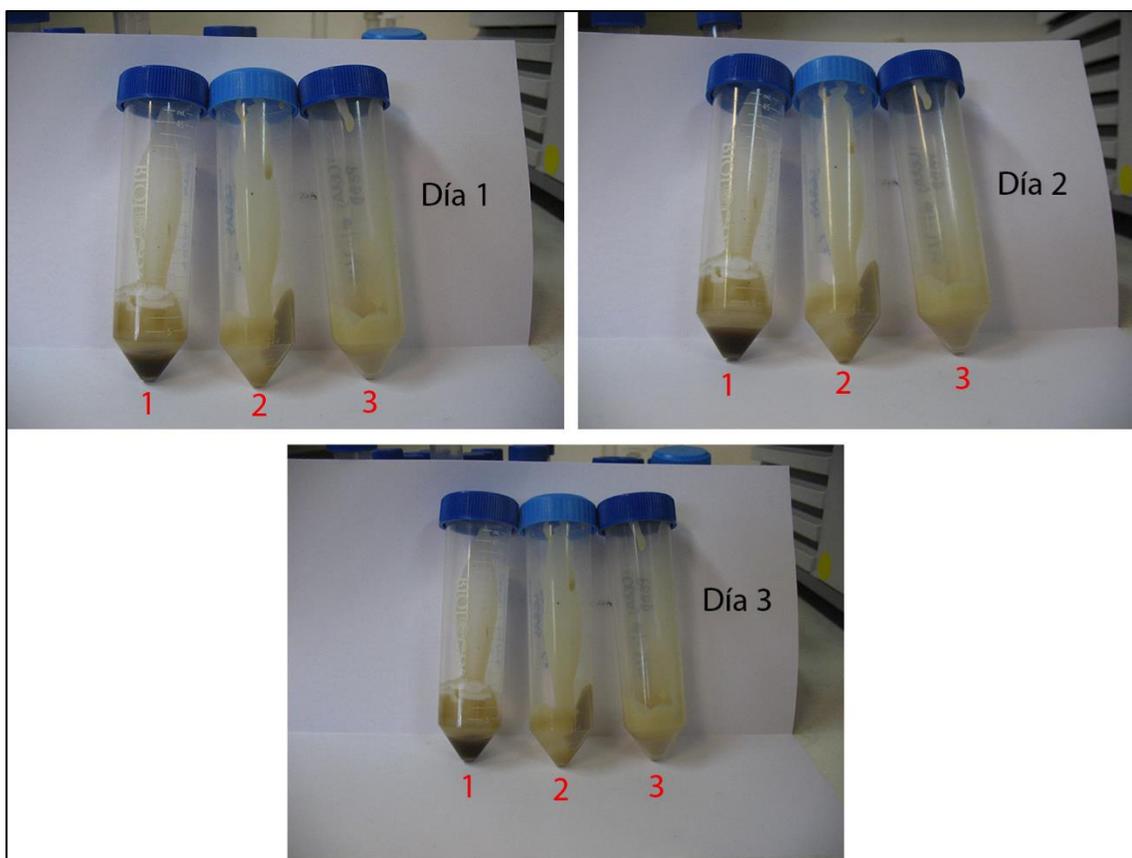


Figura 71: Fotografías de las ceras obtenidas en las tres reacciones para los días 1, 2 y 3.

Como se aprecia en la imagen anterior, no existieron variaciones de color a través del tiempo asegurando la estabilidad de los productos obtenidos.

La muestra 1 posee una distinta coloración que las muestras 2 y 3. Esto se debió a la presencia de contaminantes sólidos provenientes del sellante de silicona RTV. Estos contaminantes son pequeños trozos de silicona quemada de color negro oscuro, los cuales cayeron en la trampa de sólidos (donde se recolectaron las ceras), tiñendo la mezcla final. Como medida cautelar, en las pruebas 2 y 3 se cambió la silicona a una de mejor calidad que no se dañó ni quemó con las reacciones. Se presume que pese a la coloración, no existen variaciones a nivel de la estabilidad

química de los compuestos, lo que se corroborará con los cromatogramas en las secciones siguientes.

Finalmente, en la trampa de sólidos, no se encontraron reactivos sin degradar de carácter sólido. Esto se inspeccionó en el sifón y en el tubo de centrifuga, una vez enfriada la trampa y vertido el contenido.

3.5.4 Distribución de masas

A continuación se presenta el gráfico que muestra la distribución de masas para las distintas familias de productos recogidos tras las tres experiencias.

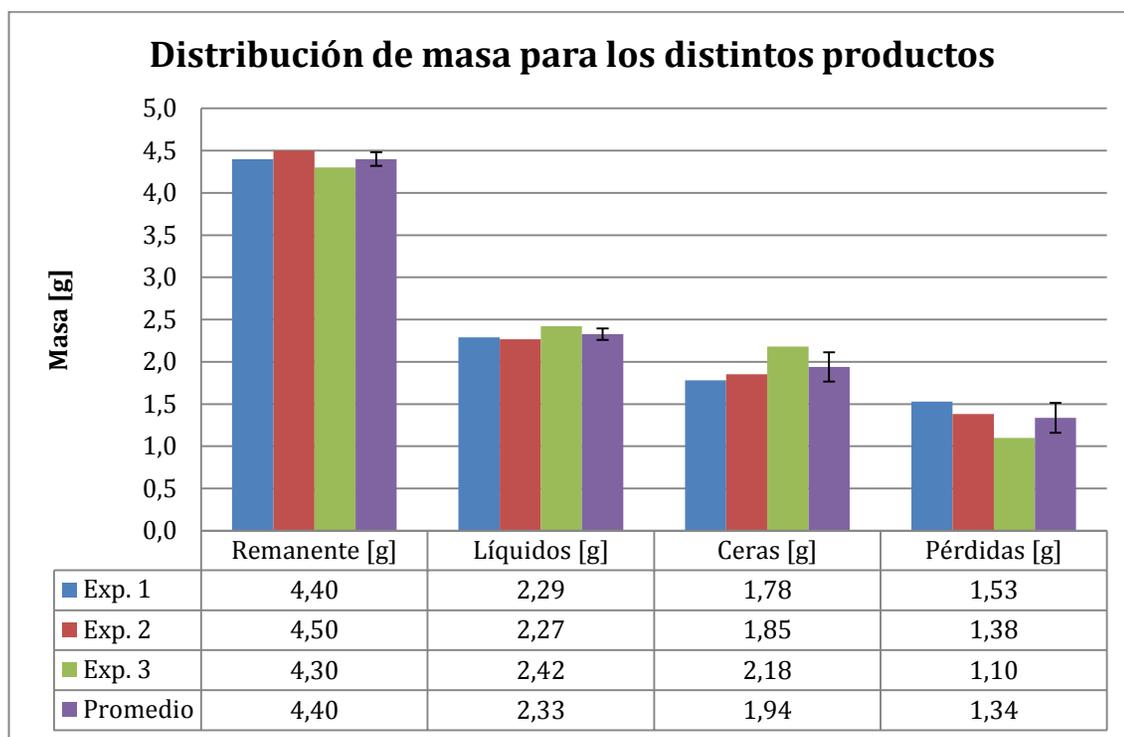


Figura 72: Distribución de masa para las distintas familias de productos obtenidos tras las reacciones.

A modo de recuerdo, se tipificará el significado de cada una de las siguientes familias a continuación:

- Remanente: Residuo de estado sólido con gran parecido visual al PEBD, con la diferencia de haber sido derretido y nuevamente solidificado en los primeros 6 [cms] del tornillo. La caracterización de éste se analizará más adelante.
- Líquidos: Productos líquidos de color amarillento opaco, semitransparente recolectados en la trampa de ceras por condensación.
- Ceras: Productos sólidos de textura cerosa, color marrón blanquecino, obtenidos en la trampa de sólidos.

- Pérdidas: Las pérdidas son aquellos productos no cuantificados de manera directa, donde se incluyen los gases que no se pudieron capturar y las fracciones menores de producto sólido, líquido y ceroso, que quedaron adheridos a las paredes. Dadas las magnitudes de las pérdidas y el comportamiento esperado en una reacción de pirólisis de plásticos de estas características, se puede presumir que las pérdidas son en gran medida gases no recolectados, pero al no poderse cuantificar de manera directa, han sido denominados de esta manera.

Se puede observar en la Figura 72 que cada familia de productos se mantiene en un margen que presenta pequeñas alteraciones en las masas producidas salvo la experiencia 3 que muestra cierta tasa de mayor producción en los líquidos y en las ceras. Este aumento coincide con una menor fracción de remanente encontrado en las paredes del tornillo.

El remanente del tornillo se mantuvo cercano a 4,40 [g] teniendo una desviación estándar de 0,08 [g]. Los líquidos mostraron cierta tendencia creciente mínima cercana a los $2,33 \pm 0,07$ [g] mientras que las ceras lo hicieron con un $1,94 \pm 0,17$ [g] con una tendencia creciente. Consecuentemente, las pérdidas fueron cuantificadas alrededor del valor $1,34 \pm 0,18$ [g], manifestando un decrecimiento que guarda sentido con una mayor producción de líquidos y ceras.

Uno de los factores preponderantes en las diferencias de producción entre los líquidos y ceras es la temperatura a la salida del barril. La responsabilidad del control de este sector se debe a la acción conjunta de la cinta calefactora y el autotransformador. En relación a lo anterior, varios factores pudieron ser fuente de error, como por ejemplo la cobertura que tuvo la cinta alrededor de la salida. Durante las tres reacciones se intentó posicionar la termocupla en el mismo sector de la pared interior de la T de salida. Sin embargo, lo delicado de la cinta calefactora hizo que no siempre se pudiera manipular ésta flexiblemente. De esta manera, se pudo haber dado el caso que no hubiera existido una porción calefactora de la cinta inmediatamente a través de la pared, por la superficie exterior. Un esquema de lo anterior se adjunta en la Figura 73.

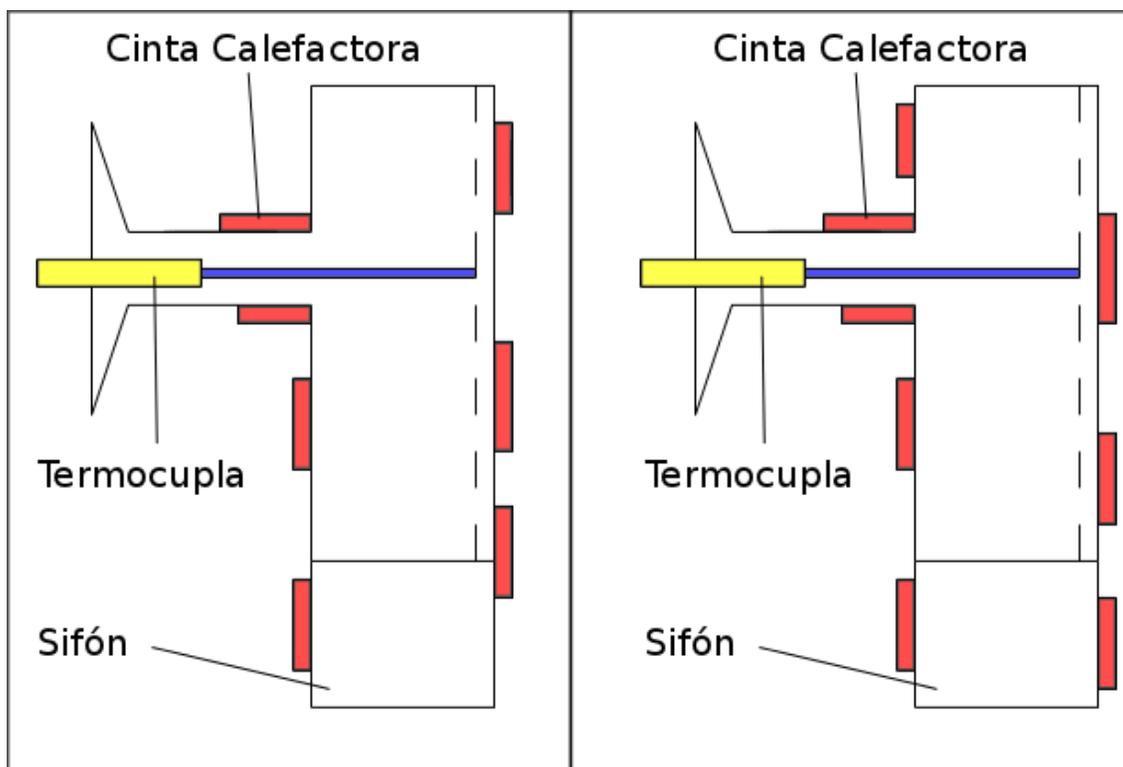


Figura 73: Esquema de la chaqueta calefactora en la T de salida. Distintas disposiciones de ésta, pueden inducir a diferentes detecciones por parte de la termocupla. A la izquierda, la cinta no está inmediatamente sobre la termocupla. A la derecha, sí lo está.

Lo anterior conlleva a errores en la medición de la temperatura, la cual no siempre reflejan de buena manera lo que ocurre en el interior. Relacionado con lo anterior, dada la disposición de la cinta, se generan zonas calientes no homogenizadas, lo cual también conduce a una mala medición. Además de lo anterior, el control de la temperatura fue engorroso debido a que la variable de entrada del autotransformador se caracteriza en Volts y no en grados Celsius, como lo haría ventajosamente un lazo cerrado. De este modo, pese a que se intentó regular la temperatura de ese sector en 265 [°C], se obtuvieron variaciones en lo medido por la termocupla, las cuales no se regularon más debido a que el tiempo necesario para alcanzar al estado estacionario requirió de muchos minutos (el modificar ligeramente el voltaje de entrada tiene como consecuencia un gran cambio en la temperatura, la que además demora en estabilizarse).

Tabla 17: Temperaturas utilizadas en la salida del reactor para las distintas experiencias.

Experiencia	Temperatura de Salida del Reactor [°C]
1	275
2	265
3	255

Como se aprecia en la Tabla 17, pese a que se intentó regular exitosamente la temperatura de la salida del reactor, existieron variaciones en ésta, lo que podría explicar el aumento en la producción de ceras. Al estar menos calefaccionado, menos compuestos se degradan a estructuras de menor número de carbonos (es decir, compuestos livianos) lo que disminuye la producción de líquidos. Lo anterior se puede observar en las experiencias 1 y 2. El crecimiento

de la masa en la experiencia 3 está asociado justamente al haber hallado cierto contenido de humedad al final de esta reacción.

Otro factor capaz de alterar las distintas producciones, es la cantidad de remanente obtenido en el tornillo. Cuando disminuye este parámetro, más polímero ingresa a la reacción, teniendo como consecuencia un aumento de producción en los líquidos, gases o pérdidas.

Otras fuentes de error pueden deberse a la sensibilidad de la termocupla (debe medir exactamente con la punta para reflejar de manera más exacta el valor real de la temperatura), el empuje que se da con el sistema de agitación, etc.

3.5.5 Resultados de conversión

En la siguiente tabla se adjuntan las conversiones tanto parciales como globales de las tres experiencias realizadas.

Tabla 18: Conversión total y parcial para cada una de las experiencias.

	Conversión Total [%]	Conversión Parcial [%]
Exp. 1	56	100
Exp. 2	55	100
Exp. 3	57	100
Promedio	56	100
Desviación Estándar	0,82	0

Como se puede apreciar, las conversiones totales se mantuvieron cercanas al $56 \pm 0,82$ [%] mostrando ligeras variaciones acordes a lo que se pudo concluir de las distribuciones de masa obtenidas en la sección anterior.

Ya se mencionó anteriormente que los resultados registrados como pérdidas fueron nombrados así debido a que no se pudieron recolectar, ni identificar ni cuantificar de manera directa. Sin embargo se presumió que esta familia de productos estaba constituida mayoritariamente por gases no condensables del orden del C₁-C₄ de acuerdo a lo que se esperaría en una reacción de pirólisis térmica. Dentro de este valor de pérdidas también estarían considerados los productos sólidos sin reaccionar que fueron depositados en el sifón y los productos líquidos y cerosos que quedaron adheridos a las paredes del reactor sin poder ser trasvasiados a los tubos de centrifuga. Respecto a lo anterior, al inspeccionar el equipo tras las reacciones, no se hallaron remanentes sólidos sin reaccionar ni en el sifón, ni en el tubo de centrifuga, encontrándose solamente pequeñas aglomeraciones despreciables adheridas a ciertos sectores del barril del reactor. Dado este caso, desde aquí en adelante se asumirá que el contenido catalogado como pérdidas representará en gran medida gases no condensables.

Siguiendo con lo anterior, la conversión parcial se distingue de la total en que considera como masa de reactivo a aquella que ingresó al sistema sin quedar atrapada en el sector inicial del barril. Este comportamiento se puede considerar independiente de la carga de polímero ingresado a la tolva, dándose el caso de que siempre se hallarán estos 4,40 [g] aproximados de polímero en este sector. Cuando el reactor se opera en modo continuo (el reactor fue diseñado

para ello), la escala de tiempo aumenta junto con la producción de combustibles. Al mismo tiempo, el remanente sólido tiene cada vez menos contribución al compararlo con la producción de combustibles. Esto tiene como consecuencia que en un horizonte de tiempo infinito, las conversiones totales y parciales convergen a un mismo valor. Es por ello que se ha decidido evaluar las conversiones de las experiencias considerando y no considerando el remanente sólido. Dado lo anterior, desde aquí en adelante se asumen dos supuestos determinantes:

- Las pérdidas calculadas se considerarán como compuestos gaseosos, que en su mayoría serán compuestos no condensables.
- La masa de polímero efectiva que entra al sistema será representada por la masa inicial de PEBD, menos el remanente sólido adherido al tornillo.

Una vez mencionado esto, se puede apreciar en la Tabla 18, que los valores de conversión parcial fueron iguales a un 100 ± 0 [%] debido a que al no existir secciones considerables de polímero sin degradar, toda la masa efectiva ingresada al sistema fue transformada en ceras, líquidos o gases, dejando como consecuencia valores de conversión del 100 ± 0 [%]. Estos resultados se corroboran con los obtenidos por *Aguado et al.* (2002) [32], donde en un reactor de tornillo de dimensiones (52[cm] de largo; 2 [cm] de diámetro interior) y condiciones de operación similares (450 [°C] en la zona 1; 550 [°C] en la zona 2; 3 [RPM]) se hallaron conversiones del 100% en la pirólisis térmica del PEBD.

3.5.6 Resultados de selectividades asociadas a masa

Siguiendo los supuestos realizados en los resultados de conversión, la selectividad asociada a masa de cada familia de productos fue calculada sin considerar el remanente sólido hallado en el tornillo, de acuerdo a lo expresado en la Ecuación 25, Ecuación 26 y Ecuación 27. Además del cálculo de selectividad por familia de producto, se ha confeccionado una cuarta serie, donde se representa una selectividad orientada a los productos condensables, lo que considera la suma de los componentes líquidos y cerosos de la reacción.

La selectividad de las ceras fue de un $34,58 \pm 2,71$ [%]; la de los líquidos de un $41,52 \pm 0,68$ [%]; y finalmente, la de los gases de un $23,90 \pm 3,38$ [%]. Por otra parte, la selectividad de los compuestos condensables asciende a un $76,10 \pm 3,38$ [%].

De igual manera se han calculado los rendimientos de las reacciones realizadas, considerando el efecto que tiene la suma de la masa del remanente sólido a todos los demás compuestos. Lo anterior se puede apreciar en la Tabla 19, donde se adjuntan los resultados, tanto para selectividad asociada a masa como para rendimiento de las experiencias realizadas.

Tabla 19: Selectividades y Rendimientos de las distintas familias de productos en las tres experiencias.

	Ceras		Líquidos		Condensables		Gas	
	Sel. [%]	Ren. [%]						
Exp. 1	31,79	17,80	40,89	22,90	72,68	40,70	27,32	15,30
Exp. 2	33,71	18,54	41,20	22,66	74,91	41,20	25,09	13,80
Exp. 3	38,25	21,80	42,46	24,20	80,70	46,00	19,30	11,00
Promedio	34,58	19,38	41,52	23,25	76,10	42,63	23,90	13,37
Desv. Est.	2,71	1,74	0,68	0,68	3,38	2,39	3,38	1,78

Finalmente, se puede apreciar que los valores de rendimiento para las distintas familias de compuestos son de un $19,38 \pm 1,74$ [%] para las ceras; de un $23,25 \pm 0,68$ [%] para los líquidos; de un $13,37 \pm 1,78$ [%] para los gases y de un $42,63 \pm 2,39$ [%] para el caso de los productos condensables. Al operar el reactor implementado de forma continua bajo estas mismas condiciones, al igual que las conversiones, los valores de selectividad y rendimiento deberían converger a un solo número. Dado lo anterior, los valores de selectividad son más representativos que los de rendimiento a la hora de analizar el desempeño del reactor.

3.5.7 Identificación de compuestos

Para la identificación de compuestos, se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu, modelo GC-2010Plus Series, con un detector de ionización de llama (FID), el cual contuvo una columna capilar RTX-5 de sílica fundida (fase estacionaria compuesta de una mezcla de 5% Difenil-Polisiloxano y 95% Dimetil-Polisiloxano) de 30 [m] de largo y un diámetro interior de 0,32 [mm]. A este equipo se le insertaron las muestras de ceras y líquidos diluidas en metanol y hexano con el fin de identificar los compuestos alifáticos y aromáticos respectivamente.

3.5.7.1 *Compuestos alifáticos*

El método utilizado para la identificación de compuestos alifáticos presentó los siguientes parámetros:

- Gas portador: N₂
- Temperatura del detector: 280 [°C]
- Presión: 99 [kPa]
- Modo de inyección: Split
- Volumen de inyección: 1 [μL]
- Temperatura inicial del horno: 60 [°C] durante 1 [min]
- Primera rampa de temperatura: 12 [°C/min] durante 25 [min], hasta los 300 [°C]
- Segunda rampa de temperatura: 6 [°C/min] durante 2 [min], hasta los 330 [°C]
- Tiempo total de análisis: 28 [min]
- Flujo de hidrógeno: 40 [mL/min]
- Flujo de aire: 400 [mL/min]

Los siguientes cromatogramas, muestran la identificación de compuestos alifáticos para líquidos y para ceras. Cabe recordar que las muestras ingresadas al cromatógrafo de gases se diluyeron en soluciones de hexano (96% de pureza) cromatográfico concentradas entre 100 y 140 [ppm].

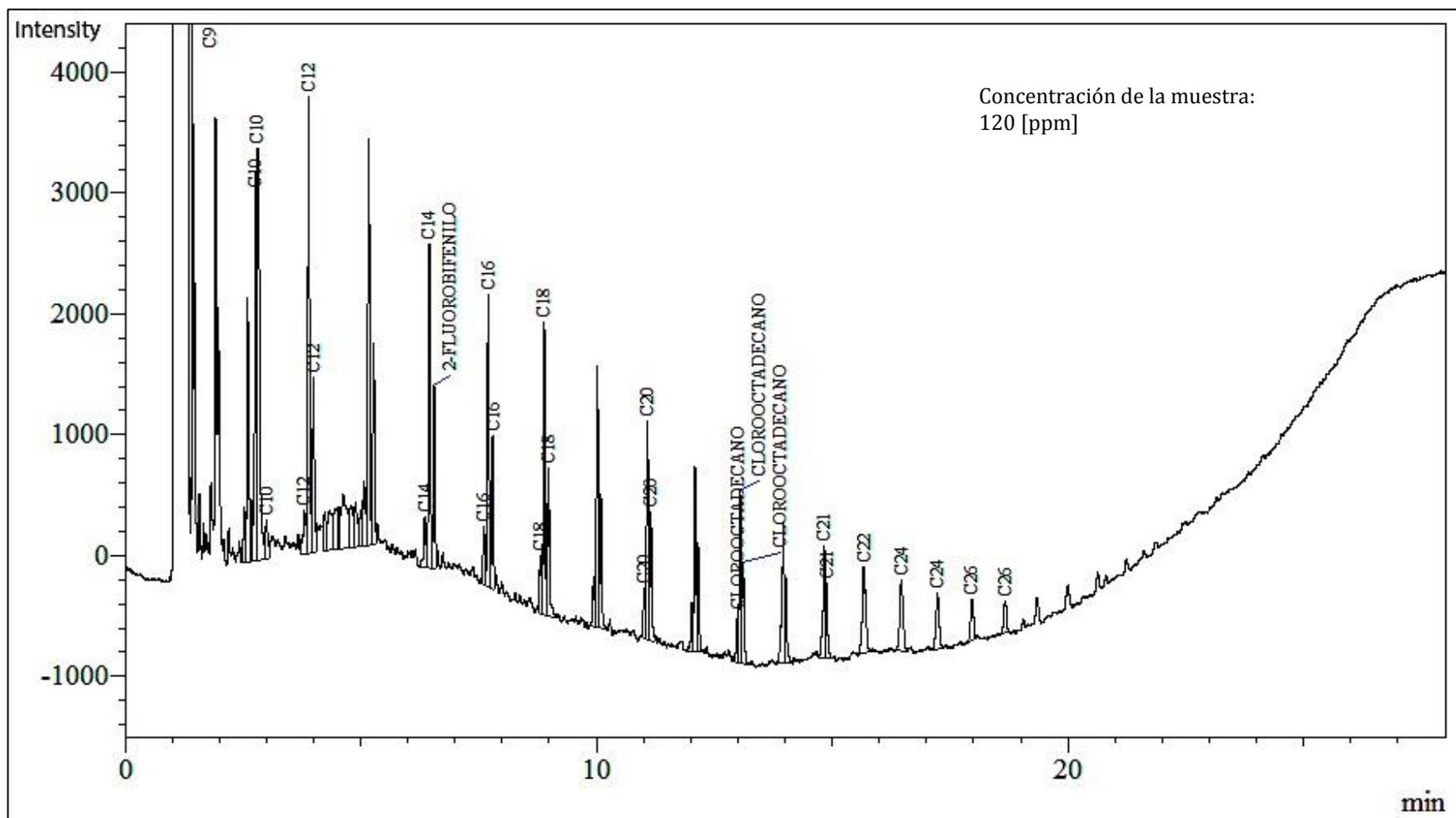


Figura 74: Cromatograma típico de los compuestos alifáticos obtenidos desde los líquidos producidos (ejemplificados con la experiencia 1).

Como se puede apreciar en las figura anterior (los cromatogramas de las experiencias 2 y 3 se pueden hallar en el Anexo B), se encontraron diversos peaks, distribuidos de manera uniforme a lo largo del tiempo de elución total de la muestra. Estos peaks se encuentran en el rango del C₉-C₃₈, siendo de mayor tamaño los registrados en los tiempos iniciales.

El primer peak, de considerable tamaño en comparación al resto, corresponde al n-hexano, el cual es el solvente de las soluciones insertadas en el cromatógrafo. Al ser este compuesto el solvente, posee una concentración ampliamente superior al resto de las sustancias, manifestándose en una mayor área y altura en el peak para el tiempo de retención correspondiente. La presencia de hexano como solvente impide la identificación no sólo de compuestos de 6 carbonos generados en las reacciones de pirólisis realizadas, sino de compuestos vecinos como lo son los del orden del C₇, C₈, e incluso del C₉ el cual pese a ser detectado, se traslapa con el peak del solvente, impidiendo su identificación correcta.

En todo el rango de identificación, se observa una disminución sostenida en las alturas de los peaks observados, lo que a la vez va de la mano con las disminuciones de área de estos compuestos. Estas disminuciones tienen que ver justamente con las concentraciones encontradas en la solución. A medida que los compuestos alifáticos van aumentando su número de carbonos, van elevando su punto de fusión y de ebullición. Los líquidos hallados en la trampa de ceras que tuvieron mayores áreas, coinciden con que justamente poseían puntos de ebullición menores a la temperatura a la que se encontraba la trampa de sólidos. Esto hace que estas fracciones se evaporen desde el sifón y condensen a temperatura ambiente en la trampa de ceras. De hecho, estas mismas fracciones son las que se encuentran en un estado líquido a esta temperatura. Lo anterior se puede observar en las tablas adjuntas en el Anexo D, donde se adjuntan los puntos de fusión y de ebullición de distintos alcanos y alquenos lineales respectivamente.

En los cromatogramas también se observan peaks considerables que tuvieron un número de carbonos superior a los de los compuestos esperados en la trampa, de acuerdo a lo planteado anteriormente (los compuestos esperados en la trampa de ceras se han ennegrecido en las tablas anteriores). Estos compuestos poseen un número mayor de carbonos, indicando que son ceras que condensaron en este sector y no en el sifón recolector de sólidos, lo que es consecuencia del diseño de las trampas recolectoras de productos. De acuerdo al diseño implementado, el sifón estaba recubierto por la cinta calefactora, la cual dada su disposición geométrica, poseía puntos calientes. Estos puntos calientes pueden alterar los gradientes de temperatura haciendo que compuestos más pesados se hayan desplazado hacia la trampa de ceras, condensando en aquel sector. Es por ello que se observan fracciones de compuestos mayores al C₂₀ en los cromatogramas de los resultados mostrados. Lo anterior tiene sentido con que en la expansión de pyrex, tras las reacciones, se hallaron ceras acumuladas en el fondo del recipiente, además de la fracción líquida mayoritaria mencionada anteriormente. Estas ceras se caracterizaron por tener un color blanco amarillento el que se pudo distinguir tras vaciar el contenido líquido de la trampa a los tubos de centrifuga. Esto ocurrió para las tres experiencias en un menor o mayor grado. En la Figura 75 se puede apreciar una muestra de cera encontrada en la trampa de pyrex tras vaciar el contenido líquido después de una de las experiencias.



Figura 75: Fracción de ceras observadas en la trampa correspondiente tras remover los líquidos almacenados.

De esta manera, se puede asegurar que la composición de los productos líquidos hallados se encontró en el rango de la gasolina y del diésel, manifestando una fracción mayoritaria de compuestos entre el C_{10} y el C_{21} .

Todo lo anterior, se complementa con los resultados obtenidos en el análisis de compuestos alifáticos en las ceras obtenidas para las tres reacciones. A continuación se adjuntan los cromatogramas correspondientes a estos productos.

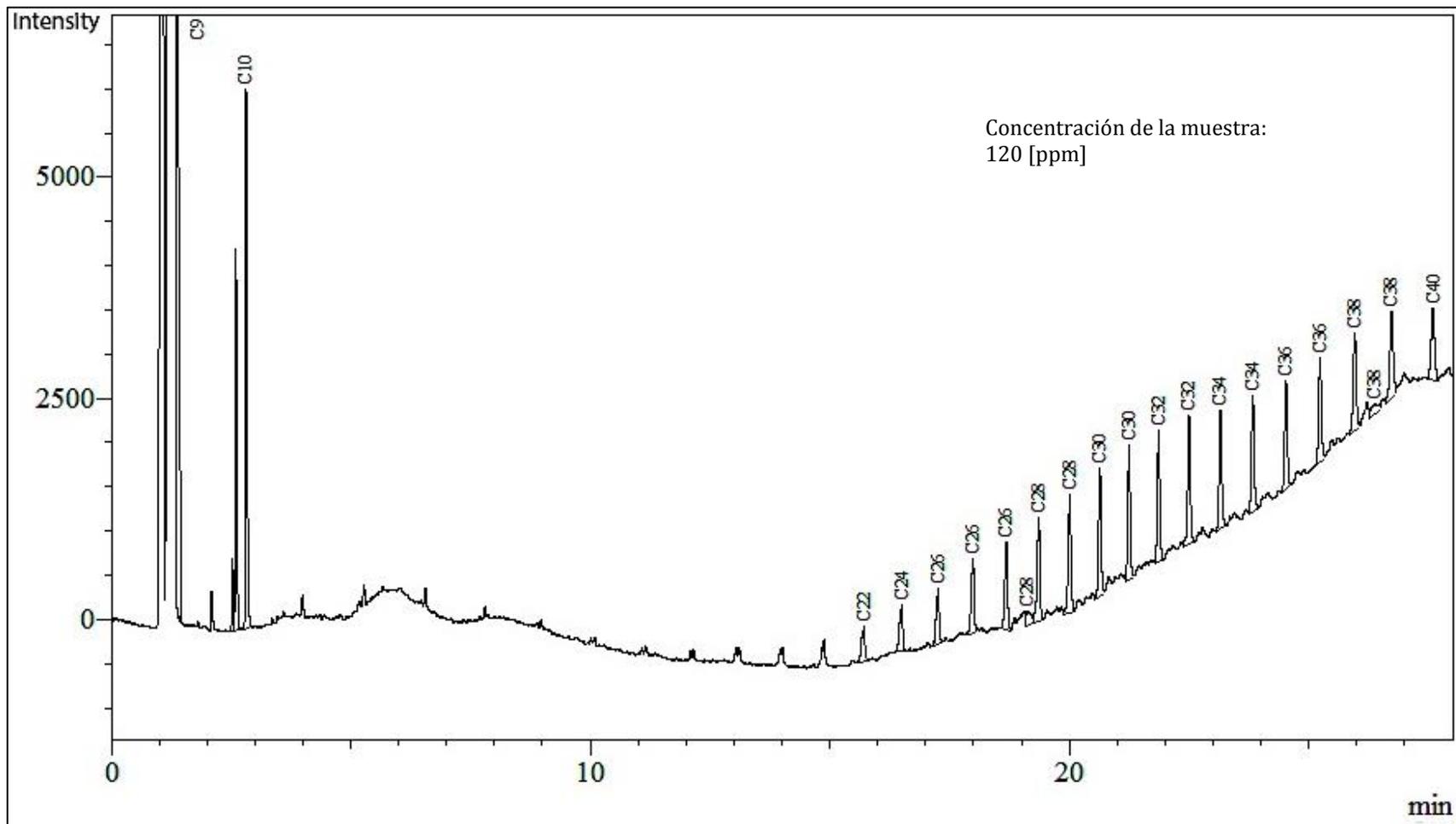


Figura 76: Cromatograma típico de los compuestos alifáticos obtenidos desde las ceras producidas (ejemplificadas con la experiencia 1).

Al analizar los compuestos alifáticos encontrados en las ceras (los cromatogramas de las experiencias 2 y 3 se pueden hallar en el Anexo C) , se empieza a ver que opuestamente a lo hallado en los líquidos, tras transcurrir cierto tiempo, las áreas de los compuestos empiezan a crecer a medida que crece el número de carbonos. De este modo, la tendencia de los cromatogramas anteriores es a poseer compuestos más concentrados en el sector derecho, lo que indica que las ceras se caracterizan por la presencia de compuestos pesados, sobre el rango del diésel (entre el C₂₁ y el C₄₀).

El comportamiento creciente en las áreas de los peaks de las ceras se complementa con el decreciente de los líquidos. Si bien el primer segmento se compone de combustibles pesados y el segundo de combustibles del rango gasolina-diésel, existe una transición, la cual se puede ver en el decrecimiento de los compuestos pesados en los líquidos coincidentemente con el crecimiento de estos mismos en los sólidos. De esta manera, se puede adelantar que a modo global en las reacciones, ninguna concentración de compuestos intermedios resulta despreciable, pues es producto de la suma de los componentes líquidos y cerosos.

Como se puede apreciar en los cromatogramas correspondientes a las ceras, existen peaks asociados a la fracción líquida alifática presentes en la solución. La presencia de fracciones líquidas condensadas en la trampa de sólidos, tiene que ver con la presencia de fuentes de error, como lo son los gradientes poco uniformes producto de la generación de zonas calientes en aquella zona y el comportamiento fluidodinámico del los gases generados por la pirólisis al interior del reactor.

Los peaks en el cromatograma de ceras alifáticas se empiezan a notar desde los 10 [min] y siguen apareciendo de manera uniformemente distribuida en el tiempo, hasta la finalización del método, aproximadamente cada 42 [s]. De lo anterior se puede suponer que si el método tuviera un tiempo de elución mayor, los peaks se seguirían observando con esta misma tendencia uniforme. De esta misma tendencia se puede deducir que la concentración de estos mismos compuestos extrapolados (reflejada a través de las áreas de los peaks), iría disminuyendo también hasta volverse despreciable. Esto, eventualmente guardaría sentido con el hecho de que no existen sólidos sin reaccionar visualizados en el sifón. Sin embargo, el método está limitado a la identificación de compuestos durante 28 [min] haciendo que no se puedan identificar los compuestos superiores a este tiempo.

Al comparar los cromatogramas de líquidos entre sí y los de ceras entre sí, se observa que compuestos que fueron identificados en alguna inyección, no lo fueron en otra, pese a mostrar tiempos de retención similares. Esto tiene que ver con qué es lo que identifica el equipo como un peak y se relaciona con un parámetro denominado relación mínima de Área/Altura. En particular, un peak se identificará si cumple una relación Área/Altura superior a 1000 (determinado por el programa). Dado ello, es que ciertos peaks al tener una relación inferior, no han sido identificados, lo que es consecuencia directa de distintas concentraciones referidas a una misma familia de compuestos.

Si se le hace un acercamiento a los peaks mostrados tanto en los cromatogramas de líquidos como en los de las ceras, se puede observar que cada uno se compone de tres peaks, conformando una tripleta. Estas tripletas se componen de un primer peak de menor tiempo de retención, asociado a dienos; un segundo asociado a alquenos; y un tercero relacionado con los alcanos, el cual posee el mayor tiempo de retención. La razón del orden anterior se sustenta en que los compuestos saturados presentan una menor polaridad y por ende una mayor afinidad con la

columna capilar del cromatógrafo (la fase estacionaria de la columna se compone de una mezcla de un 95% de dimetil-polisiloxano y un 5% de difenil-polisiloxano, considerándose la segunda columna más apolares que se puede encontrar en el catálogo del proveedor Restek). Esto se traduce en que compuestos apolares como los alcanos presenten un mayor tiempo de retención, dejando que los compuestos ligeramente polares, como los alquenos y los dienos, ingresen primero a la columna [81]. Pese a lo anterior, todos los compuestos obtenidos tienen una clara tendencia apolar, lo que explica la separación de fases observada en la muestra 3, discutida anteriormente. La conformación de las tripletas, se pueden ver en la Figura 77, donde se muestran los compuestos asociados al C₁₄, al C₁₆ y al C₁₈, obtenidos en los líquidos en la experiencia número 2.

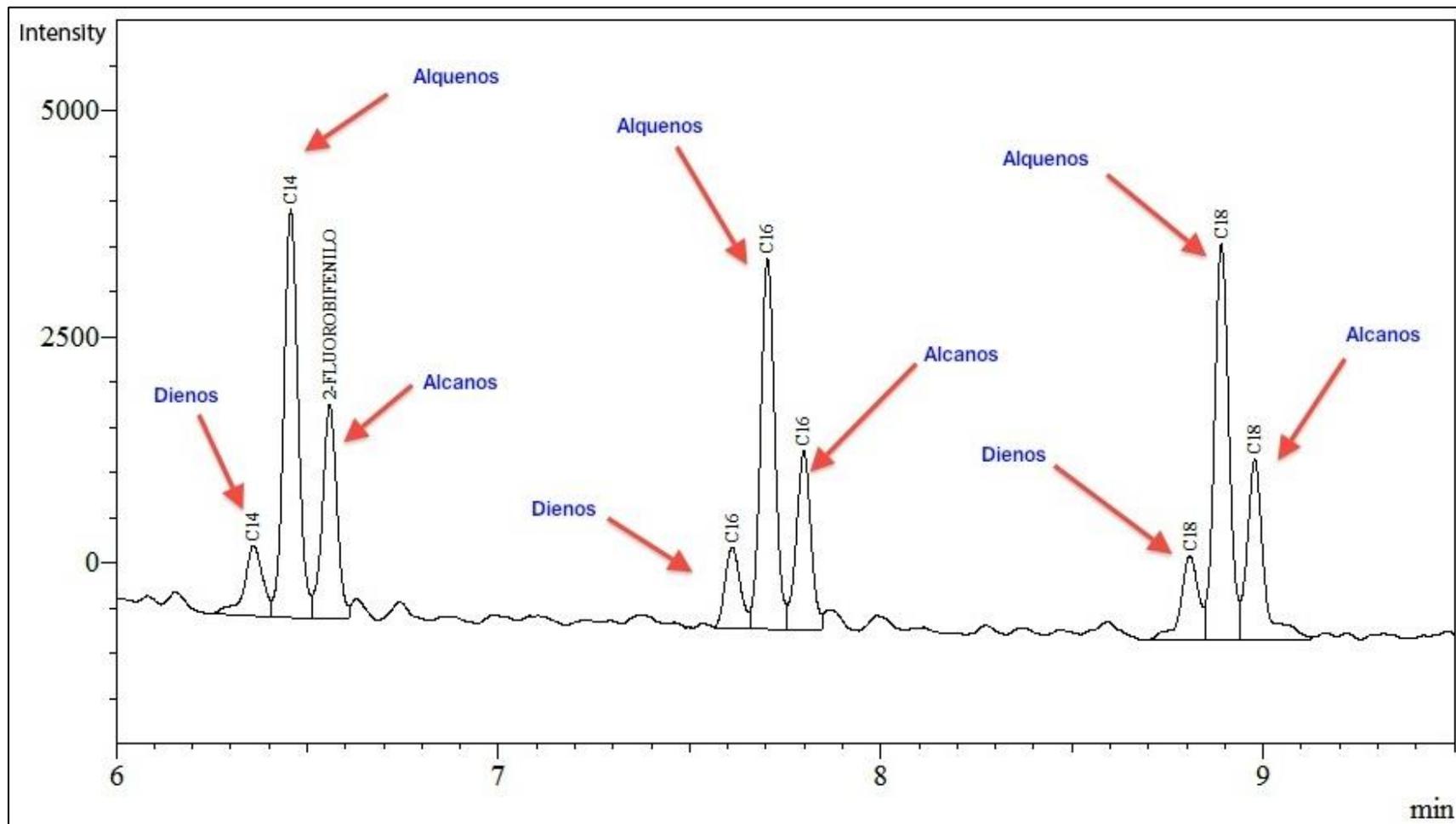


Figura 77: Tripletas observadas en el cromatograma de líquidos de la experiencia 2.

Para entender la razón por la cual se obtienen los compuestos conformantes de las tripletas, es necesario recordar el mecanismo de degradación térmico de los polímeros de adición expuesto en el Título 1.6.4.2.1.1. Cuando el polietileno se degrada, lo hace mediante un mecanismo de rotura aleatorio. Este mecanismo, al empezar, rompe una cadena de polietileno en dos moléculas de menor tamaño, generándose una serie de reacciones que tras la despropagación desembocan en la creación de un radical y una molécula insaturada por un doble enlace. Tras esta etapa, se estabilizan las cargas de los productos generados mediante transferencia de hidrógeno y terminación. Dependiendo del tipo de terminación que sufra la reacción, se pueden generar dos alcanos (terminación por combinación) o un alcano y un alqueno (terminación por desproporción). Cuando una molécula termina por desproporción por ambos lados, se generan compuestos con dos dobles enlaces llamados alcadienos o dienos[82]. De esta manera, en la degradación térmica del PEBD, se pueden observar estos tres tipos de compuestos para el mismo número de carbonos presentes en el esqueleto de la molécula.

Las tripletas halladas en los cromatogramas anteriores, son una característica de la pirólisis de plásticos y han sido reportados por diversos autores, como *González et al.* (2011) [49], *Miskolczi et al.* (2006) [83], *Németh et al.* (2008) [84], *Wampler et al.* (2007) [64], e incluso por corporaciones dedicadas a la implementación de soluciones para análisis químicos como LECO [85]. A continuación se puede ver un ejemplo de ello:

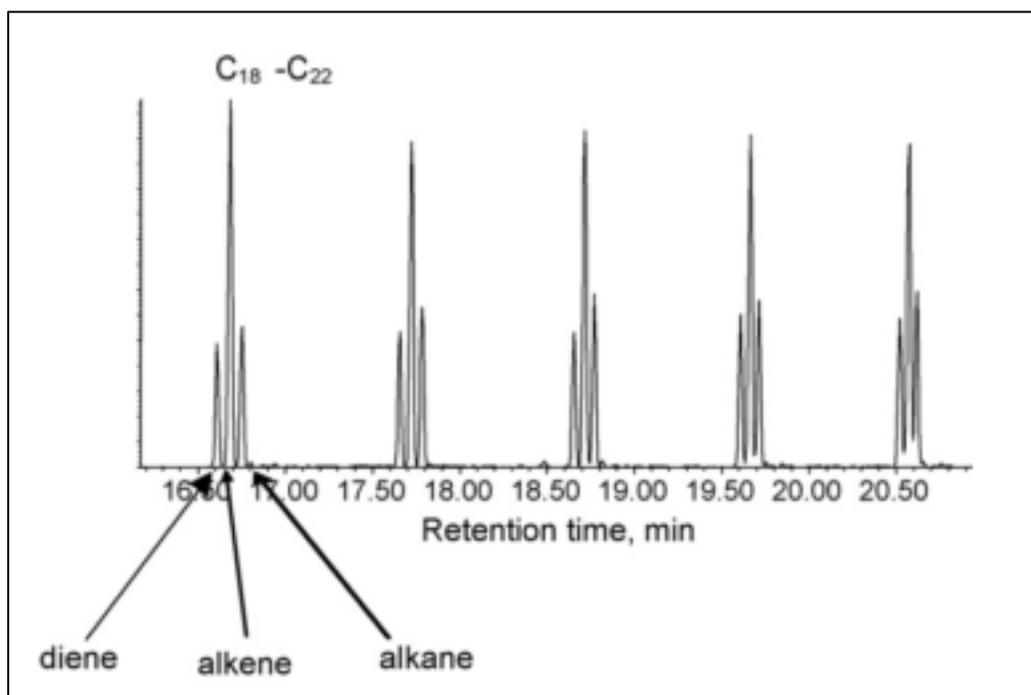


Figura 78: Tripletas observadas en la pirólisis del PEAD, realizadas por *Németh et al.* (2008) [84].

Las tripletas se observan más claramente en los cromatogramas líquidos que en los de ceras. En estos últimos, las tripletas empiezan a superponerse periódicamente, hasta volverse un solo peak de mayor área. Esto hace suponer que domina la presencia de uno de estos tipos de compuestos en cada peak, los cuales no se pueden determinar mediante el método realizado en el cromatógrafo. El comportamiento descrito se puede visualizar en la siguiente figura.

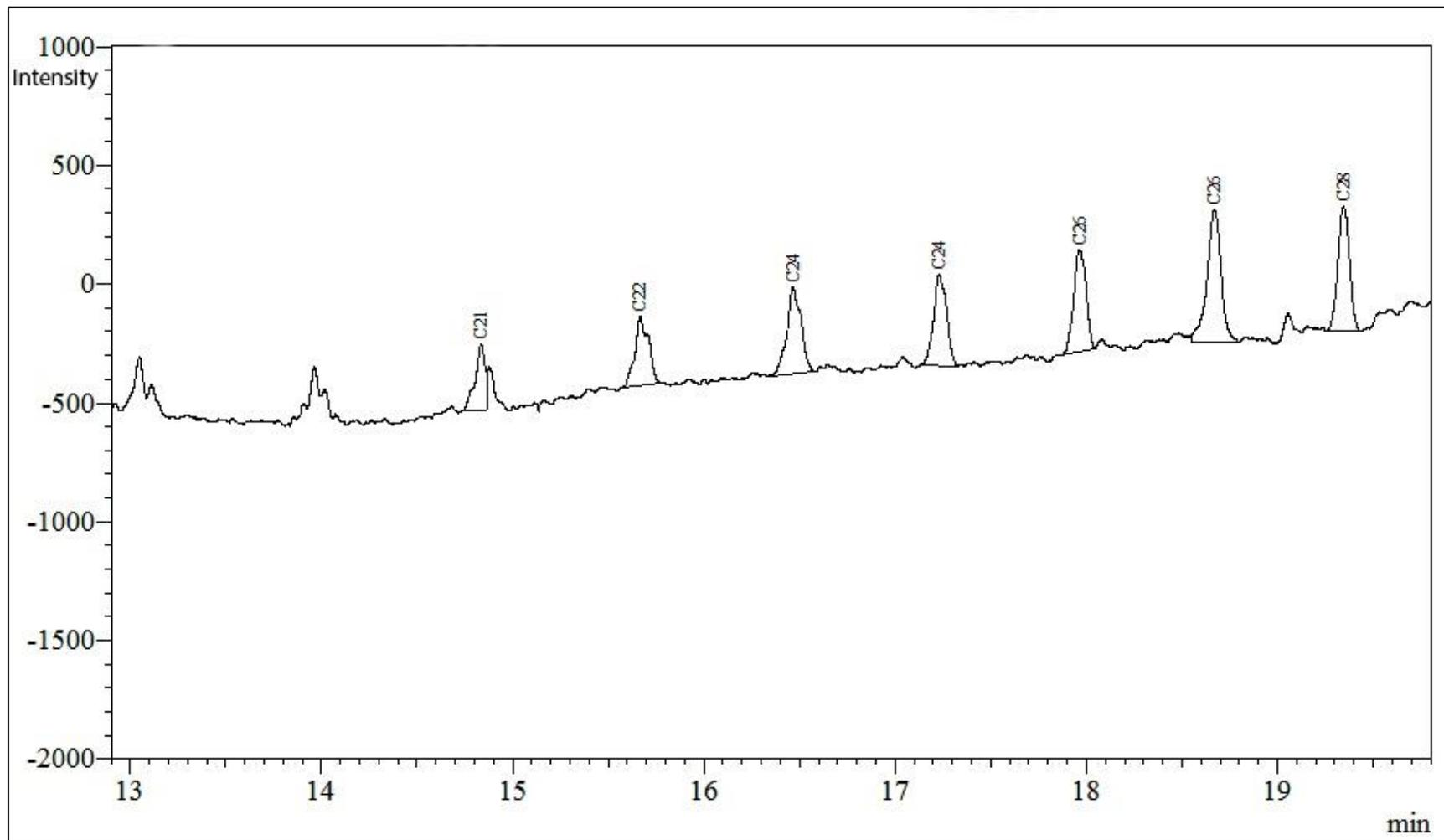


Figura 79: Acercamiento a los peaks observados en los cromatogramas de las ceras obtenidas en la experiencia 2.

Como se puede observar en los resultados anteriores, se observan algunos peaks identificados como compuestos halogenados. Tal es el caso del 2-fluorobifenilo y el cloro-octadecano, compuestos que contienen halógenos que no se relacionan con el polietileno de baja densidad. Si se analiza el caso del 2-fluorobifenilo, se puede apreciar que tiene un tiempo de retención equivalente a 6,564 [min] muy cercano a los 6,484 [min] relacionados a los compuestos de 14 carbonos. Si se observa la Figura 77, se puede apreciar que justamente el peak donde está identificado este compuesto, coincide con lo que deberían ser los alcanos de 14 carbonos. Dadas las conformaciones de las tripletas; la no presencia de compuestos halogenados; y la similitud en el tiempo de retención entre el C₁₄ y el 2-fluorobifenilo, es que se puede asegurar que este compuesto corresponde efectivamente a los alcanos del grupo C₁₄.

Los estándares comprados para el análisis de compuestos alifáticos por parte del laboratorio, contienen en general, la información acerca de los compuestos de números de carbonos pares. Esto lleva a dos situaciones: La no identificación de compuestos intermedios (por ejemplo, entre el C₁₂ y el C₁₄ se encuentra un peak sin identificación, el que dado el comportamiento de la curva, se puede presumir que corresponde a C₁₃) y a la asociación de peaks consecutivos a un mismo compuesto (como lo que se observa de mejor manera en los cromatogramas de ceras, en compuestos como C₂₆, C₂₈, C₃₀, C₃₂, C₃₄, C₃₆ y C₃₈). La mayoría de los tiempos que demoran en mostrarse dos peaks consecutivos, son constantes, y este caso se aprecia con aun más claridad en las ceras, las que poseen aproximadamente 42 [s] de separación. Como justamente el cromatógrafo identifica bajo un mismo nombre dos peaks consecutivos (y estos nombres aumentan de dos en dos en cuanto al número de carbonos) se puede determinar que los peaks intermedios son compuestos que poseen el número de carbonos impares correspondientes.

Pese a lo anterior, existen ciertos peaks no identificados que no se pueden interpolar como se realizó anteriormente. Este es el caso observado en los cromatogramas de líquidos, donde se aprecia que existen 3 peaks (que también muestran tripletas) entre los compuestos C₂₀ y C₂₁, donde además se encuentra el cloro-octadecano, que como ya se dijo anteriormente, está mal etiquetado. Es probable que estos compuestos correspondan a isómeros los cuales pueden aparecer debido a las ramificaciones presentes en la fabricación del plástico utilizado. Para controlar las densidades de los distintos tipos de polietilenos industriales fabricados, se añaden cadenas laterales, copolimerizando el etileno con 1-hexeno, 1-octeno, etc. La adición de cadenas laterales promueve rupturas en los enlaces C-C cercanos a la ramificación (en posiciones α , β , y γ) generando compuestos de menor tamaño pero ramificados, lo que tiene como consecuencia la aparición de estos peaks intermedios no identificados [86].

Finalmente, los cromatogramas para compuestos alifáticos anteriores, tanto para líquidos como para ceras muestran una gran distribución en la obtención de compuestos, lo que es consecuencia de los cortes aleatorios no selectivos propios de la pirólisis térmica. Los compuestos hallados se encuentran entre el C₁₀ y el C₄₀, manifestando una constante disminución en las áreas de los peaks (lo que equivale a una menor concentración en los respectivos compuestos) lo cual además se complementa con los resultados obtenidos por otros autores en reacciones similares [32].

3.5.7.2 *Compuestos aromáticos*

El método utilizado para la identificación de compuestos aromáticos presentó los siguientes parámetros:

- Gas portador: N₂
- Temperatura del detector: 200 [°C]
- Presión: 118,9 [kPa]
- Modo de inyección: Split
- Volumen de inyección: 1 [μL]
- Temperatura inicial del horno: 40 [°C] durante 2 [min]
- Primera rampa de temperatura: 4 [°C/min] durante 11,25 [min], hasta los 85 [°C]
- Segunda rampa de temperatura: 60 [°C/min] durante 1,92 [min], hasta los 200 [°C], para luego mantenerse a esta temperatura por 3 [min]
- Tiempo total de análisis: 18,17 [min]
- Flujo de hidrógeno: 40 [mL/min]
- Flujo de aire: 400 [mL/min]

Las muestras ingresadas al cromatógrafo de gases se diluyeron en soluciones de metanol (100% de pureza) cromatográfico concentradas entre 100 y 140 [ppm].

Previo a iniciar las discusiones referidas a esta sección, es preciso aclarar que a diferencia de los compuestos alifáticos, la información proporcionada por el cromatógrafo para este método, fue bastante escasa. El método descrito anteriormente, pese a identificar los peaks, no posee la información ni del etiquetado de los productos encontrados, ni de los tiempos de retención para cada compuesto. De este modo, todos los resultados mostrados a continuación carecen de información, generando discusiones que en muchas oportunidades serán menos objetivas que las referidas a compuestos alifáticos.

Debido a lo anterior, se procedió a realizar un análisis comparativo entre los estándares inyectados al equipo, el cromatograma tipo proporcionado por el proveedor Restek en la hoja de datos correspondiente, y los resultados obtenidos en los cromatogramas.

La hoja de datos proporcionada por el proveedor Restek se compone de 15 peaks, con determinados tiempos de retención, los cuales pueden ser obtenidos de manera gráfica (no existe una tabla con los datos exactos) a través del cromatograma también adjunto en la hoja. El cromatograma obtenido tras la inyección del estándar de aromáticos (2000 [ppm]), al igual que el contenido en la hoja de datos, se compone de 15 peaks identificados por el programa. Sin embargo, existen diferencias en ciertos parámetros que hacen que los tiempos de retención no sean los mismos en los estándares y en el cromatograma tipo. La columna utilizada en el primero, como se dijo anteriormente, es de 30 [m] de largo y de 0,32 [μm] de diámetro mientras que en el segundo fue de 105 [m] y 53 [mm] de diámetro. Además el carrier utilizado en el último fue hidrógeno en vez de nitrógeno (utilizado para obtener el estándar). Estas diferencias traen como consecuencia dos cambios. Cambios en el método ejecutado (el que varía sus parámetros con el fin de compensar las diferencias físicas de la columna) y cambios en los tiempos de retención de los compuestos. Ahora bien, se conoce que tanto los estándares inyectados como los compuestos identificados en la hoja de datos, son los mismos, pero con distintos tiempos de retención. La

pregunta que viene es si el orden de los compuestos es el mismo en ambos casos. La respuesta es sí, debido a que la fase estacionaria de ambas columnas es la misma, lo que no debería alterar el orden respectivo de los compuestos. Es por ello, que desde ahora en adelante, se asumirá que los 15 peaks mostrados en el cromatograma asociado a la inyección de los estándares aromáticos coinciden con los 15 mostrados en el cromatograma de la hoja tipo, en el mismo orden. De este modo, a cada uno de estos compuestos se le adjuntó la información de los tiempos de retención correspondientes de los estándares, obtenidos a través de la ejecución del método para compuestos aromáticos. La información obtenida de lo anterior se adjunta en la Tabla 20.

Tabla 20: Etiquetado de los compuestos aromáticos de los estándares, de acuerdo a su tiempo de retención.

Número de Peak	Tiempo de Retención [min]	Nombre de Compuesto
1	0,848	Metanol
2	1,403	Benzeno
3	2,345	Tolueno
4	4,08	Etil-Benzeno
5	4,268	m-Xileno
6	4,855	p-Xileno
7	5,755	o-Xileno
8	6,639	1,2,3-Trimetil-Benzeno
9	6,917	n-Propil-Benzeno
10	7,106	2-Etil-Tolueno
11	7,474	4-Etil-Tolueno
12	7,918	1,2,4-Trimetil-Benzeno
13	8,881	3-Etil-Tolueno
14	11,333	1,3,5-Trimetil-Benzeno
15	14,068	Isopropil-Benzeno

Por otra parte, se analizaron las tablas de datos asociados a los cromatogramas de compuestos aromáticos, obtenidos experimentalmente, tanto para los líquidos, como para las ceras. En ellas se señalan los peaks detectados por el cromatógrafo y los respectivos tiempos de retención. Con esa información se fabricó una tabla donde se agruparon los peaks de acuerdo a su cercanía en tiempos de retención. Las tablas obtenidas anteriormente, se adjuntan a continuación:

Tabla 21: Tiempos de retención de los peaks detectados por el cromatógrafo para los compuestos líquidos.

Peak	Tiempos de Retención [min]				
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Promedio	Desv. Estándar
1	0,849	0,839	0,862	0,850	0,009
2	2,665	2,662	2,676	2,668	0,006
3	2,806	2,804	2,817	2,809	0,006
4	4,816	4,824	4,832	4,824	0,007
5	5,047	5,054	5,063	5,055	0,007
6	7,91	7,922	7,922	7,918	0,006
7	8,203	8,215	8,213	8,210	0,005
8	11,466	11,479	11,48	11,475	0,006
9	11,773	11,782	11,783	11,779	0,004
10	14,124	14,126	14,126	14,125	0,001
11	14,207	14,212	14,211	14,210	0,002

Tabla 22: Tiempos de retención de los peaks detectados por el cromatógrafo para los compuestos cerosos.

Peak	Tiempos de Retención [min]				
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Promedio	Desv. Estándar
1	0,849	0,849	0,848	0,849	0,0005
2	15,107	15,1	15,091	15,099	0,0065
3	15,462	15,469	15,469	15,467	0,0033

Cabe mencionar, que hubo algunos peaks que no se adjuntaron a las tablas anteriores debido a que los compuestos asociados se identificaron sólo en una o dos de estas experiencias, sugiriendo resultados poco reproducibles. Por otra parte, los resultados señalados anteriormente se caracterizan por una desviación estándar baja, lo que asegura que el método señalado para agrupar los peaks de acuerdo a sus tiempos de retención fue realizado de manera correcta.

Los tiempos de retención experimentales obtenidos anteriormente se compararon con los tiempos de retención de la muestra de estándares aromáticos inyectados. Para el desarrollo de lo anterior, se confeccionó otra tabla, donde el promedio de cada peak experimental se comparó con el tiempo de retención teórico del compuesto más cercano, mediante el cálculo del error experimental. Si el error experimental porcentual fue menor al 5% (este valor corresponde a la tolerancia que el cromatógrafo le hubiera dado eventualmente a la identificación de compuestos) entonces el peak experimental se asoció al teórico. Todo lo anterior se puede ver en la Tabla 23 y en la Tabla 24.

Tabla 23: Etiquetado de los peaks experimentales de los líquidos mediante comparación de los tiempos de retención. Se han ennegrecido los compuestos que tuvieron menos de un 5% de error.

Peak	Tiempo de Retención [min]		Compuesto Asociado	Error [%]
	Promedio Experimental	Teórico más Cercano		
1	0,850	0,848	Metanol	0,24
2	2,668	2,345	Tolueno	13,76
3	2,809	2,345	Tolueno	19,79
4	4,824	4,855	p-Xileno	0,64
5	5,055	4,855	p-Xileno	4,11
6	7,918	7,918	1,2,4-Trimetil-Benzeno	0,00
7	8,210	7,918	1,2,4-Trimetil-Benzeno	3,69
8	11,475	11,333	1,3,5-Trimetil-Benzeno	1,25
9	11,779	11,333	1,3,5-Trimetil-Benzeno	3,94
10	14,125	14,068	Isopropil-Benzeno	0,41
11	14,210	14,068	Isopropil-Benzeno	1,01

Tabla 24: Etiquetado de los peaks experimentales de las ceras mediante comparación de los tiempos de retención. Se han ennegrecido los compuestos que tuvieron menos de un 5% de error.

Peak	Tiempo de Retención [min]		Compuesto Asociado	Error [%]
	Promedio Experimental	Teórico más Cercano		
1	0,849	0,848	Metanol	0,08
2	15,099	14,068	Isopropil-Benzeno	7,33
3	15,467	14,068	Isopropil-Benzeno	9,94

Teniendo lo anterior, se puede concluir que los compuestos aromáticos presentes en los líquidos de las reacciones de pirólisis correspondieron a p-Xileno; 1,2,4-Trimetil-Benzeno; 1,2,5-Trimetil-Benzeno y a Isopropil-Benzeno. En el caso de las ceras, no se hallaron coincidencias acordes al método de identificación planteado anteriormente.

Cabe decir que descontando el metanol, todos los compuestos líquidos tuvieron dos peaks asociados, donde el que poseyó el menor tiempo de retención presentó una mayor altura. Como se puede ver en la Tabla 23, son precisamente estos primeros peaks los que presentan un menor error experimental, sugiriendo que el segundo peak corresponde más a otro tipo de compuesto que al etiquetado de acuerdo al método utilizado anteriormente. De este modo, se asociarán los compuestos etiquetados, sólo al primero de los dos peaks consecutivos.

Finalmente, tras el etiquetado de los productos, los cromatogramas para compuestos líquidos aromáticos se adjuntan a continuación. Por otro lado, los cromatogramas de compuestos aromáticos asociados a ceras fueron omitidos debido a la falta de información que proporcionan. De todas maneras se adjuntan estos en el análisis de reproducibilidad de las reacciones, más adelante.

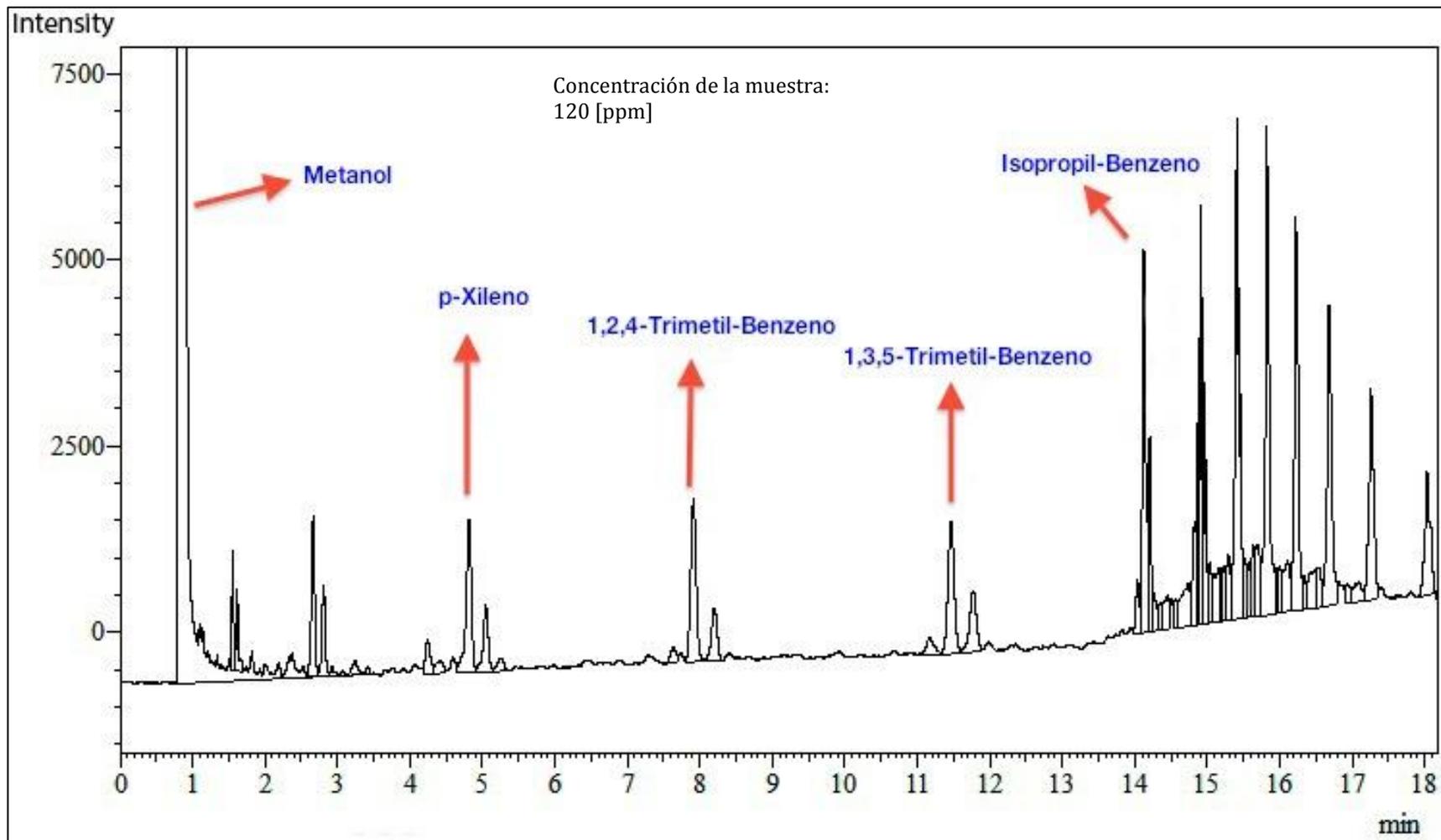


Figura 80: Cromatograma típico de los compuestos aromáticos obtenidos desde los líquidos producidos (ejemplificados con la experiencia número 1)

La presencia de compuestos aromáticos en la pirólisis térmica, es provocada por una serie de reacciones de estabilización que se desarrollan en paralelo a las de degradación térmica. Estas reacciones son secundarias, e incluyen no solamente aromatización de compuestos, sino también ciclaciones, oligomerizaciones, isomerizaciones, etc. [33]. De hecho, una de las razones por las cuales se trabaja con un flujo constante de gas inerte en la pirólisis, es justamente el desplazamiento de los compuestos volátiles generados, los cuales tienen la posibilidad de entrar en este ciclo de reacciones secundarias, obteniéndose compuestos como los mencionados anteriormente. Autores como *Ammar et al.* (2008) [87] señalan que la aparición de compuestos aromáticos en un volumen cerrado, aumenta al crecer el tiempo de residencia del equipo. Ante ello, tres factores son los que promovieron la aparición de estos compuestos en las reacciones: el flujo de nitrógeno utilizado fue bajo y cercano a los 0,6 [mL/s]; la bolsa recolectora de gases nunca mostró una variación considerable en volumen; y las reacciones se ejecutaron en el doble del tiempo de residencia teórico. La bolsa Tedlar, al no experimentar cambios significativos en volumen, sugiere que los gases generados no se desplazaron fuera del equipo, quedando en la zona de reacción. Cuando ocurre lo anterior, se generan las aromatizaciones, las cuales se ven aun más promovidas cuando el tiempo de reacción dobla al tiempo de residencia teórico.

Del modo anterior, no es coincidencia la aparición de compuestos aromáticos entre los cromatogramas obtenidos. De hecho, diversos autores han mostrado entre sus resultados la presencia de aromáticos, cuyo porcentaje de selectividad aumenta al añadir catalizadores a las reacciones de pirólisis [49,97-98]. Otros en tanto, señalan las ventajas que representa la presencia de estos compuestos para la obtención de un mejor índice de octanaje del combustible. Lo anterior se debe a que funcionan como un controlador de la combustión, provocando una ignición más rápida, mediada a través de compuestos aromáticos que se encuentran entre el tolueno y el isopropil-benzeno [88].

3.5.7.3 Remanente del reactor

Se analizó el remanente encontrado en el sector inicial del tornillo, con el fin de lograr un acercamiento a la identificación de la naturaleza de este compuesto. Para lo anterior se inspeccionó visualmente el producto y se le realizó cromatografía de permeación en gel, con el fin de determinar las variaciones en la distribución de pesos moleculares y en el índice de polidispersidad entre el reactivo original y el encontrado en el tornillo.

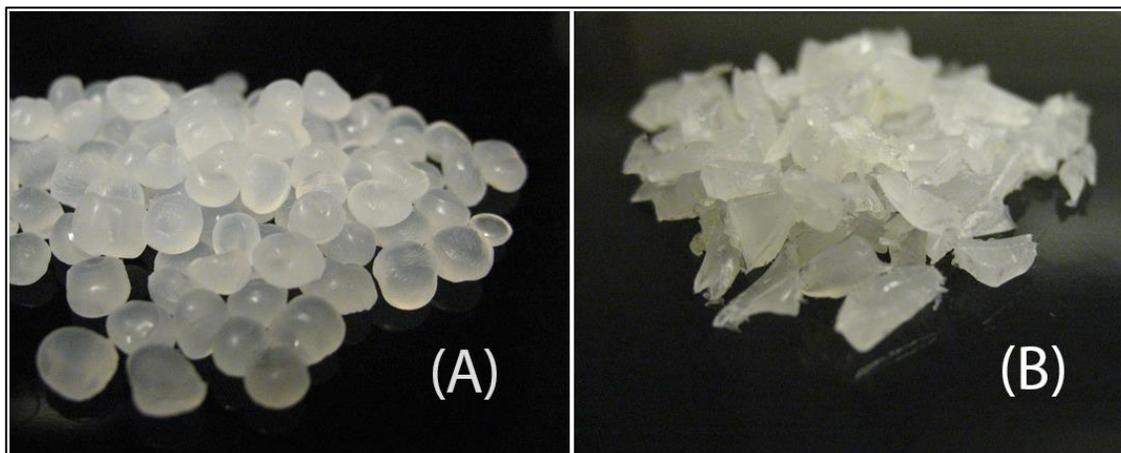


Figura 81: Comparación entre reactivo original y remanente sólido. (A) Pellet de PEBD; (B) Remanente hallado en las paredes del tornillo, removido y picado.

Como se puede apreciar en la Figura 81, la textura y las propiedades identificables a simple vista del remanente se asimilan a lo que es plástico fundido y nuevamente solidificado. En este caso, el remanente fue removido mediante un torno mecánico, y luego picado en tamaños similares a los del pellet original del PEBD de tal modo de lograr un análisis más objetivo.

Además de lo anterior, se observa que el color del producto remanente hallado en el tornillo, varió ligeramente de color, a un matiz un poco más amarillento, sin embargo conservando ampliamente la predominancia blanca semitransparente propia del PEBD original. Si se analiza el marco completo de lo anterior, se puede suponer que dados los cambios en color, este producto perdió algunas de sus propiedades, resultado de una ligera degradación, la cual no alcanzó a hacerse lo suficientemente efectiva como para romper las cadenas largas de carbono del PEBD.

Para un mejor sustento de lo dicho anteriormente, se analizaron las propiedades físicas de estos compuestos mediante cromatografía de permeación en gel. De este modo, fueron calculadas las variaciones en los pesos moleculares promedio y en el índice de polidispersidad del PEBD original y del remanente. Estos datos se pueden encontrar en la Tabla 25:

Tabla 25: Pesos moleculares promedio e Índice de polidispersidad del PEBD y del remanente.

	Peso Molecular Promedio en Número [g/gmol]	Peso Molecular Promedio en Peso [g/gmol]	Índice de Polidispersidad
PEBD	20.379	114.359	5,61
Remanente	17.272	106.882	6,19

Como se aprecia en la tabla anterior, los pesos moleculares promedio en número y peso, se vieron disminuidos en un 15,24 [%] y en un 6,54 [%] respectivamente. Es decir, en un mol, las moléculas se volvieron más livianas que el reactivo original, siendo esto un indicio de que sus cadenas se acortaron. De lo anterior se puede desprender, que como se supuso previamente, estos compuestos sufrieron cierto grado de degradación térmica, explicando las variaciones en color mostradas en la Figura 81.

Lo anterior se complementa con un aumento en el índice de polidispersidad del remanente en un 10,33 [%], indicando que existió una mayor dispersión en los pesos moleculares hallados. Este aumento en la polidispersidad, es producto justamente de la escisión aleatoria propia de la degradación térmica.

Pese a las ligeras variaciones que presentaron las propiedades anteriormente descritas, los pesos moleculares del remanente siguen estando en el rango de lo que se podría considerar un polímero. De esta manera, se puede asegurar que el producto encontrado en las paredes del tornillo, sigue siendo PEBD, en un estado ligeramente degradado y se puede añadir a la masa de reactivo ingresado en una próxima reacción.

3.5.8 Cuantificación de compuestos

En la presente sección se cuantificarán los compuestos obtenidos mediante el método de identificación de alifáticos del cromatógrafo de gases.

Cabe mencionar que el cromatógrafo si bien poseía una curva de calibración para compuestos alifáticos, ésta estaba entre valores muy pequeños de concentración (entre los 20-140 [ppm]), lo cual hacía muy dificultoso el poder generar soluciones que estuvieran dentro del rango de la curva, sin errores experimentales. Una de las consecuencias, producto de lo anterior, es la asociación de las concentraciones de cada peak identificado, con valores negativos, lo que a la vez se genera debido a que las concentraciones experimentales se encontraron bajo la curva de calibración. Dado lo anterior, se empleará una manera alternativa de cuantificar estos compuestos, mediante el cálculo del área bajo la curva de los peaks correspondientes, la cual si bien es un cálculo indirecto de la presencia de estos compuestos, resulta en un acercamiento válido para llegar a un resultado coherente con lo esperado.

En el caso de los compuestos aromáticos, se omitirá la cuantificación debido a la falta de procedimientos para ello. Si se quisieran cuantificar la cantidad de compuestos ordenados de acuerdo a su familia, se debe realizar un análisis llamado PIONA, el cual cuantifica no sólo los aromáticos sino que también las parafinas, isoparafinas, olefinas y naftenos (de las iniciales de estas familias de compuestos proviene el nombre del análisis). Este procedimiento se emplea de igual manera en un cromatógrafo de gases con detector FID.

3.5.8.1 Compuestos alifáticos

Como se mencionó anteriormente, se extrajeron los datos de cada uno de los cromatogramas, desde los cuales se registró el compuesto asociado y su respectiva área bajo la curva. Del mismo modo, se registraron las áreas de los peaks no identificados y se sumaron con el área de los compuestos identificados. Al dividir las áreas de los compuestos identificados por el área total, se pueden normalizar los cromatogramas y de este modo realizar comparaciones entre las experiencias. Dicho lo anterior, en la Tabla 26 se muestran los porcentajes de compuestos alifáticos identificados, tanto en los líquidos como en las ceras, con sus respectivos promedios y desviaciones estándar:

Tabla 26: Porcentaje de Identificación de compuestos por parte del cromatógrafo.

	Exp. 1 [%]	Exp. 2 [%]	Exp. 3 [%]	Promedio [%]	Desv. Est. [%]
Líquidos	62,65	73,31	62,08	66,01	5,16
Ceras	89,97	90,15	89,96	90,03	0,09

De acuerdo a lo anterior, se puede ver que los compuestos reconocidos en las ceras, se encontraron muy poco dispersos, con un valor del $90,03 \pm 0,09$ [%], mientras que en los líquidos la desviación estándar aumentó en un mayor rango, obteniéndose un porcentaje de reconocimiento de compuestos equivalentes al $66,01 \pm 5,16$ [%]. El dato que contribuye más a esta desviación es el correspondiente a la experiencia 2, donde se observa un 7,3 [%] de identificación adicional, provocado por fuentes de error como la concentración obtenida en las soluciones inyectadas o por la homogenización de éstas.

Una vez determinado el porcentaje de identificación de las muestras, se procedió a analizar la distribución por número de carbonos de los compuestos reconocidos. Cabe mencionar, que en vista del no reconocimiento del compuesto Clorooctadecano y a que el tiempo de retención de éste se mantuvo entre el C₂₀ y el C₂₁ es que se le asignó un valor arbitrario de número de carbono igual a 20,5, con el fin de poder graficarlo correctamente junto con los otros compuestos. Dicho lo anterior, se adjuntan los gráficos correspondientes:

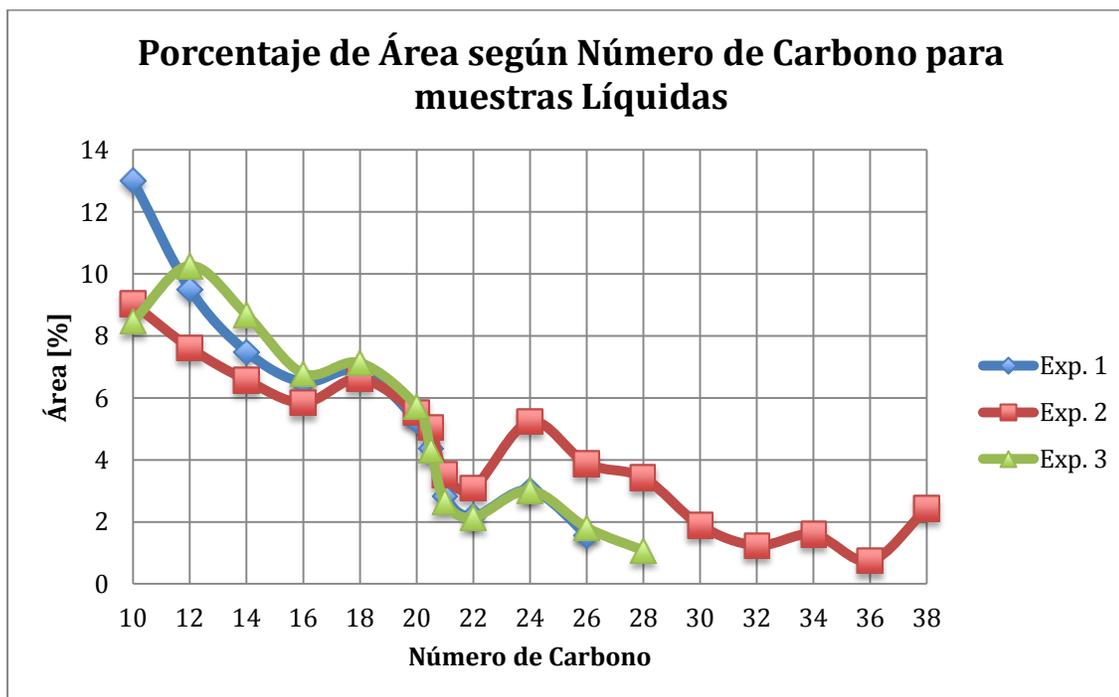


Figura 82: Porcentaje de área según número de carbono para muestras líquidas.

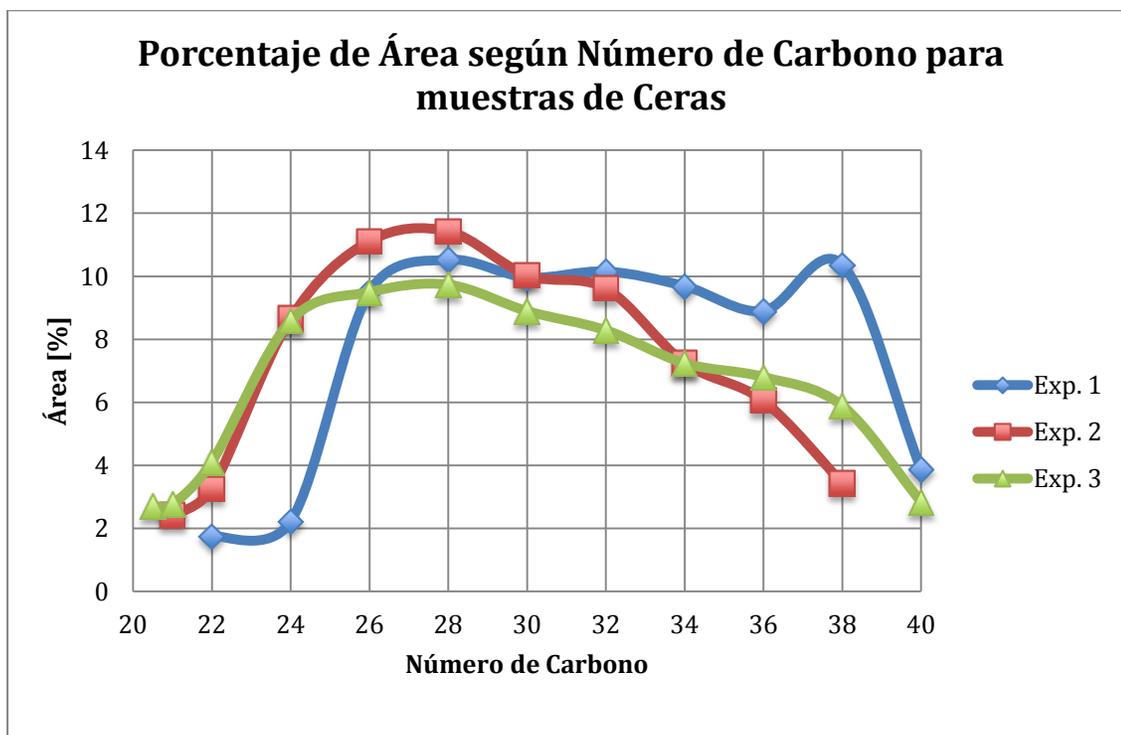


Figura 83: Porcentaje de área según número de carbono para muestras de ceras.

De acuerdo a lo que se logra apreciar en los gráficos anteriores, existe una clara tendencia decreciente en las muestras líquidas, complementadas con una forma parabólica mostrada en los componentes cerosos obtenidos.

Previo a realizar el análisis correspondiente, cabe decir que existen algunos puntos que el cromatógrafo no identificó en una serie pero sí en otra (como por ejemplo en el rango C_{28} - C_{40} en la experiencia 2 de los líquidos, o al comienzo de las experiencias 2 y 3 en las ceras). En cualquier caso, el motivo por el cual no se identificaron estos compuestos es por la baja relación Área/Altura utilizada por el equipo para discernir entre un peak identificable de otro no identificable. Lo anterior se puede suponer tras visualizar el comportamiento de estos compuestos en sus cromatogramas respectivos. Sea como sea, en cualquier caso estas áreas son pequeñas y no afectan en demasía los resultados obtenidos.

En la Figura 82 se puede observar un decrecimiento en el porcentaje de área desde el C_{10} hasta el $C_{20,5}$, para luego volver a elevarse hasta el C_{24} . Finalmente la curva empieza a decaer lentamente hasta el C_{38} . En esta misma figura, si se observa la serie correspondiente a la experiencia 2, se aprecian diversos puntos identificados que no lo fueron en las otras, lo que concuerda con el hecho de que en esta misma serie, se mostró un mayor porcentaje de identificación de compuestos, de acuerdo a la Tabla 26. Por otra parte, si se analizan los primeros compuestos obtenidos en los líquidos, se puede suponer que de acuerdo a la tendencia mostrada, es probable que hayan existido compuestos alifáticos con un menor número de carbonos que el C_{10} , los que no fueron mostrados en el cromatograma, debido al traslape con el solvente.

Los compuestos intermedios hallados en los líquidos, muestran peaks que irrumpen con la tendencia de las curvas (se pueden apreciar en el C_{18} y en el C_{24}) manifestando una mayor presencia relativa de éstos. Lo anterior, pese a llamar la atención, corresponde a un resultado esperado de la pirólisis térmica y ha sido citado por otros autores. A continuación se adjuntan los

resultados obtenidos por *Aguado et al.* (2002) en la pirólisis térmica del PEBD en un reactor de tornillo operado bajo condiciones similares:

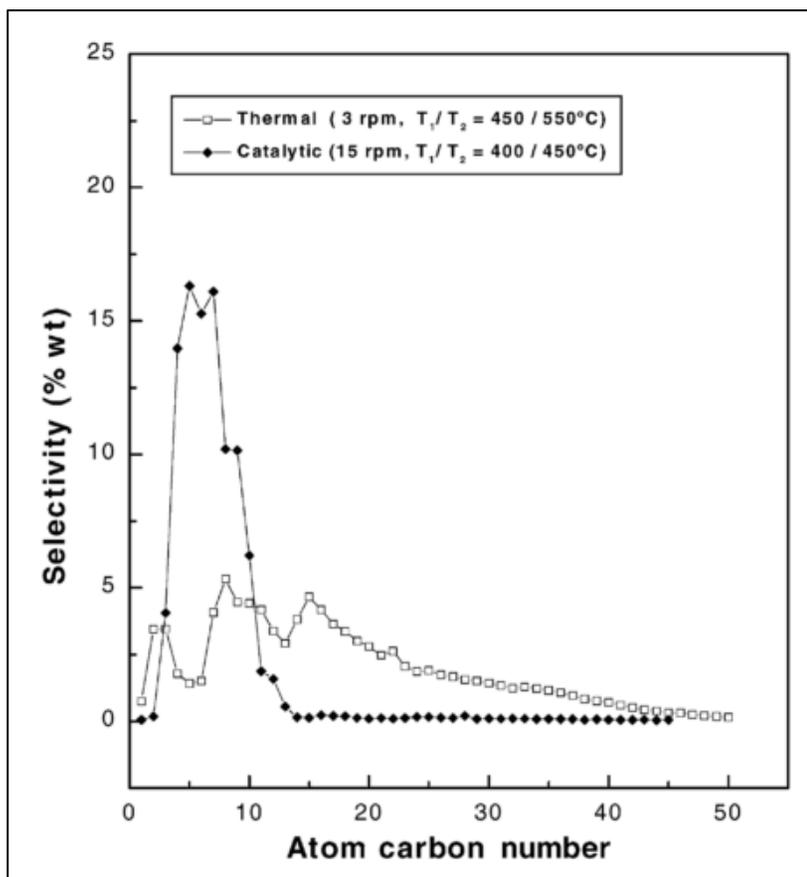


Figura 84: Selectividad en peso de distintos compuestos de acuerdo a su número de carbonos para pirólisis térmica y catalítica obtenidos por *Aguado et al.* (2002) [32].

En la figura anterior, si se analiza desde el C₁₀ hasta el C₃₈ se puede ver un comportamiento muy parecido al obtenido en las curvas experimentales. Para empezar se muestra que en torno al C₁₀ hay concentraciones altas en comparación a los compuestos con un número de carbonos mayor. Además se señalan peaks intermedios, que si bien no coinciden con los obtenidos experimentalmente, se encuentran bastante cerca.

En los resultados obtenidos por *Aguado et al.* (2002), no sólo se halló un comportamiento similar al de los líquidos, sino también al obtenido experimentalmente en las ceras. Descontando la fracción inicial creciente de lo obtenido en esta familia de compuestos (entre el C_{20,5} y el C₂₄) se muestra un decaimiento parejo que cada vez más se acerca a un nulo aporte en el porcentaje de área, tal como se espera en una distribución de productos en pirólisis térmica.

Para un análisis completo de las reacciones, se sumaron los promedios de las áreas normalizadas de los líquidos y de las ceras, para luego someterlas a una nueva normalización. De esta manera se logra obtener un acercamiento a la presencia de compuestos alifáticos de acuerdo a su número de carbonos, para la reacción completa. Como se dijo anteriormente, existieron compuestos que no fueron identificados en todas las series, caracterizados en todos los casos, por poseer una baja área porcentual en comparación al resto. En pos de poder lograr un análisis completo de las reacciones, es que para solucionar lo anterior, los promedios de los compuestos que poseen

componentes no identificados, serán expresados en función de lo que se obtuvo. En otras palabras, si se presenció el compuesto en dos de tres compuestos, el promedio de ellos será entre esos dos y no entre tres. La misma analogía se empleará con los compuestos identificados en una sola serie. Lo anterior, evidentemente es una fuente de error para el análisis, pero sí representa un acercamiento al comportamiento de las curvas obtenidas por reacción. A continuación se puede apreciar la tabla que incluye los valores normalizados tanto de las series correspondientes a las tres experiencias como del promedio de ellos con su respectiva desviación estándar:

Tabla 27: Áreas porcentuales expresadas en función del número de carbono, para las reacciones completas.

Número de Carbonos	Área Porcentual [%]				
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Promedio Normalizado	Desviación Estándar
10	13,02	12,96	10,53	12,10	1,160
12	4,75	3,81	5,13	4,54	0,556
14	3,74	3,29	4,34	3,77	0,433
16	3,26	2,92	3,39	3,17	0,198
18	3,44	3,31	3,56	3,42	0,104
20	2,64	2,76	2,86	2,74	0,093
21	2,19	2,52	3,51	2,73	0,563
21	1,41	2,97	2,71	2,35	0,681
22	1,96	3,18	3,12	2,74	0,560
24	2,62	6,95	5,80	5,10	1,830
26	5,54	7,50	5,66	6,20	0,898
28	5,26	7,43	5,41	6,00	0,988
30	4,98	5,96	4,45	5,10	0,626
32	5,08	5,43	4,14	4,85	0,541
34	4,84	4,42	3,62	4,27	0,507
36	4,45	3,40	3,40	3,73	0,496
38	5,18	2,93	2,95	3,67	1,058
40	1,93	0,00	1,42	1,67	0,255
No identificados	23,69	18,27	23,98	21,86	2,625

Con la información anterior, es posible construir el siguiente gráfico de distribución de área porcentual en función del número de carbonos:

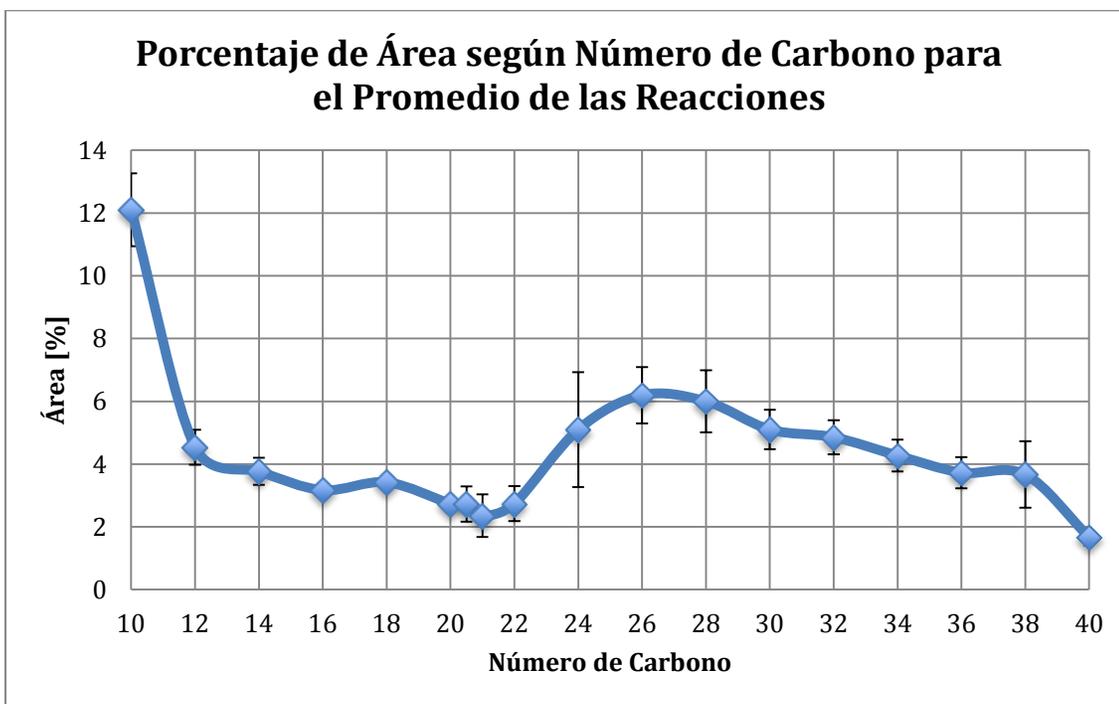


Figura 85: Porcentaje de área según número de carbono para el promedio de las reacciones.

Como se puede apreciar, la distribución de áreas de acuerdo al número de carbonos resulta ser la suma normalizada de las curvas de líquidos y de ceras anteriores, manifestando las mismas características principales. Es decir, se observa la disminución brusca desde el C₁₀ para luego encontrarse ciertos peaks aleatorios intermedios. Finalmente se observa el decrecimiento de la curva conforme se alcanzan los números de carbonos más altos.

Los resultados obtenidos representan una distribución de carbonos amplia y poco selectiva, como se esperaría de lo que es la pirólisis térmica. Nuevamente, los resultados anteriores, concuerdan con los obtenidos por otros autores (ver Figura 84), manifestando ligeras diferencias producto de la aleatoriedad del mecanismo de degradación de los plásticos, y de otras fuentes de error (como diferencias en la operación de los reactores, composición del reactivo, etc.). Lo anterior se ve reflejado en la dispersión de ciertos datos como los observados en el C₂₄, que si bien no se muestran muy precisos, son consecuencia de la aleatoriedad de la reacción.

Con todos los datos obtenidos en la tabla, se puede calcular la selectividad asociada a compuestos de la reacción. En la siguiente figura, las áreas de los peaks no identificados se han incluido en los rangos correspondientes. Por ejemplo, si el tiempo de retención del compuesto no identificado, se halló entre el C₁₃ y el C₂₁, el área de este peak fue sumada al rango del diésel.

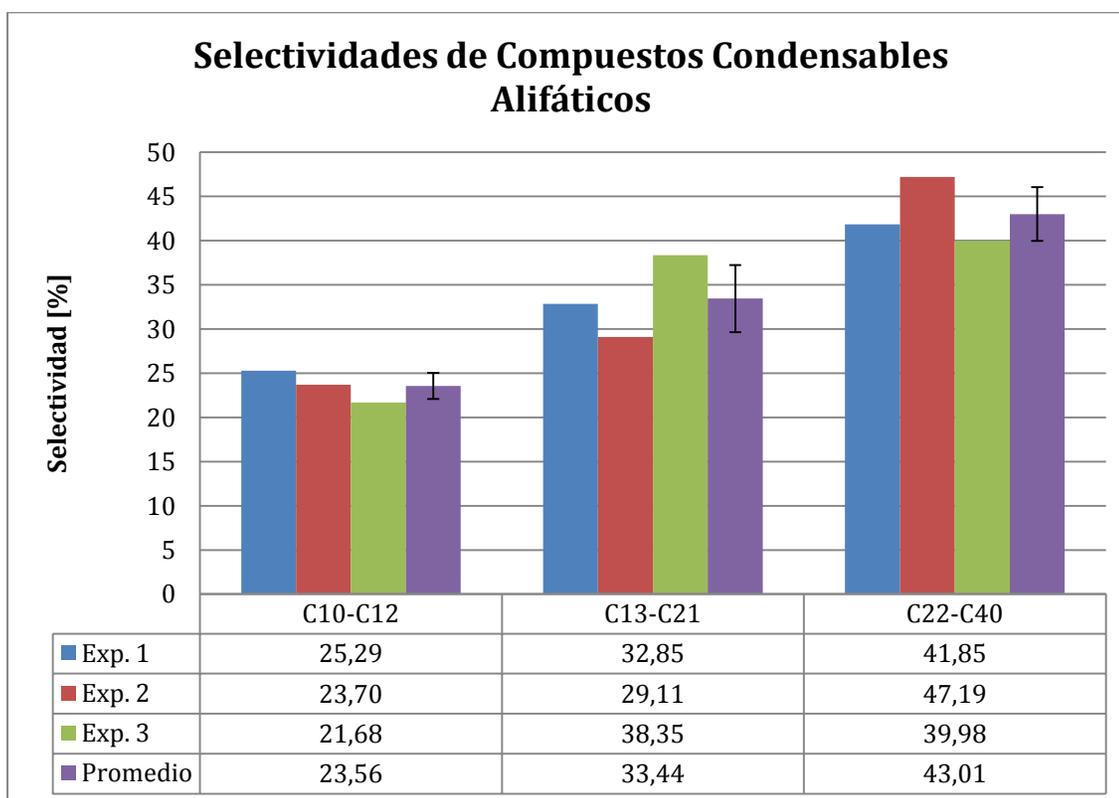


Figura 86: Selectividades asociadas a compuestos para la gasolina, el diésel y los combustibles pesados.

Como se puede apreciar en la figura anterior, las selectividades reconocidas en el rango de la gasolina correspondieron a un $23,56 \pm 1,48$ [%]; las encontradas en el rango del diésel fueron iguales a $47,19 \pm 3,79$ [%] y finalmente, la de los compuestos condensables pesados ($C_{22} - C_{40}$) fueron de $43,01 \pm 3,06$.

Si bien la selectividad de los compuestos en el rango de la gasolina se mostró menor a las del diésel y a la de las fracciones pesadas de combustible, ésta debe su menor valor a la carencia de identificación de los compuestos entre el C_5 y el C_9 por parte del cromatógrafo. Si estos componentes se hubieran identificado de manera correcta, la selectividad de este rango habría aumentado de acuerdo a lo visto en la Figura 84.

3.5.9 Reproducibilidad de las reacciones

A medida que ha transcurrido el presente título, se han ido incorporando gráficos y tablas que van indicando las tendencias de las distintas curvas y las respectivas desviaciones estándar. De este modo, en la presente sección sólo se hará un resumen de los principales valores obtenidos y lo anterior se complementará con una comparación de los cromatogramas de compuestos líquidos y cerosos tras su ejecución en el método de alifáticos y aromáticos.

En la Tabla 28 se puede observar un cuadro resumen de los promedios obtenidos con sus respectivas desviaciones estándar para los diversos resultados mostrados en el Título 3.5.

Tabla 28: Distintos resultados obtenidos para probar reproducibilidad.

Distribución de Masa [g]			
Remanente	Líquido	Ceras	Pérdidas
4,4 ± 0,2	2,33 ± 0,1	1,94 ± 0,2	1,34 ± 0,2
Conversión [%]			
Parcial		Total	
56,0 ± 0,8		100 ± 0,0	
Selectividad Asociada a Masa [%]			
Ceras	Líquidos	Condensables	Gases
34,58 ± 2,7	41,52 ± 0,7	76,10 ± 3,4	23,90 ± 3,4
Rendimiento [%]			
Ceras	Líquidos	Condensables	Gases
19,38 ± 1,8	23,25 ± 0,7	42,03 ± 2,4	13,37 ± 1,8
Porcentaje de Identificación de Alifáticos [%]			
Líquidos		Ceras	
66,01 ± 5,2		90,03 ± 0,1	
Selectividad Asociada a Compuestos [%]			
C₁₀-C₁₂	C₁₃-C₂₁	C₂₂-C₄₀	
23,6 ± 1,5	47,19 ± 3,8	43,01 ± 3,1	

En general, se puede observar que las desviaciones estándar son pequeñas, indicando que los resultados obtenidos han sido ligeramente dispersos. Las distintas variaciones en éstos se han ido explicando en la unidad correspondiente, y por lo general o son parte de errores experimentales o corresponden a consecuencias propias de la aleatoriedad de la pirólisis térmica.

Para complementar lo anterior, se observa que las curvas presentes en la Figura 82 y en la Figura 83, mantienen una tendencia similar, sin mayores alteraciones, lo que a la vez se puede corroborar en las bajas desviaciones estándar halladas en las curvas conjugadas, expuestas en la Tabla 27.

A continuación se adjuntan las comparaciones de los distintos cromatogramas obtenidos tanto para los líquidos como para las ceras, en pos de analizar su reproducibilidad en torno a los compuestos alifáticos y aromáticos.

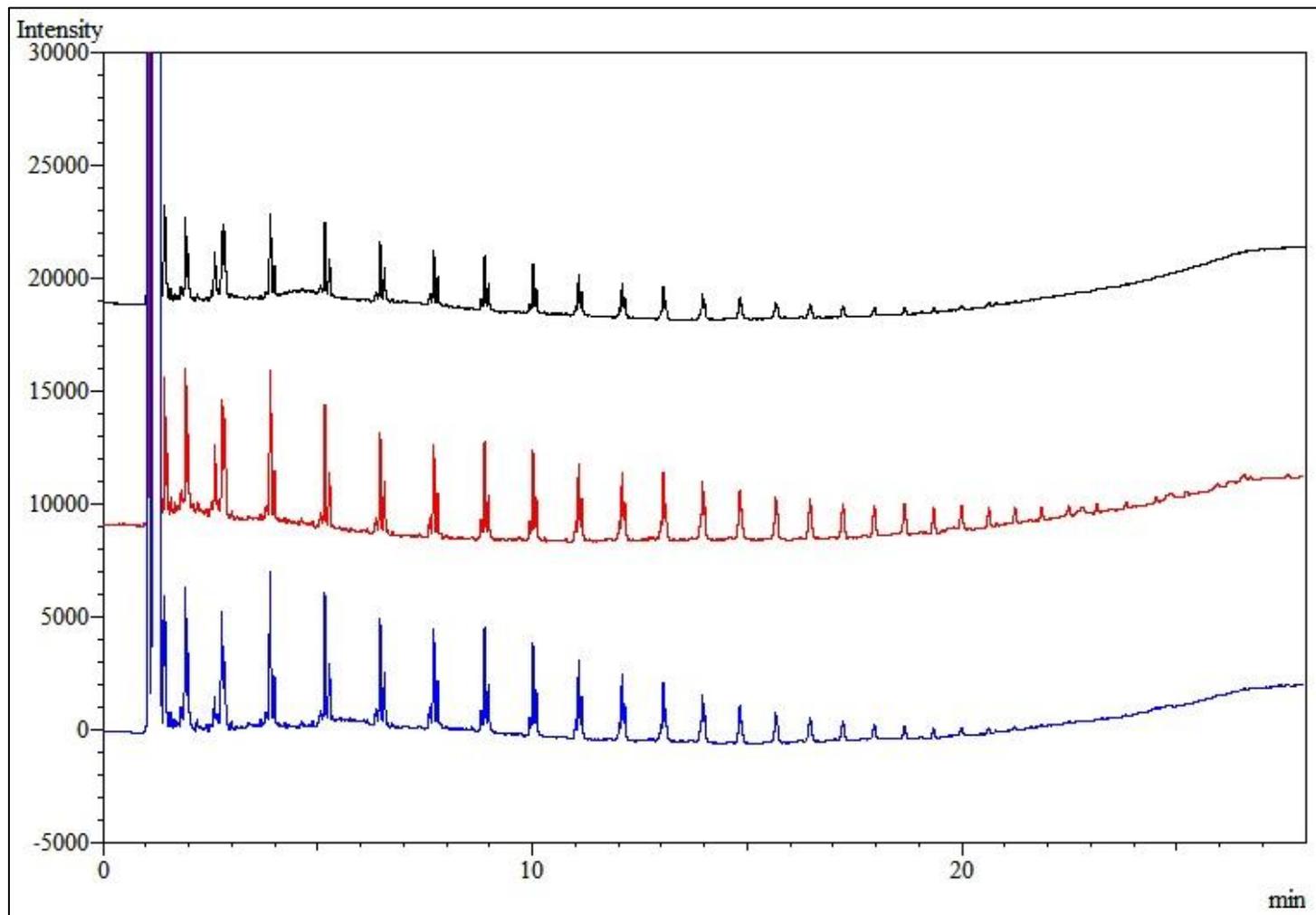


Figura 87: Reproducibilidad de los líquidos alifáticos. La curva negra representa la experiencia 1, la roja la 2, y la azul la 3.

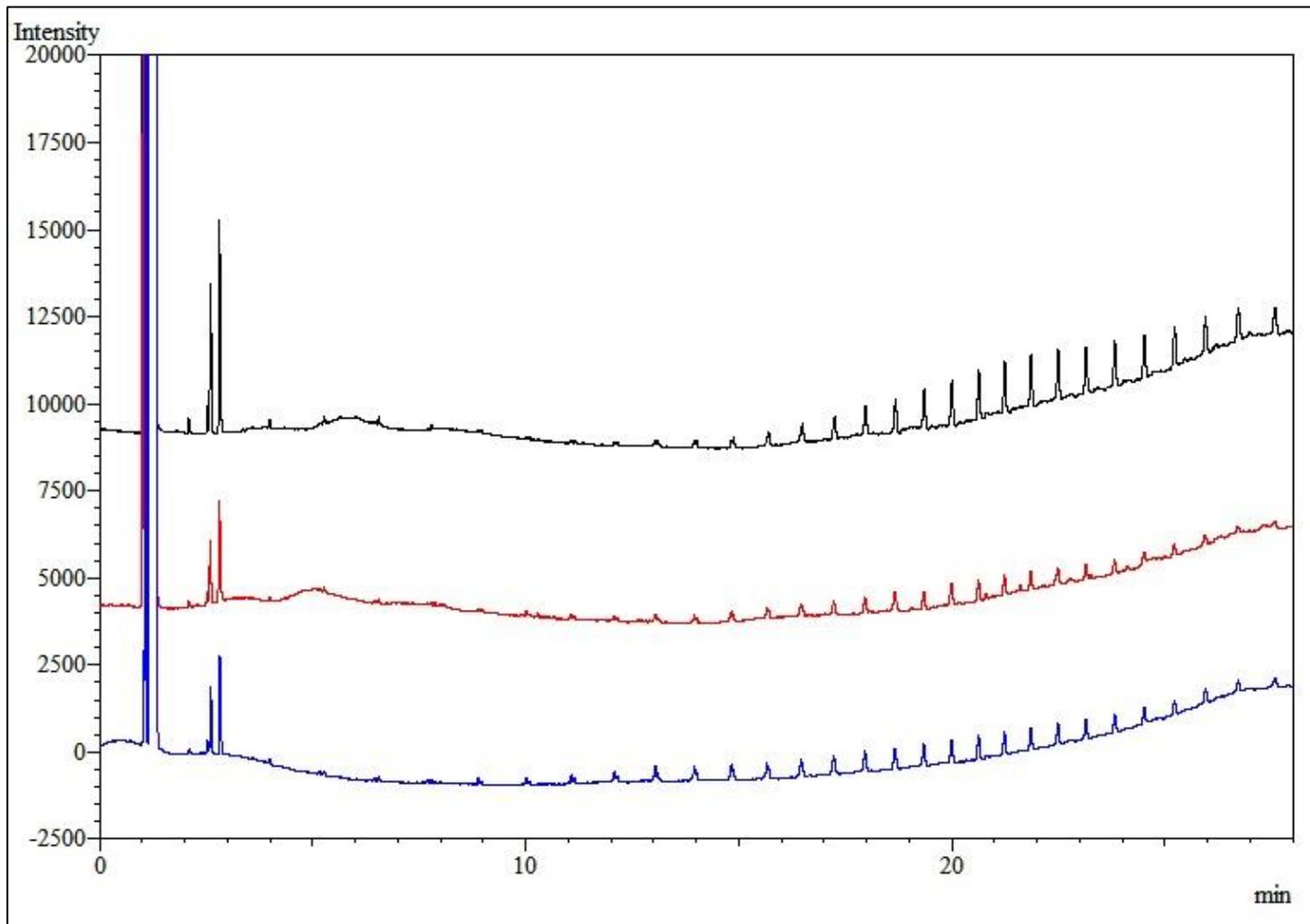


Figura 88: Reproducibilidad de las ceras alifáticas. La curva negra representa la experiencia 1, la roja la 2, y la azul la 3.

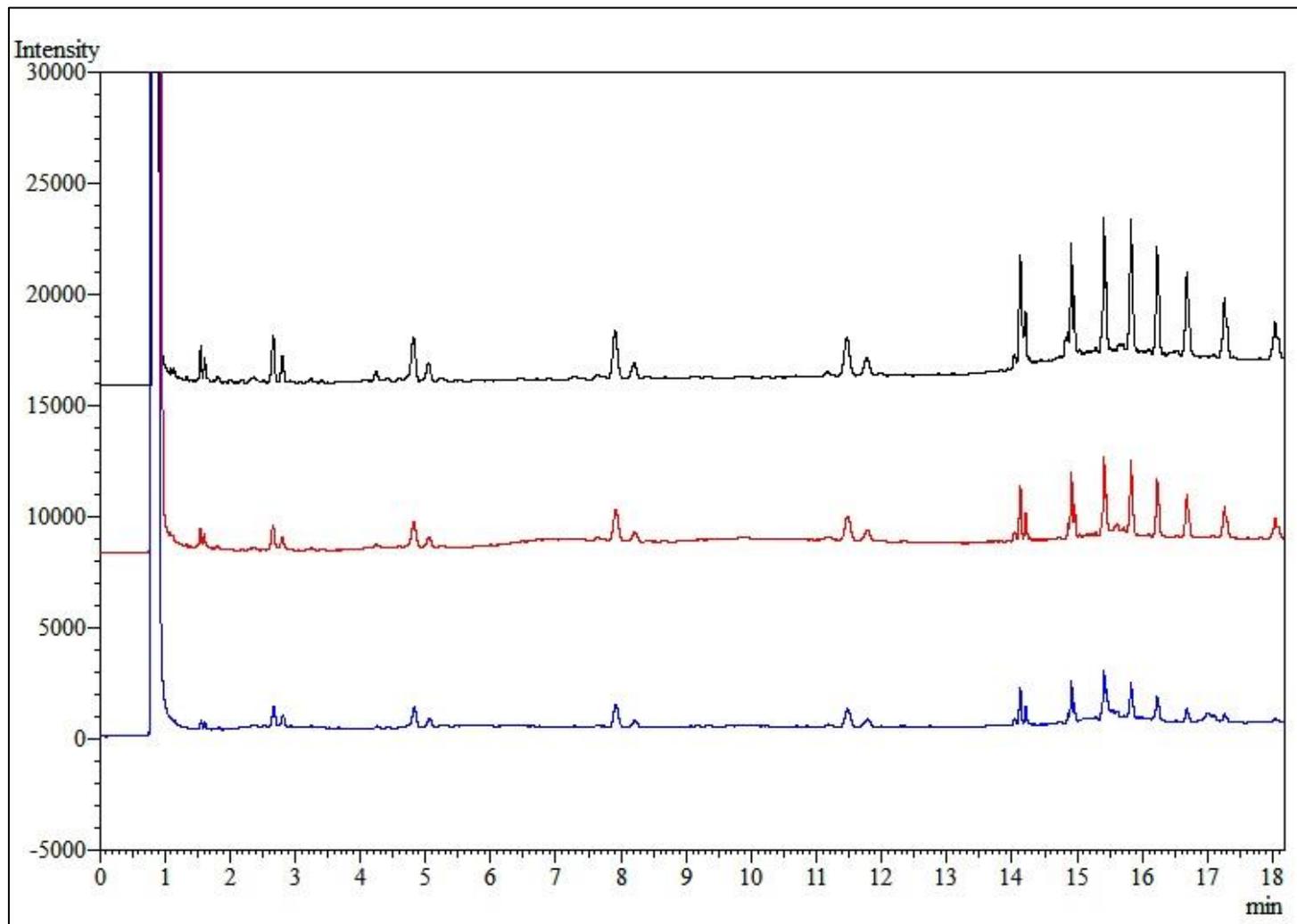


Figura 89: Reproducibilidad de los líquidos aromáticos. La curva negra representa la experiencia 1, la roja la 2, y la azul la 3.

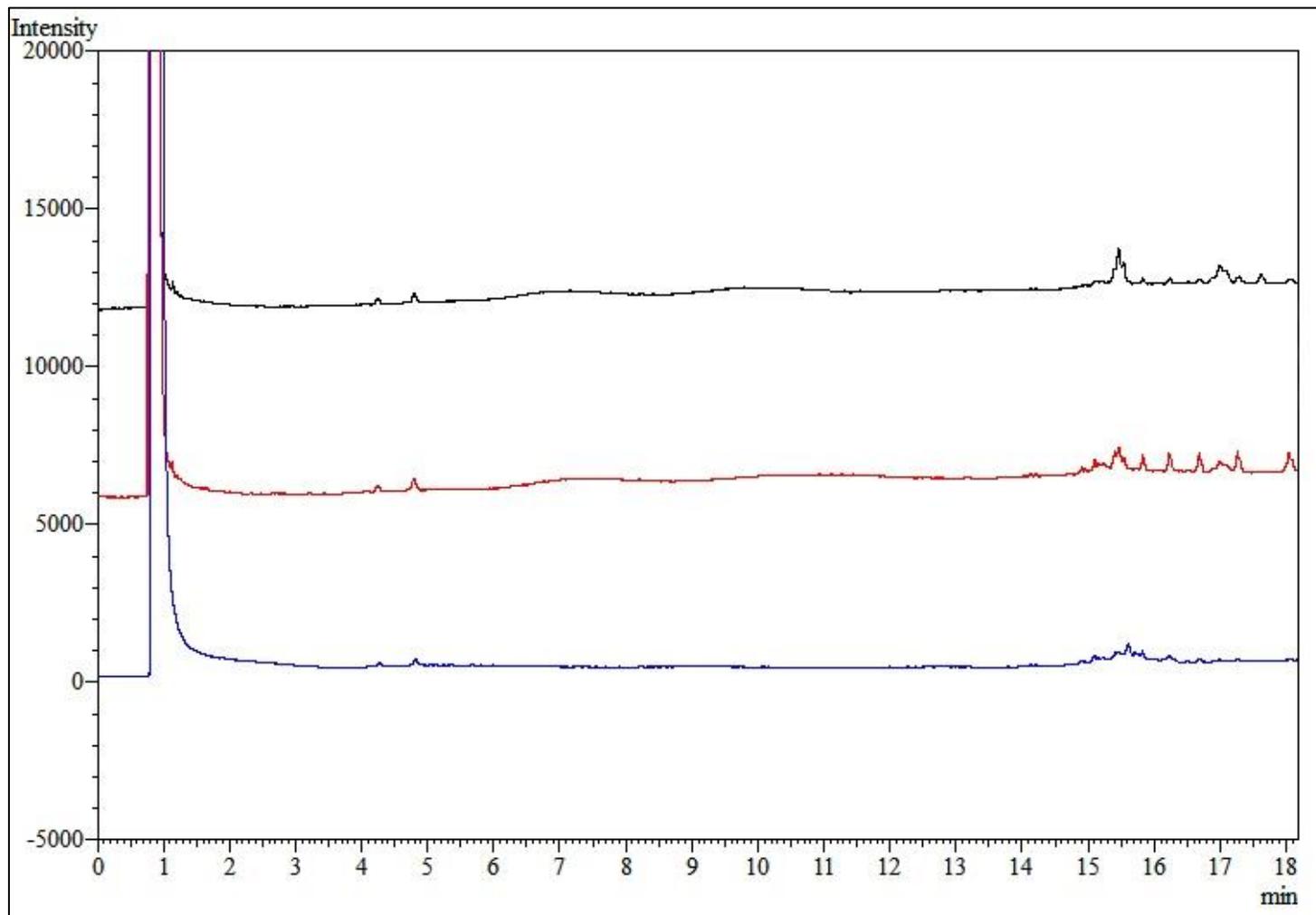


Figura 90: Reproducibilidad de las ceras aromáticas. La curva negra representa la experiencia 1, la roja la 2, y la azul la 3.

Como se puede apreciar en las imágenes anteriores, pese a observarse ligeras diferencias en cuanto al área y la altura de los peaks registrados, las tres reacciones mantienen un parecido en su forma. Con lo anterior, se puede asegurar que las composiciones de los compuestos alifáticos y aromáticos tanto en los líquidos como en las ceras, no cambiaron de manera drástica, asegurándose la reproducibilidad en los productos obtenidos.

Gracias a todo lo anterior, se puede decir que el reactor generó resultados escasamente dispersos, para todos los ensayos realizados. Además de ello, mostró curvas con tendencias similares, lo que se ve reflejado en las comparaciones de los cromatogramas obtenidos.

3.6 Generación de protocolos

Una vez probado el equipo mediante las pruebas anteriores, se puede observar que efectivamente se generan productos de pirólisis de manera reproducible y consistente a lo esperado. De esta manera, con la funcionabilidad del equipo marchando bien, se realizaron los protocolos respectivos para la operación del reactor y finalmente se calcularon los costos aproximados del reactor implementado.

A continuación se muestran los protocolos de encendido y operación; recolección de productos y apagado; limpieza y mantenimiento del equipo realizado.

3.6.1 Protocolo de encendido y operación

- Aplicar silicona RTV a los hilos de la T de salida y del sifón.
- Unir estas piezas esperando el tiempo de curado que se indique.
- Aplicar silicona RTV a la empaquetadura de grafito utilizada en la unión de los flanches de acero y pyrex.
- Unir estas piezas mediante el sello KF, y esperar el tiempo de curado que se indique.
- Cubrir el sistema Salida con la banda calefactora flexible y regular la temperatura solicitada en la pared interior de la T mediante el ingreso de una termocupla portátil.
- Cubrir la banda calefactora con lana mineral.
- Conectar el resto de las trampas de pyrex con las pinzas y cubriendo las rótulas de unión con grasa de vacío.
- Sellar el reactor y verificar que no existan fugas en los puntos de unión.
- Enchufar las zonas de calefacción y las termocuplas en sus respectivos circuitos (están relacionados mediante un termocontráctil rojo o azul).
- Enchufar el motor a su circuito.
- Enchufar la alimentación verificando que la fase es la que pasa por el termomagnético monopolar del gabinete eléctrico, mediante la utilización de un marcador de polos.
- Encender todos los interruptores termomagnéticos.
- Ingresar la temperatura que se requiera al controlador.
- Encender los switches selectores de las zonas de calefacción.
- Dar paso al flujo de agua abriendo completamente la válvula de compuerta maestra. Regular el flujo mediante la válvula de compuerta que está en el equipo. Abrir las mini válvulas de bola de los circuitos que se vayan a utilizar.
- Conectar el nitrógeno gaseoso al reactor, asegurándose que la válvula de bola de la tolva está abierta y la mini válvula de este mismo sector está cerrada.
- Dar paso al flujo de nitrógeno durante un tiempo suficiente para remover el aire contaminante.
- Una vez alcanzadas las condiciones estacionarias del equipo, cerrar la válvula de bola de la tolva, abrir la mini válvula de bola de la tolva, y conectar rápidamente la bolsa Tedlar, asegurándose que ésta está abierta.
- Abrir la brida de la tapa de la tolva y cargar la mezcla.
- Esperar un tiempo suficiente para que el nitrógeno remueva el aire contaminante de la tolva y para que las zonas de calefacción vuelvan a alcanzar un estado estacionario (un flujo alto de nitrógeno puede enfriar estas zonas).

- Regular el flujo de nitrógeno ingresado mediante la conexión de un rotámetro en la espiga de la salida de nitrógeno posicionada en la tolva.
- Regular la frecuencia del variador de acuerdo a la velocidad de giro solicitadas. En caso de que la velocidad de giro de salida sea menor a 7, conectar el ventilador externo a la entrada de aire del motoreductor.
- Encender el switch selector del motoreductor.
- Llenar el contenedor de la trampa de líquidos con una mezcla de hielo y sal.
- Una vez regulados todos los parámetros y esperado el tiempo para alcanzar estado estacionario, abrir la válvula de bola.
- Revolver constantemente con el agitador haciendo presión sobre la mezcla, hasta sentir que toda ha ingresado al tornillo.

3.6.2 Protocolo de recolección de productos y apagado

- Una vez terminado el tiempo de operación utilizado para llevar a cabo la reacción, apagar el motor y las zonas de calefacción mediante los switches selectores.
- Apagar la cinta calefactora eléctrica mediante el autotransformador.
- Cortar el flujo de nitrógeno por medio del balón.
- Cerrar y desconectar la bolsa Tedlar.
- Desconectar el filtro.
- Desconectar la trampa de líquidos de la trampa de ceras y cuidadosamente removerla del contenedor lleno con agua hielo y sal, procurando que la válvula que posee no se vaya abrir.
- Secar la salida de la válvula de la trampa de líquidos y abrirla para depositar los líquidos recolectados en el contenedor que se vaya a utilizar.
- Desconectar la trampa de ceras y recolectar su contenido con la ayuda de una espátula.
- Remover la lana mineral y la cinta calefactora (con guantes para temperatura) del sistema Salida.
- Desatornillar el sifón y recolectar su contenido.
- Esperar a que la temperatura que marcan las termocuplas bajen hasta los 100 [°C].
- Cerrar las mini válvulas y la válvula de compuerta al ingreso del sistema de alimentación de agua.
- Cerrar la válvula maestra de compuerta del sistema de alimentación de agua.
- Apagar todos los termomagnéticos desde el gabinete eléctrico.
- Desenchufar la alimentación eléctrica del sistema.

3.6.3 Protocolo de limpieza del equipo

- Limpiar las trampas de pyrex con detergente, agua caliente y un solvente orgánico como acetona o etanol. Remover con la ayuda de un hisopo.
- Limpiar las piezas desmontables del sistema de Salida de la misma forma (T de salida y sifón).
- Desatornillar los prisioneros de la chaveta del motor.
- Desmontar el motor de su soporte.

- Desatornillar los pernos en la brida del sistema Barril que están en la entrada del reactor.
- Retirar el motor del eje del tornillo.
- Desatornillar la brida de unión entre el sistema Salida y el sistema Barril.
- Desatornillar los soportes finales del reactor y de la trampa de ceras.
- Desconectar la conexión de entrada y de salida del serpentín de cobre del sistema Salida y del sistema Barril resguardando las salpicaduras provocadas por la salida del agua desde este medio.
- Remover todo el sistema Salida del reactor.
- Remover el tornillo sinfín, golpeándolo suavemente desde el eje en la parte donde se conecta al motor.
- Remover el buje y los retenes, golpeando con un bronce desde el extremo terminal del sistema Barril.
- Limpiar el tornillo sinfín, removiéndole el remanente con la ayuda de un torno mecánico.
- Desconectar el serpentín de cobre del sistema Tolva, teniendo cuidado con las salpicaduras de agua contenida en este medio.
- Desatornillar el sistema Tolva desde su conexión con el sistema Barril
- Calefaccionar el barril del tornillo (con el fin de fundir el remanente plástico de las paredes del barril) y remover el remanente con la ayuda de una virutilla, haciendo énfasis en el cuidado que requiere la cuchilla de las bridas tanto en la entrada como en la salida del barril.
- Una vez removido el remanente, limpiar con la ayuda de un hisopo con acetona o etanol.

3.6.4 Protocolo de mantenimiento

- Cuando se observen fugas en el sector de la tolva, se debe cambiar el teflón. Esto se hace aún más importante si éste está sometido a una temperatura mayor a la ambiente.
- Se deben revisar y cambiar constantemente las piezas hechas con grafito (empaquetadura y asiento), pues por cada vez que se abre el reactor, éstas necesitan ser desgastadas para su remoción.
- Se recomienda que de vez en cuando el reactor se desarme completamente en pos de realizar el seguimiento de la funcionalidad de algunas piezas que se pueden desgastar como los retenes de doble labio (justamente se puede comprobar la función de los retenes revisando si condensan productos en los volúmenes que los retenes bloquean).
- Los sellos de cobre de las bridas DN35 deben ser cambiados en cuanto se observen fugas. El apriete mecánico de la cuchilla sobre el sello, hace que éste se vaya desgastando.
- Constantemente se debe verificar que las conexiones eléctricas estén en buen estado, con el fin de prevenir un percance (sobre todo las referidas a la seguridad del equipo, como las conexiones a tierra o los termomagnéticos).
- Se recomienda no comprimir la lana mineral que recubre el reactor pues se pierde el efecto aislante. Si esta se comprime demasiado con el tiempo, se sugiere cambiarla y recubrirla con papel aluminio.

- Se debe verificar periódicamente que las termocuplas estén en contacto con la pared del barril de manera completa, al igual que se debe comprobar su correcta calibración.
- Se debe revisar constantemente que el motoreductor no presente fugas de aceite.
- Cambiar el aceite del motoreductor al recomendado por el fabricante tras 10.000 horas de uso [89].

4 Conclusiones

Se realizó la búsqueda bibliográfica de las principales tecnologías de reactores para pirólisis de plásticos con el fin de ver el actual estado del arte. Las tecnologías revisadas correspondieron a reactores batch, reactores semi-batch, reactores de lecho fijo, reactores de lecho fluidizado y reactores de tornillo.

La tecnología seleccionada para el diseño y la implementación del equipo, correspondió al reactor de tornillo debido a que éste se muestra como una alternativa factible a ser escalada industrialmente y que se puede utilizar en modo continuo. Además, esta tecnología posee una mejora en el control de las reacciones mediante la regulación del tiempo de residencia mediante la velocidad del giro del tornillo, lo cual permite orientar la selectividad de los resultados hacia combustibles líquidos.

El diseño del reactor se basa en el proceso de extrusión de plásticos e incluye una tolva por donde se alimenta la mezcla hacia un tornillo sinfín conectado a un motoreductor, el cual transporta los reactivos a través de un barril calefaccionado donde se lleva a cabo el proceso de pirólisis. Finalmente, los productos se separan de acuerdo a sus propiedades físicas en un sistema de trampas de recolección para los compuestos sólidos, cerosos, líquidos y gaseosos. El material del reactor es acero inoxidable AISI 316 y puede operar en un rango de tiempos de residencia entre 1,7 y 51 [min] y a temperaturas de hasta 600 [°C].

El volumen de reacción del reactor es de aproximadamente 95 [mL], el cual está determinado por un tornillo sinfín de diámetro cercano a 19 [mm] y un barril cuya pared interior tiene un diámetro de 21 [mm]. El largo de este volumen de reacción es de 510 [mm] y está dividido en dos zonas de calefacción controladas de manera independiente.

La temperatura de las zonas de calefacción está controlada por un sistema dinámico en lazo cerrado, mediado por controladores PID, donde los sensores son termocuplas tipo K y los actuadores, 10 chaquetas calefactoras de barril de 200 [W] cada una. El control del motoreductor es realizado por la acción de un variador de frecuencia. La potencia eléctrica máxima del equipo diseñado es de 2 [kW]

Se realizaron los planos de las piezas mecánicas del reactor y los planos de ensamblaje de los distintos sistemas de éste junto con el diagrama elemental de control eléctrico con el fin de explicar detalladamente la implementación mecánica y eléctrica del equipo a futuros usuarios que pudiera tener el equipo, facilitando el entendimiento de éste.

El reactor fue diseñado de una manera portable y de fácil conexión, donde todas las piezas fueron montadas sobre una base de madera, ocupando dimensiones de aproximadamente 0,9 [m] de alto, 0,5 [m] de ancho y 1,3 [m] de largo. Por su parte, el circuito eléctrico fue montado en un gabinete conectado a tierra, el cual por la parte delantera de su puerta, posee el panel de control de todo el equipo.

Todas las conexiones eléctricas realizadas al reactor, fueron implementadas con énfasis hacia la seguridad del operario y de la línea eléctrica de trabajo, e incluyen una botonera de emergencia tipo hongo; interruptores termomagnéticos independientes para los circuitos de calefacción, para el circuito de control del motor y para todo el sistema en

general (cuyo amperaje máximo correspondió a 8,9 [A]); conexiones a tierra; y conductores soldados a terminales eléctricos.

Se realizó la puesta en marcha al equipo donde se obtuvieron las curvas experimentales para la determinación de la temperatura al interior del reactor en función de la medida por las termocuplas; y la curva para la obtención de la velocidad de giro del tornillo sinfín en función de la frecuencia de entrada al variador.

Dentro de la puesta en marcha, las principales modificaciones al diseño del reactor incluyeron la adición de un sistema de agitación mecánico que propicia la alimentación de la mezcla hacia el tornillo sinfín, y la implementación de una cinta calefactora flexible en el sistema Salida, para evitar la condensación temprana de los productos obtenidos.

Se realizaron pruebas de pirólisis térmica con 10 [g] de PEBD, con temperaturas de 480 [°C] y 520 [°C] en las zonas 1 y 2 del reactor, respectivamente, con una velocidad de giro del tornillo de 2 [RPM], obteniéndose cerca de un 56% de conversión total.

Las selectividades de los productos obtenidos son de un 34,58% para las ceras, de un 41,52% para los compuestos líquidos y de un 23,90% para los gases, habiéndose dado el caso de maximizar los líquidos producidos de manera efectiva.

Se realizó cromatografía de gases tanto a los líquidos como a las ceras obtenidas mediante la ejecución de métodos de identificación para compuestos alifáticos y aromáticos. Los compuestos alifáticos encontrados mostraron una distribución amplia, compuesta por alcanos, alquenos y alcadienos entre el C₉ y el C₃₈ donde las fracciones más livianas fueron halladas en los líquidos y las más pesadas en las ceras, demostrando que las reacciones realizadas efectivamente muestran características propias de la pirólisis térmica. Por su parte, los compuestos aromáticos identificados fueron p-Xileno, 1,2,4-trimetilbenzeno, 1,3,5-trimetilbenzeno e isopropil-benzeno, los cuales se hallaron solamente en la fracción líquida aromática.

En los compuestos alifáticos se obtuvo un 23,56% de compuestos en el rango C₁₀-C₁₂, un 33,44% de compuestos en el rango C₁₃-C₂₁, y un 43,01% en el rango C₂₂-C₄₀.

El desempeño del reactor fue correcto, obteniéndose los resultados de pirólisis térmica que se esperaban. Sin embargo el sistema de trampas de recolección no separó los productos en los sectores donde se requería, dándose el caso de que los líquidos condensaron en la trampa de ceras, y las ceras condensaron en la trampa de sólidos. Por otra parte, la captura de productos gaseosos fue dificultosa, pues el reactor, bajo las condiciones operadas, generó una caída de presión no suficiente para inflar la bolsa Tedlar.

Se elaboraron los protocolos de encendido, operación, apagado y mantenimiento del reactor, a modo de dejar centralizada la información de éste para los operarios que decidan utilizarlo.

Finalmente, el reactor diseñado e implementado cumple con las condiciones de generar productos de pirólisis de manera efectiva y reproducible, teniendo la capacidad de

maximizar los compuestos líquidos mediante la modificación de distintos parámetros, como lo son la temperatura, el tiempo de residencia y la carga de reactivos.

5 Recomendaciones

De acuerdo a las conclusiones obtenidas anteriormente, el diseño e implementación del reactor fue realizado correctamente. Sin embargo, ciertas secciones de él no funcionaron como se esperaban, o bien, se pueden mejorar. Sea cual sea el caso, en la presente sección se procederá a realizar las recomendaciones pertinentes a cada caso.

Uno de los objetivos no logrados en el diseño del reactor fue la separación correcta de los compuestos por medio de las trampas instaladas para ello. Cabe recordar que en el primer diseño realizado, el sistema Salida no contemplaba la instalación de calefacción en él, lo que trajo como consecuencia la condensación de los productos volátiles obtenidos en la trampa de sólidos. Posteriormente, al agregar la cinta calefactora flexible y operarla a 265 [°C], se logró un avance en la separación, dándose el caso de que las ceras condensaron en la trampa de sólidos y los líquidos en la trampa de ceras. Pese a lo obtenido, los resultados no son satisfactorios y no justifican la instalación de las trampas. Por otra parte, la experiencia obtenida utilizando la cinta calefactora flexible no fue la mejor, dándose un claro desgaste físico en ésta (el cual podría desembocar en un cortocircuito) y una gran dificultad en el control de la temperatura de la zona por tener un lazo de control dinámico abierto. De este modo, se recomienda modificar el sistema de salida (sólo las piezas T de salida, y sifón) a modo de que en ellas cupieran actuadores de calefacción de barril, controlados mediante lazo cerrado con una nueva zona de control dinámico en lazo cerrado (con una termocupla midiendo en la pared exterior del sifón), los cuales puedan alcanzar mayores temperaturas, impidiendo la condensación de ceras en este sector (como referencia, se puede utilizar la temperatura de ebullición del tetracontano, igual a 523,9 [°C] [90]) si se requiere. Si el sistema Salida estará calefaccionado a temperaturas altas, entonces la silicona RTV como medio sellante pierde sus propiedades. En ese caso se recomienda la instalación de bridas con sello de cobre de una norma adecuada a las dimensiones utilizadas.

Todo lo anteriormente recomendado se ha realizado en pos de dejar funcional la trampa de sólidos, la cual tiene como ventaja principal la recuperación del catalizador (en caso de ser usado) para su reutilización. Por otra parte, la separación de productos condensables mediante fases, no representa un resultado que tenga sentido más allá del hecho de tener controlados los productos de acuerdo a su fase. Por el contrario, esto manifestó ser un paso adicional que extendió y dificultó la caracterización y cuantificación de los productos mediante cromatografía de gases, además de ser una innecesaria fuente de error al comparar los líquidos con las ceras en una misma experiencia mediante la normalización de los cromatogramas. De este modo, se recomienda la remoción del sistema de trampas implementado, intercambiándolo por un recipiente de pyrex de fácil acceso y limpieza, el cual tenga un área de intercambio y una temperatura tal que asegure la condensación de todos los productos y no contribuya de gran manera a la pérdida de presión.

Respecto a las conexiones de la pieza anterior, se recomienda que por un lado mantenga el filtro conectado (a modo de seguridad para los compuestos que ingresan a la bolsa Tedlar) y que por el otro tenga una unión a una pieza denominada Conexión Vidrio a Metal (Glass to Metal Connection), las cuales son piezas especializadas para trabajo en alto vacío, que poseen un flanche, el cual se uniría de manera apropiada a la T de salida mediante una conexión acero-acero.



Figura 91: Conexión Vidrio a Metal para trabajo en ultra vacío [91].

De este modo el sistema de Salida estaría caracterizado por tener un escape vertical conformado por una T de Salida y un sifón, unidos entre sí mediante bridas con sello de cobre, y calefaccionadas por un lazo cerrado independiente. La conexión del sistema Salida con el sistema Trampas será por medio de un sello KF utilizado para unir los flanches de la T y de la Conexión Vidrio a Metal. Esta conexión estaría unida a un recipiente capaz de hacer condensar los productos gaseosos mediante refrigeración externa. Finalmente, este contenedor se conectaría al filtro para luego ir a la bolsa Tedlar encargada de recolectar los gases.

Se recomienda el estudio del efecto del flujo de nitrógeno en la distribución de productos. El flujo alimentado de este gas, determina la velocidad con que sale éste y el aumento de presión en el sistema. Es por ello que se recomienda el estudio de este parámetro en el desempeño de las reacciones. En particular se recomienda operar el reactor con un flujo alto que permita el arrastre de los productos condensables hacia la bolsa Tedlar, pero no lo suficientemente alto como para que los gases condensables no se depositaran en el contenedor respectivo. El dimensionamiento de la bolsa Tedlar es una consecuencia directa del flujo de nitrógeno inyectado al sistema. Otra alternativa, podría ser conjugar la acción del nitrógeno con la acción de una bomba de vacío posicionada en la sección terminal del sistema Trampas, asegurando la correcta extracción de los componentes volátiles generados.

El reactor fue diseñado y construido para ser operado en modo continuo. Sin embargo, las pruebas realizadas consistieron en operaciones batch de 10 [g] de alimentación de PEBD. Al operar en continuo, otros factores toman relevancia (como lo es la desaparición del efecto del remanente sólido a la entrada del tornillo en la conversión y rendimiento de los productos). Por otra parte, la evaluación del desempeño del reactor en continuo involucra que al menos en un momento todo el reactor esté lleno. El volumen del reactor ha sido estimado en 95 [mL], equivalentes aproximadamente a 87,5 [g] de PEBD. De esta manera, se requiere que por lo bajo el reactor esta masa en la sección hilada del tornillo. Dándole un margen superior para asegurar el alcance del estado estacionario, se recomienda realizar pruebas con 120 [g] de PEBD. Para la

realización de lo anterior, se debe agrandar el volumen de la tolva a uno que permita el almacenamiento de tal gramaje.

6 Bibliografía

- [1] G. Odian, Principles of Polymerization, Fourth Edi. New York, United States: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [2] E. P. Solomon, L. R. Berg, and D. W. Martin, Biología, Quinta Edi. México D.F., México, 2001.
- [3] American Chemistry Council, “History of Polymer and Plastics for Students,” Responsible Care, 2007. [En línea]. Available: <http://plastics.americanchemistry.com/Education-Resources/Hands-on-Plastics/Introduction-to-Plastics-Science-Teaching-Resources/History-of-Polymer-and-Plastics-for-Students.html#history>. [Consulta: 11-Mar-2013].
- [4] F. W. Billmeyer Jr., Ciencia de los Polímeros, First Edit. Barcelona, España: John Wiley & Sons, Ltd, 1975.
- [5] T. Palucka and B. Bensaude-Vincent, “History of Composites,” History of Recent Science and Technology, 2002. [En línea]. Available: http://authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/composites/Composites_Overview.htm. [Consulta: 11-Mar-2013].
- [6] Plastics Europe, “Plastics – the Facts 2012 An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011,” Brussels, Belgium, 2012.
- [7] United Nations Environmental Programme, “Converting Waste Plastics into a Resource,” Osaka, Japan, 2009.
- [8] H. Nishihara and Y. Ozaka, “Status of plastic waste recycling systems in Japan and study on the selection of the recycling methods by LCA methodology,” Plastic Waste Management Institute, 2007. [En línea]. Available: <http://www.lcacenter.org/LCA9/presentations/130.pdf>. [Consulta: 18-Dic-2013].
- [9] F. Sasse and G. Emig, “Chemical Recycling of Polymer Materials,” Chem. Eng. Technol., vol. 21, no. 10, pp. 777–789, Oct. 1998.
- [10] T. Velilla, “Estudio de la Polimerización de Etileno y Propileno en Sistemas Homogéneos y Heterogéneos: Correlación Estado del Catalizador - Propiedades de los Polímeros Formados,” Universidad de Chile, 2007.
- [11] Department of Material Science and Engineering. Carnegie Mellon University, “Understanding Polymeric Materials, their Structure and Properties,” 2012. .
- [12] R. T. Morrison and R. N. Boyd, Química Orgánica, Quinta Edi. New York, United States, 1990.
- [13] M. D. R. Hernández, “Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados,” Universidad de Alicante, 2007.

- [14] A. Peacock and A. Calhoun, *Polymers Chemistry, Properties and Applications*, Primera Ed. Munich, Germany, 2006.
- [15] Prospector Plastics Database, "Polyolefin Plastics." [En línea]. Available: <http://plastics.ides.com/generics/38/polyolefin-polyolefin>. [Consulta: 13-Mar-2013].
- [16] P. Galli and G. Vecellio, "Polyolefins: The most promising large-volume materials for the 21st century," *J. Polym. Sci.*, vol. 42, pp. 396–415, 2004.
- [17] J. Arutchelvi, M. Sudhakar, A. Arkatkar, M. Doble, S. Bhaduri, and P. V. Uppara, "Biodegradation of polyethylene and polypropylene," *Indian J. Biotechnol.*, vol. 7, no. Enero, pp. 9–22, 2008.
- [18] M. Allsopp, A. Walters, D. Santillo, and P. Johnston, "Plastic Debris in the World's Oceans," Greenpeace, Amsterdam, Netherlands, 2006.
- [19] K. Marks and D. Howden, "The World's Rubbish Dump: A tip that stretches from Hawaii to Japan," *The Independent*, London, England, 2008.
- [20] Ministerio del Medio Ambiente, "Informe del Estado del Medio Ambiente," Santiago, Chile, 2011.
- [21] J. C. Carrasco, "Levantamiento, Análisis, Generación y Publicación de Información Nacional Sobre Residuos Sólidos de Chile," Concepción, Chile, 2010.
- [22] Asociación de Industrias del Plástico de Chile, "Perfil de la Industria del Plástico," Santiago, Chile, 2011.
- [23] T. Bishara, "Reciclaje en la Región Metropolitana," Santiago, Chile, 2011.
- [24] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, "The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 1, pp. 103–129, Feb. 2010.
- [25] S. Kumar, A. K. Panda, and R. K. Singh, "A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 55, no. 11, pp. 893–910, Sep. 2011.
- [26] B. Singh and N. Sharma, "Mechanistic implications of plastic degradation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 3, pp. 561–584, Mar. 2008.
- [27] E. Poblete, "Pirólisis Catalítica de Desechos Plásticos Mediante Zeolitas Modificadas con Cobre," Universidad de Chile, 2013.
- [28] A. a. Garforth, S. Ali, J. Hernández-Martínez, and A. Akah, "Feedstock recycling of polymer wastes," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 419–425, Dic. 2004.

- [29] A. K. Panda, R. K. Singh, and D. K. Mishra, "Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 233–248, Ene. 2010.
- [30] P. T. Williams and E. a Williams, "Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 51, no. 1–2, pp. 107–126, Jul. 1999.
- [31] S. Du, J. a. Valla, and G. M. Bollas, "Characteristics and origin of char and coke from fast and slow, catalytic and thermal pyrolysis of biomass and relevant model compounds," *Green Chem.*, vol. 15, no. 11, p. 3214, 2013.
- [32] J. Aguado, D. . Serrano, J. . Escola, and E. Garagorri, "Catalytic conversion of low-density polyethylene using a continuous screw kiln reactor," *Catal. Today*, vol. 75, no. 1–4, pp. 257–262, Jul. 2002.
- [33] J. Scheirs and W. Kaminsky, *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. Edithvale, Australia: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [34] L. Reich and S. Stivala, *Elements of Polymer Degradation*, First Edit. New Jersey, United States of America, 1971.
- [35] J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, and W. J. Roth, "Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems," *Catal. Today*, vol. 179, no. 1, pp. 2–15, Ene. 2012.
- [36] The Engineering Toolbox, "Thermal Conductivity of some common Materials and Gases." [En línea]. Available: http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html. [Consulta: 15-Ago-2012].
- [37] W. Martienssen and H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, First Edit. Berlin, Alemania, 2005.
- [38] Y. Uemichi and T. Suzuki, "H-Gallosilicate-Catalyzed Degradation of Polyethylene into Aromatic Hydrocarbons Using Different Types of Reactors," *Chem. Lett.*, vol. 28, no. 11, pp. 1137–1138, 1999.
- [39] G. Audisio, F. Bertini, P. L. Beltramez, and P. Carniti, "Catalytic Degradation of Polyolefins," *Macromol. Symp.*, vol. 209, no. 57, pp. 191–209, 1992.
- [40] B. Tymiński and K. Zwoliński, "Degradation of polyolefine wastes into liquid fuels," *Nukleonika*, vol. 51, no. Diciembre 2005, pp. 89–94, 2006.
- [41] K.-H. Lee, N.-S. Noh, D.-H. Shin, and Y. Seo, "Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 78, no. 3, pp. 539–544, Ene. 2002.

- [42] O. Sio, J. Aguado, J. L. Sotelo, D. P. Serrano, J. A. Calles, and J. M. Escola, "Catalytic Conversion of Polyolefins into Liquid Fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and Amorphous," *Energy & Fuels*, vol. 3, no. 13, pp. 1225–1231, 1997.
- [43] J. Aguado, D. P. Serrano, J. L. Sotelo, R. Van Grieken, and J. M. Escola, "Influence of the Operating Variables on the Catalytic Conversion of a Polyolefin Mixture over HMCM-41 and Nanosized HZSM-5," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 24, pp. 5696–5704, Nov. 2001.
- [44] R. C. Mordi, R. Fields, and J. Dwyer, "Gasoline range chemicals from zeolite-catalysed thermal degradation of polypropylene," *J. Chem. Soc. {,} Chem. Commun.*, vol. 0, no. 4, pp. 374–375, 1992.
- [45] S. C. Cardona and A. Corma, "Tertiary recycling of polypropylene by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor Use of spent equilibrium FCC commercial catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 25, pp. 151–162, 2000.
- [46] T. Masuda, H. Kuwahara, S. R. Mukai, and K. Hashimoto, "Production of high quality gasoline from waste polyethylene derived heavy oil over Ni-REY catalyst in steam atmosphere," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, no. 13–14, pp. 2773–2779, Jul. 1999.
- [47] Y. Uemichi, J. Nakamura, T. Itoh, M. Sugioka, A. a. Garforth, and J. Dwyer, "Conversion of polyethylene into gasoline-range fuels by two-stage catalytic degradation using silica-alumina and HZSM-5 zeolite, , 38, 385 (1999).," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 385, 1999.
- [48] R. Bagri and P. T. Williams, "Catalytic pyrolysis of polyethylene," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 63, no. 1, pp. 29–41, Mar. 2002.
- [49] Y. S. González, C. Costa, M. C. Márquez, and P. Ramos, "Thermal and catalytic degradation of polyethylene wastes in the presence of silica gel, 5A molecular sieve and activated carbon.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 187, no. 1–3, pp. 101–12, Mar. 2011.
- [50] E. a. Williams and P. T. Williams, "The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 70, no. 1, pp. 9–20, Sep. 1997.
- [51] W.-C. Huang, M.-S. Huang, C.-F. Huang, C.-C. Chen, and K.-L. Ou, "Thermochemical conversion of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts," *Fuel*, vol. 89, no. 9, pp. 2305–2316, Sep. 2010.
- [52] A. A. Garforth, Y. Lin, P. N. Sharratt, and J. Dwyer, "Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory - uidised-bed reactor," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 169, pp. 331–342, 1998.

- [53] Y.-H. Lin and M.-H. Yang, “Catalytic reactions of post-consumer polymer waste over fluidised cracking catalysts for producing hydrocarbons,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 231, no. 1–2, pp. 113–122, Abr. 2005.
- [54] M. del Remedio Hernández, Á. N. García, and A. Marcilla, “Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 78, no. 2, pp. 272–281, Mar. 2007.
- [55] M. Day, Z. Shen, and J. D. Cooney, “Pyrolysis of auto shredder residue: experiments with a laboratory screw kiln reactor,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 51, no. 1–2, pp. 181–200, Jul. 1999.
- [56] M. D. Wallis and S. K. Bhatia, “Thermal degradation of high density polyethylene in a reactive extruder,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 9, pp. 1721–1729, Sep. 2007.
- [57] D. . Serrano, J. Aguado, J. . Escola, and E. Garagorri, “Performance of a continuous screw kiln reactor for the thermal and catalytic conversion of polyethylene–lubricating oil base mixtures,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 44, no. 2, pp. 95–105, Ago. 2003.
- [58] D. H. Morton-Jones, *Procesamiento de Plásticos*, 1ra Edició. México D.F., México: Limusa, 1993.
- [59] C. Rauwendaal, *Polymer Extrusion*, 4ta Edició. München, Alemania: Hanser Gardner Publications, 2001.
- [60] M. Beltrán and A. Marcilla, *Tecnología de Polímeros*, 1ra Edició. Alicante, España: Universidad de Alicante, 2012.
- [61] Aceros Otero, “Catálogo 2013.” Empresas Otero, Santiago, Chile, 2013.
- [62] J. Gómez and J. Gutiérrez, “Diseño de una Extrusora para Plásticos,” Universidad Tecnológica de Pereira, 2007.
- [63] Lyondell Chemical Company, “A Guide to Polyolefin Film Extrusion.” Equistar, Houston, USA, 2004.
- [64] T. P. Wampler, *Applied Pyrolysis Handbook*, 2nd Editio. Boca Raton, U.S.A.: CRC Press, 2007.
- [65] The Engineering Toolbox, “Steel Pipe Dimensions - ANSI Schedule 40,” The Engineering Toolbox, 2013. [En línea]. Available: http://www.engineeringtoolbox.com/ansi-steel-pipes-d_305.html. [Consulta: 21-Ago-2013].
- [66] Watlow, “Heater Catalogue 2012.” Kortho Chile, Saint Louis, USA, 2012.
- [67] The Engineering Toolbox, “Convective Heat Transfer,” The Engineering Toolbox, 2012. [En línea]. Available:

- http://www.engineeringtoolbox.com/convective-heat-transfer-d_430.html.
[Consulta: 21-Ago-2013].
- [68] NORM, “CF Components Catalogue.” Norm, Atenas, Grecia, pp. 45–71, 2013.
- [69] SKF, “Retenes y soluciones en sellado SKF. Información general.” SKF, Santiago, Chile, 2008.
- [70] Hositrad Vacuum Technology, “Vacuum Products / KF Flanges,” 2013. [En línea]. Available: <http://www.hositrad.com/vacuum-products/kf-flanges/>. [Consulta: 21-Ago-2013].
- [71] The Engineering Toolbox, “Melting and Boiling Temperatures,” The Engineering Toolbox, 2012. [En línea]. Available: http://www.engineeringtoolbox.com/melting-boiling-temperatures-d_392.html. [Consulta: 21-Ago-2013].
- [72] Departamento de Ingeniería Mecánica, “Tornillos Sinfin, Transporte.” Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España, 2007.
- [73] The Engineering Toolbox, “Friction and Coefficients of Friction,” The Engineering Toolbox, 2012. [En línea]. Available: http://www.engineeringtoolbox.com/friction-coefficients-d_778.html. [Consulta: 21-Ago-2013].
- [74] J. C. Salgado, “Control Feedback - Control Básico - IQ5307 - Dinámica y Control de Procesos,” 2011.
- [75] Motovario, “Motoreductores de Tornillo Sinfin.” Motovario Group, Modena, Italia, 2013.
- [76] RIAL Vacuum, “Iso-FK Flanges and Fittings.” RIAL Vacuum, Parma, Italia, 2012.
- [77] ABB, “La gama universal de contactores de ABB, Guía de Selección.” NDU, Santiago, Chile, 2010.
- [78] DOW Chemical, “Technical Information DOW LDPE 748I,” 2012. [En línea]. Available: <http://catalog.ides.com/docselect.aspx?I=18568&E=7203&DOC=DOWTDS&DS=123&DK=STD&DC=es>. [Consulta: 05-Ago-2013].
- [79] S. Singh, K. Kant, K. Singh, and S. P. Singh, “Low Cost Catalyst Synthesized from Coal Fly-Ash for regaining Liquid Fuel from HDPE and its Kinetic Analysis,” J. Chem. Petrochemical Technol., vol. 3, no. 2, pp. 31–40, 2013.
- [80] C. McAuliffe, “Solubility in Water of Paraffin, Cycloparaffin, Olefin, Acetylene, Cycloolefin, and Aromatic Hydrocarbons,” J. Phys. Chem., vol. 70, no. 4, pp. 1267–1275, Abr. 1966.

- [81] RESTEK, "Guide to GC Column Selection and Optimizing Separations," Bellefonte, U.S., 2013.
- [82] CDSolutions, "Degradation Mechanisms - Random Scission," Oxford, U.S., 2003.
- [83] N. Miskolczi, L. Bartha, and G. Deák, "Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 3, pp. 517–526, Mar. 2006.
- [84] A. Németh, M. Blazsó, P. Baranyai, and T. Vidóczy, "Thermal degradation of polyethylene modeled on tetracontane," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 81, no. 2, pp. 237–242, Mar. 2008.
- [85] Leco Corporation, "Pyrolysis Gas Chromatography — — Time-of-Flight Mass Spectrometry," Saint Joseph, U.S.A., 2008.
- [86] J. A. Hiltz and J. J. Power, "A Compendium of Thermoplastic Polymer Pyrograms A Compendium of Thermoplastic Polymer Pyrograms," Toronto, Canada, 2002.
- [87] A. S. Abbas and S. D. A. Shubar, "Pyrolysis of High-density Polyethylene for the Production of Fuel-like Liquid Hydrocarbon," *Iraqi J. Chem. Pet. Eng.*, vol. 9, no. 1, pp. 23–29, 2008.
- [88] O. Burkhan, I. M. Kolesnikov, R. I. Guseinov, and A. Gerbi, "Correlation of the Octane Number of the Naphtha Cut with the Aromatic Hydrocarbon Content," *Chem. Technol. Fuels Oils*, vol. 43, no. 6, pp. 519–520, Nov. 2007.
- [89] Motovario, "Instrucciones de uso y mantenimiento." Motovario Group, Modena, Italia, 2012.
- [90] Guide Chem, "Tetracontane," 2012. [En línea]. Available: <http://www.guidechem.com/dictionary/en/4181-95-7.html>. [Consulta: 01-Sep-2013].
- [91] Vacom Vacuum, "KF Components." Vacom, Jena, Alemania, 2012.
- [92] ALS Environmental, "n-Eicosane," 2011. [En línea]. Available: <http://www.caslab.com/n-Eicosane.php5>. [Consulta: 22-Jul-2013].
- [93] LookChem, "1-Heptadecene," 2011. [En línea]. Available: <http://www.lookchem.com/cas-676/6765-39-5.html>. [Consulta: 22-Jul-2013].
- [94] Chemical Book, "18435-45-5(1-NONADECENE) Product Description," 2007. [En línea]. Available: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB9147841.aspx. [Consulta: 22-Jul-2013].

- [95] Chemical Book, "2437-56-1(1-TRIDECENE) Product Description," 2007. [En línea]. Available: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB5670181.aspx. [Consulta: 22-Jul-2013].
- [96] ChemSpider, "Decene," 2011. [En línea]. Available: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.12809.html>. [Consulta: 22-Jul-2013].
- [97] ALS Environmental, "1-pentene - CAS # 109-67-1," 2011. [En línea]. Available: http://www.caslab.com/1-pentene_CAS_109-67-1/. [Consulta: 22-Jul-2013].
- [98] Air Liquide, "Butene-1, C₄H₈, Physical Properties," 2013. [En línea]. Available: <http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=9#GeneralData>. [Consulta: 22-Jul-2013].

7 Anexos

Anexo A: Planos mecánicos y eléctricos

A continuación se adjuntan los 13 planos mecánicos, los cuales detallan el ensamblaje de los diversos conjuntos del reactor, así como también el dimensionamiento de las piezas fabricadas para su elaboración.

Además se adjunta el diagrama elemental de control eléctrico del reactor, el cual detalla todas las conexiones entre los bornes del equipo, así como también las magnitudes de las piezas utilizadas para formar el circuito.

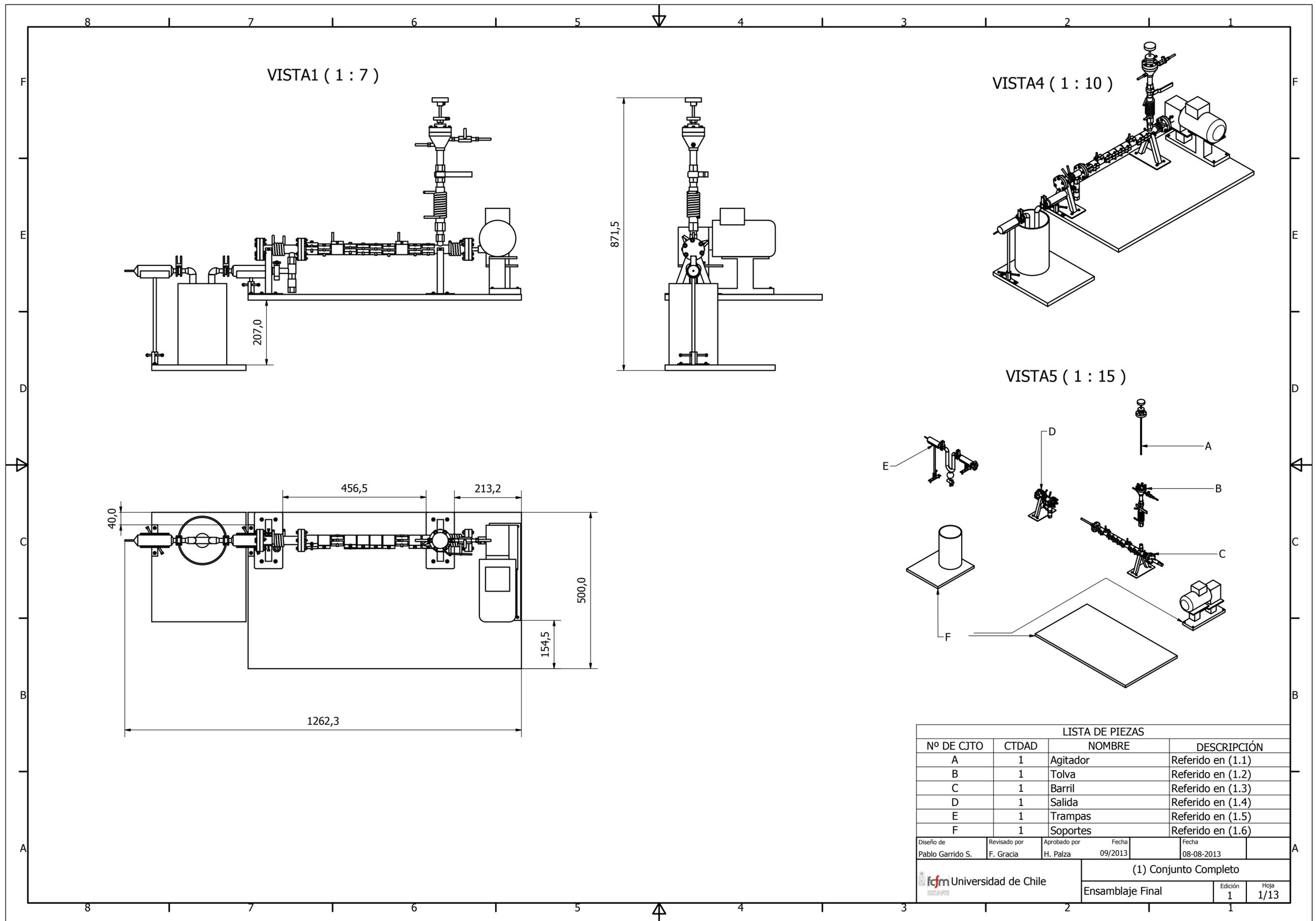
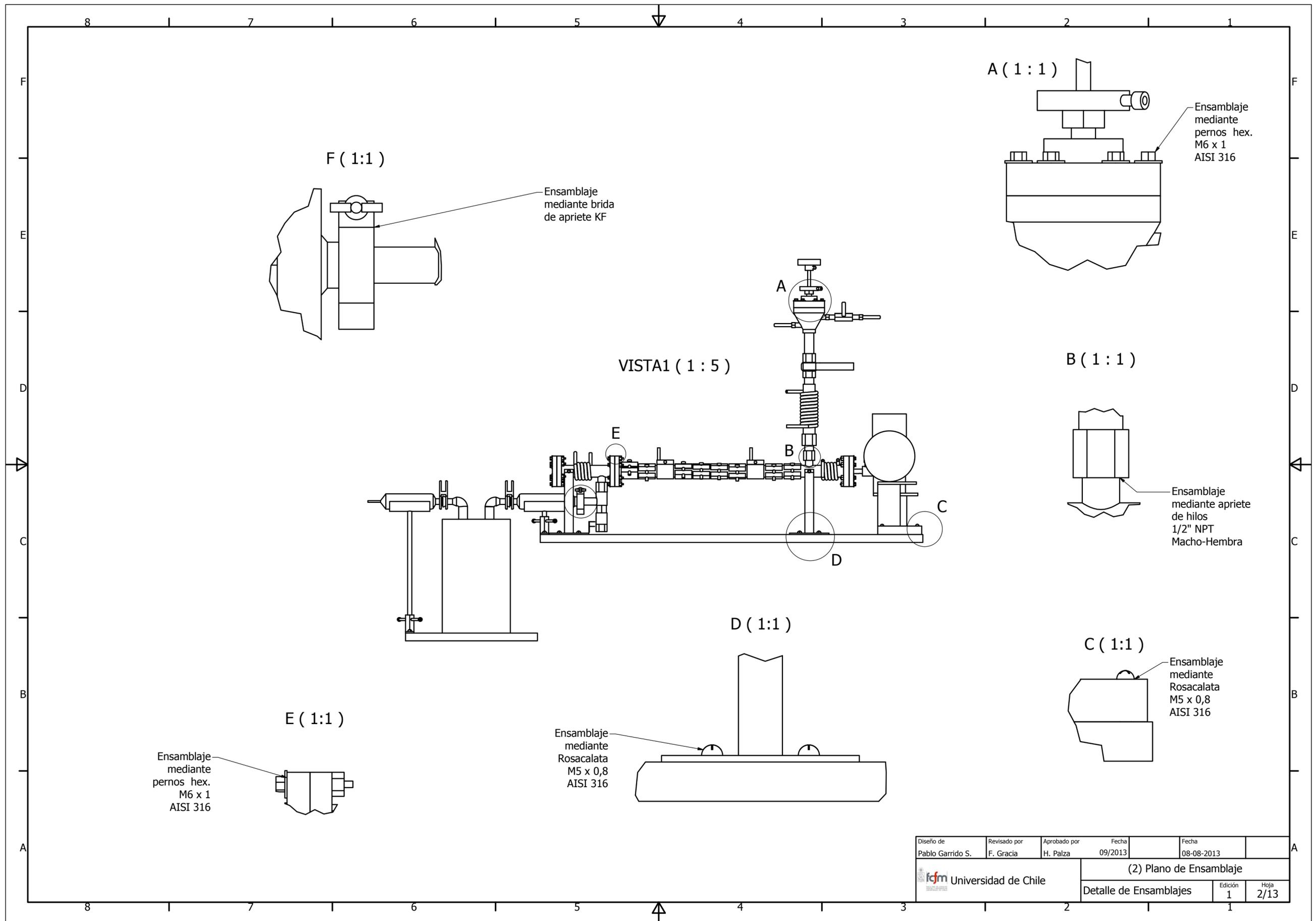


Figura 92: Plano del Conjunto Completo.



Diseño de Pablo Garrido S.	Revisado por F. Gracia	Aprobado por H. Palza	Fecha 09/2013	Fecha 08-08-2013
 Universidad de Chile			(2) Plano de Ensamblaje	
			Detalle de Ensamblajes	Edición 1

Figura 93: Plano del ensamble de conjuntos.

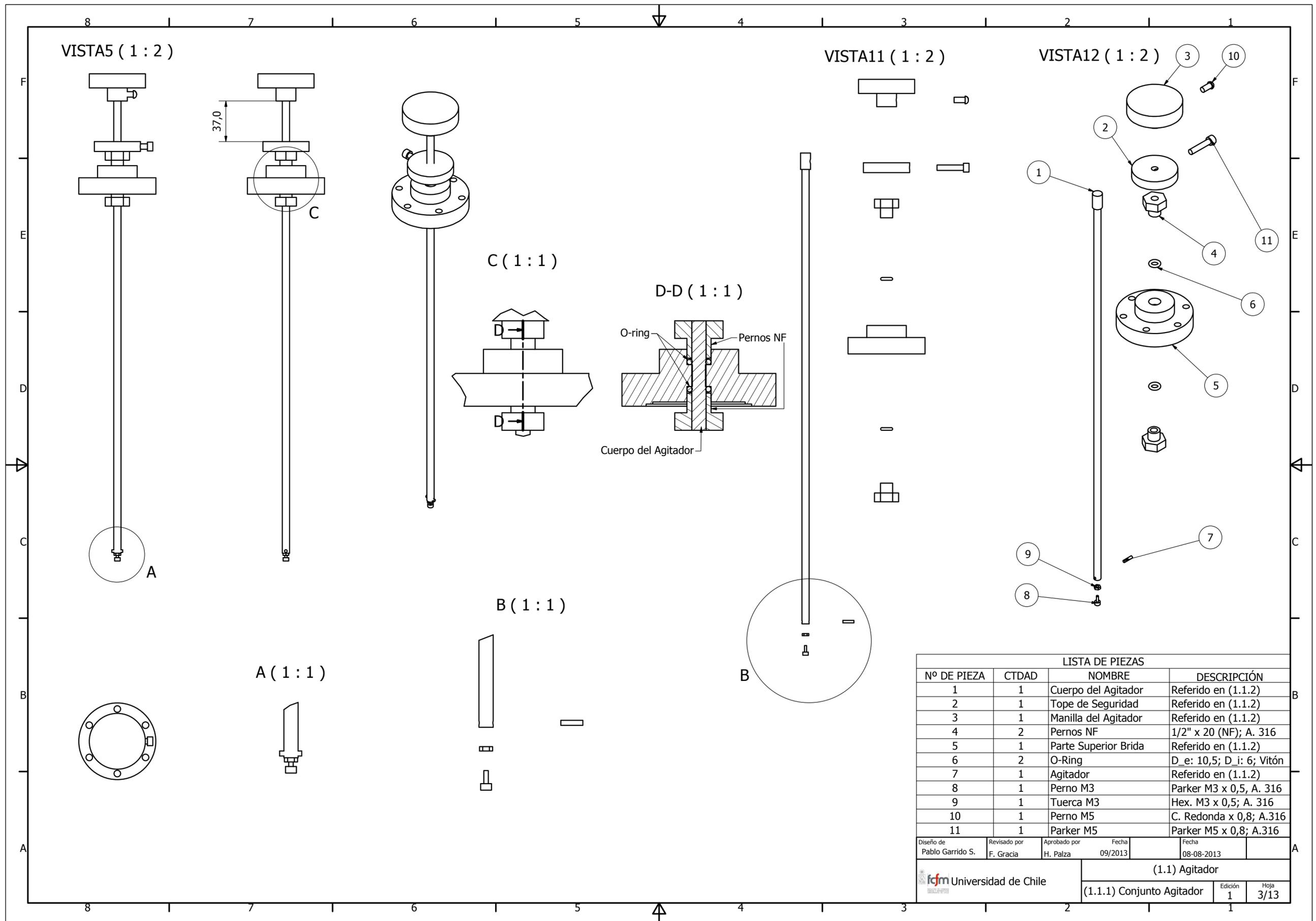


Figura 94: Plano del conjunto Agitador.

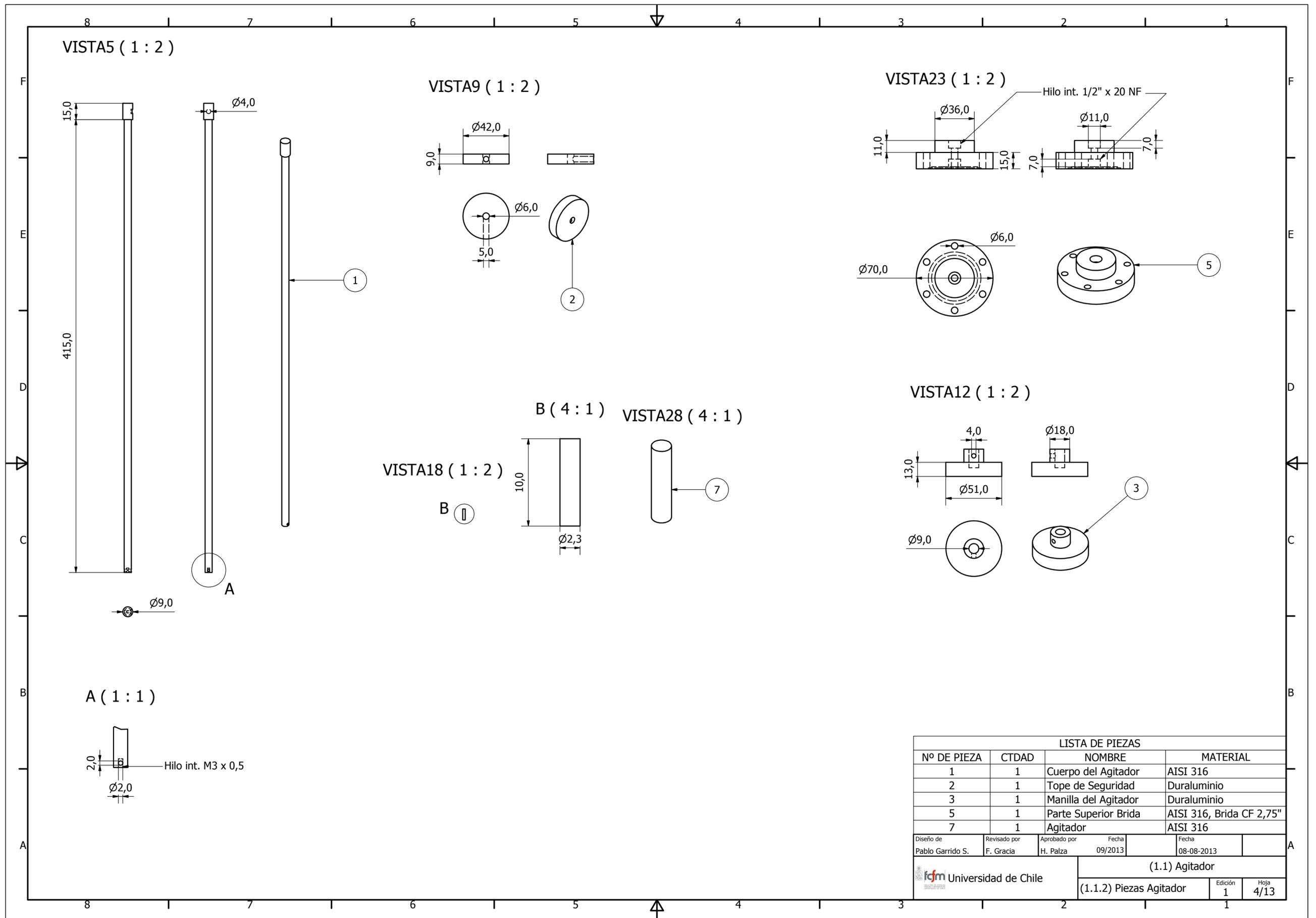


Figura 95: Plano de las piezas del conjunto Agitador.

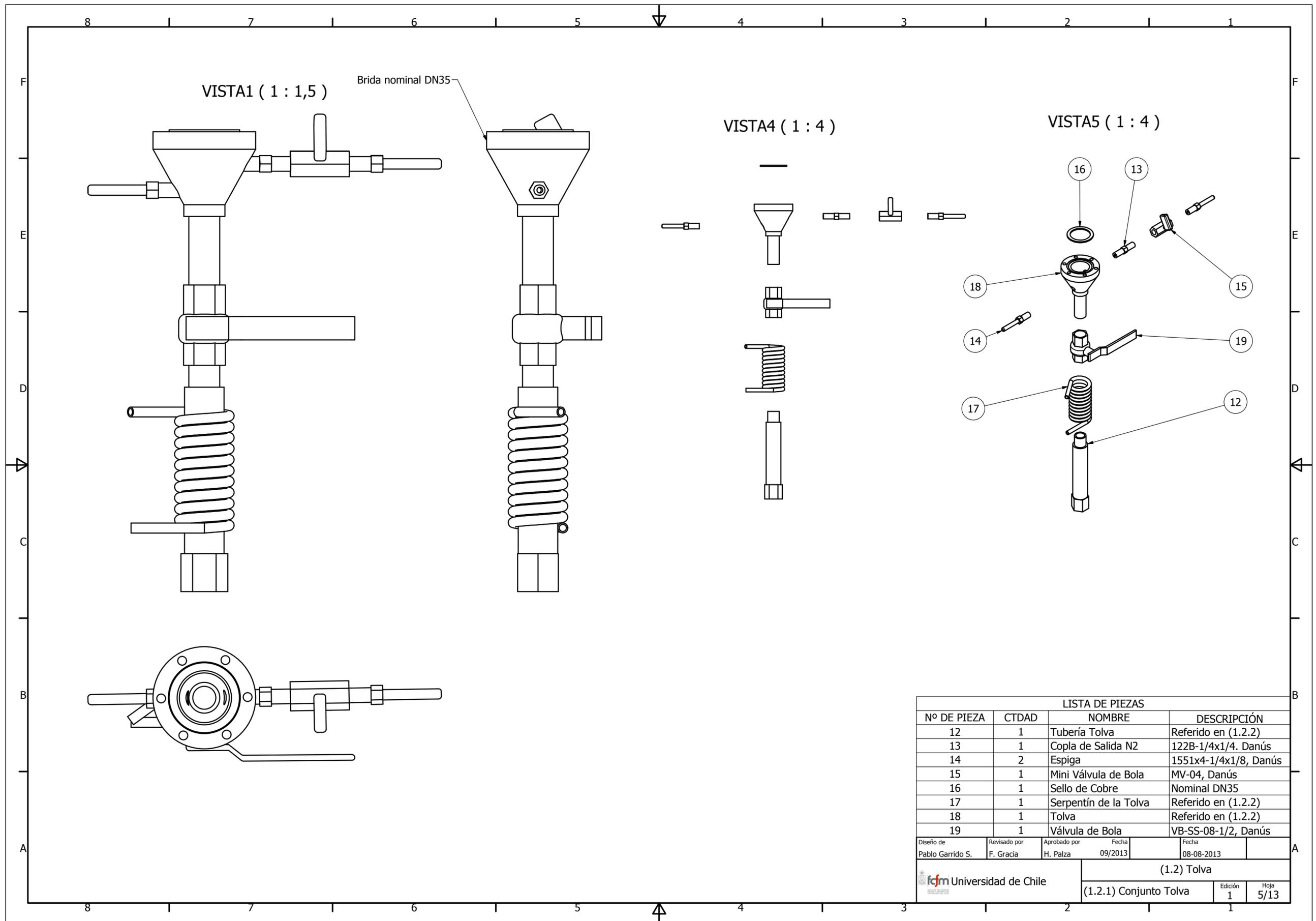
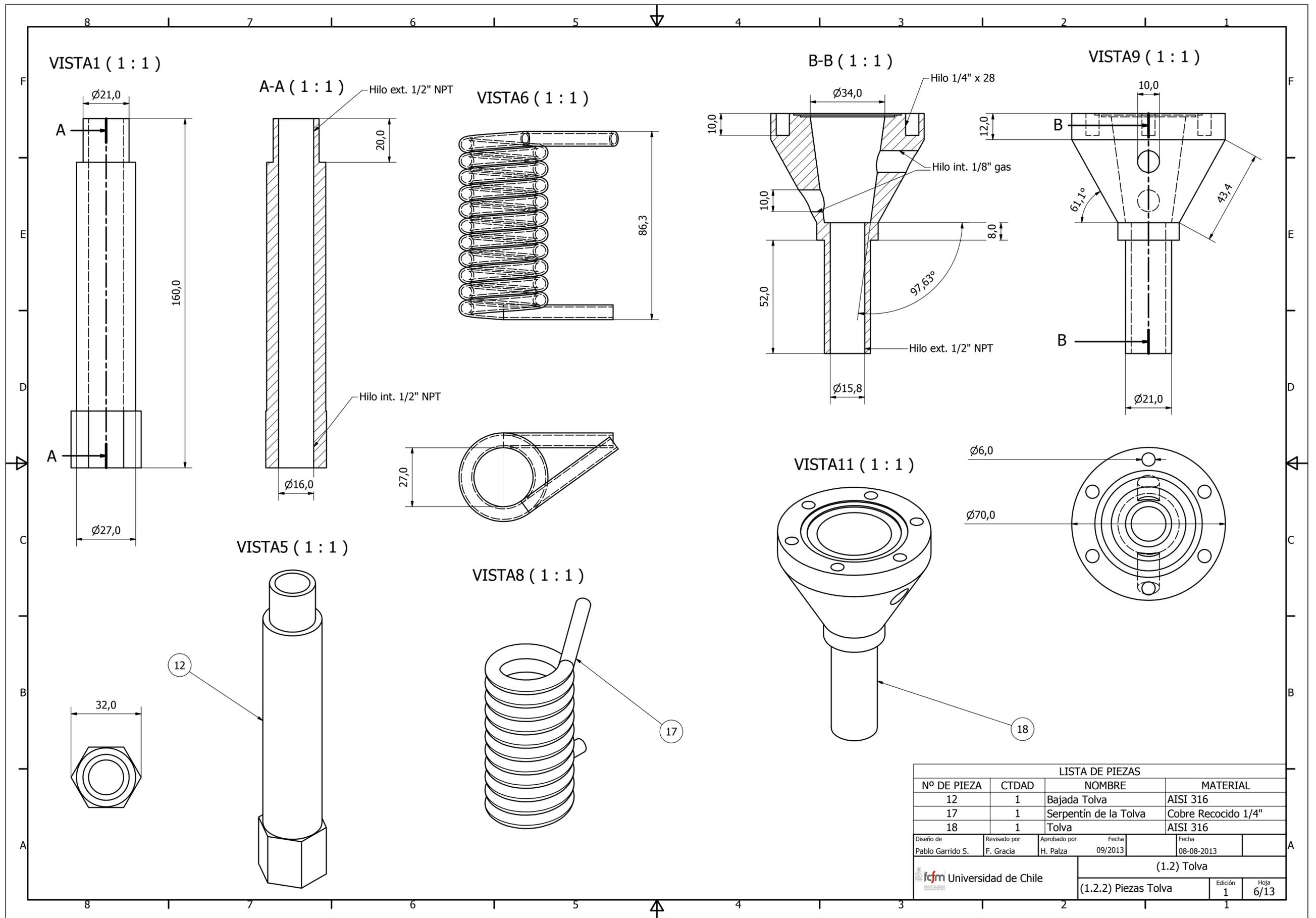


Figura 96: Plano del conjunto Tolva.



LISTA DE PIEZAS			
Nº DE PIEZA	CTDAD	NOMBRE	MATERIAL
12	1	Bajada Tolva	AISI 316
17	1	Serpentín de la Tolva	Cobre Recocido 1/4"
18	1	Tolva	AISI 316
Diseño de		Revisado por	Aprobado por
Pablo Garrido S.		F. Gracia	H. Palza
Fecha		Fecha	
09/2013		08-08-2013	
(1.2) Tolva			
(1.2.2) Piezas Tolva			
Edición			Hoja
1			6/13

Figura 97: Plano de las piezas del conjunto Tolva.

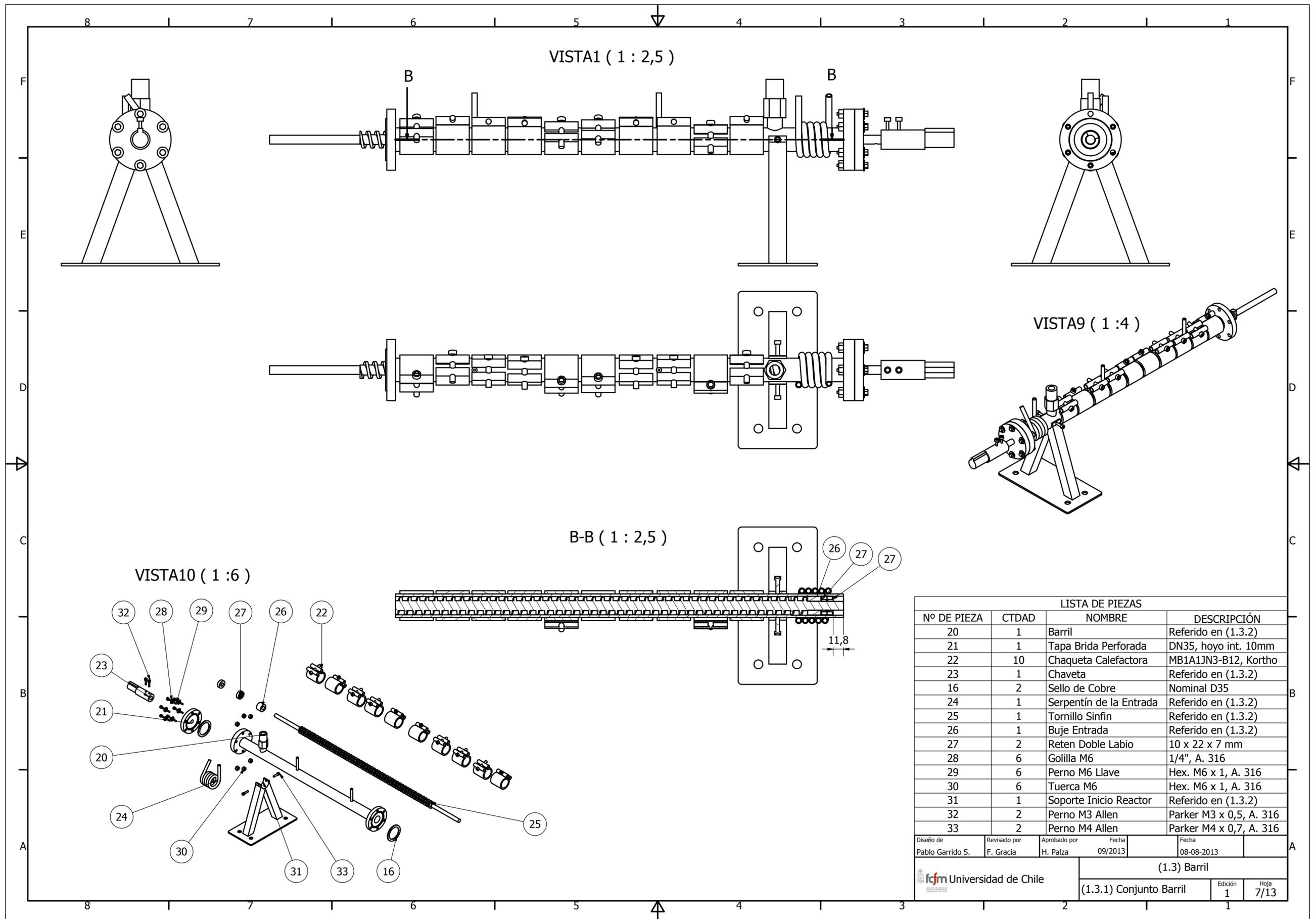


Figura 98: Plano del conjunto Barril.

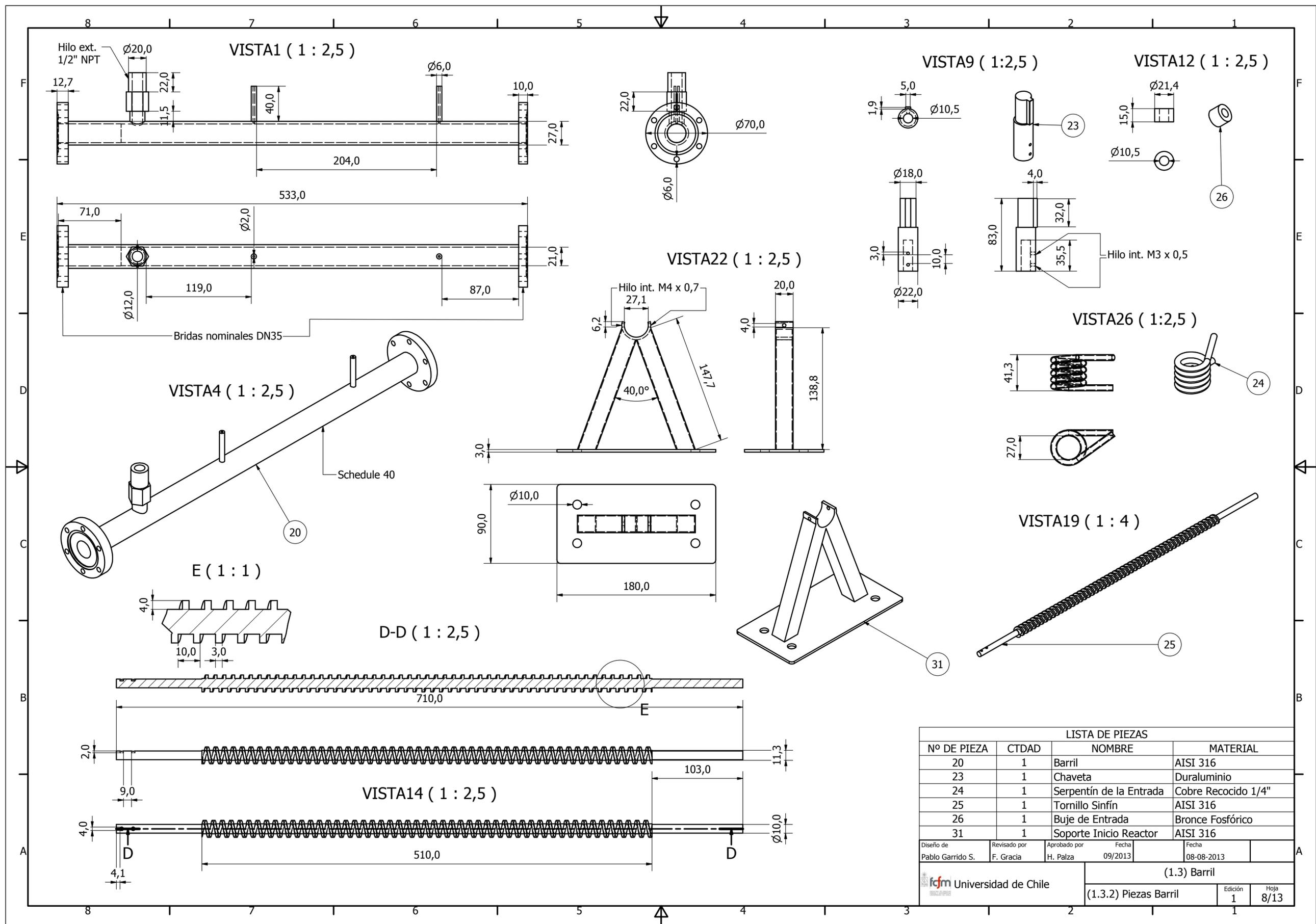
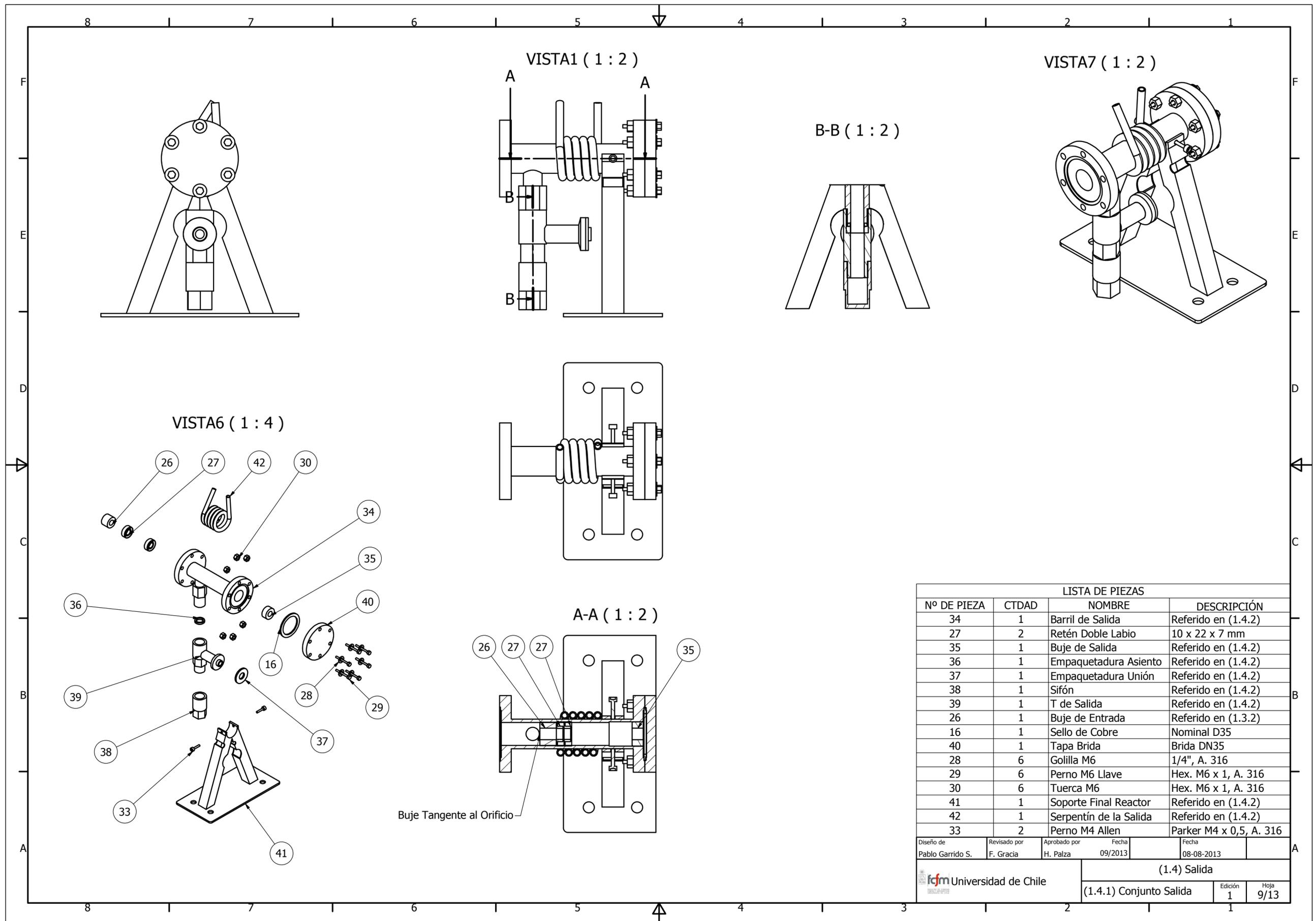


Figura 99: Plano de las piezas del conjunto Barril.



LISTA DE PIEZAS			
Nº DE PIEZA	CTDAD	NOMBRE	DESCRIPCIÓN
34	1	Barril de Salida	Referido en (1.4.2)
27	2	Retén Doble Labio	10 x 22 x 7 mm
35	1	Buje de Salida	Referido en (1.4.2)
36	1	Empaquetadura Asiento	Referido en (1.4.2)
37	1	Empaquetadura Unión	Referido en (1.4.2)
38	1	Sifón	Referido en (1.4.2)
39	1	T de Salida	Referido en (1.4.2)
26	1	Buje de Entrada	Referido en (1.3.2)
16	1	Sello de Cobre	Nominal D35
40	1	Tapa Brida	Brida DN35
28	6	Golilla M6	1/4", A. 316
29	6	Perno M6 Llave	Hex. M6 x 1, A. 316
30	6	Tuerca M6	Hex. M6 x 1, A. 316
41	1	Soporte Final Reactor	Referido en (1.4.2)
42	1	Serpentín de la Salida	Referido en (1.4.2)
33	2	Perno M4 Allen	Parker M4 x 0,5, A. 316

Diseño de Pablo Garrido S.	Revisado por F. Gracia	Aprobado por H. Palza	Fecha 09/2013	Fecha 08-08-2013
			(1.4) Salida	
			(1.4.1) Conjunto Salida	Edición 1

Figura 100: Plano del conjunto Salida.

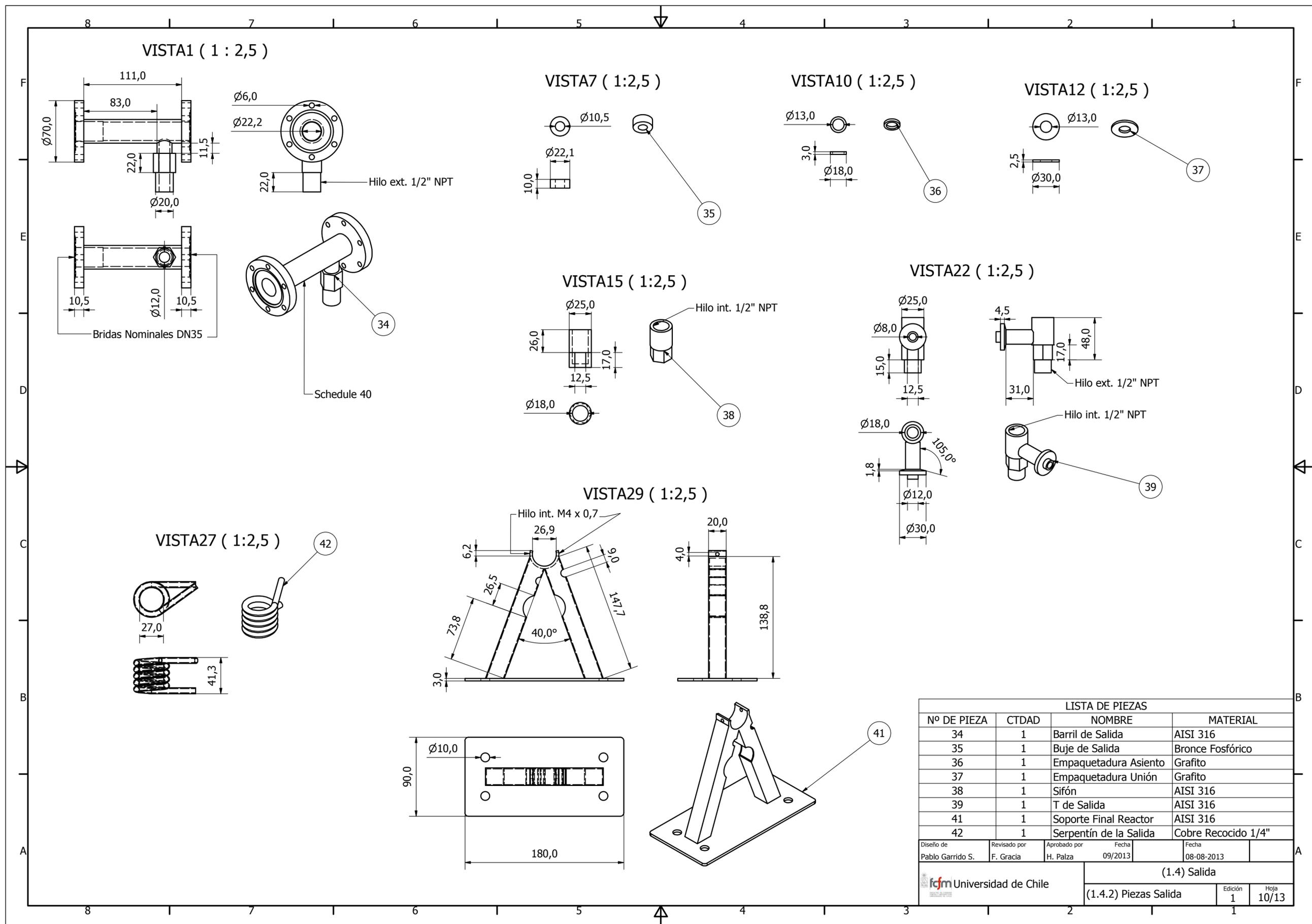


Figura 101: Plano de las piezas del conjunto Salida.

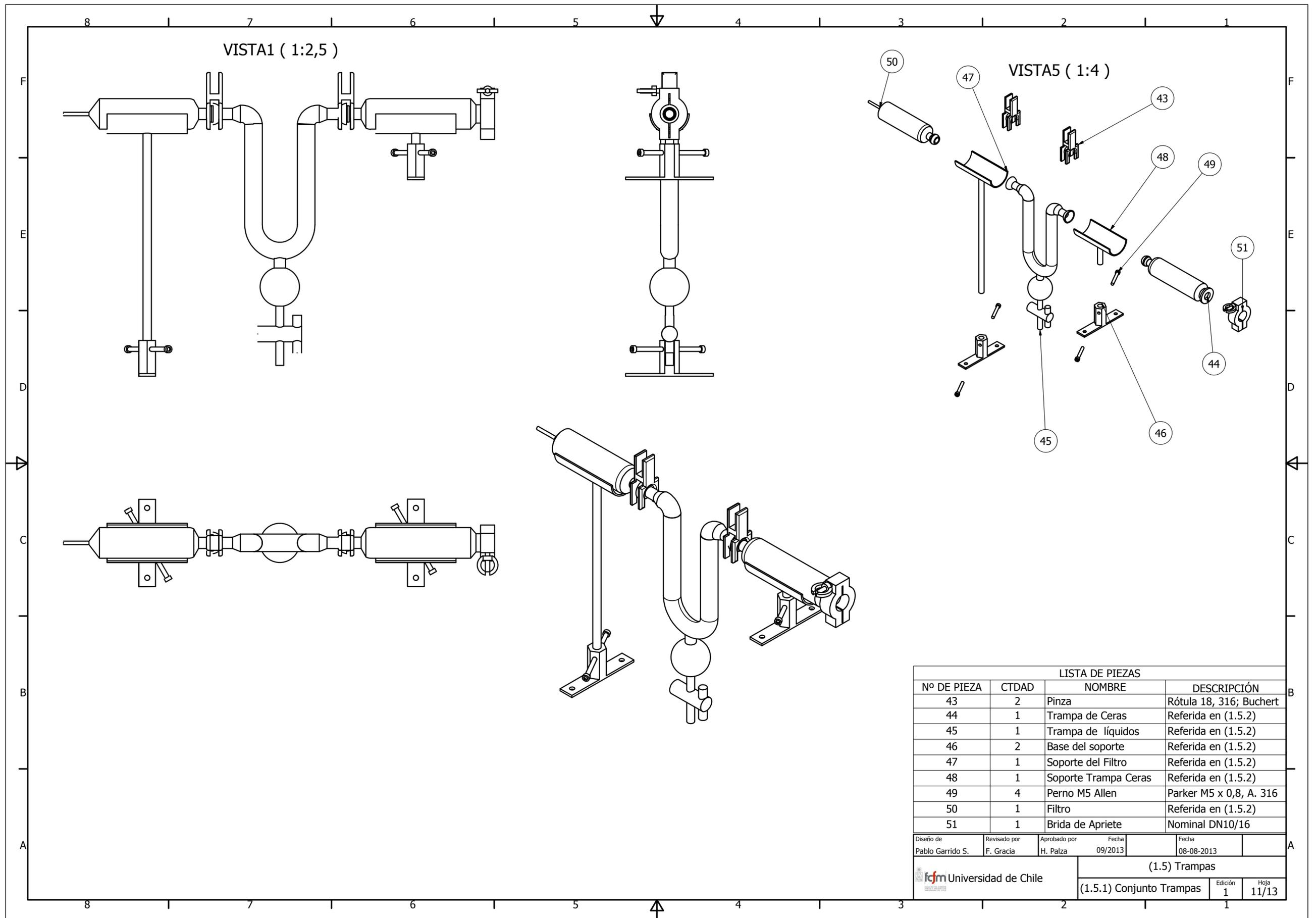


Figura 102: Plano del conjunto Trampas.

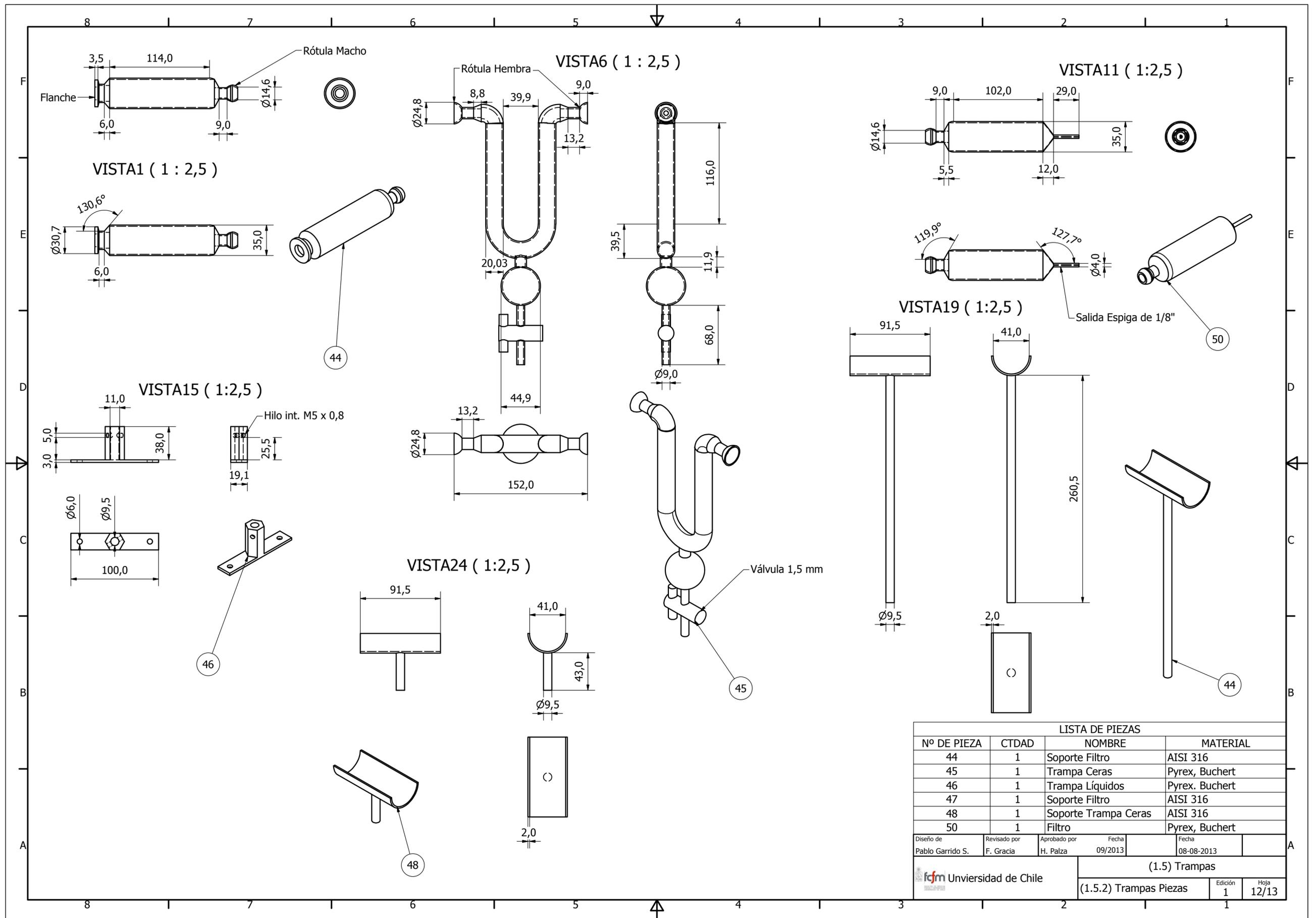


Figura 103: Plano de las piezas del conjunto Trampas.

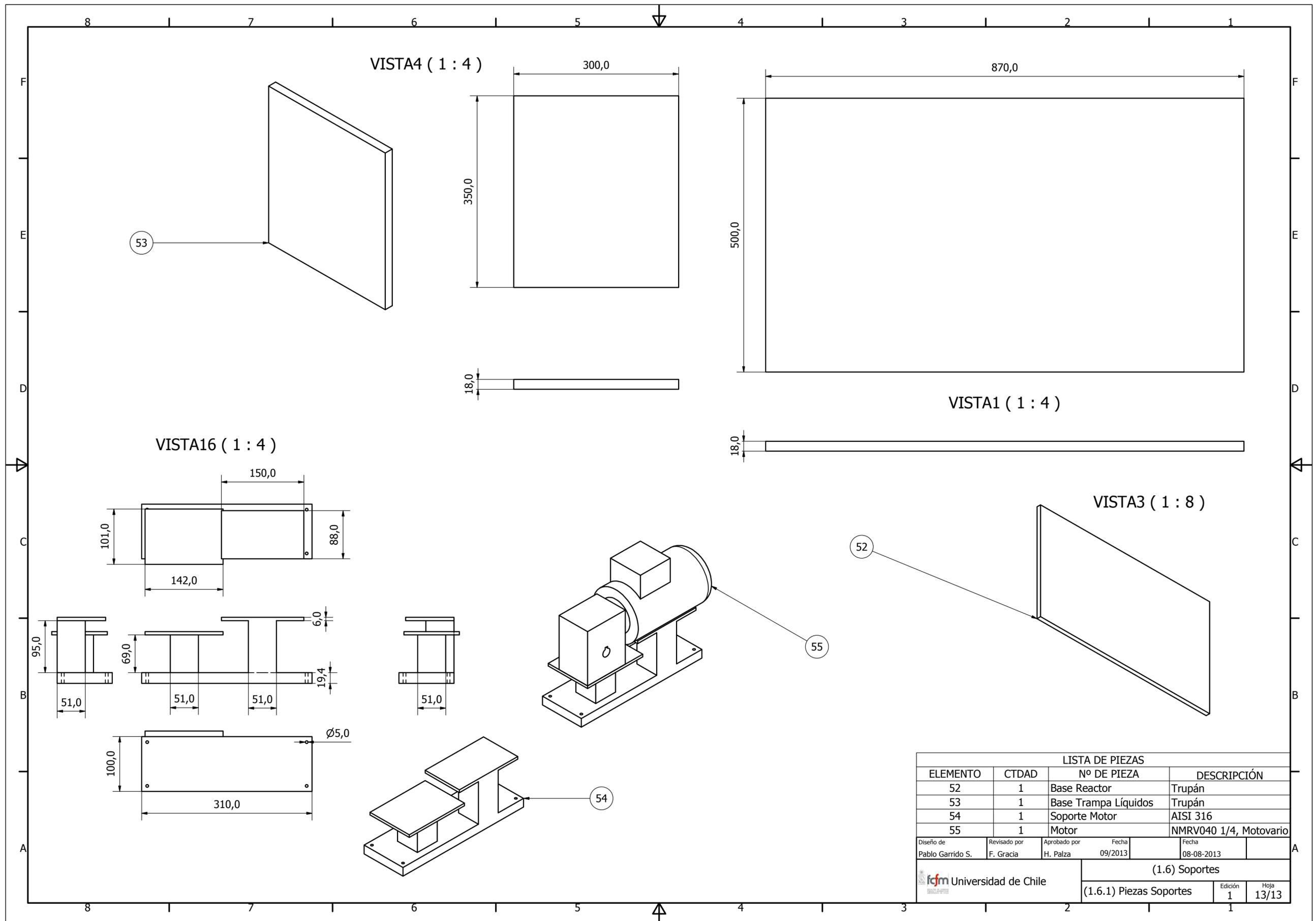


Figura 104: Plano de los soportes del equipo.

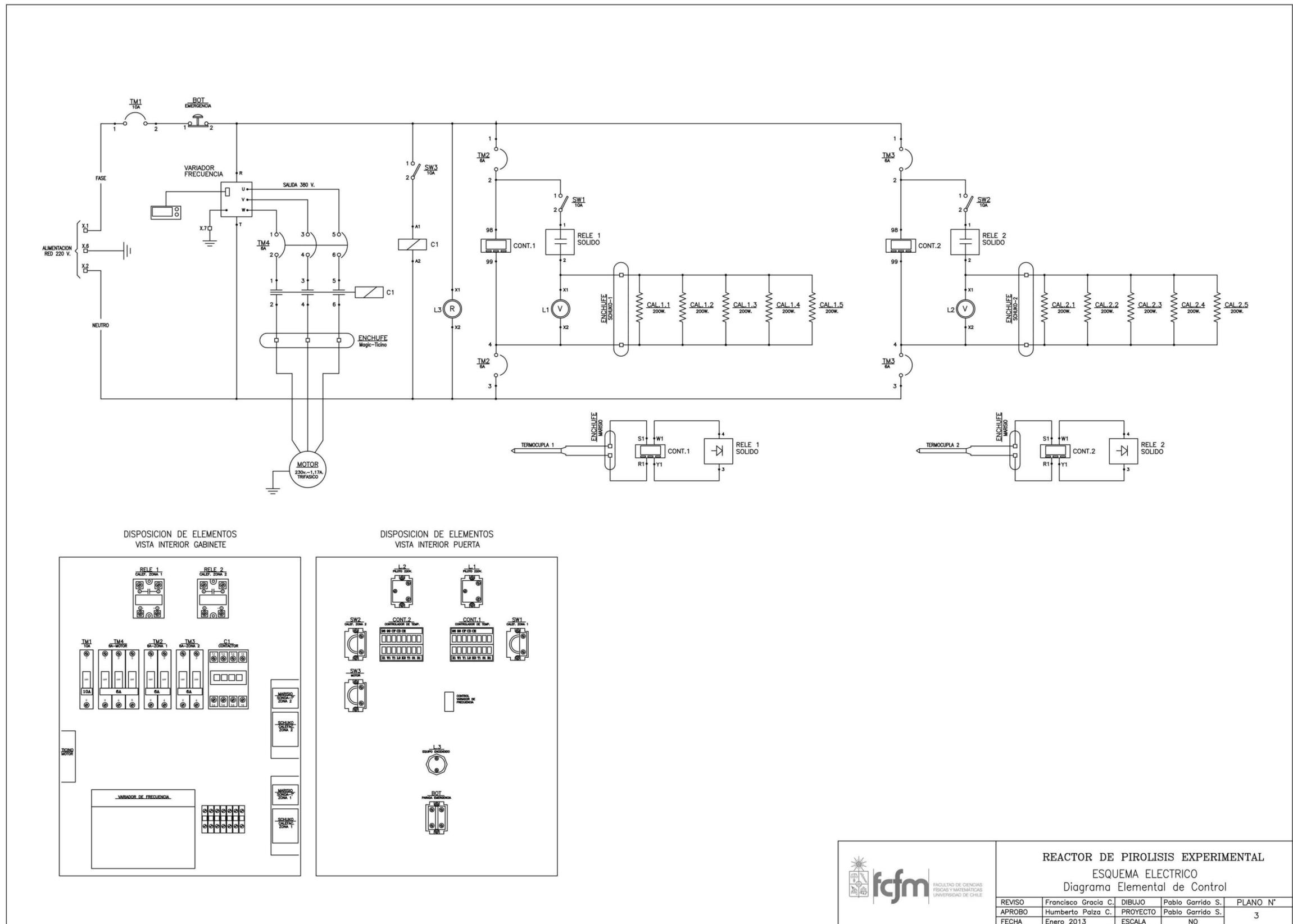


Figura 105: Diagrama elemental eléctrico del reactor.

Anexo B: Cromatograma de los compuestos alifáticos obtenidos en los líquidos

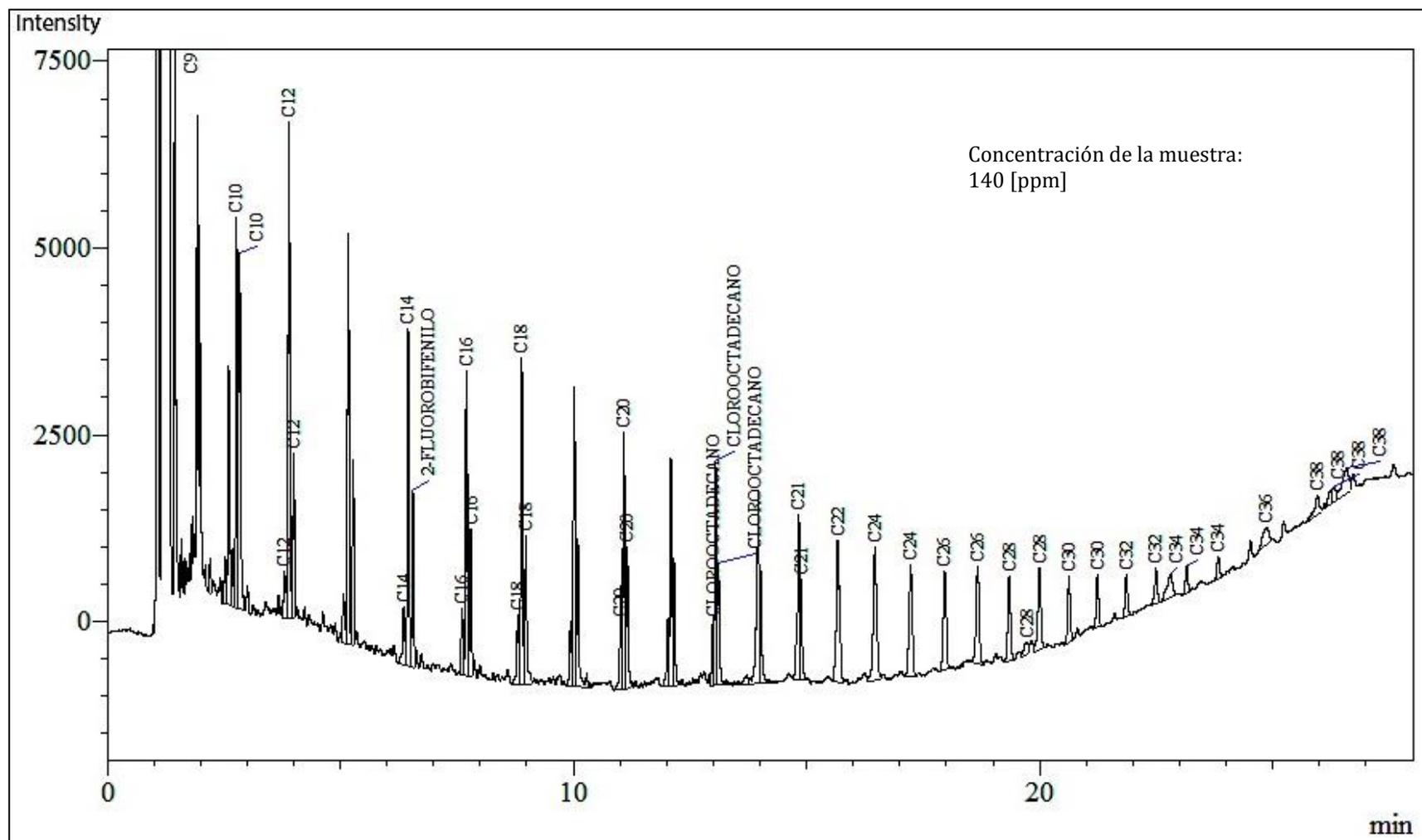


Figura 106: Cromatograma de los compuestos alifáticos obtenidos desde los líquidos producidos en la experiencia número 2.

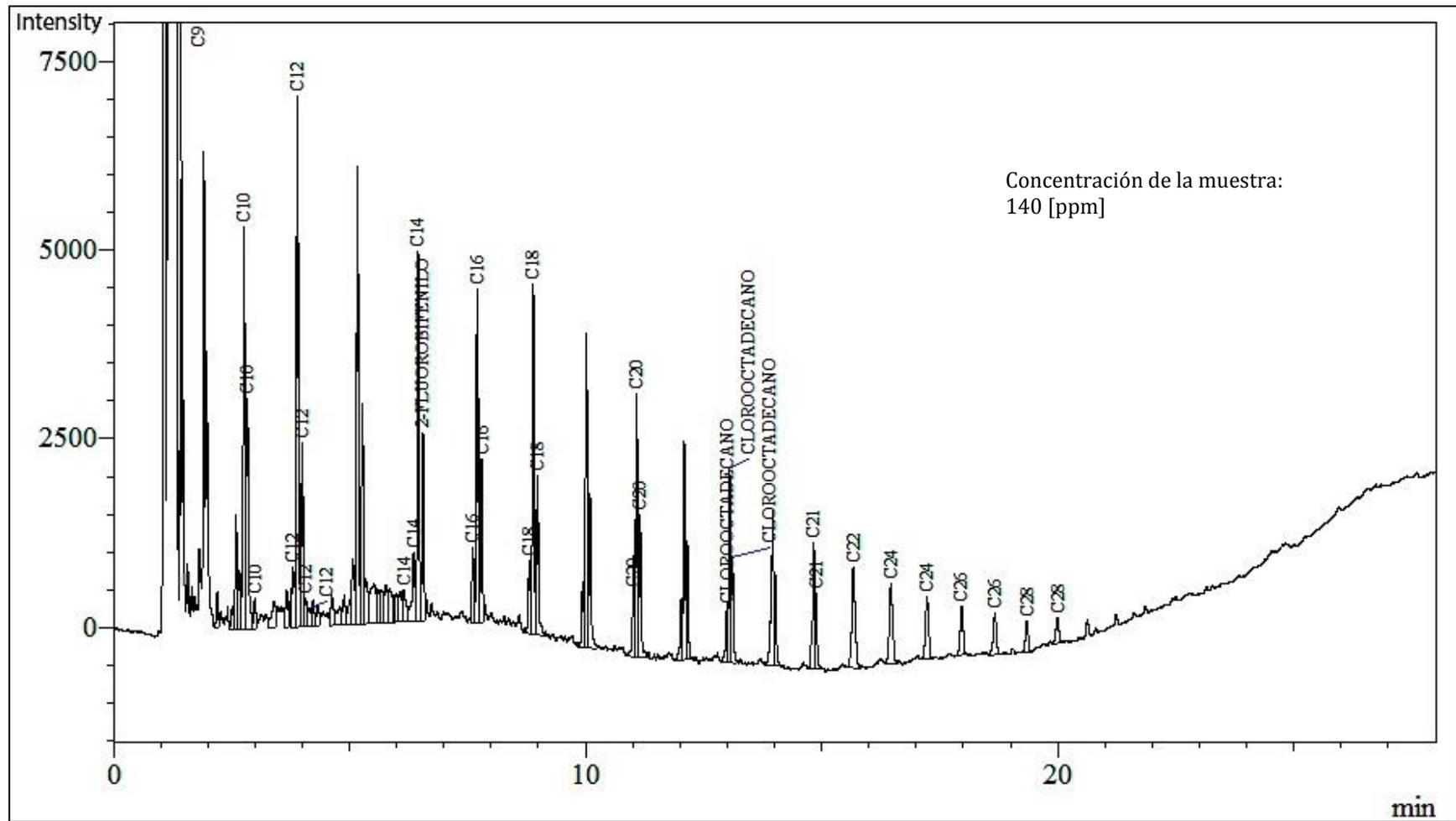


Figura 107: Cromatograma de los compuestos alifáticos obtenidos desde los líquidos producidos en la experiencia número 3.

Anexo C: Cromatograma de los compuestos alifáticos obtenidos en las ceras

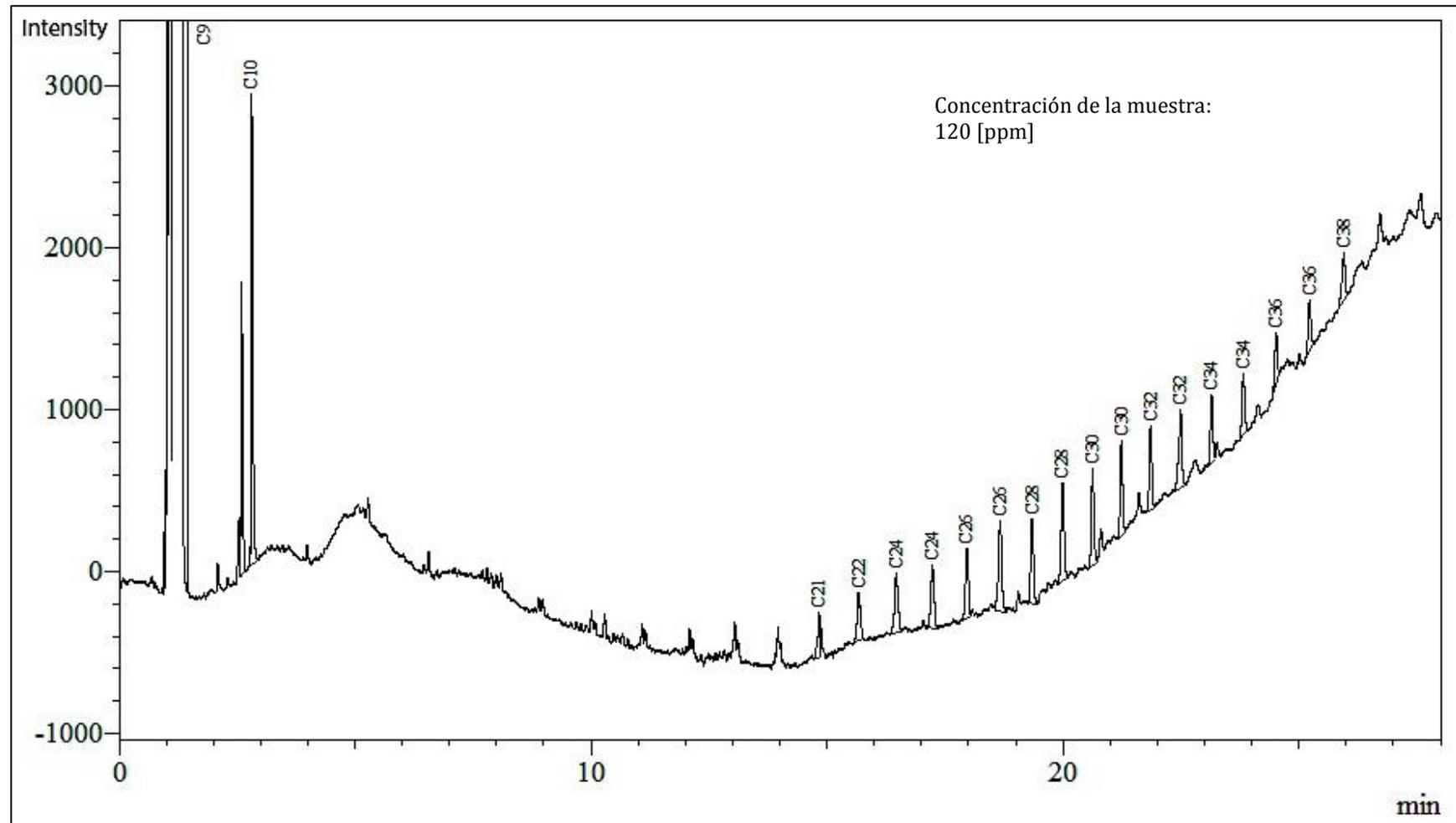


Figura 108: Cromatograma de los compuestos alifáticos obtenidos desde las ceras producidas en la experiencia número 2.

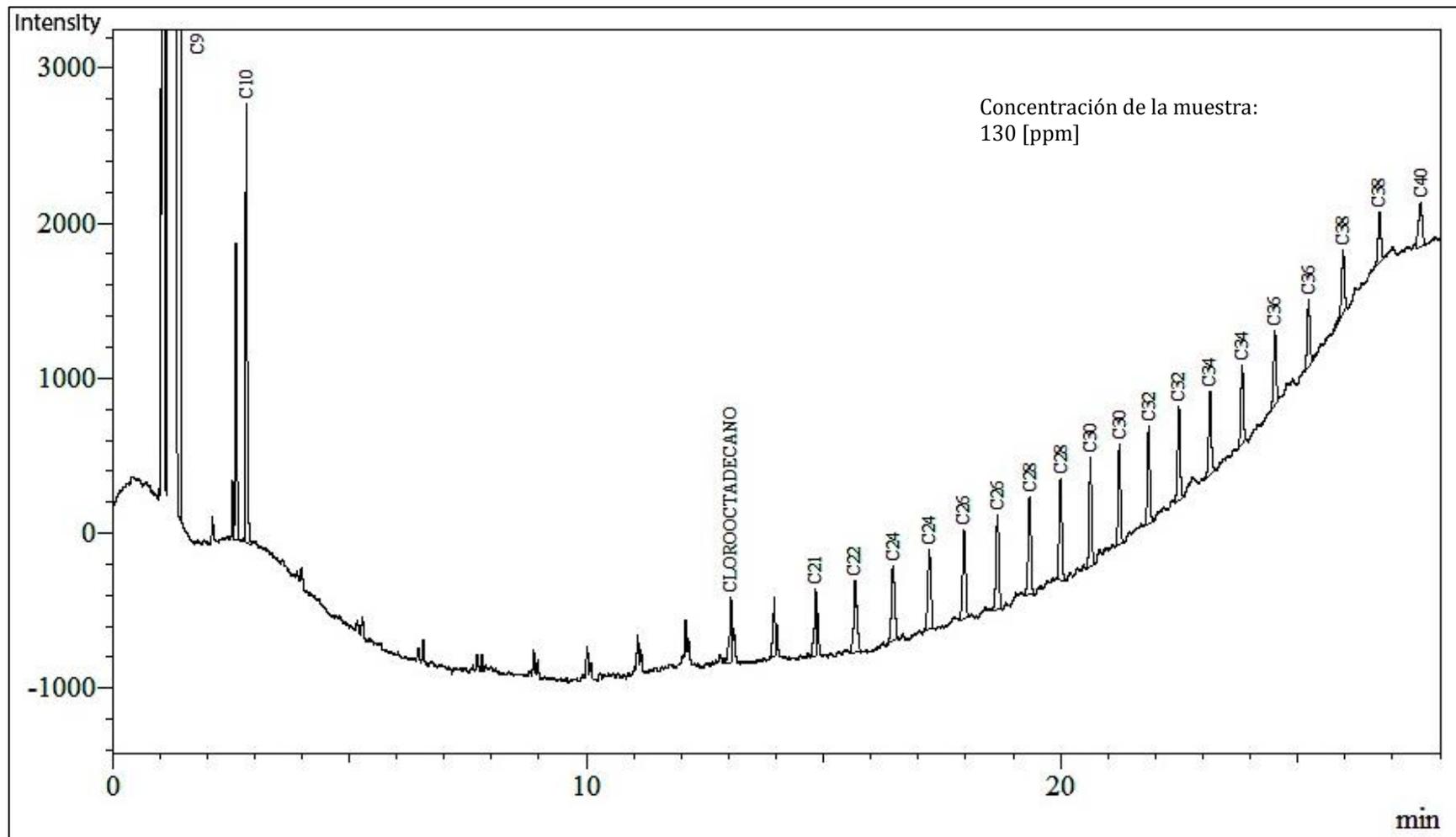


Figura 109: Cromatograma de los compuestos alifáticos obtenidos desde las ceras producidas en la experiencia número 3.

Anexo D: Puntos de fusión y ebullición de distintos compuestos alifáticos

Tabla 29: Puntos de fusión y ebullición de distintos alcanos lineales [12, 92].

Nombre	Punto de Fusión [°C]	Punto de Ebullición [°C]
Metano	-183	-162
Etano	-172	-88,5
Propano	-187	-42
n-Butano	-138	0
n-Pentano	-130	36
n-Hexano	-95	69
n-Heptano	-90,5	98
n-Octano	-57	126
n-Nonano	-54	151
n-Decano	-30	174
n-Undecano	-26	196
n-Dodecano	-10	216
n-Tridecano	-6	234
n-Tetradecano	5,5	252
n-Pentadecano	10	266
n-Hexadecano	18	280
n-Heptadecano	22	292
n-Octadecano	28	308
n-Nonadecano	32	320
n-Eicosano	36	342,7

Tabla 30: Puntos de fusión y ebullición de distintos alquenos [12,93-98].

Nombre	Punto de Fusión [°C]	Punto de Ebullición [°C]
Etileno	-169	-102
Propileno	-185	-48
1-Buteno	-184	-6,5
1-Penteno	-165	30
1-Hexeno	-138	63,5
1-Hepteno	-119	93
1-Octeno	-104	122,5
1-Noneno	-81	146
1-Deceno	-67	170
1-Undeceno	-66	171
1-Dodeceno	-35	214
1-Trideceno	-23	233
1-Tetradeceno	-12	252
1-Pentadeceno	-4	269
1-Hexadeceno	4	285
1-Heptadeceno	11	300
1-Octadeceno	15	314
1-Nonadeceno	23	328
1-Eicoseno	28	341

Anexo E: Cromatograma de los compuestos aromáticos obtenidos en los líquidos

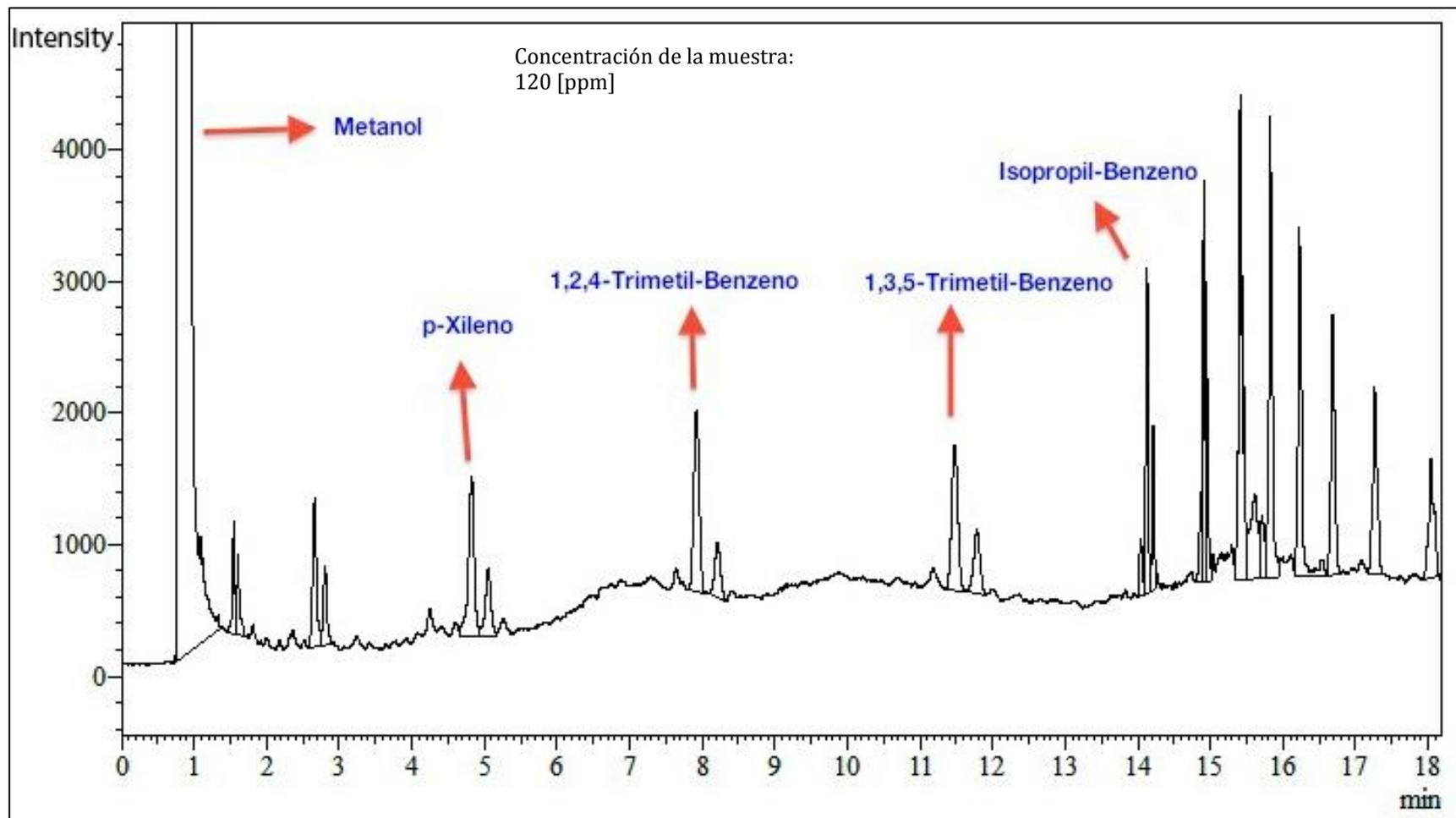


Figura 110: Cromatograma de los compuestos aromáticos obtenidos desde los líquidos producidos en la experiencia número 2.

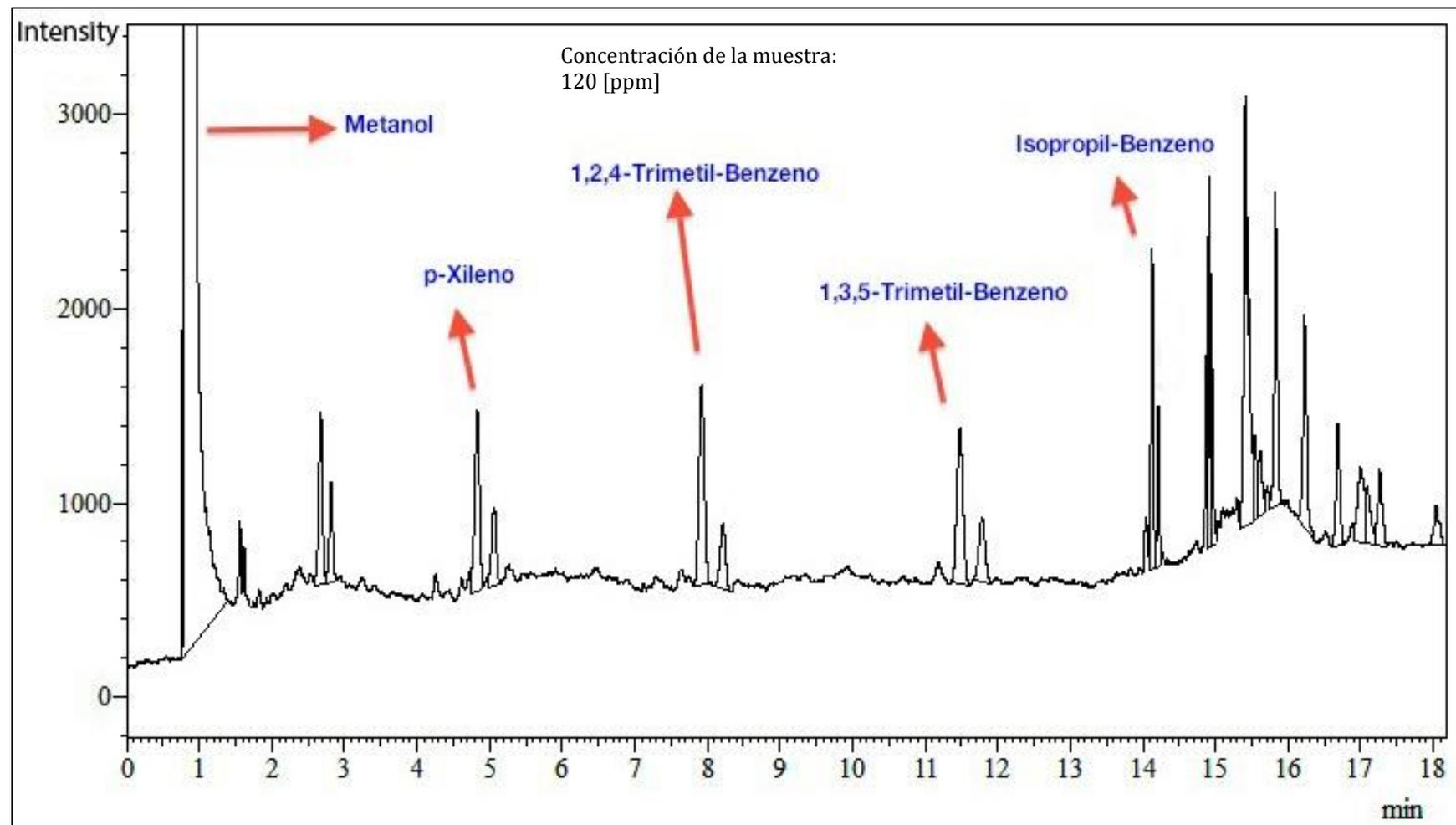


Figura 111: Cromatograma de los compuestos aromáticos obtenidos desde los líquidos producidos en la experiencia número 3.

