



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

## ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS DE PLÁSTICOS (HDPE) Y REFORMADO EN LÍNEA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

**Alumno/a** *Duque Fernández, María.*  
**Fecha** *Septiembre 2015*

**Director/a**  
Dr./a. Mainer Amutio

**Curso académico**  
2014/2015

# ÍNDICE

<b>1. OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
2.1. PERSPECTIVA GENERAL DE LA GESTIÓN DE RESIDUOS	2
2.2. HIDRÓGENO Y SOSTENIBILIDAD	5
2.2.1. Mercado del hidrógeno	6
2.3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE RESIDUOS PLÁSTICOS.	8
2.3.1. Pirólisis	9
2.3.2. Reformado	10
<b>3. EXPERIMENTAL</b>	<b>13</b>
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL PLÁSTICO Y EL CATALIZADOR	13
3.1.1. Caracterización del HDPE	13
3.1.2. Caracterización del catalizador de reformado	13
3.2. PIRÓLISIS Y REFORMADO EN LÍNEA	15
3.2.1. Planta Piloto de pirólisis y reformado con vapor	15
3.2.2. Condiciones de operación	18
3.2.3. Análisis de los productos	19
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DESACTIVADOS	24
3.3.1. Oxidación a temperatura programada (TPO)	24
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	25
<b>4. RESULTADOS</b>	<b>26</b>
4.1. EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN, RENDIMIENTOS Y COMPOSICIÓN DEL GAS CON EL TIEMPO	26
4.2. ESTUDIO DEL DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR	29
4.2.1. Deterioro de las propiedades físicas	29
4.2.2. Oxidación a temperatura programada	30

4.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	32
4.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	33
4.2.5. Mecanismos de formación de coque	34
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>36</b>
<b>6. NOMENCLATURA</b>	<b>38</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>40</b>

## 1. OBJETIVOS

Debido al creciente consumo de los materiales plásticos y a los problemas medioambientales que éstos generan por su baja degradabilidad, surge la necesidad de reciclarlos, con el objetivo de reducir su depósito en vertederos. Para ello, 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. Sustituyendo así, la producción a partir de fuentes fósiles las cuales emiten grandes cantidades de CO<sub>2</sub>.

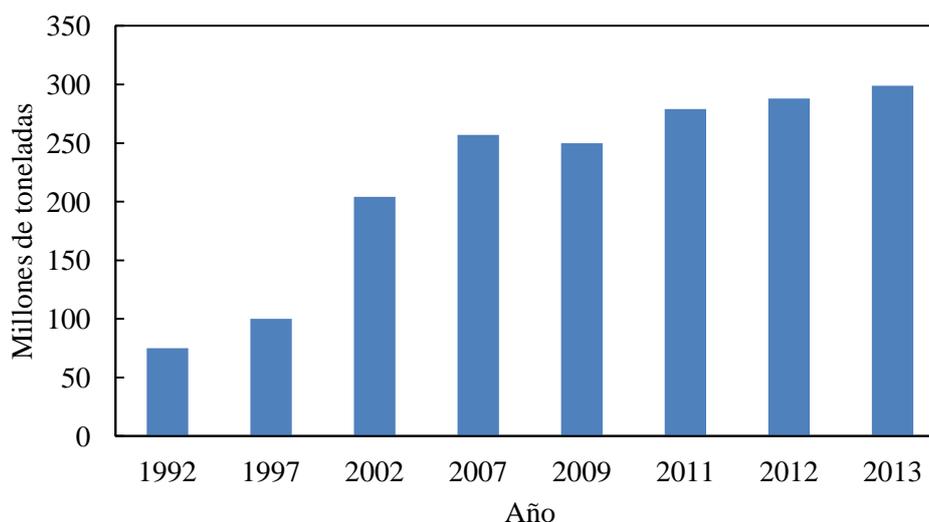
El interés principal de este proyecto es avanzar en la valorización del plástico, HDPE, a través de la pirólisis y posterior reformado con vapor en línea para la obtención de hidrógeno, producto de alto valor añadido. Para ello se ha propuesto una primera etapa de pirólisis en un reactor spouted bed cónico y una segunda etapa catalítica de reformado con vapor en un lecho fluidizado en línea. Partiendo de unas condiciones de operación óptimas para el proceso, se pretende conocer cómo afecta la desactivación del catalizador al proceso a medida que la reacción avanza.

Para la consecución de este objetivo principal, se plantea,

- Determinar los índices de reacción (conversión y rendimientos) y composición del gas obtenido para el reformado de los volátiles formados en la pirólisis.
- Estudiar el efecto de la pérdida de actividad del catalizador de reformado sobre los índices de reacción.
- Estudiar los mecanismos de formación del coque y su estructura a diferentes tiempos de reacción.

## 2. INTRODUCCIÓN

Los plásticos son materiales derivados del petróleo, del que se utiliza aproximadamente el 8% del consumo mundial, que proporcionan grandes beneficios para la sociedad, como su elevada resistencia a las agresiones del medio, su peso más ligero en comparación con otros materiales utilizados para los mismos fines y su precio más económico debido a su alta producción a escala mundial. Es por ello que, como se observa en la Figura 2.1, su consumo ha aumentado considerablemente durante los últimos años. Sin embargo, también representan un problema ambiental global de gran preocupación.



**Figura 2.1.** Incremento del consumo mundial de plástico en los últimos 20 años. PEMRG, 2013.

Una de las desventajas es su baja degradabilidad, ya que pueden tardar entre 100 y 1000 años en eliminarse dependiendo del tipo de plástico, lo cual constituye un claro inconveniente si su uso es inadecuado. Provoca una elevada generación y acumulación de residuos poliméricos en los vertederos, dañando ecosistemas naturales de manera irreversible y alterando el paisaje, además de originar una fuerte producción de metano en su descomposición.

Debido a la problemática causada se están buscando alternativas al almacenamiento, lo que ha provocado un avance en el desarrollo de tecnologías para valorizar los plásticos, convirtiéndolos eficaces a gran escala y económicamente viables.

### 2.1. PERSPECTIVA GENERAL DE LA GESTIÓN DE RESIDUOS

La valorización total de los residuos persigue recuperar los componentes en su totalidad para fabricar nuevos productos.

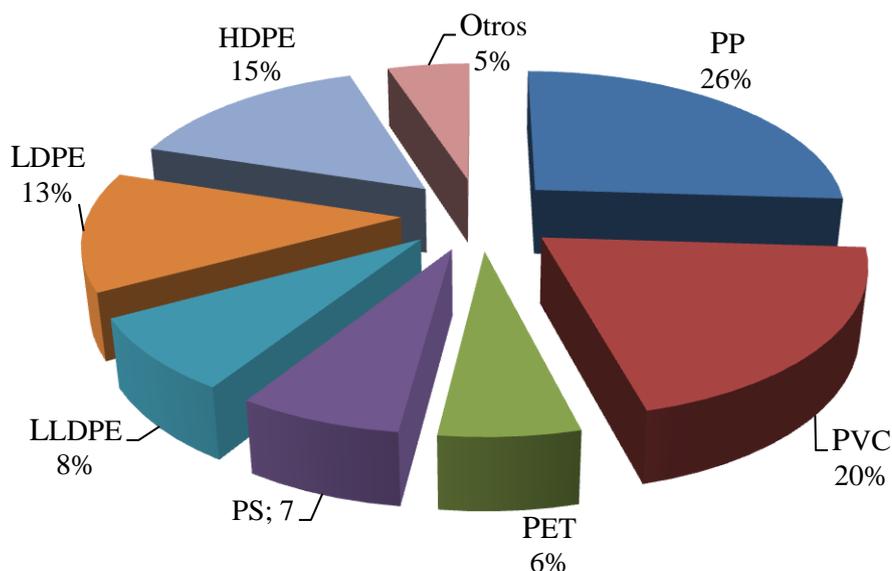
Los residuos plásticos se pueden clasificar en dos grupos: los residuos de fabricación y de transformación y los residuos de postconsumo:

- **Residuos de fabricación y transformación**

Están formados por los desechos producidos en las plantas productoras de los polímeros o en las plantas de transformación de los polímeros (materiales fuera de especificación, recortes...)

- **Residuos de postconsumo**

Aproximadamente el 40% de estos residuos proceden de la agricultura, la construcción, la automoción y la distribución. Mientras que el 60% restante procede de los residuos sólidos urbanos (RSU), mostrándose en la Figura 2.2 la composición de los mismos.



**Figura 2.2.** Naturaleza de los plásticos contenidos en los residuos urbanos. (Parfitt, 2002).

Como dato de referencia, 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).

Este consumo masivo prioriza la manera de gestionar el material. Las medidas utilizadas dependen del tipo de residuo, de su origen, de su uso posterior... Se aplica la regla de las tres erres (Reducir, reutilizar y reciclar), priorizándose la reducción, seguido de la reutilización y finalmente el reciclado.

- **Reducir**

Consiste en minimizar la cantidad de plástico utilizado para un determinado fin. Esta tecnología ha ido avanzando favorablemente en los últimos años.

- **Reutilizar**

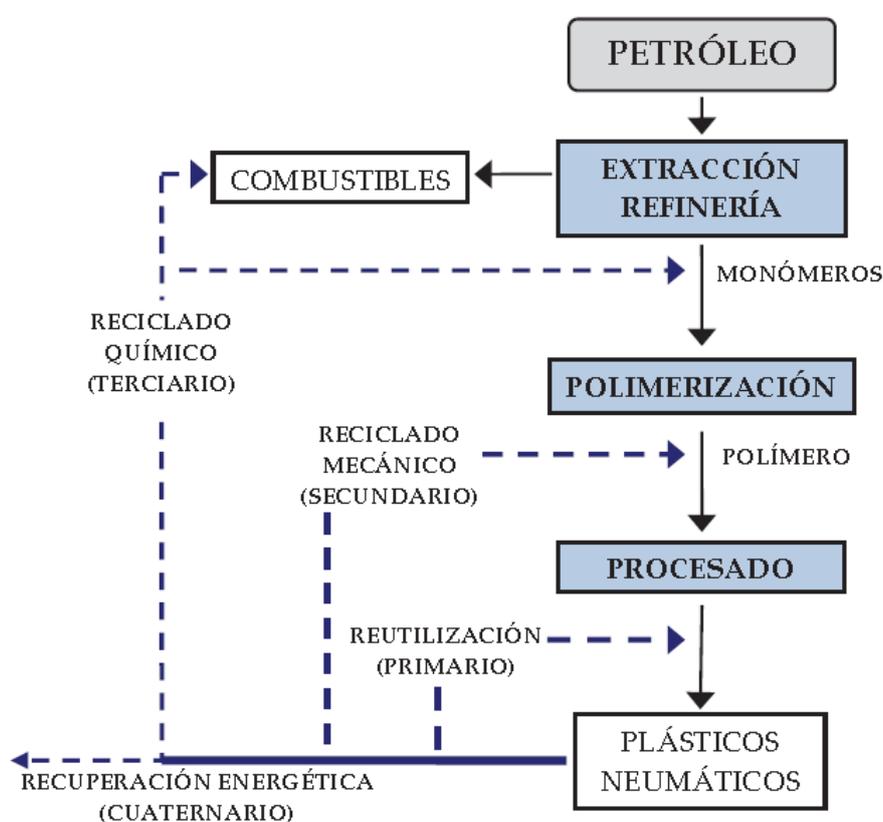
Este proceso consiste en volver a utilizar los productos, dándoles el mismo uso o uno diferente.

La reutilización tiene numerosas ventajas: la preservación de los combustibles fósiles, la reducción de energía y sólidos urbanos y la disminución de emisiones de dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

- **Reciclar**

El reciclaje es la transformación de los residuos, con el objetivo de que se vuelvan a utilizar bien para el uso dado anteriormente o uno diferente. Se debe tener en cuenta la viabilidad técnica y económica y la viabilidad comercial global de los avanzados métodos de reciclaje en cada paso de la cadena de reciclaje.

Implica una consecución de procesos industriales, como indica la Figura 2.3, partiendo de unos residuos originales y sometiéndolos a tratamientos físicos y químicos, que dan lugar a una serie de materiales que pueden ser introducidos nuevamente en la cadena de producción.



**Figura 2.3.** Esquema general del reciclado de plásticos y neumáticos.

En la actualidad existen diversos métodos en el tratamiento del reciclado de los plásticos, denominados: Primario, secundario, terciario y cuaternario.

El método que se debe utilizar dependerá de factores como la limpieza y homogeneidad del material, el valor del material de desecho y de la aplicación final...

El reciclado primario o re-extrusión consiste en la conversión de productos con características físicas y químicas similares a las del material original. Se realiza con termoplásticos como PET, PP, PS, PVC... Este reciclado se aplica para el aprovechamiento de recortes de las plantas de producción y transformación que no se han contaminado aun con otros elementos.

El reciclado secundario o mecánico, es el proceso de recuperación de residuos sólidos plásticos para la reutilización de productos de fabricación a través de tratamientos mecánicos convencionales. Pueden realizarse a partir de residuos post-industriales o de post-consumo, que mediante tratamientos térmicos son transformados nuevamente en pellets. Este tratamiento devalúa las propiedades del plástico respecto al polímero original. 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, degrada el polímero a compuestos químicos básicos y combustibles e hidrocarburos. A diferencia de los dos tratamientos anteriores éste produce un cambio físico y químico. Hoy en día el reciclaje terciario cuenta con dos métodos principales: pirólisis y gasificación. En el primero se recuperan las materias primas de los plásticos, y poder así rehacer polímeros puros con mejores propiedades. Y en el segundo, por medio del calentamiento de los plásticos se obtiene gas que puede ser usado para producir electricidad, metanol o amoníaco.

El reciclaje cuaternario o valorización energética, consiste en el calentamiento del plástico para utilizar la energía térmica liberada en otros procesos diferentes. Se pretende utilizar el plástico como combustible fósil para reciclar energía. Esto permitiría mucho menos espacio ocupado en los vertederos, la recuperación de metales y el manejo de diferentes cantidades de desechos; sin embargo generaría gases tóxicos muy contaminantes.

En 2009 se estimaba que en Europa se reciclaba el 22.5% del plástico post-consumo, del cual el 31.5% del mismo se usaba en valorización energética, 4% en reciclaje químico y el resto en reciclaje mecánico (Barlow y cols., 2013).

Otra solución, sería la degradación, la cual consiste en modificar la estructura del polímero de manera que desaparezca como residuo. Existen dos tipos de procedimientos: la fotodegradación y la biodegradación. Aún así no es una de las mejores soluciones puesto que supone la destrucción del residuo y no permite recuperar su valor ni energético ni económico.

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

## **2.2. HIDRÓGENO Y SOSTENIBILIDAD**

En 1886, tras la invención del automóvil, comenzó la explotación del petróleo de manera extensiva y global como fuente de energía. Desde entonces la demanda energética no ha parado de crecer hasta la actualidad, buscando el mantenimiento del bienestar social de los países desarrollados, junto con la consecución del bienestar social de los países en desarrollo.

La sobreexplotación del crudo ha provocado una reducción del tiempo de vida de las reservas y un encarecimiento progresivo del producto. Para hacer frente al problema a corto y medio plazo se hace necesaria la valorización de fuentes alternativas al petróleo (carbón, gas natural, biomasa), para la obtención de combustibles y de materias primas de la industria petroquímica destinadas a la obtención de bienes de consumo. Entre estas fuentes, el H<sub>2</sub> representa un papel importante como combustible y como reactante.

El H<sub>2</sub> es un combustible limpio, con una potencia calorífica de 122 kJ g<sup>-1</sup>, 2.5-2.75 veces la del gas natural o la de un combustible hidrocarbonado, que no emite CO<sub>2</sub>, tiene una rápida

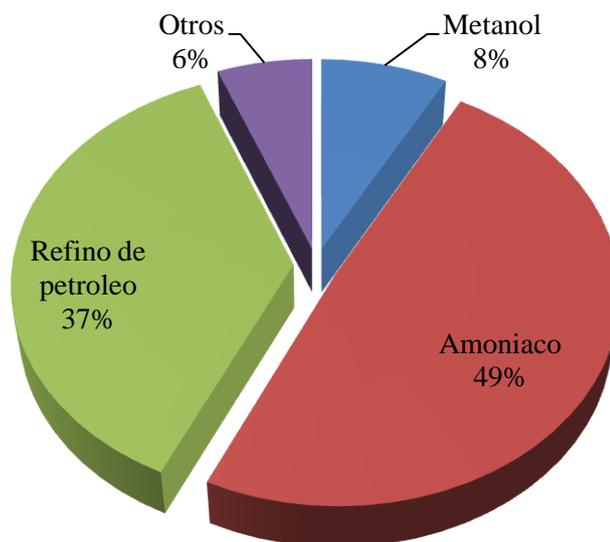
velocidad de combustión y un elevado índice de octano efectivo, no es tóxico, ni tiene capacidad de formación de ozono.

El esfuerzo científico y tecnológico se enmarca en una difícil situación socio-económica, en un sector como el energético que requiere de la combinación de estrategias industriales de alcance mundial y de interés regional. La dificultad de innovación energética es aún mayor por el impacto ambiental de las diferentes alternativas, que exige su adecuación a la legislación vigente sobre la obtención y composición de los combustibles, donde la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>, compuestos orgánicos volátiles (COV), CO y NO<sub>x</sub> es un objetivo primordial.

Las iniciativas han dado lugar a amplias plataformas temáticas en las que el H<sub>2</sub> desempeña un papel fundamental como combustible y como reactante, utilizado bien directamente o mediante un intermediario hidrogenado (portador de H<sub>2</sub>) que puede ser transformado in situ en H<sub>2</sub>, en las condiciones adecuadas para su utilización.

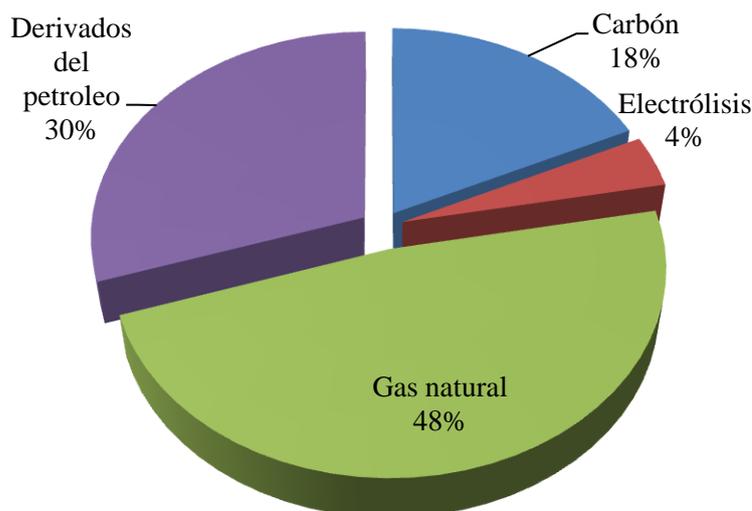
### 2.2.1. Mercado del hidrógeno

El consumo mundial de H<sub>2</sub> está en el intervalo 400-500 billones de Nm<sup>3</sup>, que corresponde al 3% del consumo total de energía, con un aumento anual estimado del 5-10 % (Balat y Kirtay, 2010). El mercado mundial supera los 35 millones de euros, que se reparte en los distintos sectores observados en la Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Reparto del consumo mundial de H<sub>2</sub>, por sectores industriales.

En la actualidad, el 48 % del H<sub>2</sub> es producido a partir de gas natural, el 30 % a partir de nafta y otras corrientes de refinería, el 18 % desde carbón y el 4 % mediante electrolisis (Kirtay, 2011) (Figura 2.5). Este reparto pone de manifiesto que la actual generación de H<sub>2</sub> está asociada al consumo de combustibles fósiles y a la emisión de CO<sub>2</sub> en sus procesos de producción.



**Figura 2.5.** Fuentes actuales de producción de H<sub>2</sub>.

Se pueden distinguir los siguientes mercados dependiendo del papel del H<sub>2</sub>: i) para su utilización industrial a gran escala; ii) en sectores comerciales; iii) generado como subproducto y recuperable; iv) como fuente de energía o vector energético.

El uso a gran escala del H<sub>2</sub>, incluye diferentes procesos de las refinerías, como el hidrocrackeo, o la producción de amoníaco y de metanol. Nuevas fuentes fósiles, de menor calidad que el petróleo convencional, como las arenas bituminosas, también contribuyen a los crecientes requerimientos de H<sub>2</sub>.

El 60 % de este requerimiento de H<sub>2</sub> se consigue mediante reformado con vapor de gas natural y, por consiguiente, está sometido a las fluctuaciones del precio del gas natural.

Su utilización en sectores comerciales (sector de la pequeña y mediana empresa), incluye procesos como tratamiento de metales, producción de peróxido de hidrógeno, fabricación de vidrio, refrigeración, generadores, etc. El grado de pureza obtenido dependerá de cada proceso.

El H<sub>2</sub> procede en gran medida del obtenido como subproducto, en procesos como la obtención electroquímica del Cl<sub>2</sub> y NaOH y la obtención de etileno mediante craqueo térmico con vapor, en los que se utiliza para aportar calor. La pureza obtenida depende de las condiciones del proceso y está en el intervalo 15-50 %.

El futuro del mercado no convencional del H<sub>2</sub> como combustible y como vector energético está impulsado por la necesidad de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, lo que requiere su obtención a partir de materias primas y fuentes de energía renovables, de esta manera, se podrá utilizar en distintos campos de aplicación como motores de combustión interna alimentados por H<sub>2</sub> o por alimentaciones compuestas, celdas de combustible para transporte, como medio de almacenamiento y transporte de energía obtenida desde fuentes renovables (solar, eólica, hidráulica).

La no emisión de CO<sub>2</sub> en el proceso productivo permite considerar la electrólisis de H<sub>2</sub>O como la mejor alternativa a la ruta de obtención de H<sub>2</sub>. Sin embargo, el proceso tiene un coste

inasumible, además de limitaciones tecnológicas para las que no se esperan soluciones que posibiliten su viabilidad para la producción de  $H_2$  a gran escala en las próximas décadas, aunque sí se esperan soluciones para aplicaciones de alto valor añadido.

La obtención de  $H_2$  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  $CO_2$ , 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.**

Una vía sostenible para la obtención del  $H_2$  sería a partir de residuos plásticos, ya que de este modo se daría salida a la acumulación de estos residuos en los vertederos. La producción de hidrógeno a partir de plásticos mediante procesos termoquímicos ha sido abordada mayoritariamente por gasificación directa, que tiene lugar a altas temperaturas ( $>700^\circ C$ ) y con un agente oxidante (aire, oxígeno,  $CO_2$ , vapor de agua o mezclas de éstos). Los principales retos de esta tecnología son evitar la aglomeración del lecho y la minimización del rendimiento de tar. La disminución del tar ha sido abordada mediante la utilización de catalizadores de níquel bien in situ (catalizadores primarios) o bien en un reactor dispuesto en línea con el gasificador.

Con el fin de aumentar la eficiencia energética del proceso y disminuir los problemas asociados a la gasificación, se plantea la producción de hidrógeno a partir de la pirólisis y el reformado en línea de los productos volátiles formados. Así, al realizarse las dos etapas a menor temperatura que la gasificación, se aumenta la eficiencia energética del proceso, consiguiendo un mayor rendimiento en la costosa eliminación de tar y evitando la sinterización del catalizador.

Este 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. Realizándose así, las dos reacciones se darían a una misma temperatura y no a la temperatura más óptima para cada una de ellas, y además competirían entre sí. La pirólisis y el reformado de plásticos consta de las siguientes fases, en el caso de una etapa: fusión del plástico, recubrimiento del lecho por el plástico, pirólisis del plástico y reformado de los volátiles. 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).

Es por ello que la propuesta de la producción de hidrógeno en dos etapas (pirólisis y reformado en línea de los volátiles) resulta interesante como alternativa a los procesos en una etapa de gasificación y pirólisis catalítica. Wu y Williams (2010) realizaron la producción de hidrógeno a partir de diversos plásticos en un reactor de lecho fijo a muy pequeña escala y régimen discontinuo de modo que resultan difícilmente extrapolables y de carácter preliminar. La propuesta liderada por Namioka y cols. (2011) supone claramente un paso adelante ya que en este caso la tecnología propuesta opera en régimen continuo, aunque el sistema de dos lechos fijos tanto para la etapa de pirólisis como la de reformado pueden presentar serios inconvenientes para su escalado.

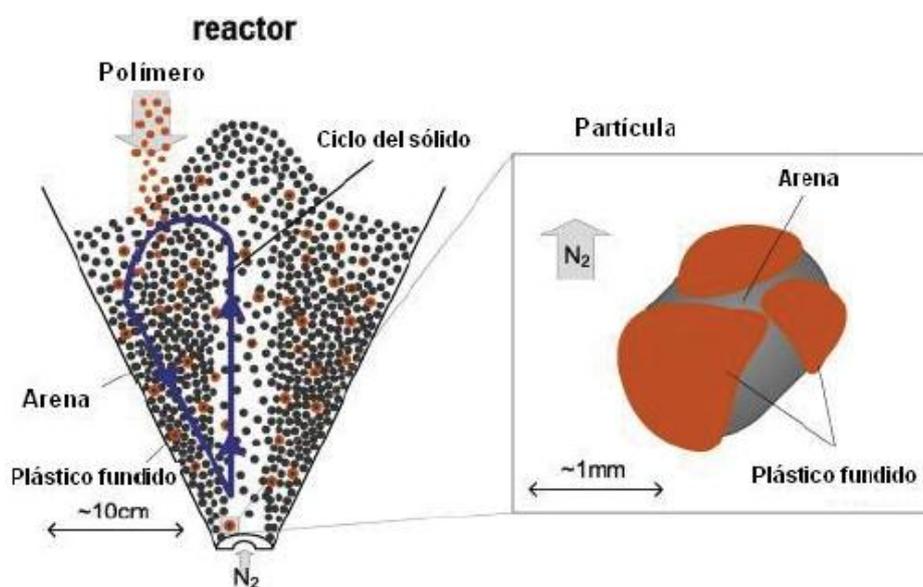
### 2.3.1. Pirólisis

La pirólisis, o craqueo térmico, es el método de valorización de residuos plásticos más utilizado actualmente, especialmente para los polímeros de adición, los cuales constituyen el 72 % de los plásticos consumidos en Europa. Este proceso permite obtener una elevada eficacia en la recuperación de monómeros, obtención de combustibles de automoción y de  $H_2$ , reduciendo en gran parte gases respecto a la gasificación y con reducida emisión de contaminantes (Al Salem y cols., 2009).

Los procesos de pirólisis propuestos permiten 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 especial 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 permite una buena transferencia de calor y de materia, y por tanto por su capacidad de mantener la temperatura constante en el reactor. Por debajo de  $600^{\circ}C$ , 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, debido a su 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 2.6 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 2.6.-** Pirólisis de poliolefinas en reactor de spouted bed cónico (Elordi, 2010).

En la Tabla 2.1 se muestran los productos obtenidos en la pirólisis de HDPE (compuesto mayoritario en los RSU junto al LDPE y al LLDPE, los cuales dan lugar a productos de pirólisis prácticamente iguales) a 500°C en spouted bed cónico (Elordi, 2010). Como se observa, a 500 °C, los productos mayoritarios son las ceras, es decir, hidrocarburos lineales  $C_{21+}$ , tanto parafínicos como olefínicos. Asimismo, también se obtiene un alto rendimiento de la fracción  $C_{12}-C_{20}$  y un menor rendimiento de compuestos más ligeros.

**Tabla 2.1.** Distribución de productos obtenidos en la pirólisis de HDPE a 500 °C en reactor de spouted bed cónico (Elordi, 2010).

Fracción	Compuesto	Rendimiento (% masa)
$C_1-C_4$		<b>1.5</b>
	Metano	0.03
	Etano	0.07
	Etileno	0.08
	Propano	0.08
	Propileno	0.50
	Butanos	0.18
	Butenos	0.57
$C_5-C_{11}$		<b>5.86</b>
	Parafinas	0.34
	Isoparafinas	2.50
	Aromaticos	0.28
	Naftenos	0.19
	Olefinas	2.56
$C_{12}-C_{20}$		<b>25.64</b>
	Diolefinas	3.22
	Olefinas	13.07
	Parafinas	9.35
Ceras		<b>67.00</b>
	Ligeras ( $C_{21}-C_{40}$ )	29.5
	Pesadas ( $C_{41+}$ )	37.5

### 2.3.2. Reformado

Las tecnologías más utilizadas para la obtención de hidrógeno son, el reformado catalítico con vapor de agua, la oxidación parcial y el reformado autotérmico.

Las ventajas del reformado con vapor frente al resto de tecnologías de producción de hidrógeno son:

- Mayor concentración de hidrógeno en el producto (70-80 % en el proceso de reformado con vapor mientras que en los procesos de oxidación parcial y reformado autotérmico no supera el 50%).
- 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)

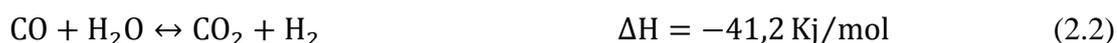
- No hay necesidad de instalar un compresor para el oxígeno o aire comprimido, lo cual reduce en gran medida la inversión de la instalación.
- Menor peligro de explosión.
- También es la forma más barata de producción de hidrógeno a gran escala, y de la que se conocen muchos datos (sobre el proceso, reformador, termodinámica, cinética, mecanismo, catalizador) puesto que lleva 30 años realizándose a escala industrial.

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

Es el proceso mediante el cual el metano u otros hidrocarburos se convierten en hidrógeno y monóxido de carbono por reacción con vapor de agua sobre la superficie de un catalizador (comúnmente 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 producción de metanol o de amoníaco, aunque también para la obtención de hidrógeno.

La producción de hidrógeno estará favorecida a altas temperaturas, bajas presiones y altas relaciones agua/carbono en la mezcla de alimentación, aunque 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 coste y a su funcionamiento a largo plazo.

## Desactivación del catalizador por coque

Los catalizadores utilizados en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua son, generalmente, de níquel debido a su elevado tiempo de vida y a su bajo coste. Sin embargo, posee importantes inconvenientes como es la desactivación del catalizador por formación de coque, y el sinterizado térmico que tiene lugar a elevada temperatura de trabajo a presión parcial de vapor de agua.

La estabilidad del catalizador es un aspecto muy importante, ya que tienen lugar distintos mecanismos de desactivación del mismo, que se deben fundamentalmente a los siguientes factores:

- Deposición de carbón o coque sobre la superficie activa.
- Envenenamiento de los centros activos, debido generalmente a azufre, arsénico, halógenos, cobre o plomo que pueden estar presentes en los hidrocarburos alimentados.
- Deterioro de la estructura del catalizador, debido a la sinterización del soporte y/o del metal activo en las condiciones de reacción.
- Oxidación del níquel metálico por la presencia de vapor de agua a alta temperatura.
- Reacción del níquel con el soporte en las condiciones de reacción.

Los procesos de reformado de hidrocarburos con vapor de agua para la obtención de hidrógeno, implican un riesgo de formación de coque, que puede causar serios problemas durante el proceso. Debido a las temperaturas de reacción tan elevadas, la desactivación del catalizador por formación de coque no se puede evitar. Por lo tanto, es importante conocer el mecanismo de formación y explorar las medidas que permitan controlarlo, para minimizar la desactivación del catalizador por el mismo durante la práctica del proceso.

A pesar de que existen muchos estudios que indican el efecto beneficioso producido por la introducción de aditivos o por las características del soporte para minimizar la formación de coque, todavía se requieren más estudios con el fin de analizar cuál es la influencia de estos elementos sobre el mecanismo de desactivación. Así, los metales alcalinos y alcalino-térreos aumentan la gasificación de coque y suprimen la adsorción de olefinas, que son las que dan lugar a la deposición de coque sobre la superficie del níquel (Ross y cols. 2005). Los soportes básicos en cambio han ganado interés en cuanto a reacciones con hidrocarburos ligeros C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> se refiere. Es de gran importancia conseguir introducir promotores que aumenten la resistencia a la formación de coque, pero sin producir cambios en la actividad del catalizador.

El coque puede ser formado por diferentes vías, obteniéndose carbones con diferente morfología. La velocidad de formación de coque depende de la naturaleza de la alimentación. Además las diferentes rutas de formación afectan a la morfología y reactividad del coque y de cómo éste pueda ser eliminado de la superficie del catalizador gasificando los depósitos (Choudhary y cols. 2002).

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN DEL PLÁSTICO Y EL CATALIZADOR

##### 3.1.1. Caracterización del HDPE

El plástico utilizado ha sido el polietileno de alta densidad (HDPE), el cual ha sido suministrado por Dow Chemical (Tarragona, España) en pellets de 4 mm de diámetro. Sus propiedades se muestran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Propiedades del material plástico utilizado.

Plástico	Mw (g mol <sup>-1</sup> )	$\rho$ (kg m <sup>-3</sup> )	P.C. (MJ kg <sup>-1</sup> )
HDPE	28	940	43

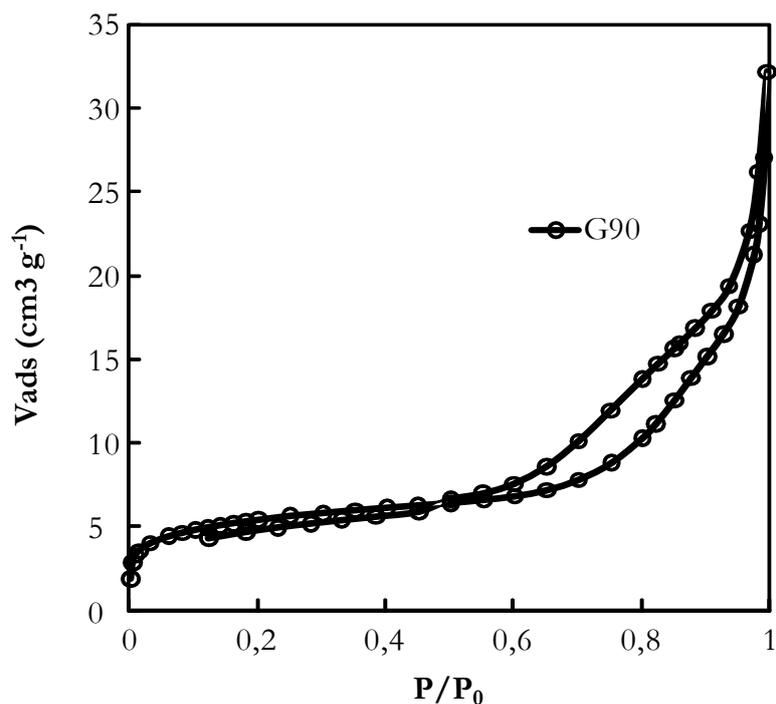
##### 3.1.2. Caracterización del catalizador de reformado

El catalizador utilizado en la etapa de reformado ha sido un catalizador de níquel comercial. Debido al acuerdo confidencial firmado con la empresa que lo suministra, no se puede desvelar la composición, pero si su formulación química: NiO, CaAl<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se trata de un catalizador denominado G90, que ha sido suministrado por *SüdChemie* en forma de anillo perforado (19 x 16 mm), consta de una fase metálica de Ni soportada sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dopada con Ca. El catalizador se ha molido y tamizado hasta conseguir un diámetro de partícula entre 0.4-0.8 mm. Este tamaño ha sido considerado el más óptimo mediante estudios fluidodinámicos realizados anteriormente.

##### Propiedades físicas

La adsorción/desorción de nitrógeno permite conocer la superficie específica BET y las propiedades de la estructura porosa del catalizador mediante la técnica de volumen estático. Consiste en medir la adsorción utilizando ecuaciones del balance de materia, ecuaciones de estado apropiadas para el gas, y medida de las presiones. El procedimiento experimental se basa en una desgasificación de la muestra a 150 °C durante 8 h para eliminar toda posible impureza, seguido de una adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de pureza 99.9995 % en múltiples etapas de equilibrio hasta la saturación de la muestra a temperatura criogénica (N<sub>2</sub> líquido).

En la Figura 3.1 se muestra las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y en la Tabla 3.2 aparecen los valores de superficie específica, volumen de poros y tamaño medio de poro, determinados a partir de las isotermas de la Figura 3.1.



**Figura 3.1.-** Isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del catalizador G90LDP.

**Tabla 3.1.-** Contenido metálico y propiedades físicas del catalizador.

Catalizador	Carga metálica, % peso	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Vporos, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	dporo, Å
G90LDP	>1 <sup>b</sup>	19	0.04	122

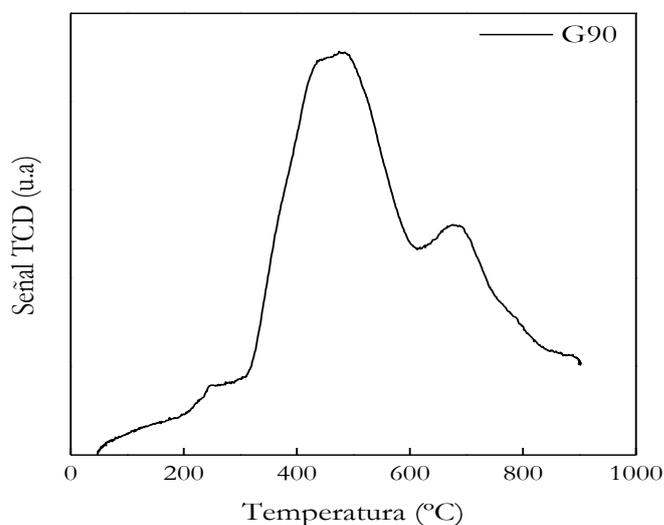
<sup>b</sup>Dato facilitado por el proveedor.

### Reducibilidad y naturaleza de las especies metálicas

La reducción a temperatura programada (TPR) permite determinar el tipo de especies metálicas reducibles presentes en el catalizador (diferentes estados de oxidación o diferentes interacciones metal-soporte) y la temperatura a la que se produce.

Esta técnica de análisis cualitativo de los óxidos metálicos consiste en exponer el sólido a un flujo de gas reductor (habitualmente H<sub>2</sub> diluido en gas inerte) y someter al sistema a un aumento lineal de la temperatura. La velocidad de reducción se determina midiendo de forma continua el H<sub>2</sub> consumido, lo que permite saber cómo se produce la reducción, y conocer la naturaleza de las especies reducidas presentes en la muestra. Este análisis se ha llevado a cabo en un equipo *AutoChem 2920 de Micromeritics*, pasando una corriente de 10 % en volumen de H<sub>2</sub> en Ar (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) sobre unos 50-100 mg de muestra, acondicionada tras un tratamiento de oxidación por debajo de la temperatura de calcinación. A continuación, la muestra se calienta desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento constante (5 °C min<sup>-1</sup>), mientras se registran continuamente las señales de temperatura y del detector TCD.

En la Figura 3.2 se muestra el perfil TPR del catalizador, que ha servido para establecer la temperatura necesaria para la reducción, previa a su utilización.



**Figura 3.2.-** Perfil de TPR del catalizador G90LDP.

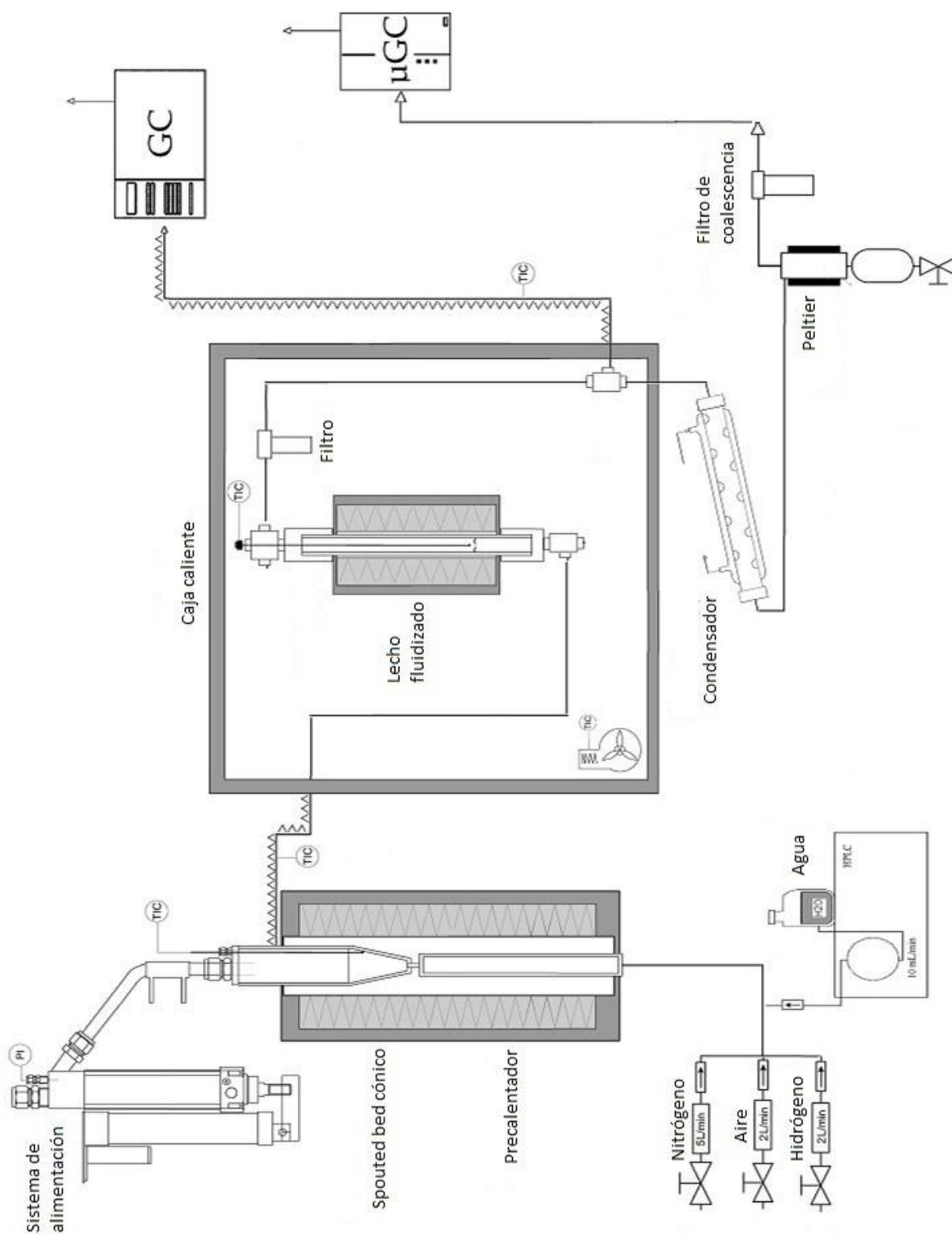
Como es conocido, el perfil no solo depende de la naturaleza de la función metálica, sino que la interacción metal-soporte juega un papel importante. Independientemente del metal, los catalizadores más fácilmente reducibles son los soportados sobre ZnO y SiO<sub>2</sub> (reduciéndose completamente a temperaturas inferiores a 550 °C), mientras que los soportados sobre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, promovida o sin promover, requieren de mayor temperatura (~900 °C) para su completa reducción (como se observa en la Figura 3.2).

El perfil de TPR presenta un pico mayoritario en torno a 550 °C atribuible a la reducción de NiO que interacciona con el soporte de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y un pico minoritario a 700 °C, que debe corresponder a la espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, atendiendo a la composición genérica facilitada por el proveedor.

## 3.2. PIRÓLISIS Y REFORMADO EN LÍNEA

### 3.2.1. Planta piloto de pirólisis y reformado con vapor

El esquema general de la planta de pirólisis y reformado con vapor en línea, que se observa en la Figura 3.3, corresponde a un diseño original realizado en estudios fluidodinámicos en frío y en la aplicación de esta tecnología a la pirólisis de plásticos, biomasa y neumáticos. Además, la planta dispone de un lecho fluidizado, que se encarga de reformar los productos procedentes de la pirólisis.



**Figura 3.3.** Esquema de la planta piloto para la pirólisis de plásticos y reformado con vapor en línea.

Los componentes de la planta, los cuales se describen a continuación, 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

### **Sistema de alimentación de sólidos**

El sistema de alimentación de sólidos al reactor de pirólisis consta de un pistón cilíndrico que es actuado eléctricamente y dispone de una entrada para introducir una corriente adicional de nitrógeno y evitar la condensación de vapor en el dosificador.

### **Sistema de alimentación de gases**

La alimentación de nitrógeno, aire e hidrógeno se realiza por la parte inferior del reactor de pirólisis. Mediante unas válvulas manuales que permiten la entrada de cada uno de los gases al sistema y mediante un medidor de flujo másico que regula el caudal.

### **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.

### **Sistema de reacción**

El sistema de reacción está formado por un reactor spouted bed cónico para la pirólisis de plásticos y un lecho fluidizado para el reformado con vapor.

#### *Reactor de pirólisis*

El reactor spouted bed cónico se encuentra 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 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 la entrada de gases, necesarios para la fluidización del lecho, que pasan por un precalentador para elevar la temperatura de los gases hasta la correspondiente al proceso de pirólisis. En este proceso, el agente utilizado para fluidizar el lecho es el vapor de agua, el cual entra a través del precalentador, donde es vaporizado y calentado hasta la temperatura de reacción.

#### *Reactor de reformado catalítico con vapor*

Es un reactor de lecho fluidizado cilíndrico con una triple malla de acero en su interior para 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 que permite una reducción en la formación de coque, ya que se minimizan los gradientes de temperatura en el lecho (Erkiaga, 2014).

### **Sistema de separación**

La corriente de salida del lecho fluidizado pasa en primer lugar por un filtro donde se retienen las partículas de coque que se han podido arrastrar del reactor de reformado. A continuación, se conduce una muestra a un cromatógrafo 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 donde tiene lugar la condensación de los productos con menor punto de licuefacción. Estos productos son recogidos en un depósito de 0.5 l situado en la parte inferior del sistema. 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* ( $\mu$ GC) para los compuestos más ligeros.

#### **3.2.2. Condiciones de operación**

Los ensayos de pirólisis se han realizado a presión atmosférica y a una temperatura de 500°C. Se ha elegido esa temperatura, puesto que se ha demostrado mediante estudios previos que es la temperatura mínima para operar sin que se produzca la defluidización del lecho, minimizando así los requerimientos energéticos.

Para la correcta operación del proceso se debe tener en cuenta la masa del lecho y el caudal alimentado. Respecto a la masa del lecho se han utilizado 50 g de arena de 0.3-0.355 mm, esta arena permite asegurar su isotermicidad y una alta transferencia de calor al plástico alimentado. El caudal de vapor alimentado ha sido de 3 ml/min, lo que asegura un vigoroso movimiento y la estabilidad del lecho, sin aglomerar las partículas de arena cubiertas de plástico fundido. Por otra parte, el plástico (HDPE) se ha alimentado de manera continua con un caudal de 0.75 g/min, por lo que la relación vapor/alimentación utilizado ha sido de 4.

La reacción de pirólisis en este reactor requiere un agente fluidizante inerte, generalmente se utiliza nitrógeno, pero en este caso será agua ya que es necesaria para la segunda etapa de reformado. Además, no interfiere en la reacción de pirólisis a esta temperatura de 500°C y evita la posterior separación del nitrógeno de los gases de salida.

El reformado con vapor se ha llevado a cabo a 700 °C y con un tiempo espacial de  $16.7 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{min} \cdot \text{g}_{\text{plástico}}^{-1}$ , para lo cual se ha utilizado un lecho de 25 g, siendo 12.5 g 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 más adecuado para ambos componentes ha sido elegido mediante un estudio fluidodinámico anteriormente realizado.

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

Para el estudio de la desactivación del catalizador, se ha llevado a cabo una reacción de aproximadamente 120 minutos, que corresponde a 90 g de HDPE alimentado, y se ha ido analizando la corriente de productos de salida durante el proceso, tanto con el cromatógrafo, como con el micro-cromatógrafo de gases cada pocos minutos. Debido a la desactivación, el rendimiento de los productos disminuirá a medida que avance la reacción y la formación de coque.

Por otra parte, con objeto de analizar el coque formado durante el proceso, se ha realizado otra reacción en idénticas condiciones experimentales de 185 minutos (correspondiente a 140 g de HDPE alimentado). Así, durante la reacción se ha ido extrayendo una pequeña cantidad de catalizador a diferentes tiempos.

### 3.2.3. Análisis de los productos

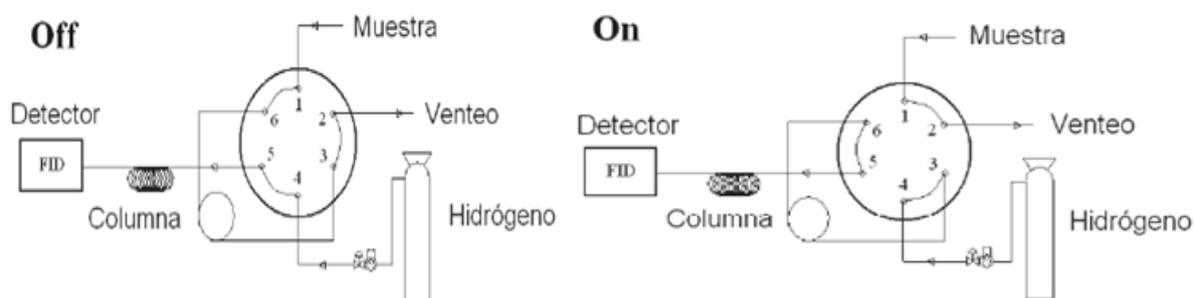
Para conocer la cuantificación de los productos, la corriente de productos volátiles que sale del segundo reactor ha sido analizada en línea utilizando un cromatógrafo de gases. Después de condensar los productos más pesados, los gases permanentes han sido analizados en un micro-cromatógrafo de gases, para realizar la cuantificación de los compuestos que no se pueden analizar con el primero.

#### 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 termostatzada 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 3.4 se muestra el esquema de la válvula de muestreo del cromatógrafo.

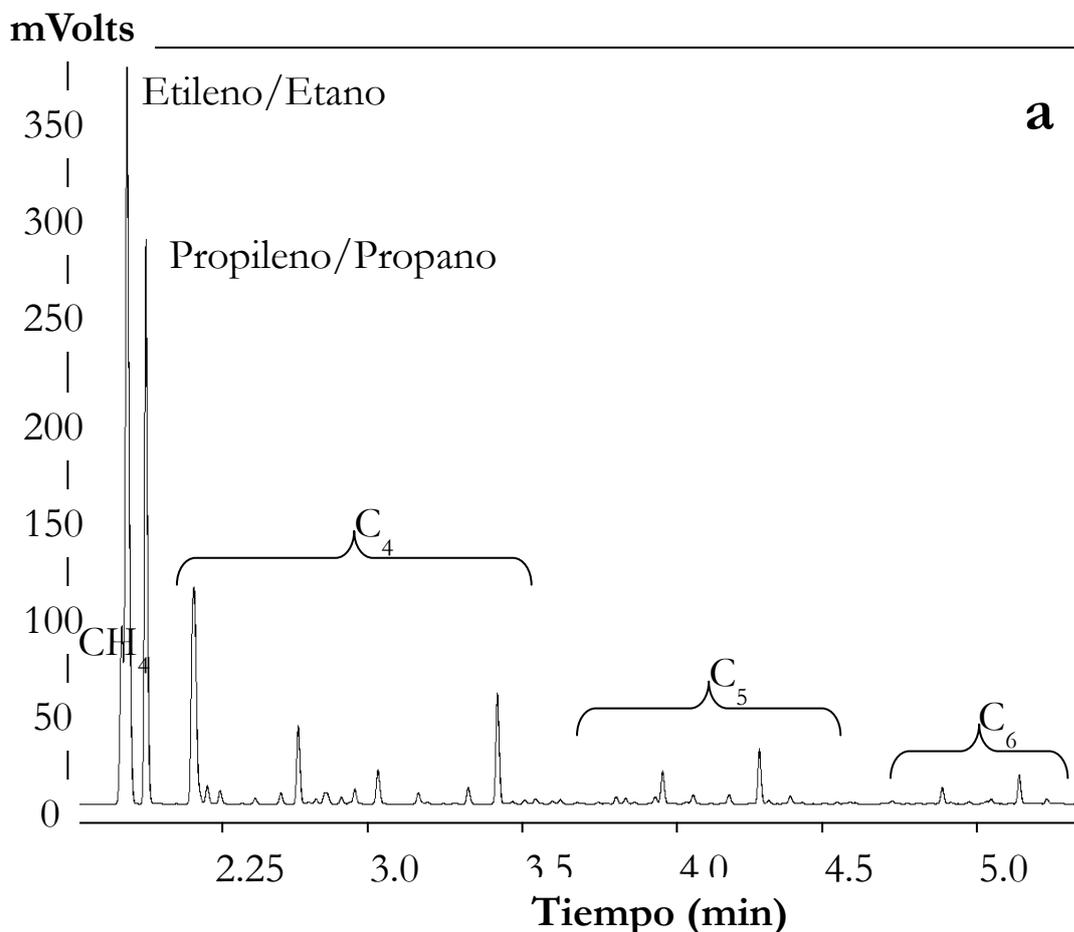


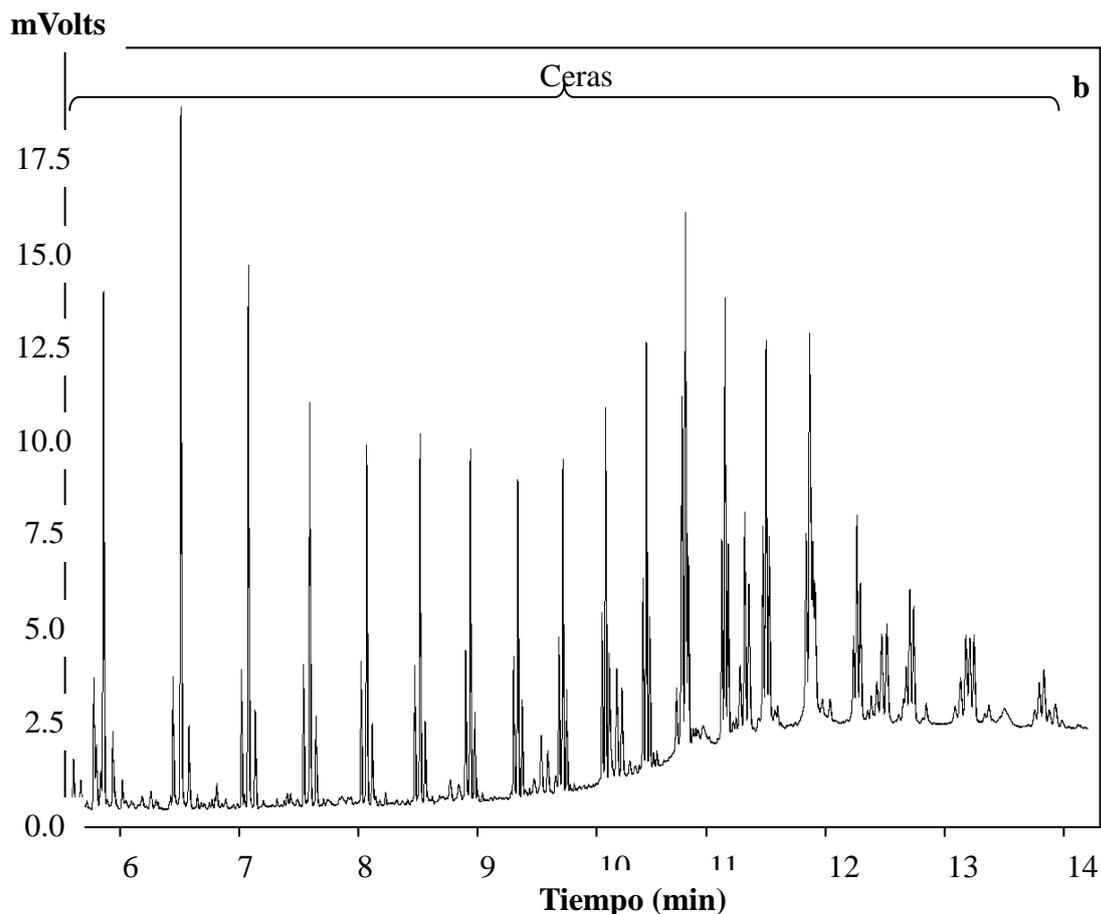
**Figura 3.4.** Esquema de la válvula de muestreo del cromatógrafo *Varian 3900*.

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 H<sub>2</sub> que actúa como gas portador atraviesa la columna y llega finalmente al detector. Mientras que en el modo “on” el H<sub>2</sub> 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 3.5 se puede ver 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. La columna utilizada separa los compuestos por su peso molecular por lo que los compuestos más ligeros saldrán primero.

En la figura se observa cómo el primer pico sale aproximadamente en el minuto 2 y corresponde al metano, etano y etileno, justo después aparece el pico del propano y propileno, y así sucesivamente con el del benceno, tolueno, xileno y estireno. A partir de ahí aparecerán hidrocarburos mayores (C<sub>9</sub><sup>+</sup>). Puesto que los dos primeros picos corresponden a más de un compuesto, es necesario el microcromatógrafo de gases para cuantificarlos.





**Figura 3.5.** Cromatograma obtenido en un GC. a) Resultados obtenidos a un tiempo menor de 5 minutos, b) Resultados obtenidos a un tiempo mayor de 5 minutos

### Micro-cromatografía de gases

El micro-cromatógrafo de gases *Varian 4900* se ha utilizado para analizar los compuestos que no se pueden analizar con el cromatógrafo anterior, es decir, hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono y metano, etano, etileno, propano y propileno. 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 tres canales compuestos por cuatro módulos analíticos, que incluyen inyector, columna y detector (TCD):

- Canal analítico 1: Este canal está configurado para el análisis de  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO$ .
- Canal analítico 2: En este canal se analizan el  $CH_4$ ,  $CO_2$ , etileno, propileno y propano.
- Canal analítico 3: Se analizan el etano, etileno, propano, propileno e hidrocarburos  $C_4$ - $C_6$ , incluyendo los isómeros de butenos y pentenos.

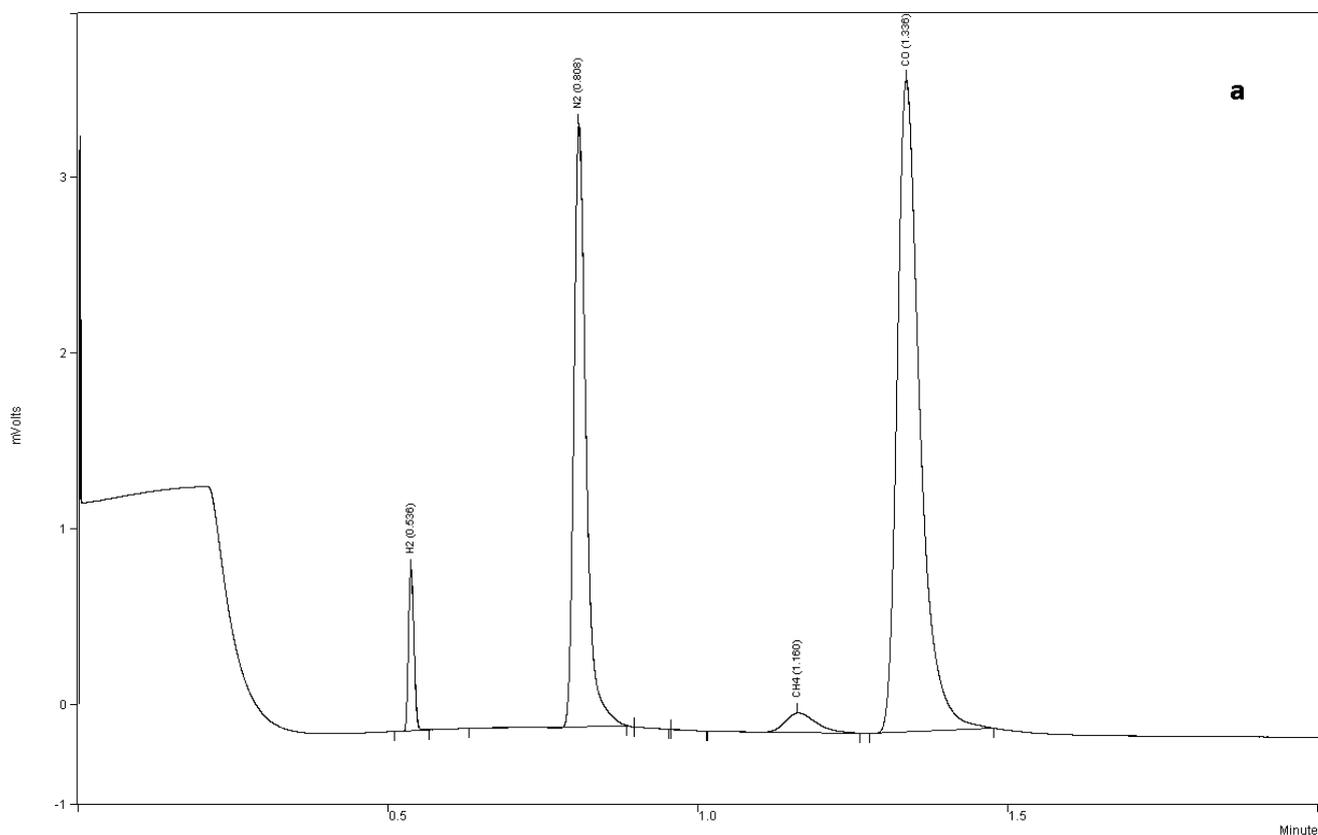
Para el micro-cromatógrafo, es necesario realizar una curva de calibrado para cada compuesto y relacionar el pico con su correspondiente concentración. Esta curva se ha conseguido inyectando varias mezclas con diferentes concentraciones de cada compuesto (conocidas) y

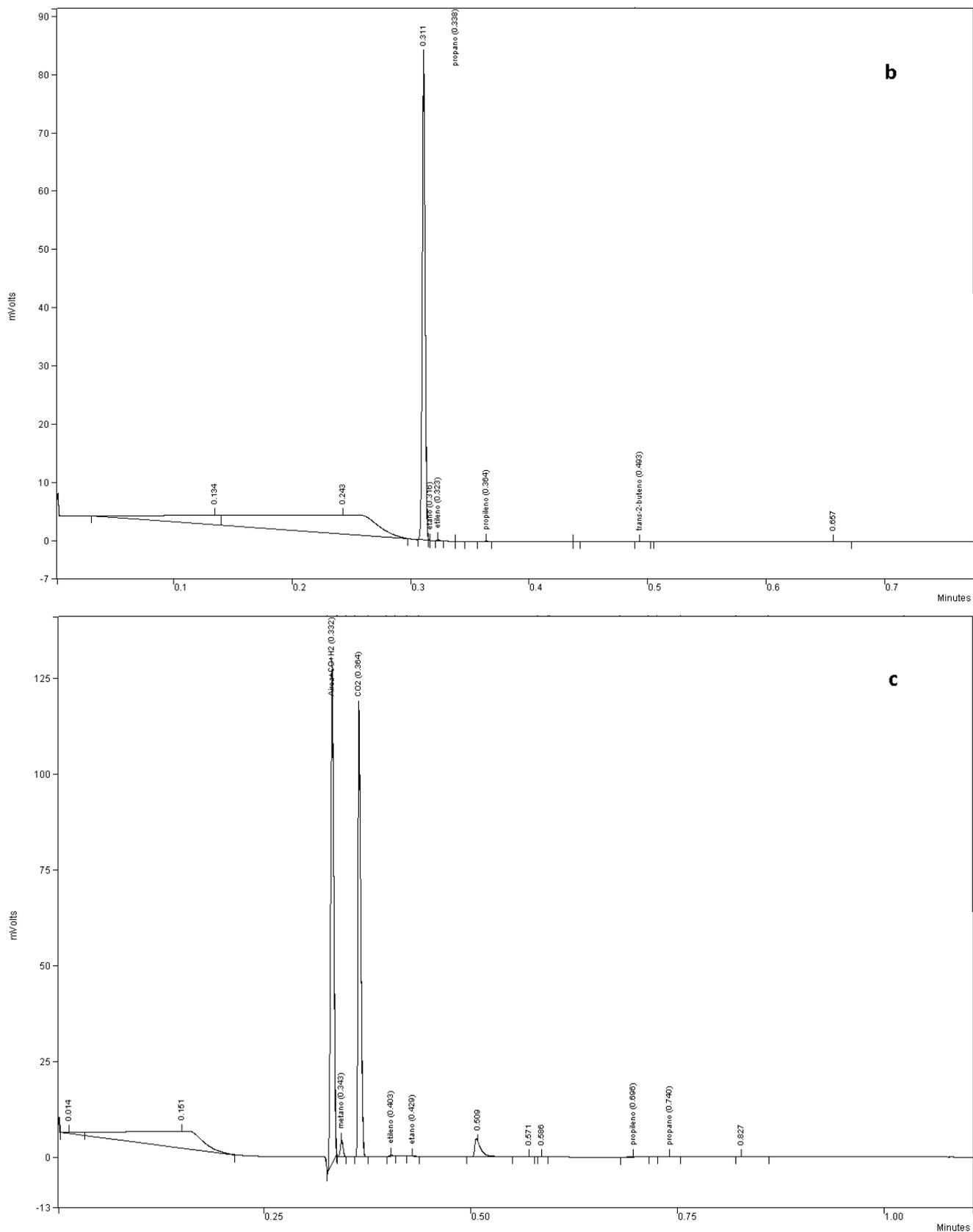
apuntando el pico que emite cada concentración. De esta manera se relacionan los picos con sus respectivas concentraciones. Los factores de calibrado corresponden a la Tabla 3.2, TCD, corresponde a los distintos módulos analíticos del cromatógrafo.

**Tabla 3.2.** Factores de calibrado en el micro-GC para los compuestos identificados.

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

En la Figura 3.6 se puede ver uno de los cromatogramas obtenidos con una de las muestras enviadas al equipo. Se analiza la muestra en tres canales, en este caso en el canal 1, en el canal 2 y en el canal 3.





**Figura 3.6.-** Ejemplo de un microcromatograma para diferentes canales, Canal 1 (a), Canal 2 (b) y Canal 3 (c)

### 3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DESACTIVADOS

El contenido de coque depositado sobre el catalizador desactivado se ha determinado por oxidación a temperatura programada (TPO). La naturaleza del coque se ha estudiado mediante imágenes SEM (microscopía electrónica de barrido) y TEM (microscopía electrónica de transmisión), así como por oxidación a temperatura programada (TPO), dado que la posición de los picos de combustión ofrece información sobre la naturaleza del coque y su posición en la partícula de catalizador. Además, se ha estudiado el deterioro de las propiedades físicas de los catalizadores desactivados con la metodología descrita en el Apartado 3.1.2.

#### 3.3.1. Oxidación a temperatura programada (TPO)

La medida del contenido de coque depositado sobre la superficie del catalizador, causante de la desactivación reversible de éste durante la reacción, ha sido realizada mediante oxidación a temperatura programada (TPO) con aire en una termobalanza SDT 2960 de T.A. Instruments, conectada en línea a un espectrómetro de masas Thermostar (Balzers Instruments) mediante una línea termostatizada.

Habitualmente, la cantidad total de coque depositado se determina por diferencia entre la masa inicial y final de la muestra durante el experimento TPO. Sin embargo, este método es inviable en muestras en las que su masa aumenta durante la combustión, tal y como ocurre con el catalizador de Ni ya que se oxida en paralelo a la combustión. Como método alternativo, adecuado además para determinar contenidos de coque bajos (< 10 % en peso), se ha utilizado un espectrómetro de masa acoplado en línea con una termobalanza TGA Q5000 de T.A. Instruments, que registra las señales de masa 14, 18, 28 y 44 correspondientes al N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub>, respectivamente. Para el cálculo del contenido de coque sólo se ha tenido en cuenta la señal del CO<sub>2</sub> porque: i) no se puede diferenciar el H<sub>2</sub>O formada en la combustión de coque respecto a la humedad, y ii) la combustión es completa, siendo el contenido de CO en la corriente de salida insignificante, debido a que se oxida inmediatamente a CO<sub>2</sub> (reacción activada por la función metálica). En consecuencia el contenido de coque se calcula:

$$C_c = \frac{m_{CO_2} \cdot 12g_c / 44g_{CO_2}}{W} \cdot 100^\circ \quad (3.1)$$

donde:  $m_{CO_2}$  es la masa de CO<sub>2</sub> generada y W la masa de catalizador libre de coque.

La ausencia de CO en la corriente de productos se ha comprobado realizando experimentos de TPO con mezclas de O<sub>2</sub> diluido con He, constatando la ausencia de la señal 28, correspondiente al CO.

El procedimiento de combustión de coque se inicia estabilizando las señales registradas por la termobalanza (temperatura, masa y diferencia de temperatura) y las registradas en el espectrómetro de masas, durante 30 min, con un flujo de aire y de O<sub>2</sub> diluido en He a 75 y 200 °C. Estas temperaturas son lo suficientemente bajas para evitar la combustión de parte del coque depositado, activada por el Ni del catalizador. A continuación, se inicia el proceso de calentamiento controlado de la muestra (5 °C min<sup>-1</sup>) hasta 800 °C, manteniéndose esta temperatura durante 30 min con objeto de completar la combustión del coque.

### **3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía SEM (Scanning Electron Microscopy) se ha realizado en un equipo JEOL JSM-6400, con filamento de W. La tensión de aceleración aplicada al haz de electrones ha sido de 20 kV y la intensidad de la corriente ha estado comprendida entre  $6 \cdot 10^{-11}$  y  $6 \cdot 10^{-10}$  A. Los sólidos estudiados se han preparado en forma de pastillas y se han adherido en un soporte de bronce con pasta de Ag coloidal, para la posterior aplicación de la técnica descrita anteriormente.

### **3.3.3. Microscopía electrónico de transmisión (TEM)**

Las imágenes nanométricas de los catalizadores se han obtenido en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Philip CM200 con una lente supertwin (resolución puntual 0.235nm), dotado de un sistema de microanálisis EDX (espectroscopía de dispersión energética de rayos X), con una resolución de 137.4 eV. Las muestras son colocadas en un porta-muestras de doble inclinación (Philips PW6595/05), se hace vacío y se procede a obtener sus imágenes.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN, RENDIMIENTOS Y COMPOSICIÓN DEL GAS CON EL TIEMPO

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

El cálculo de la conversión se define de la siguiente manera,

$$X = \frac{\text{moles C en el gas}}{\text{moles C alimentados}} \quad (4.1)$$

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

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{\text{moles C en el CO}_2 \text{ formado}}{\text{moles C alimentados}} \quad (4.2)$$

$$R_{\text{CO}} = \frac{\text{moles C en el CO formado}}{\text{moles C alimentados}} \quad (4.3)$$

$$R_{\text{CH}_4} = \frac{\text{moles C en el CH}_4 \text{ formado}}{\text{moles C alimentados}} \quad (4.4)$$

$$R_{\text{HCs}} = \frac{\text{moles C en los HCs formados}}{\text{moles C alimentados}} \quad (4.5)$$

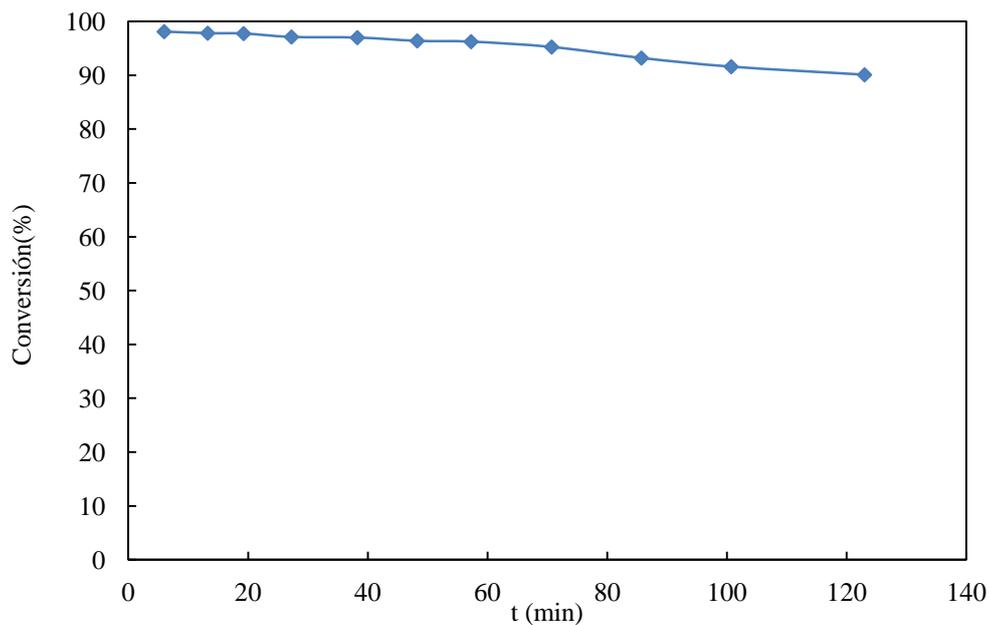
Por lo tanto, ya que estos productos son los componentes del gas, la suma de todos ellos debe ser la misma que la conversión.

El rendimiento del hidrógeno se define de la siguiente forma,

$$R_{\text{H}_2} = \frac{\text{moles H}_2 \text{ formados}}{\text{moles H}_2 \text{ teóricos}} \quad (4.6)$$

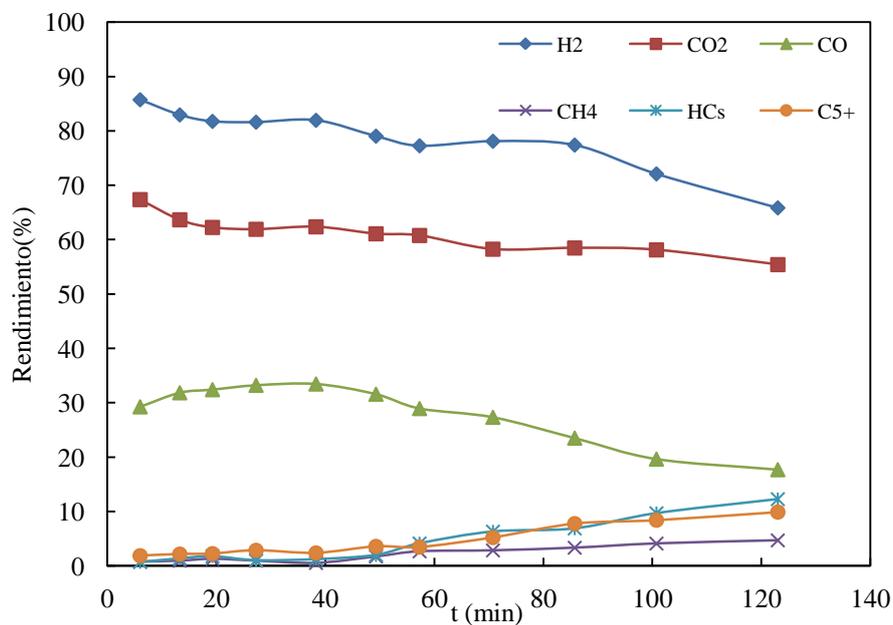
El término de moles  $\text{H}_2$  teóricos, se refiere al supuesto caso ideal de que todos los hidrocarburos contenidos en el gas y el monóxido de carbono se reformasen, formándose únicamente  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ .

El depósito de coque producido durante la reacción de reformado implica una disminución de la conversión de hidrógeno, como puede observarse en la Figura 4.1, la conversión máxima, 98%, se consigue a tiempo cero. 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 avanza la reacción 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 4.1.-** Evolución con el tiempo de reacción de la conversión a 700°C.  
Condiciones de reformado:  $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$  y  $S/P=4$ .

A continuación, se muestran en la Figura 4.2 los rendimientos de los productos obtenidos a 700 °C respecto al tiempo. El rendimiento de  $\text{H}_2$  evoluciona con el tiempo de reacción acorde con la variación de la conversión.



**Figura 4.2.-** Evolución con el tiempo de reacción del rendimiento de los productos.  
Condiciones de reformado:  $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$  y  $S/P=4$ .

Tal y como se puede observar, el rendimiento de  $\text{CO}_2$  sigue una evolución muy similar al rendimiento de  $\text{H}_2$ , ya que este también es producto del reformado, pues el gas que se quiere conseguir es  $\text{H}_2$  más  $\text{CO}_2$ .

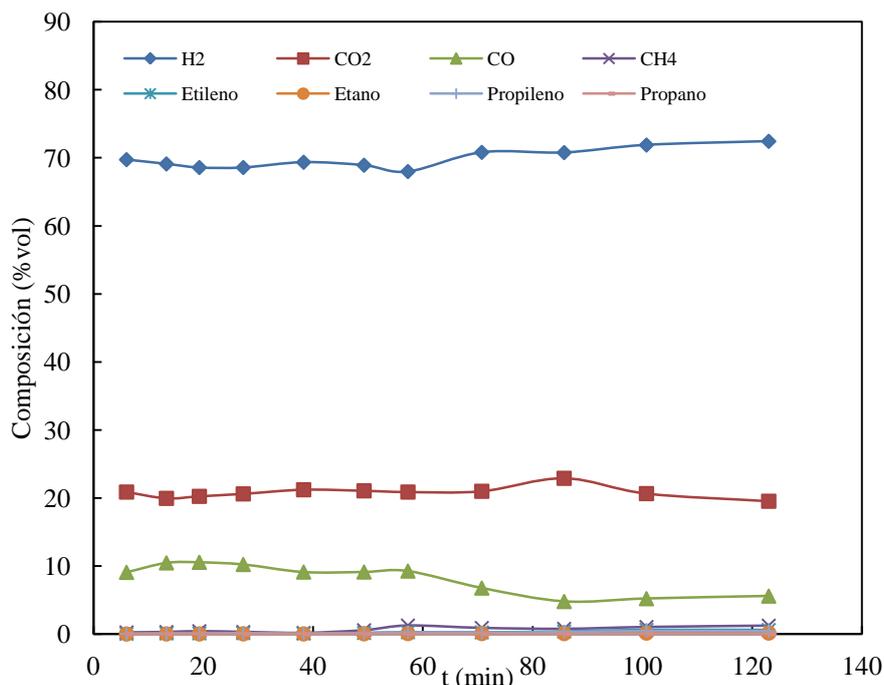
En lo referente al rendimiento de  $\text{CO}$  se observa un ligero aumento, el cual, junto con la disminución del rendimiento de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  es atribuible al desplazamiento del equilibrio de la reacción WGS debido a una desactivación inicial del catalizador.

El ligero aumento en el rendimiento del  $\text{CH}_4$ , hidrocarburos ligeros (HCs) y la fracción  $\text{C}_{5+}$  al aumentar el tiempo de reacción muestran una menor extensión del reformado de los productos de pirólisis a medida que el catalizador va desactivándose, lo cual conlleva al ya mencionado menor rendimiento de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  al aumentar el tiempo de reacción. Este resultado es indicativo de que el reformado de metano es significativo al principio de la reacción pero cuando la desactivación del catalizador es notable la efectividad de la reacción baja y aumenta su rendimiento.

Las condiciones de operación afectan a la evolución de la reacción respecto al tiempo debido a la existencia de un esquema cinético complejo, con productos primarios, intermedios y finales cuya concentración en el medio de reacción depende de la velocidad de reacción de las diferentes etapas del esquema cinético. Así, las etapas finales serán, a priori, las más afectadas en primer lugar por la pérdida de actividad del catalizador, de modo que los rendimientos de los productos finales del esquema disminuyen continuamente con el tiempo, los productos intermedios pasan por un máximo con el transcurso de la reacción, que alcanza antes cuanto más adelantada es su posición en el esquema cinético, y el rendimiento de reactantes aumenta con el tiempo (Aguayo y cols, 2002.).

De esta manera, el máximo observado en el rendimiento de  $\text{CO}$  se explica por el carácter del producto intermedio del  $\text{CO}$ , de modo que al inicio de la reacción, cuando la conversión es completa, se produce un aumento del rendimiento por el ya mencionado desplazamiento de la reacción WGS, disminuyendo el rendimiento de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ . Cuando la desactivación es tan notable que afecta ya a las etapas primeras del esquema cinético (reformado de ceras, hidrocarburos ligeros, y  $\text{CH}_4$ ), se observa la disminución en el rendimiento de  $\text{CO}$ .

En la Figura 4.3 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de la composición de la fase gas. La composición de la fracción gaseosa no tiene una variación tan significativa como se ha visto en la Figura 4.2 referente a los rendimientos de los productos, por lo tanto, se puede considerar que la evolución de la composición del gas con el tiempo de reacción no varía, a pesar de que la conversión disminuya la composición del gas de salida sigue siendo similar.



**Figura 4.3.-** Evolución de la composición de la fracción gaseosa con el tiempo. Condiciones de reformado:  $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$  y  $S/P=4$ .

El gas que se obtiene a partir del reformado catalítico con vapor de los volátiles de la pirólisis de HDPE, está constituido en su mayoría por hidrogeno, siendo su concentración de alrededor de un 70 % en volumen. El siguiente componente de la fracción gas con mayor concentración es el  $\text{CO}_2$  (alrededor de 21 %) y el tercer compuesto mayoritario es el CO, con una concentración del 8 % aproximadamente. El  $\text{CH}_4$ , Etileno, Etano, Propileno, Propano tienen una concentración insignificante.

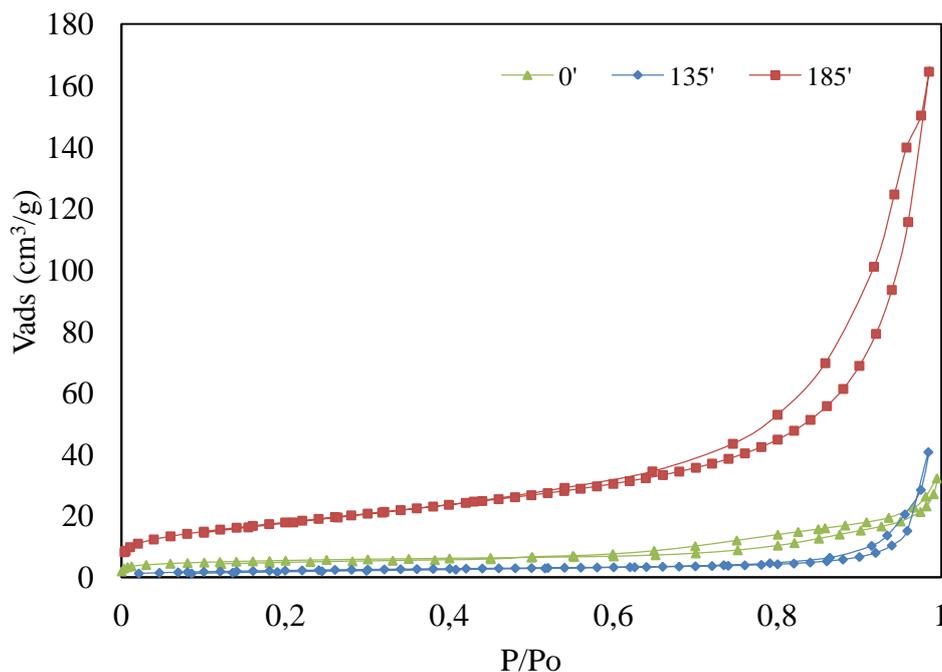
## 4.2. ESTUDIO DEL DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR

El estudio del deterioro del catalizador con el tiempo mediante adsorción-desorción de nitrógeno se ha realizado en condiciones en las que la desactivación, al cabo de 185 min de reacción, es relativamente severa, para poder analizar el catalizador en diferentes estados de desactivación, tanto incipiente (al inicio de la reacción), como severa (al cabo de 185 min). Las condiciones utilizadas en el estudio han sido:  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $16.7 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$  y  $S/P=4$ .

Para poder conocer el estado del catalizador en diferentes puntos de la reacción, se ha extraído una pequeña cantidad de catalizador cada cierto periodo de tiempo.

### 4.2.1. Deterioro de las propiedades físicas

En la Figura 4.4 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  correspondientes al catalizador fresco y desactivado a diferentes tiempos de reacción. En la Tabla 4.1 se muestran los valores de superficie específica, volumen de poros y tamaño medio de poro, determinados a partir de las isotermas de la Figura 4.4.



**Figura 4.4.-** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a distintos tiempos de reacción.

**Tabla 4.1.-** Valores de la superficie específica a partir de las isothermas de la Figura 4.4.

Tiempo	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
0'	19
50'	8.6
75'	8.3
90'	8.9
100'	8.0
135'	8.0
160'	32
185'	64

En la Tabla 4.1., se observa como al principio el área BET del catalizador disminuye, puesto que el coque depositado taponan los poros del catalizador. Sin embargo, a mayores tiempos de reacción aumenta el área BET debido a la propia porosidad del coque depositado. Esto nos permite conocer el tipo de coque y como va variando a medida que el catalizador se va desactivando, lo cual se corrobora con los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización que se verán a continuación.

#### 4.2.2. Oxidación a temperatura programada

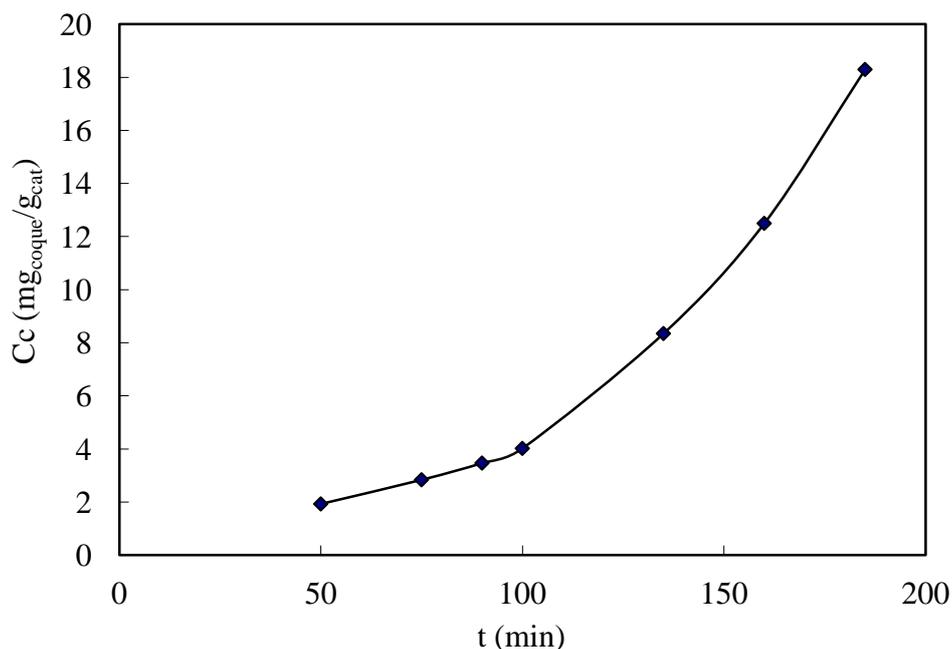
La oxidación del coque a temperatura programada es un método que permite distinguir los diferentes tipos de coque presentes durante la reacción, debido a las diferentes temperaturas a las que se produce la quema del coque. Se tiene en cuenta su estructura (relación H/C), su posición en la estructura porosa o su relación con los centros activos. Así, puede distinguirse el coque externo e interno (en la estructura porosa) en catalizadores ácidos y el coque

depositado sobre los centros metálicos, en los catalizadores de metales soportados o bifuncionales.

Los picos a baja temperatura ( $< 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) corresponden a coque amorfo (monoatómico o polimérico) que está adsorbido sobre los centros metálicos bloqueándolos (coque encapsulante) y cuya combustión es activada por el metal (Trimm, 1999; Rostrup-Nielsen y Trimm, 1977). La oxidación del coque fibrilar (nanotubos de carbono) se produce a temperatura superior, correspondiendo los picos ( $550\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a la combustión de depósitos de coque con diferente grado de grafitización.

Los autores mencionados destacan el papel fundamental del coque encapsulante en la desactivación del catalizador, si bien el desarrollo del coque fibrilar provoca una desactivación generalizada de los centros activos en la estructura porosa del soporte debido al bloqueo.

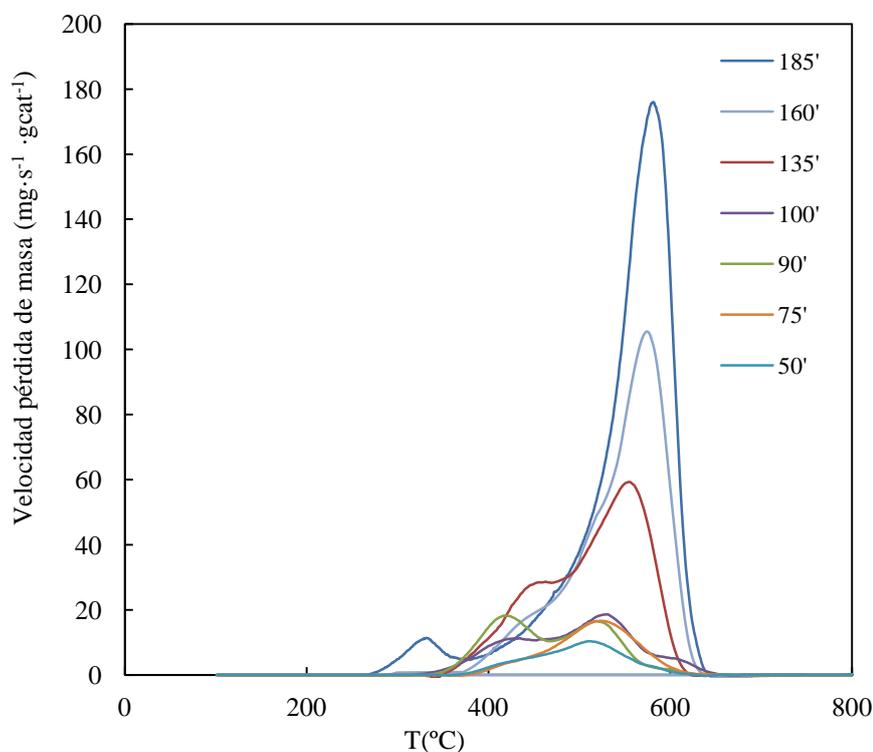
En la Figura 4.5 se muestra la evolución con el tiempo del contenido de coque depositado en el catalizador (determinado mediante las curvas TPO). Se puede observar que el contenido de coque así como la velocidad de deposición de coque va aumentando a medida que avanza la reacción. La cantidad máxima de coque depositada a 185 min de reacción es del 18.3% respecto a la masa de catalizador, cantidad suficiente para una obstrucción más que considerable del catalizador.



**Figura 4.5.-** Evolución con el tiempo del contenido de coque depositado en el catalizador.

En la Figura 4.6 se ha representado el perfil TPO del catalizador usado a diferentes tiempos de la reacción. Atendiendo a los fundamentos bien establecidos en la bibliografía, estos perfiles corresponden a un coque mayoritariamente fibrilar, no depositado sobre los centros de Ni, con un pico mayoritario con máximo en  $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Los perfiles de TPO presentan un único pico, que es ancho y asimétrico en todos los casos. Conforme avanza el tiempo de reacción aumenta el área del pico de combustión (contenido de coque) y su máximo se desplaza a mayor temperatura. Este desplazamiento indica un elevado nivel de condensación

hacia estructuras gráficas. El máximo del pico de combustión del coque depositado en los primeros minutos de reacción (50-75 min) se sitúa a 525 °C con un hombro a 425 °C. Este hombro, es característico del coque amorfo encapsulante y crece hasta 90 min de reacción, por lo que a tiempos mayores todo el coque depositado será fibrilar. Por otro lado, el pico de alta temperatura se desplaza a 530, 555, 570 y 580 °C para tiempos de 100, 135, 160 y 185 min, respectivamente.



**Figura 4.6.-** Perfiles TPO de la combustión de coque depositado en el catalizador para diferentes tiempos de reacción.

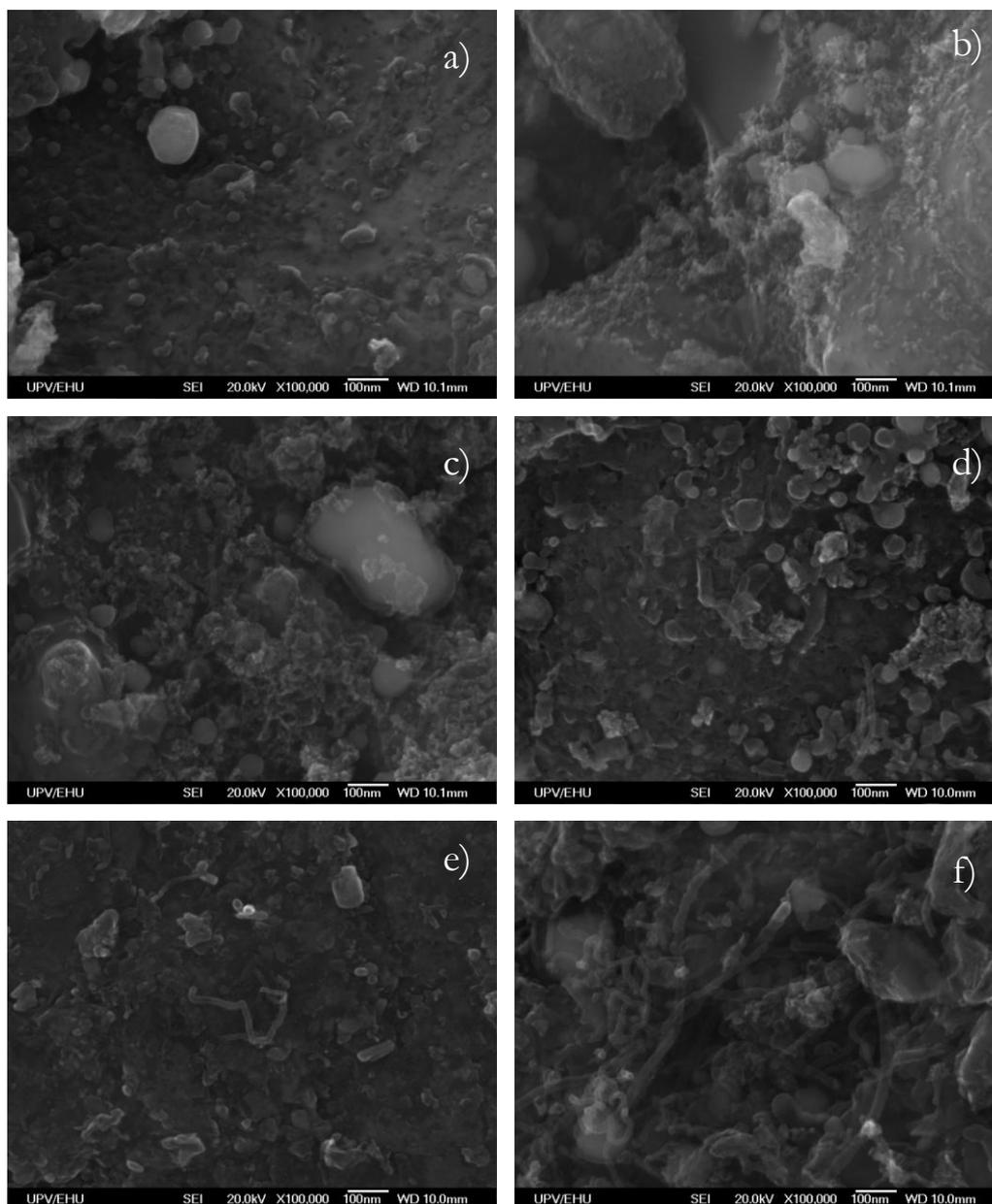
Este resultado indica que a medida que avanza el tiempo de reacción el coque depositado tiene una naturaleza más gráfica, o bien está más alejado espacialmente del  $\text{Ni}^0$  (que cataliza su combustión) o una combinación de los dos factores anteriores. De esta forma, puede concluirse que el desplazamiento del pico de combustión observado en los perfiles TPO es una combinación de los cambios de la composición y la localización del coque en el catalizador.

El hombro perteneciente al coque amorfo formado a 425°C, evoluciona hasta el minuto 90 y a partir de ese momento empieza a producirse un equilibrio entre su formación, su transformación en un coque más gráfico (que quema a temperaturas superiores a 500 °C) y su gasificación para producir CO e  $\text{H}_2$  (Remiro y cols., 2013).

#### 4.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 4.7 presenta las imágenes obtenidas mediante la microscopía electrónica de barrido para el catalizador a a) 50, b) 75, c) 90, d) 100, e) 135, f) 185 minutos de reacción. Las imágenes del SEM ratifican los resultados obtenidos mediante la TPO analizada previamente. Se puede observar que a cortos tiempos de reacción el coque depositado sobre el catalizador es un coque mayoritariamente amorfo y depositado encapsulando los centros metálicos. Sin

embargo, a medida que aumenta el tiempo de reacción (a partir de 90 minutos de reacción) el coque predominante es un coque filamentososo situado entre las partículas de catalizador, el cual adquiere mayor importancia.

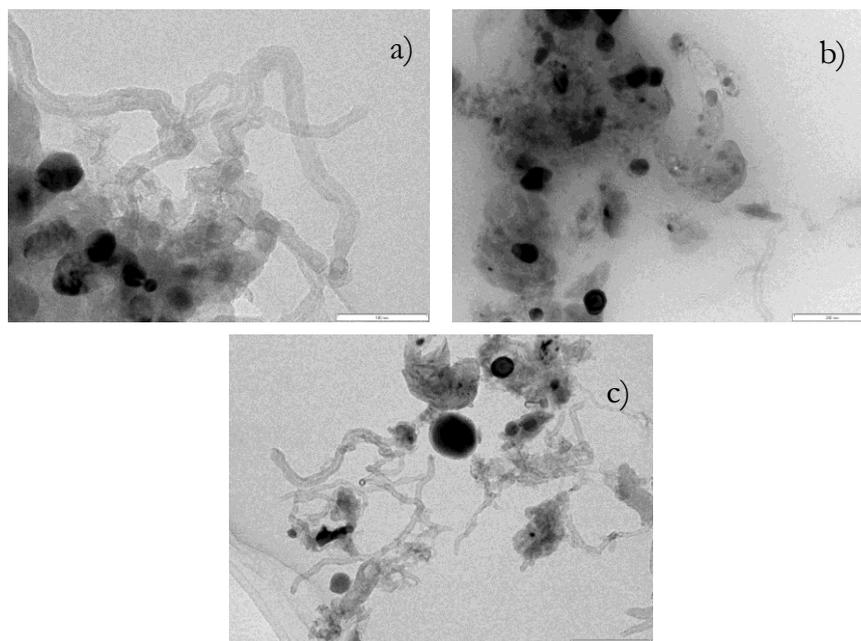


**Figura 4.7.-** Imágenes SEM de los catalizadores a distintos tiempos de reacción; a) 50' ; b) 75' ; c) 90' ; d) 100' ; e) 135' ; f) 185'.

#### 4.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 4.8 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de las tres muestras del catalizador realizadas a distintos tiempos de reacción, a) 100, b) 135 y c) 185 minutos. Se han omitido imágenes de las muestras obtenidas a otros tiempos porque no se observaban resultados interesantes en lo referente a la formación de coque.

Las partículas de Ni<sup>0</sup> se identifican como las partes más oscuras. A partir de 100 min de reacción se observa la aparición de coque fibrilar y regiones amorfas del soporte.



**Figura 4.8.-** Imágenes TEM de los catalizadores a distintos tiempos de reacción; 100 (a); 135 (b); 185 (c).

#### 4.2.5. Mecanismos de formación del coque

Atendiendo a las hipótesis del trabajo de Wu y Williams (2010) sobre la pirólisis-reformado de PP, para el reformado de HDPE pueden considerarse las siguientes etapas de formación de coque encapsulante y fibrilar, adoptando como reacciones fundamentales las que tienen como precursores el etileno (como ejemplo de olefina con reconocida actividad de oligomerización para formar coque encapsulante), el CH<sub>4</sub> y el CO:

- Polimerización de olefinas



- Deshidrogenación del metano



- Reacción de Boudouard



En la estrategia de pirólisis-reformado se dan las condiciones adecuadas (concentración de la alimentación constituida por hidrocarburos) para la formación de coque amorfo y encapsulante, el cual evolucionará con el tiempo hacia estructuras fibrilares, ec. (4.7). Los mecanismos de evolución y crecimiento del coque fibrilar están asociados en la bibliografía a

la formación de carbonos y carburos metálicos como intermedios reactivos (Rostrup-Nielsen y Trimm, 1977).

El  $\text{CH}_4$  y el  $\text{CO}$  serán los responsables de la formación de coque fibrilar, ecs. (4.8) y (4.9) respectivamente, y la formación de coque encapsulante estará limitada a la transformación de los hidrocarburos presentes en menor concentración. Además, esta formación de coque encapsulante y su evolución hacia coque fibrilar está atenuada por la presencia de  $\text{H}_2$  y de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio de reacción. Por otro lado, la presencia de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  favorecerá la gasificación de los dos tipos de coque, en especial la del coque amorfo, que es más reactivo (Trimm, 1999).

En consecuencia, en el reformado la cantidad de coque en el catalizador y su naturaleza serán consecuencia de las propiedades del catalizador y de las condiciones de operación. En función de estas variables se alcanzará un equilibrio entre la velocidad de las reacciones de formación de coque, ecs. (4.7)-(4.9) y la velocidad de su gasificación. El aumento de la temperatura y del contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio serán iniciativas favorables para limitar el contenido de coque.

Además, para seleccionar el catalizador o progresar en su preparación, se requerirán unas propiedades metálicas que por un lado activen el reformado del coque encapsulante y su evolución hacia coque fibrilar, y por otro, dificulten la encapsulación de los centros. Asimismo, es aconsejable una estructura porosa del catalizador que facilite el crecimiento y la circulación del coque fibrilar hacia el exterior de las partículas.

## 5. CONCLUSIONES

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

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

El proceso utilizado para la producción de hidrógeno mediante dos etapas, una pirólisis y un reformado de vapor, ha demostrado ser eficiente, permitiendo alcanzar las condiciones óptimas de cada etapa por separado y sin que las dos reacciones compitan entre sí.

El reactor spouted bed cónico resulta adecuado para la pirólisis, debido al movimiento cíclico y vigoroso característico del sólido en éste reactor, además, dificulta la formación de agregados de partículas, que acarrea la defluidización del lecho. Reducen también los requerimientos energéticos para el proceso de producción de hidrógeno al utilizar en la pirólisis temperaturas menores que en la gasificación.

### **Sobre la producción de hidrógeno a partir del HDPE**

A través de los resultados obtenidos, se puede decir que el HDPE, es un plástico revalorizable, ya que a tiempo cero, la conversión obtenida es muy alta, 98,1%. En cuanto al rendimiento que se logra en hidrógeno, un 85,7% del teórico posible, un resultado más que favorable.

El gas que se obtiene a partir del reformado catalítico con vapor de los volátiles de la pirólisis, está constituido en su mayoría por hidrogeno, siendo su concentración de alrededor de un 70% en volumen en los tres casos. El siguiente componente de la fracción gas con mayor concentración es el CO<sub>2</sub> (alrededor de 21 %) y el tercer compuesto mayoritario es el CO, con una concentración de 8 % aproximadamente.

### **Sobre la desactivación del catalizador**

La deposición de coque es la única causa de la desactivación del catalizador. A medida que avanza el tiempo de reacción, la formación de coque hace que la conversión y rendimientos de los productos finales (H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>) disminuyan, debido a la pérdida de actividad tanto para el reformado como para la reacción WGS. Aun así, la composición total del gas no varía mucho y se mantiene prácticamente constante.

El análisis de coque realizado a lo largo del tiempo de reacción mediante diferentes técnicas (adsorción-desorción de nitrógeno, oxidación a temperatura programada y la microscopía de barrido y de transmisión), evidencia la existencia de dos tipos de coque:

- i) Coque encapsulante: formado durante el inicio de la reacción a partir de los hidrocarburos presentes en el medio, se forma alrededor de los centros metálicos, taponándolos. Es un coque que quema a baja temperatura y es el principal responsable de la desactivación.
- ii) Coque fibrilar: es un coque grafitico, al cual evoluciona el coque encapsulante con el tiempo, quema a alta temperatura, y es la responsable del aumento del área BET del catalizador.

### **Sobre la mejora del proceso**

Para realizar avances en este proceso, pueden proponerse las siguientes vías de trabajo:

- i) Estudio de la regeneración del catalizador por combustión con aire, para poder operar en ciclos de reacción/regeneración.
- ii) Reducción de la formación de coque sobre el catalizador. En este caso pueden utilizarse soportes de alúmina modificados con Ce y La, los cuales han demostrado mediante estudios realizados en la bibliografía que mejoran la actividad y estabilidad de catalizadores para el reformado debido a su capacidad para gasificar los precursores de coque.

## 6. NOMENCLATURA

$\Delta H$	Entalpía ( $\text{Kj mol}^{-1}$ )
$d_{\text{poro}}$	Tamaño medio de poro ( $\text{\AA}$ )
$C_c$	Contenido de coque (%)
$m_{\text{CO}_2}$	Masa de $\text{CO}_2$ (g)
$M_w$	Peso molecular medio ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$\rho$	Densidad ( $\text{Kg m}^{-3}$ )
P.C.	Potencia calorífica ( $\text{Mj Kg}^{-1}$ )
$R_i$	Rendimiento de $i$ (% , $i = \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{HCs}$ )
$S_{\text{BET}}$	Superficie específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$V_{\text{poros}}$	Volumen de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
$W$	Masa del catalizador libre de coque (g)
$X$	Conversión (%)

### Abreviaturas

COV	Compuestos orgánicos volátiles
EDX	Espectroscopía de dispersión energética de rayos X
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
PERMG	Grupo de Estudios de Mercado de PlasticsEurope
PET	Polietileno
PP	Propileno
PS	Poliestireno
PVC	Polivinilo de cloruro

RSU	Residuos sólidos urbanos
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TCD	Detector de conductividad térmica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Termogravimetría
TPO	Oxidación a temperature programada
TPR	Reducción a temperatura programada
UE	Unión Europea
μGC	Micro-cromatógrafo de gases
WGS	Water Gas Shift

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Aguayo, A. T., Gayubo, A.G., Tarrío, A. M., Atutxa, A., Bilbao, J. 2002. Study of operating variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77. 211-216.

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

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

Balat, H., Kirtay, E., 2010. Hydrogen from biomass e Present scenario and future prospects. *Int. J. Hydrogen Energy.* 35. 7416-7426.

Barlow, C.Y., Morgan, D.C., 2013. Polymer film packaging for food: An environmental assessment. *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 78, no. 0, 74–80.

Choudhary, V. R., Banerjee, S., Rajput, A. M., 2002. Hydrogen from step-wise steam reforming of methane over Ni/ZrO<sub>2</sub>: factors affecting catalytic methane decomposition and gasification by steam of carbon formed on the catalyst. *Appl. Catal., A.* 234. 259-270.

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

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

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

Namioka, T., Saito, A., Inoue, Y., Park, Y., Seon-ah Roh, T., Yoshikawa, K., 2011. Hydrogen-rich gas production from waste plastics by pyrolysis and low-temperature steam reforming over a ruthenium catalyst. *Appl. Energy.* 88. 2019–2026.

Parfitt, J., 2002. Analysis of household waste composition and factors driving waste increases. En WRAP for Strategy Unit, Government Cabinet, Office, London, UK.

PEMRG, 2013. Plastics, the fact-2013. Plastics Europe Market Research Group

Remiro A., Valle B., Aguayo A.T., Bilbao J., Gayubo A.G., 2013, Steam reforming of raw bio-oil in a fluidized bed reactor with prior separation of pyrolytic lignin, *Energy Fuels*, 27, 7549-7559.

Ross J. 2005. Natural gas reforming and CO<sub>2</sub> mitigation. *Catal. Today.* 100. 151-158.

Rostrup-Nielsen, J.R., Trimm, D.L. 1977. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts. *J. Catal.* 48. 155.

Trimm, D.L., 1999. Catalyst for the control of coking during steam reforming. *Catal. Today.* 49. 3.

Wu, C., Williams, P.T., 2010. Pyrolysis–gasification of post-consumer municipal solid plastic waste for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy.* 35. Leeds. UK. 949-957.