



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE PLÁSTICOS MEDIANTE PIRÓLISIS Y REFORMADO CATALÍTICO EN LÍNEA

Alumno/a *Urruchi Vadillo, Ane*
Fecha *Junio 2014*

Director/a
Dr./a. Maider Amutio

Curso académico
2013/2014

ÍNDICE

1. OBJETIVOS	1
2. INTRODUCCIÓN	2
2.1. PERSPECTIVA GENERAL DE LA GESTIÓN DE RESIDUOS	2
2.2. HIDRÓGENO Y SOSTENIBILIDAD	4
2.2.1. Mercado del hidrógeno	5
2.3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE RESIDUOS PLÁSTICOS: PIRÓLISIS Y REFORMADO	6
2.3.1. Pirólisis	6
2.3.2. Reformado	9
3. EXPERIMENTAL	11
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL PLÁSTICO Y EL CATALIZADOR	11
3.2. PLANTA PILOTO DE PIRÓLISIS Y REFORMADO CON VAPOR	11
3.3. ANÁLISIS EN LÍNEA DE LOS PRODUCTOS	16
3.3.1. Cromatografía de gases	16
3.3.2. Micro-cromatografía de gases	19
3.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN	23
4. RESULTADOS	25
4.1. PIRÓLISIS DE PS CON VAPOR A 500°C (PRIMERA ETAPA)	25
4.2. REFORMADO CON VAPOR DE LOS PRODUCTOS DE PIRÓLISIS (SEGUNDA ETAPA)	26
4.3. COMPARACIÓN CON OTROS PLÁSTICOS	31
5. CONCLUSIONES	36
6. NOMENCLATURA	38
7. BIBLIOGRAFÍA	39

1. OBJETIVOS

Debido al creciente consumo de los materiales plásticos y a los problemas medioambientales que genera su baja degradabilidad, aparece la necesidad del reciclado de los materiales plásticos con el objetivo de reducir su depósito en vertederos. Por lo que, es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para su valorización, que sean eficaces a gran escala, económicamente viables y respetuosas con el medio ambiente.

La producción de hidrógeno a partir de residuos plásticos es un proceso interesante y viable, teniendo en cuenta el aumento significativo del actual consumo de hidrógeno. La producción actual se obtiene mayoritariamente a partir de fuentes fósiles que emiten grandes cantidades de CO₂ y es necesario reducir dichas emisiones.

Por ello, el objetivo principal de este proyecto es avanzar en la valorización del plástico, en concreto de los residuos sólidos urbanos (RSU), a través de la pirólisis flash y posterior reformado con vapor en línea para la obtención de hidrógeno, producto de alto valor añadido, tanto individualmente como conjuntamente en el caso de que no sea posible separarlos. Para ello se ha propuesto una primera etapa de pirólisis a 500°C en un reactor spouted bed cónico y una segunda etapa catalítica en línea a 700°C de reformado con vapor en un lecho fluidizado.

Para la consecución de este objetivo global se plantea el estudio de la viabilidad de la valorización del poliestireno, plástico presente en los RSU, mediante el proceso en dos etapas propuesto, estableciendo los siguientes objetivos concretos:

- Determinar los índices de reacción (conversión y rendimientos) y composición del gas obtenido para el reformado de los volátiles formados en la pirólisis de poliestireno a tiempo cero.
- Estudiar el efecto de la pérdida de actividad del catalizador de reformado sobre los índices de reacción.
- Establecer la posibilidad de la valorización conjunta del poliestireno con otros plásticos de los RSU, mediante la comparación de los resultados obtenidos en el proceso de pirólisis y reformado de diferentes plásticos.

2. INTRODUCCIÓN

Los plásticos proporcionan claros beneficios a la sociedad, es un material de innegable utilidad presente en infinidad de productos de uso cotidiano. No obstante, pese a no ser considerados residuos peligrosos, los residuos plásticos representan un problema ambiental global de creciente preocupación ya que la cultura del uso y desecho que prevalece hoy en día hace que la generación de residuos ocurra de manera masiva y continua. Además, el plástico es un material inorgánico que tiene alta durabilidad. Se calcula que puede tardar entre 100 y 1000 años en degradarse dependiendo del tipo de plástico, lo que supone que no se reincorpore fácilmente a los ciclos naturales, permaneciendo por largos periodos y afectando de diferentes maneras los lugares donde queda dispuesto. Por lo tanto, los impactos ambientales son acumulativos, de largo plazo y lejanos.

El interés de reciclar los plásticos surge por la necesidad de eliminar su depósito en vertederos, donde dada su baja degradabilidad solo originan problemas medioambientales y de deterioro del paisaje.

A nivel mundial, el principal impacto ambiental de los residuos plásticos es la contaminación de los océanos y mares. Es un impacto acumulativo que se presenta a largo plazo y cubre gran cantidad de espacios de todo el planeta. Se han encontrado cantidades substanciales de residuos contaminando los hábitats marinos desde los polos hasta el ecuador, desde costas remotas inhabitadas hasta costas altamente pobladas y áreas profundas del océano (Barnes y cols., 2009). El bajo peso del plástico, que es una ventaja en las etapas de distribución y consumo del producto plástico, se convierte en una problemática ambiental cuando los residuos plásticos navegan por corrientes subterráneas, ríos, mares y océanos.

2.1. PERSPECTIVA GENERAL DE LA GESTIÓN DE RESIDUOS

Al igual que con cualquier otro material residual, las medidas utilizadas para gestionar los residuos dependen del tipo de residuo, de su origen, de su uso posterior, de su estado, etc. y también se aplica la regla de las tres erres (Reducir, reutilizar y reciclar) (Nir y cols., 1993):

- ***Reducir***

Se trata de minimizar la cantidad de plástico utilizado para un determinado fin.

- ***Reutilizar***

El proceso de reutilizar consiste en volver a utilizar los productos, dándoles el mismo uso o uno diferente.

- ***Reciclar***

El reciclaje es la transformación de los residuos, con el objetivo de volver a utilizarlos para su uso inicial o para otros usos. Implica una serie de procesos industriales que partiendo de unos residuos originales y someténdolos a tratamientos físicos y químicos, dan lugar a una serie de materiales que pueden ser introducidos nuevamente en la cadena de producción.

Los plásticos y neumáticos se fabrican con componentes derivados principalmente del petróleo, por lo que el objetivo es reincorporar los residuos a las diferentes etapas de la cadena de fabricación de la industria petroquímica, mediante un reciclado primario, mecánico (secundario) o químico (terciario) (Figura 1).

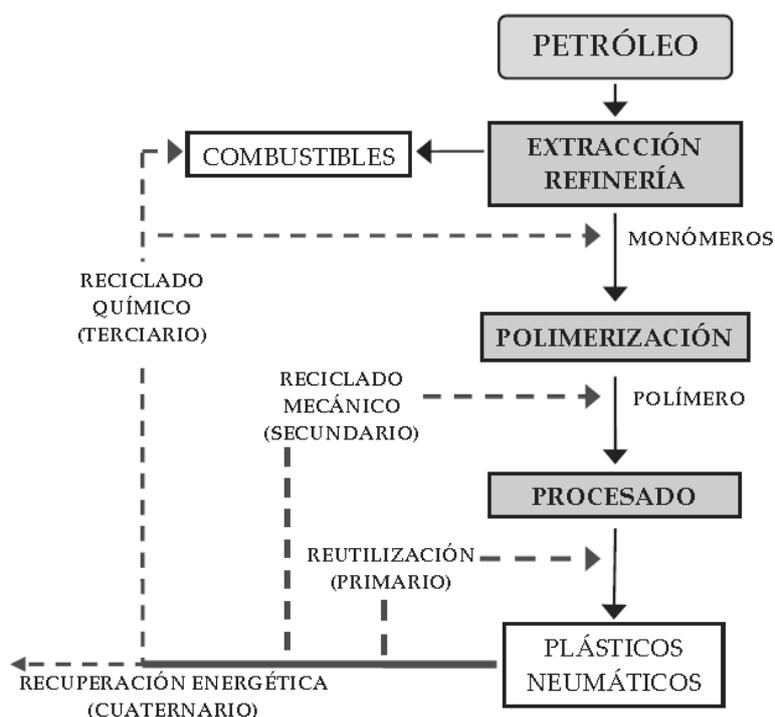


Figura 1. Esquema general del reciclado de plásticos y neumáticos.

El reciclado primario, consiste en obtener un producto con similares propiedades físicas y químicas al material original. Este tipo de reciclaje se logra con los residuos pos industriales, que no se han contaminado aún con otros elementos y son un material homogéneo, obteniendo productos de buena calidad y de forma rentable.

El reciclado secundario o mecánico, convierte el plástico en otros artículos con propiedades que son inferiores a las del polímero original. Este generalmente ocurre cuando se reciclan residuos pos consumo, que vienen mezclados y contaminados. Además, se tiene que dar la compatibilidad entre los componentes de la mezcla, por lo que los plásticos que vayan a ser reciclados, deben estar completamente separados, y se requiere una recogida selectiva.

El reciclado terciario o químico, es un cambio químico en el polímero, que lo convierte nuevamente en hidrocarburos, que pueden ser materias primas para adquirir nuevamente plásticos u otros derivados. Dependiendo del tipo de polímero, ya sea de condensación o de adición, se aplican diferentes tratamientos. En el primer caso se pueden aplicar: hidrólisis, metanólisis y glicólisis entre otros y en el segundo caso se pueden aplicar pirolisis, gasificación y cracking (vía térmica o catalítica).

También hay que mencionar el reciclaje cuaternario (valorización energética), en el que los residuos plásticos son usados como combustible con el objeto de reciclar la energía, no el material. Hay que considerar que la combustión de los plásticos presenta ventajas frente a la combustión de los residuos fósiles ya que no generan gases como los SO_x . Aunque las condiciones de combustión tienen que estar muy controladas, debido a los diferentes aditivos añadidos a los plásticos.

Otra solución fuera de la regla de las tres erres, sería la degradación aunque no es muy indicada puesto que supone la destrucción del residuo sin posibilidad de recuperar su valor

energético y económico. En este proceso se modifica la estructura del polímero haciéndolo vulnerable y perecedero para que desaparezca como residuo.

Finalmente, como última y única solución, estaría el abandono del residuo en un vertedero.

Los sectores en los que se generan residuos plásticos se pueden clasificar en dos grupos principales:

- Residuos de fabricación y de transformación, constituidos por diversos desechos (polímeros fuera de especificación, costras del reactor, recortes, piezas fuera de especificación,...).
- Residuos del postconsumo, el 60 % procede de residuos sólidos urbanos (RSU). En la Figura 2 se muestra la naturaleza de los plásticos contenidos en ellos (Parfitt, 2002).

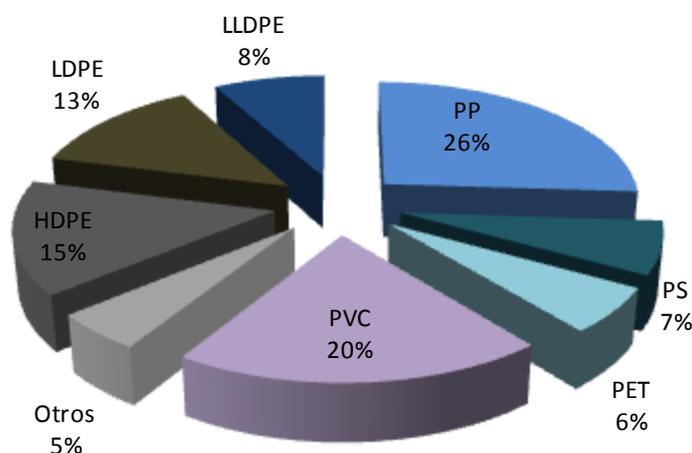


Figura 2. Naturaleza de los plásticos contenidos en los residuos urbanos.

Como dato de referencia, para hacerse una idea general, el consumo total de plásticos en la UE se estima en 35 millones de t en el 2010, aproximadamente un 20 % del consumo mundial. Sobre las previsiones del crecimiento anual a partir de esta fecha, se espera que sean en torno al 3 % en países desarrollados y de hasta el 10% en países en desarrollo (China e India) (Al Salem y cols., 2009).

2.2. HIDRÓGENO Y SOSTENIBILIDAD

Desde la invención del automóvil en 1886 se inició la explotación del petróleo de forma extensiva y global como fuente de energía para el transporte en el mundo occidental y desde entonces la demanda energética no ha parado de crecer. Esto supone una sobreexplotación del crudo provocando una reducción del tiempo de vida de las reservas y por tanto un encarecimiento progresivo del mismo.

Un siglo más tarde, debido a las claras consecuencias negativas que produce el uso de los combustibles fósiles en el medio ambiente y por la razón del encarecimiento progresivo de dicho crudo entre otras, aparece la necesidad de buscar fuentes alternativas al petróleo para la

obtención de combustibles y de materias primas de la industria petroquímica. Entre estas fuentes, el H_2 representa un papel importante como combustible y como reactante.

El H_2 es un combustible limpio, con una potencia calorífica de 122 kJ g^{-1} , 2.5-2.75 veces la del gas natural o la de un combustible hidrocarbonado, que no emite CO_2 , tiene una rápida velocidad de combustión y un elevado índice de octano efectivo, no es tóxico, ni tiene capacidad de formación de ozono (Balat, 2008).

2.2.1. Mercado del hidrógeno

El consumo mundial de H_2 está en el intervalo 400-500 billones de Nm^3 , que corresponde al 3% del consumo total de energía, con un aumento anual estimado del 5-10 % (Kirtay, 2011). A continuación se puede observar el reparto de su consumo por sectores (Figura 2).

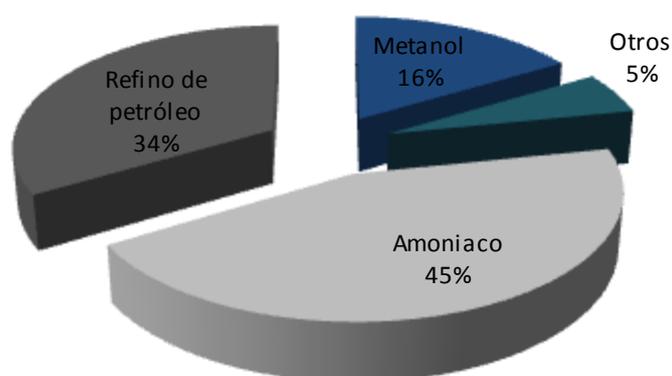


Figura 3. Reparto del consumo mundial de H_2 , por sectores industriales.

Dependiendo del diferente papel que cumpla el H_2 se pueden distinguir los siguientes mercados (Levin y Chahine, 2010): i) su utilización industrial a gran escala; ii) su utilización en sectores comerciales; iii) generado como subproducto y recuperable; iv) como fuente de energía o vector energético.

Dentro de la utilización a gran escala, se pueden encontrar diferentes procesos de las refinerías, así como el hidrocrackeo, o la producción de amoníaco. Nuevas fuentes fósiles, de menor calidad que el petróleo convencional, como las arenas bituminosas, también contribuyen a los crecientes requerimientos de H_2 .

El 60 % de este requerimiento de H_2 se consigue mediante reformado con vapor de gas natural y, por consiguiente, está sometido a las fluctuaciones del precio del gas natural.

La utilización del H_2 en sectores comerciales (sector de la pequeña y mediana empresa), incluye procesos como tratamiento de metales, fabricación de vidrio, refrigeración generadores, etc. El grado de pureza que deberá tener este H_2 depende de cada proceso.

El H_2 se obtiene como subproducto en procesos como la obtención electroquímica del Cl y NaOH, más conocida como la electrolisis de H_2O , y la obtención de etileno mediante craqueo

térmico con vapor, en los que es utilizado para aportar calor. La pureza de este H₂ obtenido depende de las condiciones del proceso.

Respecto al mercado no convencional del H₂ como combustible y como vector energético, hay que decir que está impulsado por la necesidad de reducción de emisiones de CO₂. Esto requiere su obtención a partir de materias primas y fuentes de energía renovables, ya que si se obtiene a partir de fuentes fósiles como el gas natural por ejemplo, se emitiría CO₂ en el proceso de reformado con vapor.

Atendiendo al criterio de no emitir CO₂ se puede decir que la mejor alternativa para conseguir H₂ sería la electrolisis antes mencionada, sin embargo, este proceso tiene limitaciones tecnológicas para las que no se esperan soluciones que hagan posible la producción de H₂ a gran escala en las próximas décadas.

La obtención de H₂ desde biomasa lignocelulósica (o de otra naturaleza sin utilidad para la alimentación), tiene un indiscutible interés para su implantación inmediata, puesto que tiene una generación neta nula de CO₂, disponibilidad universal de la biomasa, integración con la explotación de recursos naturales y contribución a una economía social y sostenible.

2.3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE RESIDUOS PLÁSTICOS: PIRÓLISIS Y REFORMADO

Una vía de obtención del H₂ claramente sostenible, sería su obtención a partir de residuos plásticos, ya que de este modo se les daría salida a muchos residuos plásticos que se van acumulando en vertederos y son muy persistentes. Estos residuos se reciclarían aplicándoles diferentes procesos químicos para craquearlos y a partir de los productos conseguidos obtener el hidrógeno. Este es el caso que se ha estudiado en este proyecto, primero aplicando pirólisis para craquear los residuos plásticos y luego un reformado con vapor para producir el H₂, por lo tanto es un proceso que consta de dos etapas.

Alternativamente, éste proceso podría realizarse también en una única etapa, alimentando directamente el plástico triturado junto con el vapor de agua al reactor de pirólisis, que ya contiene el catalizador necesario para que se dé la reacción de reformado. Por lo tanto, las dos reacciones se darían a una misma temperatura y no a la temperatura más óptima para cada una de ellas, así las dos reacciones (pirólisis y reformado) compiten entre ellas.

La pirólisis de plásticos consta de las siguientes etapas: fusión del plástico, recubrimiento del lecho (en el caso de una etapa el catalizador) por el plástico y pirólisis del plástico. En el caso de dos etapas, se separan las reacciones de pirólisis y reformado, por lo que no compiten entre ellas. Así, es posible optimizar las condiciones de operación de ambas etapas y además se puede operar con menor cantidad de catalizador de reformado ya que su actividad no está condicionada por las limitaciones físicas de la pirólisis (Artetxe, 2013).

2.3.1. Pirólisis

La pirólisis, o craqueo térmico, es el método de valorización de residuos plásticos que actualmente merece mayor interés, especialmente para los polímeros de adición, los cuales constituyen la mayor parte (72 %) de los plásticos consumidos en Europa. Entre las ventajas que ofrece este proceso destaca la eficacia en la recuperación de monómeros, obtención de combustibles de automoción y de H₂, con una notable reducción de gases y volátiles respecto a la gasificación y con reducida emisión de contaminantes (Al Salem y cols., 2009).

Los procesos de pirólisis propuestos son flexibles y pueden tratar mezclas de plásticos, como por ejemplo la obtenida de los residuos sólidos municipales, así como mezclas de éstos con otros materiales residuales (como biomasa). Recientemente, se presta atención a la pirólisis de materiales plásticos derivados del reciclaje de automóviles, de la industria electrónica y de ordenadores, de la construcción, como polimetil metacrilato, y de la industria sanitaria.

El reactor de lecho fluidizado (utilizando arena como sólido coadyuvante de la fluidización) presenta ventajas para la pirólisis de plásticos, ya que se caracteriza por una buena transferencia de calor y de materia, y por tanto por su capacidad de mantener la temperatura constante en el reactor (Jung y cols., 2010). Por debajo de 600°C, debe generarse un movimiento en el reactor más vigoroso de lo normal para evitar la aglomeración de plástico y el bloqueo del reactor. El reactor spouted bed cónico ofrece un contacto gas sólido válido para evitar este problema (Aguado y cols., 2005).

Las ventajas de este reactor son en gran medida características de los spouted beds convencionales (cilíndrico con una base cónica) y son potenciadas por la geometría exclusivamente cónica del reactor: sencillez de construcción y diseño, pequeña pérdida de carga, contacto vigoroso entre partículas, elevada velocidad de transmisión de calor y de materia entre fases, versatilidad en el flujo de gas, reducido tiempo de residencia del gas y facilidad para la operación en régimen continuo para el sólido.

En la Figura 4 se pueden observar las etapas que ocurren en la pirólisis térmica en un spouted bed cónico (Elordi, 2010): i) fusión del plástico que recubre las partículas de arena; ii) movimiento cíclico de las partículas recubiertas de plástico durante su desvolatilización.

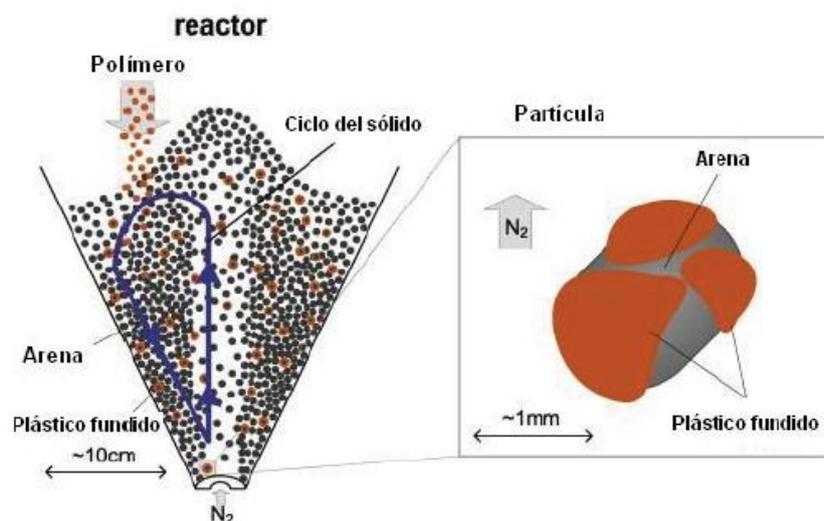
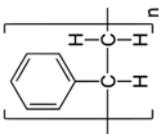
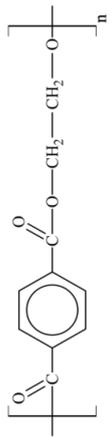


Figura 4. Pirólisis de poliolefinas en reactor de spouted bed cónico (Elordi, 2010).

A continuación se muestran los productos obtenidos en la pirólisis de diferentes plásticos, a 500°C en spouted bed cónico.

Tabla 1. Productos obtenidos de los diferentes plásticos y su rendimiento.

Plástico	Estructura	Producto mayoritario	Rendimiento (% masa)	Otros productos	Referencia
HDPE	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$	Ceras	70	Parafinas y olefinas C ₅ -C ₁₂	Elordi y cols., 2011
PP	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	Ceras	75	Parafinas y olefinas C ₅ -C ₁₂	Arabiourrutia y cols., 2011
PS		Estireno	62	Aromáticos ligeros	Aguado y cols., 2002
PET		CO ₂ Ácido benzóico	29 27	CO, acetaldehído, otros compuestos oxigenados	Artexe y cols., 2010

Como se puede ver en la Tabla 1 el HDPE y el PP obtienen resultados muy parecidos ya que ambos son poliolefinas, obtienen mayoritariamente ceras, es decir, hidrocarburos lineales C_{21}^+ ya sean parafínicos u olefínicos. El PS obtiene mayoritariamente estireno que es el monómero de dicho polímero. El PET, al ser un plástico oxigenado, los productos formados son totalmente diferentes a los anteriores, al contrario que los otros tres no es selectivo hacia ningún producto en concreto, a partir de este se formarán diferentes compuestos oxigenados como CO_2 , ácido benzoico, etc. El LDPE, LLDPE y el PVC no se han estudiado puesto que los dos primeros son muy similares al HDPE (darían resultados prácticamente iguales), y el tercero al contener cloro formaría ácido clorhídrico, que origina problemas de corrosión y que reacciona dando orgánicos clorados, por lo que presenta problemas operacionales.

Para resolver este problema, se ha propuesto la utilización de aditivos (CaO , $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$) para eliminar el Cl y convertirlo en $CaCl_2$. Estos absorbentes estarían en el lecho, reaccionando con el HCl que se formaría y produciendo $CaCl_2$, este al tener mayor peso molecular y densidad causaría la defluidización del lecho por lo que sería necesario eliminarlo continuamente (Artetxe, 2013).

2.3.2. Reformado

El reformado catalítico con vapor de agua es una de las tecnologías más utilizadas para la obtención de hidrógeno. Otras técnicas de obtención de hidrógeno son la oxidación parcial y el reformado autotérmico.

Las ventajas del reformado con vapor frente a otras tecnologías de producción de hidrógeno son las siguientes:

- Mayor concentración de hidrógeno en el producto (70-80 % en el proceso de reformado con vapor frente a 40-50 % en el los procesos de oxidación parcial y reformado autotérmico, en base seca).
- Menores emisiones de CO_2 por mol de H_2 producido (0.3 en el proceso de reformado con vapor frente a 1 y 1.3 para los procesos de reformado autotérmico y oxidación parcial, respectivamente)
- No hay necesidad de instalación de un compresor para el oxígeno o aire comprimido, y estas instalaciones son las de mayor inversión en una instalación.
- Menor peligro de explosión.
- También es la forma más barata de producción de hidrógeno a gran escala, y de la que se conocen muchos datos (acerca del proceso, reformador, termodinámica, cinética, mecanismo, catalizador) puesto que se lleva a cabo a escala industrial desde los años 30.

Por todas estas ventajas el reformado de hidrocarburos con vapor de agua es el proceso de obtención de hidrógeno más interesante.

El reformado catalítico con vapor de agua es el proceso mediante el cual el metano u otros hidrocarburos se convierten a hidrógeno y monóxido de carbono por reacción con vapor de agua sobre la superficie de un catalizador que, habitualmente, se trata de níquel soportado sobre un óxido metálico.

Las reacciones principales son las siguientes:

- Para el gas natural:



- Para hidrocarburos superiores:



En la mayoría de los casos, el reformado de hidrocarburos con vapor de agua ha sido utilizado para la obtención de gas de síntesis (H_2+CO), para su posterior uso en la producción de metanol o de amoníaco, aunque también para la obtención de hidrógeno.

La reacción de reformado (ecuación 3) es un proceso fuertemente endotérmico ($\Delta H = 1175$ kJ/mol para n-heptano). Excepto para el caso del metano, la reacción (3) es irreversible, y la distribución de productos viene dada por los equilibrios termodinámicos de las ecuaciones (4) y (5) que corresponden, respectivamente, a la reacción de metanación y a la transformación de CO en presencia de agua, conocida esta última como reacción de Water Gas Shift (WGS). Teniendo en cuenta esto, la producción de hidrógeno estará favorecida a altas temperaturas, bajas presiones y altas relaciones agua/carbono en la mezcla de alimentación. Cabe mencionar que en la práctica, la composición en el equilibrio se puede modificar por la aparición de reacciones paralelas o consecutivas.

Los esfuerzos actuales de investigación están enfocados en el desarrollo de catalizadores para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad en un rango amplio de condiciones de operación. Aunque la formación de coque es el inconveniente más importante para los catalizadores basados en níquel, es el metal más empleado en los catalizadores utilizados en el proceso de reformado con vapor de agua, debido a su bajo costo y el funcionamiento a largo plazo.

3. EXPERIMENTAL

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL PLÁSTICO Y EL CATALIZADOR

El experimento se ha llevado a cabo con poliestireno (PS) con el objetivo de analizar el rendimiento en hidrógeno que se consigue con dicho plástico y compararlo con el rendimiento obtenido en anteriores experimentos hechos con diferentes plásticos como el PP, HDPE y PET. Este material ha sido suministrado por Dow Chemical (Tarragona, España) en forma de granza de unos 4 mm de diámetro y debido al buen comportamiento del spouted bed cónico en la pirólisis de materiales plásticos, la granza se ha alimentado directamente. Los valores de sus diferentes propiedades se muestran en la Tabla 2: el peso molecular medio, la densidad real y la polidispersidad (la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número) y la potencia calorífica superior.

Tabla 2. Propiedades del material plástico utilizado.

Plástico	Mw (g mol ⁻¹)	Polidispersidad	ρ (kg m ⁻³)	P.C. (MJ kg ⁻¹)
PS	311,600	2.39	1030	49

Se ha utilizado un catalizador comercial de reformado de Ni. Debido al acuerdo de confidencialidad firmado con la empresa que lo suministra, no se puede desvelar su composición, pero si su formulación química que es NiO, CaAl₃O₄, Al₂O₃.

Este catalizador denominado G90, ha sido suministrado por *Süd Chemie* en forma de anillo perforado (19 x 16 mm), consta de una fase metálica de Ni soportada sobre Al₂O₃ la cual está dopada con Ca.

Este catalizador ha sido molido y tamizado dentro del intervalo de tamaño de partícula 0,4-0,8 mm. Este tamaño ha sido determinado como el óptimo en un estudio fluidodinámico realizado en condiciones de reacción.

3.2. PLANTA PILOTO DE PIRÓLISIS Y REFORMADO CON VAPOR

En la Figura 5 se puede observar el esquema general de la planta de pirólisis y reformado con vapor en línea, corresponde a un diseño original realizado en experiencia previa obtenida en estudios fluidodinámicos en frío (Olazar y cols., 1993) y en la aplicación de esta tecnología a la pirólisis de plásticos (Artetxe, 2013), biomasa (Amutio, 2011) y neumáticos (Lopez, 2008). La planta también dispone de un lecho fluidizado, que se ha utilizado para reformar los productos de la pirólisis.

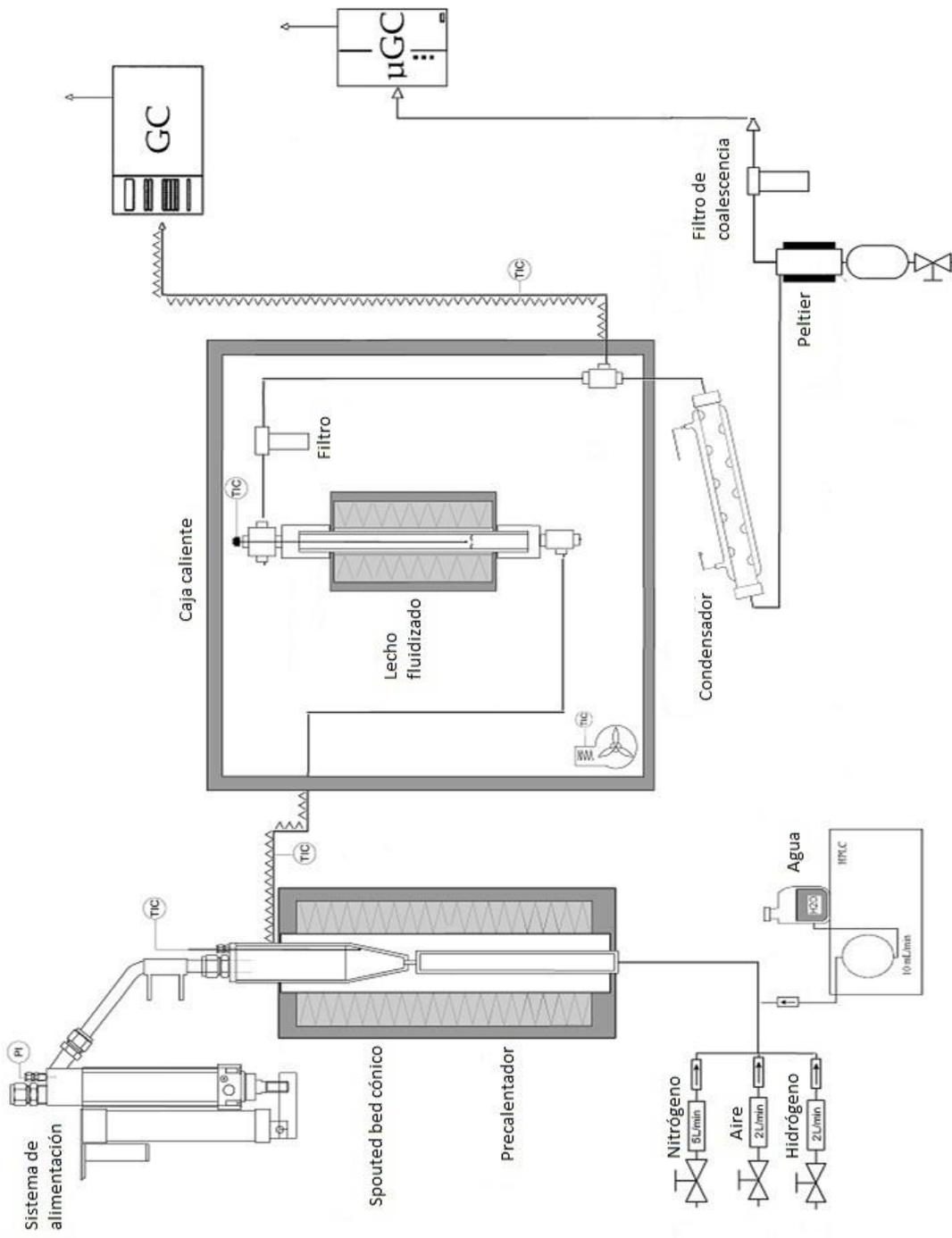


Figura 5. Esquema de la planta piloto para la pirólisis de plásticos y reformado con vapor en línea.

Los componentes de la planta son los siguientes:

- Sistema de alimentación de sólidos
- Sistema de alimentación de gases
- Sistema de alimentación de agua
- Sistema de reacción
- Sistema de separación
- Sistema de análisis de los productos

A continuación se describen todos los componentes anteriormente citados.

Sistema de alimentación de sólidos

El sistema de alimentación de sólidos al reactor de pirólisis consta de un pistón cilíndrico de 2 cm de diámetro y 20 cm de carrera que es actuado eléctricamente. Para facilitar la dosificación del sólido, el alimentador dispone de un vibrador que es accionado mediante un interruptor situado en la unidad de control. Además, dispone de una entrada de 1/8" en la parte superior para introducir una corriente adicional de nitrógeno y así evitar la condensación de vapor en el dosificador. Una vez relleno el alimentador, al elevar el pistón, el plástico cae por rebose al reactor a través de un tubo de 3/4", refrigerado con agua de red que circula en contracorriente. La velocidad de ascensión del pistón es regulada por un controlador Toho 204.

Sistema de alimentación de gases

Por la parte inferior del reactor de pirólisis se pueden alimentar nitrógeno, aire e hidrógeno. Mediante unas válvulas manuales se permite la entrada de cada uno de los gases al sistema y mediante un medidor de flujo másico se regula el caudal de cada uno de ellos. Además, hay unas válvulas antiretorno para evitar que el fluido circule en sentido contrario en la línea.

Sistema de alimentación de agua

Para producir el vapor de agua necesario para el reformado se ha instalado una bomba de dosificación de líquidos de alta presión, tipo HPLC. Se trata de una bomba de desplazamiento positivo con un caudal máximo de diseño de 10 ml/min.

Sistema de reacción

El sistema de reacción está compuesto por un reactor spouted bed cónico para la pirólisis de plásticos y un lecho fluidizado para el reformado con vapor. El lecho fluidizado está ubicado dentro de una caja caliente donde se mantiene una temperatura de 300°C evitando la condensación de los compuestos pesados formados en la primera etapa. El reactor de pirólisis se encuentra en el exterior de la caja.

Reactor de pirólisis

El reactor de pirólisis, tiene dos entradas en la parte superior, una para la entrada de sólidos y otra para el termopar que controla la temperatura. En la parte inferior, se encuentra el precalentador de gases, para elevar la temperatura de los gases hasta la correspondiente al proceso de pirólisis. Este precalentador está relleno de tubos de cuarzo para aumentar la eficacia de la transferencia de calor.

El reactor está situado en el interior de un horno compuesto por una carcasa de acero inoxidable con relleno de fibra cerámica en cuyo interior está situada la resistencia calefactora. Posee 520 mm de longitud y 1250W de potencia y proporciona la energía calorífica suficiente para que se alcance la temperatura necesaria para la reacción, así como la temperatura suficiente para que se precaliente la corriente de gases alimentada.

El agua entra por la parte inferior del reactor de pirólisis. Con el fin de vaporizar esta corriente antes de unirla con la procedente de la mezcla de gases, se sitúa un evaporador.

Reactor de reformado catalítico con vapor

Se trata de un reactor cilíndrico, que tiene una longitud de 440 mm y un diámetro de 1 ½". En el interior del reactor hay una triple malla de acero con el fin de depositar el lecho del catalizador. Los gases procedentes de la pirólisis se introducen por la parte inferior del lecho para generar la fluidización y la salida de los productos se produce por la parte superior del mismo. Se ha utilizado un reactor de lecho fluidizado ya que en estudios anteriores realizados con un reactor de lecho fijo, se observó que se formaba mucho coque taponando el lecho y obstaculizando la reacción (Erkiaga, 2014). Con el reactor de lecho fluidizado se evitan los gradientes de temperatura, minimizando las reacciones secundarias que dan lugar a la formación de coque. El reactor está situado en el interior de un horno compuesto por una carcasa de acero inoxidable con relleno de fibra cerámica en cuyo interior está situada la resistencia calefactora. Posee 305 mm de longitud y 550W de potencia y proporciona la energía calorífica suficiente para alcanzar temperaturas de hasta 800°C.

Sistema de separación

Los gases procedentes de la pirólisis abandonan el reactor por la parte superior y una vez que abandonan el lecho fluidizado, siguen por una serie de elementos para la separación líquido-gas. Primero los gases atraviesan un filtro donde se retienen las partículas de coque que se han podido arrastrar del reactor de reformado. La corriente de salida es conducida hasta una temperatura que permite llevar una muestra a análisis por cromatografía de gases y el resto se lleva a un refrigerador, donde los productos de reacción circulan por el tubo y el agua por fuera.

La corriente de salida del condensador fluye hacia un depósito de 150 ml de capacidad en el que tiene lugar la condensación de los productos con menor punto de licuefacción. Este depósito se refrigera hasta una temperatura de 2-3°C aproximadamente, mediante una célula Peltier, que se activa automáticamente con el encendido de las unidades de control. Los productos condensados son recogidos en un depósito de 0.5 l situado en la parte inferior.

Los productos no condensados pasan por un filtro de coalescencia, con el fin de asegurar que los gases son enviados limpios al sistema de análisis.

Sistema de análisis de los productos

El análisis de los productos se ha realizado en línea, utilizando para ello un cromatógrafo de gases *Varian 3900* (GC) para todos los productos volátiles y un micro-cromatógrafo de gases *Varian 4900* (μ GC) para los compuestos más ligeros.

3.3. ANÁLISIS EN LÍNEA DE LOS PRODUCTOS

Con el fin de realizar la cuantificación de los productos, la corriente de productos volátiles que abandona el segundo reactor ha sido analizada en línea utilizando un cromatógrafo de gases *Varian 3900*. Después de condensar los productos más pesados, los gases permanentes han sido analizados en un micro-cromatógrafo de gases *Varian 4900*, para realizar la cuantificación de los compuestos que no se pueden cuantificar con el primero.

3.3.1. Cromatografía de gases

El cromatógrafo de gases *Varian 3900* consta de una válvula de muestreo, un inyector y un detector de ionización de llama (FID).

Cuando la corriente de productos abandona el segundo reactor y antes de la condensación, una pequeña fracción de esta corriente es enviada al cromatógrafo de gases a través de una línea termostaticada a 280°C para evitar así la condensación de los productos más pesados. El flujo se consigue con una bomba de membrana conectada al venteo del cromatógrafo.

En la Figura 6 se muestra el esquema de la válvula de muestreo del cromatógrafo.

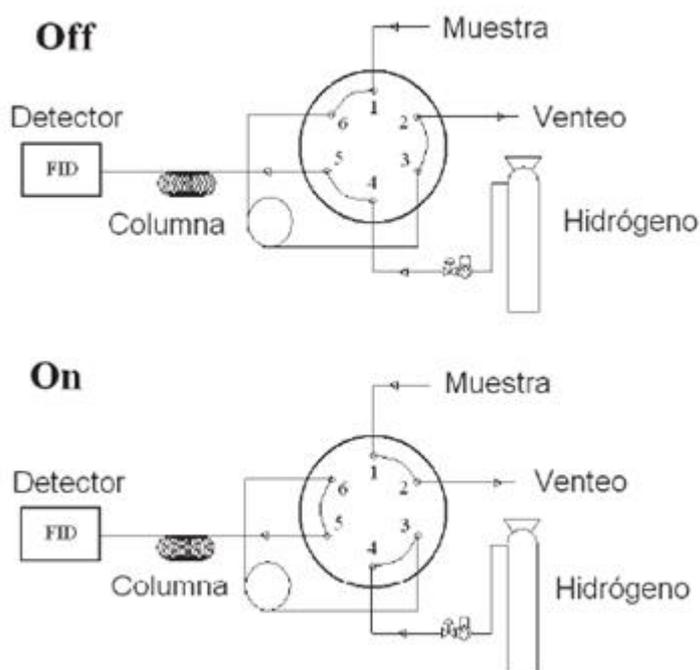


Figura 6. Esquema de la válvula de muestreo del cromatógrafo *Varian 3900*.

Como se puede observar, en la posición “off” la muestra circula por el *loop* impulsada por la bomba de succión y después es enviada a la atmósfera. El H₂ que actúa como gas portador atraviesa la columna y llega finalmente al detector. Mediante un actuador neumático se hace girar la válvula para pasar al modo “on”. En este caso, el H₂ se hace pasar por el *loop*, de modo que arrastra su contenido enviándolo al inyector, donde una pequeña parte de la muestra se inyecta en la columna y el resto se envía al venteo.

En la Figura 7 se puede observar uno de los cromatogramas obtenidos con una de las muestras enviadas al equipo. A partir de este cromatograma, el programa de ordenador integra directamente los picos de este gráfico dando sus respectivas áreas. Hay que señalar, que el equipo separa los compuestos por su peso molecular por lo que los compuestos más ligeros saldrán primero, luego la temperatura irá subiendo en rampa ($30^{\circ}\text{C min}^{-1}$) hasta 305°C para que los compuestos pesados no tarden en salir y finalmente no quede ningún resto de la muestra en la columna.

Las áreas obtenidas, son proporcionales a porcentajes en masa contenidos en la muestra, por lo tanto se pueden coger estos datos directamente, lo que el programa no dice es a que compuesto corresponde cada pico. Esto se sabe de antemano, metiendo diferentes compuestos uno a uno, utilizando la misma rampa de temperatura, se mirará en que tiempo sale cada uno.

En la siguiente figura se puede observar que el primer pico sale aproximadamente en el minuto 2.5 y corresponde al metano, etano y etileno, justo después aparece el pico del propano y propileno, y luego sucesivamente el del benceno, tolueno, xileno y estireno. A partir de ahí aparecerán hidrocarburos mayores (C_9^+). Puesto que los dos primeros picos corresponden a más de un compuesto, es necesario el microcromatógrafo de gases para cuantificarlos.

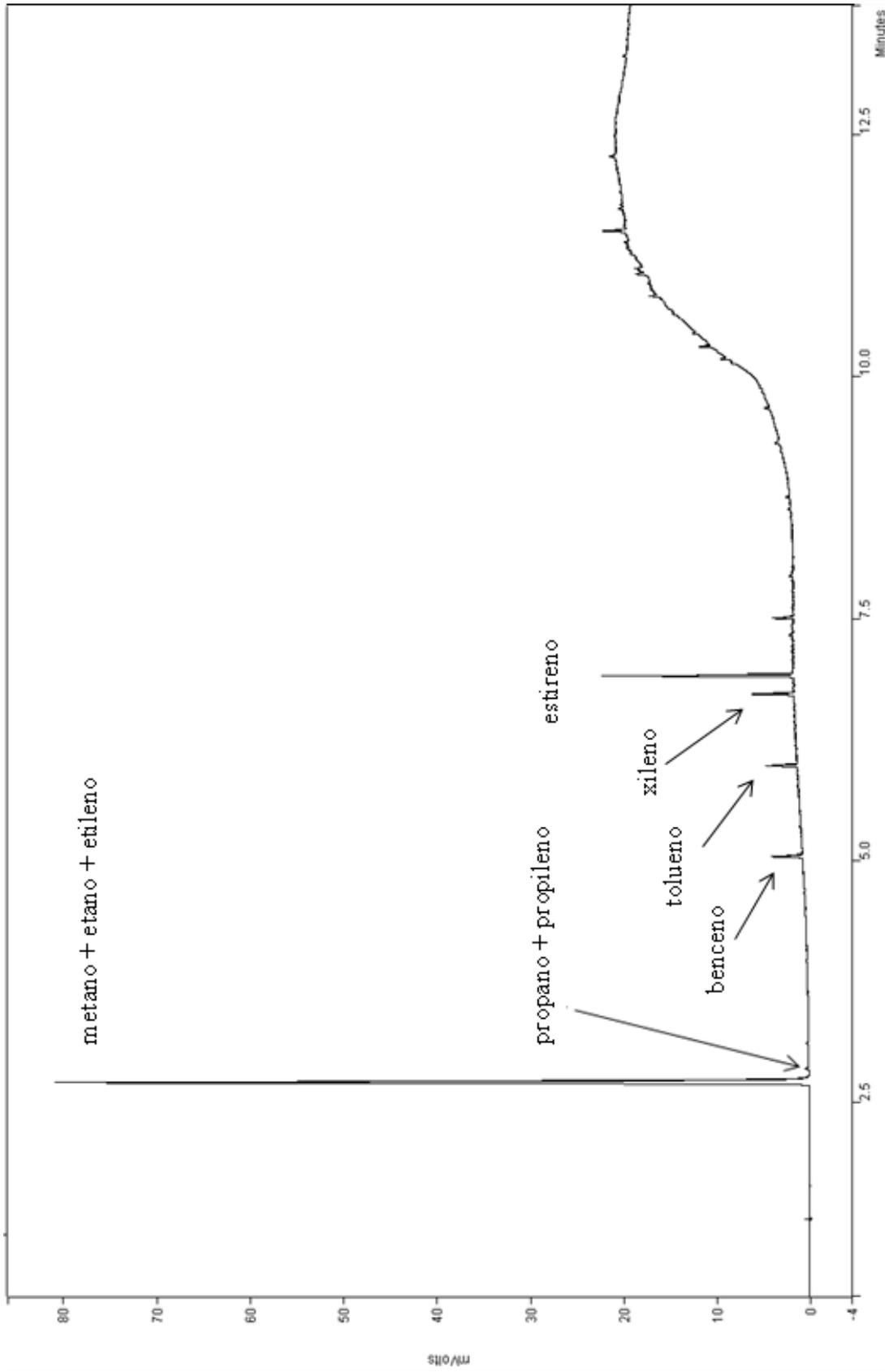


Figura 7. Ejemplo de un cromatograma obtenido con el GC.

3.3.2. Micro-cromatografía de gases

El micro-cromatógrafo de gases *Varian 4900* se ha utilizado para analizar los compuestos que no es posible analizar en el anterior, es decir los gases permanentes. La corriente de salida del reactor de reformado, tras enviar una pequeña fracción al cromatógrafo, pasa por un condensador para condensar todos los volátiles y recogerlos, y después enviar solo los gases permanentes al micro-cromatógrafo. Este cromatógrafo consta de cuatro canales compuestos por cuatro módulos analíticos, que incluyen inyector, columna y detector (TCD):

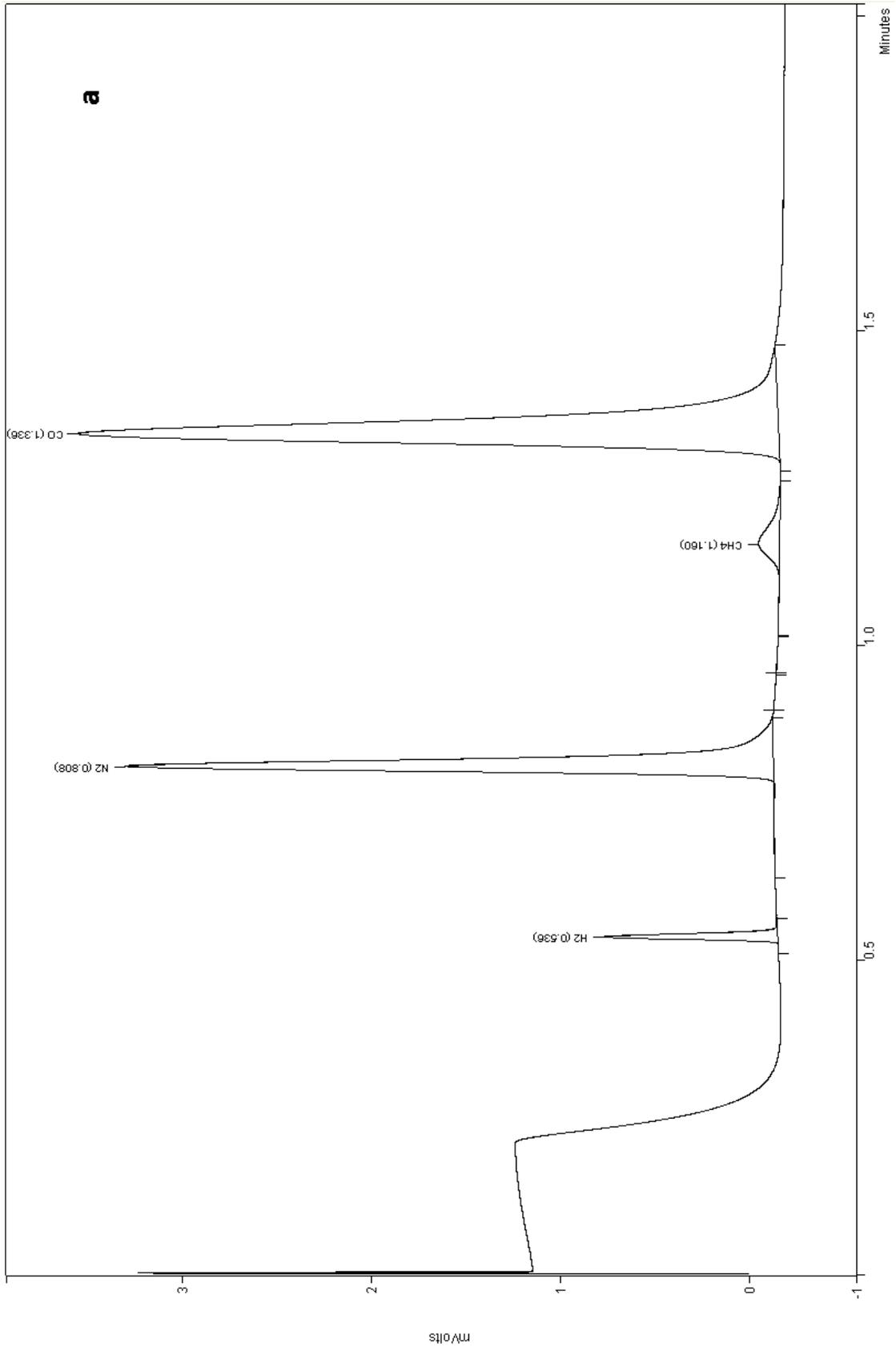
- Canal analítico 1: Este canal está configurado para el análisis de H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO.
- Canal analítico 2: En este canal se analizan el CH₄, CO₂, etileno, propileno y propano.
- Canal analítico 3: Está configurado para el análisis de hidrocarburos C₆-C₁₂.
- Canal analítico 4: Se analizan el etano, etileno, propano, propileno e hidrocarburos C₄-C₆, incluyendo los isómeros de butenos y pentenos.

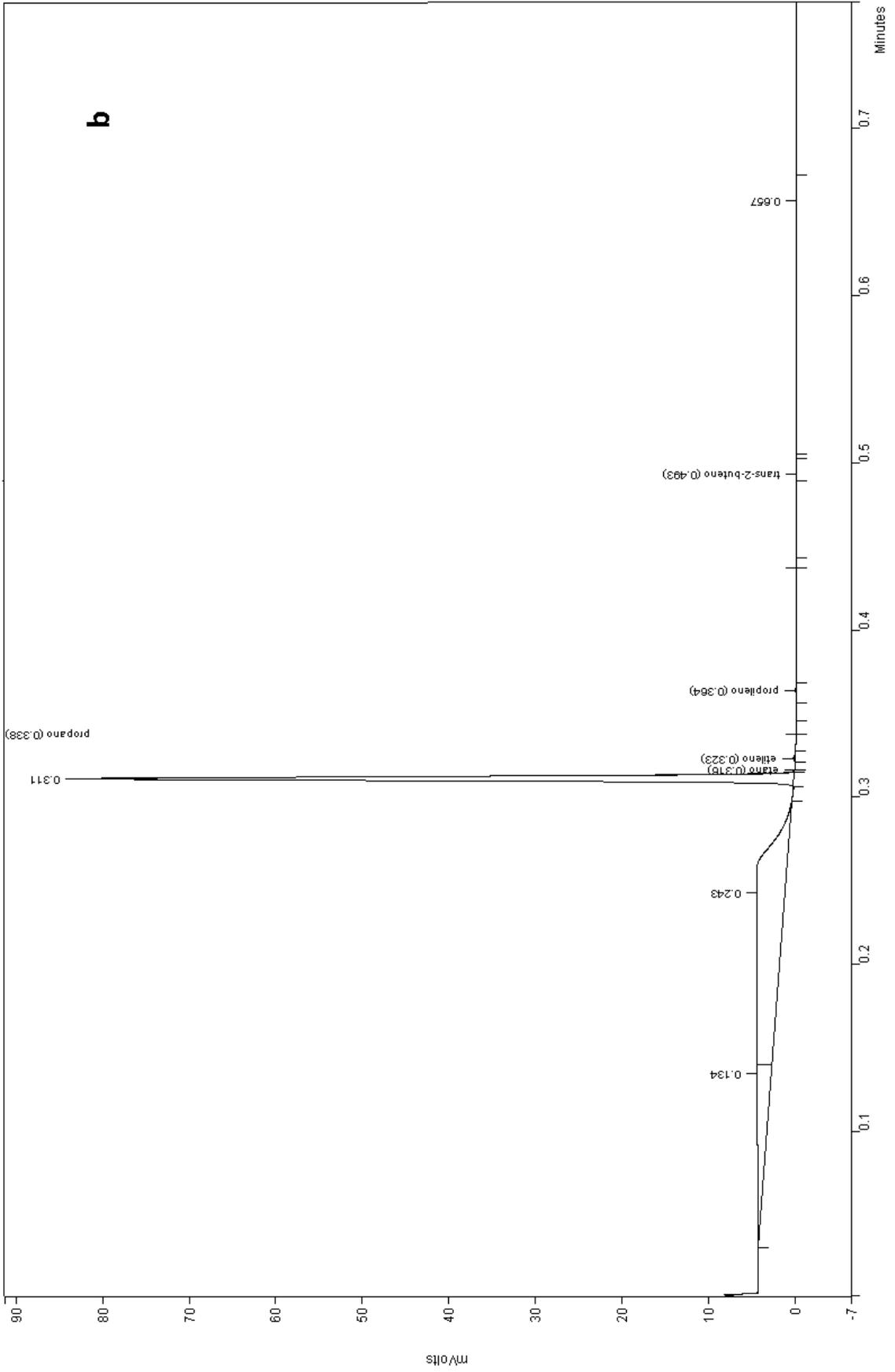
En el caso del micro-cromatógrafo, a diferencia del anterior, los picos aquí conseguidos no son proporcionales a las concentraciones, por lo que es necesario hacer una curva de calibración para cada compuesto y relacionar el pico con su correspondiente concentración. Esta curva se ha conseguido inyectando varias mezclas con diferentes concentraciones de cada compuesto (conocidas) y apuntando el pico que emite cada concentración. De esta manera se ha conseguido relacionar los picos con sus respectivas concentraciones. Los factores de calibrado son los que aparecen en la Tabla 3.

Tabla 3. Factores de calibrado en el micro-GC para los compuestos identificados.

Compuesto	TCD1	TCD2	TCD3
Hidrogeno	376	-	-
Metano	4.2	2.1	-
CO	3.5	-	-
CO ₂	1.7	-	-
Etileno	-	2.8	4.3
Etano	-	2.8	4.2
Propileno	-	1.8	3.5
Propano	-	1.7	3.3

En la Figura 8 se muestran los cromatogramas obtenidos en los canales A, B y D.





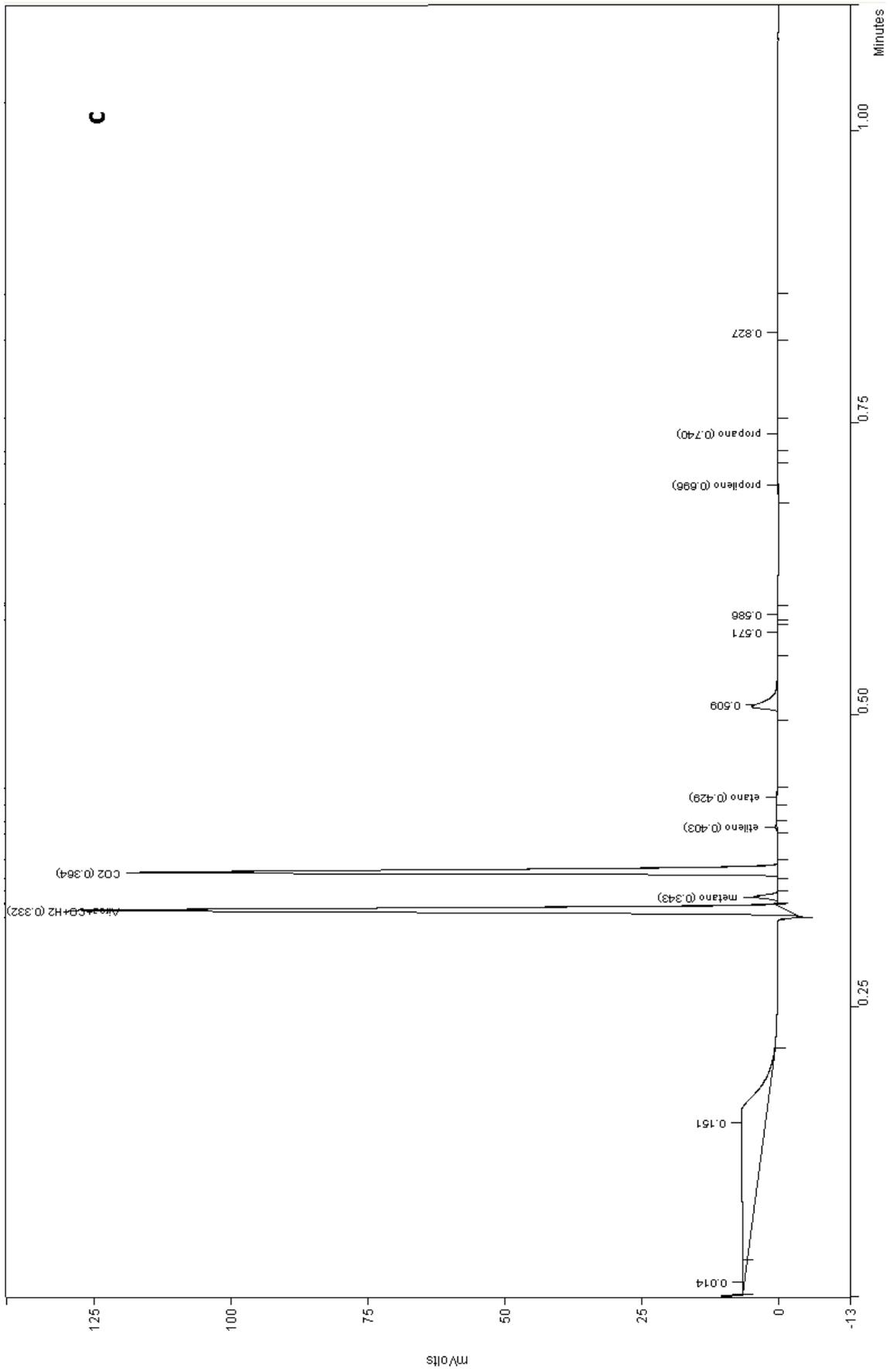


Figura 8. Ejemplo de un cromatograma obtenido con el micro-GC, a) canal A, b) canal B y c) canal D.

3.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN

Los ensayos de pirólisis se han realizado a presión atmosférica y 500°C. Se ha utilizado esta temperatura puesto que se ha demostrado en estudios anteriores que es la temperatura mínima para operar de forma satisfactoria evitando la defluidización del lecho, minimizando los requerimientos energéticos.

Dos parámetros de interés para la correcta operación del proceso son la masa del lecho y el caudal alimentado. El plástico se ha alimentado de manera continua con un caudal de 0.75 g/min. El caudal de vapor alimentado ha sido de 3 ml/min, por lo que la relación vapor/alimentación utilizado es de 4. Con el objetivo de evitar la defluidización del lecho y asegurar un movimiento vigoroso en todo el reactor spouted bed cónico, se han utilizado 50 g de arena de 0.3-0.355 mm. Además, esta arena asegura la isothermicidad del lecho y una alta transferencia de calor al plástico alimentado. Para la reacción de pirólisis en el reactor de spouted bed cónico hace falta un agente fluidizante inerte. Normalmente se utiliza nitrógeno, pero en este caso es el agua ya que es necesaria para la segunda etapa de reformado y no interfiere en la reacción de pirólisis a esta temperatura de 500°C, además, así, los gases de salida (el producto) no están diluidos en nitrógeno y no es necesaria su posterior separación.

El reformado con vapor se ha llevado a cabo a 700°C, ya que en estudios anteriores se ha comprobado que es la óptima en el caso del HDPE, y en los RSU este es el mayoritario (junto con LDPE y LLDPE, que obtienen resultados parecidos) y normalmente su separación no es posible a la hora de revalorizarlos.

En el lecho fluidizado, se ha utilizado un lecho de 25 g, compuesto por 12.5 g de catalizador con un tamaño de 0.4-0.8 mm y 12.5 g de arena con un tamaño de 0.3-0.355 mm. El tamaño del catalizador y arena utilizados se han elegido a partir del estudio fluidodinámico realizado para un buen funcionamiento del lecho fluidizado. Por lo que el tiempo espacial utilizado ha sido de $16.7 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ min g}_{\text{plástico}}^{-1}$.

Antes de realizar los experimentos, se ha reducido el catalizador en una corriente de 10% de hidrógeno en nitrógeno a 710°C durante 4h. Estas condiciones se han mostrado adecuadas en estudios previos. También se ha calibrado la velocidad del alimentador para conseguir que se alimenten 0.75 g/min de plástico.

Como el catalizador se va desactivando debido al coque que se forma y lo recubre, es necesario analizar la corriente de salida durante todo el proceso, puesto que el rendimiento de los productos irá disminuyendo conforme avanza la reacción y se forma coque.

Puesto que el cromatógrafo tarda aproximadamente 20 minutos en analizar la muestra que se le envía no se puede hacer la reacción completa en una sola vez, por lo que cada 6-7 minutos (una vez alcanzado el estado estacionario) más o menos se ha parado la reacción para analizar los productos de salida. El micro-cromatógrafo no tiene este problema puesto que solo tarda unos 2 minutos en hacer el análisis. Por lo tanto, se empieza a alimentar el plástico, una vez que se consigue el estado estacionario (la temperatura se estabiliza) y se observa un aumento de presión (eso quiere decir que en el spouted bed ya se están formando gases, que ya se está dando la reacción) se coge como tiempo cero y se pincha, es decir, se envía una muestra, durante los 6 minutos que se va cogiendo el tiempo unas dos veces en el micro-cromatógrafo y una vez en el cromatógrafo. Tras los 6 minutos se para y se espera hasta que el cromatógrafo analice la muestra que se le ha enviado para repetir este proceso de nuevo.

Al final, se ha hecho una reacción de 124 minutos (2 horas aproximadamente) alimentando 93 g de plástico.

4. RESULTADOS

En este proceso, la segunda etapa de reformado catalítico se realiza en reactor de lecho fluidizado y los reactivos son los volátiles que se han formado en la pirólisis de PS en el reactor de spouted bed cónico. En el Apartado 4.1 se describen los resultados de la etapa de pirólisis y en el Apartado 4.2 los del reformado.

4.1. PIRÓLISIS DE PS CON VAPOR A 500°C (PRIMERA ETAPA)

Debido a la baja capacidad de transferencia de calor que tienen los materiales plásticos y a la adherencia del plástico fundido para la pirólisis continua de este tipo de materiales, es necesario el uso de un reactor que asegure una buena transferencia de calor y de materia. Por otro lado, ya que el proceso de pirólisis transcurre con el plástico fundido recubriendo las partículas de arena del lecho, es importante conseguir la uniformidad de este recubrimiento y que la película reactante de plástico sea lo suficientemente pequeña para que la pirólisis sea eficaz y sin grandes gradientes de temperatura. Además, son necesarias unas condiciones de operación que aseguren el movimiento vigoroso del lecho en todo momento. Hay que mencionar que para conseguir este movimiento se suele introducir un inerte (N_2), pero en este caso se introduce vapor de agua ya que es necesario para la reacción de reformado, y en estas condiciones actúa como inerte obteniendo resultados similares a los que se obtendrían con el nitrógeno. A continuación, se describe la caracterización de dichos volátiles.

Tabla 4. Rendimiento de los productos de pirólisis de PS a 500°C.

Compuesto	Rendimiento (% masa)
Metano	8.3
C ₂ -C ₄	7.7
C ₅ -C ₈ no aromáticos	1.8
Benceno	4.6
Tolueno	7.1
Xileno	5.2
Estireno	62.1
C ₉ ⁺	3.2

Como se puede ver, el producto mayoritario es el estireno, éste es el monómero del poliestireno, y es debido al movimiento vigoroso que tienen las partículas, que supone una buena transferencia de calor y materia por el buen contacto de las fases sólido-gas. También influye el bajo tiempo de residencia del gas, ya que se minimizan las reacciones secundarias de los productos primarios formados por la pirolisis, es decir, se evita el craqueo del estireno para dar hidrocarburos menores.

Estos volátiles que se han producido en la pirólisis junto con el vapor de agua, son la corriente que entra al reactor de reformado. Dicha corriente entra por la parte de inferior, consiguiendo así la fluidización necesaria del lecho (compuesto por arena y catalizador).

4.2. REFORMADO CON VAPOR DE LOS PRODUCTOS DE PIRÓLISIS (SEGUNDA ETAPA)

En este apartado se analizan los siguientes índices de reacción en función del tiempo: conversión, X , y rendimiento de los productos formados, R_i .

La expresión para la conversión se define de la siguiente manera,

$$X = \frac{\text{moles C en el gas}}{\text{moles C alimentados}} \quad (8)$$

Las expresiones para los rendimientos de los compuestos carbonados son las siguientes,

$$R_{CO_2} = \frac{\text{moles C en el } CO_2 \text{ formado}}{\text{moles C alimentados}} \quad (9)$$

$$R_{CO} = \frac{\text{moles C en el CO formado}}{\text{moles C alimentados}} \quad (10)$$

$$R_{CH_4} = \frac{\text{moles C en el } CH_4 \text{ formado}}{\text{moles C alimentados}} \quad (11)$$

$$R_{HCS} = \frac{\text{moles C en los HCs formados}}{\text{moles C alimentados}} \quad (12)$$

Por lo tanto, ya que estos productos son los componentes del gas, la suma de estos rendimientos debe de ser la misma que la conversión.

El rendimiento del hidrógeno se define de la siguiente manera,

$$R_{H_2} = \frac{\text{moles } H_2 \text{ formados}}{\text{moles } H_2 \text{ teóricos}} \quad (13)$$

El término de moles H_2 teóricos, se refiere al supuesto caso ideal de que todos los hidrocarburos contenidos en el gas y el carbono monóxido se reformasen, estando el gas de salida formado únicamente por H_2 más CO_2 .

A continuación se muestran los resultados obtenidos con el catalizador fresco, es decir, a tiempo cero.

Tabla 5. Resultados obtenidos a tiempo cero.

Conversión (%)	99.99
<hr/>	
Rendimiento (%)	
<hr/>	
H ₂	82.57
CO	39.81
CO ₂	60.15
CH ₄	0.00
HCS	0.04
<hr/>	
Composición (% vol)	
<hr/>	
H ₂	65.41
CO	13.77
CO ₂	20.81
CH ₄	0.00
HCS	0.01
<hr/>	
Corrientes de salida (g / 100 g PS)	
<hr/>	
Gas	318.46
Líquido	0.01
Hidrógeno	29.09

Respecto a la tabla anterior, se puede decir que la conversión es prácticamente total, es decir, prácticamente todos los moles de C alimentados se transforman para dar CO, CO₂, CH₄ e hidrocarburos menores y conseguir hidrógeno. En cuanto al rendimiento de H₂, se obtiene un 82.5 % del máximo teórico, es decir, considerando que los volátiles reaccionasen únicamente para dar CO₂ + H₂. Para aumentar este valor habría que ajustar las condiciones de operación: temperatura, tiempo espacial..., teniendo también en cuenta que algunas reacciones (4 y 5) dependen del equilibrio termodinámico. Respecto a los otros rendimientos el mayor obtenido es el del CO₂, 60.15 % seguido del CO, 39.81 %. Se puede observar que prácticamente todo lo que se produce es gas (318.46 g /100 g PS), donde la cantidad de hidrógeno supone 29.09 g. El gas producido estará formado por el PS convertido y por el agua reaccionada, que en este caso será de 218.46 g/100 g PS, por lo que se está operando con exceso de agua para favorecer las reacciones de reformado y water gas shift.

Si nos fijamos en la composición del gas: 65.41 % H₂, 13.77 % CO, 20.81 % CO₂ y 0.01 % HCS, se podría utilizar como gas de síntesis una vez purificado y teniendo solo H₂ + CO. Sus principales usos aparecen en la Figura 9.

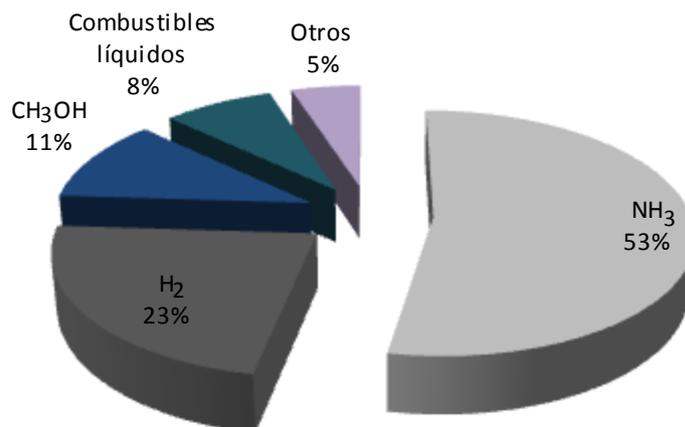


Figura 9. Situación del gas de síntesis en el mercado mundial (Fernandez, 2010).

La mayor parte se destina a refinerías para la obtención de H₂, estando más de la mitad del H₂ producido destinado a la síntesis de NH₃, aunque este también se puede usar para pilas de combustible. En menor medida, pero no menos importante está la obtención de metanol, la compañía Mobil, a su vez, ha desarrollado una metodología para transformar el metanol en gasolina usando un catalizador de zeolita. También el metanol puede ser utilizado para la obtención de formaldehído, o de ácido acético. Por otro lado, está la producción de combustibles líquidos a través de la reacción Fischer-Tropsch, los procesos implicados en convertir el gas de síntesis a parafinas, olefinas y productos oxigenados, es decir, combustibles de automoción, a través del empleo de la reacción Fischer-Tropsch se conocen como procesos “gas-to-liquids”.

Se ha estudiado el proceso respecto al tiempo para estudiar la desactivación del catalizador.

En la Figura 10 se muestra la conversión respecto al tiempo. Como puede observarse, la conversión máxima, 99.99 %, se consigue a tiempo cero y después va disminuyendo. Esto es debido a que, a tiempo cero el catalizador es fresco y su actividad es la máxima posible consiguiendo así la mayor conversión de los productos en la reacción de reformado. Conforme se va dando la reacción, es decir va pasando el tiempo, el catalizador va perdiendo su actividad (se desactiva) por la formación de coque y la reacción de reformado va siendo cada vez menos eficaz disminuyendo así la conversión.

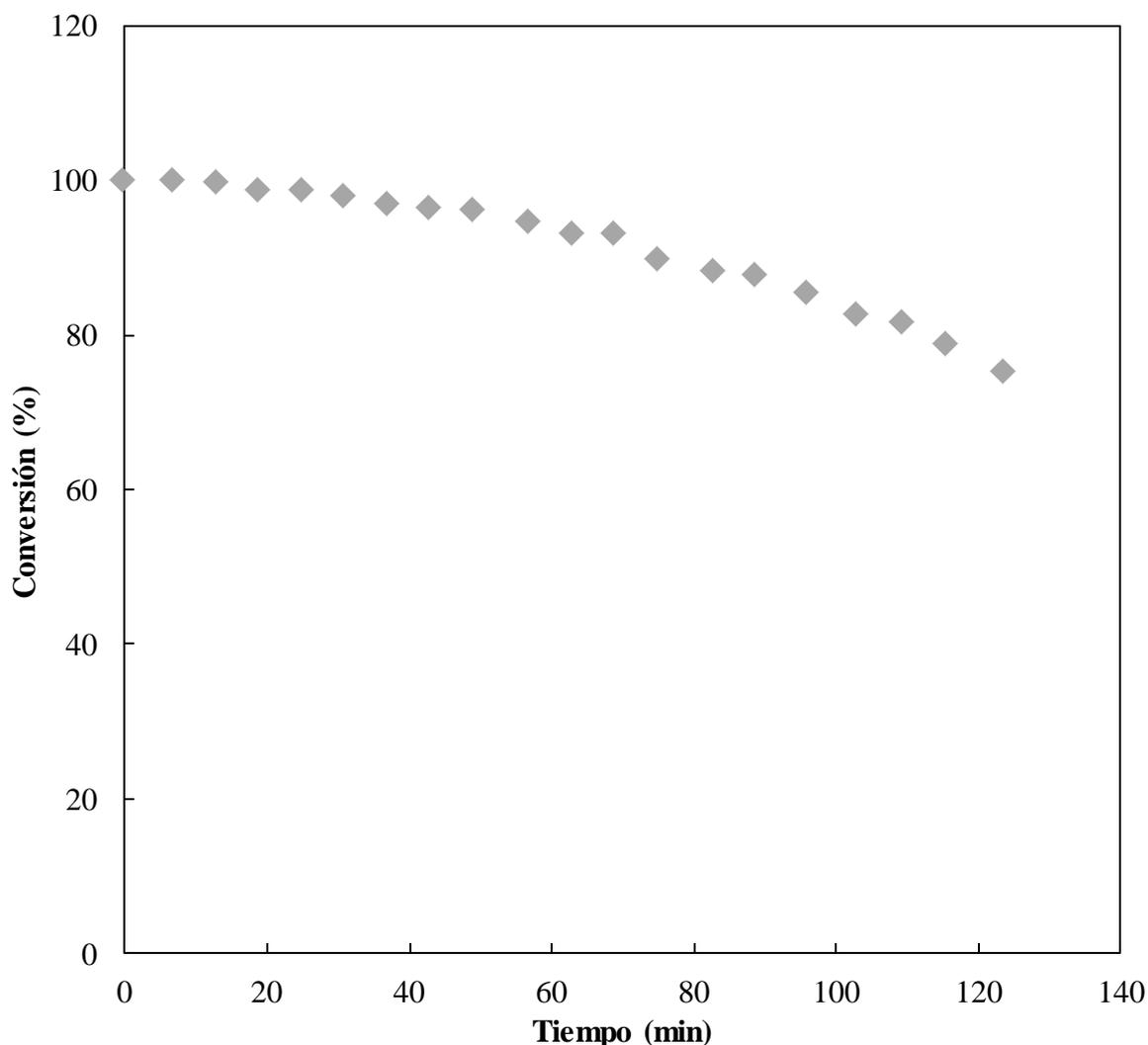


Figura 10. Variación de la conversión respecto al tiempo.

El coque que se forma, y se deposita en el catalizador, puede formarse a partir de diferentes compuestos. Su análisis se hace por combustión a temperatura programada en termobalanza (TG-TPO), aunque para este proyecto no ha sido posible realizarlo por problemas técnicos. Entre los resultados que da este análisis está la pérdida de masa que sufre el catalizador (por la combustión del coque) respecto al tiempo y su derivada respecto al tiempo. En este caso por ser el catalizador Ni metálico en la combustión se transformaría a níquel óxido ganando peso, por lo tanto, se analizan los gases formados en la combustión para calcular la masa del coque que se ha quemado y la temperatura a la que se quema, para su posible regeneración posterior. Se puede plantear una estrategia reacción-regeneración, operando con reactores en paralelo y mientras en uno se está dando la reacción, en el otro se está regenerando el catalizador desactivado, y después habría que reducirlo ya que se transformaría otra vez en níquel óxido. En este caso, al sacar el catalizador del reactor una vez que se ha desactivado, se ha podido observar que no contiene mucho coque, por lo que, los resultados aquí mostrados no se verán afectados en gran medida.

A continuación, se muestran los rendimientos de los productos en la Figura 11. Como se ha comentado en la figura anterior, el rendimiento de H_2 es máximo, 82.57 %, a tiempo cero ya que el catalizador es fresco y conforme avanza la reacción disminuye. Para el CO_2 ocurre exactamente lo mismo ya que este también es producto del reformado, pues el gas que se

quiere conseguir es H_2 más CO_2 . Como se puede observar en el caso del CO , su rendimiento aumenta a mitad de la reacción más o menos y eso es debido a que al disminuir la actividad del catalizador este reacciona menos con el vapor de agua, dando menos H_2 y CO_2 (reacción Water Gas Shift, 5), esto también se puede deducir porque al principio de la reacción la diferencia entre el rendimiento de CO_2 y de CO es mayor que la diferencia que hay al final; aun así al final su rendimiento también disminuye ya que la conversión total disminuye y esta es la suma de todos los rendimientos (exceptuando la del hidrógeno). En el caso del metano y los hidrocarburos menores, ya que estos son producto de las reacciones secundarias, tienen un rendimiento muy bajo. Se deduce que el catalizador pierde actividad para transformar todos los volátiles que le llegan a fase gas (por eso baja la conversión) y también para la reacción WGS, ya que por ello sube el CO .

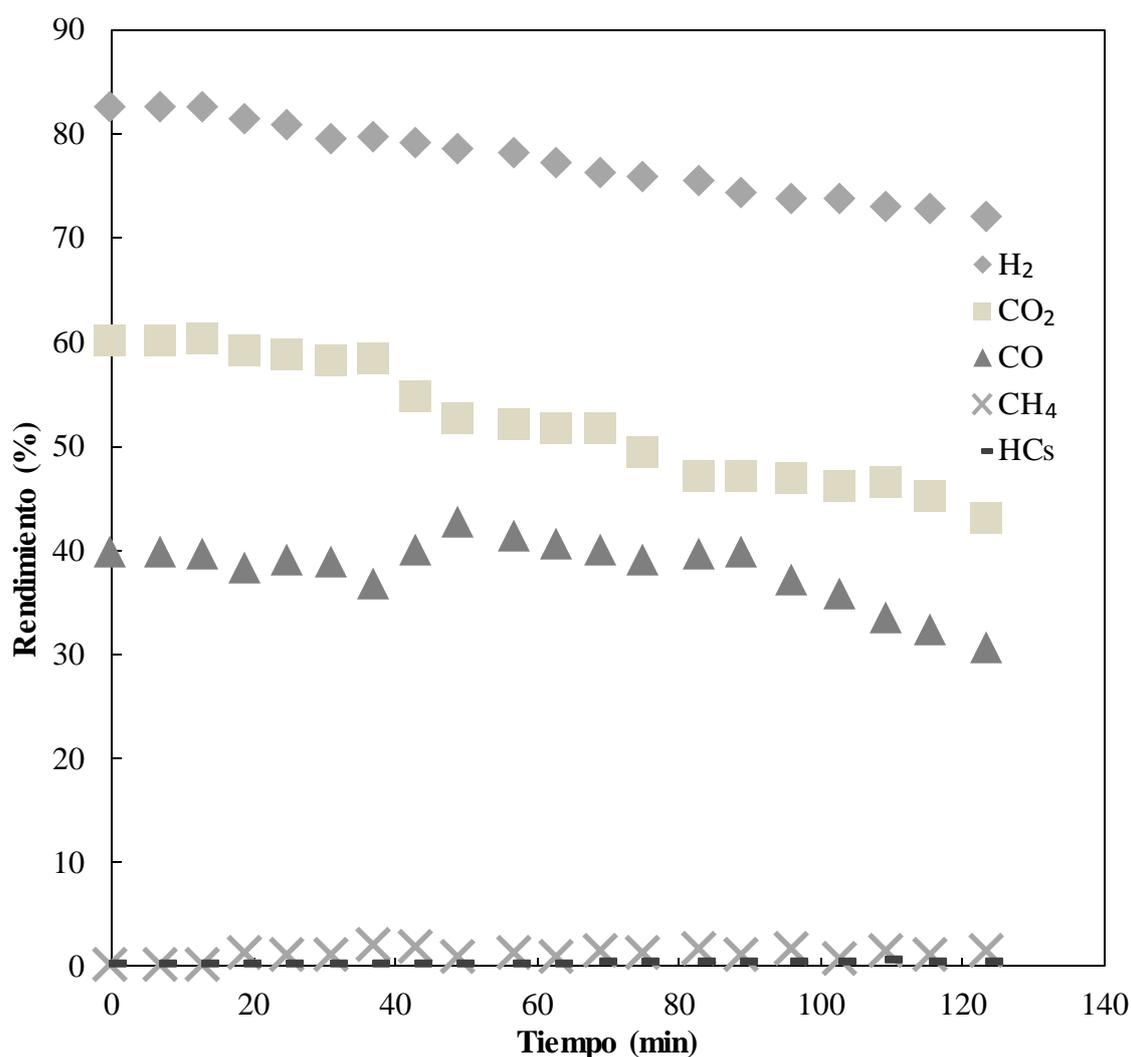


Figura 11. Rendimiento de los productos respecto al tiempo.

En la Figura 12 se muestra la composición del gas respecto al tiempo. Como se puede observar, conforme avanza la reacción, y el catalizador se desactiva, el contenido en volumen del H_2 y el CO_2 en el gas va disminuyendo puesto que se va reformando menos y por lo tanto aumenta el volumen del CO . El contenido en hidrocarburos es muy pequeño.

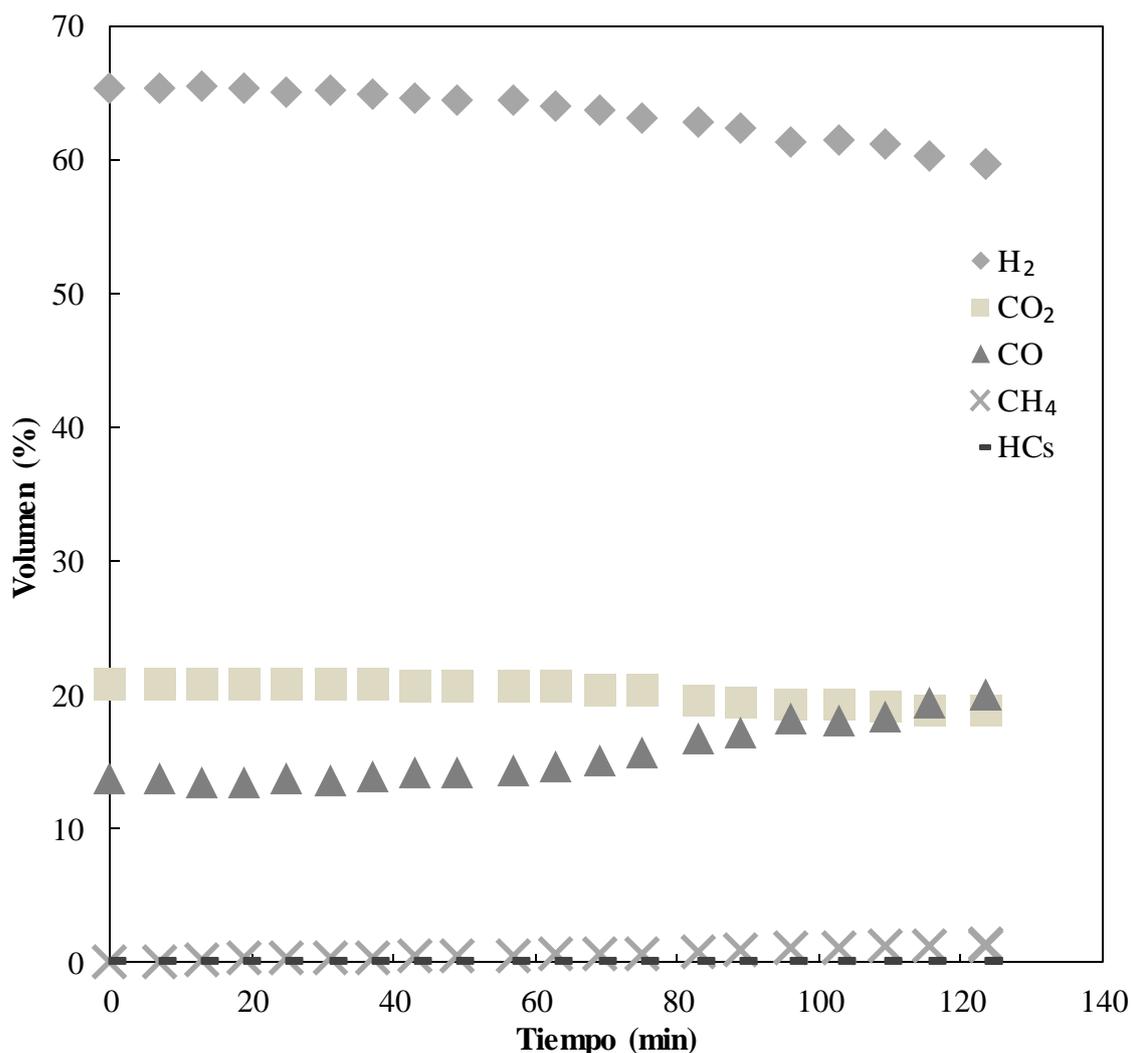


Figura 12. Composición del gas respecto al tiempo.

Las reacciones se han realizado a las condiciones de operación óptimas seleccionadas para el HDPE, ya que es el mayoritario, aunque puede no ser así para el PS, puede que se obtengan mejores resultados con otra temperatura, otro tiempo espacial y otra relación vapor/alimentación. Aun así, los resultados que se obtienen con estas condiciones de operación son muy buenos, y la contribución del PS en los RSU tampoco es muy alta (Figura 2), por lo que estos resultados son satisfactorios.

4.3. COMPARACIÓN CON OTROS PLÁSTICOS

Por último, se han comparado los resultados obtenidos con el PS con otros plásticos estudiados anteriormente como el PP, HDPE y PET a tiempo cero, es decir, cuando el catalizador todavía está fresco y no ha comenzado a desactivarse.

En la Figura 13 se observa la conversión de cada tipo de plástico a tiempo cero. Como puede observarse, la conversión más alta se consigue con el PET, esto es debido a que este plástico contiene oxígeno y por lo tanto el carbono a reformar por cada 100 g de plástico es menor.

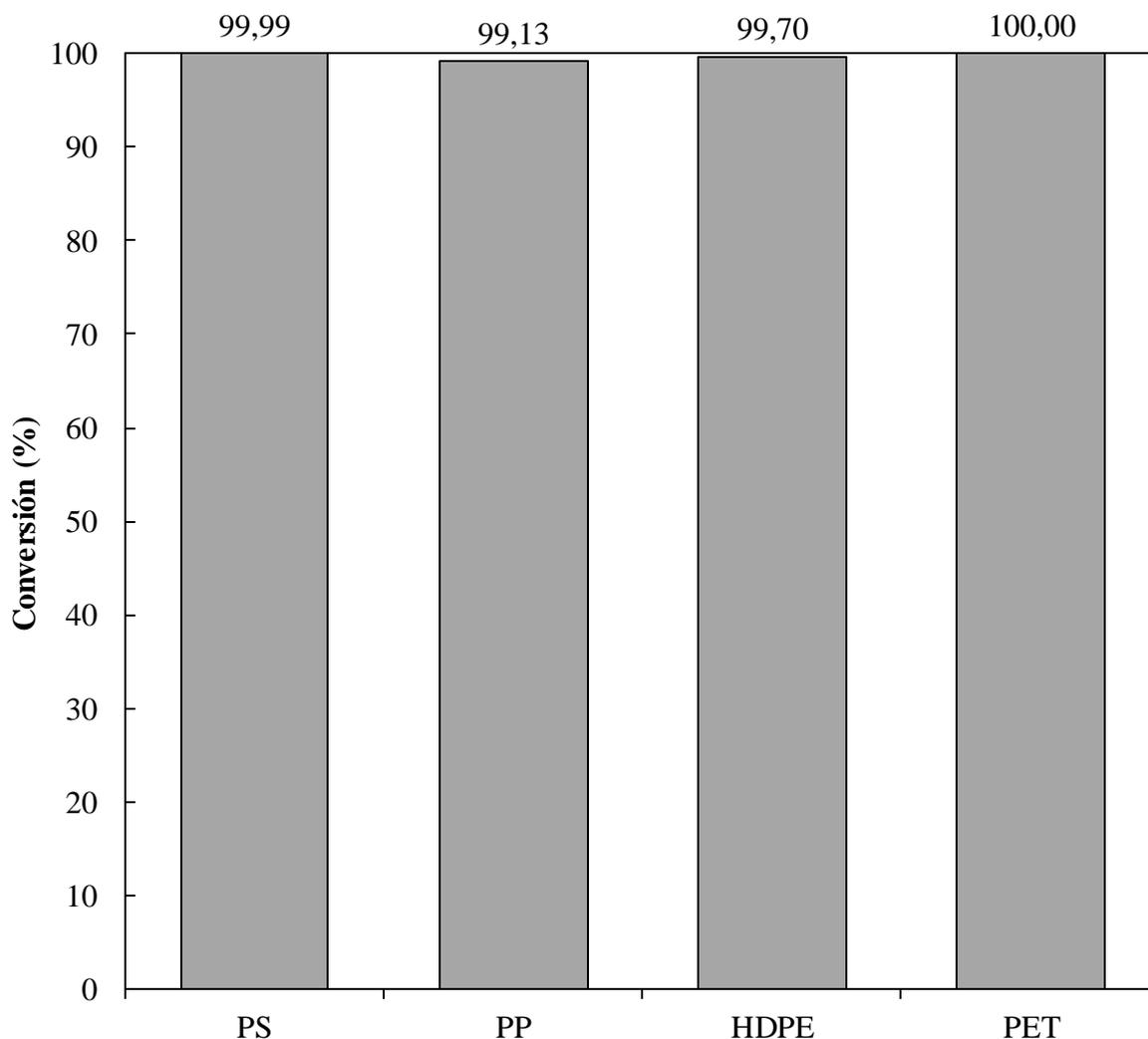


Figura 13. Conversión lograda a tiempo cero de los diversos plásticos.

Se puede decir, que si por separado los plásticos consiguen altas conversiones, su mezcla también daría buenos resultados, puesto que en la realidad dichos plásticos aparecen mezclados (RSU) y su separación no es viable en muchos casos.

En la Figura 14 se observa el rendimiento obtenido de los diferentes compuestos del gas. Se observa una notable diferencia en el rendimiento del H_2 del PET ya que es bastante superior al de los otros tres. Respecto al rendimiento de CO_2 , el del PET es bastante mayor ya que su pirólisis da lugar a mucho CO_2 , como se ha podido ver en la Tabla 1.

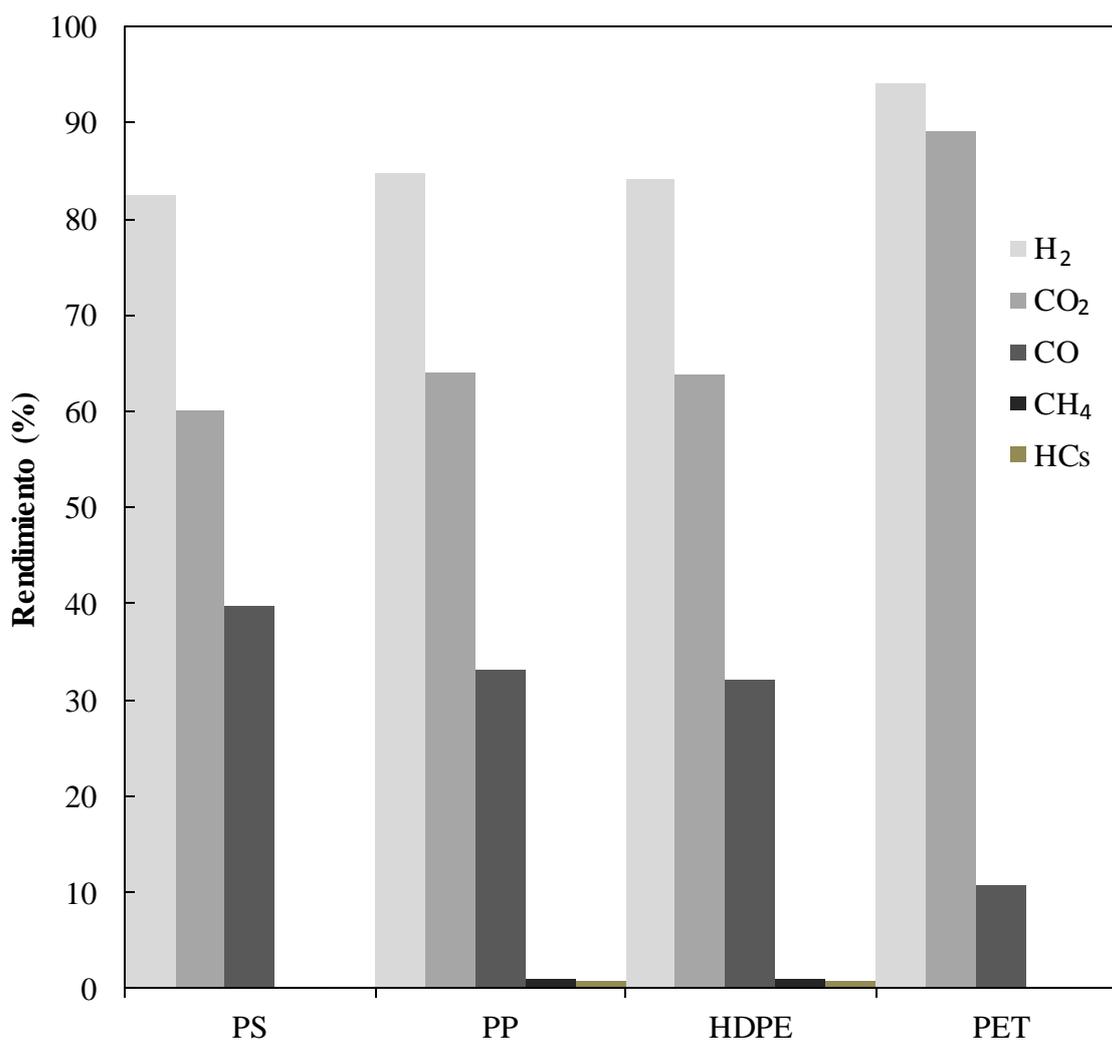


Figura 14. Rendimiento a tiempo cero de los productos contenidos en el gas para los diferentes plásticos.

En la Figura 15 se muestra la composición (% volumen) del gas a tiempo cero de los diversos plásticos. Puesto que la composición es parecida para todos, las posibles aplicaciones propuestas para el PS también son para los otros plásticos.

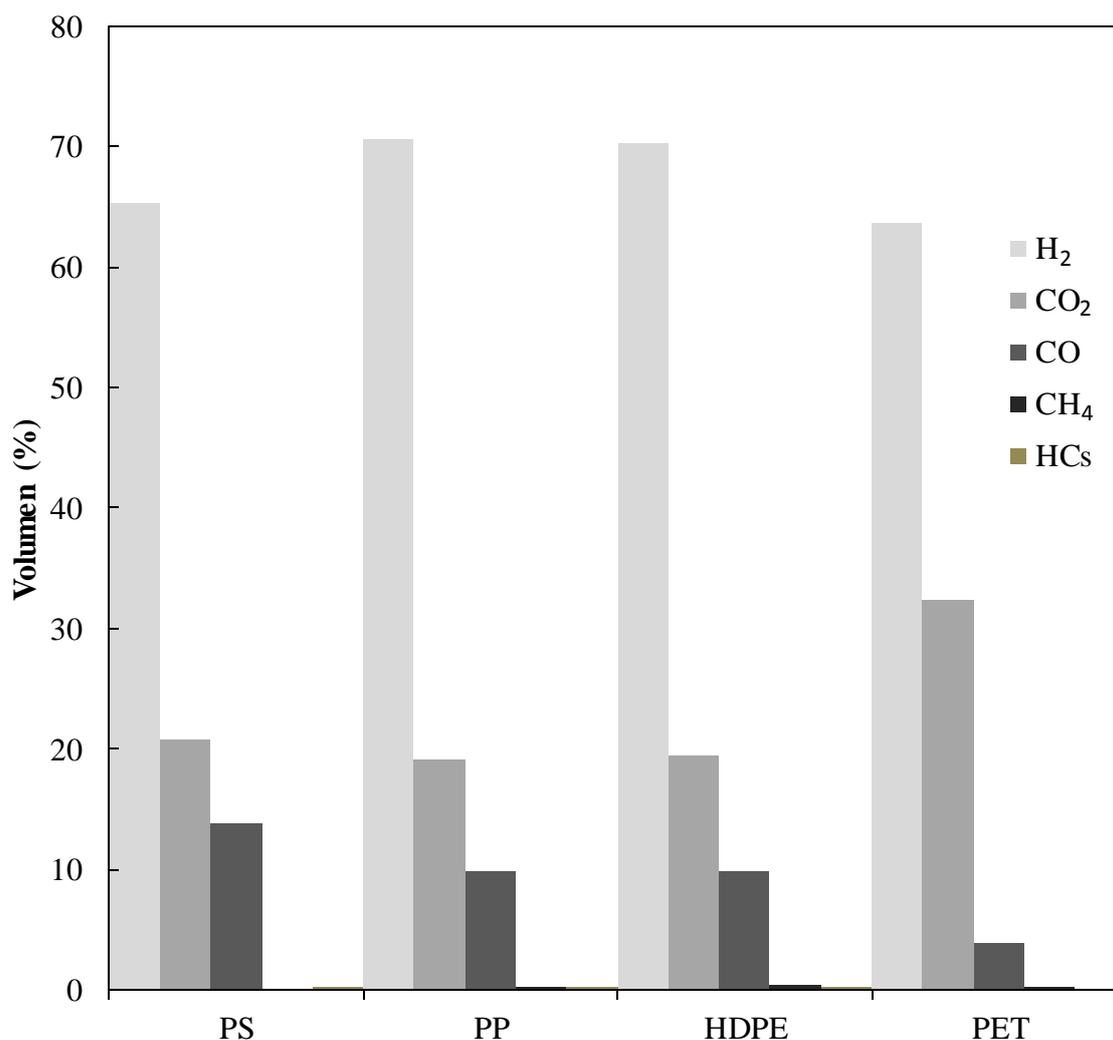


Figura 15. Composición en % volumen de la corriente gaseosa formada.

En la Tabla 6 se muestran las cantidades de las corrientes de salida que se han producido en el proceso por cada 100 g de PS alimentado.

Tabla 6. Cantidades de gas, líquido e hidrógeno producidas por 100 g de plástico alimentado.

	PS	PP	HDPE	PET
Gas	318.46	304.49	300.77	238.34
Líquido	0.01	0.78	1.20	0.00
Hidrógeno	29.09	33.84	32.82	18.21

Los resultados son bastante buenos ya que se forma muy poco líquido con todos los plásticos y mucho gas, aun así con el PET se forma bastante menos gas por la razón anteriormente comentada, y es que al tener menos carbono para reaccionar con el vapor de agua, se produce menos gas a la salida.

El catalizador tiene actividad suficiente para reformar los diferentes tipos de volátiles formados en la pirólisis de estos plásticos, ya sean hidrocarburos de cadena larga (ceras), aromáticos (estireno) u oxigenados (ácido benzoico).

Como puede observarse, la mezcla daría lugar a buenos resultados, y el único cambio en los rendimientos y composición del gas final estaría en la cantidad de PET que puede contener la mezcla, ya que por su naturaleza oxigenada, es el que da los resultados más diferentes.

Por último, quedaría por resolver el problema del PVC. Con la configuración de dos etapas utilizada, se podría eliminar el cloro en el reactor de pirolisis como ya se ha explicado anteriormente por la adición de absorbentes (CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3) y una vez eliminado el cloro, los volátiles formados en su pirólisis no darían mayores problemas para reformarlos en la segunda etapa.

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo de fin de grado, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

Sobre el proceso en dos etapas: pirólisis y reformado en línea

El proceso de dos etapas utilizado es adecuado para la valorización del plástico analizado, el poliestireno, de forma continua. Al darse las dos reacciones necesarias para este proceso (pirólisis y reformado) por separado es posible optimizar cada una de ellas consiguiendo los mejores resultados en cada una y por lo tanto conseguir un mejor resultado del conjunto.

En el reactor de pirólisis se ha conseguido craquear el plástico alimentado, siendo selectivo hacia estireno con un 62.1 % de contenido en volumen en la corriente de salida a 500°C. Esto es debido a la buena transferencia de materia y de calor, del movimiento vigoroso de las partículas y el bajo tiempo de residencia que tiene como características el reactor spouted bed cónico utilizado. Así se consigue una corriente de salida homogénea y de concentración constante que permite aprovechar de forma más eficaz la capacidad de reformado que tiene el catalizador.

Sobre la producción de hidrógeno a partir del poliestireno

A través de los resultados obtenidos, se puede decir que el PS, es un plástico revalorizable, pues, a tiempo cero (con catalizador fresco), la conversión obtenida es muy alta, 99.99 %, es decir con este proceso la cantidad de moles de carbono alimentados que se consiguen reformar es muy grande. En cuanto al rendimiento que se logra en hidrógeno, un 82.57 % del teórico posible, es bastante alto.

En cuanto a las posibles aplicaciones del gas formado, cuya composición en volumen es: 65.41% de H₂, 13.77 % de CO, 20.81 % de CO₂, 0.00 % de CH₄ y 0.01 % de HCs, se encuentra mayoritariamente la producción de H₂ aunque la mayor parte de este se destina a la producción de NH₃, también se podría utilizar para producir metanol y combustibles líquidos entre otros.

Aunque las reacciones se han realizado a las condiciones óptimas para el HDPE, también es adecuado para el PS, como se ha podido observar, ya que consigue buenos resultados, y su aportación a los RSU no es muy alta.

En cuanto a la desactivación que sufre el catalizador, conforme avanza la reacción, se observa que la conversión baja, es decir, el catalizador pierde actividad para reformar los líquidos de la pirólisis y para la reacción WGS, aun así, la composición del gas no varía mucho, aunque sí se observa un aumento considerable en el contenido de CO y una pequeña disminución en el del CO₂ y H₂. Por eso se plantea la estrategia reacción-regeneración.

Sobre la mezcla de los plásticos contenidos en los RSU

El catalizador tiene suficiente actividad para el reformado de los distintos volátiles formados, con muy buenos resultados, como ya se ha explicado anteriormente. Por lo que se pueden tratar los diferentes tipos de plásticos contenidos en los RSU.

Comparando los resultados obtenidos con los obtenidos con otros plásticos, el PET es el que mayor conversión obtiene pues contiene oxígeno y por lo tanto los moles de carbono a

reformar por cada 100 g de PS son menores. Aun así, los cuatro tipos de plásticos logran conversiones muy altas y altos rendimientos en H_2 , lo que da que pensar que su mezcla también daría buenos resultados a la hora de su valorización, ya que la forma en la que se encuentran estos plásticos en la realidad es en mezcla y no por separado, siendo a veces imposible su separación.

Por lo tanto se va a seguir estudiando la viabilidad de la valorización de la mezcla de estos plásticos.

6. NOMENCLATURA

M_w	Peso molecular medio (g mol^{-1})
P.C.	Potencia calorífica (Mj Kg^{-1})
R_i	Rendimiento de i (% , $i = \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{HCs}$)
X	Conversión (%)

Símbolos

ρ	Densidad real (Kg m^{-3})
ΔH	Entalpía (Kj mol^{-1})

Abreviaturas

FID	Detector de ionización de llama
GC	Cromatógrafo de gases
HCs	Hidrocarburos
HDPE	Polietileno de alta densidad
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
PET	Politereftalato de etileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Polivinilo de cloruro
RSU	Residuos sólidos urbanos
TCD	Detector de conductividad térmica
WGS	Water Gas Shift
μGC	Micro-cromatógrafo de gases

7. BIBLIOGRAFÍA

Aguado, R., Olazar, M., Gaisán, B., Prieto, R., Bilbao, J., 2002. Kinetic study of polyolefin pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4559-4566.

Aguado, R., Prieto, R., José, M.J.S., Alvarez, S., Olazar, M., Bilbao, J., 2005. Defluidization modelling of pyrolysis of plastics in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. Proc.* 44, 231-235.

Arabiourrutia, M., Elordi, G., Lopez, G., Borsella, E., Bilbao, J., Olazar, M., 2011. Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 94, 230-237.

Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J., 2010. Operating conditions for the pyrolysis of poly-(ethylene terephthalate) in a conical spouted-bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2064-2069.

Artetxe, M., Producción de olefinas a partir de polietileno por pirólisis y craqueo en línea, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2013).

Al-Salem, A.M., Lettieri, P., Baeyens, J., 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW). *Waste Manage.* 29, 2625-2643.

Amutio, M., Estrategias para la pirólisis rápida de biomasa en reactor de spouted bed cónico, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2011).

Balat, M., 2008. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problem. *Int. J. Hydrogen Energy.* 33, 4013-4029.

Barnes, D.A., Galgani, F., Thomson, R.C. & Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B.* 364, 1985-1998.

Elordi, G., Pirólisis térmica y catalítica de poliolefinas en un reactor de spouted bed cónico, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2010).

Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., 2011. Product yields and compositions in the continuous pyrolysis of high-density polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 6650-6659.

Erkiaga, A., Gasificación con vapor de biomasa y plásticos en spouted bed cónico. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2014).

Fernandez, Y., Tratamientos térmicos asistidos con microondas en procesos de valorización energética. Tesis doctoral, Universidad de Oviedo, Oviedo, 2010.

Jung, S.-H., Cho, M.-H., Kang, B.-S., Kim, J.-S., 2010. Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Process. Technol.* 91, 277-284.

Kirtay, E., 2011. Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Energy Convers. Manage.* 52, 1778-1789.

Levin, D.E., Chahine, R., 2010. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *Int. J. Hydrogen Energy*. 35, 4962-4969.

López, G., Pirólisis atmosférica y a vacío de neumáticos con alimentación continua en un reactor spouted bed cónico, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2008).

Nir, M.M., Miltz, J., Ram, A., 1993. Update on plastics and the environment: Progress and trends. *Plastics Eng.* 49, 75-93.

Olazar, M., San Jose, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., 1993. Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1245-1250.

Parfitt, J., 2002. En WRAP for Strategy Unit, Government Cabinet, Office, London, UK.