

RECICLADO DE RESIDUOS PLÁSTICOS

José M Arandes¹, Javier Bilbao¹, Danilo López Valerio²

1) Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco, Apartado 644, 48080 Bilbao (España).

2) Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería Química, Apartado 5595, Managua (Nicaragua).

LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

El espectacular aumento en el consumo de los plásticos en la sociedad moderna, que se estima que crece un 4% anualmente, se ha producido en paralelo con el desarrollo tecnológico de estos materiales, cuyo uso se ha extendido además de en el campo ya convencional de los envases, en la fabricación de componentes en las industrias de automoción, vivienda, vestido y todo tipo de bienes de consumo. Así el consumo mundial de materiales plásticos ha pasado de los 10 M de Tm en 1978 hasta los 60 M de Tm en el año 2000 de los cuales el 50% corresponde a USA y el resto se reparte por igual entre Europa y Japón. El consumo de plásticos en España en el 2000 fue de 2,0 M de Tm.

Sin embargo, el éxito en el desarrollo tecnológico no ha llevado emparejada la previsión de reciclado de los productos, política de reciente actualidad y que condiciona ya la propia filosofía de fabricación (Molgaard, 1995). Se estima que se recupera o recicla menos del 15% de los materiales plásticos residuales. Los plásticos contenidos en los residuos sólidos urbanos (RSU) son mayoritariamente polietileno (PE) y polipropileno (PP) (alrededor del 60%) y en menor proporción están el poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), polietilentereftalato (PET), poliestireno-butadieno (PS-BD), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), etc.

El depósito de los plásticos en los vertederos está siendo eliminado pues en lugar de ser una solución es un grave problema por su reducida degradabilidad, tanto desde el punto de vista de deterioro del paisaje (téngase en cuenta su reducida densidad, vivos colores, etc.), como porque su descomposición en vertederos origina una fuerte producción de metano, más nocivo que el dióxido de carbono.

La combustión es una idea interesante desde la perspectiva de recuperación de energía de los materiales plásticos, los cuales poseen un elevado poder calorífico (PE, 43 MJ/kg; PP, 44 MJ/kg; PS, 40 MJ/kg; PVC, 20 MJ/kg, etc.). Sin embargo, la combustión debe estar sujeta a fuertes controles medioambientales, para neutralizar los residuos sólidos y los efluentes gaseosos (como cloruro de hidrógeno de la combustión del PVC).

Una rápida reflexión sobre la situación actual en el aprovechamiento de los plásticos nos lleva a las siguientes conclusiones: Los plásticos, por su composición y su origen derivado del petróleo y por tanto de una materia prima agotable, son un residuo de alto valor, relativamente fácil de recuperar y abundante (tanto o más que el vidrio en los residuos domésticos y creciente entre los residuos industriales). Paradójicamente no ha sido objeto de una recogida selectiva y prácticamente la mayoría del que se ha recuperado procede de las plantas de tratamiento de residuos domésticos. En conjunto, el porcentaje de recuperación del plástico utilizado en diferentes sectores industriales es muy bajo.

La explicación de esta situación se debe a varios motivos:

- El envase plástico no es retornable como las botellas de vidrio (por ejemplo, las experiencias de retornos con el plástico de PET llevado a cabo en Alemania se han abandonado por su ineficacia y coste).
- Su baja densidad eleva el coste de transporte, haciendo imprescindible su rotura para el transporte a los centros de reciclaje.
- La diversidad de materiales plásticos, de diferente composición, exige una separación en familias antes de ser reciclado, complicando la recogida selectiva.

La reutilización directa de los materiales plásticos está limitada actualmente al 1-2%, debido a los cada vez más elevados requerimientos de calidad de los productos. Así, el plástico reciclado obtenido de los envases alimentarios y embalajes, con el que se obtiene una granza de buena calidad, no se puede volver a emplear en la fabricación de nuevos envases para alimentos por razones sanitarias, y debe usarse para otro tipo de aplicaciones. Además, gran parte del plástico presente en la basura doméstica es del tipo *film*, muy difícil de recuperar. El deterioro de la calidad y también del aspecto físico del producto ha ido

acompañado en las dos últimas décadas de una reducción del coste de las materias primas, siempre derivadas del petróleo.

Sin embargo, la paradoja es evidente, las dificultades de reutilización directa de estos residuos acrecientan el interés por su recuperación, debido a su creciente uso, elevado precio y los problemas de eliminación que presentan. Estos aspectos son más pronunciados precisamente en los plásticos no reutilizables (como los envases y envoltorios alimentarios).

El valor de los materiales plásticos de desecho debe contemplarse también estratégicamente más allá de la situación actual del mercado de crudos petrolíferos, el cual está sujeto a complejos avatares socioeconómicos. Para la fabricación de productos plásticos de base se parte del crudo de petróleo, que en último término produce plásticos (un 4%) y carburantes (el 96% restante). Contemplando ambos mercados en competencia, el aumento de la producción de plásticos implica producir menos combustibles o aumentar la importación y destilado del petróleo bruto. Por ejemplo, en el caso del polietileno, el plástico de uso doméstico más común, hace falta destilar 18,7 Tm de petróleo bruto para obtener 3,74 Tm de nafta, de las que finalmente se producirá una tonelada del polímero.

Desde esta perspectiva, la importancia de reciclar el plástico cobra así una dimensión inexistente en otros materiales y ayuda considerablemente a justificar su reciclado. En la década de los 90 la Unión Europea y Japón (Shelley y cols., 1992) han sido los líderes en el reciclado de plásticos.

En España, la Ley de Envases de 1997 estableció, tomando como horizonte el 30 de Junio del año 2001, el objetivo de valorizar entre el 50 y el 65% de los envases generados, con el compromiso de reciclar entre el 25 y el 45% de los residuos, con un mínimo del 15% de cada material envasado. Aparentemente los objetivos no se cumplen, debido a las limitaciones del reciclado secundario en cuanto a la calidad de productos y por un importante retraso en el desarrollo tecnológico del reciclado terciario.

TECNOLOGÍAS DE RECICLADO

Existen diversos métodos en el tratamiento del reciclado de los plásticos, denominados: Primario, secundario, terciario y cuaternario.

El tratamiento primario consiste en operaciones mecánicas para obtener un producto de similares características que el producto original. Este reciclado se aplica para el aprovechamiento de recortes de las plantas de producción y transformación, y corresponde a un porcentaje muy reducido de los denominados residuos plásticos.

En el tratamiento secundario, consistente en la fusión, los desechos son convertidos en productos de diferentes formas y con mayor espectro de aplicaciones, las cuales son diferentes a las del plástico original, en un proceso evolutivo "en cascada" hacia prestaciones inferiores. Esta es la tecnología más usada hasta ahora, particularmente en la industria del automóvil, y se estima en sólo el 20% los plásticos que pueden ser reciclados de esta forma.

El reciclado terciario, o "reciclado químico", persigue el aprovechamiento integral de los elementos constitutivos del plástico, por transformación del mismo en hidrocarburos, los cuales pueden ser materias primas integrables bien nuevamente en la ruta de obtención de plásticos o en otras rutas de la industria petroquímica. Los métodos pueden ser químicos o térmicos, dependiendo del tipo de polímero.

El reciclado cuaternario consiste en la incineración para recuperar energía. Actualmente es muy contestado socialmente por los problemas medioambientales.

La ruta química de reciclado terciario es la solvólisis o descomposición química, la cual se puede realizar por diferentes vías: metanólisis, glicólisis, hidrólisis y aminólisis (Dawans, 1992).

La solvólisis, o descomposición química, ruta más desarrollada industrialmente que la térmica, es aplicable solamente a polímeros de condensación (poliésteres, nylon y poliuretanos), los cuales tienen grupos funcionales unidos por enlaces débiles que son susceptibles de disociación por ataque con determinados agentes químicos. Según el agente utilizado las vías de tratamiento son: Metanólisis, glicólisis e hidrólisis.

Es de destacar que los procesos de metanólisis (con metanol) y glicólisis (con etilenglicol) eliminan impurezas de los plásticos y los compuestos obtenidos se pueden dedicar a la fabricación de artículos con restricciones de calidad como los de envasado de alimentos.

En USA hay varias plantas de reciclado por metanólisis y glicólisis (Shelley y cols., 1992). Du Pont de Nemours, Eastman Kodak y Goodyear han perfeccionado la recuperación de politereftalato de etileno (PET) para obtener tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (EG) (Chem Week, 1992). En Francia, Technochim obtiene ácido tereftálico por saponificación de PET (Dawans, 1992). En Alemania, la Hoesch está trabajando para reciclar poliacetal, usado en los coches y accesorios eléctricos. Se recuperan los monómeros, trioxano y formaldehído, tratando el plástico con un ácido mineral fuerte (Shelley y cols., 1992).

El método termolítico de descomposición es necesario para la rotura de las cadenas de los polímeros de adición como los vinílicos, acrílicos fluoroplásticos y poliolefinas (Scott y cols., 1991). Este método tiene mayor diversidad y flexibilidad que la solvólisis en tanto que comprende tratamientos a altas temperaturas como la pirólisis y gasificación y otros procesos que son habituales en refinería, generalmente con intervención de catalizadores sólidos: Craqueo térmico, hidrogenación catalítica y craqueo catalítico. Los polímeros son convertidos a monómero, a combustibles gaseosos y líquidos, y a compuestos de base en la petroquímica.

Algunas opciones de descomposición térmica tienen la ventaja de disponer parcialmente de infraestructura en las refinerías con tecnologías contrastadas. Los inconvenientes se centran en: 1) El coste de la necesaria separación y clasificación de plásticos. 2) La alimentación al equipo de tratamiento, preferiblemente en una corriente fluida. 3) La eliminación de contaminantes como el cloro y el nitrógeno. Estando resueltos los mayores problemas tecnológicos de estos métodos, el reto es hacer interesante la economía de estos tratamientos, cuya competitividad dependerá siempre del precio del barril de petróleo.

La hidrogenación catalítica es una vía más avanzada comercialmente. La planta de Veba Oel en Alemania procesa 400 Tm/año de plásticos (acepta hasta un 10 % de PVC). Opera a 150-300 bar y 470 °C en atmósfera de hidrógeno, dando un producto con un 60% de parafinas, 30% de nafta, 9% de aromáticos y 1% de olefinas. La rentabilidad de la planta exige una tasa de 120 USD/Tm de plástico tratado. BP Petrochemical está creando un consorcio para comercializar un proceso de hidrogenación catalítica y han hecho ensayos con poliolefinas. Para ser rentables se necesitaba una subvención de 15-150 USD/Tm (Shelley y cols., 1992).

RECICLADO POR DEGRADACIÓN TÉRMICA

En la última década se ha impuesto la opinión de que la termólisis por degradación térmica de los plásticos es la tecnología más interesante para el desarrollo de un proceso a gran escala, y en el que se traten conjuntamente plásticos de diferente naturaleza sin forzar un elevado rendimiento en la separación selectiva de las materias primas. Además un proceso de craqueo, bien térmico o catalítico puede integrarse en la operación de una refinería con el consiguiente ahorro de inmovilizado.

La compañía química alemana BASF ha construido una planta de transformación de desechos plásticos en Ludwigshaffen. En el proceso, los plásticos mezclados y aglomerados son fundidos. El cloruro de hidrógeno que expulsan se absorbe y se extrae, para que la materia que resta sea despolimerizada en lecho fluidizado a 400 °C y transformada en un producto líquido en un porcentaje del 60% y en gas 20%. La unidad es rentable gracias a la subvención del organismo encargado de la gestión de las actividades de transformación de desechos de los embalajes de la zona del Rin. DSD ofrece una prima de 144 euros por cada tonelada de desechos de plásticos tratados en la nueva planta. Esta cifra representa la diferencia entre el coste del producto y el valor de los compuestos extraídos. Además, no es más que una pequeña parte de las ayudas, ya que hay que contar con una cifra similar para la preparación de desechos y cerca de 25 euros por tonelada para su transporte.

Amoco y Chevron han realizado ensayos en laboratorios y plantas piloto con diferentes alternativas de pirólisis y de conversión de plásticos disueltos en otras alimentaciones de la refinería. Chevron ha ensayado la mezcla de la corriente de plásticos con la alimentación al *coker*, obteniendo un producto que es un 15% más valioso que la alimentación convencional al *coker* (Shelley y cols., 1992).

La gasificación y la pirólisis no necesitan integrarse en una refinería o complejo petroquímico, lo que tiene como contrapartida a la no disponibilidad de la tecnología de las refinerías, la ventaja de poder establecer unidades en lugares estratégicos respecto a la recogida y clasificación de los plásticos. Estos métodos han sido desarrollados industrialmente en el pasado desde la perspectiva de tratar conjuntamente todos los residuos sólidos urbanos sin separar el plástico y otros materiales de desecho, como neumáticos usados y lodos activados.

La gasificación, desarrollada por diferentes empresas como la Shell Chemicals, Texaco y Ewivk se realiza en condiciones más severas que las de la pirólisis, 960 °C y 60 bar, para obtención de gas de síntesis convertible en metanol.

En USA y en Europa se han desarrollado procesos de pirólisis térmica en reactores rotatorios y de lecho fluidizado. Esta última es la tecnología más desarrollada (Albrighth y cols., 1983; Scott y cols., 1990; Kaminsky, 1991, 1992; Kaminsky y Rössler, 1992; Conesa y cols., 1994; Kaminsky y cols., 1995; Williams y Williams, 1999) debido a que los lechos fluidizados ofrecen condiciones muy adecuadas para este proceso: 1) Elevada capacidad de transporte de calor y de materia entre fases, lo que reduce la energía requerida en un proceso que es fuertemente endotérmico. 2) Régimen isotermo y como consecuencia uniformidad de temperatura. 3) Reducido tiempo de contacto de los productos primarios de pirólisis (entre varios segundos y 1,5 min frente a los 20 min de los reactores rotatorios), lo que minimiza las reacciones secundarias de los productos primarios de la pirólisis ofreciendo como consecuencia una mayor uniformidad del producto.

También puede destacarse la versatilidad de los equipos de lecho fluidizado para el tratamiento del conjunto de los materiales plásticos. Téngase en cuenta la heterogeneidad de este material y que la separación de los plásticos procedentes de uso doméstico ofrece un 57% de poliolefinas, 14% de policloruro de vinilo (PVC), 19% de poliestireno, 5% de otros plásticos o papel, junto con un 5% de materiales inorgánicos tales como la arena y sales.

También es combinable el proceso de pirólisis con la valorización energética del producto. Un proceso suizo trata los residuos sólidos urbanos compactándolos, desgasificándolos y pirolizándolos en un etapa a 600 °C de donde los gases producidos son alimentados a un horno de incineración a 2000 °C. Siemens KWU también tiene otro proceso en el que los residuos son pirolizados en un horno rotatorio a 450 °C. Cada Tm de residuos genera 655 kg de gas y 345 kg de sólidos y el gas se alimenta en un incinerador a 1300 °C. El coste es de 208 \$/Tm, un 30% menos que los costes de incineración en Alemania (Fouhy y cols., 1993)

Centrándonos en los estudios realizados en la pirólisis de plásticos en lecho fluidizado, los resultados de la pirólisis de polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, poliestireno y cloruro de polivinilo (Kaminsky, 1991) dan a 480 °C tres grandes grupos de productos: 75-80% de un destilado con la viscosidad y potencia calorífica del fuel nº 2, 15-

20% de un corte más ligero y un 5% restante de un gasóleo pesado. En este proceso el propio gas producido actúa como combustible y además obtienen energía calorífica. Operando alrededor de 700 °C se obtiene una corriente mayoritaria de gas con un 40% de etileno, 27% de metano, 17% de hidrógeno y otras fracciones. Estudios económicos indican que el etileno se puede obtener a 1,5 ¢/lb (el precio actual de venta es de 20-25 ¢/lb). En la valorización junto con otros materiales el PVC no es un grave problema, ya que el cloro sale como HCl que puede ser absorbido en un *scrubber*. Además el lecho fluidizado permite incorporar un agente sólido que reaccione con el HCl, como óxido de calcio o dolomita.

En la pirólisis en lecho fluidizado el gas alimentado son los gases producto del craqueo térmico del plástico. Pueden tratar tiras de plástico de hasta 20 cm. En una planta de 40 kTm/año el coste sería de 110 USD/Tm de plástico, pero podría bajar hasta 21 USD/Tm si estuviese integrado en una refinería. BP junto con Enichem, Petrofina, DSM y Atochem han construido un complejo de 20 M de dólares para procesar 25 kTm/año de plásticos. El proceso funciona a 600 °C dando un gas que contiene cerca de un 60% de nafta y mezcla de C₂-C₄. El cloro se adsorbe con óxido de calcio en el mismo lecho.

La estrategia perseguida en la pirólisis térmica es la optimización del proceso para conseguir los productos más rentables, recuperando los monómeros tales como etileno, propileno, estireno, y obteniendo un elevado rendimiento de aromáticos: benceno, tolueno, xilenos (Kaminsky y Rössler, 1992). Los elevados requerimientos energéticos de la pirólisis, debido a la baja capacidad calorífica de los materiales plásticos y a la necesidad de calentar el nitrógeno, llevan a la necesidad de la combustión parcial de los plásticos, de forma que la pirólisis se puede mantener autotérmicamente en el intervalo 600-800 °C.

Ahora bien, la tecnología de lecho fluidizado ofrece importantes lagunas debido a sus limitaciones intrínsecas. Entre estas limitaciones destacaremos:

1. La pirólisis transcurre con el plástico fundido recubriendo las partículas de arena, lo cual requiere el manejo de una elevada cantidad de arena (y por tanto un elevado volumen de reactor), para conseguir la uniformidad en el recubrimiento y que la película de reactante sólido sea lo suficientemente pequeña para que la pirólisis sea eficaz y sin gradientes de temperatura. A pesar del movimiento de estas partículas, la vigorosidad de éste y de los choques entre partículas (cuantificada por la cantidad de movimiento) no es suficiente para

evitar la aglomeración ante la adherencia del plástico fundido. Téngase en cuenta que contribuye a la limitada cantidad de movimiento, por un lado el reducido tamaño de partícula de la arena (en el intervalo característico de la fluidización burbujeante, dentro del intervalo 100-300 μm) y por otro lado, la limitada velocidad de las partículas (la cual está relacionada con el tamaño de partícula).

Además, es inevitable la segregación en un lecho con partículas con diversidad de tamaños. Como consecuencia de estos factores, la aglomeración del lecho comienza cerca de la placa distribuidora con el peligro de creación de zonas muertas y de defluidización del lecho.

2. El gas tiene un tiempo de residencia en el reactor en un intervalo limitado, debido a que en lecho fluidizado burbujeante un aumento de la velocidad del gas sólo contribuye a disminuir la eficacia del contacto gas-sólido, porque el gas en exceso respecto al de mínima fluidización asciende en una fase de burbujas. Además no atenúa la segregación sino que genera la atrición de la arena, la cual lleva aparejado el arrastre parcial del plástico sin reaccionar.

Estas limitaciones contribuyen a explicar los diferentes resultados experimentales de los reactores de lecho fluidizado en la bibliografía, según las condiciones de operación. Además, con estas limitaciones físicas el diseño de estos reactores no puede realizarse con las cinéticas intrínsecas de pirólisis (las cuales se obtienen en termobalanza y en un intervalo de temperaturas inferiores a las de interés en el proceso industrial). Con el empirismo de los resultados de las plantas piloto o de demostración es difícil progresar en el diseño y simulación de reactores de mayor escala.

Con objeto de reducir estas limitaciones del reactor fluidizado se han propuesto en la bibliografía diferentes reactores, como el fluidizado con circulación interna (Sodero y cols., 1996; Milne y cols., 1999), de parrilla (Westerhout y cols., 1997a), cónico rotatorio (Westerhout y cols., 1998a,b), de circulación de esferas, (Bockhorn y cols., 1998, 1999), de agitación de partículas (Masuda y cols., 2001) y de tornillo giratorio (Van Grieken y cols., 2001). Estos reactores dan prioridad al recubrimiento uniforme de las partículas de un sólido con el plástico fundido, aunque su complejo diseño mecánico y la elevada relación entre el sólido y el plástico a alimentar los hacen difícilmente viables para un proceso con la escala requerida.

Recientemente, Gaisán (2002) ha estudiado la pirólisis térmica de polietileno (de alta y de baja densidad), polipropileno y poliestireno en un nuevo reactor, un *spouted bed* cónico. Este reactor tiene las características de los *spouted beds* convencionales (cilíndricos con una base cónica): Elevada capacidad de transmisión de calor y de materia (el contacto gas-sólido es prácticamente con contacto de ambas fases en contracorriente); reducida segregación gracias al *spout* central en el que se rompe cualquier aglomerado incipiente; movimiento cíclico de las partículas, que facilita el recubrimiento uniforme de las partículas de arena con el plástico.

Además, la geometría cónica confiere a este reactor unas características adicionales entre las que cabe destacar la versatilidad casi ilimitada para establecer la velocidad del gas y como consecuencia la vigorosidad en el movimiento de las partículas. El reactor puede operar en dos regímenes fluidodinámicos diferenciados: *Spouted bed* y *spouted bed* diluido (o *jet spouted bed*), o bien en un amplio régimen de transición entre ambos. En consecuencia, la porosidad de la zona anular puede estar comprendida entre la correspondiente a un lecho móvil descendente (operando en régimen de *spouted bed*) y la de un lecho de transporte neumático (en el *spouted bed* diluido).

Gracias a la versatilidad de este reactor puede trabajarse en un amplio intervalo de temperatura. Así, a baja temperatura, en torno a 450 °C, se obtiene un elevado rendimiento de ceras (parafinas C₁₂-C₅₀) las cuales son fácilmente arrastradas por el elevado caudal de gas. El interés de esta obtención de ceras reside en conjugar la minimización del consumo energético de la pirólisis, con el propio interés de las ceras, las cuales son una materia prima adecuada como alimentación de las unidades comerciales de craqueo catalítico o de las unidades de craqueo con vapor.

Por otro lado la operación a elevada temperatura y gracias a la isothermicidad y reducido tiempo de residencia permite maximizar el rendimiento de gases monómeros.

El reactor de *spouted bed* cónico consigue una elevada velocidad de pirólisis, lo que unido a su simplicidad de diseño y facilidad de aumento de escala permite considerarlo como una alternativa mejor que la del reactor fluidizado. Asimismo, este reactor permite el establecimiento de una cascada de reactores en serie, estrategia que resulta interesante para optimizar las condiciones de pirólisis de los plásticos de diferente naturaleza.

ESTRATEGIAS DE CRAQUEO CATALÍTICO

La utilización de un catalizador persigue la selectividad a productos del máximo interés, bien como combustible o como materias primas de la petroquímica. Podemos clasificar las rutas de trabajo que tienen el craqueo catalítico como etapa:

1. El craqueo catalítico directo de los plásticos, que son fundidos en el mismo reactor.
2. El craqueo catalítico (reformado) en línea del producto gaseoso de pirólisis.
3. El reformado del producto líquido de pirólisis, en un segundo reactor catalítico.
4. El craqueo catalítico de los plásticos disueltos.

Japón es el país que más ha progresado en estas rutas alternativas, cuyo interés reside en sus posibilidades de aplicación a nivel nacional, combinando las políticas energéticas y medioambientales.

La estrategia 1 considera a la pirólisis catalítica como un proceso único, que fue originalmente estudiado en termobalanza con mezclas físicas de plástico y catalizadores ácidos (Murata y cols., 1973; 1975). Esta estrategia ha sido aplicada posteriormente, tanto en termobalanza como en lecho fijo, para comparar catalizadores o para realizar estudios cinéticos (Audisio y cols., 1990; Ishihara y cols., 1990, 1993; Aguado y cols., 1997; Lin y White, 1997; Sakata y cols., 1999; Ukei y cols., 2000; Marcilla y cols. 2001).

El reactor de lecho fluidizado permite aplicar esta estrategia, en la que el catalizador sustituye a la arena como coadyuvante de la fluidización y haciendo la función de soporte del plástico fundido (Sharratt y cols., 1997; Lin y cols., 1998; Mastral y cols., 2002; Ali y cols., 2002).

En la estrategia 2 se plantean las etapas de pirólisis y de craqueo catalítico interconexiónadas, realizándose el reformado catalítico de los productos gaseosos de la pirólisis. Esta estrategia se ha estudiado a escala de laboratorio y planta piloto (Fukuda y cols., 1989; Ishihara y cols., 1990), destacándose estudios como el de la empresa Fuji Recycle en colaboración con Mobil Oil (Williams, 1998). Se han estudiado como catalizadores

principalmente catalizadores ácidos: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, zeolitas CaX, HZSM-5, H-mordenita, H-theta, REY (Uemichi y cols., 1983, 1998; Mordi y cols., 1992; Ohkita y cols., 1993; Takuma y cols., 2000).

Uemichi y cols. (1999) utilizaron dos reactores catalíticos en serie con sílice-alúmina y zeolita HZSM-5, con objeto de aprovechar la mayor actividad del primer catalizador (que consigue una notable reducción de la energía de activación) y la selectividad de forma de la zeolita (mejor distribución de productos), que va acompañada de una menor desactivación.

Sin embargo, la economía de un proceso de esta naturaleza aconseja el escalado para el tratamiento de los residuos plásticos del ámbito nacional o incluso supranacional. Este escalado aconseja utilizar las ventajas de las estrategias 3 y 4 de poder separar la transformación en dos etapas, pirólisis o simple licuefacción por disolución (que pueden realizarse a pequeña escala), y craqueo catalítico (realizado a gran escala y en el entorno de una refinería).

Con la estrategia 3 los residuos plásticos se transformarían en una unidad de pirólisis autónoma, próxima a los puntos de recogida y de clasificación de residuos. De esta forma se sustituye el problema de transporte de los plásticos por el del transporte del producto líquido de pirólisis. Esta estrategia permite aplicar los desarrollos alcanzados en la pirólisis térmica de residuos plásticos en reactores de lecho fluidizado (Kaminsky, 1995). Los requerimientos energéticos para operar autotérmicamente en el intervalo 600-800 °C con recuperación de los monómeros y con un elevado rendimiento de aromáticos pueden alcanzarse combinando la pirólisis con la combustión parcial de los residuos plásticos y recirculando los gases de pirólisis (Kaminsky, 1992). Asimismo, esta estrategia propone realizar la segunda etapa, el craqueo, que conduce a los productos finales y requiere de la optimización de otras unidades de separación y reformado, en una refinería.

Sobre esta estrategia se han realizado valiosas contribuciones. Songip y cols. (1993, 1994a) mediante pirólisis de polietileno en el intervalo 400-500 °C (minimizando la pérdida de material por combustión) consiguen un rendimiento del 80% en peso de un fuel rico en parafinas, el cual mediante craqueo catalítico en lecho fijo a 400 °C produce un elevado rendimiento a gasolina con alto contenido de isoparafinas y bajo contenido de n-parafinas y aromáticos (Songip y cols., 1993, 1994b). Ng (1995a) obtuvo elevados rendimientos a

gasolina de calidad tras pirólisis de polietileno en el intervalo 450-500 °C y craqueo de los productos líquidos de pirólisis a 470 y 510 °C. Zhang y cols. (1996) han comparado el empleo de catalizadores ácidos (zeolita HZSM-5 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) y básicos (ZnO, MgO, TiO_2 , BaO, K_2O) para el craqueo de los productos de pirólisis del polietileno. Si bien el rendimiento a productos líquidos es superior con los catalizadores básicos, se necesita mayor tiempo de reacción y el producto líquido es rico en 1-olefinas y pobre en aromáticos e isómeros ramificados, por lo que su índice de octanos es reducido. Sin embargo, en el craqueo de los productos de pirólisis de poliestireno, catalizadores básicos como BaO y K_2O dan un mayor rendimiento a estireno monómero, debido a la rápida desactivación de los catalizadores ácidos.

Joo y Guin (1997) han estudiado el reformado de la fracción residual del líquido de pirólisis (punto de ebullición > 205 °C) de una mezcla de plásticos (polietileno de alta densidad, polipropileno y poliestireno) por hidrocrqueo sobre catalizadores de NiMo/alúmina.

La estrategia 4, aúna las ventajas de las estrategias anteriores, porque por un lado se utiliza una sólo etapa de reacción y por otro lado, se separa la etapa de licuefacción del plástico (ahora por simple disolución) con respecto a la etapa posterior de craqueo catalítico. El interés aceptado de esta estrategia en Europa se fundamenta en sus posibilidades de implantación industrial (Chem. Week, 1992).

En la etapa de craqueo catalítico se puede dar un paso más para facilitar su implantación industrial si se adapta a este proceso la tecnología de las actuales unidades FCC (craqueo catalítico en lecho fluidizado). De esta forma, esta estrategia no requeriría nuevo inmovilizado y sólo se plantearían pequeños problemas técnicos de alimentación, además de los necesarios estudios dada la importancia económica de las unidades FCC en las refinerías. Se trataría fundamentalmente de analizar la influencia de la nueva alimentación sobre los rendimientos obtenidos, así como la calidad (composición) de los productos. Otro aspecto fundamental sería determinar el mejor tipo de catalizador para tratar esta nueva alimentación.

La licuefacción, por simple disolución en caliente del plástico, previa a su craqueo bien térmico o catalítico, facilita el manejo de los plásticos y resulta interesante para mejorar la transmisión de calor en el craqueo. La disolución puede realizarse en el punto geográfico de

recogida y clasificación de los residuos sólidos, lo que facilita el posterior transporte a refinería. Esta estrategia permite un tratamiento en refinería a gran escala del plástico disuelto procedente de diferentes orígenes geográficos. Los productos se incorporarán a las unidades de separación de la refinería junto con las corrientes de otras unidades (con el consiguiente ahorro de inmovilizado), con objeto de adaptar la composición a los requerimientos del mercado. En este sentido, ha de tenerse en cuenta el progresivo aumento de las restricciones a la composición de los combustibles por la legislación medioambiental (Piel, 2001; Harding y cols., 2001).

Por otro lado, la elección del disolvente podrá establecerse en virtud de los intereses comerciales de refinería. De esta forma se contribuye a la tendencia actual de valorizar corrientes de refinería de interés secundario (LePage, 1992; Fernández y cols., 2002). En este sentido, la utilización del ACL (aceite de ciclo ligero) permitirá valorizar una corriente de refinería que tiene un interés secundario. El ACL es una fracción más pesada que la gasolina obtenida en las unidades de craqueo catalítico de gas oil (FCC) y que sólo puede utilizarse parcialmente para preparar combustible de motores Diesel, debido a las restricciones medioambientales sobre su elevado contenido aromático. Por otro lado, comparando el proceso de craqueo conjunto plástico/ACL con el proceso de pirólisis directa del plástico, el primero tiene el requerimiento energético de vaporización del ACL (el cual se transforma en productos valiosos) mientras en el segundo se ha de calentar un gas inerte (N_2) que además tendrá que recircularse.

Esta estrategia ha sido estudiada en la bibliografía con diferentes reactores y disolventes y utilizando diferentes catalizadores ácidos de craqueo (Ng, 1995b; Arandes y cols., 1997). Karayildirim y cols. (2001) han utilizado un gas oil pesado de vacío como disolvente del polietileno y del cloruro de polivinilo, con hidrógeno en el medio de reacción y con un catalizador comercial de hidrocraqueo. Los esperanzadores resultados de estos trabajos ponen de manifiesto el interés por estudiar separadamente cuestiones fundamentales como el papel que desempeñan los procesos de craqueo térmico y catalítico en la distribución de productos.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguado, J., Sotelo, J.L., Serrano, D.P., Calles, J.A., Escola, J.M., *Energy & Fuels*, **11**, 1225 (1997).
- Albright, L.F., Crynes, B.L., Corcoran, W.H. “*Pyrolysis Theory and Industrial Practice*”, Academic Press, New York, 1983.
- Ali, S., Garforth, A.A., Harris, D.H., Rawlence, D.J., Uemichi, Y., *Catal. Today*, **75**, 247 (2002).
- Arandes, J.M., Abajo, I., López-Valerio, D., Fernández, I., Azkoiti, M.J., Olazar, M., Bilbao, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4523(1997).
- Audisio, G., Bertini, F., Beltrame, P.L., Carniti, P., *Polym. Degrad. Stabil.*, **29**, 191 (1990).
- Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **46**, 1 (1998).
- Bockhorn, H., Hentschel, J., Hornung, A., Hornung, U., *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3043 (1999).
- Chem. Week*, 26 February, 13 (1992).
- Conesa, J.A., Font, R., Marcilla, A., García, A.N., *Energy & Fuels.*, **8**, 1238 (1994).
- Dawans, F., *Revue de l'Institut Francais du Pétrole*, **47**, 837 (1992).
- Fernández, M.L., Lacalle, A., Bilbao J., Arandes, J.M., de la Puente, G., Sedran, U., *Energy & Fuels*, **16**, 615 (2002).
- Fouhy, K., Kim, I., Moore, S., Colp, E., *Chem. Eng.*, **Diciembre**, 30 (1993).
- Fukuda, T., Saito, K., Suzuki, S., Sato, H., Hirota, T., *Patente USA No. 4851601*, (1989).
- Gaisán, B. “*Aspectos Básicos de la Tecnología de Pirólisis de Plásticos en un Reactor de Spouted Bed Cónico*”, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2002.
- Harding, R.H., Peters, A.W., Nee, J.R.D., *Appl. Catal.*, **221**, 389 (2001).
- Ishihara, Y., Nanbu, H., Ikemura, T., Takusue, T., *Fuel*, **69**, 978 (1990).
- Ishihara, Y., Nanbu, H., Saido, K., Ikemura, T., Takesue, T., Kuroki, T. *Fuel*, **72**, 1115 (1993)

- Joo, H.S., Guin, J.A., *Energy & Fuels*, **11**, 586 (1997).
- Kaminsky, W., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **48/49**, 381 (1991).
- Kaminsky, W., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **57**, 145 (1992).
- Kaminsky, W., Rössler, H., *CHEMTECH*, **February**, 108 (1992)].
- Kaminsky, W., *Adv. Polym. Technol.*, **14**, 337 (1995).
- Kaminsky, W., Schlesselmann, B., Simon, C., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **32**, 19 (1995).
- Karayildirim, T., Yanik, J., Ucar, S., Saglam, M., Yüksel, M., *Fuel Proc. Technol.*, **73**, 23 (2001).
- LePage, J.F. “*Resid and Heavy Oil Processing*”, Editions Technip, París, 1992.
- Lin, R., White, R.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1287 (1997).
- Lin, Y.H., Sharratt, P.N., Garforth, A.A., Dwyer, J., *Energy & Fuels*, **12**, 767 (1998).
- Marcilla, A., Beltran, M., Conesa, J.A., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **58-59**, 117 (2001).
- Mastral, F.J., Esperanza, E., García, P., Juste, M., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **63**, 1 (2002).
- Masuda, T., Kushino, T., Matsuda, T., Mukai, S.R., Hashimoto, K., Yoshida, S., *Chem. Eng. J.*, **82**, 173 (2001).
- Molgaard, C., *Resourc. Conserv. Recycl.*, **15**, 51 (1995).
- Mordi, R., Fields, R., Dwyer, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 374 (1992).
- Murata, K., Makino., *Nippon Kagaku Kaishi*, **No 12**, 2414 (1973).
- Murata, K., Makino., *Nippon Kagaku Kaishi*, **No 1**, 192 (1975).
- Ng, S.H., *Energy & Fuels*, **9**, 735 (1995a).
- Ng, S.H., *Energy & Fuels*, **9**, 216 (1995b).

Ohkita, H., Nishiyama, R., Tochihara, Y., Mizushima, T., Kakuta, N., Morioka, Y., Ueno, A., Namiki, Y., Tanifuji, S., Katoh, H., Sunazuka, H., Nakayama, R., Kuroyanagi, T., *Ind Eng. Chem. Res.*, **32**, 3112 (1993).

Piel, W.J., *Fuel Process. Technol.*, **71**, 167 (2001).

Scott, D.S., Czernik, S.R., Piskorz, J., Radlein, D., *Energy & Fuels*, **4**, 407 (1990).

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

Sharratt, P.N., Lin, Y.H., Garforth, A.A., Dwyer, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5118 (1997).

Shelley, S., Fouhy, K., Moore, S., *Chem. Eng.*, **Julio**, 30 (1992).

Sodero, S.F., Berruti, F., Behie, L.A., *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2805 (1996).

Songip, A.R., Masuda, T., Kuwahara, H., Hashimoto, K., *Appl. Catal. B. Environ.*, **2**, 153 (1993).

Songip, A. R., Masuda, T., Kuwahara, H., Hashimoto, K., *Energy & Fuels*, **8**, 131 (1994a).

Songip, A.R., Masuda, T., Kuwahara, H., Hashimoto, K., *Energy & Fuels*, **8**, 136 (1994b).

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

Uemichi, Y., Kashiwaya, Y., Tsukidate, M., Ayame, A., Kanoh, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2768 (1983).

Uemichi, Y., Hattori, M., Itoh, T., Nakamura, J., Sugioka, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 867 (1998).

Uemichi, Y.; Nakamura, J.; Itoh, T.; Sugioka, M.; Garforth, A.A., Dwyer, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 385 (1999).

Ukei, H., Hirose, T., Horikawa, S., Takai, Y., Taka, M., Azuma, N., Ueno, A., *Catal. Today*, **62**, 67 (2000).

van Grieken, R., Serrano, D.P., Aguado, J., García, R., Rojo, C., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **58-59**, 127 (2001).

Westerhout, R.W.J., Balk, R.H.P., Meijer, R., Kuipers, J.A.M., van Swaaij, W.P.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3360 (1997a).

Westerhout, R.W.J., Waanders, J., Kuipers, J.A.M., van Swaaij, W.P.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2293 (1998a).

Westerhout RWJ, Waanders J, Kuipers JAM y van Swaaij WPM, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2316 (1998b).

Williams PT “*Waste Treatment and Disposal*”, John Wiley and Sons, Chichester, UK, 1998.

Williams PT y Williams EA, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 107 (1999).

Zhang Z, Suehiro N y Yoshio M, *Catal. Today*, **29**, 303 (1996).