



Trabajo Fin de Grado Grado en Ingeniería Química

Viabilidad económica de una planta de pirólisis de plásticos

Autor:

Santiago Orozco Hernández

Director:

Gorka Elordi Foruria

© 2017, Santiago Orozco Hernández.

ÍNDICE

RESUMENIII
OBJETIVOSIV
1. INTRODUCCIÓN
1.1. JUSTIFICACIÓN GENERAL
1.2. PROYECTO
1.2.1. Etapa de planteamiento, diseño e ingeniería
1.2.2. Etapa de producción y consumo
1.3. LOS PLÁSTICOS
1.4. ANTECENDENTES DE LOS TRATAMIENTOS DE RESIDUOS PLÁSTICOS 3
1.4.1. Proceso de gasificación de Texaco
1.4.2. Proceso de craqueo polimérico
1.4.3. Proceso de conversión BASF
1.4.4. Uso como agente reductor en altos hornos
1.4.5. Proceso de Craqueo Combinado de Veba (VCC)
1.5. GESTIÓN DE PLÁSTICOS USADOS
1.5.1. Conceptos generales
1.5.2. Reciclado mecánico
1.5.3. Degradación
1.5.4. Valorización energética
1.5.5. Reciclado químico
1.6. LOS PLÁSTICOS EN EUROPA Y EN ESPAÑA9
2. FUNDAMENTO TEÓRICO
2.1. PIRÓLISIS DE PLÁSTICOS11
2.1.1. Generalidades
2.1.2. Mecanismo
2.2. REACTORES
2.2.1. Hornos rotatorios
2.2.2. Reactores tubulares (lecho móvil)
2.2.3. Reactor de lecho fluidizado
2.2.4. Reactor spouted bed cónico.
2.3. CINÉTICA
2.4. CRAQUEO CATALÍTICO17
2.4.1. Alternativas del craqueo catalítico

	2.4.2. Fundamentos	18
	2.4.3. Craqueo en refinería	19
	2.5. ANÁLISIS ECONÓMICO	21
3.	DATOS PARA EL CÁLCULO	24
	3.1. PIRÓLISIS TÉRMICA	24
	3.2. PIRÓLISIS CATALÍTICA UTILIZANDO LA ZEOLITA HZSM-5	24
	3.3. PIRÓLISIS CATALÍTICA UTILIZANDO LA ZEOLITA Hβ	25
	3.4. PIRÓLISIS CATALÍTICA UTILIZANDO LA ZEOLITA HY	26
	3.5. PIRÓLISIS CATALÍTICA CON EL CATALIZADOR UTILIZADO EN LA UNIDAD FCC	27
	3.6. NECESIDADES ENERGÉTICAS DE LA PIRÓLISIS	28
4.	RESULTADOS Y OBSERVACIONES	31
	4.1. ESTIMACIONES Y/O APROXIMACIONES PARA REALIZAR EL ANÁLISIS ECONÓMICO DE LA PLANTA	31
	4.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE VIABILIDAD	35
	4.3. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD	39
	4.4. DETERMINACIÓN DE LA RENTABILIDAD INTRÍNSECA	43
5.	CONCLUSIONES	47
6.	NOMENCLATURA	49
7.	BIBLIOGRAFÍA	51

RESUMEN

El presente trabajo se ha realizado con el fin de analizar la viabilidad económica de la implantación de una planta de pirólisis de plásticos en un reactor spouted bed cónico, con una capacidad de 2500 kg h⁻¹ de alimentación continua.

En este caso se va a centrar en el tratamiento de una familia polimérica denominada poliolefinas (polietileno de alta y baja densidad y polipropileno), siendo este tipo de plásticos los constituyentes mayoritarios de los plásticos de desecho de los residuos sólido urbanos.

Estas poliolefinas producen, en su descomposición pirolítica, diferentes fracciones: Gas (C_1 - C_4), olefinas ligeras (etileno, propileno, buteno), gasolina (C_5 - C_{11}), gasóleo (C_{12} - C_{20}) y ceras (C_{21+}).

Para llevar a cabo el estudio se tomaron seis posibles alternativas: pirólisis térmica a 500 °C y 700 °C, y pirólisis catalítica usando diferentes catalizadores, los cuales son, Zeolita HZSM-5, Zeolita HY, Zeolita Hβ y catalizador usado en la unidad FCC.

Para determinar la viabilidad económica se han analizado diversos indicadores que permiten aceptar o rechazar los diferentes proyectos, teniendo en cuenta los costes y beneficios generados durante la vida útil estimada de la planta. Para realizar el análisis económico se han estimado una serie de gastos y costes asociados a la actividad, a partir de datos obtenidos de otros proyectos de índole parecida.

Los resultados del estudio muestran que la pirólisis de plásticos puede ser factible utilizando determinadas alternativas, siendo de gran interés para solucionar el problema de los residuos poliméricos a corto plazo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los costes e ingresos pueden variar a lo largo del tiempo. Este efecto está muy ligado al precio del petróleo, ya que éste va a condicionar la actividad de la planta. Un aumento en el precio del barril de petróleo, haría muy interesante el desarrollo de la planta, mientras que una disminución podría conllevar el cese de la misma. Un ejemplo de esto fue lo que ocurrió con las plantas de biodiésel que, debido a la caída del precio del crudo, tuvieron que paralizar la construcción o desarrollo de muchas de éstas.

Por último, se determina que se debe seguir investigando técnicas de reducción o reutilización de los desechos poliméricos, que podrían ser más eficaces que el reciclaje o la valorización energética.

[&]quot;Mejor prevenir que reparar"

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

• Realizar el estudio de viabilidad económica para la obtención de monómeros, combustibles y ceras mediante la pirólisis de residuos plásticos.

OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Estimar la viabilidad económica del proyecto.
- Estudiar el efecto que producen determinados parámetros en el análisis de viabilidad económica.
- Analizar las diferentes alternativas en función de su viabilidad.
- Determinar cuál o cuáles son las alternativas más interesantes.

1. INTRODUCCIÓN

En el presente estudio se pretende realizar un análisis de viabilidad económica de una planta de pirólisis de plásticos, operando con un reactor spouted bed cónico en régimen continuo. Mediante esta tecnología, se pretende valorizar los residuos poliméricos, produciendo diferentes "lumps", tales como:

- Alcanos ligeros (Fracción C₁ C₄).
- Olefinas ligeras (etileno, propileno, buteno).
- Gasolina (Fracción C₅ C₁₁)
- Diésel (Fracción C₁₂ C₂₀).
- Ceras (fracción C₂₁₊).

Para determinar la viabilidad económica de las diferentes alternativas del proceso, se analizan diversos indicadores que permiten saber si un proyecto se acepta o rechaza, considerando los costes y beneficios generados durante toda la vida útil del mismo. Entre los indicadores que se van a tener en cuenta están: el tiempo de recuperación, la plusvalía actual (PVA) y la rentabilidad intrínseca (RI).

1.1. JUSTIFICACIÓN GENERAL

Debido a la creciente producción y utilización de plásticos, gracias a la gran versatilidad que poseen muchos de éstos, parece necesario buscar alternativas que consigan reducir y/o eliminar los residuos poliméricos, que de otra manera terminarían en vertederos, o incluso en los mares y océanos; produciendo grandes problemas medioambientales, paisajísticos y económicos. Dicho esto, la construcción de una planta de pirólisis de residuos plásticos puede ser una posible solución, cuando por motivos logísticos o de otra índole, no puedan ser reducidos o reutilizados.

Con la implantación de una planta de este tipo, se conseguiría paliar parcialmente la problemática actual que existe con estos desechos poliméricos, además de conseguir ciertas ventajas con respecto a otras alternativas existentes.

Dentro de las ventajas conseguidas, se pueden citar:

- 1. Valorización económica de un residuo problemático a nivel mundial.
- 2. Al realizarse en una atmósfera en ausencia de oxígeno, o con un porcentaje muy pequeño de éste, no tiene tantos problemas legislativos por la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), que si poseen otros procesos de eliminación de desechos, como la incineración o la revalorización energética de residuos.
- 3. Obtención de materias primas para la industria petroquímica, tales como el etileno, propileno o buteno.
- 4. Obtención de fracciones gasolina y diésel con un menor porcentaje de azufre (o incluso nulo) que los productos procedentes del refinado del petróleo. Además, estas fracciones poseen características que hacen que se puedan utilizar como aditivos de los productos de refinería o como combustible directamente.

- 5. Las ceras obtenidas se pueden comercializar, añadir a la unidad de craqueo catalítico de las refinerías (FCC) o utilizar como combustibles.
- 6. Generación de empleos y aprovechamiento de los recursos regionales (residuos plásticos).

1.2. PROYECTO

Según de Cos Castillo, un proyecto se define como: "una combinación de todos los recursos necesarios, reunidos en una organización temporal, para la transformación de una idea en realidad, incluyendo un conjunto de escritos, cálculos y dibujos que se hacen para dar una idea de cómo ha de ser, y lo que ha de costar una obra de ingeniería".

Por otro lado, se establece una morfología de proyecto, la cual consiste en dos etapas con diferentes fases.

1.2.1. Etapa de planteamiento, diseño e ingeniería

Esta etapa incluye las fases creativas:

- Fase 0. Orden de magnitud: consiste en definir el proyecto, su tamaño, analizar el uso de los productos o servicios obtenidos, identificar las fuentes de información y la valoración económica, estimando los medios humanos y materiales.
- Fase 1. Estudio de viabilidad: se basa en estudiar la problemática general del proyecto, identificando los parámetros principales y sus restricciones; concretar las distintas soluciones en función de la posibilidad física de la realización, el coste económico, viabilidad financiera y la selección de las soluciones potencialmente útiles.

Esta es la fase que se va a estudiar en el presente trabajo.

- Fase 2. Proyecto preliminar Anteproyecto: se fundamenta en el análisis de los diferentes diseños, seleccionando el más adecuado, teniendo en cuenta las características, elementos y materiales más críticos del mismo.
- Fase 3. Proyecto de desarrollo: en esta fase se realiza la ingeniería básica y de detalle del proyecto aprobado en la fase anterior. Se realizan prototipos experimentales, se compra materiales y equipos, y se procede a la contratación de construcción de obras civiles y montajes.

1.2.2. Etapa de producción y consumo

Esta etapa incluye las fases de construcción, explotación y retiro:

- Fase 4. Producción: se pasa del prototipo a la producción comercial, es decir, a escala industrial.
- Fase 5. Distribución: se establece una política de marketing adecuada al producto y al mercado.
- Fase 6. Consumo: es la fase de mayor duración en el tiempo, si todo va según lo previsto. Consiste en estimular el consumo mediante una red de servicio postventa eficaz, manteniendo

la imagen, introduciendo mejoras periódicamente, además de tener una buena política de precios y de financiación de ventas.

Fase 7. Retiro: consiste en prever el momento de obsolescencia del proyecto, con la necesidad de sustituir o desmantelar la planta, siguiendo los principios de protección del medio ambiente.

1.3. LOS PLÁSTICOS

El desarrollo de los materiales plásticos se inició con el uso de materiales naturales con propiedades plásticas, como la goma de mascar o la goma laca, y ha evolucionado con el desarrollo de materiales naturales modificados químicamente, entre los que se pueden citar, el caucho o la nitrocelulosa.

Los materiales totalmente sintéticos se comenzaron a desarrollar hace unos 100 años. En 1855 Alexander Parkes inventó lo que hoy se conoce como celuloide; en 1907 Leo Baekeland creó la baquelita, produciendo un gran avance, ya que fue el primer plástico sintético en producirse masivamente.

Los plásticos se producen a partir de celulosa, carbón, gas natural, sales y petróleo crudo, mediante polimerización o policondensación, que son los dos procesos más utilizados.

Aunque hay muchos tipos de plásticos, se suelen agrupar en dos grandes familias:

- Termoplásticos, que se ablandan al calentarse, y se vuelven a endurecen al enfriarse.
- Termoendurecibles, que nunca se ablandan, una vez se han moldeado.

En este caso, nos vamos a centrar en un grupo de plásticos, que se suele denominar poliolefinas. Las poliolefinas son una familia de termoplásticos de polietileno y polipropileno, que se producen a partir de petróleo o gas natural, mediante la polimerización de etileno y propileno, respectivamente.

Gracias a su versatilidad, las poliolefinas son los plásticos más usados popularmente en la actualidad. Entre ellos están el polietileno de baja y alta densidad (LDPE y HDPE) y el polipropileno (PP).

1.4. ANTECENDENTES DE LOS TRATAMIENTOS DE RESIDUOS PLÁSTICOS

Según un estudio de la Unión Europea de diciembre de 1999, existían procesos operativos en fase de prueba, de los cuales algunos están temporalmente cerrados por no haber garantizado el suministro de residuos necesarios, o no tenían posibilidad de operar a partir del año 2000. Entre estos proyectos se nombran:

- Proceso de gasificación de Texaco.
- Proceso de craqueo polimérico.
- Proceso de conversión BASF.
- Uso como agente reductor en altos hornos.
- Proceso de Craqueo Combinado de Veba.
- Gasificación en lecho fijo a presión de SVZ.

1.4.1. Proceso de gasificación de Texaco

En este proyecto se llevaron a cabo experimentos con mezclas de residuos plásticos, en Montebello (California, EE.UU.), con una alimentación de 10 toneladas por día.

El proceso consistía en una etapa de licuefacción, en la cual los residuos plásticos se craquean térmicamente dando como productos un aceite sintético pesado y fracciones condensables y no condensables; y otra de gasificación en lecho fluidizado, en el que se inyectan el aceite y el gas condensable. Esta gasificación, se realizaba con oxígeno y vapor a una temperatura entre 1200 - 1500 °C.

Como productos se obtenía:

- Gas de síntesis que podría ser utilizado como materia prima en procesos petroquímicos. La producción se estimaba en 350 mil Nm³ por cada 150 toneladas de plástico tratado.
- Azufre puro.
- Cloruro de amonio, el cual se podía comercializar.
- Finos similares a las cenizas volantes procedentes de plantas de incineración.

Los costes de operación y los beneficios del proceso, se considera información confidencial por parte de Texaco. Aún así, se esperaba obtener de 90 a 135€ por tonelada procesada, en una planta de 50 toneladas por año, y unos 50€ por tonelada, si la instalación llega a 200 toneladas.

1.4.2. Proceso de craqueo polimérico

BP Chemicals junto con EniChem, Petrofina, DSM y Atochem construyeron un complejo de 20 millones de dólares para procesar 25 mil toneladas al año de plásticos.

El proceso de transformación se realiza en un reactor de lecho fluidizado, a una temperatura aproximad de 600 °C y en ausencia de oxígeno, dando como producto un gas, que contiene alrededor del 60% de nafta, y una mezcla de C_2 - C_4 (Arandes y cols., 2004).

Estas empresas estiman que las necesidades del proceso son:

- Potencia eléctrica: 60 kW/tonelada de plástico alimentado.
- Agua de refrigeración: 40 m³/ tonelada de plástico alimentado.
- Vapor: 1.20 toneladas/ tonelada de plástico alimentado.

1.4.3. Proceso de conversión BASF

El proceso de reciclaje de BASF (Ludwigshafen, Alemania) se diseñó para reciclar residuos plásticos mezclados.

En 1994 se puso en funcionamiento una planta piloto con una capacidad de 15 mil toneladas al año, pero en el momento que se contempló la construcción de una planta a gran escala, se estimó que la capacidad podría alcanzar las 300 mil toneladas al año.

Sin embargo, en 1996 BASF decidió no seguir adelante con el proyecto y cerró la planta piloto, ya que al parecer, no pudo llegar a un acuerdo que le garantizara el suministro de los residuos a largo plazo.

El método consistía en un proceso de fusión y reducción en múltiples etapas. En la primera etapa el plástico se fundía y se le eliminaban los halógenos, convirtiendo el cloro en HCl. En las etapas siguientes, los residuos plásticos se calentaban a más de 400 °C y se descomponía en componentes de diferentes cadenas de carbonos.

Como productos se obtenía:

- HCl. Este lo podían comercializar sin problemas.
- Nafta.
- Monómeros que se utilizan en la producción de plástico, como etileno y propileno.
- Aceites con un alto punto de ebullición, que se podían transformar en gas de síntesis.

El coste de procesamiento de los plásticos, incluyendo el transporte hasta la fábrica, se estimaban en 160 € por tonelada tratada, si la capacidad era de 300 mil toneladas al año, y de 250 € si la capacidad se reducía a la mitad. No se tiene información sobre los costes del diseño de la planta.

1.4.4. Uso como agente reductor en altos hornos

Para reducir el mineral de hierro (Fe₂O₃) en la producción de acero, se ha usado normalmente coque, carbón y aceite pesado. Sin embargo, muchas siderurgias tratan de reducir el consumo de coque, reemplazándolo por otros compuestos como gas o fuel oil.

Hoy en día, con la aplicación de nuevas tecnologías, se han ido sustituyendo los agentes reductores convencionales por residuos plásticos; así se tiene una buena solución para reducir la cantidad de residuos de este tipo.

Además de la aplicación como agente reductor, en la actualidad se utilizan residuos plásticos como combustibles en procesos que alcanzan temperaturas elevadas, como pueden ser los hornos de las fábricas de cemento.

El coste del plástico se estimaba en 100 € por tonelada, ya que las diferentes empresas que lo utilizaban no proporcionaron información acerca de esto.

1.4.5. Proceso de Craqueo Combinado de Veba (VCC)

La planta consistía en una sección de despolimerización y una de VCC.

En la sección de despolimerización, se mantenían los residuos plásticos entre 350 - 400 °C, para así conseguir la despolimerización y la eliminación de cloro.

El plástico que proviene de la sección anterior, se hidrogena en la sección VCC y se mantiene en un reactor entre 400 - 450 °C y a una presión de 100 bares, aproximadamente. Con esto se consigue obtener una fase líquida, que mediante un tratamiento en lecho fijo, produce un aceite sintético que puede ser utilizado en las refinerías.

Como productos se obtiene:

- HCl.
- Aceite de la sección VCC, libre de cloro y bajo en oxígeno y nitrógeno.
- Residuos sólidos hidrogenados, que se puede mezclar con carbón para producir coque.
- Gases.

El coste estimado por tonelada de plástico tratado ascendía a 250 €.

1.4.6. Gasificación en lecho fijo a presión de SVZ

Sekundärrohstoff Verwertungs Zentrum (SVZ) operaba con una planta que convertía varios desechos, incluidos plásticos, en gas de síntesis, metanol y electricidad.

La capacidad en ese momento era 410 mil toneladas anuales de material sólido, entre las que se esperaba que 140 mil fueran de plástico, y 50 mil toneladas anuales de líquido.

Se suponía un coste de 150 € por tonelada de material tratado.

Este grupo sigue trabajando a día de hoy con el tratamiento de residuos.

1.5. GESTIÓN DE PLÁSTICOS USADOS

1.5.1. Conceptos generales

- Residuo

Antes de empezar a hablar de los residuos plásticos, así como de sus propiedades y posibles tratamientos, parece conveniente definir lo que es un residuo. Según la Directiva 2008/98/CE, se define un residuo como: cualquier sustancia u objeto del cual su poseedor se desprenda o tenga la intención o la obligación de desprenderse.

Esta Directiva también establece una jerarquía de residuos, que define el orden de prioridades en la legislación y política sobre la prevención y gestión de residuos, la cual es la siguiente: 1) Prevención, 2) Preparación para la reutilización, 3) Reciclado, 4) Otro tipo de revalorización, como por ejemplo, valorización energética, y 5) Eliminación.

- Norma de las tres erres

Ligado a lo anterior, como en cualquier otro material residual, se estimula la aplicación de la norma de las tres erres, la cual consiste en Reducir, Reutilizar y Reciclar.

Reducción: está enfocada en la forma del producto. La responsabilidad recae en el diseñador, transformador, suministrador y consumidor del producto.

Reutilización: se dirige más al consumidor, siendo el ejemplo más cotidiano, las bolsas reutilizables que se suministran en los grandes supermercados.

Reciclaje se dirige más a una entidad pública, o en su caso contratada por la misma, ya que este proceso es más laborioso.

- Clasificación de los residuos plásticos

Los residuos plásticos se pueden clasificar en dos grandes grupos: residuos de fabricación y de transformación y residuos del postconsumo (Gonzáles y cols., 1997):

1) Residuos de fabricación y de transformación: constituidos por diversos desechos. Pueden provenir de plantas que producen polímeros, como polímeros de bajo peso molecular o costras del reactor, o de plantas de transformación de polímeros en artículos, como sacos o recortes.

2) Residuos de postconsumo: aproximadamente el 40% procede de los siguientes grandes sectores: agrícola, construcción, automoción y distribución. El otro 60% procede de los residuos sólidos urbanos (RSU). Se estima que los plásticos son el 7% del peso total de los RSU, sin embargo, debido a la densidad de los estos, el porcentaje en volumen pueden alcanzar el 20%.

- Técnicas de reciclado

Muchos de los plásticos utilizados, son sustitutos de otros materiales, cuya producción requiere más cantidad de materias primas y unas necesidades energéticas mayores. Dicho esto, se podría decir que la sustitución y/o eliminación de los productos plásticos no parece factible a corto plazo y, por otro lado, la reutilización no siempre es una buena alternativa.

Comentado lo anterior, y siguiendo con la regla de las tres erres, se observa que el siguiente paso es el reciclado.

En la actualidad, el reciclado de residuos poliméricos puede realizarse mediante diversas técnicas, las cuales son:

- Reciclado mecánico.
- Degradación.
- Valorización energética.
- Reciclado químico.

1.5.2. Reciclado mecánico

Operaciones mecánicas para conseguir un producto de características similares al original (Arandes y cols., 2004), que se aplica generalmente a productos que provienen del consumo.

Este procedimiento consiste en trocear el material plástico e introducirlo en una extrusora, donde se convierte en granza reciclada que puede ser transformada posteriormente (Aznar y cols., 2006). Por lo general, al tratar plásticos de diferente naturaleza se obtiene una masa heterogénea que no posee buenas propiedades mecánicas. Esto hace que sea necesario una recogida selectiva de los plásticos que vayan a reciclarse mecánicamente.

El reciclado mecánico es una técnica poco utilizada, ya que sólo puede usarse para plásticos termoplásticos y los costes de clasificación, de transporte de material hasta la planta y de la energía necesaria para llevar a cabo el proceso, son elevados. Todo esto hace que el proceso sea poco rentable.

1.5.3. Degradación

Este proceso se basa en modificar la estructura del polímero para convertirlo, en la medida de lo posible, en un residuo perecedero. No suele ser una buena solución a la problemática de los residuos plásticos porque supone la destrucción de los mismos, sin una revalorización u obtención de un beneficio. La degradación puede ser llevada a cabo mediante fotodegradación y biodegradación.

1.5.4. Valorización energética

Esta técnica consiste en la combustión de los desechos plástico, la cual es una idea interesante si sólo se tiene en cuenta la recuperación energética de los materiales plásticos, ya que pose en

un poder calorífico elevado (43 MJ/kg el polietileno, 44 MJ/kg el polipropileno, 20MJ/kg el PVC, etc.) (Arandes y cols., 2004). Sin embargo, si se tienen en cuenta los fuertes controles medioambientales a los que se ven sometidos los residuos sólidos y gaseosos producidos, el proceso resulta un tanto problemático.

Como se puede ver, los plásticos son un residuo de gran valor debido a: su composición, su origen (derivado del petróleo), su abundancia y su relativa facilidad de recuperación. Sin embargo, existen una serie de motivos por los que la cantidad de residuos recuperados es significativamente baja. A continuación se mencionan algunos de ellos:

- 1. Los envases de plástico, a diferencia de las botellas de vidrio, no son retornables.
- 2. El coste de transporte es elevado, ya que la densidad de los plásticos suele ser baja.
- 3. Se necesita una separación entre plásticos debido a que difieren en su composición.
- 4. Por motivos sanitarios, no se pueden volver a emplear para la fabricación de nuevos envases para alimentos.
- 5. Gran parte del plástico procedente de la basura doméstica es del tipo *film*, el cual es muy complicado de recuperar.

Sin embargo, no todo son desventajas, ya que la energía que se puede recuperar en la incineración de los residuos plásticos es superior a la que se necesita para su fabricación. También hay que tener en cuenta que en la combustión no se generan gases como los óxidos de azufre, que si pueden aparecer cuando se utilizan residuos fósiles (Scott, 2000).

1.5.5. Reciclado químico

También puede denominarse reciclado terciario. Se basa en aprovechar integralmente los elementos constitutivos del plástico, transformándolos en hidrocarburos que pueden ser materias primas en la ruta de obtención de plásticos y otras rutas de la industria petroquímica. Los métodos pueden ser químicos o térmicos, según el tipo de polímero (Arandes y cols., 2004).

La solvólisis, o descomposición química, puede llevarse a cabo por diferentes vías: glicólisis, hidrólisis y aminólisis. Esta ruta está más desarrollada industrialmente que la térmica, pero es aplicable solamente a polímeros de condensación (poliésteres, nylon y poliuretanos), que contienen grupos funcionales unidos por enlaces débiles que pueden disociarse con determinados agentes químicos.

El método termolítico es necesario para la rotura de cadenas de los polímeros de adición, como pueden ser los vinílicos, acrílicos fluoroplásticos y poliolefinas (Scott y cols., 1991).

Este método es más flexible y diverso que la solvólisis, comprendiendo tratamientos a altas temperaturas como la pirólisis y gasificación, entre otros procesos habituales en refinerías, que generalmente utilizan catalizadores sólidos, como pueden ser: el craqueo térmico, la hidrogenación catalítica y el craqueo catalítico. Gracias a este proceso, los polímeros son convertidos en monómeros, combustibles gaseosos y líquidos, y compuestos de base para la petroquímica.

La ventaja que poseen algunas opciones de descomposición térmica es que, en las refinerías con tecnologías contrastadas, se dispone (parcialmente) de infraestructuras para llevar a cabo el proceso.

Sin embargo, los inconvenientes con los que se puede encontrar a la hora de realizar el reciclado son:

- La separación y clasificación de plásticos necesarios, que suponen un coste considerable.
- Debe alimentarse preferiblemente una corriente fluida al equipo de tratamiento.
- Eliminación de contaminantes, tales como cloro y nitrógeno.
- Competitividad del proceso depende del precio del barril de petróleo.

1.6. LOS PLÁSTICOS EN EUROPA Y EN ESPAÑA

Según un informe de Plastics Europe, en 2014 la demanda de plástico en Europa llegó a los 47.8 millones de toneladas, mientras que en España fue de alrededor de 3.54 millones de toneladas (el 7.40% del total europeo).

La problemática asociada al uso de estos plásticos reside en que, una vez utilizados se produce un residuo, cuyo destino final, de un gran porcentaje de éstos, terminará siendo un vertedero. Esto se debe a que en muchos países europeos esta sigue siendo la técnica más utilizada, en lugar de apostar por el reciclado o, en su defecto, por la revalorización.

A continuación, se muestran las tasas de reciclaje, de recuperación de energía y de depósito en vertederos por países.

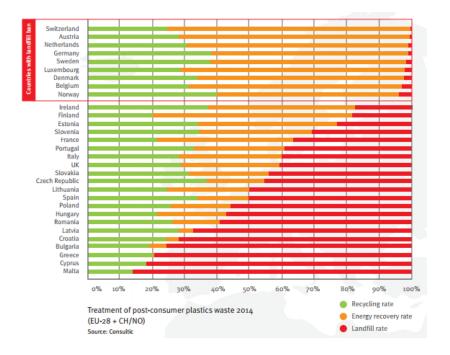


Figura 1. Tratamiento de los residuos plásticos en los países europeos (Plastics Europe, 2014).

Como se puede observar, España destina alrededor del 50% de los residuos plásticos a los vertedores, mientras que el reciclaje es un 34% y la recuperación de energía un 16%, aproximadamente.

Por otro lado, los países más desarrollados tecnológicamente, como Suiza, Austria, Holanda, Alemania, Suecia, Dinamarca, Bélgica o Noruega, apenas destinan los desechos a vertederos, reciclan entre un 30 - 40%, y el resto lo recuperan como energía.

Este informe también dice que, si Europa explotara todo el potencial de los residuos plásticos que deposita en los vertederos, aplicando las mejores prácticas y tecnologías de reciclaje y recuperación de energía, existentes en la actualidad, se podría:

- 1. Evitar la emisión de 7 millones de toneladas de CO₂ por año, que sería lo equivalente a la emisión de 2.4 millones de coches.
- 2. Generar 300 TWh de calor y electricidad adicional, equivalente al 23% de las importaciones de gas que hace Europa, procedentes de Rusia.

Mencionado lo anterior, toma mayor importancia la necesidad de buscar alternativas, tales como la pirólisis que se pretende a estudiar en este trabajo.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. PIRÓLISIS DE PLÁSTICOS

2.1.1. Generalidades

El craqueo térmico, o pirólisis, implica la degradación de materiales poliméricos por calentamiento en ausencia de oxígeno. Este proceso es llevado a cabo en un intervalo de temperaturas que generalmente va de 500 a 800°C, formando una fracción volátil, la cual puede separarse en un aceite hidrocarbonado condensable, un gas no condensable con alto poder calorífico y un "char" procedente de la carbonización. La proporción obtenida de cada fase depende estrechamente de la naturaleza del plástico y de las condiciones del proceso (Aguado y cols., 2007).

Este proceso es de gran interés para la valorización de residuos plásticos, en particular de las poliolefinas, debido a que se pueden obtener altos rendimientos de combustibles y materias primas utilizadas en la industria petroquímica. Comparando la pirólisis con otros procesos, se puede deducir que tiene menos problemas ambientales (Elordi y cols., 2011).

La pirólisis se puede diferenciar según el nivel de temperatura. La pirólisis a baja temperatura, o "Back-To-Feedstock" (BTF), produce principalmente a ceras, mientras que la pirólisis a alta temperatura, o "Back-To-Monomer" (BTM), básicamente da lugar a monómeros que conforman los polímeros, en el caso de poliolefinas, o combustibles líquidos y gaseosos (Kastner y Kaminsky, 1995).

También se puede diferenciar la pirólisis en función al tiempo de contacto de los productos en el reactor, siendo "flash" (rápida) cuando tiene tiempos de residencia cortos, minimizando la transformación de los productos primarios de la pirólisis (Bridgwater y Peacocke, 2000).

2.1.2. Mecanismo

La degradación térmica de polímeros es un proceso endotérmico, con un mecanismo radicalario, que transcurre en tres etapas (ver Figura 2) (Elordi, 2010):

- 1. Iniciación: se produce la rotura de la cadena polimérica. Esta rotura puede ser por:
- a) Una escisión aleatoria en algún punto de la cadena polimérica.
- b) Depolimerización, donde se produce la escisión de una unidad monomérica en el extremo de la cadena del polímero formándose un radical en dicho extremo.
- c) Rotura de un enlace carbono-halógeno para dar HCl, o dehidrohalogenación. Este mecanismo es característico del PVC.
- 2. Propagación: se produce por medio de reacción de escisión β , transferencia de hidrógeno, ramificación y despropagación.
- 3. Terminación: los radicales reacción, bien para formar una molécula mayor, acoplamiento bimolecular o por desproporcionación, dan lugar a dos moléculas: una parafínica y otra olefínica.

Figura 2. Mecanismo general del craqueo térmico de polímeros de adición.

Este mecanismo se puede ver afectado por:

- Ramificaciones del polímero.
- Peso molecular.
- Temperatura. A mayor temperatura mayor cantidad de compuestos ligeros y residuos sólidos.
- Tipo de atmósfera en la que se realiza la pirólisis. Esta puede ser: vapor de agua, nitrógeno, oxígeno o los propios gases de pirólisis.
- Tiempo de reacción.
- Interacción con otros polímeros y metales.

Los dos últimos factores tiene efecto complementario y además se ha determinado que la presencia de poliestireno aumenta la constante cinética de pirólisis del polipropileno (Angyal y cols., 2007).

Para llevar a cabo el proceso a escala industrial se debe tener en cuenta que hay limitaciones en la transferencia de calor que no se pueden evitar. Estas limitaciones producen gradientes de temperatura en el sistema. Sin embargo, estos se pueden evitar en la medida de lo posible, elevando la velocidad de calentamiento (Encinar y González, 2008), manteniendo el tamaño de las partículas lo más uniforme y pequeño posible.

Luo y cols. (2010) determinaron que si se disminuye el tamaño de las partículas se favorece el rendimiento de gas, reduciendo el del líquido.

Por otra parte, la viabilidad industrial de la pirólisis está fuertemente condicionada por las necesidades energéticas, ya que se trata de un proceso endotérmico.

Tabla 1	Calon do	magagión	dad	lifonontos	matanialas	nava al	n uo o o o o	da ninálisis
ravia r.	Caior ae	reaccion	ae a	ujerenies	maieriaies	para ei	proceso	de pirólisis.

Material	$\Delta H_r (kJ/kg)$
LDPE	534.6
HDPE	429.8
PP	581.9
PS	677.2
HIPS	714.7

También hay que considerar que la temperatura de pirólisis tiene un gran efecto en la distribución de productos. Atendiendo al esquema de reacción de Westerhout y cols. (1998), a bajas temperaturas los productos intermedios, en particular las ceras, tienen un rendimiento elevado, mientras que a temperaturas elevadas predomina la formación de gases. Por desgracia, la reactividad de las olefinas a altas temperaturas genera reacciones secundarias no deseadas, disminuyendo el rendimiento de los monómeros.

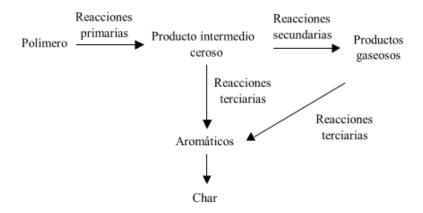


Figura 3. Esquema de la pirólisis de poliolefinas (Westerhout y cols., 1998).

2.2. REACTORES

En la bibliografía se ha encontrado que la mayor parte de los estudios de pirólisis se realizan a escala de laboratorio o plantas piloto. En estos estudios se reducen o evitan algunas limitaciones, como puede ser el gradiente de temperaturas que se tendrían en un reactor a escala industrial, con el uso de microrreactores de calentamiento rápido, de reactores tubulares o, a mayor escala, de autoclaves.

El aumento de escala, y llevar a cabo la operación en régimen continuo, requieren el desarrollo de tecnologías con reactores muy diferentes (Aguado y cols., 2008).

Debido a que la pirólisis de plásticos puede ser tanto térmica como catalítica, las tecnologías utilizadas son muy variadas, como: lechos fijos, hornos rotatorios, pirólisis en sales fundidas, reactores discontinuos y la pirólisis en reactor de lecho fluidizado, que es la tecnología más ampliamente estudiada en laboratorio y en plantas piloto.

Al trabajar con polímeros poliolefínicos, resulta interesante trabajar con procesos BTM (de alta temperatura, 650 - 850°C), para obtener monómeros: etileno, propileno, butadieno y butenos; y como principales subproductos: benceno y tolueno. La limitación de la temperatura evita que los rendimientos de H_2 , CH_4 y CO sean elevados (Manos y cols., 2001).

2.2.1. Hornos rotatorios.

Este tipo de hornos fueron la primera solución para los problemas relacionados con el manejo de materiales con diferentes propiedades físicas y de mezclas de neumáticos, plásticos, biomasa, entre otros.

Entre las desventajas de este reactor se pueden mencionar:

- Deficiencias en la transmisión de calor.
- Mal contacto gas-sólido.
- Aglomeración del material plástico.
- Gradientes de temperatura.
- Elevado tiempo de residencia.
- Posible formación de aromáticos y coque.

Esta tecnología es más adecuada para gasificación que para pirólisis térmica.

2.2.2. Reactores tubulares (lecho móvil).

Este tipo de reactor solamente se ha usado a escala industrial, como el que utilizaron Weterhout y cols. (1998) para la pirólisis de polietileno y propileno (Figura 4). En este reactor presenta la posibilidad de operar con tiempos de residencia muy bajos (0.1 - 1 segundo), controlando la velocidad del gas.

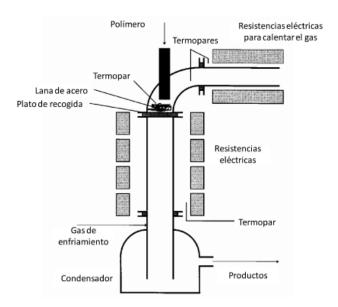


Figura 4. Sección del reactor tubular de flujo descendente (Westerhout y cols., 1998).

Las desventajas de este reactor son:

• El tiempo de residencia es igual para el gas que para el sólido, lo que no hace conveniente su uso a temperaturas elevadas.

• Transmisión de calor poco eficaz, por ausencia de material sólido inerte en el reactor.

La última desventaja se resuelve parcialmente si se tiene en cuenta el estudio de Shen y cols. (1995), que utilizan una línea de alimentación de arena en el reactor, para así favorecer la transmisión de calor.

2.2.3. Reactor de lecho fluidizado.

Este reactor utiliza arena como sólido coadyuvante de la fluidización. Poseen una ventaja importante: su capacidad de transferencia de calor y materia es buena. Esta cualidad lo hace especialmente adecuado para comparar la pirólisis de diferentes plásticos y para el estudio cinético (Conesa y cols., 1994, 1997).

Se ha demostrado con los resultados del proceso Hamburgo (Kaminsky, 1985), que el reactor fluidizado es muy adecuado para operaciones con recirculación de gases, consiguiendo maximizar el rendimiento de BTX operando por encima de 700 °C (Kaminsky y Kim, 1999).

Los procesos BTF (a baja temperatura) se llevan a cabo entre 350 - 550 °C, y en un reactor de lecho fluidizado (gas - sólido). Los productos obtenidos son líquidos y/o ceras, esencialmente. En este tipo de operaciones, la temperatura es un factor a controlar muy importante, ya que un aumento de la temperatura acelera la degradación, produciendo un mayor rendimiento de gases.

La única limitación que se ha observado en el uso del reactor fluidizado es que el contenido de PVC en la alimentación debe limitarse, ya que se pueden forman aglomeraciones y, por tanto, bloqueo del lecho por la formación de CaCl₂ como consecuencia de la reacción del HCl con carbonato cálcico.

A favor del lecho fluidizado se puede mencionar que, gracias a la muy buena capacidad de transmisión de calor, se consigue una pirólisis autotérmica con combustión parcial con aire.

Algunos de los procesos industriales más importantes que usan estas características son:

- Proceso desarrollado por el Consorcio Europeo de compañías químicas (BP Chem., DSM, Elf Atochem, EniChem, Petrofina, APME). Puede procesar 400 t año⁻¹ (Shöen y Struik, 1999).
- Proceso de Fuji Recycle Co. Ltd (Shöen y Struik, 1999). Procesa 5000 t año⁻¹.
- Una variante del proceso BTM de la Universidad de Hamburgo. Pretende llegar a procesar 20000 t año⁻¹ (Kastner y Kaminsky, 1995; Donner y Kaminsky, 2005).

2.2.4. Reactor spouted bed cónico.

El reactor spouted bed cónico es una tecnología que tiene unas características interesantes para la pirólisis de materiales plásticos ya que, en comparación con los demás reactores, posee las siguientes ventajas:

- Al utilizar partículas de material sólido (arena o catalizador), que se recubren con el plástico fundido, facilitan la transferencia de masa y de calor entre el material y el gas. (Elordi y cols., 2011).
- Se puede conseguir una distribución versátil del flujo de gas, lo que permite aumentar la velocidad de movimiento cíclico (característica de este tipo de reactores). A continuación,

se produce un movimiento vigoroso del sólido que hace que el contacto entre el gas y el sólido sea más eficaz. Gracias a esto, se minimizan los problemas inherentes a los reactores de lecho fluidizado, como pueden ser la segregación y la defluidización (Olazar y cols., 2006).

- El corto tiempo de residencia de los volátiles hace que se minimice la formación de productos secundarios. (Elordi y cols., 2011).
- Permiten reducir significativamente la cantidad de sólido inerte requerida para ayudar a la fluidización del sólido que se va a tratar.

Estos reactores han sido utilizados en la pirólisis de poliolefinas ya que tienen un buen comportamiento para el estudio cinético, que se han contrastado con los datos obtenidos en microrreactores de calentamiento rápido y en termobalanzas. Estos buenos resultados se pueden conseguir porque la geometría del equipo minimiza las limitaciones tanto del transporte de materia como de calor (Aguado y cols., 2002a), además de ofrecer un elevado rendimiento en la recuperación de monómeros en la pirólisis de PS y PET.

Por otra parte, el reactor también resulta muy adecuado para obtener ceras en la pirólisis de poliolefinas a baja temperatura, en condiciones que otros regímenes de contacto presentan problemas de aglomeración. Aguado y cols. (2005) calcularon el espesor crítico de plástico fundido sobre las partículas de arena, a partir del cual se aglomeraban dos partículas al chocar. El espesor crítico se calculó teniendo en consideración la cantidad de movimiento de la arena y la viscosidad del plástico fundido.

Además de la utilización del spouted bed cónico en la pirólisis de plásticos, este se ha usado como reactor en la pirólisis de otros materiales:

- Biomasa vegetal sin y con catalizador (Aguado y cols., 2002a, b; Olazar y cols., 2000, 2001).
- Pirólisis de neumáticos sin y con catalizador (Olazar y cols., 2006; López y cols., 2010).
- Polimerización catalítica (Olazar y cols., 1997).

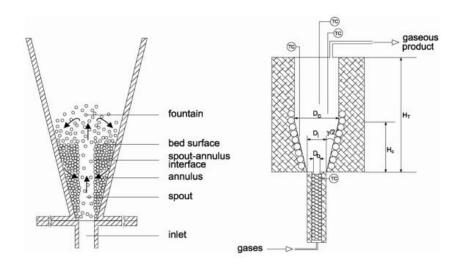


Figura 5. Esquema y parámetros de diseño del reactor de spouted bed cónico (Elordi y cols., 2009).

2.3. CINÉTICA

La cinética de pirólisis de plásticos se cuantifica generalmente con ecuaciones empíricas de orden n, relacionando la conversión X con el tiempo:

$$\frac{dX}{dt} = k_0 exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - X)^n \tag{1}$$

donde, la conversión se calcula a partir de la evolución por TGA (análisis termogravimétrico) de la masa de plástico, W, como:

$$X = \left(\frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty}\right) \tag{2}$$

Aunque la mayor parte de autores determinan adecuado el orden uno, existen muchas discrepancias en los resultados obtenidos para el factor preexponencial y la energía de activación. Las causas se relacionan con las diferencias en la composición de los plásticos, en la metodología experimental y de cálculo (Conesa y cols., 2001).

Cabe mencionar que Aguado y cols. (2002a) hacen hincapié en lo importante que es el equipo experimental a la hora de calcular la constante cinética aparente, ya que esta aumenta al utilizar un reactor con una buena capacidad de transporte y de calor.

2.4. CRAQUEO CATALÍTICO

El craqueo catalítico, o pirólisis catalítica de los plásticos, realizada mediante catalizadores sólidos ácidos, consigue productos hidrocarbonados con puntos de ebullición que se encuentran en el intervalo de valores de gases licuados del petróleo (LPG) y gasolina. Al igual que la pirólisis térmica, este proceso se realiza bajo una atmósfera inerte, siendo de gran interés para trabajar con oligómeros de adición y poliolefinas.

En este proceso, las reacciones evolucionan a través de intermediarios carbocatiónicos, debido a la acidez Brønsted - Lewis que poseen los catalizadores.

Comparando el craqueo catalítico con la pirólisis térmica, se puede decir que tiene las siguientes ventajas:

- 1. Se disminuye la temperatura necesaria para llevar a cabo el proceso de pirólisis, lo que produce un ahorro energético.
- 2. Se disminuye el tiempo de residencia del material, consiguiendo una mayor relación entre la producción y el volumen de reactor.
- 3. Al utilizar un catalizador, se puede mejorar la selectividad de los productos de interés.

2.4.1. Alternativas del craqueo catalítico

Las alternativas que se usan para el craqueo catalítico de plásticos son:

1. Craqueo catalítico directo de plásticos: consiste en alimentar el plástico triturado directamente al reactor, el cual contiene el catalizador, realizando el craqueo *in situ*. Este proceso puede hacerse en fase líquida y en fase gas. En el primer caso se utiliza un reactor semicontinuo, al cual se le inyecta una corriente de N₂ que arrastra los productos de la pirólisis del plástico fundido, pudiendo trabajar con o sin agitación (Miskolczi y cols. 2004).

El contacto gas - sólido que se produce mejora los rendimientos, lo que hace a esta tecnología muy adecuada para comparar catalizadores (actividad, selectividad, desactivación y regenerabilidad), condiciones de operación y analizar los productos volátiles con más detalle (Marcilla y cols., 2001, 2005; Serrano y cols. 2005).

En cuanto a la viabilidad a gran escala del proceso, se ha estudiado que el reactor fluidizado es el más factible, ya que las limitaciones de transferencia de materia y calor son minimizadas, además de conseguir una reducción del tiempo de residencia de los productos. Sin embargo, presentan limitaciones de segregación en el catalizador y defluidización del lecho, como consecuencia de la fusión de partículas del agente sólido coadyuvante, que suele ser arena, recubiertas de plástico fundido.

Los catalizadores utilizados en esta alternativa son los catalizadores ácidos, entre los que se encuentran las zeolitas HY, HZSM5, Hβ y HCMC-41.

2. Craqueo catalítico (reformado) en línea de los productos volátiles de la pirólisis térmica: por medio de esta técnica, se asegura el contacto del catalizador con una corriente gaseosa de productos que permite establecer, en los reactores de pirólisis y de transformación catalítica, diferentes temperaturas de trabajo.

Varios estudios se han centrado en analizar diferentes catalizadores ácidos en reactores de lecho fijo (Uemichi y cols., 1999; Takuma y cols., 2000, Achilias y cols., 2007).

2.4.2. Fundamentos

Para el craqueo catalítico de los hidrocarburos se utilizan catalizadores con estructura zeolítica, donde se produce la etapa inicial de formación del carbocatión. Debido a los centros activos ácidos que presentan las zeolitas, además de su estructura uni-, di-, o tri-dimensional, se producen las reacciones de craqueo catalítico.

En las zeolitas se pueden diferenciar dos tipos de centros activos, Brønsted y Lewis. Para poder explicar la existencia, se parte de que los átomos de aluminio (Al) y silicio (Si) (presentes en los aluminosilicatos).

Gracias a la carga negativa que se obtiene por la estructura zeolítica, donde cada átomo de Al está coordinado con 4 átomos de oxígeno (O), los cationes, que compensan esta carga negativa, se colocan en los poros y cavidades de la zeolita.

- Mecanismo de reacción

En cuanto al mecanismo de reacción, se puede decir que este ocurre mediante las siguientes fases (Elordi, 2010):

1. Reacciones de iniciación

El carbocatión comprende dos tipos de iones:

- a) El ión carbenio (R-CH₂⁺): se forma por la adición de una carga positiva (protón) a una olefina en un centro Brønsted, o por la abstracción de un ión hidruro de una parafina en un centro Lewis.
- b) El ión carbonio (R-CH₄⁺): se forma por la adición de un protón a una molécula parafínica. Se necesitan centros muy fuertes para formar el ión carbonio, ya que este posee una baja estabilidad y tiende a dar un ión carbenio mediante su desproporción.

2. Reacciones de evolución de los iones carbenio

Una vez obtenidos los iones carbenio en las reacciones de iniciación, estos pueden evolucionar hasta convertirse en iones carbonio, a través de diferentes tipos de reacciones, que se describen a continuación:

a) Reacciones de craqueo o escisión β

Las reacciones de craqueo o escisión β son reacciones unimoleculares y endotérmicas, que consisten en una rotura en el enlace C - C que se encuentra en la posición β respecto del carbono con carga positiva.

Estas reacciones no están limitadas por ningún equilibrio y requieren menos energía que la necesaria para romper el enlace C - C en la posición α. Como resultado de las mismas, se produce una olefina y un nuevo ión carbenio, que pueden sufrir nuevas transformaciones.

En general, los hidrocarburos de cadena larga son más reactivos que los de cadena corta.

b) Reacciones de isomerización

La reacción de isomerización del ión carbenio es una reacción endotérmica, la cual se produce por transposición de hidrógeno o de un grupo carbocatiónico.

Estas reacciones están sujetas a un determinado equilibrio.

c) Reacciones de transferencia de hidrógeno

Son reacciones bimoleculares en las que un reactivo es una especie saturada y el otro un ión carbenio. Suelen producir reacción en las olefinas y naftenos, que dan lugar a aromáticos y parafinas.

2.4.3. Craqueo en refinería

Tanto en la pirólisis térmica como en la catalítica, la viabilidad está condicionada por la necesidad de instalar una nueva unidad industrial con un gran inmovilizado. El proceso se hace más factible si el plástico se disuelve y se convierte en una alimentación que pueda ser asumida por las operaciones y procesos ya instaurados en las refinerías. Con esto se puede conseguir una refinería sostenible.

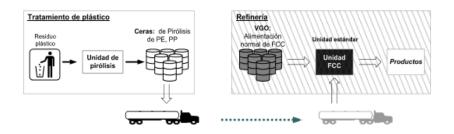


Figura 6. Valorización de plásticos en una refinería.

Este sistema tiene la ventaja de que se puede trabajar en instalaciones amortizadas, y el tratamiento y comercialización de productos se hace conjuntamente con los producidos habitualmente en la refinería.

Otra ventaja es la posibilidad de realizar la pirólisis, antes de la operación de refinería, en los mismos puntos de recogida.

Al obtenerse un líquido, bien sea plástico disuelto o ceras, se reduciría considerablemente el coste de transporte, el cual tiene una gran importancia por la baja densidad de los plásticos.

Pueden plantearse dos alternativas para desarrollar el craqueo en las refinerías:

1. Craqueo catalítico en una unidad FCC de los plásticos disueltos

Este método consiste en disolver los plásticos en alimentaciones habituales de las unidades FCC (gasoil de vacío, VGO), en corrientes residuales de la misma (aceite de ciclo ligero, LCO) o de otras unidades. En los dos últimos casos, se trataría de valorizar una alimentación residual, lo que sería un punto más a favor del proceso (Arandes y cols., 2004).

Este tipo de craqueo se utiliza para la conversión de productos pesados, gasóleo atmosférico y de vacío, que provienen de otras operaciones de la propia refinería, en gasolina de alto octanaje, gasóleos ligeros y gases ligeros ricos en olefinas.

A día de hoy, la importancia de la innovación en el craqueo catalítico viene impulsada por mejoras en las tecnologías ya conocidas, por nuevos requerimientos en el aprovechamiento de los combustibles y a que de los nuevos yacimientos se obtienen crudos con mayor proporción de fracciones pesadas.

Los catalizadores más estudiados para llevar el proceso son (Arandes y cols., 2004):

- Catalizadores comerciales ya utilizados en las unidades FCC.
- Catalizadores comerciales frescos y preparados en laboratorio con zeolitas HY.
- Catalizadores preparados en laboratorio con zeolitas HZSM-5.
- 2. Craqueo catalítico en la unidad FCC de las ceras producidas en la pirólisis de plásticos.

En la pirólisis de poliolefinas es interesante obtener ceras, ya que estas se consiguen trabajando a bajas temperaturas, además de poseer una composición y propiedades que no ofrecen rechazo para ser alimentadas en unidades FCC.

La unidad FCC ofrece unas características adecuadas para realizar la alimentación de las ceras, siendo el reactor riser especialmente adecuado, debido a que ofrece una buena transmisión de calor y el tiempo de residencia de los productos primarios es relativamente corto (Arandes y cols., 2007).

La incorporación de catalizadores de zeolita HZSM-5, en catalizadores híbridos, dan lugar a una menor conversión de las ceras, pero con un gran rendimiento en la formación de gasolina.

2.5. ANÁLISIS ECONÓMICO

Para llevar a cabo el análisis económico de la planta, se toma como referencia el libro de Sullivan y cols. (2012). En este se definen una serie de ecuaciones necesarias para realizar un estudio preliminar de la viabilidad económica de un nuevo negocio, actividad industrial, o la mejora de un proceso ya existente. Entre los factores a tener en cuenta, están:

- Rentabilidad bruta y neta:

$$r_b = B_{bp} = \frac{B_b}{P} \times 100 = \frac{V - C}{P} \times 100$$
 (3)

$$r_n = B_{np} = \frac{B_n}{P} \times 100 = \frac{B_b - U}{P} \times 100$$
 (4)

donde:

r_b: rentabilidad bruta, año⁻¹.

r_n: rentabilidad neta, año⁻¹.

B_b: Beneficio bruto, €/año.

B_n: Beneficio neto, €/año.

V: Ventas anuales, €/año.

C: Costes anuales, €/año.

P: Capital invertido, €.

U: Impuestos, €/año.

- Amortización: es un coste que determina la desvalorización periódica de los bienes, cuyo valor disminuye con el tiempo. El cálculo de la amortización puede ser lineal o de saldo decreciente.

Amortización lineal:

$$A_k = \frac{I - R}{t} \tag{5}$$

Amortización de doble saldo decreciente:

$$A_k = f \times I \times (1 - f)^{k - 1} \tag{6}$$

donde,

$$f = \frac{2}{t} \tag{7}$$

Un factor importante para hacer un análisis rápido e inicial de la viabilidad de un proyecto suele ser el tiempo de recuperación simple, el cual se calcula mediante la expresión:

$$T_s = \frac{I}{B_n + A} = \frac{I}{F_n} \tag{8}$$

siendo F_n es el flujo de caja neto.

Además de estas expresiones, también hay que tener en cuenta el valor del dinero en el tiempo. En este caso sólo será necesario conocer como pasar un valor futuro al momento actual:

$$P = F(P/F, i\%, t) = F \frac{1}{(1+i)^t}$$
(9)

donde, F es el valor futuro, P el valor presente, i es el interés y t es el tiempo.

Para estudiar la viabilidad económica, se utilizará el método de la plusvalía actual (PVA) o valor actual neto (VAN), que consiste en evaluar todos los ingresos y los gastos del proyecto en el momento de hacer el análisis.

$$PVA = -I + \sum_{k=1}^{t} (F_n)_k \left(\frac{1}{(1+i)^k} \right)$$
 (10)

Una vez calculado el PVA, el proyecto es aceptable si el valor es mayor o igual a cero, pero si es negativo se rechaza.

Por otra parte, parece necesario realizar un análisis de sensibilidad que consiga de alguna manera considerar los posibles cambios de la PVA al modificar determinados factores. En este caso se hará hincapié en la capacidad de la planta, la inversión, el precio de los productos y los costes.

La técnica se basa en:

- Determinar el punto de equilibro, el cual se calcula en las condiciones fijadas.
- Hacer el gráfico de sensibilidad ("tela de araña), modificando los valores de los factores que se consideren críticos.
- Estimar si el valor del factor en estudio estará por encima o por debajo del punto de equilibrio.
- Elegir la alternativa más adecuada.

Por último, se procede a calcular la rentabilidad intrínseca (RI) o la tasa interna de retorno (TIR), el cual es el interés que hace que el valor actual de los ingresos sea igual al valor actual de los desembolsos, es decir, el interés que hace que la PVA sea cero.

$$PVA = 0 = -I + \sum_{k=1}^{t} (F_n)_k \left(\frac{1}{(1+RI)^k} \right)$$
 (11)

La determinación de este parámetro se suele hacer mediante un método iterativo o con alguna herramienta con la que se pueda calcular la raíz de la ecuación.

Con el resultado obtenido, se deberá estimar si el proyecto tiene una rentabilidad suficiente para aceptarlo, o no.

3. DATOS PARA EL CÁLCULO

Para llevar a cabo los diferentes cálculos, se tienen en cuenta los resultados obtenidos por Elordi y cols. (2009, 2011). En estos estudios se utiliza polietileno de alta densidad (HDPE) suministrado por Dow Chemical (Tarragona, España).

3.1. PIRÓLISIS TÉRMICA

Se tienen resultados para varias temperaturas: 500, 550, 600, 650 y 700 °C.

Tabla 2. Rendimiento de los productos individuales obtenidos en la pirólisis térmica.

	_		Rendimiento (% en peso)			
Lump	Producto	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
Alcanos	C ₁ - C ₂	-	-	0.20	1.10	0.90
ligeros	$C_3 - C_4$	0.20	0.50	0.60	1.20	0.80
Olefinas	Etileno	0.10	0.25	1.30	4.10	17.8
ligeras	Propileno	0.50	0.90	2.10	4.50	10.5
	Buteno	0.60	0.70	1.40	3.60	9.50
Fracción $C_5 - C_{11}$ (Gasolina)		7.50	8.00	15.0	26.5	32.5
Fracción C ₁₂ - C ₂₀ (Gasóleo)		26.0	25.0	24.0	20.0	16.0
Fracción C ₂₁₊	Ceras	65.0	64.5	55.5	39.0	12.0

3.2. PIRÓLISIS CATALÍTICA UTILIZANDO LA ZEOLITA HZSM-5

Al utilizar el catalizador HZSM-5, la fracción de olefinas ligeras es el principal producto obtenido, cuyo rendimiento es de alrededor del 58% en peso, una vez el proceso alcanza el estado estacionario.

Los rendimientos para los *lumps* de alcanos ligeros, compuestos no aromáticos y aromáticos de anillo único están en el intervalo del 8 al 20% en peso; mientras los hidrocarburos C₁₁₊ y las ceras se producen en un porcentaje inferior al 2%, y la formación de coque se estima en 1.9% en peso de la unidad de masa de catalizador, el cual no produce un efecto significativo en la desactivación de los sitios ácidos.

A continuación se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 3. Rendimiento de los productos individuales utilizando el catalizador HZSM-5.

Lump	Producto	Rendimiento (% en peso)
Alcanos ligeros	Metano y etano $(C_1 - C_2)$	-
	Propano y butano $(C_3 - C_4)$	14.0
Olefinas ligeras	Etileno	10.0
	Propileno	28.0
	Buteno	20.0
Fracción C ₅ - C ₁₁	No aromáticos	15.0
(Gasolina)	Aromáticos de 1 anillo	10.0
Fracción C ₁₂ - C ₂₀ (Gasóleo)	-	<2.00
Fracción C ₂₁₊	Ceras	< 2.00
Coque	-	-

3.3. PIRÓLISIS CATALÍTICA UTILIZANDO LA ZEOLITA Hβ

Trabajando con el catalizador H β , los productos predominantes del *lump* de olefinas ligeras son los butenos, que representan entre el 17 y el 25% en peso.

Otra fracción importante es la de los compuestos C_5 - C_{11} no aromáticos que alcanzan aproximadamente un 40% en peso, siendo los rendimientos más altos para los componentes más ligeros ($C_5 > C_6 > C_7$).

Comparando la zeolita Hβ con la HZSM-5, se puede decir que la formación de coque es más alta, llegando a ser el 5% en peso de la masa del catalizador. Sin embargo, esto sólo significaría el 0.2% del plástico alimentado durante la reacción. Este aumento se debe a que el tamaño de poro de este catalizador es mayor, al igual que la fuerza del ácido y la acidez total, lo que da paso al crecimiento de precursores de coque.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es el rendimiento de ceras, que va aumentando progresivamente desde el 4.5% al 23% en peso durante la reacción, debido a la desactivación del catalizador.

Tabla 4. Rendimiento de los productos individuales utilizando catalizador H\beta.

Lump	Producto	Rendimiento (% en peso)
Alcanos ligeros	C_1 - C_2	-
	$C_3 - C_4$	3.00
Olefinas ligeras	Etileno	1.30
	Propileno	7.0
	Buteno	21.0
Fracción C ₅ - C ₁₁ (Gasolina)	No aromáticos	38.0
(Sussmin)	Aromáticos de 1 anillo	3.50
Fracción C ₁₂ - C ₂₀ (Gasóleo)	-	3.00
Fracción C ₂₁₊	Ceras	23.0
Coque	-	0.20

3.4. PIRÓLISIS CATALÍTICA UTILIZANDO LA ZEOLITA HY

Al usar la zeolita HY, el producto predominante es el de los compuestos C_5 - C_{11} no aromáticos, que llegan a ser el 40% en peso. Al igual que con el catalizador de zeolita H β , cuanto más ligero es el componente, mayor es su rendimiento.

Si se clasifica la fracción C_5 - C_{11} por su enlace, el porcentaje de olefinas y parafinas aumentan de 14 y 4 % en peso a 26 y 8% en peso, respectivamente. Este dato se debe a tener muy en cuenta cuando se trabaja con este catalizador, ya que el índice de RON de la fracción gasolina se reduce al cambiar de una naturaleza principalmente isoparafínica a olefínica, por lo que, se obtiene un líquido no adecuado para uso comercial por sí mismo.

El rendimiento de olefinas ligeras alcanza aproximadamente el 27% en peso, siendo el segundo en importancia la usar este catalizador.

Por otro lado, el rendimiento de hidrocarburos C_{11+} son más altos que al trabajar con los demás catalizadores, llegando a ser del 10% en peso. Sin embargo, la formación de estos productos hace que el catalizador se desactive.

Por último cabe mencionar, que al igual que pasaba con la zeolita $H\beta$, la producción de cera puede llegar al 23% en peso en el estado estacionario. No obstante, esto ocurre a costa de que el catalizador se desactive, causando problemas de funcionamiento, como pueden ser la formación de coque y la disminución de la capacidad de craqueo.

Tabla 5. Rendimiento de los productos individuales utilizando catalizador HY.

Lump	Producto	Rendimiento (% en peso)
Alcanos ligeros	$C_1 - C_2$	0.20
	$C_3 - C_4$	2.50
Olefinas ligeras	Etileno	<2.00
	Propileno	7.50
	Buteno	14.5
Fracción C_5 - C_{11} (Gasolina)	No aromáticos	40.0
(Gasomia)	Aromáticos de 1 anillo	3.00
Fracción C ₁₂ - C ₂₀ (Gasóleo)	-	9.00
Fracción C ₂₁₊	Ceras	23.0
Coque	-	0.20

3.5. PIRÓLISIS CATALÍTICA CON EL CATALIZADOR UTILIZADO EN LA UNIDAD FCC

A pesar de trabajar con un catalizador utilizado, los rendimientos de fracciones de interés comercial son notables.

El rendimiento de la fracción C_5 - C_{11} no aromática y el de olefinas son de 47.9% y 25.8% en peso, respectivamente. El de gasóleo (C_{12} - C_{20}) alcanza alrededor del 8%, y las fracciones con menores rendimientos son los aromáticos de un anillo (5.5%) y el de las parafinas C_4 (2.5%).

Este catalizador tiene una desactivación relativamente lenta, al igual que la formación de coque que supone sólo un 0.7% de la masa del catalizador (0.04% del plástico alimentado).

Aunque la cantidad de ceras formadas es moderadamente baja (10% en peso), estas pueden originar problemas operaciones, ya que genera pérdidas de carga en la unidad al quedar retenidas en los filtros, por lo que se debería detener el proceso.

Cabe mencionar que los componentes más ligeros (C₅ y C₆) son mayoritariamente olefinas, y al aumentar el número de átomos de carbono es mayor el rendimiento de parafinas e isoparafinas.

Tabla 6. Rendimiento de los productos individuales empleando catalizador utilizado en la unidad FCC.

Lump	Producto	Rendimiento (% en peso)
Alcanos ligeros	$C_1 - C_2$	<1.00
	$C_3 - C_4$	2.00
Olefinas ligeras	Etileno	< 0.50
	Propileno	7.50
	Buteno	17.0
Fracción C ₅ - C ₁₁	No aromáticos	47.9
(Gasolina)	Aromáticos de 1 anillo	5.50
Fracción C_{12} - C_{20} (Gasóleo)	-	8.20
Fracción C ₂₁₊	Ceras	10.1
Coque	-	0.04

3.6. NECESIDADES ENERGÉTICAS DE LA PIRÓLISIS

El conocimiento o estimación de las necesidades energéticas de la pirólisis es un factor muy importante, ya que este influye notablemente en los costes de la planta.

Dicho esto, Elordi y cols. (2017) han estudiado la viabilidad energética de una planta de pirólisis de poliolefinas, en la cual determinan que si se quema una fracción de la corriente de productos (alrededor del 10%), se consigue la energía térmica suficiente para calentar las materias primas hasta la temperatura de reacción, el calor necesario para llevar a cabo la pirólisis (proceso endotérmico) y el requerido en las calderas de las torres de destilación.

Las estimaciones se realizaron mediante los datos que se recogen en la siguiente tabla, suponiendo que alimentación consiste en una mezcla de LDPE, HDPE y PP en una proporción similar a la que se producen (24, 28 y 48%, respectivamente):

Tabla 7. Caudal másico, entalpías de combustión y reacción, y calores liberados y necesarios para llevar a cabo el proceso de pirólisis.

Material	Caudal másico (kg/h)	$\frac{\Delta H_c}{(MJ/kg)}$	Calor liberado en la combustión (MJ/kg)	ΔH_r $(x10^3 MJ/kg)$	Calor necesario para la pirólisis (MJ/kg)
LDPE	241	43	10371	535	128
HDPE	275	43	11807	430	118
PP	484	44	21306	582	282

Elordi y cols. (2017) también estimaron los calores de combustión de las fracciones obtenidas en la pirólisis térmica, a 500 y 700°C, y cuando se utilizan la zeolita HZSM-5 y HY, además

de los porcentajes de desviación de las necesidades energéticas, el cual se calcula mediante las siguientes expresiones:

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{c,react.} - \sum \Delta H_{c,prod.}$$
 (12)

$$Desviación = (\Delta H_{c,react.} + \Delta H_r) - \Delta H_{c,prod.}$$
(13)

$$\% \ Desviación = \frac{Desviación}{(\Delta H_r + \sum \Delta H^{\ 0}_{:c,react.})} \times 100 \eqno(14)$$

Los resultados obtenidos son:

Tabla 8. Calor de combustión de las fracciones de producto obtenidas en los procesos de pirólisis.

Fracción	Térmica 500 °C	Térmica 700°C	Catalítica Zeolita HZSM-5	Catalítica Zeolita HY
Gases	676	20110	37304	17891
Gasolina	1525	14082	8841	25112
Diésel	13616	7871	280	4332
Ceras	23819	5616	135	338
Total	39635	47679	46560	47673

Tabla 9. Valores de desviación para los diferentes procesos de pirólisis.

Tipo de pirólisis	$\sum \Delta H^{0}_{\cdot c,prod.}$	$\sum \Delta H^{0}_{\cdot c,react.}$	Desviación	% Desviación
	(MJ/h)	(MJ/h)		
Térmica 500 °C	39635	43484	4378	10
Térmica 700°C	47679	43484	-3666	-8
Catalítica Zeolita HY	46560	43484	-3660	-8
Catalítica Zeolita HZSM-5	47673	43484	-2267	-5

Como se puede observar, los valores de desviación son bastante bajos, siendo el valor más alto el de la pirólisis térmica a 500 °C (alrededor del 10%).

Por último, estiman que, con la energía obtenida de la combustión de una fracción de la corriente de salida se suplen las necesidades energéticas de la planta, lo que hace al proceso viable desde este punto de vista.

4. RESULTADOS Y OBSERVACIONES

Antes de exponer los resultados obtenidos, resulta conveniente mencionar las estimaciones y/o aproximaciones realizadas a la hora de realizar los diferentes cálculos.

4.1. ESTIMACIONES Y/O APROXIMACIONES PARA REALIZAR EL ANÁLISIS ECONÓMICO DE LA PLANTA

Las estimaciones son las siguientes:

- 1. Instalaciones y equipos necesarios en la planta de pirólisis.
- Reactor.
- Máquinas trituradoras.
- Almacén de materias primas.
- · Secadores.
- Cintas transportadoras.
- Torres de destilación.
- Condesadores.
- Intercambiadores de calor.
- Sistemas de bombeo.
- Tanques de almacenamiento para los diferentes productos, agua y catalizador (en el caso de pirólisis catalítica).
- Dispositivos contra incendios.
- Dispositivo de eliminación de polvo.
- Chimenea para la salida de gases no recirculados.
- Colector de desechos.
- Sistemas de control.
- Oficinas.
- 2. Capacidad de la planta: 2500 kg/h. Teniendo en cuenta el valor dado en el apartado 1.6 de las toneladas de plástico utilizadas en España, y lo que se destina al reciclaje y a la revalorización, se estima que esta podría ser una capacidad razonable para una planta de pirólisis de residuos plásticos.
- 3. El tiempo de vida útil será de 15 años. Se estima que en ese periodo de tiempo la tecnología existente será mejor que la actual, por lo tanto, habría que hacer una serie de cambios en los equipos para continuar con la actividad, o se cesaría la misma.
- 4. La inversión inicial se supone que será de 12 millones de euros, para todas las alternativas. Según lo visto en la bibliografía, este sería un coste de inversión razonable, además, para determinar el efecto que ésta puede producir en la toma de decisiones, se realiza el análisis de sensibilidad.

- 5. Al tratarse de un proceso industrial continuo, se estima que la planta funciona 8000 horas al año (330 días aproximadamente). Los días restantes se utilizarán para hacer un mantenimiento general de las instalaciones.
- 6. Se supone que la capacidad que alcanza la planta en los años 1, 2 y 3 es del 60, 75 y 90% de la capacidad de la planta. A partir del año 4 (inclusive) se consigue el 100%. Esto se estima así, ya que la puesta en marcha de un nuevo proceso industrial es bastante tedioso. Hasta alcanzar una estabilidad en la planta, se requiere de varias pruebas y puestas a punto de los equipos, tanto de control como de proceso.
- 7. El precio de los productos se establece en un 80% de los encontrados en las diversas fuentes de información. La necesidad de introducir el producto al mercado, hace que se establezca un valor razonable y competitivo para todas las fracciones obtenidas. Esto cobra mayor importancia si se tiene en cuenta el hándicap que supone competir con el precio de los productos procedentes del refinado del petróleo. Este es otro parámetro que se estudiará en el análisis de sensibilidad.
- 8. Los salarios de los diferentes empleados se obtuvieron de diversas páginas Web.
- 9. El coste de amortización se calcula mediante la combinación de la técnica del doble saldo decreciente y la amortización lineal, considerando que el tiempo de amortización coincide con el de la vida útil. Se realiza de esta manera, para amortizar una cantidad mayor los primeros años de vida del proyecto, consiguiendo así, una reducción de impuestos.
- 10. El valor residual de la planta se considera despreciable ya que, tal y como se mencionó antes, se espera que la tecnología pasado el periodo de estudio haya avanzado, haciendo que el valor de los equipos sea muy bajo en comparación con los costes e ingresos.
- 11. Los terrenos necesarios se supone que son cedidos por la refinería a la que se le van a vender los productos obtenidos.
- 12. No se incluyen los gastos financieros de posibles créditos necesarios para afrontar la ejecución de la planta.
- 13. Los impuestos se estiman en el 30%, y el interés anual para la actualización de valores en un 10%.
- 14. Los gastos de mantenimiento y seguros se suponen en un 5% de la inversión inicial, suponiendo que no habrán grandes cambios en el periodo de estudio.
- 15. Se estima un apartado de otros gastos, el cual se establece en un 5% de las ventas anuales.
- 16. El transporte de materias primas hasta la planta se estima mediante el Software ACOTRAM 2.4.0 de la Página Oficial del Ministerio de Fomento: www.fomento.gob.es.
- 17. Para calcular el tiempo de recuperación, se toma el valor de F_n (actualizado) de los primeros 6 años de funcionamiento de la planta, debido a que valores superiores a éste no sería interesante desde el punto de vista de los inversores.

- 18. Se necesita 1 kg de catalizador por cada 1000 kg de plástico tratado (en las pirólisis que utilizan catalizador). Esta estimación se ha hecho a partir de datos bibliográficos, en los que se observaba que la desactivación de los catalizadores era menor que en los procesos de refinería, al trabajar con alimentaciones menos elementos perjudiciales para éstos. Entre estos elementos se pueden citar la ausencia azufre, o cantidad casi despreciable; bajo contenido en metales pesados o menor formación de coque.
- 19. Las necesidades de agua y electricidad son:

Agua: 20 m³/Tonelada de plástico tratado.

Energía eléctrica: 20 kW/Tonelada de plástico tratado.

20. Se destina un 10% de los productos a la combustión, para terminar de satisfacer las necesidades energéticas de la planta.

Estas dos últimas estimaciones se hacen en base al proceso implantado por BP Chemicals (explicado en el apartado1.4.2) y al estudio de Elordi y cols., (2017), pero teniendo en cuenta que con las mejores técnicas disponibles, se puede reducir un 50% la necesidad de agua y que, mediante el conveniente sistema de integración energética, el aprovechamiento del calor y la electricidad será más eficiente.

Tabla 10. Precio medio de la gasolina y gasóleo en los últimos 7 meses (www.indexmundi.com).

Mes	Gasolina (€/galón)	Gasóleo (Diésel) (€/galón)
Diciembre	1.55	1.56
Enero	1.52	1.52
Febrero	1.45	1.53
Marzo	1.40	1.43
Abril	1.50	1.48
Mayo	1.39	1.37
Junio	1.29	1.26
Media	1.44	1.45

Para transformar estos valores en euros por tonelada, se tuvieron en cuenta los siguientes factores:

- 1 galón = 3.785 L.
- Densidad media de la gasolina = 0.68 kg/L.
- Densidad media del diésel = 0.85 kg/L.

A continuación, se muestran los valores estimados de los diferentes productos y materiales utilizados para realizar los cálculos.

T 11 11 D ·	. 1	1	1 ,	1 1	
Tabla 11. Precios	estimados n	oara los pr	aductas v m	ateriales d	e reacción
1 0000 11.1 10000	csi illianos p	ara ios pri	ouncios y m	circi circo ci	e reaction.

Producto / Material	Precio estimado (€/Tonelada)
Etileno	1098
Propileno	776
Buteno	550
Gasolina	448
Diésel	360
Ceras	400
Zeolita HZSM-5	4500
Zeolita Hβ	25000
Zeolita HY	7000

Por otra parte, los empleados necesarios se estiman según la experiencia obtenida de plantas de características similares, cuyos sueldos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 12. Sueldo y número de empleados necesarios en la planta.

Empleado	Número	Salario anual (€/año)	Total (€/año)
Gerente general o de planta	1	120000	120000
Ingeniero de procesos y producto	1	75000	75000
Jefe de mantenimiento	1	70000	70000
Encargado de Laboratorio	1	60000	60000
Supervisor de turno	4	47000	188000
Técnico de mantenimiento	4	32000	128000
Personal de turno	15	28000	420000
Personal de administración	2	18500	37000

El precio del agua se toma de la Página Web de la OCU, con datos del 29 de septiembre de 2016 en la ciudad de Bilbao, estimándose un valor de 1.73 € por metro cúbico (incluye el suministro y saneamiento).

En cuanto al precio de la electricidad por kilovatio hora, se toma el dato de disponible en la Página Oficial del Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital (www.minetad.gob.es), el cual indica un valor de 0.084€. El dato se actualizó el 12 de junio de 2017.

Por último, el transporte de los materiales plásticos hasta la planta se va a realizar en camiones de tipo "Volquete Articulado de Graneles", el cual se encuentra en la lista de posibilidades del Software del Ministerio de Fomento antes mencionado. En este programa, el coste por camión se aproxima a 100 mil €/año, cuya capacidad de carga útil se establece en 24000 kg, con recorridos superiores a 200 km. Dicho esto, se estima que será necesario contar con tres camiones.

Para justificar lo anterior, se ha tenido en cuenta el mapa de las refinerías del Estado Español, por lo que parece interesante, desde un punto de vista estratégico, instalar la planta cerca de la

empresa Petronor (Muskiz, Vizcaya). Si se puede llevar a cabo esta instalación, se podrían captar los residuos plásticos de unos 250 km alrededor de la misma.



Figura 7. Mapa de las refinerías españolas, obtenido de la Página Web Oficial del Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente (www.mapama.gob.es).

4.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE VIABILIDAD

A continuación se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 13. Resultados obtenidos para la pirólisis térmica a 500 °C.

Año	Ingresos	Costes S/A	Amortización	Fn	Fn actualizado
Allo	(M€/año)	(M€/año)	(M€/año)	(M€/año)	(M€/año)
0		-12.0		-12.0	-12.0
1	4.27	-3.08	1.60	1.48	1.34
2	5.34	-3.08	1.39	1.65	1.36
3	6.41	-3.08	1.20	1.84	1.38
4	7.12	-3.08	1.04	1.94	1.33
5	7.12	-3.08	0.90	1.84	1.15
6	7.12	-3.08	0.78	1.76	0.99
7	7.12	-3.08	0.68	1.69	0.87
8	7.12	-3.08	0.59	1.62	0.76
9	7.12	-3.08	0.55	1.59	0.68
10	7.12	-3.08	0.55	1.59	0.61
11	7.12	-3.08	0.55	1.59	0.56
12	7.12	-3.08	0.55	1.59	0.51
13	7.12	-3.08	0.55	1.59	0.46
14	7.12	-3.08	0.55	1.59	0.42
15	7.12	-3.08	0.55	1.59	0.38
PVA (M€)					0.80

Tabla 14. Resultados obtenidos para la pirólisis térmica a 700 °C.

Año	Ingresos (M€/año)	Costes S/A (M€/año)	Amortización (M€/año)	Fn (M€/año)	Fn actualizado (M€/año)
0		-12.0		-12.0	-12.0
1	6.27	-3.25	1.60	2.03	1.84
2	7.84	-3.25	1.39	2.35	1.94
3	9.41	-3.25	1.20	2.69	2.02
4	10.5	-3.25	1.04	2.89	1.97
5	10.5	-3.25	0.90	2.79	1.73
6	10.5	-3.25	0.78	2.70	1.53
7	10.5	-3.25	0.68	2.64	1.35
8	10.5	-3.25	0.59	2.57	1.20
9	10.5	-3.25	0.55	2.54	1.08
10	10.5	-3.25	0.55	2.54	0.98
11	10.5	-3.25	0.55	2.54	0.89
12	10.5	-3.25	0.55	2.54	0.81
13	10.5	-3.25	0.55	2.54	0.74
14	10.5	-3.25	0.55	2.54	0.67
15	10.5	-3.25	0.55	2.54	0.61
PVA (M€)					7.37

Tabla 15. Resultados obtenidos para la pirólisis catalítica con zeolita HZSM-5.

Año	Ingresos (M€/año)	Costes S/A (M€/año)	Amortización (M€/año)	Fn (M€/año)	Fn actualizado (M€/año)
0		-12.0		-12.0	-12.0
1	5.93	-3.31	1.60	1.91	1.73
2	7.41	-3.31	1.39	2.20	1.82
3	8.90	-3.31	1.20	2.52	1.89
4	9.9	-3.31	1.04	2.70	1.85
5	9.9	-3.31	0.90	2.60	1.62
6	9.9	-3.31	0.78	2.52	1.42
7	9.9	-3.31	0.68	2.45	1.26
8	9.9	-3.31	0.59	2.38	1.11
9	9.9	-3.31	0.55	2.35	1.00
10	9.9	-3.31	0.55	2.35	0.91
11	9.9	-3.31	0.55	2.35	0.83
12	9.9	-3.31	0.55	2.35	0.75
13	9.9	-3.31	0.55	2.35	0.68
14	9.9	-3.31	0.55	2.35	0.62
15	9.9	-3.31	0.55	2.35	0.56
PVA (M€)					6.05

Tabla 16. Resultados obtenidos para la pirólisis catalítica con zeolita $H\beta$.

Año	Ingresos (M€/año)	Costes S/A (M€/año)	Amortización (M€/año)	Fn (M€/año)	Fn actualizado (M€/año)
0		-12.0		-12.0	-12.0
1	5.11	-3.65	1.60	1.56	1.42
2	6.38	-3.65	1.39	1.79	1.48
3	7.66	-3.65	1.20	2.04	1.54
4	8.51	-3.65	1.04	2.19	1.49
5	8.51	-3.65	0.90	2.09	1.30
6	8.51	-3.65	0.78	2.00	1.13
7	8.51	-3.65	0.68	1.93	0.99
8	8.51	-3.65	0.59	1.87	0.87
9	8.51	-3.65	0.55	1.84	0.78
10	8.51	-3.65	0.55	1.84	0.71
11	8.51	-3.65	0.55	1.84	0.65
12	8.51	-3.65	0.55	1.84	0.59
13	8.51	-3.65	0.55	1.84	0.53
14	8.51	-3.65	0.55	1.84	0.48
15	8.51	-3.65	0.55	1.84	0.44
PVA (M€)					2.40

Tabla 17. Resultados obtenidos para la pirólisis catalítica con zeolita HY.

Año	Ingresos (M€/año)	Costes S/A (M€/año)	Amortización (M€/año)	Fn (M€/año)	Fn actualizado (M€/año)
0		-12.0		-12.0	-12.0
1	4.91	-3.27	1.60	1.61	1.57
2	6.14	-3.27	1.39	1.83	1.51
3	7.37	-3.27	1.20	2.07	1.56
4	8.19	-3.27	1.04	2.20	1.51
5	8.19	-3.27	0.90	2.11	1.31
6	8.19	-3.27	0.78	2.02	1.14
7	8.19	-3.27	0.68	1.95	1.00
8	8.19	-3.27	0.59	1.89	0.88
9	8.19	-3.27	0.55	1.86	0.79
10	8.19	-3.27	0.55	1.86	0.72
11	8.19	-3.27	0.55	1.86	0.65
12	8.19	-3.27	0.55	1.86	0.59
13	8.19	-3.27	0.55	1.86	0.54
14	8.19	-3.27	0.55	1.86	0.49
15	8.19	-3.27	0.55	1.86	0.44
PVA (M€)					2.59

Tabla 18. Resultados para la pirólisis catalítica con catalizador usado en FCC.

Año	Ingresos (M€/año)	Costes S/A (M€/año)	Amortización (M€/año)	Fn (M€/año)	Fn actualizado (M€/año)
0		-12.0		-12.0	-12.0
1	4.98	-3.14	1.60	1.67	1.52
2	6.22	-3.14	1.39	1.90	1.57
3	7.47	-3.14	1.20	2.14	1.61
4	8.30	-3.14	1.04	2.28	1.55
5	8.30	-3.14	0.90	2.18	1.35
6	8.30	-3.14	0.78	2.10	1.18
7	8.30	-3.14	0.68	2.02	1.04
8	8.30	-3.14	0.59	1.96	0.91
9	8.30	-3.14	0.55	1.93	0.82
10	8.30	-3.14	0.55	1.93	0.74
11	8.30	-3.14	0.55	1.93	0.68
12	8.30	-3.14	0.55	1.93	0.61
13	8.30	-3.14	0.55	1.93	0.56
14	8.30	-3.14	0.55	1.93	0.51
15	8.30	-3.14	0.55	1.93	0.46
PVA (M€)					3.12

Tabla 19. Valores de PVA y tiempo de recuperación obtenidos al realizar el análisis de viabilidad.

Tipo de Pirólisis	PVA (M€)	Tiempo de recuperación (años)
Térmica 500°C	0.80	9.5
Térmica 700°C	7.37	6.5
Catalítica Zeolita HZSM-5	6.05	7.0
Catalítica Zeolita Hβ	2.40	8.6
Catalítica Zeolita HY	2.59	8.5
Catalítica FCC Utilizado	3.12	8.2

Como se puede observar en la Tabla 19, los tiempos de recuperación son superiores a 3.5 años, que suele ser un tiempo aceptable a la hora de realizar una inversión.

Por otra parte, se ve que, tanto la pirólisis térmica a 700°C como la catalítica con Zeolita HZSM-5, son las propuestas más interesantes desde el punto de vista de la PVA, ya que son las que obtienen un mayor valor. Luego se tiene la pirólisis catalítica con catalizador FCC usado que da un valor bastante razonable y que, además, tiene la ventaja de reutilizar un residuo de otra operación. Por último, las alternativas menos interesantes son las pirólisis catalíticas con Zeolita HY y Hβ, y la pirólisis térmica a 500 °C.

4.3. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Cuando se hace un análisis económico preliminar, para determinar si un proyecto o actividad puede ser factible, se suele manejar un cierto grado de incertidumbre, debido a cambios que puedan producirse al ejecutar la idea. Por esto, parece conveniente realizar un análisis de sensibilidad sobre algunos factores clave a la hora de analizar los resultados obtenidos.

En este caso, se procede a realizar un análisis de sensibilidad con un porcentaje de $\pm 40\%$ de los siguientes parámetros:

- 1. Capacidad de la planta. Con este parámetro se determina lo que puede ocurrir si, al hacer el cambio de escala (de planta piloto a proceso industrial), la capacidad estimada varía y cómo afecta en la rentabilidad del proyecto.
- 2. Inversión inicial. Es un parámetro a tener muy en cuenta, ya que se está estimando un valor en base de los datos bibliográficos obtenidos. Se necesitaría un análisis de ingeniería básica y de detalle para conocer unos valores más correctos, lo conllevaría un estudio más exhaustivo.
- 3. Costes anuales, sin contar la amortización. Los costes siempre tienen cierto grado de incertidumbre, y más cuando se trabaja a gran escala, por lo que resulta muy importante saber que ocurre cuando estos varían.
- 4. Precio de los productos. Tal y como se ha visto en este trabajo, el precio de los productos obtenidos depende estrechamente del valor del barril del petróleo, siendo éste muy inestable en el tiempo. Por ello, resulta de gran importancia estudiar la influencia que tiene el aumento o disminución del precio de venta.
- 5. Precio del catalizador. Al trabajar con datos obtenidos en páginas Web, no se asegura que el precio determinado para realizar el análisis de viabilidad sea el que se va a conseguir cuando se ponga en marcha la planta. Pueden ocurrir dos cosas: 1) al trabajar con grandes cantidades de catalizador se consiga una reducción en el precio; y 2) que éste pueda aumentar, debido a las especificaciones que se le demanden al proveedor.

A continuación, se procede a mostrar los resultados obtenidos para las posibles alternativas.

- Pirólisis térmica a 500 °C

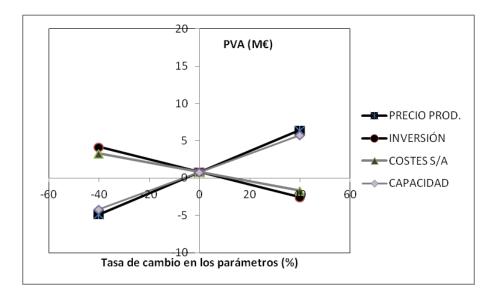


Figura 8. Gráfico de sensibilidad para pirólisis térmica a 500 °C.

- Pirólisis térmica a 700 °C

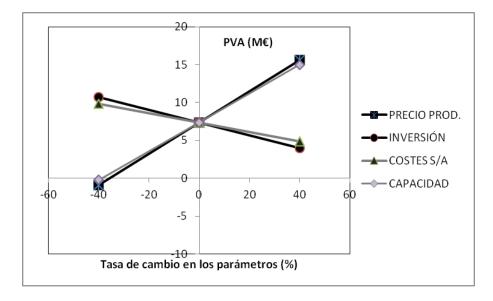


Figura 9. Gráfico de sensibilidad para pirólisis térmica a 700 °C.

- Pirólisis catalítica con Zeolita HZSM-5

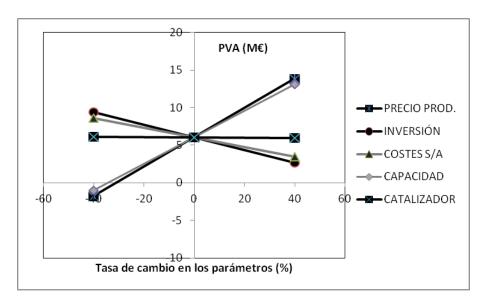


Figura 10. Gráfico de sensibilidad para pirólisis catalítica con Zeolita HZSM-5.

- Pirólisis catalítica con Zeolita Hβ

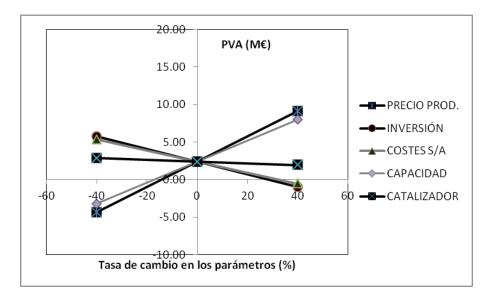


Figura 11. Gráfico de sensibilidad para pirólisis catalítica con Zeolita $H\beta$.

- Pirólisis catalítica con Zeolita HY

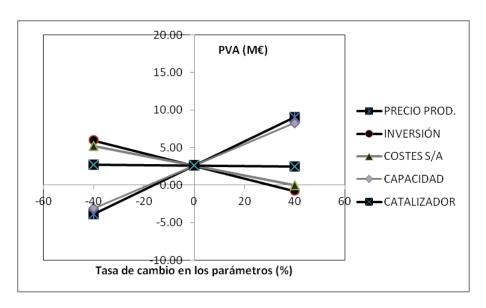


Figura 12. Gráfico de sensibilidad para pirólisis catalítica con Zeolita HY.

- Pirólisis catalítica con catalizador usado en FCC

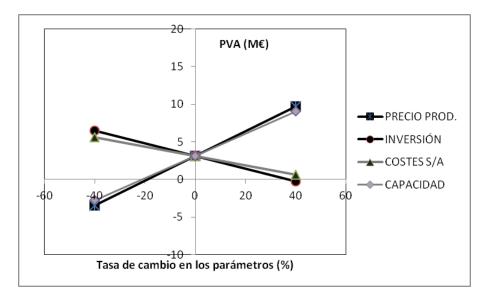


Figura 13. Gráfico de sensibilidad para pirólisis catalítica con catalizador usado en FCC.

Se procede a analizar la influencia de los diferentes factores estudiados:

- Precio de los productos: es el parámetro que más influye en el análisis de sensibilidad. Como se puede observar, un aumento en el valor de los productos hace que todas alternativas sean considerablemente rentables, mientras que una disminución produce valores negativos en la PVA de todas las alternativas.
- Capacidad de la planta: es el segundo factor en orden de influencia. Al igual que con el precio de los productos, un aumento produce resultados favorables en la viabilidad de las diferentes alternativas, mientras que una disminución conlleva el rechazo de las mismas.
- Inversión inicial y costes anuales, sin contar la amortización: en ambos factores se ve una tendencia similar. En la pirólisis térmica a 700 °C y en la catalítica con Zeolita HZSM-5 no se tienen valores negativos de PVA, incluso cuando el valor de estos parámetros aumenta un 40%. En la pirólisis catalítica con catalizador FCC un aumento del 40% hace que el PVA sea ligeramente superior a cero, mientras que en el resto de alternativas se tienen valores negativos. Por contra, y como era de esperar, la reducción en un 40% de los valores de ambos factores aumenta la viabilidad de las diferentes opciones.
- Precio del catalizador: es el parámetro estudiado menos influyente. En las tres pirólisis catalíticas donde es necesario comprar el catalizador (Zeolitas HZSM-5, HY y H β), se ve que apenas cambia el valor de PVA aumentando o disminuyendo el precio en un 40% (ver Figuras 10, 11 y 12).

En vista de los resultados anteriores, se puede deducir que tanto la pirólisis térmica a 700 °C (Figura 9), como la catalítica con Zeolita HZSM-5 (Figura 10), que dan valores positivos de PVA en casi todo el análisis, excepto cuando el precio de venta o la capacidad de la planta disminuye hasta casi un 40% del estimado, lo que sólo podría ocurrir si la capacidad de la planta o los precios de venta de los diferentes productos se han sobrestimado.

4.4. DETERMINACIÓN DE LA RENTABILIDAD INTRÍNSECA

Una vez obtenidos y analizados los resultados anteriores, resultara conveniente determinar la rentabilidad intrínseca que poseen las diferentes alternativas.

- Pirólisis térmica a 500 °C

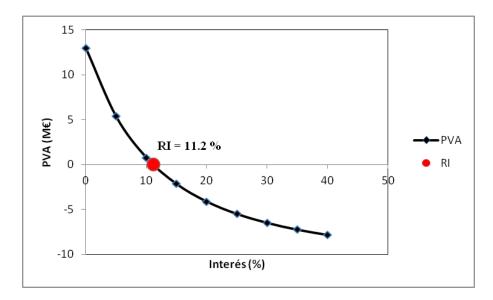


Figura 14. Gráfico para la determinación de la RI para la pirólisis térmica a 500 °C.

- Pirólisis térmica a 700 °C

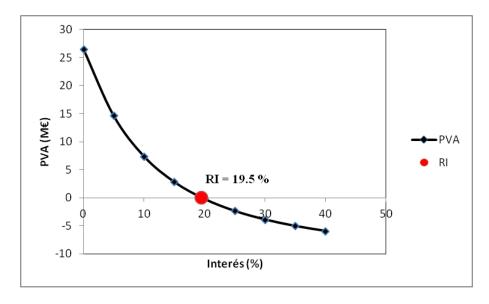


Figura 15. Gráfico para la determinación de la RI para la pirólisis térmica a 700 °C.

- Pirólisis catalítica con Zeolita HZSM-5

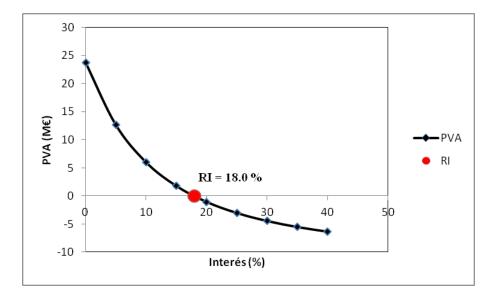


Figura 16. Gráfico para la determinación de la RI para la pirólisis catalítica con Zeolita HZSM-5.

- Pirólisis catalítica con Zeolita $H\beta$

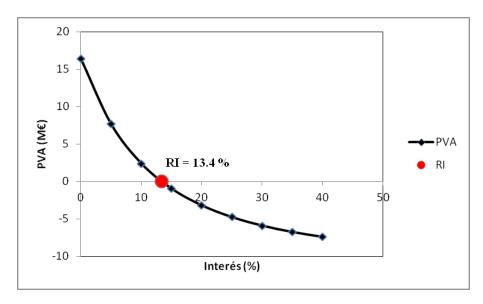


Figura 17. Gráfico para la determinación de la RI para la pirólisis catalítica con Zeolita Hβ.

- Pirólisis catalítica con Zeolita HY

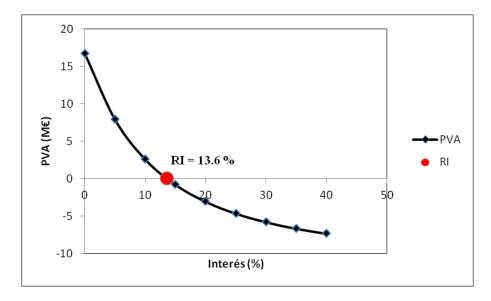


Figura 18. Gráfico para la determinación de la RI para la pirólisis catalítica con Zeolita HY.

- Pirólisis catalítica con catalizador usado en FCC

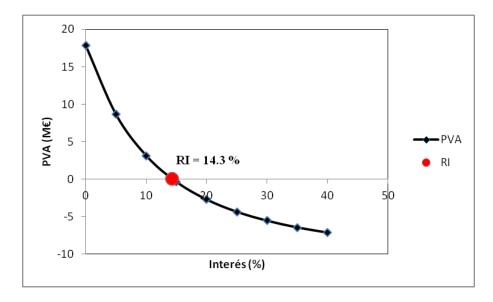


Figura 19. Gráfico para la determinación de la RI para la pirólisis catalítica con catalizador usado en FCC.

Para ver de una manera más clara los resultados obtenidos para la rentabilidad intrínseca de cada alternativa, se recopilan los valores en la siguiente tabla:

PVA (M€)							
Interés (%)	Térmica 500°C	Térmica 700°C	Zeolita HZSM-5	Zeolita Hβ	Zeolita HY	FCC	
0	13.0	26.5	23.8	16.4	16.7	17.8	
5	5.39	14.6	12.7	7.66	7.90	8.62	
10	0.80	7.37	6.03	2.40	2.59	3.12	
15	-2.14	2.81	1.81	-0.95	-0.79	-0.39	
20	-4.11	-0.23	-1.02	-3.19	-3.06	-2.74	
25	-5.49	-2.36	-2.99	-4.76	-4.64	-4.38	
30	-6.49	-3.89	-4.42	-5.90	-5.79	-5.57	
35	-7.25	-5.04	-5.49	-6.75	-6.66	-6.47	
40	-7.84	-5.93	-6.32	-7.41	-7.33	-7.16	
	%	%	%	%	%	%	
RI	11.2	19.5	18.0	13.4	13.6	14.3	

Tabla 20. Valores de RI obtenidos a partir de la PVA.

Como se puede ver, con los datos estimados en el estudio de la planta de pirólisis, se tienen una serie de alternativas, cuyos valores de rentabilidad intrínseca se encuentran en el intervalo comprendido entre el 11.2 y el 19.5% de la inversión inicial.

Una vez analizados los resultados obtenidos, se puede decir que tanto la pirólisis térmica a 700 °C como la catalítica con Zeolita HZSM-5, serían las alternativas a tener en cuenta en caso de continuar con el análisis detallado de la planta, si sólo se tuviesen en consideración los valores de PVA, en el análisis de viabilidad inicial y en el de sensibilidad; RI y tiempos de recuperación.

Sin embargo, en la pirólisis térmica el producto con mayor rendimiento es la fracción gasolina, que será dedicada a la combustión, mientras que en la catalítica con Zeolita HZSM-5 se obtienen monómeros que pueden ser reutilizados para la producción de productos petroquímicos, entre los que se encuentran los plásticos. Esto último, haría decantarse por la pirólisis catalítica en lugar de la térmica, ya que sería una alternativa más sostenible.

Por último, otra alternativa que también habría que valorar es la catalítica con catalizador usado en FCC, ya que se reutilizaría otro residuo y se reducirían los costes, en comparación con la pirólisis con Zeolita HZSM-5, ya que no se compraría el catalizador. El inconveniente que puede tener esta opción, es que el producto de mayor rendimiento es la fracción gasolina, que posteriormente será utilizada como combustible.

5. CONCLUSIONES

Una vez realizado este trabajo, se obtienen diferentes conclusiones, las cuales se pueden dividir en: 1) conclusiones de los análisis de viabilidad, sensibilidad y rentabilidad intrínseca, y 2) conclusiones generales de la pirólisis de plásticos.

- 1. Conclusiones de los análisis de viabilidad, sensibilidad y rentabilidad intrínseca
- Comparando los resultados de las pirólisis térmicas, se deduce que la mejor alternativa sería la que trabaja a 700 °C. Esta posee una PVA y un RI mayores que la térmica a 500 °C. Además, cabe añadir que en el análisis de sensibilidad, pequeños cambios en los parámetros de estudio hacen que la PVA de la pirólisis térmica a 500 °C sea negativa, mientras que a 700 °C se necesitarían grandes cambios en la capacidad de la planta o en el precio de los productos para que el resultado sea desfavorable.
- Comparando los resultados de las pirólisis catalíticas, se observa que la mejor alternativa es la que trabaja con Zeolita HZSM-5, seguida del catalizador de FCC utilizado y, por último, las Zeolitas HY y Hβ. Por otra parte, si se analizan los resultados del análisis de sensibilidad, se ve como la Zeolita HZSM-5 sólo se ve afectada negativamente por una reducción brusca (sobre el 30%) en la capacidad y en el precio de los productos; el catalizador FCC con variaciones en la capacidad y los precio cercanas al 20%, y con el aumento de los costes e inversión de casi el 40%. En cuanto a las Zeolitas HY y Hβ, a excepción del coste del catalizador que apenas afecta, pequeños cambios en los parámetros conducen a resultados negativos.
- Analizando en conjunto las seis alternativas, y en vista de los parámetros considerados en el estudio (PVA, RI, T_s), se determina que hay una opción muy a tener en cuenta: la pirólisis catalítica con Zeolita HZSM-5. Este proceso tiene un rendimiento bastante elevado en la fracción de olefinas ligeras (etileno, propileno y buteno), que pueden ser reutilizadas en la industria petroquímica.
- Otra alternativa interesante es la pirólisis catalítica con catalizador usado en FCC, ya que se aprovecharían dos tipos de desechos, los plásticos y el catalizador. Sin embargo, la fracción de mayor rendimiento es la gasolina, cuyo destino será la combustión.
- 2. Conclusiones generales de la pirólisis de plásticos
- En este trabajo se ha estudiado que pueden haber opciones interesantes para llevar a cabo la implantación de un proceso industrial destinado a la pirólisis de plásticos. Aunque, como se ha visto en los antecedentes del Apartado 1.4, este tipo de proyectos depende de que se pueda mantener la demanda de materia prima con un coste aceptable de transporte. También hay que dejar claro, que no se ha tenido en cuenta lo que pueda pasar en un futuro con el precio de estos desechos, ya que una vez se observe que puede haber negocio, se puede llegar a cobrar por ellos.
- En el trabajo realizado no se hizo un estudio del impacto ambiental que puede conllevar el montaje, la puesta en marcha y el desmantelamiento de la planta, algo que puede ser muy importante a la hora de conseguir permisos y licencias, por parte de las autoridades competentes.

- Siguiendo con el impacto ambiental, en este trabajo se determina que la opción "No Hacer Nada" no parece una buena solución, ya que los residuos plásticos son un problema a nivel mundial, para el cual se necesita buscar una respuesta adecuada. Lo que se ha hecho hasta hace unos pocos años, con este tipo de residuos, es llevarlos a vertederos donde permanecían grandes periodos de tiempo puesto que tiene una degradabilidad muy baja, lo que produce un gran deterioro ambiental. En la actualidad se han empezado a utilizar procesos alternativos, como pueden ser la revalorización energética o la incineración de residuos, pero estos poseen efectos ambientales adversos, debido a que se produce la emisión de gases de efecto invernadero, los cuales están siendo reguladas y controladas por diversos organismos, tanto locales como europeos e internacionales.
- Hoy en día, las administraciones públicas españolas trabajan con Ecoembes para llevar a cabo el reciclado de materiales como el plástico, vidrio, papel y cartón, con lo cual, no sería descabellado pensar que la implantación de un proceso de pirólisis pueda recibir algún tipo de subvención o ayuda por parte éstas, ya que de igual modo se estaría resolviendo el problema del tratamiento de residuos plásticos.
- Por último, se determina que la pirólisis de desechos plásticos puede ser una alternativa interesante, a corto plazo, para paliar la problemática de estos residuos. Sin embargo, las investigaciones se deben dirigir a la reducción o reutilización de los materiales poliméricos, ya que siempre es mejor solucionar el problema desde la raíz.

6. NOMENCLATURA

A, A_k Amortización y amortización en el año $k, \in año^{-1}$.

 B_b, B_n Beneficio bruto y neto, \in año⁻¹.

C Costes, € año⁻¹.

D₀, D_i, D_c Diámetro de la entrada, de la base y de la sección cónica del reactor, m.

E Energía de activación, J mol⁻¹.

F_n Flujo de caja neto, € año⁻¹.

H_T, H_C Altura del reactor y de la sección cónica, m.

i Interés.

k₀ Factor preexponencial de la ecuación de Arrhernius, s⁻¹.

M€ Millones de euros.

P Capital invertido, €.

PVA Pluvalía actual, €.

R Constante de los gases, 8.3143 J K⁻¹ mol⁻¹.

 $r_b,\, r_n \qquad \qquad \text{Rentabilidad bruta y neta, a $\tilde{n}o^{-1}$.}$

RI Rentabilidad intrínseca.

T Temperatura, K.

t Tiempo, s.

T_s Tiempo de recuperación, año.

TIR Tasas interna de retorno.

U Impuestos, € año⁻¹.

V Ventas, € año⁻¹.

VAN Valor actual neto, €.

 W, W_0, W_∞ Masa del plástico a tiempo t, a tiempo cero y a tiempo final, g.

X Conversión del polímero.

Abreviaturas

BTF Proceso de pirólisis de poliolefinas a baja temperatura, Back To

Feedstock.

BTM Proceso de pirólisis de poliolefinas a alta temperatura, Back To

Monomers.

BTX Nombre que se da a la fracción compuesta por benceno, tolueno y

xilenos.

FCC Fluid Catalytic Cracking.

GEI Gases de efecto invernadero.

HDPE Polietileno de alta densidad, High Density Polyethylene.

HIPS Poliestire no de alto impacto, High Impact Polystyrene.

LCO Aceite de ciclo ligero.

LDPE Polietileno de baja densidad, Low Density Polyethylene.

LPG Gases licuados del petróleo.

PET Polietilentereftalato.

PP Polipropileno.

PS Poliestireno.

PVC Policloruro de vinilo.

RON Índice de octanos.

RSU Residuos sólidos urbanos.

TGA Análisis termogravimétrico.

VCC Craqueo Combinado de Veba.

VGO Gasoil de vacío.

Símbolos griegos

 α, β Ángulos de celda de las zeolitas.

γ Ángulo, grados.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Achilias, D.S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A.A., Antonakou, E.V., *Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). J. Hazard. Mater.*, 149, 536-42 (2007).
- Aguado, R., Olazar, M., Gaisán, B., Prieto, R., Bilbao, J., *Kinetic Study of Polyolefin Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor. Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4559-4566 (2002a).
- Aguado, R., Olazar, M., San José, M.J.; Gaisán, B., Bilbao, J., Wax Formation in the Pyrolysis of Polyolefins in a Conical Spouted Bed Reactor. Energy Fuels, 16, 1429-1437 (2002b).
- Aguado, R., Prieto, R., José, M.J.S., Alvarez, S., Olazar, M., Bilbao, J., *Defluidization modelling of pyrolysis of plastics in a conical spouted bed reactor. Chem. Eng. Process.*, 44, 231-235 (2005).
- Aguado, J., Serrano, D.P., San Miguel, G., European trends in the feedstock recycling of plastic wastes. Global NEST J. 9,1, 12–19 (2007).
- Aguado, J., Serrano, D.P., Escola, J.M., Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: A review. Ind. Eng. Chem. Res., 47, 7982-7992 (2008).
- Angyal, A., Miskolczi, N., Bartha, L., Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 79, 409-414 (2007).
- Arandes, J.M., Bilbao, J., López-Valerio, D., *Reciclado de Residuos Plásticos*, Revista Iberoamericana de Polímeros (2004).
- Arandes, J.M., Torre, I., Castaño, P., Olazar, M., Bilbao, J., Catalytic cracking of waxes produced by the fast pyrolysis of polyolefins. Energy Fuels, 21, 561-569 (2007).
- Aznar, M.P., Caballero, M.A., Sancho, J.A., Francés, E., *Plastic waste elimination by cogasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant. Fuel Process. Technol.*, 87, 409-420 (2006).
- Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C., Fast pyrolysis processes for biomass. Renew. Sust. Energy Rev., 4, 1-73 (2000).
- Conesa, J.A., Marcilla, A., Font, R., Kinetic Model of the Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 30, 101-120 (1994).
- Conesa, J.A., Font, R., Marcilla, A., Comparison between the Pyrolysis of Two Types of Polyethylenes in a Fluidized Bed Reactor. Energy Fuels, 11, 126-136 (1997).
- Conesa, J.A., Marcilla, A., Caballero, J.A., Font, R., Comments on the Validity and Utility of the Different Methods for Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 58-59, 619-635 (2001).
- de Cos Castillo, M., "Teoría General del Proyecto. Vol. I: Dirección de Proyectos", Ed. Síntesis, Madrid, (1995).

- Donner, M., Kaminsky, W., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 73, 169 (2005).
- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Aguado, R., Bilbao, J., Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 85, 345-351 (2009).
- 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., *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 (2011).
- Elordi, G., Arabiourrutia, M., Bilbao, J., Olazar, M., Energetic viability of a polyolefin pyrolysis plant (2017).
- Encinar, J.M., González, J.F., *Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study. Fuel Process. Technol.*, 89, 678-686 (2008).
- González, C., Expósito, L.A., Charro, L.M., Cardín, P., Ing. Quím., Octubre, 141 (1997).
- Kaminsky, W., Thermal recycling of polymers. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 8, 439-448 (1985).
- Kaminsky, W., Kim, J.S., Pyrolysis of mixed plastics into aromatics. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 51, 127-134 (1999).
- Kastner, H., Kaminsky, W., Recycle plastics into feedstocks. Hydrocarbon Processing, 74, 109-112 (1995).
- López, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., *Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition. Waste Manage.*, 30, 620-627 (2010).
- Luo, S., Xiao, B., Hu, Z., Liu, S., Effect of particle size on pyrolysis of single-component municipal solid waste in fixed bed reactor. Int. J. Hydr. Energy, 35, 93-97 (2010).
- Manos, G., Yusof, I.Y., Papayannakos, N., Gangas, N.H., Catalytic Cracking of Polyethylene over Clay Catalysts. Comparison with an Ultrastable Y Zeolite. Ind. Eng. Chem. Res., 40, 2220-2225 (2001).
- Marcilla, A., Beltran, M., Conesa, J.A., Catalysis Addition in Polyethylene Pyrolysis. Thermogravimetric Study. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 58-59, 117-226 (2001).
- Marcilla, A., Beltrán, M., Navarro, R., Effect of regeneration temperature and time on the activity of HUSY and HZSM5 zeolites during the catalytic pyrolysis of polyethylene. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 74, 361-369 (2005).
- Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G., Jóver, B., Kalló, D., *Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste. J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 72, 235-242 (2004).

Olazar, M., Arandes, J.M., Zabala, G., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Design and operation of a catalytic polymerization reactor in a dilute spouted bed regime. Ind. Eng. Chem. Res., 36, 1637-1643 (1997).

Olazar, M., Aguado, R., Barona, A., Bilbao, *Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst. AIChE J.*, 46, 1025-1033 (2000).

Olazar, M., Aguado, R., San José, M.J., Bilbao, J. Chem. Technol. Biotechnol., 76, 469 (2001).

Olazar, M., Aguado, R., San José, M.J., Alvarez, S., Bilbao, J., Minimum spouting velocity for the pyrolysis of scrap tyres with sand in conical spouted beds. Powder Technol., 165, 128-132 (2006).

Scott, D.S., Czernik, S.R., Radlein, D., Energy Biomass Wastes, 18, 1009 (1991).

Scott, G., Polym. Degrad. Stab., 68, 1-7 (2000).

Serrano, D.P., Aguado, J., Escola, J.M., Rodríguez, J.M., San Miguel, G., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 73, 79-87 (2005).

Shöen, L.A.A., Struik, L.C.E., Catal. Sci. Ser., 1, 325 (1999).

Sullivan, W.G., Wicks, E.M., Koelling, C.P., Engineering Economy, 15^a edición, Prentice Hall, New Jersey (2012)

Takuma, K., Uemichi, Y., Ayame, A., Appl. Catal. A: General, 192, 273 (2000).

Uemichi, Y., Nakamura, J., Itoh, T., Sugioka, M., Garforth, A.A., Dwyer, J., Conversion of Polyethylene into Gasoline-Range Fuels by Two-Stage Catalytic Degradation Using Silica-Alumina and HZSM-5 Zeolite. Ind. Eng. Chem. Res., 38, 385-390 (1999).

Westerhout, R.W.J., Kuipers, J.A.M., van Swaiij, W.P.M., Experimental Determination of the Yield of Pyrolysis Products of Polyethene and Polypropene. Influence of Reaction Conditions. Ind. Eng. Chem. Res., 37, 841-847 (1998).

Referencias de internet

Tukker, A., de Groot, H., Simons, L., Wiegersma, S., Chemical Recycling of Plastics Waste (PVC and other resins) (1999)

http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pvc/chem_recycle.pdf [Consulta: 18 de junio de 2017]

- Coste de la electricidad

Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital (actualizado 12 de junio de 2017)

<a href="http://www.minetad.gob.es/es-

ES/Indicadores y Estadisticas/Datos Estadisticos/IV.%20 Energ%C3% ADa%20 y%20 em isiones/IV_12.pdf> [Consulta: 30 de junio de 2017]

- Coste del agua

https://www.ocu.org/alimentacion/agua/informe/el-precio-del-agua [Consulta: 30 de junio de 2017]

- Directiva 2008/98/CE

https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2008-82319 [Consulta: 01 de abril de 2017]

- Ecoembes

https://www.ecoembes.com/es [Consulta: 10 de julio de 2017]

-Mapa de las refinerías españolas

http://www.mapama.gob.es/es/costas/temas/proteccion-medio-marino/plan-ribera/contaminacion-marina-accidental/trafico_maritimo.aspx [Consultada: 23 de junio de 2017]

- Plastics Europe

http://www.plasticseurope.org [Consulta: 15 de junio de 2017]

- Precio de la cera

http://nsb-polymers.de/ [Consulta: 20 de junio de 2017]

http://ssgroup.com.co/cera-polietilenica/ [Consulta: 20 de junio de 2017]

- Precio del diésel y la gasolina

http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=diesel&moneda=eur&mercancia=gasolina [Consulta: 20 de junio de 2017]

- Precio de las olefinas

https://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/ [Consulta: 20 de junio de 2017]

- Precio de las zeolitas

http://yhchems.en.made-in-china.com/product/FSIQXnBYgErW/China-Si-Al-38-Zsm-5-Zeolite-Catalyst-Manufacture-From-China.html [Consulta: 20 de junio de 2017]

http://wishchemicals.en.made-in-china.com/product/xoOJEvrdvaYG/China-Beta-Zeolite.html [Consulta: 20 de junio de 2017]

http://www.made-in-china.com/showroom/zibolier/product-detailrKBnTUfCHShI/China-Zeolite-Beta.html [Consulta: 20 de junio de 2017]

-Software ACOTRAM 2.4.0 (Ministerio de Fomento)

https://www.fomento.gob.es/MFOM/LANG_CASTELLANO/DIRECCIONES_GENERALES/TRANSPORTISTA/DESCARGA_SOFTWARE/Acotram.htm [Consulta: 25 de junio de 2017]

- Sueldos de los trabajadores

http://www.expansion.com/emprendedores-empleo/emprendedores/2016/10/21/580774cdca47413b7b8b470c.html [Consulta: 20 de junio de 2017]

http://www.modelocurriculum.net/los-sueldos-en-espana.html [Consulta: 20 de junio de 2017]

http://www.emprendedores.es/gestion/que-salario-pago-a-mi-empleado/a-cada-puesto-su-sueldo2 [Consulta: 20 de junio de 2017]