

11^{er} Encuentro Anual de Estudiantes 23 al 25 de octubre de 2024



DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE DISEÑO PARA CONSTRUCCIÓN DE REACTOR DE PIRÓLISIS DE POLIETILENO A ESCALA LABORATORIO.

María Fernanda Bravo Conejo ^a, Stephanie Zárate Aguirre ^a, Mario Alberto Rodríguez Ángeles ^b*, Luz Yareli Durán Morales ^a, Edilberto Murrieta Luna ^a.

^a Departamento de Ingeniería en Plásticos, Universidad Politécnica de Juventino Rosas, Hidalgo 102, Comunidad de Valencia, Santa Cruz de Juventino Rosas, Guanajuato, 38240, México.

^b Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Politécnica de Juventino Rosas, Hidalgo 102, Comunidad de Valencia, Santa Cruz de Juventino Rosas, Guanajuato, 38240, México. mrodriguez@upjr.edu.mx

Resumen

La pirólisis de plásticos es un método de reciclaje terciario en el cual los polímeros se descomponen molecularmente bajo la acción de altas temperaturas y ausencia de oxígeno. Este proceso se ha vuelto cada vez más redituable debido a que los productos principales son aceites y gases combustibles con valor comercial, obtenidos a partir de desechos plásticos que crecen en cantidad día a día. Uno de los plásticos con mayor cantidad de desechos a nivel mundial es el polietileno, cuya pirólisis puede arrojar productos relativamente limpios, ya que se componen únicamente de carbón e hidrógeno, además de contener pocos aditivos. En este trabajo se realizó un estudio del proceso de pirólisis del polietileno para determinar los parámetros de construcción de un reactor a escala laboratorio. Se realizó un análisis termogravimétrico del polietileno para determinar las curvas de descomposición y la temperatura del horno. Se propuso una geometría y dimensiones con base a otros experimentos reportados en la literatura y se ajustaron mediante cálculos estequiométricos. La resistencia mecánica del reactor propuesto fue probada mediante simulaciones por elemento finito. El reactor obtenido es de manufactura simple y de bajo costo, sin embargo, las pruebas teóricas mostraron resultados prometedores para su uso en laboratorio.

Palabras clave: Reactor de pirólisis, polietileno, diseño mecánico.



11^{er} Encuentro Anual de Estudiantes 23 al 25 de octubre de 2024



DETERMINATION OF DESIGN PARAMETERS FOR THE CONSTRUCTION OF A LABORATORY SCALE POLYETHYLENE PYROLYSIS REACTOR.

Abstract

Plastic pyrolysis is a tertiary recycling method in which polymers are molecularly decomposed under the action of high temperatures and the absence of oxygen. This process has become increasingly profitable because the main products are oils and combustible gases with commercial value, obtained from plastic waste that grows in quantity day by day. One of the plastics with the largest amount of waste worldwide is polyethylene, whose pyrolysis can yield relatively clean products, since they are composed only of carbon and hydrogen, in addition to containing few additives. In this work, a study of the polyethylene pyrolysis process was carried out to determine the construction parameters of a laboratory-scale reactor. A thermogravimetric analysis of polyethylene was performed to determine the decomposition curves and the temperature of the oven. A geometry and dimensions were proposed based on other experiments reported in the literature and were adjusted by stoichiometric calculations. The mechanical strength of the proposed reactor was tested by finite element simulations. The reactor obtained is simple to manufacture and low cost, however, theoretical tests showed promising results for use in the laboratory.

Keywords: Pyrolysis reactor, polyethylene, mechanical design.

1. Introducción

Desde los años 90, los plásticos han representado un serio problema ambiental. Debido a las propiedades que poseen, se les ha encontrado una gran cantidad de usos, sin embargo, la mayoría de ellos poseen una vida útil extremadamente baja en comparación con su tiempo de degradación. Esto ha generado una constante acumulación de desperdicios plásticos que se incrementa exponencialmente a pesar de las regulaciones que se han implementado en todo el mundo (Butler y col., 2011). Las principales soluciones propuestas son el reúso y el reciclaje primario, sin embargo, no todas las piezas plásticas son reutilizables y el reciclaje primario solo es apto para termoplásticos un número limitado de veces debido a la degradación térmica. También se han utilizado métodos como la incineración que genera más problemas ambientales y el



11^{er} Encuentro Anual de Estudiantes 23 al 25 de octubre de 2024



reciclaje secundario, el cual puede ser costoso debido a la purificación de los productos. En los últimos 20 años, el reciclaje terciario ha ganado popularidad debido a que procesos como la gasificación y la pirólisis parecen ser cada vez más rentables al obtenerse productos con composiciones muy similares a los combustibles fósiles (Antevala y col., 2021).

La pirólisis es un proceso de degradación térmica de un polímero en ausencia de oxígeno obtener compuestos para de moléculas más pequeñas. Los productos comúnmente obtenidos son aceite y gas combustibles, y en menor cantidad carbón y cera (Maqsood y col., 2021). El interés en este proceso ha crecido en los últimos años gracias a las ventajas que presenta. Es tan versátil como para poder realizar la pirólisis de diferentes materiales a la vez, por ejemplo, se puede procesar al mismo tiempo plástico, desechos orgánicos, papel y cualquier material con base carbono. Sin embargo, el modelado y control del proceso se vuelve más complicado mientras más diferente sea la materia prima. Incluso modelar procesos de pirólisis para mezclas de plásticos pueden representar un reto debido a las cinéticas de reacción de especies como el cloro (Li y col., 2021; Straka y col., 2017). Una opción práctica tanto a nivel laboratorio como a escala industrial es realizar la pirólisis solo de materiales que tengan esencialmente los mismos componentes, por ejemplo solo olefinas (Aboulkas y col., 2010) o solo variaciones de un polímero como HDPE y LDPE (Zeaiter, 2014) ya que esto propicia que tanto los procesos catalíticos como no catalíticos sean más selectivos.

A pesar de la gran cantidad de estudios que se han realizado y equipos industriales funcionales existentes, aun no se ha llegado a un resultado que sea del todo satisfactorio para los investigadores. El proceso de pirólisis aún puede perfeccionarse más por lo que se siguen haciendo esfuerzos por realizar una optimización que pueda reducir los costos y mejorar el control del proceso. Para ello, se deben seguir realizando experimentos que ayuden a comprender cada vez mejor los fenómenos que suceden dentro del reactor. En este trabajo se realizó la determinación de parámetros para elaborar un reactor a escala basado las referencias laboratorio, en bibliográficas y cálculos teóricos.



11^{er} Encuentro Anual de Estudiantes 23 al 25 de octubre de 2024



2. Metodología

El diseño de un reactor requiere del conocimiento de las reacciones que se llevarán a cabo dentro de él. Algunas de las variables que se consideran son la presión y temperatura de trabajo, propiedades de los reactivos, de los productos y del material de construcción del reactor. Además, se deben determinar las dimensiones y realizar pruebas de esfuerzos en el caso de que la presión y la temperatura sean suficientemente altas como para que la integridad estructural sea comprometida.

2.1 Temperatura de operación

Para determinar la temperatura de operación del reactor, se recolectaron varios empaques de polietileno (PE) a los cuales se les realizó un análisis por DSC utilizando un calorímetro marca TA, modelo Q20, con el fin de determinar el tipo de PE del que estaban compuestas. Las muestras fueron cortadas en pequeños trozos cuadrados de 0.4, 0.3 y 0.2 cm. Se prepararon varias muestras de cada tamaño a las que se les aplicó un análisis TGA con un equipo marca QA modelo Q500, programado con un perfil de temperaturas de 30°C-500°C y velocidades de calentamiento de 5°C/min, 10°C/min y 15°C/min. Todos los análisis se realizaron por triplicado. Los resultados fueron analizados para probar la compatibilidad de los plásticos en el proceso de descomposición e investigar cambios en este debido al tamaño de partícula y velocidad de calentamiento.

2.2 Parámetros de diseño

Se revisaron en la bibliografía varios artículos que reportan trabajos similares a este y con base en ello se eligieron las características que debía cumplir el reactor. Entre las características que se buscaron fueron el tipo de reactor a utilizar, sus dimensiones, la presión máxima de operación y el material de construcción. Con estas se realizó un diseño conceptual que después fue probado y ajustado.

2.3 Capacidad máxima de llenado

La capacidad máxima con la que se puede llenar el reactor depende directamente de la presión máxima que pueda resistir el material. Al llegar al punto de descomposición, las



11^{er} Encuentro Anual de Estudiantes 23 al 25 de octubre de 2024



cadenas poliméricas del PE se rompen en compuestos con cada vez menos número de carbonos, hasta llegar a formar gases remanentes. Los gases al intentar expandirse aumentan la presión dentro del reactor pudiendo, en casos extremos, causar la ruptura de las paredes.

Para calcular la cantidad de plástico que se puede introducir al reactor, se realizó un cálculo iterativo. Se supuso inicialmente el llenado del 20% del reactor en volumen y, considerando los productos y el porcentaje de ellos reportados en la bibliografía, se calculó la cantidad de cada gas presente que se produciría. Finalmente, se calculó el volumen que ocupan los gases a la temperatura de operación y presión máxima, comparándolo con el volumen total del reactor y corrigiéndolo secuencialmente.

2.4 Cálculos para el sellado

Para sellar el reactor después de su llenado, se propuso utilizar una tapa del mismo material y grosor que las paredes del reactor, la cual será fijada utilizando tornillos de alta resistencia. Considerando la presión máxima del reactor (P), se calculó la fuerza que ejercerá el gas (F) sobre la tapa del reactor por la ecuación:

$$F = PA \tag{1}$$

Donde A es el área de la tapa que tiene contacto con el gas. Se calculó posteriormente el área total necesaria de los tornillos para resistir esta fuerza, con un factor de seguridad del 15% sobre el límite elástico del material de los tornillos (τ):

$$A_r = \frac{F}{0.85\tau} \tag{2}$$

Finalmente, se utilizó esta área para calcular el número de tornillos necesario.

2.5 Pruebas de resistencia

Con la información reunida, se elaboró una geometría para el reactor, utilizando Solidworks. A partir de esta, se generó una geometría simplificada para realizar pruebas de resistencia del material. Estas pruebas fueron aplicadas al cuerpo de reactor y a los tornillos de la tapa, con esto se puede asegurar que no habrá fallo mecánico del reactor. Las geometrías simplificadas fueron malladas y probadas utilizando Static Structural de ANSYS versión estudiantil para calcular el



11^{er} Encuentro Anual de Estudiantes 23 al 25 de octubre de 2024



esfuerzo y la deformación total que sufriría cada parte.

3. Resultados

3.1 Diseño del reactor

En la Figura 1 se muestra el resultado del análisis por DSC realizado a las muestras de PE. Se puede observar que las muestras pertenecen básicamente a 3 tipos de PE: LLDPE, LDPE y HDPE.



Figura 1. Termogramas obtenidos por DSC.

Los análisis por TGA no mostraron diferencia en cuanto al tamaño de partícula utilizado. Tampoco existe una diferencia significativa en cuanto al punto de descomposición entre los tres tipos de PE como se muestra en la Figura 2. Pero, por otro lado, se observa una diferencia en la temperatura de descomposición dependiente de la velocidad de calentamiento, variando desde 400°C a una velocidad de 5°C/min hasta 425°C a 15°C/min.



Figura 2. Curvas de descomposición del PE



11^{er} Encuentro Anual de Estudiantes 23 al 25 de octubre de 2024



Este comportamiento puede atribuirse a que la distribución de energía en las muestras es mejor a una menor velocidad, ya que se absorbe mejor la energía, favoreciendo la rotura de los enlaces a menor temperatura de descomposición.

Dado el resultado de los análisis por TGA, se consideró que la temperatura de operación del reactor debía ser mínimo de 480°C, por lo que se estableció en 500°C. Un dato importante que se debe mencionar es que casi todas las curvas de los TGA muestran cero residuos, a excepción de la del HDPE, lo cual indicaría que todo el resto del material fue gasificado. Sin embargo, existe una gran cantidad de trabajos que demuestran que en realidad el componente mayoritario en los productos es aceite líquido tanto en la escala laboratorio como en reactores comerciales (Butler y col., 2011; Maqsood y col., 2021). Aunque la cantidad de los productos obtenidos varían bastante entre un experimento reportado y otro, se puede considerar que se obtiene un promedio de 80% de aceite y 17% de gas en peso para trabajos similares al reportado aquí.

Para determinar la presión de trabajo del reactor, primero debe establecerse el tipo de reactor que se utilizará, ya que, según datos bibliográficos, la mayoría de ellos sugiere una presión atmosférica para sistemas de flujo continuo, pero en reactores batch se reportan presiones hasta de 19.5MPa durante su operación (Papuga y col., 2016). Se consultaron por lo tanto los tipos de reactores para pirólisis reportados actualmente con sus ventajas y desventajas (López y col., 2017) y se eligió utilizar un reactor batch de lecho fijo. Este reactor es un diseño simple y tiene un buen aprovechamiento del espacio, y permite tanto la alimentación, el vaciado y la limpieza de forma fácil. Además, es un reactor de bajo costo tanto en construcción como en operación y mantenimiento. Dada esta selección del reactor, se decidió prepararlo para una presión interna máxima de 25MPa, por factor de seguridad.

En cuanto a las dimensiones del reactor y su material de construcción, se encuentra una gran variación en los trabajos reportados en la literatura. Li y col., (2021) presentan un reactor de cuarzo de 5 cm de diámetro para cargas de plástico de 0.02 g. Por otro lado, López y col. (2011), Papuga y col. (2016) y Kremer y col. (2021) presentan reactores de acero inoxidable con capacidad menor a 5 litros, con cargas de plástico entre 100 y 200g



11^{er} Encuentro Anual de Estudiantes 23 al 25 de octubre de 2024



y Bekele y col. (2020) muestran un reactor de acero dulce de 75 litros para cargas de 18000 de plástico, el cual puede incluso g considerarse como escala piloto. Considerando que se utilizarán cargas pequeñas de material para la experimentación (del orden de g), se decidió utilizar un reactor con una capacidad de 50 ml. Además, basados en el reactor de Bekele, se decidió utilizar como material el acero estructural de bajo carbono, ya que es un material que se consigue fácilmente y es relativamente económico.





El reactor propuesto, mostrado en la Figura 3, consta de un cuerpo (1) hecho de tubería de acero de 0.75 in nominal de cédula 30, con un diámetro interno de 2.24 cm y una altura de 15 cm, con un volumen interno calculado de 57.02 cm^3 . El método de cierre es por medio de una tapa bridada (2) en la parte superior sujeta por tornillos y tuercas de 0.25 in de alta resistencia (3 y 4) y cuenta con una salida para los gases donde se adaptará una válvula de escape. Tanto el fondo como la tapa y la brida están hechas de placa de acero de 0.64 mm de grosor.

3.2. Cálculo de carga de plástico

Para este cálculo se consideró el caso extremo en que todo el contenido de plástico en el reactor fuera gasificado y que la presión máxima permisible sería de 20MPa, ya que los 5MPa excedentes serán el factor de seguridad. Aunque se espera que estas condiciones nunca ocurran con este reactor, existe información de trabajos en donde un calentamiento súbito da origen a una pirólisis flash, dando como resultado concentraciones mayores al 50% en peso de gas en los productos (Zhao y col., 2020). Se realizó una consulta bibliográfica para encontrar la composición promedio del gas resultante de la pirólisis, encontrando que los gases que se encuentran mayor proporción en son hidrocarburos de 1 a 4 carbonos e hidrógeno



11^{er} Encuentro Anual de Estudiantes 23 al 25 de octubre de 2024



(Gebre y col., 2021). Estandarizando las cantidades con respecto a la materia prima, se tiene que, para cada gramo de combustible, se obtendrían 0.0628g de metano, 0.0026g de hidrógeno y 0.9346g de hidrocarburos ligeros si se considerara que todo se convierte a estos gases. Además, dado que puede quedar un poco de oxígeno atrapado dentro del reactor, se consideró que puede ocurrir una combustión incompleta del tipo:

$$C_n H_{2n+2} + O_2 \to CO + H_2O$$
 (3)

Se determinó que la cantidad de oxígeno que queda encerrada en el reactor al sellarlo es de 0.00125g. Con estos datos se calculó por estequiometría la cantidad de cada sustancia presente en el gas y se calculó el volumen que ocuparía el gas a 20MPa utilizando la ecuación del gas real:

$$PV = nRTZ \tag{4}$$

Con Z = 0.3113 calculado para esta mezcla de gases. Para estas condiciones, se obtuvo un volumen de 5.88 cm³, el cual representa solo la décima parte del espacio disponible en el reactor. Mediante un cálculo secuencial, se encontró que incluso con el reactor lleno de polímero no se rebasaría el volumen del gas a la presión de 20MPa, sin embargo, se fijará un llenado máximo de 50% en volumen para no limitar la transferencia de calor y evitar los problemas que se pueden presentar según lo demuestra Li y col. (2020).

3.3. Simulación de resistencia mecánica

Se generaron geometrías representativas para las dos partes críticas del reactor, el cuerpo y la brida atornillada utilizando el software Design Modeler. En la Figura 4 se muestran estas geometrías. Utilizando el método mostrado en la Sección 2.4, se determinó que se requieren 4 tornillos para fijar la brida, como se muestra en la Figura 4(b).



Figura 4. geometría representativa del cuerpo del reactor (a) y la brida (b)

Las geometrías se mallaron con elementos tetraédricos de 2 mm y se sometieron a un análisis de esfuerzos mecánicos.



11^{er} Encuentro Anual de Estudiantes 23 al 25 de octubre de 2024



Para el cuerpo del reactor se fijó la parte inferior y se aplicó la presión de 20MPa en la envolvente cilíndrica y la parte superior, mientras que, para la tapa, se fijó la brida inferior y se aplicó la presión de 20MPa a la zona interna de la tapa. En ambas simulaciones se aplicó una prueba de deformación.

La Figura 5 muestra los resultados del análisis de deformación para el cuerpo del reactor. Se observa que la zona que más se desplaza es la tapa, e incluso se aprecia un ligero pandeo debido a la acumulación de esfuerzos, sin embargo, los valores no son de cuidado ya que el máximo desplazamiento registrado es de 35.26 micrómetros.



Figura 5. Perfiles de deformación en el cuerpo

En cuanto a la tapa, en la Figura 6 se observa que los tornillos resisten perfectamente los esfuerzos realizados sobre ellos, de hecho, solo hay una pequeña zona en el centro de ellos que se deforma menos de un micrómetro. Debido a esta resistencia, la zona que más se desplaza es el centro de la placa con 7.72 micrómetros.



Figura 6. Perfiles de deformación en la tapa

4. Conclusiones

Se presentó una metodología para obtener los parámetros de diseño de un reactor para pirólisis de polietileno. Los análisis por TGA mostraron que es viable utilizar cualquier tipo de polietileno en el proceso y se obtendrá la degradación a 500°C. El reactor propuesto para estas condiciones es del tipo batch, de forma cilíndrica y hecho de acero estructural de bajo carbono, con tapa bridada sostenida por 4 tornillos de acero de alta resistencia.



11^{er} Encuentro Anual de Estudiantes 23 al 25 de octubre de 2024



Aunque puede resistir una presión de hasta 20MPa, el análisis teórico demostró que no se llegará a esta presión con una temperatura de 500°C. Las pruebas mecánicas realizadas por elemento finito mostraron deformaciones de toda la estructura menores a 40 micrómetros, por lo cual se puede concluir que el reactor resistirá las condiciones de operación.

Referencias bibliográficas

Aboulkas, A., El harfi, K. y El Bouadili, A. (2010). Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion and Management*, 51, 1363-1369.

https://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009. 12.017

Antelava, A., Jablonska, N., Constantinou, A., Manos, G., Salaudeen, S. A., Dutta, A. y Al-Salem, S. M. (2021). Energy potential of plastic waste valorization: A short comparative assessment of pyrolysis versus gasification. *Energy & Fuels*, 35(5), 3558-3571.

https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c 04017 Bekele, W., Amedie, W. y Salehudres, Z. (2020). Design of Pyrolysis Reactor for Waste Plastic Recycling. *Engineering and Applied Sciences*, 5(5), 92-97. https://dx.doi.org/10.11648/j.eas.20200505.1 2

Butler, E., Devlin, G. y McDonnell, K. (2011). Waste polyolefins to liquid fuels via pyrolysis: Review of commercial state-of-the-art and recent laboratory research. *Waste Biomass Valor*, 2, 227-225. https://doi.org/10.1007/s12649-011-9067-5

Gebre, S.H., Sendeku, M.G. y Bahri, Mohamed. (2021). Recent trends in the pyrolysis of non-degradable waste plastics. *Chemistry Open*, 10, 1202-1226. https://doi.org/10.1002/open.202100184

Kremer, I., Tomic, T., Katancic, Z., Erceg, M., Papuga, S., Vukovic, J.P., y Schneider, D.R. (2021). Catalytic pyrolysis of mechanically non-recyclable waste plastics mixture: Kinetics and pyrolysis in laboratoryscale reactor. *Journal of Environmental Management*, 296, 113145. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.1131 45



11^{er} Encuentro Anual de Estudiantes 23 al 25 de octubre de 2024



Li, D., Lei, S., Wang, P., Zhong, L., Ma, W. y Chen, G. (2021). Study on the pyrolysis behaviors of mixed waste plastics. Renewable Energy, 173, 662-674. <u>https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.04.035</u>

Li, H., Mašek, O., Harper, A., & Ocone, R. (2021). Kinetic study of pyrolysis of highdensity polyethylene (HDPE) waste at different bed thickness in a fixed bed reactor. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, 99(8), 1733-1744. https://doi.org/10.1002/cjce.24123

López, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F. y Adrados, A. (2011). Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 173, 62-71.

https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.037

Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., y Olazar, M. (2017). Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 346–368. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142</u> Maqsood, T., Dai, J., Zhang, Y., Guang, M. y Li, B. (2021). Pyrolysis of plastic species: A review of resources and products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159, 105295.

https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105295

Papuga, S., Gvero, P., y Vukic, L. (2016). Temperature and time influence on the waste plastics pyrolysis in the fixed bed reactor. *Thermal Science*, 20(2), 731-741. <u>https://doi.org/10.2298/TSCI141113154P</u>

Straka, P., Bicáková, O. y Spová, M. (2017). Thermal conversion of polyolefins/polystyrene ternary mixtures: kinetics and pyrolysis on a laboratory and commercial scales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128, 196-207. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.010

Zeaiter, J. (2014). A process study on the pyrolysis of waste polyethylene. *Fuel*, 133, 276-282.

http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.028

Zhao, D., Wang, X., Miller, J.B. y Huber, G.W. (2020). The chemistry and kinetics of polyethylene pyrolysis: A feedstock to produce fuels and chemicals. *ChemSusChem*,



11^{er} Encuentro Anual de Estudiantes 23 al 25 de octubre de 2024



13(7),

1764-1774.

http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201903434