



FORMACION DE GOMA EN DIESEL DERIVADO DEL PLASTICO (PLASTICOMBUSTIBLE) DPC EN MEZCLA CON DIESEL B10

Por: Ing. Felipe Calderón Sáenz

Dr. Calderón Laboratorios

Avda Cra 20 No. 87-81; Bogotá D.C., Colombia

calderon@drcalderonlabs.com

Julio 31 de 2016; Rev. Octubre 16 de 2016

RESUMEN

Se reportan en el presente trabajo los resultados de la formación de Gomas en mezclas de Diesel derivado de Pastico, DPC con Diesel convencional Terpel B10.

Palabras Clave

Diesel, Formación de Gomas, Estabilidad a la Oxidación.

1. INTRODUCCION

La producción de combustibles Vehiculares a partir de plásticos de deshecho, es una labor que han emprendido desde hace algunos años, varias empresas a nivel mundial tales como Cynar de Inglaterra, Agylix de Estados Unidos, Diesoil en Suiza, Blest Co. en Japón, Plastic to Oil JBI en New York y otras muchas en diversos países, con diversos grados de desarrollo tecnológico y profundidad científica.

Durante el proceso de pirólisis se produce una mezcla o coctel de hidrocarburos con diversos punto de ebullición, el cual en general no es apto para uso motor directo debido a que sus propiedades no cumplen con las necesarias especificaciones para este uso, entre otras, el punto de vertido (Pour Point), el Punto de nube (Cloud Point), el Punto de obstrucción de Filtro en frío (CFPP), el Punto de Ignición (Flash Point), las temperaturas iniciales y finales de ebullición, el contenido de residuo Carbón (Carbón Conradson o Res Carbón Micro).

La destilación fraccionada, si bien permite obtener cortes que cumplen y ajustan la mayoría de las propiedades necesarias en los combustibles vehiculares, no garantiza la calidad de los mismos ya que algunas propiedades de los combustibles como la estabilidad a la oxidación quedan por fuera de control en cualquier sistema de destilación.

Además de lo anterior, los combustibles derivados de pirolisis de plásticos, por la naturaleza misma del proceso de cracking térmico y/o catalítico, contienen una gran cantidad de enlaces

dobles, lo cual los hacen inestables en el tiempo, con tendencia a la repolimerización y formación de Gomas.

Lo anterior, unido a la presencia de oxígeno en los productos, el cual se introduce al proceso en forma de biomasa contaminante, como residuos de alimentos o papel, presentes en las envolturas procesadas, aumenta la inestabilidad de los combustibles y la tendencia a la formación de gomas. Esta produce un ensuciamiento en las válvulas de los motores de gasolina y obstrucción en los filtros y en los sistemas de inyección de los motores Diesel.

Hasta el momento no se ha visto ninguna empresa a nivel mundial que comercialice combustibles vehiculares tales como Diesel derivado de pirólisis de Plástico y menos aún que comercialice Gasolina derivada del plástico. La gran mayoría de empresas mencionadas solo producen combustibles industriales de bajo valor, para uso energético o como materia prima (feedstock) para otros procesos petroquímicos, en cuyo caso su valor se asimila a los crudos del sector Petrolero.

La formación de gomas en la gasolina, comparada con la del Diesel, es un poco más problemática para el funcionamiento de los motores debido a la forma como los mismos hacen uso del combustible, a través del carburador o mediante un sistema de inyección al múltiple antes de las válvulas de admisión, mientras que los motores Diesel inyectan directamente al cilindro o en algunos casos a cámaras de precombustión, proceso en el cual la presencia de gomas es menos problemática que en el caso de los motores a gasolina.

Con el fin de contribuir a la solución de este problema, se pretende evaluar la formación de goma (Susceptibilidad a la oxidación) del Diesel derivado de la pirólisis de Plásticos de deshecho en mezcla con el combustible Diesel convencional (B10) en Colombia, más específicamente en la Ciudad de Bogotá D.C.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Combustible Derivado del Plástico

El combustible Diesel derivado de plástico que en adelante llamaremos Diesel Plasticcombustible (DPC) utilizado en este ensayo, fue producido mediante un corte de destilación de aceite Pirolítico de Plástico, aquí llamado Crudo, realizado entre 240°C y 360 °C a una presión de 560 mm Hg en un equipo Rotavapor Gigante (aprox. 300 lts de capacidad), calentado por llama directa de gas GLP, dotado de una pequeña torre de rectificación con una altura equivalente de dos platos teóricos y un condensador refrigerado por agua. Este combustible Diesel DPC, fue producido entre Junio y Septiembre de 2015 y almacenado desde Septiembre/2015 hasta Agosto/2016 en un tanque hermético de Acero Inoxidable 304, sin acceso de aire. La curva de destilación así como otras propiedades de este Diesel DPC puede verse en el siguiente cuadro:

ANÁLISIS DE COMBUSTIBLES



Curva de Destilación ASTM D 86

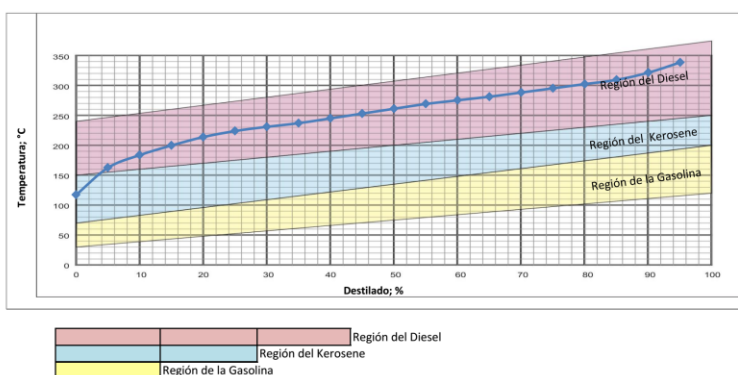
Fecha
17 de junio de 2015
Análisis de Combustibles No.
AC-129
Muestra:
Diesel de 1a Destilación en Planta
Cliente:
Dr. Calderón Labs

	Temperatura	Hora	Observación
	28	1:53:00 p. m.	
Volumen			
0	120	2:00:00 p. m.	
5	165	2:01:00 p. m.	
10	186	2:03:00 p. m.	
15	202	2:04:00 p. m.	
20	216	2:05:00 p. m.	
25	226	2:05:00 p. m.	
30	233	2:06:00 p. m.	
35	239	2:07:00 p. m.	
40	247	2:08:00 p. m.	
45	255	2:08:00 p. m.	
50	263	2:09:00 p. m.	
55	271	2:09:00 p. m.	
60	277	2:10:00 p. m.	
65	283	2:11:00 p. m.	
70	290	2:11:00 p. m.	
75	297	2:12:00 p. m.	
80	304	2:12:00 p. m.	
85	311	2:13:00 p. m.	
90	323	2:14:00 p. m.	
95	340	2:15:00 p. m.	Taponamiento Parafínico

Peso Lleno; g	129
Peso Vacío; g	48
Volumen; ml	100
Densidad; g/ml	0.810
Peso Final; g	49
Residuo; g	1
Temp Inicial; °C	28
Parafina en Cond.; g	1

Densidad Relativa 15,6/15,6° C	0.810
Grado API; ° API	43
Viscosidad a 40°C; cSt.	
Flash Point; ASTM D-93; °C	> 25
Flash Point; ASTM D-93; °C	75
Pour Point; ASTM D-97-08; °C	<-6
Cloud Point; ASTM D-2500-05; °C	5

Índice de Carcaterización, Kuop;	
Temperatura Media Ponderada en Volumen	
TMPV; °C	246.50
TMPV TBP; °C	251.33
Kuop	12.07
Escala Kuop;	
10 Aromático; 11 Nafténico; 12 Mixto; 13 Parafínico	



Observaciones:
Crudo con Poliestireno
Olor Ligeramente Aromático.

Felipe Calderón Sáenz
Director General

Fig. 1. Curva de Destilación ASTM D-86 para el Diesel DPC, a presión atmosférica en Bogotá, a 560 mm Hg.

2.2. Combustible Convencional Diesel B10

El Combustible convencional Diesel B-10 empleado en esta prueba fue obtenido en la Estación de Servicio Terpel, Calle 68 x Cra. 29 Bogotá D.C., en el mes de Julio de 2016.

2.3. Equipo para la medición de la Susceptibilidad a la Oxidación

El equipo utilizado para la realización de estas pruebas fue desarrollado siguiendo la metodología descrita en la norma ASTM D-2274-14 con algunas variantes que describimos a continuación.

	ASTM 2274	Este Ensayo
Temperatura de la prueba; °C	95	90
Tiempo de la Prueba; hr	16	24
Cantidad de Muestra en la Prueba; ml	350	500
Gas Circulante;	Oxígeno	Aire
Caudal; lt/hr	3	60
Mateiral del Condensador y tubo de Inyección del Gas;	Vidrio	Ac. Inox 304
Temperatura de Secado del Filtro; °C	80	70
Tiempo de Secado del Filtro; hr	0.5	24
Solvente para lavar los Insolubles:	IsoOctano	Varsol
Solvente para las Gomas Solubles:	Trisolvente	Tinner

A continuación una vista de los equipos utilizados en esta prueba:

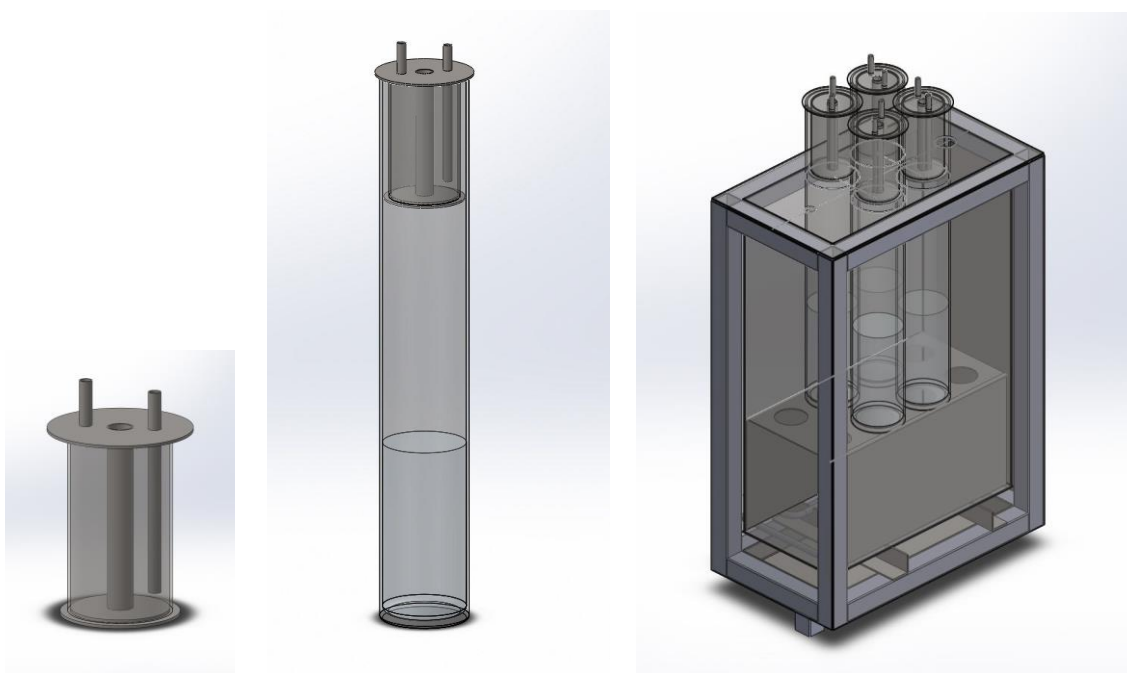


Fig. 2. Equipos utilizados en esta Prueba; a) Condensador en Acero Inoxidable 304; b) Tubo de Vidrio y condensador; c) Baño térmico para 4 tubos.



Fig.3. Equipo en el transcurso de la prueba.

2.4. Tratamientos Utilizados

Las mezclas utilizadas en esta prueba (Prueba No. 3) fueron realizadas por volumen con las siguientes proporciones:

1. Diesel Terpel B-10 - 100 % : Diesel DPC - 0%
2. Diesel Terpel B-10 - 50 % : Diesel DPC - 50 %
3. Diesel Terpel B-10 - 75 % : Diesel DPC - 25 %
4. Diesel Terpel B-10 - 0 % : Diesel DPC - 100 %



Fig. 4. Imagen de las mezclas antes de la prueba

La prueba fue repetida por una segunda vez (Prueba No. 4) con los mismos tratamientos que en la primera vez (Prueba No. 3).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La prueba discurrió normalmente y al final de la misma, se observaron las mezclas ligeramente más turbias que al inicio de la misma. En la Mezcla No. 4 se observó un anillo de goma adherente al vidrio en la parte superior del líquido. Igualmente, aunque muy leve en las mezclas Nos. 2 y 3.

En los tubos de inyección de aire, también se observó el anillo de goma adherente, con mayor intensidad en la mezcla No. 4 (DPC 100 %), casi imperceptible en la Mezcla No. 2 (DPC 50 %) y No perceptible en mezcla No. 3 y No. 1 (DPC al 25 % y 0 %)



Fig. 5. Imagen de los tubos de Inyección de Aire.

Los insolubles se filtraron a presión atmosférica en un filtro de papel Cualitativo de 20 cm de diámetro y se lavaron abundantemente con Varsol (White Spirit) tanto el filtro como el recipiente y el tubo de inyección de la prueba. Hubo fuerte tendencia al taponamiento del filtro, especialmente por parte de las gomas de la muestra de Diesel DPC-100 %, la cual tardó en filtrar más de dos días. Una vez finalizada la filtración y el lavado con Varsol y seco el filtro, se procedió a l lavado (disolución) de las gomas presentes tanto en el recipiente como en filtro, por medio de Thinner, recogiendo los filtrados en respectivos vasos de vidrio.



Fig. 6. Imagen de la Mezclas después de la prueba. Obsérvese el anillo de Goma adherente en la parte superior de la Mezcla No. 4

Las gomas disueltas en el Thinner, fueron secadas a la atmósfera en cajas de Petri y luego introducidas en Estufa de secado a 70 °C por 24 horas.

Se observó la presencia de algunos productos insolubles, los cuales permanecieron sobre el papel de filtro, aun después del lavado con Thinner.

Los resultados del presente experimento pueden verse en el siguiente gráfico:

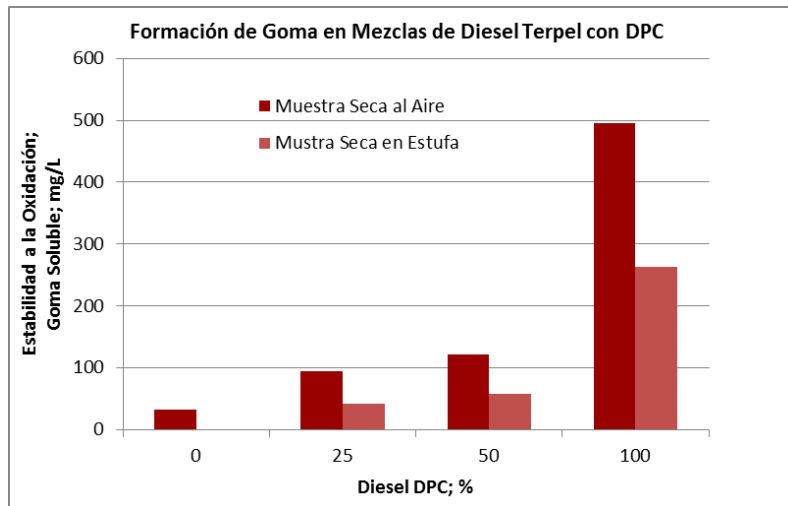


Fig. 7. Resultados de Formación de Gomas en Mezclas de Diesel Terpel y Diesel DPC (Prueba No. 3).

Muestra	GSSA; mg/L	GSSE; mg/L
1 Diesel Terpel 100 - DPC 0	0	33
3 Diesel Terpel 75 - DPC 25	25	94.8
2 Diesel Terpel 50 - DPC 50	50	121.2
4 Diesel Terpel 0 - DPC 100	100	495.8
MSA	Muestra Seca al Aire	
MSE	Muestra Seca en Estufa a 70°C x 24 hr	
RSA	Residuo Seco al Aire	
RSE	Residuo Seco en Estufa a 70 °C x 24 hr	
GSSA	Goma Soluble Seca al Aire	
GSSE	Goma Soluble Seca en Estufa a 70 °C x 24 hr	

Fig. 8. Goma Soluble Seca al Aire GSSA.

En la repetición (Prueba No. 4) se obtuvieron los siguientes resultados:

	3 Prueba	4 Prueba
Conc. DPC	GSSE	GSSE
	mg/L	mg/L
0	0	-3.6
25	42.4	33.2
50	57.4	84.4
100	263.6	314.4

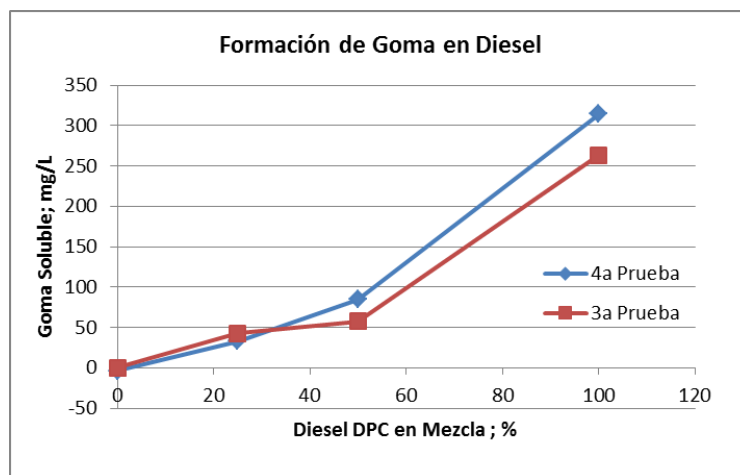


Fig. 9. Gomas obtenidas durante las dos pruebas realizadas.

Las gomas obtenidas durante esta repetición (4ª Prueba) pueden verse en la siguiente imagen:

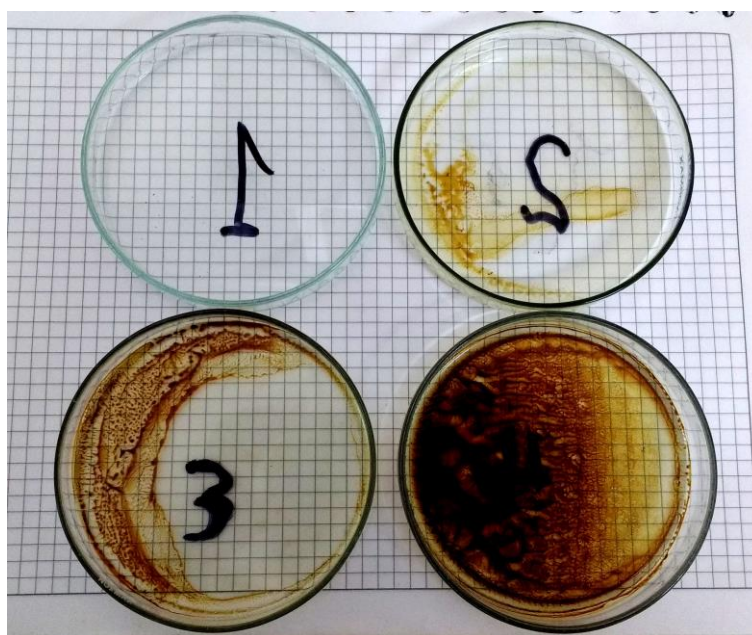


Fig.10. Imagen de las Gomas obtenidas (GSSE) durante la repetición de la prueba (4ª Prueba)

La mayor parte de la goma correspondió a Goma Soluble (en Thinner), sin embargo, una pequeña cantidad, no cuantificada en este experimento, se produjo como goma insoluble adicional, la cual permaneció adherida al filtro.



Fig. 11. Formación de Goma Insoluble en Thinner a partir de mezclas de Diesel Terpel con Diesel DPC.

CONCLUSIONES

El Diesel DPC al 100 % forma goma en cantidades superiores a 250 mg/L, siendo esta cantidad 10 veces superior a la permitida por el Decreto 90963 del Ministerio de Minas y Energía de Colombia.

La mezcla del combustible Diesel derivado de plástico con combustible convencional Diesel B10, rebaja sustancialmente la formación de goma en el producto final, siendo su efecto mayor que el equivalente a la proporción utilizada en la mezcla.

En la mezcla al 50 %, la formación de goma se reduce a la cuarta parte, al disminuir a cerca de 60 mg/L, lo cual evidencia el efecto benéfico de la mezcla con Biodiesel (B10)

La mezcla DPC al 25 % permite obtener mezclas con una formación de goma (Estabilidad a la oxidación) de 42.4 mg/L en 24 Horas. (Linealmente equivalente a 28.3 mg/L en 16 horas). Es de notar que el Decreto 90963 del Ministerio de Minas y Energía de Colombia establece como límite máximo para la prueba ASTM D-2274 un valor de 25 mg/L en 16 Horas.

Lo anterior sugiere que hasta el 20 % de Diesel DPC en mezcla con 80 % de Diesel B10, sin ningún aditivo adicional, sería un producto que podría pasar la norma ASTM D 2274.

La disminución en la formación de gomas, más que proporcional a la cantidad de Diesel B10 utilizada en las mezclas, representaría la inhibición de la formación de polímeros por parte del biodiesel presente en el Diesel B10 tal como lo sugiere el reporte NREL/SR-540-38983, pag. 20 (Westbrook, 2005).

Se sugiere continuar con este ensayo a la vez que realizar ensayos con algunos antioxidantes mencionados por Westbrook (Westbrook, 2005) tales como BHT, TBHQ y un antipolimerizante sugerido por el autor a base de Hidroquinona.

Bibliografía

Westbrook, S. (2005). *An Evaluation and Comparison of Test Methods to Measure the Oxidation Stability of Neat Biodiesel*. National Renewable Energy Laboratory -NREL- Southwest Research Institute. San Antonio -Texas-: National Renewable Energy Laboratory -NREL- Southwest Research Institute.