

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

Optimización del proceso de despolimerización y recuperación de monómeros de poliamidas.

PROYECTO INTEGRADOR

Previo la obtención del Título de:

Ingeniero Químico

Presentado por:

Jonathan Landivar

Natasha Arcos

Tutor:

Ph.D. Joan Vera Villalobos

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2022

DEDICATORIA

A mi mamá Marilú Moreira, a mi papá
Rolando Arcos, a mi hermana Sara Arcos
y a mi amada abuela Rosa Gómez.

Cada uno de ustedes merecen todo lo lindo
de esta vida, es por esta razón que les
dedico mi proyecto.

Con amor.

Natasha Arcos.

A mi mamá Rosalba Mayor, a mi abuela
Jenny Jacome y a mi tío Elvis Landivar.

Son personas maravillosas a las cuales les
dedico mi proyecto.

Jonathan Landivar

AGRADECIMIENTOS

A Dios.

Agradezco a mi tutor Dr. Joan Vera por guiarme, aconsejarme y sobre todo por ser un ejemplo para seguir.

A mi papá y mi mamá, por ser la luz, la voz y el cariño que me motiva a dar cada paso. A mi hermana pequeña por alegrarme los días, eres mi inspiración.

A toda mi familia, por creer en mí.

A mis amigos por ser cómplices de mis momentos felices.

A *L. Jaramillo* por enseñarme la importancia de una buena compañía.

A mí.

Natasha Arcos

A Dios.

Al Dr. Joan Vera por acompañarnos y apoyarnos y ser una persona que inspira a aprender más.

A mi mamá, por todo el amor y motivación que me ha dado.

A mi abuela y tío por estar ahí siempre que los necesitamos y ser un gran pilar en mi vida.

A mis amigos por seguir creyendo en mí y estar ahí siempre que los necesito.

A mí.

Jonathan Landivar

DECLARACIÓN EXPRESA

“Los derechos de titularidad y explotación, nos corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; *Natasha Arcos, Jonathan Landivar* y damos nuestro consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual”

A handwritten signature in blue ink that reads "Natasha Arcos". The signature is written in a cursive style with a long horizontal stroke at the end.

Natasha Marissa Arcos
Moreira

A handwritten signature in blue ink that reads "Jonathan L.". The signature is written in a cursive style.

Jonathan Alexander
Landivar Mayor

EVALUADORES

Msc. Nadia Flores

PROFESOR DE LA MATERIA

Ph.D. Joan Vera

PROFESOR TUTOR

RESUMEN

El reciclaje de polímeros no ha implementado una estrategia viable para el tratamiento de residuos generados en este proceso, esto genera una gran cantidad de pasivos ambientales lo cual es perjudicial para el medio ambiente. El tratamiento de estos desechos se puede realizar mediante reciclaje químico, convirtiendo los monómeros de los residuos en materia prima para productos de la vida cotidiana.

Para la optimización de un proceso de despolimerización de poliamidas y la recuperación de sus monómeros. Se realizó una reacción de hidrólisis ácida utilizando zeolita como mineral catalizador. Se evaluó el comportamiento de la temperatura, tiempo de reacción y concentración del ácido en un sistema cerrado. Adicionalmente, se simuló la reacción de despolimerización en el software ASPEN Plus, con el fin de comparar las conversiones de nylon obtenidas de forma teórica y experimental. Para la etapa de recuperación de monómeros se realizaron distintas experimentaciones con base a las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos tales como solubilidad, reactividad, polaridad y punto de fusión. Mediante los resultados se obtuvo que, las condiciones óptimas para la reacción de despolimerización son 140°C, 6h y concentración de ácido 6N. Adicionalmente, se aisló el ácido adípico mediante una reacción de esterificación para formación de adipato de dimetilo. Finalmente, se realizó una propuesta para el escalamiento del proceso despolimerización y recuperación de los monómeros, con un análisis tecno – económico para evaluar la rentabilidad del proyecto, alcanzando una ganancia acumulada en 5 años de \$4.706.444,48 para una inversión inicial de \$1.424.063,65.

Palabras clave: poliamidas, despolimerización, monómeros, optimización.

ABSTRACT

Polymer recycling has not implemented a practical strategy for treating the waste generated by this process, which generates a large amount of environmentally harmful liabilities. Chemical recycling, which converts waste monomers into raw materials for everyday products, can be used to treat these wastes.

For optimize a polyamide depolymerization process and recover its monomers. Using zeolite as a catalyst mineral, an acid hydrolysis reaction was carried out. The behavior of the temperature, the reaction time and the acid concentration in a closed system has been evaluated. In addition, the depolymerization reaction was simulated in ASPEN Plus software. The nylon conversions obtained theoretically and experimentally were compared. For the monomer recovery stage, different experiments were carried out based on the physicochemical properties of these compounds. These include solubility, reactivity, polarity, and melting point. The results showed that the optimum conditions for the depolymerization reaction are 140 °C, 6 h and 6 N acid concentration. Furthermore, adipic acid was isolated by esterifying reaction to form dimethyl adipate. Finally, a proposal was made for the scale-up of the depolymerization process and the recovery of the monomers, with a techno-economic analysis to evaluate the profitability of the project. An accumulated profit in 5 years of \$4,706,444.48 was obtained for an initial investment of \$1,424,063.65.

Keywords: *Depolymerization, Polymer, Optimization, Monomer.*

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	I
<i>ABSTRACT</i>	II
ÍNDICE GENERAL	III
ABREVIATURAS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS	IX
CAPÍTULO 1.....	10
1. Introducción.....	10
1.1 Descripción del problema	10
1.2 Justificación del problema	11
1.3 Objetivos	12
1.3.1 Objetivo General.....	12
1.3.2 Objetivos Específicos	12
1.4 Marco teórico	13
1.4.1 Antecedentes.....	13
1.4.2 Reciclaje en la industria de los polímeros	13
1.4.3 Nylon	14
1.4.4 Catalizadores.....	18
1.4.5 Aislamiento de monómeros	19
1.4.6 Caracterización de monómeros.....	19
CAPÍTULO 2.....	21
2. METODOLOGÍA.....	21
2.1 Materiales y equipos	21
2.2 Optimización de reacción de despolimerización	22

2.2.1	Sistema cerrado.....	24
2.2.2	Sistema abierto.....	28
2.3	Aislamiento de monómeros	29
2.3.1	Extracción en solución acuosa por control de pH y adición de sal	29
2.3.2	Extracción mediante saturación de la solución por adición de sales	30
2.3.3	Extracción de ácido adípico por solubilidad en distintos solventes	30
2.3.4	Esterificación de Fischer.....	31
2.4	Simulación	32
CAPÍTULO 3.....		36
3.	Resultados y Análisis.....	36
3.1	Optimización de la reacción de despolimerización.....	36
3.2	Sistema cerrado	36
3.2.1	Variación de temperatura.....	36
3.2.2	Variación del tiempo.....	39
3.2.3	Variación de concentración	41
3.2.4	Variación de la relación masa de nylon – volumen del ácido clorhídrico.....	42
3.3	Sistema abierto.....	43
3.4	Aislamiento de monómeros	43
3.4.1	Extracción en solución acuosa por control de pH y adición de sal.	43
3.4.2	Extracción mediante saturación de la solución por adición de sales	44
3.4.3	Extracción de ácido adípico por solubilidad en distintos solventes	44
3.4.4	Esterificación de Fischer.....	45
3.5	Simulación	48
3.5.1	Escala de laboratorio.....	49
3.5.2	Prototipo de escalamiento industrial.....	54
3.6	Diseño del proceso	56

3.7	Análisis tecno-económico	58
3.7.1	Mercado	58
3.7.2	Costo de los equipos	59
3.7.3	Costos variables y fijos	61
3.7.4	Flujo de caja.....	62
CAPÍTULO 4.....		63
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	63
4.1	Conclusiones	63
4.2	Recomendaciones	65
5.	Bibliografía.....	67

ABREVIATURAS

ESPOL Escuela Superior Politécnica del Litoral

ADA Ácido adípico

HMDA Hexametildiamina

PA 66 Poliamida 6,6

HCl Ácido clorhídrico

ÍNDICE DE FIGURAS

Ilustración 1	<i>Reacción de polimerización de nylon 6.6</i>	15
Ilustración 2	<i>Mecanismo de reacción de despolimerización de nylon 6,6</i>	17
Ilustración 3	<i>Variables modificadas para la optimización de la reacción</i>	22
Ilustración 4	<i>Reactor pequeño R-8</i>	23
Ilustración 5	<i>Reactor pequeño R-32</i>	23
Ilustración 6	<i>Reactor grande R-g</i>	23
Ilustración 7	<i>Lista de atributos por grupos</i>	33
Ilustración 8	<i>Reactor CSTR</i>	33
Ilustración 9	<i>Estequiometría de la reacción</i>	34
Ilustración 10	<i>Conversión de la conversión según la temperatura en reactores pequeños</i>	37
Ilustración 11	<i>Variación de la conversión según la temperatura en reactor grande</i>	38
Ilustración 12	<i>Conversión con y sin zeolita para reactores pequeños respecto al tiempo</i>	40
Ilustración 13	<i>Conversión con zeolita para reactor grande respecto al tiempo</i>	41
Ilustración 15	<i>Conversión con y sin zeolita respecto a la concentración – reactores pequeños</i>	42
Ilustración 14	<i>Conversión respecto a la concentración - reactor grande</i>	42
Ilustración 16	<i>Primer ensayo reacción de esterificación FTIR</i>	47
Ilustración 17	<i>Tercer ensayo reacción de esterificación FTIR</i>	47
Ilustración 18	<i>Quinto ensayo reacción de esterificación FTIR</i>	48
Ilustración 19	<i>Gráfico de producción másica de hexametildiamina vs temperatura</i>	50
Ilustración 20	<i>Gráfico de producción másica ácido adípico vs temperatura (Aspen Plus)</i>	50
Ilustración 21	<i>Gráfico de conversión másica de Nylon 6,6 vs temperatura (Aspen Plus)</i>	51
Ilustración 22	<i>Masa de Nylon 6,6 no reaccionado vs temperatura (Aspen Plus)</i>	51
Ilustración 23	<i>Gráfico de producción de ácido adípico vs tiempo de reacción (Aspen Plus)</i> ...52	
Ilustración 24	<i>Gráfico de producción de hexametildiamina vs tiempo de reacción (Aspen Plus)</i>	53
Ilustración 25	<i>Masa de nylon 6,6 no reaccionado vs tiempo de reacción (Aspen Plus)</i>	53
Ilustración 26	<i>Gráfico de conversión de Nylon 6,6 (Aspen Plus)</i>	53
Ilustración 28	<i>Masa de nylon no reaccionado vs temperatura a escala industrial (Aspen Plus)</i>	54
Ilustración 27	<i>Masa de nylon no reaccionado vs tiempo a escala industrial (Aspen Plus)</i>	54

Ilustración 29 <i>Diagrama de proceso del escalamiento del reciclaje de Nylon 6,6</i>	57
Ilustración 31 <i>Flujo de caja acumulado</i>	62
Ilustración 30 <i>Flujo de caja neto</i>	62

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	<i>Características de los reactores.</i>	24
Tabla 2	<i>Composiciones de los componentes</i>	25
Tabla 3	<i>Variación de la temperatura operación en reactores</i>	25
Tabla 4	<i>Variación del tiempo operación en reactores</i>	26
Tabla 5	<i>Variación de la concentración de ácido clorhídrico en la reacción</i>	27
Tabla 6	<i>Componentes utilizados para el sistema abierto</i>	28
Tabla 7	<i>Ensayos realizados en el sistema abierto</i>	29
Tabla 8	<i>Solventes utilizados para el tratamiento de los sólidos</i>	31
Tabla 9	<i>Variables manipuladas y fijas del análisis de sensibilidad.</i>	34
Tabla 10	<i>Conversión obtenida en los ensayos de variación de temperatura</i>	38
Tabla 11	<i>Incremento de la conversión en función de la temperatura - reactor pequeño</i>	38
Tabla 12	<i>Incremento de la conversión en función de la temperatura - reactor grande</i>	39
Tabla 13	<i>Conversión porcentual obtenida en los ensayos de variación de tiempo de reacción</i>	40
Tabla 14	<i>Conversión obtenida en los ensayos de variación</i>	41
Tabla 15	<i>Relación Masa nylon - Volumen ácido clorhídrico</i>	42
Tabla 16	<i>Flujos de entrada y salida en el reactor a escala industrial</i>	55
Tabla 17	<i>Masa de materia prima</i>	58
Tabla 18	<i>Masa de productos obtenidos</i>	59
Tabla 19	<i>Parámetros de diseño de la cámara de teflón</i>	59
Tabla 20	<i>Gráfico de parámetros de diseño para el recubrimiento de acero del reactor</i>	60
Tabla 21	<i>Costos del sistema de calentamiento del reactor</i>	61

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Descripción del problema

En la industria de reciclaje de llantas se obtienen tres subproductos; el caucho, el acero y el textil, los cuales pueden ser aprovechados por su comercialización. De estos productos, los dos primeros son reutilizados en la industria manufacturera. El caucho se utiliza para la elaboración de productos sintéticos, adoquines, entre otros. El acero es fundido y llevado a la industria metalúrgica para aplicaciones en la construcción y modelado. Por otra parte, el textil compuesto en gran cantidad por nylon 66 es desechado como pasivo ambiental, o usado en la industria cementera como combustible sólido recuperado, lo cual representa altos costos de energía y un gran impacto ambiental. Es necesario desarrollar nuevas alternativas de reciclaje del nylon presente en la fibra de los neumáticos reciclados, ya que al ser un material textil compuesto por una poliamida alifática su proceso de reciclaje es un reto complejo (García, 2018).

Según el anuario publicado por la asociación de empresas automotrices del Ecuador AEADE, en el año 2021 se ha importado 4090 miles de unidades o 57.455 toneladas de neumáticos, se considera que al menos un 63% de los neumáticos importados se desechan y tan solo un 30% tiene un tratamiento de reciclaje (Anuario, 2021)

El ministerio del ambiente del Ecuador para empresas de reciclaje, en el objetivo No. 098, procura la disminución de desechos producidos por las llantas, obligando a la industria de neumáticos a reciclar el 30% de los desechos de este producto. (Tapia, 2015)

Una de las razones más importante para enfatizar en el tratamiento de los desechos generados por el reciclaje de neumáticos, es el espacio ocupado por pasivos ambientales y su gran contaminación al ser quemados.

Actualmente en Ecuador, el número de pasivos ambientales ha aumentado representado un riesgo a la calidad de vida de las personas y al medio ambiente, debido a la exposición de sustancias y desechos peligrosos (Chamorro Armas, 2016).

Los desechos generados por el reciclaje son generalmente telas de refuerzo constituidas por nylon, poliéster, rayón, entre otras. Los textiles de refuerzo se usan para la estructura de la carcasa de los neumáticos, por lo que es necesario que las empresas recicladoras gestionen la acumulación generada por esta actividad. (Karina Proaño & Eduardo Stacey, 2011)

El reciclaje de nylon ha sido desarrollado experimentalmente. Sin embargo, no ha sido optimizado de tal forma que pueda llevarse a un escalamiento del proceso. Las altas temperaturas y el extenso tiempo que toma la reacción son factores que limitan la efectividad del tratamiento de este residuo (Wang et al., 2017).

1.2 Justificación del problema

Los desechos de fibra textil del campo de reciclaje de llantas se han incrementado debido al crecimiento de la industria automotriz, generando un residuo, el cual podría ser de gran valor. Su aplicación podría darse en la industria manufacturera de poliamidas, formación de polímeros y resinas.

Un punto clave para la propuesta de solución ante esta problemática, es que la fibra de textil está compuesta en su mayoría por nylon 66, el cual, aunque puede ser de gran valor, es desechado como pasivo ambiental.

Los compuestos obtenidos de la despolimerización de nylon 66 son hexametildiamina y ácido adípico. La hexametildiamina es utilizada para la producción de polímeros que tienen aplicaciones en la industria química y del plástico. Por otra parte, el ácido adípico es un compuesto cuya demanda se está incrementando en la actualidad, debido a sus varias

aplicaciones a nivel industrial tales como, automoción, calzado, pinturas, entre otras. (Han et al., 2007)

Debido a la gran viabilidad del proyecto existen varias investigaciones, las cuales han sido desarrolladas de manera experimental; sin embargo, los resultados son aceptables mas no óptimos. De tal forma, se busca mejorar el proceso de despolimerización de poliamidas en presencia de catalizadores y ajustando las condiciones de operación.

Uno de los mayores retos para reciclar este material, se encuentra en el aislamiento de los monómeros el cual es un tema desafiante debido a su dificultad y su rendimiento.

Es necesario realizar un arduo estudio para optimizar este proceso y poder aislar los monómeros de manera efectiva para su aplicabilidad industrial (Stover & Thomma, 2017).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Implementar una estrategia de despolimerización empleando criterios basados en el diseño experimental para el aprovechamiento de poliamidas residuales.

1.3.2 Objetivos Específicos

- 1) Identificar parámetros del proceso para la optimización de la reacción de despolimerización y recuperación de monómeros de nylon residual.
- 2) Evaluar con base al diseño experimental los criterios de optimización de la reacción de despolimerización y recuperación de monómeros de nylon residual

- 3) Realizar estudio económico para la evaluación de la viabilidad del escalado del proceso de despolimerización y recuperación de monómeros.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Antecedentes

La producción de neumáticos ha incrementado a nivel mundial y por ende la gran cantidad de desechos generados por los mismos. La compleja gestión de estos una vez que su vida útil ha finalizado genera un problema ambiental, debido a la producción de gases nocivos y a la acumulación desmedida. Las industrias de neumáticos han priorizado el reciclaje, el cual considera su composición de caucho, acero y textil. Actualmente en el proceso de reciclaje solo se aprovechan los dos primeros materiales, por otra parte, el textil no recibe ningún tratamiento y es descartado como pasivo ambiental. El textil está formado mayormente por nylon, el cual, es un componente que puede ser reciclado para su posterior comercialización, sin embargo, su complejidad al ser tratado es una limitante para este proceso (Cardona Gómez, 2011).

1.4.2 Reciclaje en la industria de los polímeros

El reciclaje es un término que hace referencia a un proceso en el que se convierten los desechos en materia prima para darle una nueva vida al producto. En la industria de los polímeros se busca degradar los materiales plásticos con el fin de recuperar los monómeros y transformarlos en componentes principales con aplicabilidad industrial (Luis Miranda, 2015).

Los métodos para el reciclaje de los polímeros han sido investigados y desarrollados experimentalmente debido a su gran interés en la industria manufacturera. Existen varias metodologías para este proceso, tales como, la despolimerización, la cual se da por la separación de los enlaces existentes entre las moléculas de las cadenas de polímeros, de esta forma se obtienen los monómeros, o una mezcla de monómeros oligómeros. Por otra parte, la recuperación de los polímeros mediante solventes orgánicos, la cual depende de las propiedades fisicoquímicas del polímero. Y finalmente, la producción de termoplásticos los cuales los podemos encontrar en el diario vivir. (Patil & Madhamshettiwar, 2014)

1.4.3 Nylon

El nylon 66 es un polímero de la familia de las poliamidas, cadenas largas con unidades de amidas. Este compuesto uno de los polímeros más usados en la industria textil y de plásticos, la forma molecular del nylon es $(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$, es un polímero resistente, transparente y semicristalino. Tiene un gran potencial como material formador de fibras debido a su dureza y elasticidad, su punto de fusión de 255°C le otorga resistencia a la abrasión y la capacidad de calentarlo para ablandarlo sin llegar a fundirlo, además posee una alta resistencia a los aceites y diversos solventes, sin embargo, es inestable en ácidos dado que estos provocan que el polímero comience a hidrolizarse (Palmer, 2001). El proceso de obtención de nylon a escala industrial se realiza mediante una polimerización por condensación, este proceso consiste en unir dos o más monómeros, estos monómeros deben contener dos grupos funcionales, en el caso del nylon, este es formado por dos monómeros, el ácido adípico y la hexametildiamina, cuyos grupos funcionales son COOH y NH_2 respectivamente.

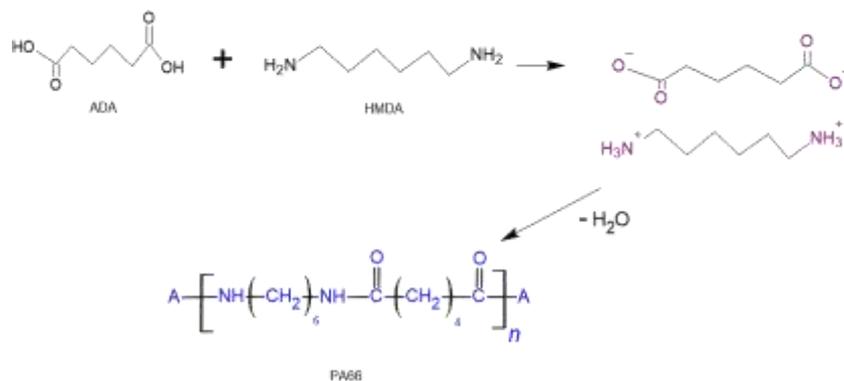
Ambos compuestos son disueltos en agua, la degradación del agua provoca la formación de enlaces amida a partir de los grupos funcionales de los monómeros (Ogata, 1961).

Este tipo de compuestos pueden ser utilizados en la fabricación de productos de uso cotidiano, tales como llantas, hilos, cerdas y entre otras (Marchildon, 2011)

La síntesis de poliamida 6,6 se observa en la ilustración 1 como ejemplo de la reacción polimerización por condensación.

Ilustración 1

Reacción de polimerización de nylon 6.6



Nota. Software: ChemSketch

1.4.3.1 Reacción de despolimerización por hidrólisis ácida

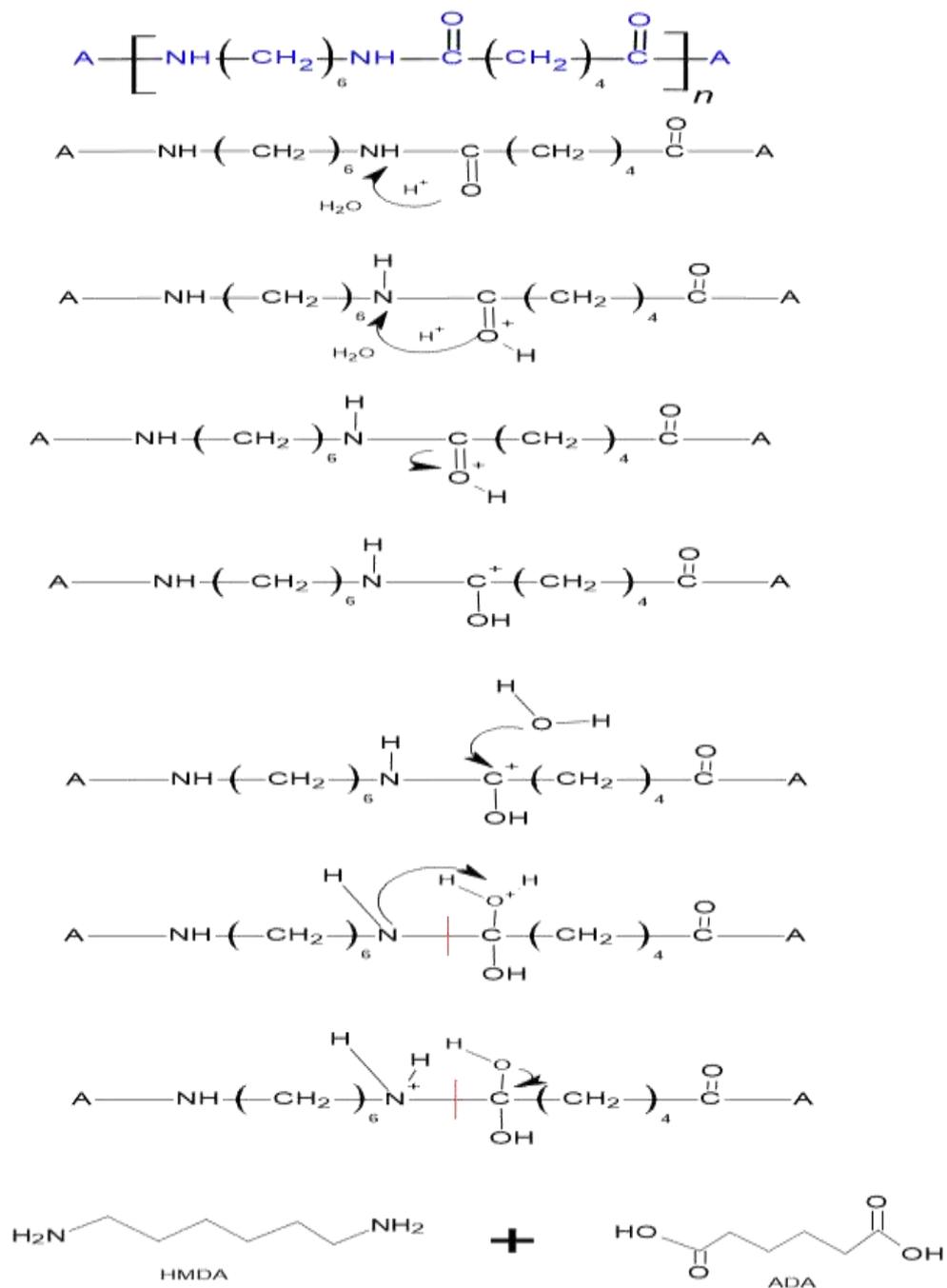
“Las despolimerizaciones son mucho más raras que las polimerizaciones, ya que los polímeros suelen corresponder a un estado molecular mucho más estable. En casos excepcionales, los polímeros pueden descomponerse en las moléculas simples por la acción del calor y este retorno se ve muy facilitado por los propios catalizadores que provocan la polimerización (Sabatier, 1922).

La hidrólisis ácida consiste en catalizar la ruptura de un enlace químico usando un ácido que done un protón; este proceso se denomina sustitución nucleofílica. Con esto se consigue romper los enlaces que unen el ácido adípico y la hexametildiamina, descomponiendo el nylon en los compuestos que lo forman. En la *ilustración 2* se puede observar el mecanismo de reacción de la despolimerización de nylon 6.6.

Para este tipo de reacciones es importante controlar las condiciones de operación debido que las cadenas poliméricas son demasiado largas y podrían producirse oligómeros, los cuales son cadenas más cortas del mismo polímero. De esta forma, los polímeros podrían descomponerse en oligómeros, si es que no se controla de manera adecuada la temperatura de reacción o los agentes hidrolíticos a utilizar (Lee et al., 2019).

Ilustración 2

Mecanismo de reacción de despolimerización de nylon 6,6



Nota: Software: Chems sketch Fuente (Kumar et al., 2020)

1.4.4 Catalizadores

“Por catálisis designamos el mecanismo en virtud del cual ciertas reacciones químicas son provocadas o aceleradas por sustancias que no parecen tomar parte en las reacciones. Una mezcla de hidrógeno y oxígeno es estable a temperaturas ordinarias, pero la introducción de un trozo de negro de platino provoca una combinación explosiva inmediata; el negro de platino no se ve afectado y puede repetir los mismos efectos indefinidamente.”

Este tipo de compuestos tienen dos formas de acelerar una reacción, primero pueden reducir la energía de activación necesaria para iniciar la reacción y segundo, pueden cambiar el mecanismo mediante el cual se da la reacción.

Existen varios tipos de catalizadores tales como enzimas, catalizadores ácido-base y catalizadores heterogéneos o de superficie donde el área de contacto es lo que define el impacto del catalizador.

Las zeolitas naturales son un grupo de minerales que pertenecen a los aluminosilicatos cristalinos y micro porosos, tienen diversas aplicaciones. Se pueden usar como filtros para agua, catalizadores, absorbedores, intercambiadores de iones y entre otros.

Las zeolitas catalizadoras se utilizan para diversas reacciones con moléculas orgánicas, las más importantes son craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos. Estos minerales naturales pueden agilizar ciertos tipos de reacciones catalíticas incluyendo ácido-base y reacciones de metal inducido, además las zeolitas también pueden ser catalizadores de ácidos y sirven como soporte para metales activos o reactivos (Bastardo Ernesto, 2016).

La zeolita mordenita es un mineral del tipo tectosilicatos, esto implica que está formada por aluminosilicatos de varios tipos de metales tales como el sodio, calcio y potasio. La mordenita en un medio acuoso se comporta como un ácido de Lewis, es decir, es un receptor de protones, esto lo convierte en un catalizador ácido-base (Reyes-Cruz et al., 2020).

1.4.5 Aislamiento de monómeros

El aislamiento de monómeros consiste en distintos métodos de purificación y separación con los cuales, se busca separar un compuesto de una mezcla.

Una de las técnicas más utilizadas para el aislamiento de ácidos orgánicos es la cristalización. La cristalización sucede en dos etapas, la primera es la nucleación la cual consiste en forzar la aparición de una fase cristalina reduciendo en gran medida la temperatura de la solución o saturando el solvente en el cual se encuentra disuelto el compuesto a cristalizar; la saturación se puede conseguir reduciendo el volumen del solvente mediante evaporación. La segunda etapa consiste en la aglomeración y crecimiento de cristales a medida que van uniéndose y organizando su estructura. Debido a la naturaleza de este proceso los cristales tienden a formarse en las imperfecciones del recipiente (Češarek et al., 2020).

1.4.6 Caracterización de monómeros

Para la caracterización de un compuesto químico se pueden usar las propiedades morfológicas y funcionales de las sustancias.

Una de las técnicas de caracterización más usadas es la espectroscopia, la cual consiste en exponer la sustancia a radiación electromagnética para medir la absorción,

la emisión o la dispersión de la radiación en rangos del espectro electromagnético previamente definidos. El ácido adípico al ser un ácido dicarboxílico presenta dos grupos C=O, los cuales aparecen como una banda de gran intensidad a una altura de 1760-1690 cm^{-1} , el pico del enlace O-H aparece en la región comprendida entre 3300-2500 cm^{-1} . Por otra parte, la hexametildiamina pertenece al grupo de las aminas cuya característica es el grupo NH₂, para una amina secundaria el pico del enlace N-H se encuentra a una altura de 3288 cm^{-1} aproximadamente. Petitgirard, L. (2020).

Existe una gran cantidad de referencias y guías para comparar el espectro electromagnético obtenido con el espectro electromagnético de la sustancia con la cual se espera similitud.

Otra técnica de caracterización es llamada cromatografía, la cual utiliza la diferencia entre las constantes de distribución entre una fase estacionaria y otra móvil; usualmente para esta técnica aplicada a líquidos se utilizan placas con recubrimiento de gel de sílice para facilitar el ascenso de la fase móvil la cual usualmente es una mezcla de solventes de mayor y menor polaridad que la del solvente donde se encuentra disuelto el compuesto a analizar.

La comparación entre las propiedades físicas de la muestra y el compuesto objetivo es otra técnica utilizada para caracterizar compuestos.

Las propiedades más usadas son el punto de fusión y de ebullición, estas dos propiedades son únicas de cada compuesto por lo tanto si la muestra funde o ebulle a la misma temperatura que el compuesto objetivo se puede esperar que sean el mismo componente (Češarek et al., 2020)

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA

El proceso metodológico se centró en la optimización de una reacción de hidrólisis catalítica de nylon 6,6 y el aislamiento de sus monómeros. La experimentación se realizó en el laboratorio de síntesis y caracterización de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas del campus de ESPOL.

2.1 Materiales y equipos

- Balanza analítica; Marca: OHAUS.
- Estufas; Marcas REBELK, MEMMERT.
- Evaporador rotativo; Marca: IKA
- Planchas de calentamiento; Marcas: ELECTROTHERMAL, MTOPS
- Vasos de precipitación; 50 ml, 10 ml
- Pinzas de laboratorio
- Papel filtro
- Matraz forma corazón; 50 ml
- Agitador magnético
- Matraz aforado; 500 ml, 200 ml, 100 ml
- Probeta; 250 ml, 500 ml
- Espátula de vidrio
- Matraz Erlenmeyer; 125 ml
- Vidrio reloj
- Pipetas; 50 ml, 25 ml
- Embudo de filtración
- Balones de destilación; 250 ml
- Tubo condensador recto
- Tubos de ensayo; 20 ml
- Agua destilada
- Ácido clorhídrico (HCl) 12 N

- Zeolita mordenita
- Nylon 6.6 reciclado
- Hidróxido de sodio (NaOH) 99%
- Metanol (CH_4O) 99%
- Carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3) 99%
- Cloruro de sodio ($NaCl$) 99%
- Acetato de etilo ($C_2H_8O_2$) 99%

2.2 Optimización de reacción de despolimerización

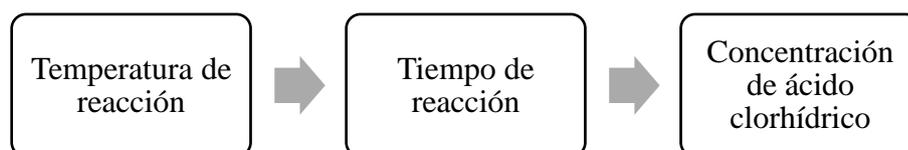
Para la optimización del proceso se realizaron dos acondicionamientos distintos del sistema; abierto y cerrado. El sistema abierto permitió trabajar a presiones atmosféricas, en condiciones de reflujo, mientras que, para el sistema cerrado se utilizaron reactores de acero inoxidable con contenedores inertes, el calentamiento de los sistemas de reacción se realizó utilizando elementos electrotérmicos, llevando a cabo la reacción en mantas de calentamiento o estufas a las temperaturas establecidas por el diseño experimental.

Los parámetros considerados para la optimización de la reacción son: temperatura, tiempo de reacción, masa de zeolita natural la cual actúa como catalizador y concentración del ácido. El diseño experimental para la optimización de la reacción de despolimerización consiste en realizar un análisis paramétrico previo, usando el simulador Aspen Plus® para posteriormente validar el análisis a escala de laboratorio.

El desarrollo para la optimización de la reacción a escala de laboratorio se llevó a cabo realizando una serie de ensayos con el fin de obtener las condiciones óptimas de operación para el proceso, de esta forma se evaluó la conversión de la reacción en función de la cantidad de poliamida que reaccionó, considerando las siguientes variables a modificar.

Ilustración 3

Variables modificadas para la optimización de la reacción



Nota: Las variables se modificaron en el orden que se encuentra el diagrama de bloques.

Se utilizaron tres reactores dos con un volumen interno de 25 ml y un reactor más grande que cuenta con un volumen de 125 ml. Estos reactores soportan temperaturas de hasta 180°C lo cual los hace ideales para los ensayos realizados.

A continuación, se presentan imágenes de los reactores utilizados para la reacción a escala de laboratorio.

Ilustración 5

Reactor pequeño R-32



Ilustración 4

Reactor pequeño R-8



Nota: Reactores pequeños a escala de laboratorio usados para

Ilustración 6

Reactor grande R-g



Nota: Reactor grande a escala de laboratorio usado para la experimentación de sistema cerrado.

Estos reactores son etiquetados como; R-8, R-32, R-grande. A continuación, se presenta el modo de trabajo de los reactores.

Tabla 1

Características de los reactores.

Reactor	Característica
R-8	Presencia de zeolita
R-32	Ausencia de zeolita
R-grande	Se realizan pruebas en presencia y ausencia de zeolita.

Nota: Reactores a escala de laboratorio utilizados en la experimentación

2.2.1 Sistema cerrado

La hidrólisis en sistema cerrado se llevó a cabo en los reactores mencionados anteriormente en la *tabla 1*. Dichos reactores fueron sometidos a calentamiento en estufas temporizadas y de esta forma se controló la temperatura, el tiempo y la concentración de las reacciones, siguiendo la secuencia de la *ilustración 3*. A partir de haber encontrado la variable más viable de cada proceso, se fijó este parámetro para las siguientes experimentaciones, con la finalidad de completar el diseño experimental.

El desarrollo del diseño experimental consistió en pesar las masas de zeolita y nylon 6.6 en un vidrio reloj haciendo uso de una balanza analítica y medir los volúmenes de ácido clorhídrico utilizando probetas graduadas, los valores de cada parámetro para los ensayos se especifican en la *tabla 2*, finalmente las cantidades se colocaron en los reactores, y posteriormente los reactores en una estufa cronometrada. El volumen medido para cada reactor contempló las $\frac{3}{4}$ partes de cada reactor con el fin que no existan fugas durante la reacción, verificando que queden correctamente cerrados. A continuación, se especifica las cantidades utilizadas en el diseño experimental.

Tabla 2*Composiciones de los componentes*

Componentes	R8	R32	R grande
Nylon 6,6 reciclado	0.1202 g	0.1202 g	0.7502 g
Zeolita	0.0423 g	0	0.2625 g
Ácido clorhídrico	9.6 mL	9.6 mL	60 mL

*Nota: Composiciones usadas para los ensayos en los reactores***2.2.1.1 Variación de temperatura**

Para esta etapa de la experimentación los reactores previamente preparados se colocaron en una estufa temporalizada durante 12 horas variando la temperatura según lo descrito en la tabla 3.

Tabla 3*Variación de la temperatura operación en reactores*

Ensayo	Reactor R8	Reactor R32	Reactor grande	Reactor grande	Temperatura [°C]
1	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	Nylon 6,6 reciclado + HCl	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	Nylon 6,6 reciclado + HCl	160
2	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	Nylon 6,6 reciclado + HCl	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	-	150

3	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	Nylon 6,6 reciclado + HCl	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	Nylon 6,6 reciclado + HCl	140
4	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	Nylon 6,6 reciclado + HCl	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	-	130
5	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	Nylon 6,6 reciclado + HCl	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	Nylon 6,6 reciclado + HCl	120
6	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	Nylon 6,6 reciclado + HCl	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	-	110

Nota: Distribución de componentes y temperaturas

2.2.1.2 Variación de tiempo

Para determinar la influencia del tiempo de reacción se realizaron experimentaciones utilizando los reactores previamente mencionados y las composiciones detalladas en la *tabla 2*. Para estos experimentos se fijó la temperatura y la variable modificada fue el tiempo de reacción.

Tabla 4

Variación del tiempo operación en reactores

Ensayo	Reactor R8	Reactor R32	R grande	Tiempo de reacción
---------------	-------------------	--------------------	-----------------	-----------------------------------

1	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	Nylon 6,6 reciclado + HCl	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	12
2	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	Nylon 6,6 reciclado + HCl	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	8
3	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	Nylon 6,6 reciclado + HCl	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	6
4	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	Nylon 6,6 reciclado + HCl	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	4

Nota: Distribución de componentes y tiempo

2.2.1.3 Variación de concentraciones

Para determinar la influencia del tiempo de reacción se realizaron 3 ensayos utilizando los reactores previamente mencionados y las composiciones de la *tabla 2*, variando la concentración del ácido clorhídrico. La temperatura y el tiempo de reacción consideraron los datos obtenidos en los procesos de optimización anteriores.

Tabla 5

Variación de la concentración de ácido clorhídrico en la reacción

Ensayo	Reactor R8	Reactor R32	R grande	Concentración del HCl
---------------	-------------------	--------------------	-----------------	------------------------------

	Nylon 6,6	Nylon 6,6	Nylon 6,6	
1	reciclado + HCl + zeolita	reciclado + HCl	reciclado + HCl + zeolita	6
	Nylon 6,6	Nylon 6,6	Nylon 6,6	
2	reciclado + HCl + zeolita	reciclado + HCl	reciclado + HCl + zeolita	4
	Nylon 6,6	Nylon 6,6	Nylon 6,6	
3	reciclado + HCl + zeolita	reciclado + HCl	reciclado + HCl + zeolita	2

Nota: Distribución de componentes y concentración de ácido

2.2.2 Sistema abierto

Para las reacciones a sistema abierto no se consideraron los reactores autoclave debido a que se requería trabajar a presión atmosférica. Para estos ensayos se montó un sistema de calentamiento acondicionado con un balón de destilación de 250 ml en una plancha de calentamiento, con un sistema reflujo para evitar la evaporación del ácido. Se midieron las masas y composiciones descritas en la tabla 6 para agregarlas al sistema e iniciar las reacciones a una temperatura de 100°C.

Tabla 6

Componentes utilizados para el sistema abierto

Componentes	Cantidad
Nylon 6,6 reciclado	3 g
Zeolita	1.2 g
Ácido clorhídrico	120 mL

Nota: Composición de compuestos para los ensayos en sistema abierto

Se realizaron 5 ensayos que se detallan a continuación:

Tabla 7

Ensayos realizados en el sistema abierto

Ensayo	Composición	Temperatura de operación
1- 5	Nylon 6,6 reciclado + HCl + zeolita	100 °C

Nota: Distribución de ensayos y potencia de la manta térmica

2.3 Aislamiento de monómeros

Para la optimización del proceso de aislamiento se tomaron como referencia diferentes procedimientos encontrados en la literatura y artículos científicos. Los parámetros fisicoquímicos por considerar para el aislamiento de los monómeros son; solubilidad, punto de fusión, polaridad, reactividad.

La experimentación profundizó los métodos de aislamiento propuesto por los autores (Sargent et al., 2021) para la extracción de hexametildiamina, (Suren et al., 2013) para el tratamiento de los sólidos que se obtienen y por último (Francisco J. Sánchez C, 2006) los cuales detallan una reacción de esterificación utilizando ácido adípico.

2.3.1 Extracción en solución acuosa por control de pH y adición de sal

Para aislar los monómeros mediante este método se profundizó en lo mencionado por los autores (Sargent et al., 2021). Esta etapa consiste en alcalinizar el licor de reacción para que uno de los monómeros se separe de la fase acuosa.

El experimento se diseñó de la siguiente manera:

- Se midió volumen de 100 mL de licor de reacción en una probeta, luego se llevó la solución hasta un pH de 13 mediante la adición de NaOH.
- La solución a pH 13 se llevó a evaporación a presiones bajas hasta eliminar totalmente la fase acuosa.

- Se removió el sólido de las paredes del recipiente mediante la adición de metanol y posteriormente se filtró para separar el sólido del metanol.
- Se llevo el sólido obtenido a una estufa de secado.
- El metanol obtenido de la filtración se evaporó para obtener mayor cantidad de sólido.

2.3.2 Extracción mediante saturación de la solución por adición de sales

Se utilizó la técnica salting out, que consiste en saturar una solución con sales más afines con el solvente para favorecer la precipitación de los solutos.

- Se midieron 75 mL de licor de reacción y se llevó a pH 13 mediante la adición de Na_2CO_3 .
- Se adicionó una pequeña cantidad de cristales de $NaCl$ para favorecer la formación de cristales y se llevó a una temperatura de $-8^{\circ}C$ durante 1 hora para reducir la solubilidad de los monómeros en la solución.
- En la etapa final se filtró el sólido precipitado, el proceso se realizó en un ambiente con baja temperatura.
- Se preparo una solución con el sólido obtenido y agua, se llevó la solución a pH neutro y se agregaron gotas de sulfato de cobre al 10% para formar un complejo de cobre mediante la interacción del cobre y la HDMA.

2.3.3 Extracción de ácido adípico por solubilidad en distintos solventes

Para el tratamiento del sólido obtenido durante la etapa de alcalinización, primero se pesó el sólido y se agregó en un tubo de ensayo, luego se agregó un solvente orgánico en el cual el sólido no es soluble, posteriormente se agregaron gotitas de HCl 6 N para asegurar que el ácido adípico que se encuentra en forma de sal se presente en forma de di ácido.

Luego se sometió a ultrasonido para asegurar una solubilidad total, finalmente se extrajo el solvente orgánico y se dejó secar el sólido.

Tabla 8

Solventes utilizados para el tratamiento de los sólidos

Ensayo	Solvente	Volumen de Solvente	Masa de Sal
1	Metanol	1 mL	0.100 g
2	Acetato de etilo	1 mL	0.100 g

Nota: Solventes orgánicos utilizados en las pruebas de solubilidad

2.3.4 Esterificación de Fischer

El presente método hace referencia a los autores (Francisco J. Sánchez C, 2006) los cuales mencionan las condiciones de reacción para una esterificación de Fischer, reacción entre el ácido adípico y metanol en medio ácido.

1. Se tomaron 80 ml licor de la reacción de despolimerización y evaporó a baja presión a su mínimo volumen utilizando un evaporador rotativo, adicionalmente se recupera el ácido clorhídrico del licor de reacción.
2. Al licor concentrado se le agregaron 20 ml de metanol.
3. Se tomó el pH de la solución. Si se encuentra en un pH ácido se procede a realizar la esterificación, de no ser así se le agregan gotas de ácido para bajar el pH de la solución.
4. El sistema de la reacción es acondicionado con; una plancha de calentamiento, un balón de destilación y un condensador. Dentro del balón se agrega un agitador para homogeneizar la reacción. La temperatura del sistema se ajustó a 100°C y se mantuvo en reacción 4 horas.
5. Se procedió a evaporar el solvente del licor de reacción de esterificación a baja presión dejándolo a su mínimo volumen.
6. Al licor concentrado se le realizó una extracción liquido – liquido utilizando como solventes ácido acetato de etilo y agua- metanol.
7. Una vez separadas las dos fases se evaporaron a bajas presiones los solventes de tanto de la parte orgánica como la acuosa.

8. Se repitió el mismo procedimiento de los pasos 6 y 7 utilizando como solventes acetato de etilo y agua.

2.4 Simulación

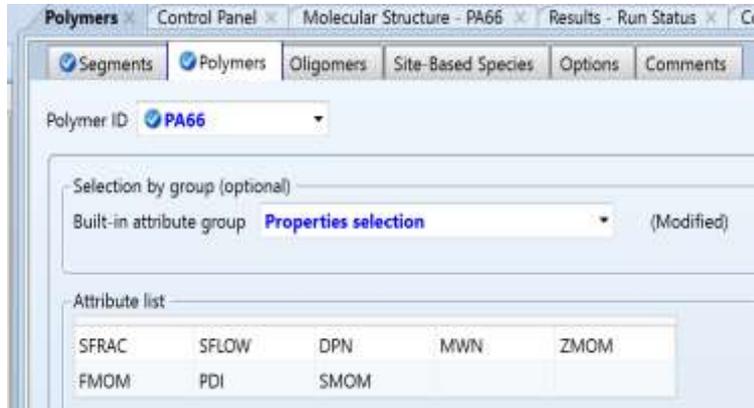
Se hizo uso del simulador Aspen Plus V12 como herramienta de optimización para un proceso de despolimerización de Nylon 6.6. Aspen Plus cuenta con las herramientas necesarias para desarrollar una reacción de hidrólisis ácida para la obtención de los monómeros respectivos de la poliamida.

A continuación, se muestra la metodología utilizada para el desarrollo de la simulación:

1. En el apartado *properties-components*, ingresar los compuestos necesarios para el proceso, tales como:
 - Hexametildiamina; segmentos
 - Ácido adípico; segmentos
 - Nylon 6.6; polímero
 - Hexametildiamina; convencional
 - Ácido adípico; convencional
 - Ácido clorhídrico; convencional
 - Agua; convencional
2. Se especificó qué tipo de segmento se utilizó para cada uno de los monómeros segmentados.
3. En el apartado *polymers* se añadió el polímero a tratar; nylon 6.6, con el tipo de selección por grupo. En este caso se seleccionó *properties selection* y se añadió los atributos necesarios para el modelo del polímero. Las propiedades especificadas se obtuvieron de la siguiente fuente bibliográfica (manufactory 6.6).

Ilustración 7

Lista de atributos por grupos

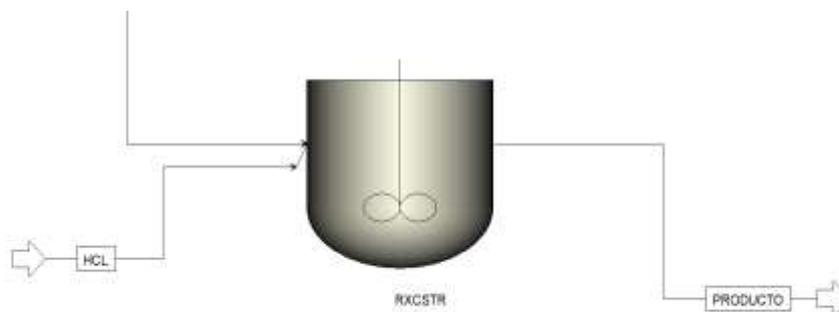


Nota: Software Aspen Plus

4. Se utilizó como modelo termodinámico el método POLY-NRTL.
5. Una vez definido el polímero en las propiedades, se procedió a realizar el proceso de despolimerización en el apartado "simulation"
6. Se añadieron las corrientes de entrada "nylon" y "HCl" con sus respectivas propiedades, tales como: temperatura, presión, composiciones. En la corriente "nylon" al tratarse de un polímero, es necesario especificar los atributos mencionados previamente en el paso 3.
7. Se agregó un reactor CSTR, se ingresó las corrientes de entrada previamente establecidas y se añadió una corriente a la salida del reactor "producto".

Ilustración 8

Reactor CSTR



Nota: Software Aspen Plus

- En el apartado “*reactions*” se añadió la reacción R1 de tipo POWERLAW. Se especificó el modelo de reacción; cinética y se agregó la estequiometría de la reacción.

Ilustración 9

Estequiometría de la reacción



Nota: Software Aspen Plus

- En la pestaña “*kinetic*” se establecieron las especificaciones de la cinética de la reacción. Las propiedades especificadas se obtuvieron de la siguiente fuente bibliográfica (D. B. Patil, S. V. Madhamshettiwar, 2014).
- Se ingresó al reactor para especificar las condiciones de operación y las propiedades de diseño del equipo.
- Se procedió a realizar el análisis de sensibilidad, en el apartado “*sensitivity*”, se colocaron los análisis y parámetros requeridos, que me muestran en la *tabla 9*.
- Finalmente, se corrió la simulación verificando que no existan errores.

Tabla 9

Variables manipuladas y fijas del análisis de sensibilidad.

ID sensitivity	Variable manipulada	Variable fija
S-1	Temperatura de reacción; Bloque reactor	Producción másica; ácido adípico

S-2	Temperatura de reacción; Bloque reactor	Producción másica; hexametildiamina
S-3	Tiempo de residencia; Bloque reactor	Producción másica; ácido adípico
S-4	Tiempo de residencia; Bloque reactor	Producción másica; hexametildiamina
S-5	Temperatura de reacción; Bloque reactor	Consumo másico; Nylon 6.6

Nota: Datos ingresados para el análisis de sensibilidad en el software Aspen Plus

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Optimización de la reacción de despolimerización

Para el presente proyecto se realizó una optimización del proceso de despolimerización de Nylon 6,6 reciclado, la metodología de optimización consistió en el diseño experimental que consideró las siguientes variables; temperatura de operación, tiempo de reacción y concentración del ácido. Se analizó el impacto de estas variables y de la zeolita como catalizador en la conversión de la reacción de despolimerización de Nylon 6,6 mediante ensayos a escala de laboratorio en dos tipos de sistema, se consideró sistema cerrado al sistema formado por los reactores autoclave mencionados en el punto 2 y un sistema abierto conformado por un sistema de calentamiento y un condensador.

3.2 Sistema cerrado

Se realizaron ensayos a escala de laboratorio para la reacción de despolimerización de la poliamida. Se presentan los resultados para la optimización de: la temperatura, tiempo de reacción, y concentración del ácido.

De manera simultánea a partir del licor de reacción se logró recuperar el 80% de la solución de ácido clorhídrico utilizado como medio catalizador, a través de evaporación rotativa a presión reducida.

3.2.1 Variación de temperatura

La conversión de la reacción de despolimerización de la poliamida depende de distintos parámetros, entre ellos la constante de velocidad, la cual se encuentra en función de la temperatura, sin embargo, la constante de velocidad deja de incrementar a partir de un valor de temperatura único para cada reacción, en este punto la reacción alcanza su máxima conversión (Floger,2019).

Como se puede observar en las *ilustraciones 10 y 11* la conversión de la reacción de despolimerización de nylon 6,6 deja de aumentar de forma representativa a una

temperatura de 140 °C. La temperatura de operación definida por (Patil & Madhamshettiwar, 2014) es de 160°C, al desarrollar el diseño experimental se logró optimizar la temperatura de operación a 140°C, reduciendo el coste energético del proceso. La *tabla 10* muestra las conversiones obtenidas para los ensayos de optimización de temperatura, como se puede observar, en temperaturas menores a 120 °C la reacción de despolimerización no es eficiente ya que los valores de conversión son menores a 52% tanto en los reactores pequeños como en el grande. En las *ilustraciones 10 y 11* se muestra el desempeño de la zeolita como catalizador en las reacciones. La zeolita al comportarse como un ácido de Lewis agiliza la hidrólisis ácida de la poliamida, incrementando así la conversión de la reacción. Al contrastar los resultados para las reacciones con y sin zeolita mostrados en la *tabla 11 y 12*, se observa una mayor conversión en las reacciones realizadas con el catalizador. Considerando la temperatura de operación establecida de 140°C el incremento de conversión al agregar el catalizador en el reactor pequeño es del 5.81%, de igual manera los resultados obtenidos en el reactor grande presentan un incremento del 12.08% en la conversión al añadir zeolita.

Ilustración 10

Conversión de la conversión según la temperatura en reactores pequeños

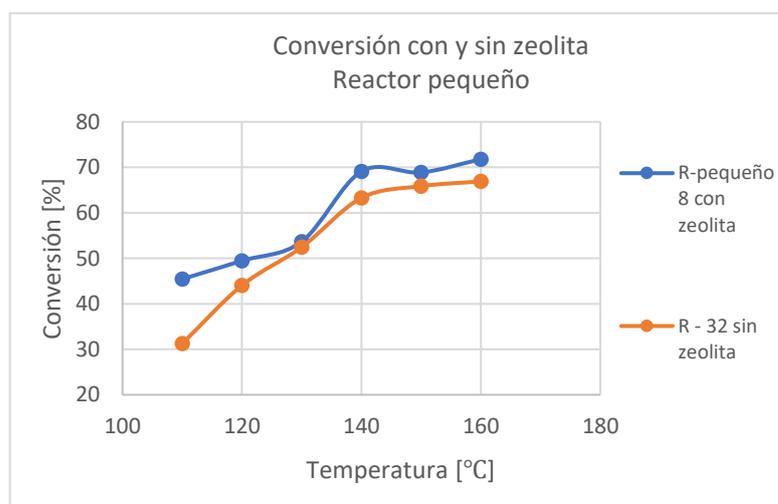


Ilustración 11

Variación de la conversión según la temperatura en reactor grande

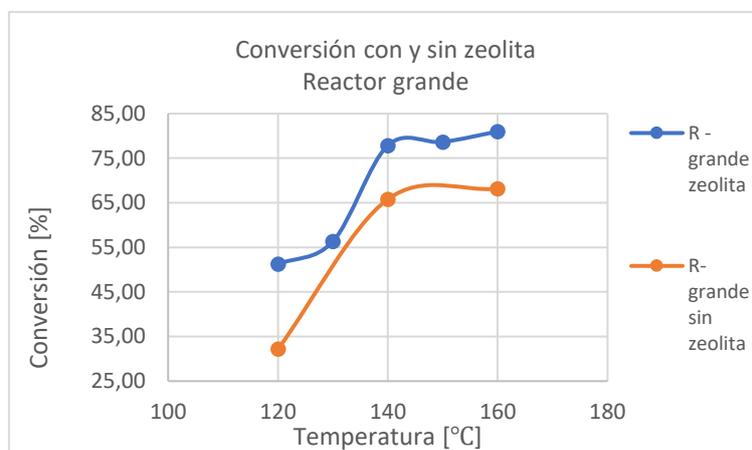


Tabla 10

Conversión obtenida en los ensayos de variación de temperatura

Temperatura [°C]	R8	R32	R grande (zeolita)	R grande (sin zeolita)
110	45,44	31,26	-	-
120	49,46	44,05	51,23	32,18
130	53,67	52,46	56,34	-
140	69,09	63,28	77,86	65,78
150	68,88	65,87	78,65	-
160	71,79	66,90	80,98	68,16

Tabla 11

Incremento de la conversión en función de la temperatura - reactor pequeño

Temperatura [°C]	Aumento de conversión para reacciones con presencia de zeolita [%]
110	14,18
120	5,42

130	1,21
140	5,82
150	3,01
160	4,88

Tabla 12

Incremento de la conversión en función de la temperatura - reactor grande

Temperatura [°C]	Aumento de conversión para reacciones con presencia de zeolita
	[%]
120	19,06
130	-
140	12,08
150	-
160	12,82

3.2.2 Variación del tiempo

Se analizó el tiempo de reacción dado que es un parámetro que influye en la cinética, a medida que el tiempo de reacción se incrementa la conversión también incrementa, sin embargo, al aumentar la conversión se reduce la concentración de la poliamida y debido a que la velocidad de reacción es función de la concentración de reactivo, esta se ve afectada por la disminución de la concentración del nylon 6,6, de esta forma la conversión se estabiliza a partir de un tiempo de reacción determinado. Los resultados de los ensayos en los cuales se fijó la temperatura de operación a la temperatura óptima previamente obtenida y se varió el tiempo de reacción se pueden observar en la tabla 13, para un tiempo de reacción de 2h la conversión del reactor grande es menor que la de los dos reactores pequeños, esto se debe a que el reactor grande posee un mayor volumen y masa de reactivos que requieren de un mayor tiempo de

reacción. Adicional los datos muestran que a partir de un tiempo de reacción de 6 horas la conversión no varía significativamente.

El tiempo de reacción previamente definido era de 12 h, definiendo un nuevo tiempo de reacción en 6h se consigue una reducción del 50% con un impacto en la conversión menor al 4%, por lo tanto, se definió el tiempo de reacción óptimo en 6 horas.

La ilustración 12 presenta los resultados obtenidos en los ensayos detallados en la tabla 13 en los cuales se analizó la influencia del tiempo de reacción en la conversión de la reacción de estudio.

Tabla 13

Conversión porcentual obtenida en los ensayos de variación de tiempo de reacción

Tiempo de reacción [h]	Porcentaje de conversión [%]		
	R8	R32	R grande
12	69,10	63,28	77.859
8	69,32	64,27	77.816
6	66,18	65,62	77.809
4	56,19	55,20	60.735
2	49,15	41,85	32.230

Ilustración 12

Conversión con y sin zeolita para reactores pequeños respecto al tiempo

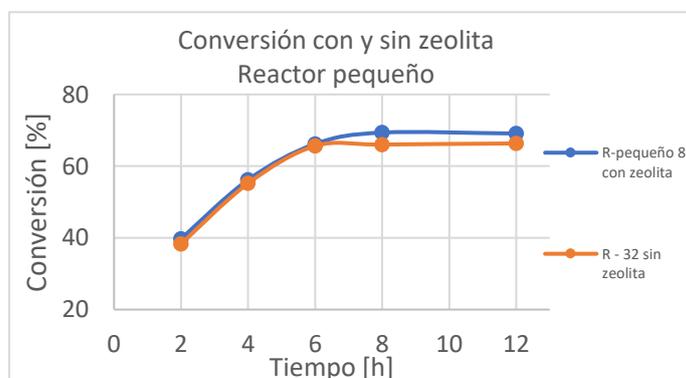
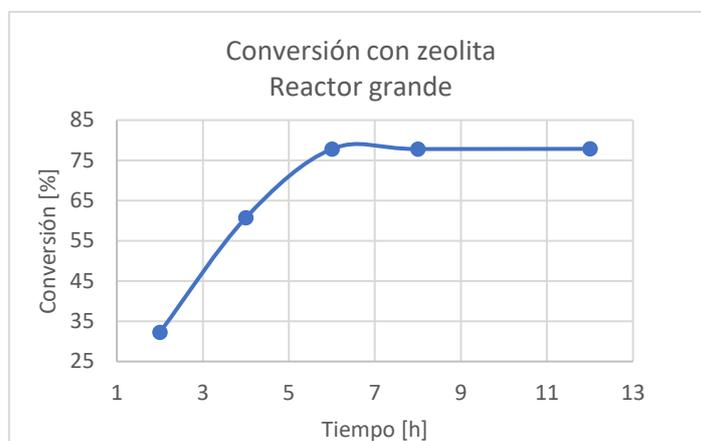


Ilustración 13

Conversión con zeolita para reactor grande respecto al tiempo



3.2.3 Variación de concentración

En las *ilustraciones 14 y 15* se presentan los resultados de los ensayos detallados en la *tabla 14*, estos ensayos se diseñaron en base a criterios mediante al diseño experimental. La tendencia creciente de las ilustraciones mencionadas muestra como la concentración de ácido clorhídrico afecta la conversión de la reacción. Se puede observar que para una concentración de 4 N se obtiene una conversión para el reactor grande de 76.45%, para el reactor pequeño del 65.39%, disminuyendo en 2% para la reacción sin la presencia de catalizador. Por lo que se puede inferir que la concentración óptima del proceso es 4 N, ya que si se aumenta la concentración a 6N el porcentaje de conversión aumentaría solo 1%.

Tabla 14

Conversión obtenida en los ensayos de variación de concentración de ácido clorhídrico

Concentración	R-8	R-32	R grande
6 N	66,179	65,618	77,809
4 N	65,397	63,834	76,452
2 N	20,860	19,071	34,550

Ilustración 14

Conversión con y sin zeolita respecto a la concentración – reactores pequeños

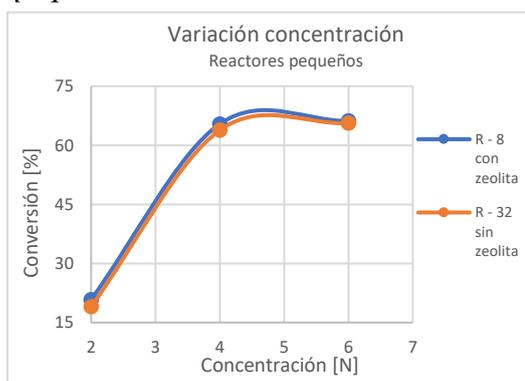
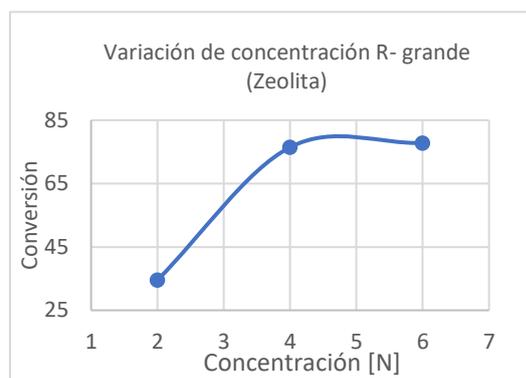


Ilustración 15

Conversión respecto a la concentración - reactor grande



3.2.4 Variación de la relación masa de nylon – volumen del ácido clorhídrico.

Este proceso se realizó con el fin de reducir el volumen necesario del ácido clorhídrico de la relación. En la *tabla 15* se muestran los porcentajes de conversión para las distintas relaciones analizadas. En el primer ensayo se mantuvieron fijos los parámetros optimizados previamente con una relación de masa de nylon – volumen del ácido de 1:80, este ensayo alcanzó una conversión del 80%, este resultado podría ser un inconveniente al momento de diseñar el reactor, ya que requiere una gran cantidad de ácido clorhídrico. De esta forma, se realizó el ensayo 2 utilizando una relación 1:12, sin embargo, el resultado no se considera óptimo para el proceso. Para el ensayo 3, la relación utilizada es de 1:40, para estas condiciones se alcanzó una conversión del 56%. Sin embargo, en el último ensayo se mantuvieron fijos todos los parámetros con excepción de la concentración del ácido clorhídrico, la cual se aumentó a 6 N, para experimentación se mantuvo la relación 1:40 utilizada previamente, obteniendo una conversión del 70%, la cual se considera óptima para el proceso de despolimerización.

Tabla 15

Relación Masa nylon - Volumen ácido clorhídrico

Parámetro	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4
-----------	----------	----------	----------	----------

Temperatura de reacción	140 °C	140 °C	140 °C	140 °C
Tiempo de reacción	6 h	6 h	6 h	6 h
Concentración del ácido clorhídrico	4 N	4 N	4 N	6 N
Relación Nylon-HCl	1:80	1:12	1:40	1:40
Conversión de nylon	80%	20%	56%	70%

Nota: Las condiciones de operación optimizadas para el proceso de despolimerización se muestran en el ensayo 4.

3.3 Sistema abierto

De los ensayos a sistema abierto se obtuvo un tiempo de reacción promedio de 18 horas a 100°C utilizando HCl a 6N, bajo estas condiciones se alcanzó una conversión del 72%, sin embargo, no se consideró un sistema de agitación que podría incrementar la conversión, además de que las 18 horas de reacción no fueron continuas debido a limitaciones del laboratorio. En contraste con las condiciones de operación obtenidas para el sistema cerrado las cuales fueron 140°C, 6 horas y HCl 6N, un posible escalamiento del sistema abierto implicaría mayores costos.

3.4 Aislamiento de monómeros

Para optimizar el aislamiento de los monómeros de la poliamida 6,6 se diseñaron distintos ensayos basados en la literatura, estos ensayos consistieron en aprovechar las distintas propiedades fisicoquímicas de los monómeros tales como solubilidad, punto de fusión, reactividad y polaridad.

3.4.1 Extracción en solución acuosa por control de pH y adición de sal.

En esta etapa no se observó una separación de fases, considerando que en los ensayos realizados por (Sargent et al., 2021) se trabaja con una mezcla agua-HDMA es posible que la presencia de otros componentes tales como el ácido adípico, trazas de caucho o

posibles oligómeros interfiera con el mecanismo de separación de las fases. Sin embargo, mediante la evaporación del solvente a presiones reducidas, se formó un sólido cristalino blanco mediante la evaporación a presión reducida de la solución. El sólido obtenido se sometió a secado durante 12 horas, luego se procedió a medir punto de fusión, para esto, se elevó la temperatura hasta 300°C, a pesar de las altas temperaturas el sólido no cambio de fase. De esta forma, se puede inferir que el sólido formado no es un compuesto orgánico sino un grupo de sales formadas por los ácidos y bases presentes en el licor de reacción.

Con el fin de comprobar la presencia de la amina, se realizó un ensayo añadiendo sulfato de cobre al 10% a una solución acuosa de pH neutro formada por los sólidos obtenidos previamente. Se observó la formación de un sólido de color azul, el cual evidenció la formación de complejo mediante la interacción entre en sulfato de cobre y la hexametildiamina.

3.4.2 Extracción mediante saturación de la solución por adición de sales

En los ensayos cuyo diseño experimental se detalló en el punto 2.3.2 se obtuvo un sólido blanco cristalino mediante la adición de $Na_2CO_{3(s)}$ hasta un pH13, a estos niveles de pH el ácido adípico puede presentarse en forma de sal la cual se precipita disminuyendo la solubilidad de la solución reduciendo la temperatura a -8°C. En un ambiente frío se separó el sólido precipitado de la solución. Se sometió a secado y posteriormente se procedió a medir el punto de fusión, la temperatura se incrementó hasta 300C sin embargo no hubo un cambio de fase visible. Por lo tanto, el sólido obtenido no es un compuesto orgánico; este solido pudo haberse formado debido a la adición de sales en un entorno ácido en presencia de compuestos orgánicos.

3.4.3 Extracción de ácido adípico por solubilidad en distintos solventes

El diseño experimental de esta etapa se detalla en el punto 2.3.3; los ensayos consistieron en la acidificación del solvente orgánico previamente mezclado con el sólido obtenido en los puntos anteriores, luego de una ligera agitación se extrajo el solvente orgánico para su posterior evaporación para observar que se logró extraer una pequeña cantidad de solido blanco. Este solido blanco se llevó a secado para luego

someterlo a una prueba de punto de fusión, la temperatura de elevo hasta 300°C y no se observó un cambio de fase. A temperaturas tan altas un compuesto orgánico se descompondría, por lo tanto, se descarta la presencia de estos en su forma libre. Adicionalmente se obtuvo un precipitado de color azul verdoso que corresponde a la formación del complejo organometálico sulfato de tetraamín cobre (II) mediante Sulfato de Cobre al 10% y la HDMA presente en la solución a pH neutro.

3.4.4 Esterificación de Fischer

Se realizaron 5 ensayos para la reacción de esterificación, para los cuales se utilizó licor de reacción concentrado con metanol en exceso, esta mezcla se sometió a calor a 65 °C mediante una plancha de calentamiento y un recipiente con arena para aumentar la superficie de contacto.

Para los dos primeros ensayos se realizó un sistema de reacción simple con un condensador acondicionado, una vez obtenido el producto de la reacción se evaporó el metanol a presiones bajas y se obtuvieron masas concentradas del producto. Se pudo observar una consistencia pastosa y aceitosa separada en dos fases y un olor dulce particular del éster. Al primer ensayo se le realizó espectroscopía FTIR a ambas capas, obteniendo para la capa superior bandas en 1720 cm^{-1} y 1211 cm^{-1} picos característicos del grupo éster *ilustración 18*, por otra parte, en la capa inferior solo se evidenció la banda del grupo carbonilo. Para el segundo ensayo se realizaron pruebas de solubilidad, en las cuales el producto obtenido demostró ser soluble en metanol y parcialmente soluble en agua y acetato de etilo, por esta razón, se procedió a añadir agua a temperaturas bajas para influenciar la solubilidad. Al observar el precipitado se centrifugó para obtener las dos fases marcadas, debido a las pequeñas cantidades obtenidas no se pudo realizar ningún tratamiento de cristalización ni caracterización. El resto de los ensayos se realizaron bajo las mismas condiciones de reacción, sin embargo, a los sistemas se les añadió una trampa clevenger para recuperar el destilado de la reacción. Para estos ensayos se obtuvieron dos licores distintos, uno de la reacción y otro del destilado, ambos se evaporaron a presiones bajas con el fin de concentrarlos. Para el tercer ensayo se procedió a realizar FTIR, esta caracterización evidenció la presencia del éster ya que se encuentran los picos característicos del CO

en 1697.52 cm^{-1} y OCO en 1195.67 cm^{-1} , al comparar este FTIR con respecto al ensayo 1 se nota una mayor pureza.

Al licor de reacción del cuarto ensayo se le realizó un tratamiento con extracción líquido – líquido usando una solución de agua-metanol y acetato de etilo, esto provocó la separación de dos fases, las cuales después de evaporarlas a sequedad, se caracterizaron con FTIR, sin embargo, los resultados de los espectros no fueron representativos con las características de un éster. Esto se debe a que el adipato de dimetilo tiene una alta solubilidad en metanol, por lo tanto, al realizar la extracción gran parte del éster se quedó en la fase acuosa. Además, al no eliminar las trazas de agua de la fase orgánica, el éster se hidrolizó para formar ácido acético.

Finalmente, al licor de reacción del quinto ensayo se lo trató con una extracción líquido – líquido, utilizando como solventes agua y acetato de etilo. Una vez formadas las dos fases, se procedió a realizar varios lavados a la fase orgánica con agua destilada, y se le añadió sulfato de magnesio anhidro, con el fin de no dejar trazos de la fase acuosa. El acetato de etilo es un compuesto polar poco soluble en agua, por lo que al momento de realizar la extracción L-L se forman dos fases. La fase orgánica extrae el adipato de dimetilo, el cual es un compuesto polar y tiene una mayor afinidad con el acetato de etilo debido a que son del mismo grupo funcional. Una vez evaporado el solvente de la fase orgánica se obtiene como producto un aceite con un olor dulce particular a los ésteres, a este producto se le realizó caracterización FTIR, como resultado se obtuvo un espectro con los picos característicos de un éster. La imagen 18 muestra los picos obtenidos en 1717.07 cm^{-1} para el grupo CO y en 1215.30 cm^{-1} para el grupo OCO. Este resultado también reflejó el espectro obtenido tiene un 70% aproximadamente de similitud con el espectro teórico del adipato de metilo. Finalmente, se realizó caracterización por punto de ebullición, para el cual se obtuvo un porcentaje de error del 43.47% con respecto al experimental, siendo el punto de ebullición teórico del éster 230°C y el experimental 130°C , sin embargo, esto indica que el producto obtenido no se encuentra en su estado puro. Con respecto a la fase acuosa se le realizó un tratamiento con amoníaco para llevar la solución aun pH alcalino y favorecer la formación de la amina, sin embargo, al

realizar FTIR al producto obtenido no se encontraron características similares al grupo amino.

Ilustración 16

Primer ensayo reacción de esterificación FTIR

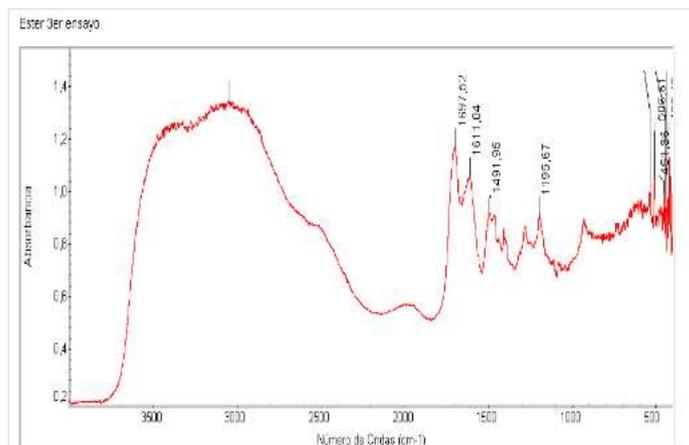


Ilustración 17

Tercer ensayo reacción de esterificación FTIR

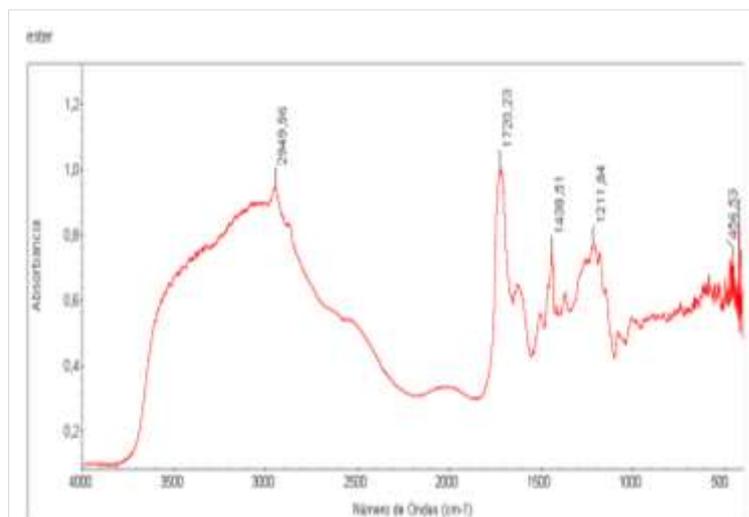
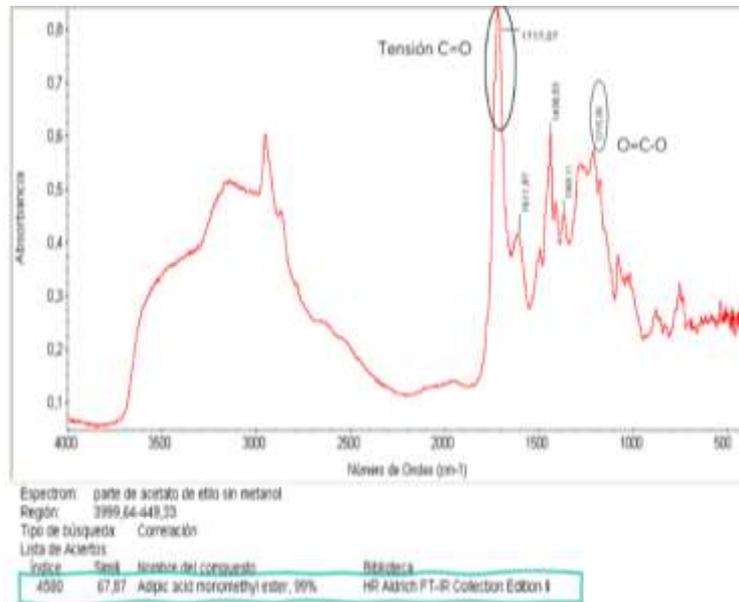


Ilustración 18

Quinto ensayo reacción de esterificación FTIR



3.5 Simulación

Para el presente proyecto, se simuló la reacción de despolimerización de poliamida, a partir de Nylon 6.6 y agua para la obtención de sus monómeros hexametildiamina y ácido adípico, usando como catalizador ácido clorhídrico. La simulación realizada en ASPEN Plus V12 consideró parámetros esenciales para el modelo de polímero, los atributos por grupos agregados en las propiedades de los polímeros *ilustración 7* fueron obtenidos de la siguiente bibliografía (manufactory 6.6). Estas propiedades permitieron que el nylon 6.6 se modele de forma correcta sin generar errores al momento de correr la simulación. Por otra parte, se hizo uso del modelo termodinámico POLY-NRTL, debido a que opera con un amplio rango de valores de presión y temperatura lo que es útil para los polímeros y sus monómeros, adicionalmente este utiliza el modelo de van Krevelen para realizar los cálculos de propiedades termo físicas de los polímeros (Technology, 2012).

Para la simulación se utilizó un reactor tipo CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor), estos reactores de tanque agitado continuo son sistemas por lotes que vienen equipados con

dispositivos para homogeneizar los reactivos y catalizadores que se encuentran dentro del proceso. La cinética de la reacción representa un papel importante al momento de simular el proceso ya que estos datos representan la velocidad de la reacción, es decir como varía la concentración de los reactivos con respecto al tiempo, lo cual se encuentra relacionado con las condiciones de operación (FOGLER, 2008) . Los datos de la cinética de la reacción se obtuvieron de la siguiente bibliografía (D. B. Patil, S. V. Madhamshettiwar, 2014). De esta forma, se simuló una reacción de despolimerización en un reactor CSTR con el fin de realizar un prototipo de escalamiento del proceso y optimizar las condiciones de operación. Se realizaron análisis de sensibilidad considerando las variables; temperatura y tiempo con respecto a la producción másica de los productos a obtener y a la conversión de nylon 6.6 por reaccionar. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para el análisis de sensibilidad realizadas con las condiciones de operación a escala de laboratorio y para el prototipo de escalamiento a escala industrial.

3.5.1 Escala de laboratorio

3.5.1.1 Temperatura

Para este análisis de sensibilidad realizado con respecto a la temperatura, se mantuvo un tiempo de reacción de 12 h. Como se pueden observar la *ilustración 22* el porcentaje de conversión con respecto a la temperatura tienen una tendencia creciente, este comportamiento es considerable hasta llegar a una temperatura aproximada de 140 °C, en este punto las gráficas comienzan a tomar valores constantes de producción de los monómeros, por lo que se puede inferir que el incremento de la temperatura no generará un gran impacto con respecto a la producción y no es necesario llegar a temperaturas superiores a este valor. Al contrastar los datos teóricos obtenidos por el simulador con la experimental *ilustración 11*, ambas tienen la misma tendencia creciente y una temperatura destacada en 140 °C. En las *ilustraciones 19 y 20*, se observa la producción másica de ácido adípico y hexametildiamina respectivamente, los valores teóricos de producción de los monómeros para una temperatura de 140 °C y 12 h de reacción partiendo de 0.8 g de nylon 6.6, son de 0.4947 g de ácido adípico y 0.3933 g de hexametildiamina, es decir que el porcentaje de conversión de la poliamida es

del 96%, al comparar este valor con el experimental del reactor grande el cual es 77.86% existe un margen de error del 18%, el cual es aceptable si se consideran las limitaciones en el desarrollo experimental. Entre las limitaciones se encuentra la alta contaminación que tiene la poliamida ya que al provenir de neumáticos se encuentra con residuos de caucho, por otra parte, se asume que el textil a tratar tiene una mayor composición de nylon 6.6.

Ilustración 19

Gráfico de producción másica de hexametildiamina vs temperatura

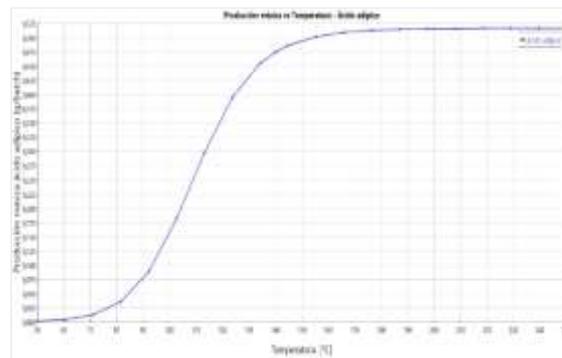


Ilustración 20

Gráfico de producción másica ácido adípico vs temperatura (Aspen Plus)

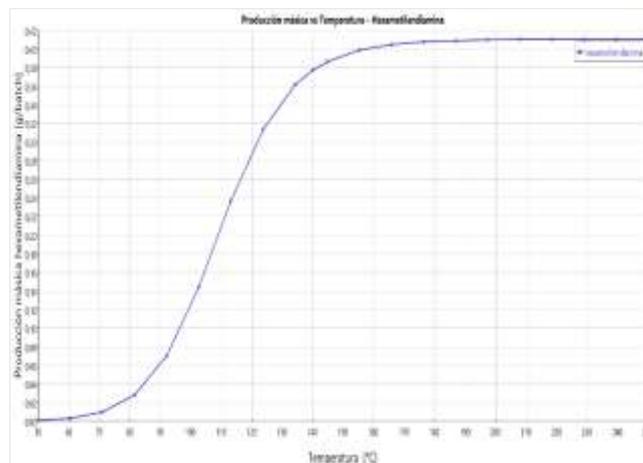


Ilustración 22

Masa de Nylon 6,6 no reaccionado vs temperatura (Aspen Plus)

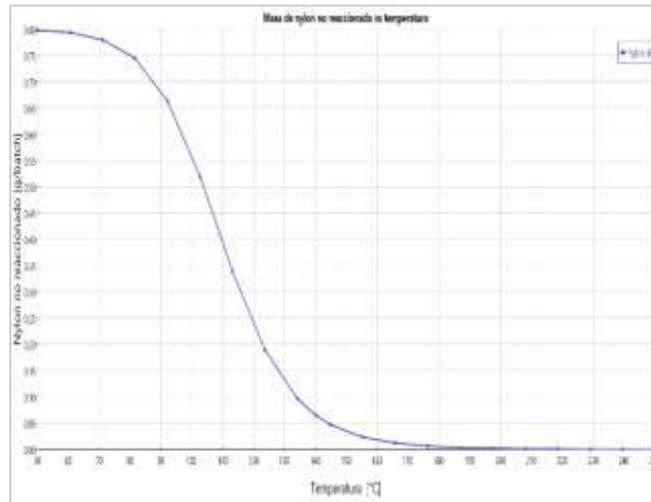
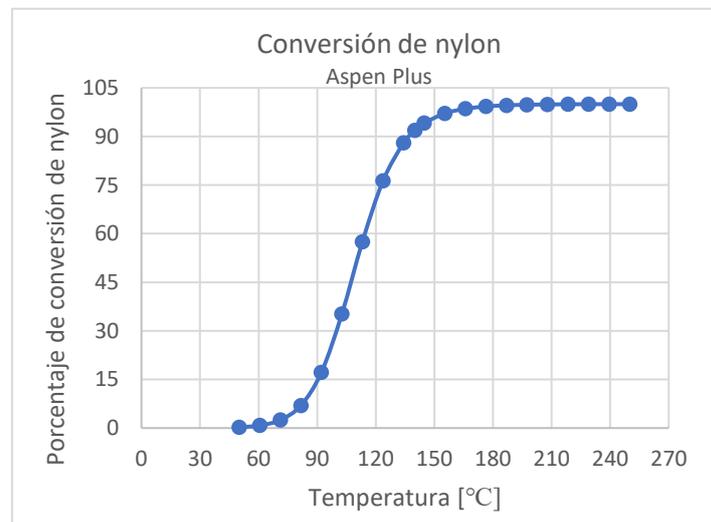


Ilustración 21

Gráfico de conversión másica de Nylon 6,6 vs temperatura (Aspen Plus)



3.5.1.2 Tiempo

Para el análisis de sensibilidad realizado con respecto al tiempo se fijó la temperatura óptima mencionada anteriormente de 140°C. Se puede observar la *ilustración 25* con una tendencia decreciente esto se debe a que es el consumo en la reacción del nylon 6.6 con respecto al tiempo, de esta forma disminuye la cantidad

de poliamida a la salida del reactor. Al analizar la *ilustración 26*, se distingue una tendencia creciente, la cual se atenúa al llegar a un tiempo de 6 h aproximadamente, es decir que ya en ese punto deja de ser pronunciada. La conversión de 6 h en adelante aumenta 10%, por lo que periodos largos de reacción no representan una gran ventaja con respecto a la producción. En las *ilustraciones 23 y 24*, se observa la producción másica de ácido adípico y hexametildiamina, los valores teóricos de producción de los monómeros para una temperatura de 140 °C y 6 horas de reacción partiendo de 0.8 g de nylon 6.6, son de 0.4746 g de ácido adípico y 0.377 g de hexametildiamina, si se comparan los resultados obtenidos en un tiempo de 6 horas con respecto a un tiempo de 12 horas los errores porcentuales son del 4%, lo que indica que la variación con respecto ambas temperaturas no es considerable. Al comparar las gráficas teóricas con las experimentales se observa un comportamiento similar ya que en la *ilustración 12* en un tiempo de 6 h se empieza a estabilizar y linealizar. En un tiempo de 6 h teóricamente el porcentaje de conversión es de 91.87% al contrastarlo con el valor obtenido experimentalmente del reactor grande 77.81% se obtiene un porcentaje de error del 15 %, el cual se considera aceptable para el desarrollo experimental.

Ilustración 23

Gráfico de producción de ácido adípico vs tiempo de reacción (Aspen Plus)

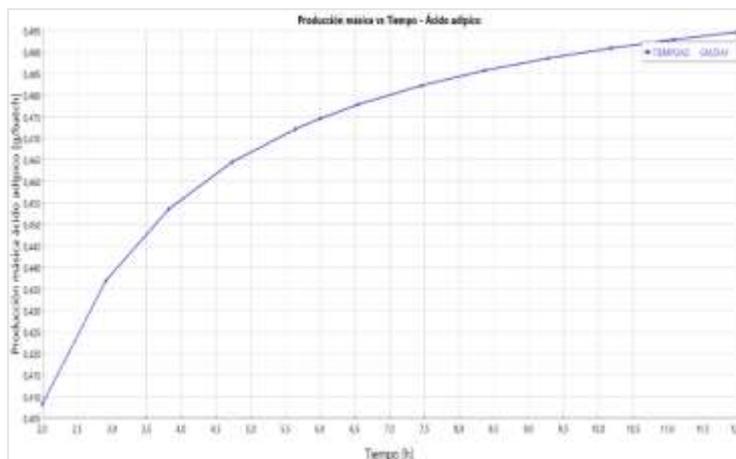


Ilustración 24

Gráfico de producción de hexametildiamina vs tiempo de reacción
(Aspen Plus)

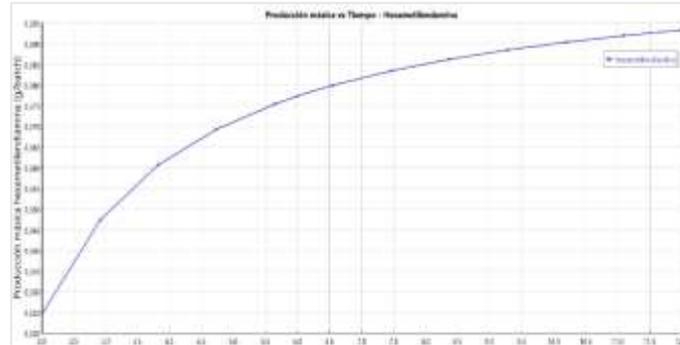


Ilustración 25

Masa de nylon 6,6 no reaccionado vs tiempo de reacción
(Aspen Plus)

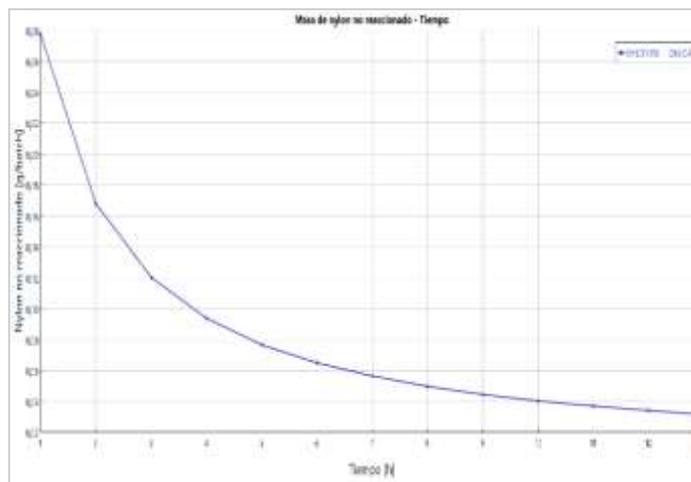
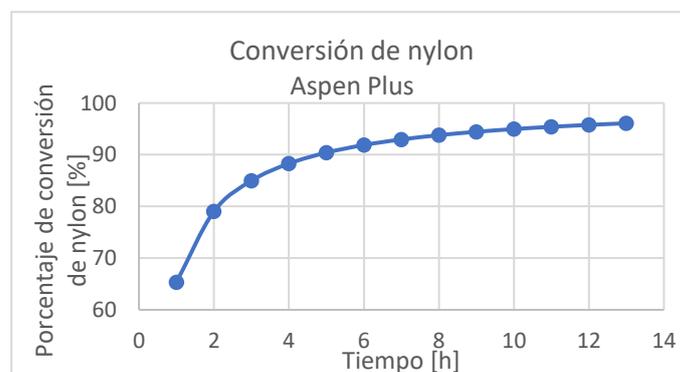


Ilustración 26

Gráfico de conversión de Nylon 6,6 (Aspen Plus)



3.5.2 Prototipo de escalamiento industrial

Para la simulación realizada a escala industrial se consideraron valores dimensionados para una planta de proceso la cual genera residuos de 15 toneladas semanales, de los cuales el 60% es nylon y 40% caucho, considerando estos porcentajes se obtienen 9 toneladas por semana de nylon a tratar para la reacción de despolimerización. Por lo que se propuso en la simulación, que cada reacción se realice con una masa inicial 300 kg de nylon, 24 m³ de ácido clorhídrico 4N, para que de esta forma se lleve a cabo 3 reacciones batch diarias de 6 horas a una temperatura de 140 °C. Es importante mencionar que el ácido clorhídrico puede ser recuperado del licor de reacción para integrarlo nuevamente como flujo de entrada al proceso.

Se utilizaron las mismas consideraciones que en la simulación a escala de laboratorio, es decir las mismas corrientes de entrada y el reactor CSTR. Se realizaron análisis de sensibilidad variando la temperatura y tiempo de reacción, *ilustraciones 27 y 28* con tendencias iguales a las obtenidas en escala de laboratorio, por lo que se puede inferir que las condiciones de operación tanto de manera teórica como experimental reflejaron resultados óptimos y es posible un escalamiento industrial. continuación, se presentan los análisis de sensibilidad realizados para el nylon convertido con respecto a la temperatura y el tiempo.

Ilustración 27

Masa de nylon no reaccionado vs temperatura a escala industrial (Aspen Plus)

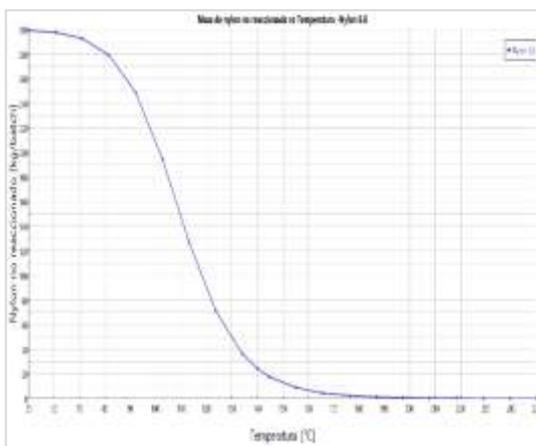
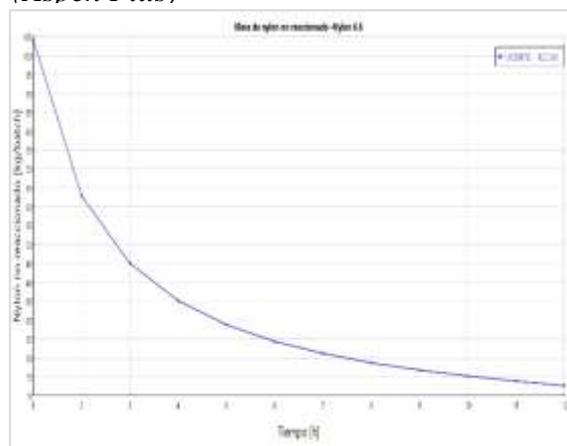


Ilustración 28

Masa de nylon no reaccionado vs tiempo a escala industrial (Aspen Plus)



Por otra parte, la producción que se obtuvo a partir de 300 kg de nylon 6.6 se detalla a continuación.

Tabla 16

Flujos de entrada y salida en el reactor a escala industrial

Componente	Flujo Masico de Entrada [kg/batch]	Flujo Masico de Salida [kg/batch]
Nylon 6,6	300	24,38
Agua	1592	15908,1
Ácido Adípico	0	177,981
Hexametildiamina	0	141,522
HCl	9280	9280

La *tabla 16* muestra la producción obtenida en el simulador por cada lote de 6 horas de reacción, como se puede observar la cantidad de nylon no reaccionado es mínima, sin embargo, esta masa podría reingresar a la corriente de entrada para el próximo lote y entrar a reacción nuevamente. Al ser un catalizador el ácido no reacciona, por lo que sale la misma cantidad que ingresa. Como se mencionó anteriormente este ácido fue recuperado en el desarrollo experimental en un 80%, lo que es de gran utilidad ya que podría recircularse a la corriente de entrada. Con respecto a la producción de los monómeros, se obtiene valores considerables de producto ya que cada lote produciría 177.981 kg de ácido adípico y 141.522 kg la hexametildiamina, es decir que al repetirse 3 veces las reacciones diariamente se obtendrían aproximadamente 534 kg/día de ácido adípico y 425 kg/día de hexametildiamina.

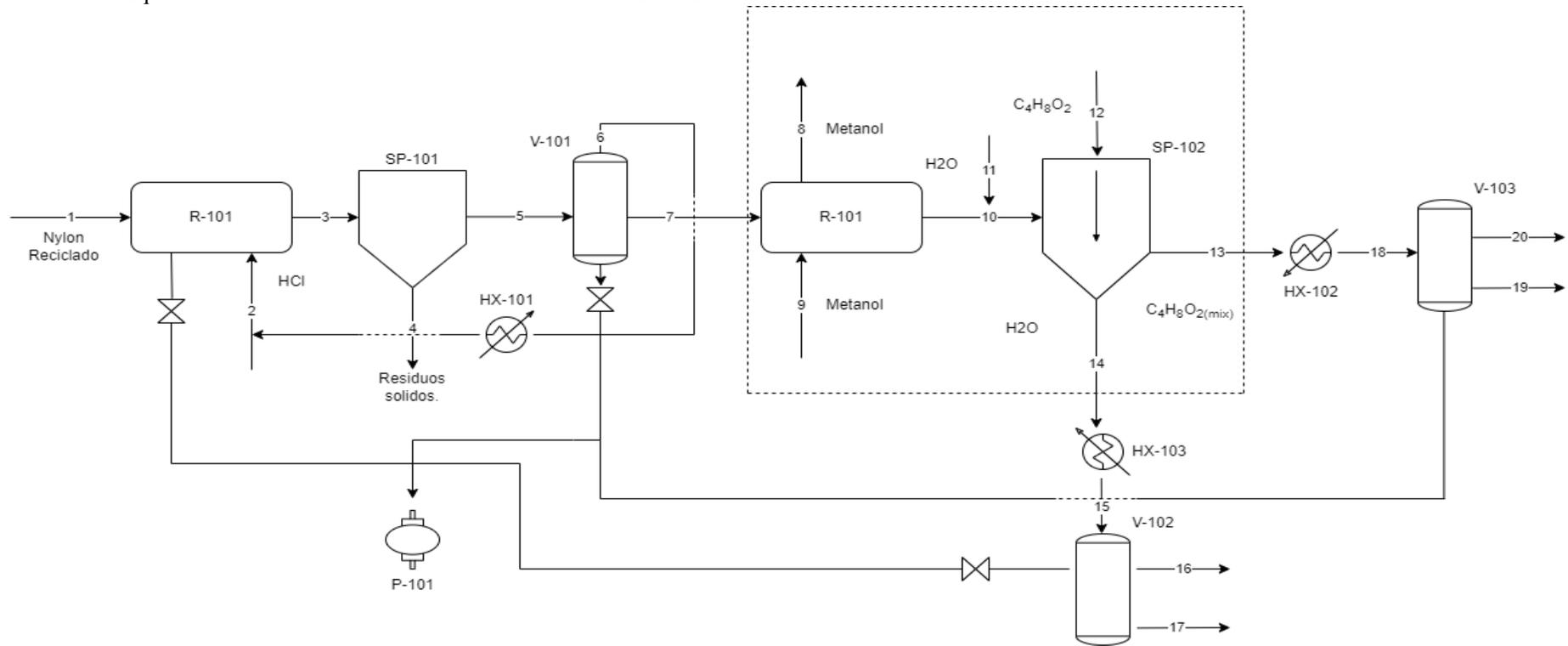
3.6 Diseño del proceso

La *ilustración 29* muestra el diseño a escala industrial del proceso de despolimerización y recuperación de monómeros de Nylon 6,6. El proceso considera que el material reciclado ingresa libre de residuos de caucho al reactor, una vez dentro del reactor se mezcla con el ácido y se calienta hasta la temperatura establecida por un tiempo de 6 horas. El equipo SP-101 tendrá el objetivo de separar los residuos sólidos del licor de reacción, luego el licor de reacción pasa al evaporador V-101 (Los evaporadores V-101, V-102 Y V-103 operan con la bomba de vacío P-101), en este equipo se evapora el 80% del ácido el cual es reutilizado en el proceso, posteriormente el licor de reacción concentrado regresa al reactor para realizar una esterificación de Fischer mediante la adición de metanol, luego de este proceso el nuevo licor de reacción es mezclado con agua previo al ingreso del separador de decantación, en el separador se adiciona acetato de etilo para realizar una extracción L-L, una vez realizada la extracción la fase orgánica y acuosa se extraen del decantador, se calientan y posteriormente se evaporan, de la evaporación de la fase orgánica se obtiene el adipato de dimetilo y de la evaporación de la fase acuosa se obtienen sales de HMDA.

Ilustración 29

Diagrama de proceso del escalamiento del reciclaje de Nylon 6,6

R-101	SP - 101	V-101	HX -101	SP-102	V-102	HX-102	HX-103	V-103	P -101
Reactor	Separador Solido - liquido	Evaporador al vacío	Intercambiador de calor	Separador por decantación	Evaporador al vacío	Intercambiador de calor	Intercambiador de calor	Evaporador al vacío	Bomba de vacío



3.7 Análisis tecno-económico

El análisis económico se realizó en base al diseño experimental, considerando como referencia equipos de nivel industrial. La *ilustración 8* muestra el diagrama para despolimerizar el nylon residual obtenido del proceso de reciclaje de llantas, este residuo debe pasar por un proceso de limpieza que está fuera de los límites de estudio del presente proyecto. El proceso consta de una sección para la despolimerización del textil residual y adicional una etapa de recuperación de los monómeros.

Para este proceso, se considera que el nylon a tratar como materia prima se obtiene de la etapa de reciclaje de neumáticos, adicionalmente que los componentes inicial ácido clorhídrico y metanol se pueden recuperar en un 80%, minimizando los costos de la materia principal del proceso.

3.7.1 Mercado

La *tabla 17* detalla la capacidad de producción determinada a partir del balance general del proceso obtenidos del escalamiento industrial, adicional la *tabla 18* presenta las proyecciones diarias, mensuales y anuales de producción estimada de los monómeros.

La materia prima obtenida de los residuos del reciclaje de llantas es de aproximadamente 15 toneladas semanales, después de pasar por el proceso de tratamiento de limpieza se alcanza una cantidad de 9 toneladas semanales del textil, debido a esto se propone realizar 3 reacciones batch por día.

Tabla 17

Masa de materia prima

Capacidad de residuo textil	
Diaria	900 kg
Mensual	27000 kg
Anual	324000 kg

Tabla 18*Masa de productos obtenidos*

	Estimación de producción	
	Adipato de dimetilo	Hexametilendiamina
Diaria [kg]	293.31	259.16
Mensual [kg]	8799.44	7774.76
Anual [kg]	105593.26	93297.09

3.7.2 Costo de los equipos

El reactor propuesto para el escalamiento del proceso de despolimerización consta de un depósito interno de teflón y un recubrimiento de acero inoxidable quirúrgico de grado 304. Las dimensiones se obtuvieron mediante el escalamiento del reactor grande utilizado en los ensayos; el reactor fue diseñado para trabajar con una masa máxima de 400 kg de textil reciclado y 16 m³ de HCl a una temperatura de 160 °C, como medida de seguridad para evitar el exceso de presión se consideró un volumen libre del 25% para la cámara de teflón.

Tabla 19*Parámetros de diseño de la cámara de teflón*

Dimensiones de la cámara interna de teflón	
Diámetro interno [m]	3,3
Altura [m]	2,36
Volumen [m]	20,1850
Diámetro total [m]	3,4768
Grosor[m]	0,1768
Volumen de paredes de teflón requerido [m3]	2,5156

Altura de base [m]	0,295
Volumen tapa[m3]	2,8007
Volumen total de teflón [m3]	5.3163
Costo de la cámara interna del teflón	
Masa de teflón [kg]	3987,2401
Precio [\$/kg]	9
Costo total de pieza de teflón [\$]	35885,16

Tabla 20

Gráfico de parámetros de diseño para el recubrimiento de acero del reactor

Dimensiones del recubrimiento de acero quirúrgico	
Diámetro [m]	3,915
Altura [m]	4,868
Volumen [m3]	58,602
Diámetro total[m]	3,915
Grosor [m]	0,615
Diámetro interno [m]	3,300
Altura cámara acero [m]	4,868
Altura de base [m]	0,295
Volumen tapa [m3]	3,552
Volumen total de acero [m3]	19,494
Costo de recubrimiento de acero quirúrgico	
Masa de acero [kg]	155951,378
Precio [\$]	0,800
Costo total de pieza de acero [\$]	124761,102

Para el método de calentamiento del reactor se escogió un sistema sumergible con una potencia máxima de 2000 kW, se definió la potencia de operación en 500 kW dado

que el proceso trabaja con una temperatura de 140°C. Para la etapa de evaporación se consideró el uso de una bomba de vacío con una potencia de 50 HP.

Se definieron los costos energéticos de los equipos en base al costo del kW-h en Ecuador, considerando que el tiempo de reacción por lote es de 6 horas y el tiempo de evaporación es de 0.5 horas.

Tabla 21

Costos del sistema de calentamiento del reactor

Consumo energético del sistema de calentamiento	
Temperatura de arranque inicial [°C]	30
Temperatura de arranques posteriores [°C]	80
Temperatura objetivo [°C]	140
Costo kW-h Ecuador [\$]	0,085
Costo de operación primer arranque [\$]	386,20
Costo de operación arranques posteriores [\$]	310,1
Costos diarios [\$]	696,3

El costo de implementación en planta de los equipos corresponde a \$ 1.424.063,36 este valor se obtuvo considerando un factor de implementación de 3, que se estableció para el ensamblaje del reactor y la implementación del equipo en la planta. Debido al tipo de reactor, el cual opera de forma intermitente, por lo tanto, necesita detener su operación para descargar y cargar la materia prima.

3.7.3 Costos variables y fijos

Los costos variables del proyecto comprenden los gastos operativos de implementación de la planta. Se considera un pago anual correspondiente al recurso humano requerido para las actividades de mantenimiento y control de la planta. Los costos de materia prima también son considerados costos variables dado que los precios de los materiales a utilizar están sujetos a cambios. El ácido clorhídrico podría considerarse un costo fijo dado que es posible recuperarlo en un 80%. Adicionalmente se consideraron como costes fijos los servicios básicos tales como el agua y

electricidad, costo de operación del sistema de calentamiento del reactor se incluye en los costos de electricidad, adicionalmente se consideraron los gastos de administración y de publicidad necesarios para gestionar las ventas del producto final.

3.7.4 Flujo de caja

El análisis tecno-económico realizado toma en cuenta los resultados obtenidos para el escalamiento del proceso de despolimerización de Nylon reciclado. El proceso a sistema cerrado fue considerado para la propuesta de escalamiento debido a que

por obtener mejores resultados de conversión a una menor temperatura y tiempo de reacción menor en comparación al sistema abierto.

Para realizar el flujo de caja del proceso, se consideró un aumento de productividad por año del 2%, siguiendo la proyección de demanda de neumáticos usados a nivel nacional anualmente. Este valor incrementa los costos de la materia prima, energía y agua. De la misma forma, las ganancias aumentan debido a una mayor producción de los compuestos a comercializar.

En la *ilustración 30* se muestra que el proceso es rentable a partir del primer año, considerando un préstamo inicial de \$2.000.000 y un pago anual de \$438.400 como concepto de pago de préstamo e intereses. Las *ilustraciones 30* y *31* presentan una tendencia creciente, debido al aumento de la producción. Se puede observar que, en el quinto año, el saldo acumulado es de \$4.706.444,48 después de pagar el préstamo en su totalidad.

Ilustración 31

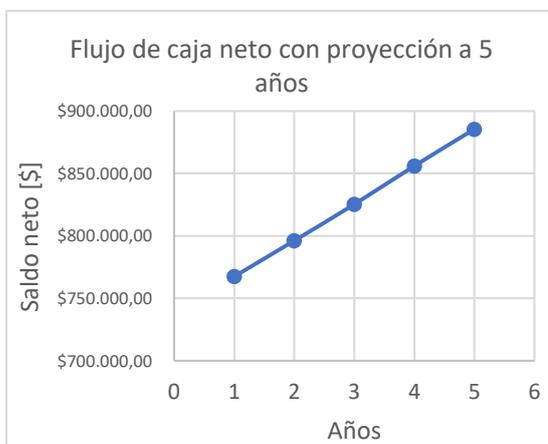
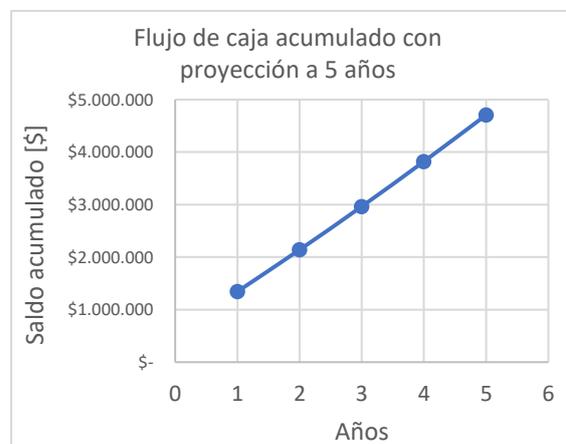


Ilustración 30



CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

Con el fin de identificar y optimizar los parámetros que influyen el proceso de despolimerización y recuperación de los monómeros del nylon residual, se realizaron distintos ensayos para determinar las condiciones óptimas de operación de la reacción y una estrategia viable de recuperación de monómeros.

Estos ensayos tuvieron como fundamento el diseño experimental considerado para este proyecto. Adicionalmente se realizó un análisis tecno-económico considerando el proceso optimizado a escala industrial.

Mediante el desarrollo de los ensayos previamente diseñados se pudo concluir que:

- Se lograron identificar los parámetros a optimizar para la reacción de despolimerización de nylon residual, mediante criterios basados en la experimentación, se realizaron distintos ensayos modificando la temperatura de operación, el tiempo de reacción y la concentración de ácido, de los datos experimentales se obtuvo que la variable que más impacto tiene en la conversión es la temperatura.
- Se determinó el sistema cerrado como sistema óptimo para desarrollar la reacción debido a que se obtuvieron conversiones similares a las del sistema abierto con un tiempo de reacción menor.

Se determinaron las condiciones óptimas de operación en las cuales la reacción obtiene una conversión del 76,45%. Para los ensayos a sistema cerrado en los cuales se consideró como variable la temperatura se logró reducir la temperatura de operación de 160°C a 140°C con una pérdida de conversión del 3,12%. Fijando la temperatura de operación en 140°C se logró reducir el tiempo de operación de 12 a 6 horas con una pérdida de rendimiento menor al 1%. Para una temperatura de operación en 140°C y el tiempo de reacción en 6 horas se logró reducir la concentración del ácido clorhídrico de 6N a 4N con una disminución del rendimiento

de 1,35%. Adicionalmente en los ensayos realizados a condiciones óptimas se observó que la presencia de zeolita incrementaba en aproximadamente 10% la conversión con respecto a los ensayos que no contenían el mineral catalizador. Por otra parte, otro factor que influyó significativamente el porcentaje de conversión fueron las dimensiones del reactor a escala de laboratorio, ya que se observó en los resultados obtenidos que el reactor grande incrementa el porcentaje en aproximadamente un 15%.

- Se logró reducir en un 50% el volumen del ácido clorhídrico necesario para la reacción de despolimerización, utilizando una relación masa nylon - volumen de ácido de 1:40. Además, se evidenció que este parámetro influye significativamente en el diseño y costo de reactor.
- Se logró evidencia la presencia de la hexametildiamina mediante la adición de sulfato de cobre al 10% al licor de reacción a pH para la formación de un complejo organometálico de tipo tetraamín cobre (II).
- Se logró formar el éster mediante el licor de reacción concentrado de la despolimerización y metanol para dar paso a la reacción de esterificación, el punto de ebullición teórico del éster es de 230°C y el obtenido experimentalmente fue de 130°C, obteniendo un porcentaje de error del 43,47% debido a la presencia de caucho y otras impurezas. Además, se realizó caracterización por espectrofotometría IR en la cual se evidenció las bandas características del grupo funcional.
- Se realizó un análisis tecno económico para analizar la viabilidad del escalamiento del proceso de despolimerización de poliamidas residuales y recuperación de monómeros. Como materiales para el diseño del reactor se escogieron teflón para la cámara interna y acero de grado quirúrgico para el recubrimiento externo debido a sus propiedades anticorrosivas. Para el sistema de calentamiento del reactor se escogieron resistencias eléctricas sumergibles resistentes a la corrosión. Considerando el diseño y materiales de todos los equipos se alcanza un costo de \$ 549.714,79. Para calcular los costos de implementación se utilizó un factor de 3 debido a que el reactor es de tipo batch y el sistema de calentamiento es sumergible. De esta forma se obtiene un costo de implementación total de \$ 1.424.063,65.

Los resultados se proyectaron en 5 años obteniendo una ganancia neta acumulada de \$\$4.706.444,48. La inversión inicial fue gestionada mediante un préstamo bancario \$2.000.000 el cual incluye los costos de inversión por constitución y los gastos para la materia prima del primer año.

4.2 Recomendaciones

- Se recomienda analizar la relación de masa de textil y volumen de ácido clorhídrico dado que este parámetro tiene un gran impacto en el costo del reactor. Al reducir el volumen del ácido manteniendo una conversión óptima se puede reducir el costo del reactor en gran medida. Aunque, en el actual proyecto se realizaron 4 ensayos para evaluar el comportamiento de la conversión con respecto a la relación nylon - HCl, es necesario continuar perfeccionando este parámetro, ya que tiene una gran influencia con respecto al volumen de reactor y por ende a los costos de inversión y energéticos.
- Para el proceso de esterificación se sugiere estudiar el comportamiento de la reacción en un sistema cerrado dado que se podría reducir el tiempo de reacción en gran medida, debido a que por las características de este sistema se puede controlar mejor la temperatura de operación.
- Es recomendable realizar un estudio para la purificación del adipato de dimetilo. El producto obtenido mediante la reacción de esterificación no se encuentra en su estado puro, debido a los contaminantes que se tienen al inicio de la reacción.
- Se sugiere eliminar en gran medida el caucho presente en el textil antes de entrar al proceso de despolimerización para evitar que interfiera en los tratamientos posteriores del producto.
- Para la extracción L-L del proceso de esterificación se sugiere estudiar los volúmenes de agua y acetato de etilo utilizados para evitar saturar las fases y así obtener una extracción óptima. Se deben realizar varios lavados a ambas fases para evitar la pérdida de producto. Además, a la fase orgánica se le debe agregar un agente secante

que absorba todas las moléculas de agua restantes, de otra forma el éster obtenido podría hidrolizarse para convertirse en su ácido derivado.

- Se recomienda seguir tratando la fase acuosa de la extracción L – L. Aunque que no se pudo caracterizar la hexametildiamina, se evidencio la presencia de este monómero mediante la elaboración de un complejo de cobre. Es decir que se encuentra presente en la solución.
- Se recomienda añadir la etapa de esterificación en la simulación desarrollada en Aspen Plus, con el fin de obtener un análisis teórico completo del proceso de despolimerización y aislamiento de monómeros.
- Se sugiere obtener de manera experimental la cinética de la reacción de despolimerización en presencia de la zeolita, con el fin de evaluar el comportamiento de este mineral de forma precisa y poderlo implementar en la simulación del proceso.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Anuario. (2021). *ANUARIO AEADE 2021*.
- Bastardo Ernesto. (2016). Estudio fisicoquímico de una zeolita natural del tipo clinoptilolita y su actividad en catálisis ácida. *Universidad de Oriente*, 155–163.
- Češarek, U., Pahovnik, D., & Žagar, E. (2020). Chemical recycling of aliphatic polyamides by microwave-assisted hydrolysis for efficient monomer recovery. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(43), 16274–16282. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05706>
- FOGLER, H. S. (2008). *ELEMENTOS DE INGENIERIA DE LAS REACCIONES QUIMICAS* (PEARSON EDUCACION). PEARSON EDUCACION.
- Francisco J. Sánchez C, C. C. I. A. K. (2006). Empleo de una sonda infrarroja in situ para monitorear reacciones de esterificación. *Revista de Ingeniería e Investigación*, 1–10.
- Han, E.-M., Kim, S.-H., Ahn, J., & Kwak, H.-S. (2007). ORIGINAL RESEARCH Optimizing cholesterol removal from cream using β -cyclodextrin cross-linked with adipic acid. In *International Journal of Dairy Technology IDT International Journal of Dairy Technology* (Vol. 60, Issue 1).
- Karina Proaño, & Eduardo Stacey. (2011). *ESTUDIO DE FACTIBILIDAD TÉCNICO-ECONÓMICO DEL RECICLADO DEL CAUCHO Y SUS APLICACIONES EN LA CIUDAD DE QUITO*.
- Kumar, A., von Wolff, N., Rauch, M., Zou, Y. Q., Shmul, G., Ben-David, Y., Leitus, G., Avram, L., & Milstein, D. (2020). Hydrogenative Depolymerization of Nylons. *Journal of the American Chemical Society*, 142(33), 14267–14275. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05675>
- Lee, Y., Andrew Lin, K. Y., Kwon, E. E., & Lee, J. (2019). Renewable routes to monomeric precursors of nylon 66 and nylon 6 from food waste. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 227, pp. 624–633). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.194>
- Luis Miranda, J. M. (2015). *Reacciones y sus mecanismos en la degradación de polímeros*.

- Marchildon, K. (2011). Polyamides - Still strong after seventy years. In *Macromolecular Reaction Engineering* (Vol. 5, Issue 1, pp. 22–54). <https://doi.org/10.1002/mren.201000017>
- Ogata, N. (1961). Studies on polycondensation reactions of nylon salt. II. The rate of polycondensation reaction of nylon 66 salt in the presence of water. *Makromolekulare Chemie*, 43(1).
- Palmer, R. J. (2001). Polyamides, Plastics. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst251>
- Patil, D. B., & Madhamshettiwar, S. v. (2014). Recovery of monomer from nylon waste powder for its recycling. *Oriental Journal of Chemistry*, 30(1), 105–110. <https://doi.org/10.13005/ojc/300113>
- Reyes-Cruz, E., Pérez-González, N. K., Legorreta-García, F., Díaz-Guzmán, D., Vargas-Ramírez, M., Reyes-Cruz, V. E., & Flores Zamora, M. I. (2020). Determinación de las Características Fisicoquímicas de una Zeolita Natural. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías Del ICBI*, 8(Especial), 14–18. <https://doi.org/10.29057/ICBI.V8IESPECIAL.6297>
- Sargent, M. J., Slater, N. K. H., Dennis, J. S., Smith, G. J., & Pearlman, P. S. (2021). The extraction of hexamethylenediamine from aqueous solution by pH control and salt addition: The extraction of HMD from aqueous solution by NaOH and salt. *Chemical Engineering Journal*, 419. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129428>
- Stover, L. B., & Thomma, M. (2017). *MANUFACTURING FACILITY FOR NYLON 6,6 Mia And Grant Spencer*.
- Suren, S., Sunsandee, N., Stolcova, M., Hronec, M., Leepipatpiboon, N., Pancharoen, U., & Kheawhom, S. (2013). Measurement on the solubility of adipic acid in various solvents at high temperature and its thermodynamics parameters. *Fluid Phase Equilibria*, 360, 332–337. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.10.003>
- Tapia, L. (2015). *INSTRUCTIVO PARA LA GESTION INTEGRAL DE NEUMATICOS USADOS*. www.lexis.com.ec
- Technology, A. (2012). *Polymer Characterization and Physical Properties Aspen Polymers*. <http://www.aspentech.com>

Wang, W., Meng, L., Leng, K., & Huang, Y. (2017). Hydrolysis of waste monomer casting nylon catalyzed by solid acids. *Polymer Degradation and Stability*, *136*, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.12.017>