



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados.

M<sup>a</sup> del Remedio Hernández Férez

Tesis

**Doctorales**

[www.eltallerdigital.com](http://www.eltallerdigital.com)

UNIVERSIDAD de ALICANTE







UNIVERSIDAD DE ALICANTE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

M<sup>a</sup> del Remedio Hernández Férez

*EVALUACIÓN DE LA PIRÓLISIS TÉRMICA Y CATALÍTICA DE  
POLIETILENO EN LECHO FLUIDIZADO COMO TÉCNICA DE RECICLADO.  
INFLUENCIA DE LAS VARIABLES SOBRE LOS PRODUCTOS GENERADOS.*

Tesis Doctoral

Memoria que para optar al grado de Doctor  
por la Universidad de Alicante presenta

M<sup>a</sup> del Remedio Hernández Férez

Alicante, Marzo 2007





## **Universidad DE ALICANTE**

FACULTAD DE CIENCIAS

### **Departamento de Ingeniería Química**

D. ANTONIO MARCILLA GOMIS, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante, y  
Dña. ÁNGELA NURIA GARCÍA CORTES, Profesora Titular del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante,

CERTIFICAMOS: Que Dña. M<sup>a</sup> del Remedio Hernández Férez, Licenciada en Ciencias Químicas, ha realizado bajo nuestra dirección, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, el trabajo que con el título *“Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados.”* constituye su Memoria para aspirar al Grado de Doctor por la Universidad de Alicante, reuniendo, a nuestro juicio las condiciones necesarias para ser presentada y juzgada por el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a todos los efectos oportunos, firmamos el presente certificado a 22 de Marzo de 2007.

Antonio Marcilla Gomis

Ángela N. García Cortés



*Me gustaría agradecer al Dr. Antonio Marcilla Gomis y a la Dra. Ángela Nuria García Cortés, directores de este trabajo, la ayuda recibida en el desarrollo de esta investigación.*

*Especialmente, quisiera dar las gracias a Ángela por todas las tardes que hemos pasado delante del ordenador, por todo lo que me ha enseñado, tanto a nivel profesional como personal, así como el apoyo recibido en los momentos más difíciles.*

*A mi familia y amigos me gustaría agradecerles el apoyo incondicional que me han demostrado en todo momento. Gracias a esos buenos ratos el trabajo diario ha sido mucho más agradable.*

*Sin todos ellos, no sé si hubiera sido posible la realización de este trabajo.*

*Esta investigación ha sido realizada disfrutando de una Beca de Formación de Profesorado Universitario (FPU) concedida por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte.*

“La más larga caminata comienza con un paso”,

**Proverbio hindú**

“No hay más que un modo de dar una vez en el clavo, y es dar ciento en la herradura”,

**Miguel de Unamuno**





## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	19
<b>INTRODUCCIÓN</b>	
<b>1. <i>LOS PLÁSTICOS EN LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS</i></b>	<b>23</b>
1.1. Clasificación de los plásticos	27
1.1.1. Polietileno	29
<b>2. <i>MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS</i></b>	<b>33</b>
2.1. Uso de los vertederos sanitarios	33
2.2. Tratamiento bacteriológico de los residuos	34
2.3. Uso de técnicas de reciclado	35
2.3.1. Reciclado secundario o reciclado mecánico	37
2.3.2. Reciclado térmico	38
2.3.2.1. Proceso de incineración o combustión	39
2.3.2.2. Proceso de pirólisis	40
2.3.3. Reciclado mediante la incorporación de materiales plásticos en corrientes de una refinería	43
2.3.3.1. Principales procesos llevados a cabo en una refinería	43

2.3.3.2. Principales productos obtenidos en el proceso de refinado del petróleo	47
<b>3. USO DE CATALIZADORES DURANTE LA PIRÓLISIS DE MATERIALES PLÁSTICOS</b>	51
3.1. Estructura de las zeolitas	52
3.2. Principales propiedades y aplicaciones de las zeolitas	59
3.3. Catalizadores de craqueo catalítico (FCC)	62
3.3.1. Propiedades físicas y químicas de los catalizadores de craqueo catalítico	63
<b>4. USO DE REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO EN LA PIRÓLISIS DE MATERIALES PLÁSTICOS</b>	65
4.1. Reactor de lecho fijo	66
4.2. Reactor de lecho fluidizado	66
4.2.1. Fenómeno de fluidización	66
4.2.2. Clasificación de las partículas de Geldart	69
4.2.3. Principales ventajas e inconvenientes del lecho fluidizado	71
4.2.4. Fenómeno de defluidización	72
4.2.5. Fases de un proceso de pirólisis en un reactor de lecho fluidizado	74
<b>5. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS</b>	77
- Temperatura de reacción	
- Velocidad de calefacción	
- Tiempo de residencia de los gases en el medio de reacción	
- Cantidad de muestra y tamaño de partícula	
- Densidad y humedad de la muestra	
- Tipo de contacto material - catalizador	
- Tipo de reactor utilizado	
<b>6. MECANISMOS DE DEGRADACIÓN DEL POLIETILENO</b>	93
6.1. Mecanismo térmico de degradación	93

6.2. Mecanismo catalítico de degradación	97
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	103
<b>OBJETIVO</b>	
8. <i>OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN</i>	123
<b>MATERIALES Y EQUIPO EXPERIMENTAL</b>	
9. <i>MATERIALES Y EQUIPO EXPERIMENTAL</i>	127
9.1. Materiales	127
9.2. Patrones de gases	130
9.3. Patrones de líquidos	131
9.4. Equipo experimental	132
9.5. Estudio fluidodinámico	144
9.6. Procedimiento experimental	152
10. <i>BIBLIOGRAFÍA</i>	155
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
11. <i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	159
-Publicación 1: “Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor” (J. Anal. Appl. Pyrol.)	167
-Publicación 2: “Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons” (J. Anal. Appl. Pyrol.)	179
-Publicación 3: “Effect of the temperature in the nature and extension of the primary and secondary reactions in the thermal and HZSM-5 catalytic pyrolysis of HDPE” (Appl. Cat. A: Gen.)	191

- Publicación 4: “Effect of residence time on volatile products obtained in the HDPE pyrolysis in presence and absence of HZSM-5” (Ing. Eng. Chem. Res.) 205
- Publicación 5: “Study of the polymer-catalyst contact effectivity and the heating rate influence on the HDPE pyrolysis” (J. Anal. Appl. Pyrol.) 217
- Publicación 6: “Thermal degradation of LDPE-vacuum gas oil mixtures for plastic wastes valorization” (Energy & Fuels) 229

## **CONCLUSIONES**

- 12. *CONCLUSIONES* 245

## **ANEXOS**

- Publicación 7: “Degradation of LDPE/VGO mixtures to fuels using a FCC equilibrium catalyst in a sand fluidized bed reactor” (enviado a Appl. Cat. A: Gen.) 259

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> <i>Crecimiento del consumo de plásticos con respecto al consumo de otros materiales (valores relativos; valor año 1970 = 100)</i>	25
<b>Figura 2.</b> <i>Consumo de kg de plásticos por habitante y año en Europa del Este</i>	26
<b>Figura 3.</b> <i>Consumo de plásticos a nivel industrial en Europa del Este en el año 2003</i>	26
<b>Figura 4.</b> <i>Demanda de plásticos en Europa del Este</i>	30
<b>Figura 5.</b> <i>Esquema de las principales unidades existentes en una refinería de petróleo</i>	46
<b>Figura 6.</b> <i>Estructura del mineral Chabazita (modelo empaquetado a la derecha y modelo de esqueleto a la izquierda)</i>	54
<b>Figura 7.</b> <i>Estructura del mineral conocido como Mordenita, a) principales canales formados por anillos de 12 miembros y canales más pequeños que albergan cationes de sodio; b) Estructura de la mordenita representada con tetraedros de <math>\text{SiO}_4/\text{AlO}_4</math></i>	54
<b>Figura 8.</b> <i>Estructura de los huecos de sodalita o huecos <math>\beta</math></i>	55
<b>Figura 9.</b> <i>a) Estructura de la Faujasita (estructura tipo FAU y de zeolitas X e Y); b) Estructura de la zeolita A</i>	56
<b>Figura 10.</b> <i>Representación de la estructura de la ZSM-5 (estructura tipo MFI)</i>	57

<b>Figura 11.</b> <i>Comparación del tamaño de poro de la zeolita Y y ZSM-5 con el tamaño de ciertas moléculas</i>	58
<b>Figura 12.</b> <i>Cambios en los regímenes de fluidización en función de la velocidad del gas que circula a través del lecho</i>	68
<b>Figura 13.</b> <i>Tipos de lecho; a) lecho fijo, b) fluidización incipiente, c) lecho homogéneamente fluidizado, d) lecho burbujeante, e) lecho fragmentado o disperso</i>	69
<b>Figura 14.</b> <i>Etapas del proceso de degradación en un reactor de lecho fluidizado</i>	75
<b>Figura 15.</b> <i>Diagrama esquemático de un reactor de tornillo</i>	81
<b>Figura 16.</b> <i>Diagrama esquemático de un reactor extrusor</i>	82
<b>Figura 17.</b> <i>Diagrama esquemático de un reactor de tanque agitado</i>	83
<b>Figura 18.</b> <i>Diagrama esquemático de un reactor de esferas</i>	86
<b>Figura 19.</b> <i>Diagrama esquemático de un reactor “riser” (a escala de laboratorio)</i>	87
<b>Figura 20.</b> <i>Diagrama esquemático de un reactor de lecho fluidizado circulante (CFB)</i>	88
<b>Figura 21.</b> <i>Diagrama esquemático de un reactor “spouted bed” (lecho en surtidor)</i>	89
<b>Figura 22.</b> <i>Diagrama esquemático de un reactor de lecho fluidizado con recirculación interna (ICFB)</i>	90
<b>Figura 23.</b> <i>Diagrama esquemático de un reactor de cono rotatorio acoplado con una zona de combustión (IFB)</i>	91
<b>Figura 24.</b> <i>Diagrama esquemático del reactor de lecho fluidizado; a) horno, b) placa porosa, c) entrada del gas de fluidización, d) cuerpo del reactor, e) salida de los compuestos generados, f) válvula del reactor, g) válvula de la tolva, h) tolva, i) entrada del gas de purga de la tolva</i>	135
<b>Figura 25.</b> <i>a) Anillos Dixon utilizados en el interior de las trampas de vidrio; b) Detalle de las perforaciones en las paredes de los anillos Dixon</i>	136

<b>Figura 26.</b> A) <i>Esquema del montaje experimental utilizado; a) nitrógeno, b) manómetros de agua y de mercurio, c) horno, d) llave de apertura de la cabeza del reactor, e) tolva (sistema de alimentación), f) salida lateral del reactor, g) cuerpo del reactor, h) sistema de calefacción de la cabeza del reactor, i) trampas de vidrio con relleno, j) baño de agua-hielo y sal, k) medidor del volumen de la bolsa Tedlar, l) llave de tres vías para controlar el paso del gas.</i>	137
<b>Figura 26.</b> B) <i>Fotografía real del sistema</i>	138
<b>Figura 27.</b> <i>Ejemplo de un cromatograma de los compuestos gaseosos obtenidos y la identificación de algunos de los compuestos evaluados en el mismo</i>	142
<b>Figura 28.</b> <i>Ejemplo de cromatogramas CG/MS obtenidos; a) pirólisis térmica, b) pirólisis catalítica</i>	143







## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> <i>Propiedades de los distintos tipos de polietilenos</i>	29
<b>Tabla 2.</b> <i>Reciclado de plásticos en Europa del Este (en miles de toneladas)</i>	37
<b>Tabla 3.</b> <i>Características del fuel utilizado</i>	128
<b>Tabla 4 (a).</b> <i>Propiedades de los catalizadores utilizados (HZSM-5 y HUSY)</i>	128
<b>Tabla 4 (b).</b> <i>Propiedades de los catalizadores utilizados (FCC)</i>	129
<b>Tabla 5.</b> <i>Pureza de los compuestos utilizados como patrones de líquidos</i>	131
<b>Tabla 6.</b> <i>Valores de <math>K_1</math> y <math>K_2</math></i>	145
<b>Tabla 7.</b> <i>Velocidades mínimas de fluidización de la arena y del polietileno a distintas temperaturas (arena 70-210 <math>\mu\text{m}</math>, HDPE, LDPE 210-500 <math>\mu\text{m}</math>) calculados según la ecuación 5</i>	147
<b>Tabla 8.</b> <i>Relaciones de proporcionalidad entre la velocidad mínima de fluidización de la arena y del polietileno y la velocidad de nitrógeno utilizada en cada experimento</i>	148
<b>Tabla 9.</b> <i>Caudales de gas portador medidos en condiciones normales</i>	149
<b>Tabla 10.</b> <i>Conclusiones del trabajo</i>	248



## RESUMEN

En este estudio se ha evaluado la influencia de un amplio número de variables de operación en la degradación térmica y catalítica de polietileno de alta densidad, analizando el efecto que dichos parámetros producen sobre el rendimiento y composición de las distintas fracciones obtenidas en la pirólisis de este polímero, así como sobre la selectividad del proceso. Los catalizadores utilizados han sido las zeolitas HZSM-5 y HUSY y un catalizador de craqueo catalítico de equilibrio (FCC). El equipo experimental empleado ha sido un reactor de lecho fluidizado.

El trabajo puede dividirse en las siguientes secciones:

1. Se ha realizado una amplia revisión bibliográfica sobre pirólisis térmica y catalítica de polímeros, mostrando especial interés en aquellos trabajos en los que se emplea polietileno como material a degradar y zeolitas como catalizadores. Se han revisado especialmente los reactores empleados en la descomposición del material polimérico, los productos obtenidos en cada caso y los parámetros de operación fijados. Análogamente, se ha efectuado una revisión exhaustiva de la pirólisis térmica y catalítica de las mezclas polímero-corrientes de refinería como vía de reciclado de plásticos.

2. Se ha llevado a cabo la pirólisis flash térmica y catalítica (HZSM-5 y HUSY) de polietileno de alta densidad (HDPE) en un rango de temperaturas de degradación entre 200-800 °C. Se han identificado y cuantificado tanto los productos de la fracción gaseosa

obtenida generados en cada caso ( $C_1$ - $C_8$ ) como los compuestos constituyentes de la fracción condensada ( $C_{10}$ - $C_{40}$ ).

3. Se ha realizado un estudio de la influencia del tiempo de residencia de los volátiles en el reactor sobre los rendimientos de los distintos compuestos gaseosos obtenidos en la pirólisis flash térmica y catalítica (HZSM-5) de HDPE.

4. Se ha evaluado el efecto de la temperatura sobre la extensión de las reacciones secundarias en la pirólisis flash de HDPE, tanto en condiciones térmicas como en presencia de la zeolita HZSM-5.

5. Se ha estudiado el efecto que el tipo de contacto establecido entre el polímero a degradar (HDPE) y la zeolita utilizada como catalizador (HZSM-5) tiene sobre los rendimientos de los productos condensados y gaseosos obtenidos tanto en pirólisis flash como en pirólisis lenta.

6. Como estudio preliminar al reciclado de polímeros en instalaciones petroquímicas, se ha realizado la pirólisis flash térmica y catalítica de mezclas de polietileno de baja densidad (LDPE) y un gasóleo de vacío (GOV), con un catalizador FCC de equilibrio. Se ha evaluado la influencia que el porcentaje de polímero en la mezcla, así como el perfil de temperatura en el reactor, presentan sobre el rendimiento y composición de las fracciones de volátiles condensados y no condensados obtenidas.



## *INTRODUCCIÓ*

---

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## 1. LOS PLÁSTICOS EN LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

Uno de los grandes inconvenientes con los que se encuentra la sociedad actual es la enorme generación de residuos sólidos urbanos. Cada veinticuatro horas se producen en el mundo, aproximadamente, cuatro millones de toneladas de residuos sólidos, tanto urbanos como industriales. Considerando una densidad media de  $200 \text{ kg/m}^3$  para dichos residuos esto supone un volumen de unos 20 millones de metros cúbicos. Si el cálculo se realiza para un año, el volumen necesario para almacenar los cerca de 1500 millones de toneladas de residuos sólidos que se producen ascendería a 7300 millones de metros cúbicos [1].

Existen una serie de factores que han propiciado el enorme aumento de la producción de residuos sólidos, convirtiéndolos en un problema. Algunos de estos factores son:

### 1. *El crecimiento absoluto de la población mundial.*

La población mundial ha experimentado un enorme crecimiento durante un breve periodo de tiempo. Un ejemplo de este hecho se encuentra entre los años 1800 y 1975. En 1800 la humanidad contaba con 1000 millones de habitantes, cifra que se duplicó en sólo 120 años. Posteriormente, en 1960, se alcanzaban los 3000 millones de habitantes. Sólo 15 años después, la población mundial ascendía a 4000 de millones de habitantes y a finales del siglo XX, 6000 millones de personas habitaban el planeta. Nuevamente, en tan sólo 40 años, la población mundial se había duplicado [1].

Como es lógico pensar, un aumento en la población conlleva un aumento en la producción de residuos. Este aumento resulta mucho más importante en los países



industrializados, como por ejemplo Estados Unidos, que pasó de una producción de residuos sólidos urbanos de 50 millones de toneladas al año en 1920, a 260 millones de toneladas al año en 1980 [1], o Japón, cuyos residuos alcanzaron los 330 millones de toneladas en 1989 [2].

### *2. La concentración de la población en núcleos urbanos.*

El aumento de la población mundial implica la concentración de habitantes en núcleos urbanos. Cada vez existe una población mayor en las ciudades. Se ha calculado que en el año 2000 vivían en ciudades de más de 100.000 habitantes, unos 2600 millones de personas, es decir, un 42 % de la población mundial total.

Esta acelerada urbanización afecta notablemente a la cantidad de residuos sólidos urbanos generados. Además hay que considerar que una parte de la población, que anteriormente vivía en zonas rurales y tendía a revalorizar y autoconsumir sus residuos como nuevas materias primas, ha emigrado a las ciudades. El autoconsumo de residuos no es una práctica viable en la ciudad, con lo que la producción de basuras por habitantes se eleva todavía más.

### *3. El aumento en el nivel de vida.*

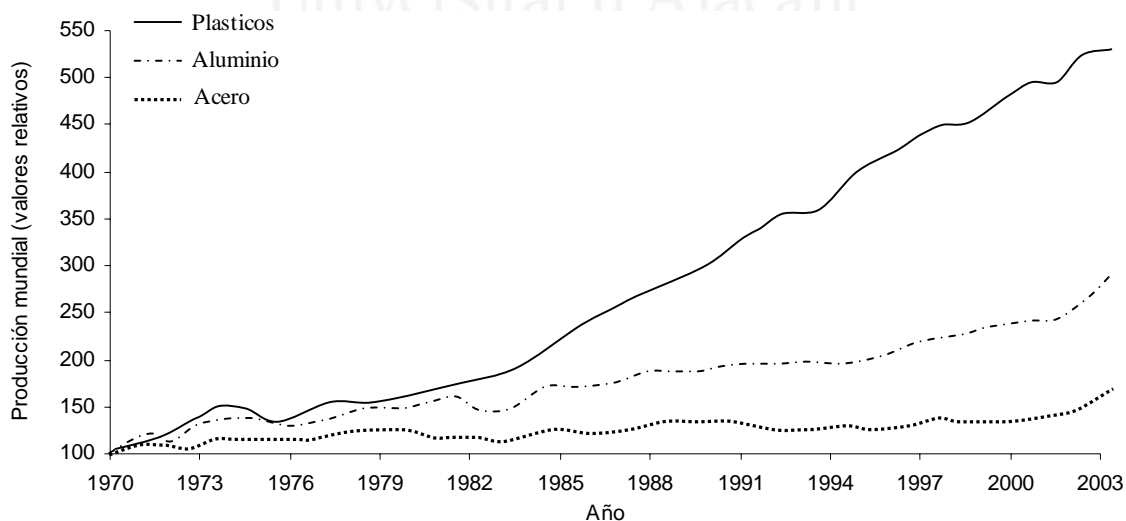
El mayor nivel de vida de las sociedades genera un aumento en el uso de productos envasados. Esto afecta principalmente al plástico, papel, cartón, hojalata y vidrio que se producen en mayor cantidad, envases que contribuyen al incremento de los residuos urbanos.

Además, debido al mayor poder adquisitivo de la sociedad, la renovación de ciertos productos tiene lugar con relativa rapidez. Existe una gran cantidad de artículos como electrodomésticos, aparatos de uso personal, automóviles, etc. que son desechados y renovados por otros de moderna creación, aumentando la cantidad de residuos producidos, especialmente en países de elevado grado de desarrollo [1].

Los plásticos constituyen uno de los principales componentes de los residuos sólidos urbanos.

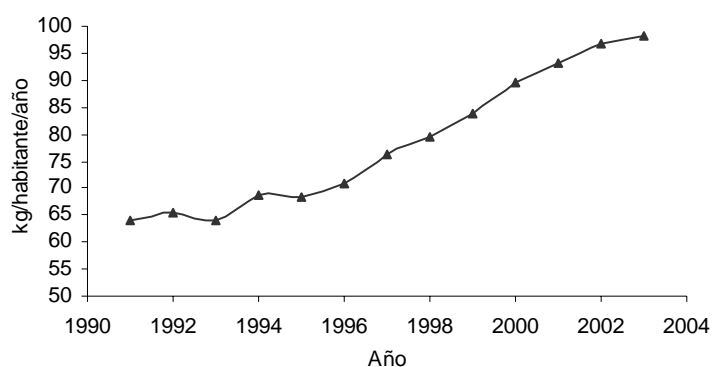
El primer plástico comercial fue elaborado hace 100 años, pero el desarrollo de la industria petroquímica hacia el año 1920 impulsó la producción de dicho material convirtiéndolo en uno de los productos de mayor consumo. Entre 1935 y 1958 se desarrollaron nuevos plásticos debido a las necesidades derivadas de la guerra. Estos desarrollos condujeron a la producción de láminas de plástico para el envasado de comida, el uso de plásticos en decoración, automóviles, etc. Pese a esto, todavía los plásticos se consideraban productos de calidad inferior a algunos materiales de uso tradicional. Pero cuando entre 1960 y 1970 se desarrollaron plásticos nuevos y de características mejoradas, estos materiales pasaron a ser la primera elección en muchas técnicas industriales.

A causa de su precio reducido y su gran versatilidad, han sustituido en ciertas aplicaciones a materiales como la madera, el vidrio, el metal, etc. por lo que la producción mundial de plásticos se ha incrementado notablemente con respecto a la de otros materiales desde 1982 hasta 2003. El aluminio o el acero, materiales muy empleados en diversas aplicaciones durante años, son un claro ejemplo de esta sustitución. Este hecho se muestra reflejado en la figura 1.



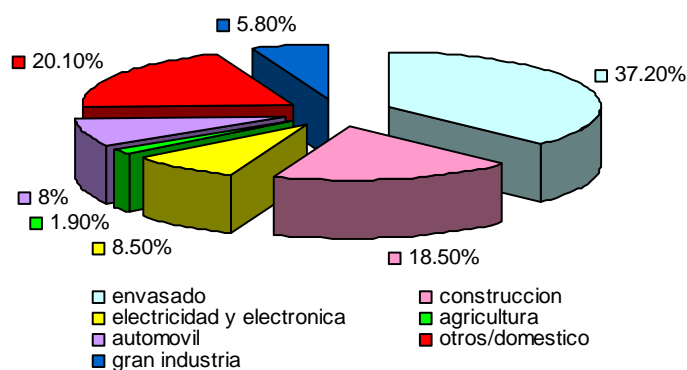
**Figura 1.** Crecimiento del consumo de plásticos con respecto al consumo de otros materiales (valores relativos; valor año 1970 = 100).

Sólo en Europa del Este, el consumo de este tipo de material alcanzó las 39.706.000 toneladas en el año 2003, lo que supone un incremento de consumo de plásticos del 5.6 % con respecto al año 2001. Del mismo modo, el consumo de plásticos vírgenes por habitante experimentó un importante aumento desde 1991, alcanzando aproximadamente los 98.1 kg/habitante/año en el año 2003 (figura 2).



**Figura 2.** Consumo de kg de plásticos por habitante y año en Europa del Este.

La demanda de materiales plásticos en los distintos sectores de la industria alcanzó valores elevados durante ese mismo año, constituyendo un claro ejemplo de la importante presencia de estos productos en la sociedad actual.



**Figura 3.** Consumo de plásticos a nivel industrial en Europa del Este en el año 2003.

Como puede observarse en la figura 3, el sector del envasado es el que presenta el mayor consumo de este tipo de material, 14.764.000 toneladas en el año 2003, lo que representa el 37.2 % del total de plásticos consumidos a nivel industrial. Esto es debido a las características ideales de los plásticos para el envasado de productos, como es su ligero peso, su flexibilidad y su facilidad de procesado. Por su resistencia a la corrosión, durabilidad, baja necesidad de mantenimiento, etc. la industria de la construcción consumió 7.350.000 toneladas de plásticos en el año 2003 (18.5 % del consumo total en Europa del Este en ese año). El uso de este tipo de productos en la industria de la electricidad y la electrónica aumentó en un 3.4 % entre los años 2002 y 2003, aspecto que confirma que los plásticos son un material indispensable en este sector. La necesidad de conseguir materiales ligeros que reduzcan el consumo de combustible ha llevado al sector del automóvil a experimentar un aumento del 5.7 % en el empleo de plásticos entre 2002 y 2003 o lo que es lo mismo, a consumir el 8 % de los plásticos producidos en Europa del Este. Por su parte, la agricultura es el sector que mostró menor impacto en el aumento del uso de este material, no mostrando variación en su consumo entre los años 2002 y 2003. [3].

En mayor o menor medida, prácticamente todos los sectores industriales incrementaron el consumo de materiales plásticos en el año 2003, hecho que pone de manifiesto la presencia cada vez mayor de estos productos en los residuos sólidos urbanos llegando a constituir un verdadero problema medioambiental.

## 1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS

En general, los materiales plásticos pueden dividirse en varios grupos en función de sus características.

Según su comportamiento térmico-mecánico se pueden establecer tres grupos de plásticos: los termoplásticos, los elastómeros y los termoestables.

Los materiales *termoplásticos* son aquellos plásticos que tras un aporte calórico suficiente se vuelven deformables, adquieren plasticidad y abandonan el estado sólido. Alcanzan de este modo un estado viscoso-líquido. Cuando el aporte calórico cesa y se

enfrian a temperatura ambiente, vuelven a adquirir el estado sólido y son capaces de absorber esfuerzos mecánicos. De este modo, los semifabricados termoplásticos pueden pasar a un estado elástico, similar al de la goma blanda pudiendo modificar su forma por doblado, por conformado al vacío, etc., pueden soldarse y sus desechos son reciclables, aspecto interesante a la hora de intentar resolver la problemática que este tipo de residuos genera. Dentro de este grupo de plásticos se encuentran el polietileno, el polipropileno, el 1-polibuteno, el poliestireno y el policloruro de vinilo (PVC).

Existe otro tipo de plásticos que a pesar del aporte de calor no adquieren plasticidad resultando imposible su moldeado. Dentro de este tipo de plásticos se encuentran los elastómeros y los termoestables que se diferencian entre sí por la consistencia que presentan a temperatura ambiente. Aquellos plásticos que a temperatura ambiente tienen una consistencia elástica y gomosa se denominan *elastómeros*, mientras que aquellos materiales que a temperatura ambiente presentan una consistencia dura y rígida se llaman *termoestables*. Al primer grupo pertenecen plásticos como el caucho o las gomas, mientras que ejemplos del segundo grupo son los fenoplastos o plásticos de fenol-formaldehído.

Los plásticos pertenecientes a ambos grupos no son termoconformables ni soldables y sus desechos no son reciclables dado que no se pueden moldear por acción del calor y no pueden ser aprovechados para la obtención de otros productos (reciclado secundario).

Aparte de estas características de los materiales plásticos en función de su comportamiento frente al calor, la polaridad que presente el polímero y sus aditivos influyen en gran medida en las propiedades físicas, químicas y mecánicas del producto final. Así, propiedades como la resistencia mecánica, dureza, rigidez, resistencia a la deformación por calor y absorción de agua y humedad, aumentan cuando se incrementa la polaridad del plástico. Por el contrario, la dilatación térmica, el poder de aislamiento eléctrico y la tendencia a acumular cargas electrostáticas disminuyen al aumentar la polaridad del mismo [4].

### 1.1.1. Polietileno

El polietileno pertenece al grupo de los plásticos conocidos como termoplásticos. Está formado únicamente por átomos de carbono e hidrógeno enlazados en unidades  $\sim(\text{CH}_2-\text{CH}_2)\sim$  a lo largo de la cadena polimérica.

Los polímeros de etileno son hidrocarburos saturados de alto peso molecular cuyo comportamiento químico es muy similar al de las parafinas. Las macromoléculas de estos polímeros no están unidas químicamente entre sí, excepto en las variedades de polietilenos reticulados. Es un material semicristalino que presenta una estructura molecular simétrica y una gran tendencia a cristalizar.

Existen varios tipos de polietilenos en función del grado de ramificación de las cadenas, aspecto del que dependen ciertas características físicas de los mismos. El polietileno de alta densidad (HDPE) está constituido por macromoléculas poco ramificadas, tiene gran cristalinidad y una alta resistencia. Por su parte, el polietileno de baja densidad (LDPE) está formado por macromoléculas muy ramificadas y presenta un grado de cristalinidad y una resistencia menor que el polietileno de alta densidad.

Existe además un polietileno con propiedades intermedias a las del HDPE y el LDPE conocido como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). El LLDPE se distingue del LDPE y el HDPE, sobre todo, por su mayor resistencia a la tracción, al desgarramiento progresivo y a la perforación, mejor resistencia al impacto a temperaturas muy bajas y mejor resistencia a la termofisuración.

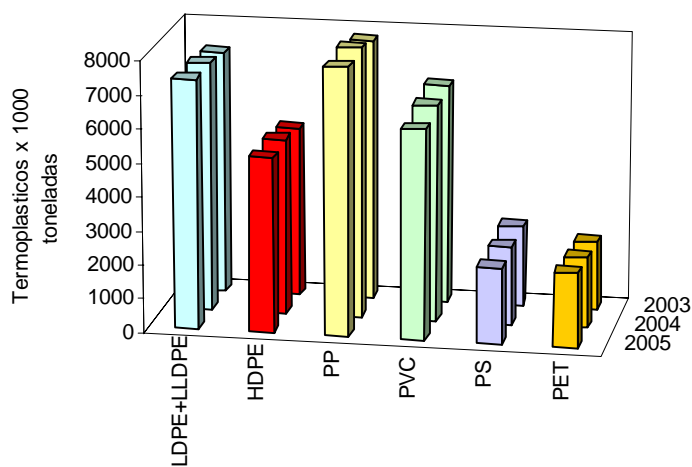
**Tabla 1.** *Propiedades de los distintos tipos de polietilenos.*

<b>Tipos PE</b>	Grado de ramificación	Intervalo fusión ° C	Densidad aparente g/ml	Resistencia, dureza	Alargamiento	T <sup>a</sup> límite de uso
<b>LDPE</b>	Alto	105-110	0.86-0.92	Escasa	Altos	+80
<b>LLDPE</b>	Medio	115-125	0.92-0.94	Media	Medios	+120
<b>HDPE</b>	Bajo	125-135	0.94-0.96	Alta	Bajos	

En comparación con la mayoría de plásticos, el polietileno presenta una menor resistencia, menor dureza y rigidez. Por el contrario presenta una gran capacidad de ser estirado y una resistencia al impacto muy alta incluso a bajas temperaturas. En general, este polímero tiene un tacto ceroso y una gran dilatación térmica, sobre todo el polietileno de baja densidad.

Presenta, asimismo, una excelente resistencia a ácidos, bases, líquidos orgánicos polares, aceites y grasas. En general no resiste la intemperie, hecho que se puede paliar con la adición de negro de humo o de determinados pigmentos y antioxidantes.

En resumen, el polietileno es un termoplástico estándar, que presenta una de las mayores cuotas de fabricación debido a que sus buenas propiedades y su facilidad de modificación lo hacen apto para una gran cantidad de aplicaciones como puede ser en la fabricación de contenedores, juguetes, utensilios domésticos, etc [4,5].



**Figura 4.** Demanda de plásticos en Europa del Este.

En la figura 4 se muestra la demanda de los distintos tipos de plásticos en Europa del Este durante los años 2003, 2004 y 2005. Como puede observarse, el polietileno, tanto de alta como de baja densidad (HDPE, LDPE), es uno de los polímeros que presenta mayor índice de uso en los años evaluados, por lo que este tipo de termoplástico tendrá una

presencia importante en los residuos sólidos urbanos [3]. Debido a su carácter termoplástico es, por tanto, reciclable, aspecto muy importante a la hora de evaluar su posible eliminación.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





## **2. MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS**

Existen una serie de técnicas de eliminación de los residuos sólidos urbanos que han sido utilizadas durante muchos años. El fundamento de cada una de ellas, así como las ventajas e inconveniente que presentan se comentan a continuación.

### **2.1. USO DE LOS VERTEDEROS SANITARIOS**

Constituye uno de los primeros intentos de eliminación de residuos.

El tratamiento mediante vertido y cremación era conocido por las civilizaciones antiguas, pero no es hasta bien entrado el siglo XIX cuando comienza a desarrollarse un sistema de recogida y tratamiento sistemático de residuos. Hasta entonces era muy común arrojar basuras en las calles sin pavimentar provocando la aparición de plagas y epidemias capaces de asolar países y continentes enteros.

Es entre 1930 y 1939, en California, donde surge por primera vez el método de “excavar y tapar” conocido como vertido sanitario.

Los vertederos sanitarios consisten en depresiones o zanjas naturales o artificiales en los cuales se depositan los residuos. Estas basuras son comprimidas hasta el menor volumen posible y cubiertas con tierra u otro material. Posteriormente se apisonan de forma sistemática e higiénica.

Los vertederos bien proyectados ofrecen varias ventajas como es el hecho de que resultan económicos y flexibles, necesitan una inversión de capital relativamente pequeña y pueden favorecer el uso como tierras cultivables de ciertas zonas que de otro modo serían inprovechables. Además, admiten la mayoría de las clases de residuos sólidos existentes sin discriminación, no producen prácticamente ninguna contaminación del aire, permitiendo una eliminación final y completa de los residuos.

Por otro lado, presenta algunos inconvenientes como es el hecho de que el vertido de residuos abarca enormes extensiones de tierra y supone el traslado de los residuos a distancias considerables en comparación con otros métodos de eliminación. Por otro lado, a pesar de que, realizando una cuidada selección del terreno a utilizar y un adecuado mantenimiento del vertedero se puede disponer de una técnica económica de eliminación de residuos [6], la aceptación social no es unánime y estos vertederos tienden a confundirse con basureros.

## **2.2. TRATAMIENTO BACTERIOLÓGICO DE LOS RESIDUOS**

Dado que los residuos sólidos urbanos contienen materia orgánica en mayor o menor medida, un tratamiento bacteriológico de los mismos puede ser adecuado para la eliminación de dicha fracción de las basuras, reduciendo de este modo su volumen. Los procesos de tratamiento bacteriológico para la eliminación de residuos urbanos se iniciaron en los primeros años de la década de 1920.

Este método consiste en la degradación bioquímica de las materias orgánicas para convertirlas en un compuesto similar al mantillo o abono, higiénicamente inofensivo y que no produce molestias. Esta descomposición rápida, pero parcial, de las materias orgánicas, sólidas húmedas, se lleva a cabo mediante la acción de microorganismos aerobios en condiciones controladas.

La eliminación de residuos mediante un tratamiento bacteriológico presenta una serie de ventajas:

1. Es la única técnica actual de eliminación de residuos que permite reutilizar los residuos orgánicos.

2. Es aplicable a una gran cantidad de residuos industriales como los procedentes de las fábricas de productos cárnicos, de papel, de las serrerías, de las fábricas de curtidos, de las ganaderías y de las fábricas de conservas.

3. Es posible recuperar trapos, vidrio, cartón, papel, botes y metal de las estaciones de tratamiento bacteriológico, que pueden eliminarse mediante otras técnicas o reutilizarse.

4. Es posible reducir los gastos de transporte de los residuos hasta el lugar de tratamiento si la estación de tratamiento bacteriológico se encuentra bien localizada.

5. El clima no afecta a las estaciones de tratamiento cerradas.

Pero este método también reúne una serie de inconvenientes:

1. Presenta elevados gastos de instalación y explotación.

2. No se conoce con exactitud si, siempre, el producto final que resulta de cada tratamiento tendrá utilidad posterior o no.

3. Es necesario eliminar por separado los residuos que deterioran las trituradoras como neumáticos, piedras grandes, etc.

4. Si en el material a tratar se encuentran botes y botellas, se deben retirar y eliminar por separado de lo contrario serán triturados con la materia orgánica reduciendo de este modo la calidad del producto final.

5. Es difícil encontrar emplazamiento para la estación de tratamiento bacteriológico ya que, socialmente, se consideran molestas [6].

### **2.3. USO DE TÉCNICAS DE RECICLADO**

Por reciclaje se entiende el aprovechamiento de las materias útiles que aparecen habitualmente en las basuras [1].

No existe una evidencia clara de cuando comenzó a aplicarse el reciclado de los plásticos, pero se estima que el primer esfuerzo importante en este sentido fue

protagonizado por la industria y se produjo a finales de los años 60 e inicios de los 70. Este hecho fue impulsado por una serie de factores.

Por una parte, en 1969 la producción total de plásticos alcanzó la alarmante cifra de 8.5 millones de toneladas, de los cuales el 78 % eran termoplásticos y con posibilidad de ser reciclados. La industria del envasado estaba en pleno crecimiento siendo la responsable de la producción de una gran cantidad de los plásticos elaborados en ese momento. Por otro lado, durante los años 70, el precio de los materiales plásticos aumentó y se produjo una escasez de los mismos como resultado del aumento de los precios del petróleo. Esta combinación de factores llevó a un esfuerzo cada vez más creciente en el reciclado de plásticos para obtener este tipo de materiales a un precio razonable. Muchas de las técnicas de reciclado desarrolladas durante esta época sentaron los inicios de las técnicas actuales. Muchos proyectos nunca salieron del laboratorio, otros sólo se desarrollaron a nivel de planta piloto, mientras que otros estaban encaminados directamente a la comercialización [2].

Actualmente, existen cuatro técnicas de reciclado de los plásticos presentes en los residuos sólidos urbanos:

- Reciclado primario: se define como el reciclado industrial en el cual los plásticos presentes en la basura son mezclados con resina virgen y reintroducidos en los procesos de fabricación de plásticos. Los nuevos productos obtenidos presentan características similares a las de los productos originales.
- Reciclado secundario: este proceso consiste en la conversión de los plásticos presentes en las basuras en nuevos productos mediante modificación de los mismos. No se fabrican nuevos plásticos, sólo se modifican los ya existentes. Estos nuevos productos no pueden reemplazar o competir con productos obtenidos a partir de resinas plásticas vírgenes, pero son capaces de reemplazar materiales como madera o plásticos en aplicaciones que no requieran características tan especiales o específicas como los plásticos de nueva fabricación.
- Reciclado terciario: esta técnica de reciclado implica la degradación química de los plásticos. Los productos obtenidos mediante este procedimiento son materiales que

pueden ser utilizados como materias primas para la obtención de productos químicos o fuel.

- *Reciclado cuaternario*: este método involucra a las técnicas encaminadas a la recuperación de energía a partir de los plásticos presentes en las basuras [2].

En ocasiones esta clasificación se reduce a tres categorías incluyendo el reciclado terciario y el cuaternario en un sólo tipo de reciclado conocido como reciclado térmico.

De entre todas las posibilidades existentes, en Europa del Este, la recuperación de energía ha constituido la principal vía de reciclado de plásticos desde el año 1993, aumentando su aplicación progresivamente hasta representar el 22.5 % del plástico total recogido en el año 2003 (Tabla 2) [3].

**Tabla 2.** *Reciclado de plásticos en Europa del Este (en miles de toneladas).*

	1998	1999	2000	2001	2002	2003
<b>Total de plásticos recogidos</b>	18457	19166	19341	19980	20607	21150
Reciclado secundario	1614	1888	2213	2521	2808	3130
Reciclado terciario	361	346	329	298	330	350
Recuperación de energía	3834	3949	4411	4583	4678	4750
<b>Total de plásticos reciclados</b>	31 %	32 %	36 %	37 %	38 %	39 %

### 2.3.1. Reciclado secundario o reciclado mecánico

Se conoce habitualmente como el auténtico reciclado y consiste en convertir los productos plásticos en otros productos que puedan ser reutilizados.

El proceso comienza con la separación de los plásticos del resto de componentes de los residuos sólidos urbanos. Este paso ha de realizarse principalmente a mano, si no ha habido una recogida selectiva previa. Posteriormente, el material plástico es granulado, fundido o parcialmente fundido y moldeado para dar lugar a otros productos [7-9]. Pero este método de reciclado presenta una serie de limitaciones de uso, como es el hecho de que

únicamente es aplicable a los materiales termoplásticos ya que son los únicos que pueden moldearse por acción del calor sin que se descompongan [10,11].

Debe tenerse en cuenta que el nuevo material plástico obtenido de este modo presenta deficiencias en el color y en las propiedades plásticas, convirtiendo al nuevo producto en un plástico de calidad inferior al material original [9,10,12,13]. Todo esto hace que el producto obtenido resultante de esta técnica encuentre grandes limitaciones de mercado [14], por lo que no resulta muy rentable la aplicación de este tipo de reciclado.

### **2.3.2. Reciclado térmico**

Como se ha comentado anteriormente, este tipo de reciclado engloba lo que se conoce como reciclado terciario y cuaternario.

En general, el reciclado térmico de los residuos sólidos consiste en un procedimiento por el cual los residuos son sometidos a elevadas temperaturas, con el fin de convertirlos en productos con cierta utilidad.

Este procedimiento de reciclado puede realizarse de formas distintas en función del tipo de atmósfera presente durante la calefacción del plástico. Cuando se lleva a cabo en presencia de, al menos, la cantidad de oxígeno estequiométricamente necesaria para la oxidación total de la materia, el proceso se conoce con el nombre de incineración o combustión. El objetivo de este método es la obtención de energía de los productos plásticos ya que dichos materiales poseen un elevado valor calorífico, entre 75 y 159 MJ/kg [15,16]. Este procedimiento es el que se conoce como reciclado cuaternario propiamente dicho.

Por otro lado, el reciclado térmico puede realizarse en una atmósfera carente de agente de oxidación, es decir, en presencia de una pequeña cantidad de oxígeno o en ausencia total del mismo. Este método proporciona productos de gran utilidad como carburantes o materias primas para la industria química y constituye lo que se denomina reciclado terciario. Esta técnica de reciclado puede subdividirse a su vez en tres categorías [1]:

- Pirólisis, en la cual la atmósfera utilizada carece totalmente de oxígeno.

-Oxidación parcial, donde la atmósfera empleada contiene una cantidad considerable de aire u oxígeno, pero inferior a la estequiométricamente necesaria para la oxidación total de la materia utilizada.

-Reducción, en cuyo caso la atmósfera utilizada está constituida por hidrógeno o monóxido de carbono.

### **2.3.2.1. Proceso de incineración o combustión**

El objetivo de la incineración consiste en proporcionar un método económico e higiénico para la eliminación de los residuos sólidos. Este método de reciclado presenta una serie de ventajas que lo hacen muy útil para la eliminación de las basuras [6]:

1. Se requiere mucha menos cantidad de suelo para la incineración que en el caso de los vertederos.
2. Es mucho más aceptable socialmente que un vertedero.
3. Es posible quemar eficazmente los residuos o bien reducir su volumen si dichos residuos contienen materiales no combustibles.
4. El proceso de incineración es muy flexible, pudiendo adaptarse sin problemas a distintas cantidades de muestra a quemar.
5. Además de la obvia eliminación de las basuras, el método permite la obtención de energía. El calor disipado puede usarse para generar vapor o energía eléctrica que puede venderse.

Pero también hay que tener en cuenta que existen ciertos inconvenientes:

1. Se necesita una gran inversión de capital. Los costes de funcionamiento de este tipo de sistemas son elevados.
2. La incineración no es un método completo de eliminación de residuos sólidos. Como resultado de esta técnica se generan cenizas que en ocasiones deben eliminarse por otros métodos.

Pero el problema más importante que plantea este procedimiento de eliminación de residuos sólidos urbanos en general, y más concretamente de plásticos, es la posible emisión de sustancias nocivas como subproductos de la combustión.



Desde este punto de vista, debe controlarse la emisión de cloruro de hidrógeno procedente de la incineración del policloruro de vinilo (PVC) o de cualquier otro polímero clorado, así como la emisión de dioxinas. Se cree que este tipo de compuestos orgánicos se genera en la superficie de las cenizas que contienen residuo carbonoso y que son arrastradas por el gas, en presencia de cloruro de hidrógeno, oxígeno o agua en un intervalo de temperaturas de 300-400 °C. Por tanto, para evitar la formación de estos productos nocivos resulta conveniente trabajar a temperaturas superiores a 1000 °C, con tiempos de residencia superiores a 2 segundos y una buena agitación con exceso de aire.

Otro aspecto a tener en cuenta en el proceso de incineración, es la generación de hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) tóxicos en el caso de no trabajar en condiciones óptimas. Por otro lado, los aditivos de los materiales plásticos que contienen plomo y cadmio contribuyen al aumento del contenido de metales pesados en las cenizas generadas, planteando un problema en la eliminación de las mismas [17].

Todas estas consideraciones ponen de manifiesto la necesidad de ejercer un control exhaustivo del proceso, en caso de utilizar la combustión como vía de eliminación de residuos sólidos para su aprovechamiento energético.

#### **2.3.2.2. Proceso de pirólisis**

Constituye la técnica más común del reciclado terciario, en la cual los residuos sólidos son degradados en ausencia de oxígeno. En el caso de aplicar este procedimiento de reciclado a materiales plásticos, se obtienen tres tipos de productos: una fracción sólida, una fracción gaseosa y una líquida. Cada una de ellas presenta una serie de aplicaciones importantes.

La fracción sólida suele estar formada por lo que se conoce como residuo carbonoso. Dicho residuo constituido por carbón, representa la pérdida total de hidrógenos del material original pirolizado. Es por tanto el producto de degradación máxima. Es posible encontrar, constituyendo esta fracción sólida, parte del material original a pirolizar que, debido a ciertas condiciones experimentales como puede ser una baja temperatura de calefacción, no

es totalmente degradado y únicamente permanece como material fundido que posteriormente solidifica.

Los gases obtenidos en la degradación de materiales plásticos están formados por hidrocarburos de cadena corta que en ocasiones constituyen los monómeros del plástico original. Estos productos volátiles presentan una gran cantidad de aplicaciones comerciales [18].

Los hidrocarburos gaseosos cuentan con un elevado valor calorífico, mayor o igual a 40 MJ/kg. Este hecho hace que, bajo ciertas condiciones, los gases generados durante la degradación de los materiales plásticos, tengan la suficiente energía como para abastecer el propio proceso de pirólisis reduciéndose notablemente los costes del reciclado de los mismos [7,19,20].

Además de esta utilidad como combustibles, los hidrocarburos obtenidos en este reciclado terciario se emplean como materias primas para la obtención de productos químicos. Así, por ejemplo, la obtención de etileno y propileno resulta especialmente interesante dado que son materiales valiosos en la industria química. El etileno, es un intermediario en la producción de sustancias como polietileno, cloruro de vinilo, estireno, etanol y otros productos de gran interés. El propileno, por su parte, se emplea en la fabricación de polipropileno, acetona y es un intermediario en la producción de espumas de poliuretano [19].

Los productos más pesados derivados de la pirólisis que no pueden permanecer en estado gaseoso, condensan formando lo que se denomina como fracción líquida. Esta fracción está formada por hidrocarburos de cadena más larga que los que se encuentran en la fase gaseosa y puede ser nuevamente craqueada para generar productos gaseosos. Por ejemplo, el producto conocido como “nafta” formado por una mezcla de parafinas, cicloparafinas y compuestos aromáticos, puede ser degradado para producir etileno como producto principal y propileno como subproducto, materiales de gran importancia en la industria química como se ha comentado anteriormente [19,21].

Otra aplicación de estos compuestos líquidos obtenidos en un proceso pirolítico, es su uso como carburante. Los líquidos obtenidos contienen compuestos comparables con los compuestos presentes en las gasolinas. Los aceites generados tienen una buena

combustibilidad y valor calorífico [22] y pueden ser usados como alimento para refinerías catalíticas de petróleo en la obtención de gasolina [23]. El único problema es el amplio abanico de productos que esta fracción líquida puede contener. Es por ello que en ocasiones esta fracción debe ser refinada para estrechar el espectro de compuestos que contiene y aproximarle más a la composición de las gasolinas comerciales.

En el caso de que los líquidos obtenidos contengan hidrocarburos en el rango de las gasolinas, esta fracción procedente de la pirólisis puede usarse directamente como fuel para el transporte [24].

La proporción en la que se obtienen cada una de las posibles fracciones (sólida, líquida y gaseosa) depende de una serie de variables como la temperatura, la velocidad de calefacción, el tiempo de residencia, el tamaño de partícula del sólido a degradar, etc. que se comentarán posteriormente.

Las principales ventajas del proceso de pirólisis son la obtención de materias primas útiles para la fabricación de productos químicos y la generación de energía. Comparándola con la incineración, la pirólisis puede reducir el problema de contaminación atmosférica al no incorporar oxígeno en el medio de reacción. Este método de reciclado térmico ha sido aplicado con gran éxito a residuos agrícolas forestales.

En el caso de aplicar esta forma de reciclado para eliminar los plásticos de los residuos sólidos urbanos, deben de tenerse en cuenta una serie de aspectos relacionados con la eficacia del proceso.

Por una parte, la degradación térmica de macromoléculas es un proceso endotérmico y por tanto requiere considerables cantidades de energía. El inconveniente principal cuando se desea aplicar este tipo de degradación a los materiales plásticos está en el hecho de que estos materiales presentan una baja conductividad térmica [25-27], aspecto que eleva todavía más la energía requerida para que el proceso pirolítico tenga lugar. Se necesita, por tanto, emplear temperaturas muy elevadas para que la degradación térmica de los materiales plásticos tenga lugar de forma completa [28,29].

Por otro lado, el proceso de pirólisis aplicado a la eliminación de plásticos proporciona una amplia distribución de productos [12,30]. En este tipo de degradación no

se muestra una marcada preferencia hacia un tipo concreto de hidrocarburos, aspecto que puede hacer necesario el procesado o purificación de los productos obtenidos para su posterior utilización en la industria, dificultando y encareciendo el proceso [12,31].

Por todo ello, pese a las interesantes características que presenta la pirólisis de plásticos como técnica de reciclado, es necesario introducir algunas mejoras en el proceso que optimicen la energía empleada en el mismo así como la generación selectiva de productos de valioso interés para la industria.

### **2.3.3. Reciclado mediante la incorporación de materiales plásticos en corrientes de una refinería**

El petróleo que se extrae de los yacimientos está constituido por una mezcla de hidrocarburos líquidos, gaseosos y sólidos e impurezas tales como agua, sales y sedimentos. Las necesidades del mercado hacen que el petróleo no pueda ser utilizado en la forma en la que se extrae del pozo, sino que es necesaria una transformación del mismo mediante una serie de tratamientos. El conjunto de estos tratamientos constituye lo que se conoce como refinado del petróleo.

El proceso de refinado del crudo de petróleo incluye tanto tratamientos físicos de separación de los componentes del material original, como procesos químicos de conversión de dicha materia inicial. Como resultado de este proceso se obtiene una amplia gama de productos tales como combustibles para fuentes fijas y móviles, lubricantes para usos diversos, asfaltos para la construcción de carreteras o materias primas para la industria petroquímica.

#### **2.3.3.1. Principales procesos llevados a cabo en una refinería**

La industria del refinado del petróleo cuenta con una amplia variedad de procesos o tratamientos que varían de unas refinerías a otras en función de su estructura, materias primas utilizadas así como de los productos finales que se desean obtener y las especificaciones de los mismos.

Los principales tratamientos a los cuales es sometido el crudo de petróleo en una refinería se detallan a continuación.

### **- Destilación primaria**

También se conoce como “*destilación atmosférica*” o “*Topping*” y consiste en una separación físico-química que fracciona los distintos constituyentes del crudo por efecto de la temperatura sin originar nuevos compuestos.

Esta destilación se realiza a presión atmosférica y permite obtener productos como etano, propano, butano o gasolina en la parte superior de la columna y compuestos más pesados como queroseno, gasóleo ligero y gasóleo pesado o atmosférico por la parte inferior de la misma. Como producto residual de este proceso se obtiene lo que se conoce como “*crudo reducido*” o “*residuo atmosférico*”, una fracción constituida por cadenas largas de hidrocarburos que podrían llegar a quemarse formando coque si se someten a presión atmosférica a temperaturas más elevadas [32-34].

### **- Destilación a vacío**

Con la intención de destilar el residuo atmosférico obtenido en la etapa anterior se realiza una destilación a vacío del mismo utilizando una presión en torno a los 40 mm Hg. De esta forma es posible descender el punto de ebullición de los compuestos contenidos en el residuo atmosférico pudiendo ser extraídos del mismo sin que se produzca la rotura de las moléculas constituyentes de dicho producto. De este modo, es posible obtener lo que se conoce como “*gasóleo de vacío*” (GOV). El residuo resultante de este tratamiento conocido como “*fondo de vacío*” puede utilizarse como combustible en la refinería, como componente del fuel oil o del asfalto [32-34].

### **- Coquificador**

En esta unidad son introducidos el fondo de vacío obtenido como residuo en el proceso anterior así como los excedentes del residuo atmosférico generado en la destilación primaria. Estos compuestos son sometidos a elevadas temperaturas durante el tiempo necesario para producir la rotura de las moléculas constituyentes de los mismos. De esta

forma, se obtienen productos más valiosos como son gases, nafta, diesel, gas oil más pesado y coque como residuo.

Las naftas y el gas oil obtenidos son de baja calidad por lo que son conducidos posteriormente a la unidad de hidrotreatmento donde su calidad es mejorada mediante modificaciones de su estructura molecular.

El coque generado se emplea como combustible, como coque metalúrgico o bien en la fabricación de electrodos [32].

### **- Unidad de craqueo catalítico**

Este proceso de refinado del petróleo utiliza como alimento el gasóleo pesado procedente de la destilación atmosférica y el gasóleo de vacío producido en la unidad de destilación a vacío. Ambas fracciones son sometidas a una cierta temperatura en presencia de un catalizador de craqueo catalítico (FCC), produciéndose la rotura de las cadenas de hidrocarburos constituyentes de las mismas.

Los productos obtenidos mediante este proceso son gases, aceite de reciclado liviano (LCO) y una cierta cantidad de residuo pesado o fondo [32]. De entre los gases generados, las olefinas ligeras como etileno o propileno son los más útiles desde un punto de vista industrial, ya que presentan un gran número de aplicaciones tanto como combustibles como materias primas para la industria petroquímica. Es por ello, que esta etapa del refinado del petróleo ha sido sometida a diversas modificaciones con la intención de incrementar el rendimiento de este tipo de compuestos en los gases generados.

Una posibilidad para elevar la generación de olefinas ligeras en el proceso, consiste en aplicar lo que se conoce como proceso de craqueo catalítico de alta severidad (HS-FCC). Este tratamiento maximiza la selectividad hacia olefinas ligeras utilizando un reactor a través del cual circula un gas en sentido descendente, temperaturas superiores a 550 °C, cortos tiempos de contacto con el catalizador y elevadas relaciones catalizador/alimento [35-37].

Otra alternativa muy utilizada con la intención de incrementar la producción de etileno y propileno consiste en modificar el catalizador empleado en esta unidad. En la bibliografía existen trabajos en los cuales se evalúa la actividad de catalizadores de craqueo

catalítico modificados mediante la introducción de algún aditivo. Uno de los aditivos más utilizados es la zeolita ZSM-5 debido a que este catalizador tiende a favorecer la generación de olefinas ligeras [38-40].

**- Hidrocraqueador catalítico**

En esta unidad de refinado del petróleo se procesa el aceite de reciclado liviano (LCO). Aplicando una cierta temperatura y alta presión en presencia de hidrógeno y un catalizador se produce el craqueo de dicho producto generándose gases, queroseno y gas oil de buena calidad [32].

En la siguiente figura se muestra un esquema reducido de las principales unidades constituyentes de una refinería de petróleo, así como los productos más importantes obtenidos en cada una de ellas y las relaciones establecidas entre las mismas.

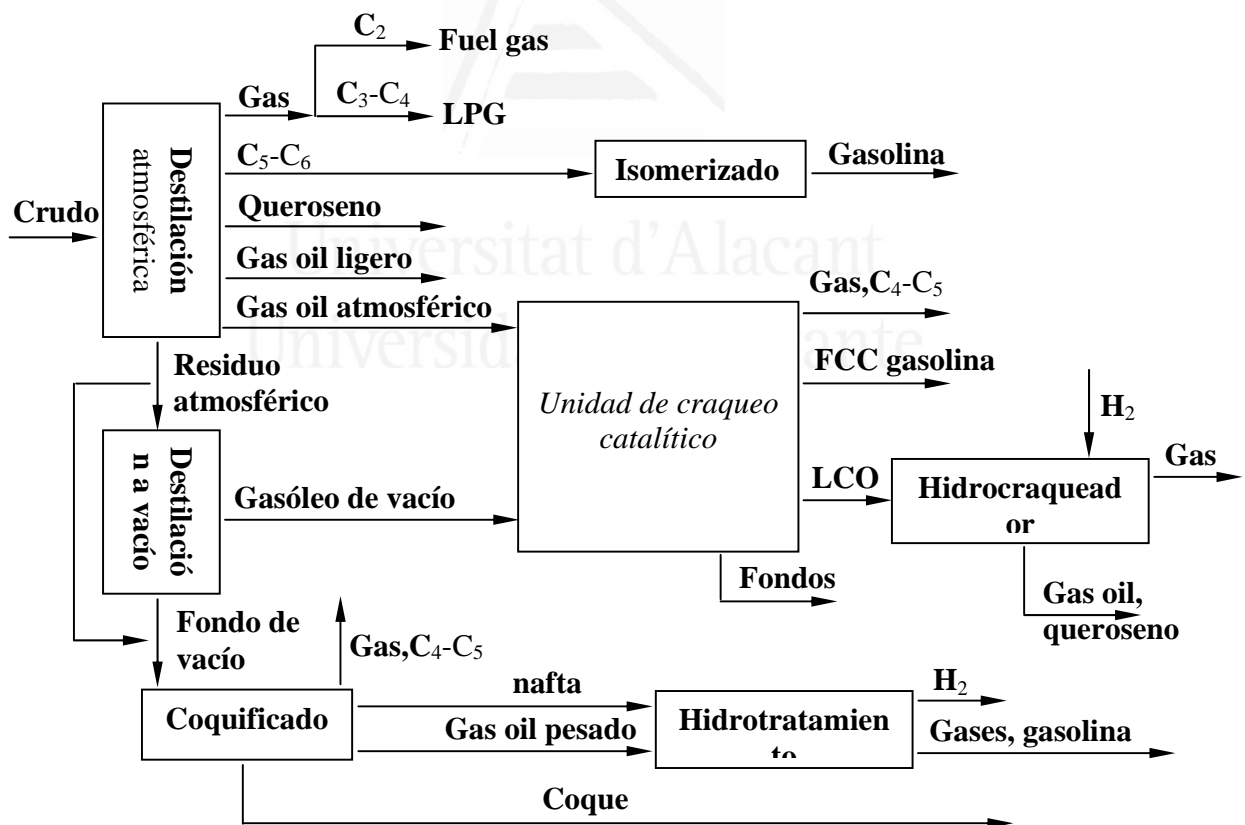


Figura 5. Esquema de las principales unidades existentes en una refinería de petróleo.

### 2.3.3.2. Principales productos obtenidos en el proceso de refinado del petróleo

Como resultado del conjunto de tratamientos aplicados al crudo de petróleo se obtiene una gama muy extensa de productos que presentan distinto tipo de aplicaciones. A continuación se comentan las características de los principales productos obtenidos en dicho proceso así como algunas de las aplicaciones de los mismos.

- Gas combustible o fuel gas: está constituido por gases ligeros como metano y etano, capaces de ser distribuidos mediante tuberías. Pueden ser utilizados como combustibles en las refinerías o como materia prima en la industria petroquímica. Además, el metano es el principal componente del gas natural, por lo que presenta un elevado interés comercial [34, 41].

- Gas licuado de petróleo (LPG): está compuesto por propano, butano o bien por una mezcla de ambos hidrocarburos. Presenta un estado gaseoso a presión atmosférica, pero puede licuarse aplicando una presión moderada o una temperatura suficientemente reducida. Debido a la facilidad que presenta para ser condensado, almacenado y utilizado, resulta una fuente de energía ideal con una amplia variedad de aplicaciones como es servir de combustible en diversos usos domésticos (calefacción, cocina, etc.), como combustible automotriz, etc. [41,42].

- Gasolina: está compuesta por hidrocarburos de cinco a doce átomos de carbono, incluyendo parafinas (cicloparafinas y compuestos ramificados), olefinas y aromáticos. Es el combustible usado normalmente en automóviles [41].

- Nafta: se pueden distinguir dos tipos de naftas en función de su temperatura de ebullición: nafta como tal que incluye los productos de punto de ebullición comprendido entre 36 y 140 °C, y nafta pesada compuesta por los productos con un intervalo de destilación comprendido entre 140 y 204 °C.

Generalmente, en el proceso de refinado del petróleo, esta fracción es modificada con la intención de convertir los naftenos y parafinas de bajo índice de octano presentes en su composición en aromáticos de alto octanaje [42].

- Queroseno: con este nombre se conoce a una fracción que destila entre 204 y 275 °C y cuya principal aplicación es como combustible para reactores [41].



- Gasóleo: también conocido como gas oil, es el aceite intermedio procedente del proceso de refinado. Durante las transformaciones a las cuales se somete el crudo del petróleo se producen principalmente dos tipos de gasóleos: gasóleo ligero o liviano que destila entre 275 y 343 °C y gasóleo pesado que presenta un intervalo de destilación comprendido entre 343 y 538 °C.

A partir del gasóleo ligero es posible obtener el combustible conocido como diesel que presenta una gran cantidad de aplicaciones tanto a nivel industrial como doméstico.

Por su parte, el gasóleo pesado puede utilizarse como combustible industrial, en la fabricación de asfalto y en procesos de conversión o craqueo. Este es el caso del gasóleo de vacío (GOV) obtenido en la unidad de destilación a vacío. Este producto, compuesto por una mezcla de hidrocarburos de elevado número de carbonos, se emplea como alimento de la unidad de craqueo catalítico en las refinerías de petróleo.

- Aceite de reciclado liviano (LCO): está compuesto por hidrocarburos que presentan un intervalo de punto de ebullición comprendido dentro del rango de las gasolinas (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>). Debido a que esta fracción ha sufrido una descomposición previa, presenta una baja reactividad de craqueo [40,43]. Se emplea como alimento en unidades de hidrocraqueo catalítico para la obtención de otros productos de mayor interés como gasolinas, queroseno, etc.

La inmensa mayoría de los productos obtenidos en las distintas unidades que componen una refinería de petróleo son hidrocarburos, es decir, moléculas compuestas por átomos de carbono e hidrógeno de distinta longitud. Debido a que dichos compuestos presentan una composición idéntica a la composición de los polímeros constituyentes de los residuos plásticos, se ha planteado como una posibilidad de reciclado de dichos productos la incorporación de residuos plásticos a las corrientes que comunican los numerosos procesos que tienen lugar en una refinería.

De esta forma, los compuestos obtenidos como resultado del proceso de refinado se emplean como disolventes de los materiales plásticos, integrándose éstos en el proceso global. Observando las distintas corrientes de productos generadas en una refinería, y teniendo en cuenta las características de craqueo así como el elevado peso molecular que

presentan los polímeros constituyentes de los residuos plásticos, parece ser que el lugar óptimo de incorporación de estos materiales en este proceso se encuentra en torno a la unidad de craqueo catalítico. De esta forma, los residuos plásticos son sometidos a un proceso de degradación en presencia de un catalizador, material que permite reducir la temperatura a la que se produce dicho craqueo así como controlar los productos generados, evitándose los inconvenientes inherentes de la descomposición térmica de polímeros comentados en el apartado anterior (2.3.2. Reciclado térmico).

Desde este punto de vista se han propuesto dos alternativas de reciclado de materiales plásticos:

- la transformación catalítica de la cera obtenida como producto primario en la pirólisis térmica de las poliolefinas constituyentes de los residuos plásticos.

- la degradación catalítica del plástico disuelto en el alimento de la unidad de craqueo catalítico. Esta posibilidad presenta la ventaja de que no precisa la realización de una pirólisis previa del plástico y puede ser aplicada a muestras sin clasificar. La única excepción se encuentra en el PVC, polímero que debe ser sometido a un proceso de dechloración con anterioridad a la incorporación a la corriente de la refinería debido a las características nocivas del cloruro de hidrógeno que genera su descomposición [40].

Entre las diversas ventajas que presenta el reciclado de plásticos disueltos en una refinería se pueden destacar las siguientes [40,43]:

- La disolución del residuo plástico puede llevarse a cabo en el punto de recogida, aspecto que facilita su traslado hasta la refinería.

- Los plásticos no necesitan ser clasificados, pueden procesarse juntos a gran escala residuos procedentes de diferentes lugares. La única excepción la muestra el PVC como se ha comentado anteriormente.

- Los productos obtenidos mediante este proceso y los generados en condiciones normales de trabajo de la refinería se comercializarán juntos.

- Los productos obtenidos pueden tratarse en las unidades de separación existentes en la propia refinería. La elección del disolvente de los residuos plásticos se lleva a cabo en función de las necesidades del mercado, aspecto que contribuye a elevar el valor de ciertas corrientes de la refinería. Desde este punto de vista, existen en la bibliografía estudios que

evalúan los compuestos obtenidos en la degradación de diferentes polímeros disueltos en distintos productos procedentes de una refinería como gasóleo de vacío (GOV) [35-37,44], gasóleo atmosférico [36,44], o aceite de reciclado liviano (LCO) [40,43,45,46] en presencia de catalizadores de craqueo catalítico y empleando diversos tipos de reactores.

Por todo esto, la incorporación de los residuos plásticos a los procesos de craqueo catalítico de una refinería se plantea como una alternativa interesante de eliminación de dichos residuos, reduciéndose el problema medioambiental que suponen sin modificar de forma significativa los productos generados en el proceso de refinado del petróleo.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### **3. USO DE CATALIZADORES DURANTE LA PIRÓLISIS DE MATERIALES PLÁSTICOS**

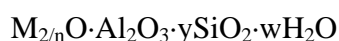
Con la intención de reducir el amplio abanico de productos obtenidos durante el proceso pirolítico, se ha planteado la posibilidad de utilizar durante dicho proceso materiales específicos como es el caso de catalizadores. Mediante el empleo de estos materiales, es posible aumentar el rendimiento obtenido de ciertos productos valiosos industrialmente, incrementando el valor del proceso de reciclado así como de los compuestos generados en el mismo. Además, el empleo de catalizadores hace posible reducir la temperatura necesaria para que el proceso de pirólisis tenga lugar [10,12,26,28,29,47-50].

Los catalizadores ácidos han sido los más empleados en la degradación de materiales plásticos ya que los centros ácidos del catalizador permiten la rotura de los enlaces carbono-carbono que los componen, mediante reacciones de transferencia de hidrógeno [10,36]. Las zeolitas son materiales que presentan una notable acidez favoreciendo dichas reacciones de transferencia de hidrógeno, así como ciertos efectos estéricos que permiten la selección de los productos generados [12,26,27,48,52-57], aspectos que han motivado su uso frecuente en la pirólisis de materiales poliméricos.

Las zeolitas constituyen un tipo de material cristalino conocido desde 1956, año en el que este tipo de materiales fueron considerados por primera vez como un nuevo tipo de mineral. En general, existen dos tipos de zeolitas, las naturales que se forman en la superficie de la tierra y en el fondo del mar, y las sintéticas. Actualmente se conocen más

de 150 tipos de zeolitas sintéticas y más de 40 naturales, todas ellas muy utilizadas en una gran variedad de procesos [58,59].

Químicamente, este tipo de compuestos son aluminosilicatos cristalinos que contienen elementos como sodio, potasio, magnesio y calcio, y se las puede representar con la siguiente fórmula:



donde  $y$  es un número igual o mayor a 2,  $n$  es la valencia del catión  $M$  y  $w$  representa la cantidad de agua que se encuentra en los huecos de la zeolita.

La estructura de la zeolita es compleja y puede representarse del siguiente modo:



donde  $n$  es la valencia del catión  $M$ ,  $w$  es el número de moléculas de agua por cada celda unidad y  $x$  e  $y$  constituyen el número total de tetraedros por cada una de las celdas unidad que forman la zeolita. El valor  $y/x$  suele presentar valores comprendidos entre 1 y 5.

De forma general, estos compuestos están formados por un armazón que contiene canales o huecos interconectados ocupados por cationes o moléculas de agua. Estos cationes son móviles y participan en procesos de intercambio iónico. Por su parte el agua contenida en los canales puede eliminarse mediante calentamiento sin que este hecho provoque grandes modificaciones de la estructura de la zeolita.

Debido a sus características han sido empleadas en una gran variedad de aplicaciones industriales como adsorción de gases o procesos de separación, aplicaciones inspiradas en la restricción que produce el tamaño único de los huecos que presentan las zeolitas en su estructura.

### 3.1. ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS

Estructuralmente las zeolitas están clasificadas dentro del grupo de aluminosilicatos conocido como tectosilicatos. El elemento básico de su estructura son tetraedros de silicio o aluminio unidos por átomos de oxígeno.

Estos tetraedros se combinan de diversas formas para dar lugar a la zeolita, por ejemplo formando anillos simples y prismas de varios tamaños enlazados entre sí. De esta manera, se obtiene lo que se conoce como unidad secundaria.

En general, en las zeolitas, se pueden distinguir dos tipos básicos de estructuras [58,59]:

-Una constituida por un sistema de poros internos formado a partir de la interconexión de muchos huecos.

-Otra en la que se distingue un sistema uniforme de canales. En algunas zonas de este tipo de estructura, canales similares interseccionan y dan lugar a sistemas de canales bi o tridimensionales.

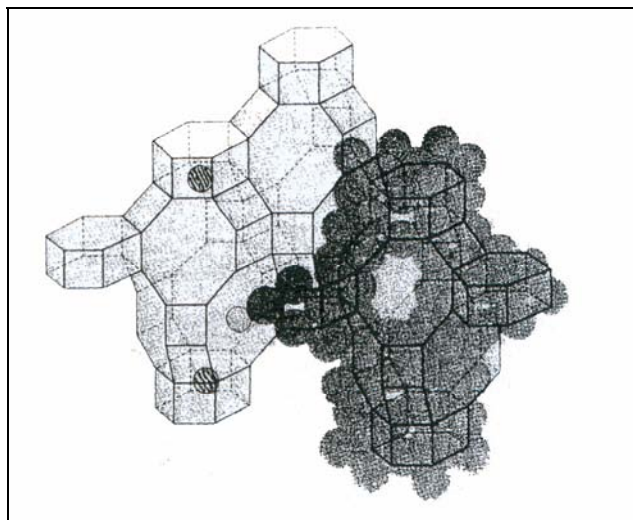
Actualmente se conocen 34 estructuras distintas de zeolitas, de las cuales 10 son sintéticas. El ejemplo básico de estructura de zeolita mineral lo constituyen las zeolitas conocidas como chabazita y mordenita.

La *chabazita* presenta una estructura hexagonal. Está formada por parejas idénticas de anillos de 6 miembros constituidos por tetraedros de silicio o aluminio cada uno. Estos anillos idénticos están unidos uno sobre otro a través de anillos de 4 miembros. La secuencia de unión de estas parejas de hexágonos correspondería a la estructura AABBC. La estructura de esta zeolita puede observarse en la figura 6 [58,59].

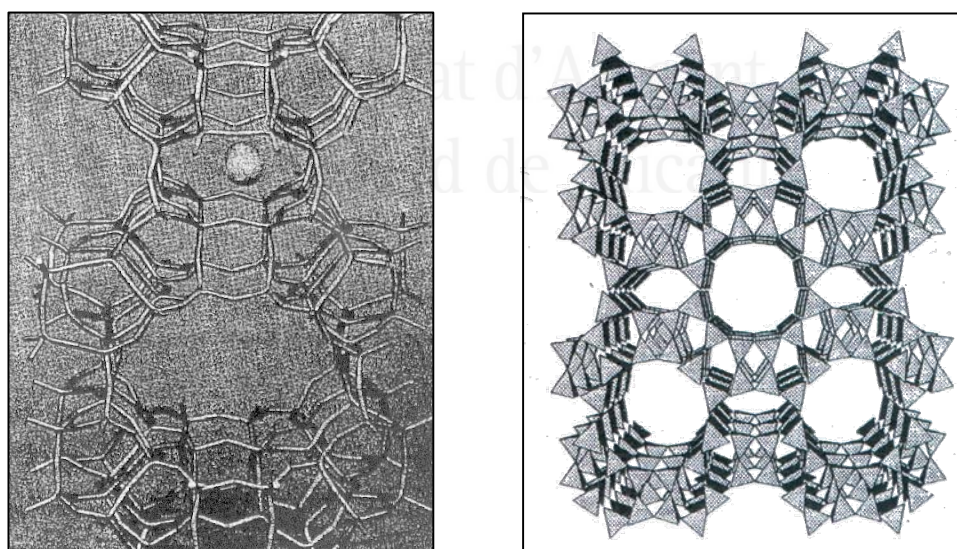
Esta estructura proporciona cavidades de 0.67 x 1.0 nm de tamaño, unidas elípticamente por aperturas de 0.44 x 0.31 nm. Cuando se produce un intercambio de iones en este tipo de material, el ión a intercambiar se coloca cerca de las parejas de anillos de 6 miembros o en el hueco interior de los mismos.

El mineral conocido como *mordenita* presenta una estructura algo más complicada que la comentada anteriormente como puede comprobarse en la figura 7 [53,54].

Este tipo de estructura contiene canales monodimensionales formados por 12 anillos pentagonales unidos entre sí. El tamaño de este tipo de huecos es aproximadamente de 0.6 x 0.7 nm.



**Figura 6.** Estructura del mineral Chabazita (modelo empaquetado a la derecha y modelo de esqueleto a la izquierda).



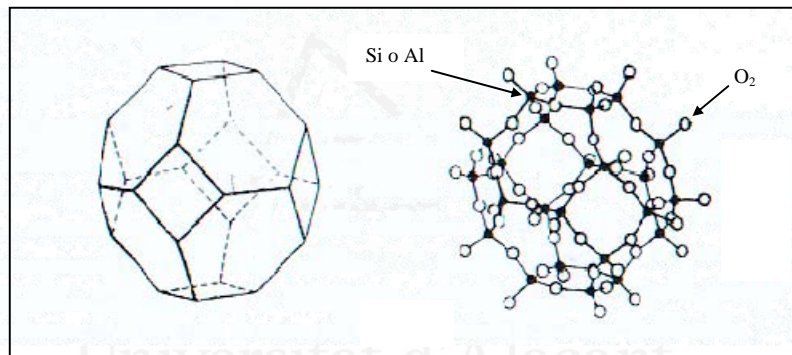
a

b

**Figura 7.** Estructura del mineral conocido como Mordenita, a) principales canales formados por anillos de 12 miembros y canales más pequeños que albergan cationes de sodio; b) Estructura de la mordenita representada con tetraedros de  $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ .

Dentro de las estructuras de las zeolitas sintéticas pueden incluirse las estructuras conocidas como A, X e Y. Todos estos tipos de estructuras se basan en lo que se conoce como huecos de sodalita o huecos  $\beta$  que puede observarse en la figura 8 [53,54].

Este tipo de huecos consiste en un cuerpo tridimensional formado por la unión de anillos de 6 y 4 tetraedros. Estos anillos tienen colocados los átomos de silicio o aluminio en los vértices de los mismos y los átomos de oxígeno siempre se encuentran en las aristas uniendo tetraedros, o lo que es lo mismo, vértices entre sí. Estas unidades se combinan entre sí de varias formas. Según la forma tridimensional en que se unan estas unidades de huecos  $\beta$  se obtendrá una u otra estructura de zeolita distinta.



**Figura 8.** Estructura de los huecos de sodalita o huecos  $\beta$ .

En el caso de que los huecos  $\beta$  se unan de forma que entre ellos queden huecos cuadrados, la estructura resultante será la conocida como tipo A. Mientras que si los huecos  $\beta$  se unen colocándose en los vértices de un hexágono, dando lugar por tanto a un hueco hexagonal, se obtendrán las zeolitas X e Y así como la estructura del mineral faujasita.

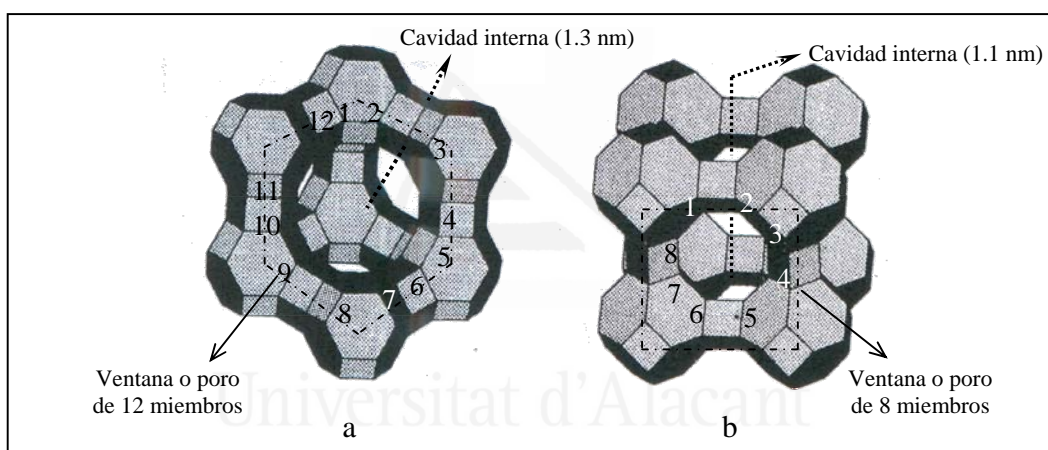
En la estructura tipo A los huecos  $\beta$  (figura 9) se unen de tal forma que se generan ventanas constituidas por 8 tetraedros (octogonales), ventanas que determinarán el tamaño del poro de la zeolita. La cavidad interna en la estructura de tipo A presenta un diámetro de 1.1 nm.

Por su parte, en la estructura de tipo X e Y esa cavidad interna presenta un tamaño mayor, 1.3 nm, constituyendo las cavidades de mayor tamaño que se conocen en las



zeolitas. En este caso, las ventanas responsables del tamaño del poro de la zeolita están formadas por 12 miembros o tetraedros.

Una variación de la estructura tipo Y se encuentra en la zeolita conocida como USY (zeolita Y ultraestable). Esta zeolita es el resultado de la eliminación de átomos de aluminio de la zeolita Y. El proceso consiste en someter el material a elevadas temperaturas en presencia de vapor provocando de este modo la rotura de los enlaces aluminio-oxígeno. El hueco generado se llena con  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Este tratamiento confiere a la USY una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica que la zeolita Y.

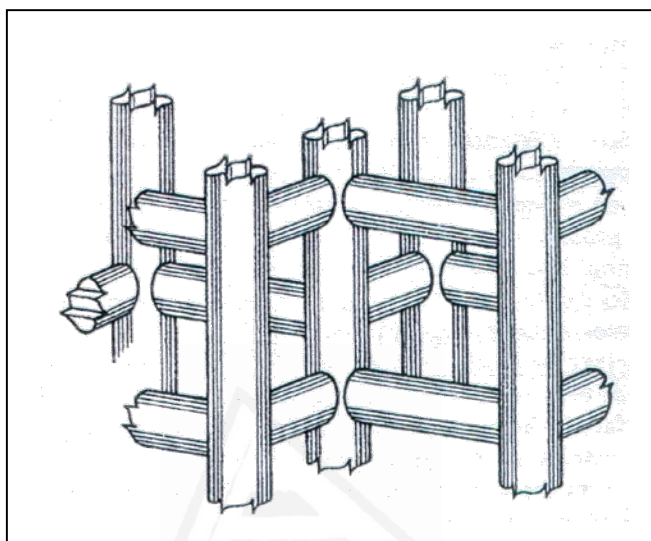


**Figura 9.** a) Estructura de la Faujasita (estructura tipo FAU y de zeolitas X e Y);  
b) Estructura de la zeolita A.

Dentro de las estructuras de las zeolitas sintéticas la estructura de la zeolita ZSM-5 resulta una de las más destacables. Es conocida como tipo MFI y contiene un sistema de canales como el que se muestra en la figura 10 [58,59]:

Está formada por canales paralelos constituidos por anillos de 10 miembros unidos en zig-zag. Estos canales dan lugar a un sistema de poros continuos colocados de forma perpendicular a los canales. De esta forma se obtienen dos tipos de poros en esta zeolita:

poros con un tamaño de 0.53 nm x 0.56 nm colocados en canales rectos y poros de tamaño 0.51 nm x 0.55 nm colocados en canales entrecruzados.



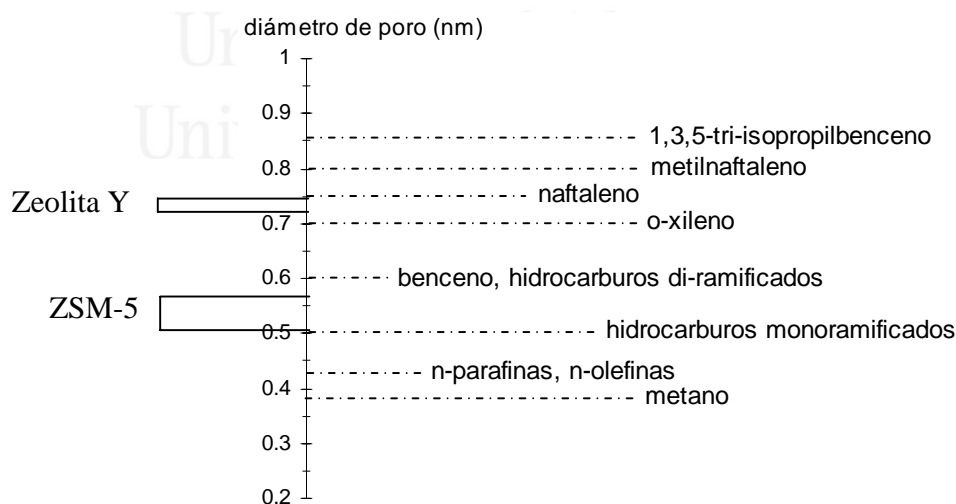
**Figura 10.** Representación de la estructura de la ZSM-5 (estructura tipo MFI).

Un aspecto que debe destacarse en todas las estructuras comentadas anteriormente es que todas presentan cavidades regulares y poros perfectamente definidos, hecho que resulta esencial para ciertas aplicaciones de las zeolitas como en el caso de utilizarse este tipo de materiales como tamices moleculares. De forma general, en función del tamaño de los poros que presenten, las distintas estructuras de las zeolitas pueden agruparse en tres categorías diferentes: zeolitas de poro estrecho que contienen ventanas formadas por anillos de 8 miembros con un diámetro que varía de 0.35 a 0.45 nm, zeolitas de poro medio con un diámetro de poro de 0.45 a 0.60 nm formado por anillos de 10 miembros y zeolitas de poro grande que presentan ventanas formadas por 12 miembros con un diámetro de 0.60 a 0.80 nm.

El conocimiento del tamaño de los poros o ventanas de las zeolitas les confiere su valiosa utilidad como absorbente para procesos de separación de sustancias o como

catalizadores altamente selectivos. En función del tipo de zeolita y del correspondiente tamaño de su sistema de poros, unas moléculas podrán penetrar dentro de ellos y otras no permitiendo, por tanto, que ciertas moléculas reaccionen y otras no lo hagan o que se genere un cierto tipo de compuestos frente a otros.

Un ejemplo que ilustra la selectividad de este tipo de materiales se muestra en la figura 11 donde se compara el tipo de moléculas que pueden penetrar en los poros de las zeolitas Y y la zeolita ZSM-5. Como puede observarse en el caso de la ZSM-5, por ejemplo, debido al pequeño tamaño que presentan sus poros, podrán penetrar con facilidad en la estructura de esta zeolita principalmente compuestos lineales y monoramificados, mientras que en el caso de la zeolita Y es posible que compuestos de mayor tamaño sean afectados por la presencia de este catalizador [60]. Esta selectividad de las zeolitas en función del tamaño de las moléculas involucradas en una reacción resultará de vital importancia en la selección de los productos de craqueo formados en la pirólisis de materiales plásticos, favoreciendo la formación de aquellos compuestos cuyo tamaño sea similar al del poro de la zeolita presente en el proceso de degradación.



**Figura 11.** Comparación del tamaño de poro de la zeolita Y y ZSM-5 con el tamaño de ciertas moléculas.

### 3.2. PRINCIPALES PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

Las principales propiedades de las zeolitas se describen a continuación:

#### Propiedades físicas.

Las zeolitas sintéticas presentan normalmente el aspecto de polvos cristalinos de color blanco. Sólo se obtienen zeolitas coloreadas si éstas contienen metales de transición como impurezas o si han sido modificadas mediante procesos de intercambio iónico que permitan la introducción de dichos metales [58,59].

#### Propiedades químicas, estabilidad térmica.

En general, las zeolitas tienen una buena estabilidad térmica, aspecto que se modifica con el tipo de estructura de la zeolita pero más todavía, con la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y la naturaleza de los cationes. Un ejemplo de esta variación de la estabilidad térmica en función de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  se encuentra al comparar una zeolita NaX de bajo contenido en silicio ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2.5) y su estructura equivalente con mayor contenido en silicio, una zeolita NaY ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5.0). La zeolita de bajo contenido en silicio es estable hasta 660 °C mientras que la zeolita de alto contenido en silicio mantiene su estructura hasta 700 °C. Por tanto, cuanto menor sea el contenido de aluminio y por tanto mayor el de silicio en la zeolita, mayor será su estabilidad térmica, soportando temperaturas más altas sin modificar su estructura.

Por otra parte, el efecto del catión en esta estabilidad térmica queda patente al evaluar la temperatura a la que se pierde la estructura en una zeolita de tipo A con calcio y una zeolita tipo A con sodio. En el caso del calcio, la zeolita se convierte en amorfa alrededor de 700 °C, mientras que la forma sódica sólo es capaz de soportar hasta 660 °C manteniendo intacta su estructura. En general, la introducción de cationes polivalentes, de tierras raras (lantánidos y actínicos) dota a la zeolita de mayor estabilidad [58,59].

### Adsorción.

Existen algunos materiales microporosos que han sido utilizados como adsorbentes para la separación de ciertos compuestos que se encuentran en mezclas gaseosas o líquidas. Pero estos materiales no resultan útiles cuando se pretende hacer una separación basada únicamente en el tamaño molecular de los compuestos de la mezcla y no en otras de sus propiedades.

En este sentido, las zeolitas son los materiales más adecuados para este fin dado que realizan una separación en función del tamaño y la forma de la molécula así como de otras propiedades de la misma como es la polaridad. La relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que presenta la zeolita determina parte de su selectividad como adsorbente. Las zeolitas ricas en aluminio adsorben moléculas polares preferentemente. Mientras que si aumenta la cantidad de silicio aumenta el carácter hidrofóbico de la zeolita.

Los procesos de selección de moléculas en función de su tamaño están controlados por la energía de activación necesaria para que las moléculas difundan a través de los poros de la zeolita. Así, en el caso de que los huecos zeolíticos sean de un tamaño inferior al de las moléculas que han de difundir, las interacciones repulsivas serán las que dominarán el proceso y la difusión requerirá una energía de activación elevada para pasar a través de la apertura, por lo que la introducción en dichos poros no tendrá lugar.

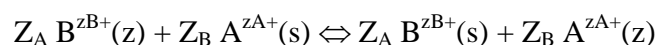
Este hecho demuestra la enorme selectividad que presentan las zeolitas en la adsorción de moléculas. Un claro ejemplo de esta gran selectividad se encuentra en la separación entre n-alcanos e iso-alcanos mediante el empleo de la zeolita 5A. Los n-alcanos son retenidos por dicha zeolita mientras que los iso-alcanos son demasiado grandes y no pueden entrar en sus poros.

### Intercambio iónico.

La aplicación más importante de las zeolitas como intercambiadores iónicos se encuentra en los detergentes.

La función de las zeolitas en los detergentes consiste en la captura de los iones que causan la dureza del agua, es decir,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ , a través de un proceso de intercambio iónico con los iones presentes en la zeolita.

Este proceso de intercambio iónico puede representarse del siguiente modo:



donde  $Z_A$  y  $Z_B$  representan las cargas de los cationes A y B y (z) y (s) representan la zeolita y la solución respectivamente.

En el caso de los detergentes la zeolita más utilizada es la zeolita NaA ya que muestra una alta preferencia hacia el ión  $Ca^{+2}$ . Dicho ión es transportado hacia la superficie de la zeolita donde es intercambiado por  $Na^+$ , ión que no contribuye al problema de la dureza del agua, evitándose además la posible precipitación del carbonato de calcio, compuesto que dificulta la acción de los detergentes.

Otra aplicación de las zeolitas basada en el intercambio iónico es la inmovilización del ión fosfato. El empleo de zeolitas en aguas con alto contenido en fosfato promueve la retención del ión  $Ca^{+2}$  y de los iones fosfato convirtiéndolos en especies insolubles, lo que facilita su inmovilización. Se evita de esta forma el problema de la eutrofización del agua [58,59].

#### Propiedades catalíticas.

Las zeolitas son catalizadores altamente selectivos.

Los huecos intracristalinos de la zeolita juegan un papel importante cuando se utilizan como catalizadores. El tamaño de los canales afecta a la reacción de catálisis ya que restringe la difusión de reactantes y productos estableciendo la selectividad del catalizador [48,58,59,61]. De esta forma, sólo los reactantes que puedan penetrar en el sistema de poros y alcanzar los centros catalíticos de la zeolita tomarán parte en la reacción. Del mismo modo, si como resultado del proceso catalítico se pueden formar varios productos, presentará una mayor preferencia la formación de aquel compuesto que se ajuste más al tamaño y forma del poro de la zeolita. Así por ejemplo, en las reacciones en las que intervienen hidrocarburos, las zeolitas con grandes tamaños de poros son los catalizadores más adecuados, debido al tamaño voluminoso de dichos compuestos.

Además, las zeolitas pueden ser transformadas en formas hidrogenadas. Son, por tanto, sólidos ácidos que pueden mostrar centros ácidos tanto de Brønsted como de Lewis.

El efecto catalítico de las zeolitas ha sido aplicado en una gran variedad de reacciones, como son reacciones de craqueo, de hidrocrqueo, de isomerización de parafinas y compuestos aromáticos sustituidos y en la conversión de hidrocarburos en metanol.

En el caso de las reacciones de craqueo catalítico, la adición de una pequeña cantidad de zeolitas provoca un incremento en la cantidad y la calidad de los productos obtenidos. Esto es debido fundamentalmente a que las zeolitas promueven una rápida transferencia de átomos de hidrógeno favoreciendo la reacción de craqueo y reduciendo el tiempo necesario para completar el proceso de degradación [58,59].

De acuerdo con esta información, el empleo de zeolitas en la pirólisis de plásticos puede optimizar la obtención de productos de interés así como reducir la temperatura a la que el proceso tiene lugar debido a su efecto selectivo y catalítico, respectivamente.

### **3.3. CATALIZADORES DE CRAQUEO CATALÍTICO (FCC)**

Los catalizadores de craqueo catalítico (FCC) constituyen un tipo de catalizador utilizado a nivel industrial cuya finalidad es la conversión de fracciones de petróleo de alto peso molecular en materiales con alto contenido en compuestos aromáticos y moléculas en el rango C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, compuestos útiles como combustibles.

El primer catalizador de craqueo catalítico usado comercialmente a gran escala consistía en una mezcla de sílice-alúmina y sílice-magnesia amorfas. En los años 60, con la intención de dotar de una mayor actividad y selectividad al catalizador de FCC, se añadieron zeolitas cuyo sodio había sido sustituido por iones de elementos de tierras raras a la matriz amorfa [62].

Actualmente, el catalizador de craqueo catalítico típico comercial consiste en una matriz de sílice-alúmina que constituye la mayor parte del catalizador y entre un 10 y un 20 % de zeolita que generalmente consiste en faujasita sintética [62-66]. La matriz sirve para

proporcionar consistencia y soporte a los cristales de zeolita, proporcionar el tamaño y la forma deseada de las partículas y retener los compuestos considerados como “venenos” para la zeolita que pueden estar presentes en el material a degradar. Esta matriz es casi completamente inerte, con lo que la distribución de productos obtenidos empleando este tipo de catalizador se debe casi exclusivamente a la pequeña fracción de zeolita contenida en él.

La matriz debe ser altamente porosa para que durante el proceso de craqueo, el material a degradar acceda con facilidad a las partículas de zeolita que es la parte responsable de llevar a cabo la reacción de degradación. Una matriz con una alta proporción de poros pequeños resulta hidrotérmicamente inestable y puede tender a perder porosidad durante el proceso en el que intervenga, encapsulando las partículas de zeolita y reduciendo su actividad.

Además de la actividad propia de craqueo, los catalizadores de FCC están diseñados para favorecer otros procesos. Un ejemplo se encuentra en el proceso de regeneración industrial del propio catalizador de FCC. Generalmente, los reactores comerciales de craqueo catalítico cuentan con un regenerador, empleado para eliminar el coque que se deposita en el catalizador. Además de reactivar el catalizador y poder volver a utilizarse, la energía producida en esta regeneración se invierte en el proceso de craqueo, reduciendo el consumo energético total. Con la intención de mejorar la combustión de este coque y que el proceso produzca  $\text{CO}_2$  y no  $\text{CO}$ , al catalizador de craqueo catalítico se añade pequeñas cantidades de metales nobles que actúan como catalizadores en la conversión de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  durante el proceso de regeneración [62]. Por tanto, este tipo de catalizadores resulta muy versátil, pudiendo modificarse mediante la adición de cierto tipo de elementos en función de las necesidades específicas de cada caso.

### **3.3.1. Propiedades físicas y químicas de los catalizadores de craqueo catalítico**

Una característica típica de este tipo de catalizadores es el área superficial que presentan cada uno de sus componentes. De este modo, el área superficial de la zeolita contenida en el catalizador de craqueo catalítico, suele estar comprendida en el rango de



550 a 650 m<sup>2</sup>/g, mientras que el área superficial de la matriz depende del catalizador de que se trate y puede variar desde 40 a 350 m<sup>2</sup>/g.

Generalmente, se suelen emplear matrices con áreas superficiales bajas ya que en ese caso el catalizador presenta una mayor selectividad hacia la formación de coque y una mayor resistencia al envenenamiento por metales presentes en el material a degradar.

El volumen de poro del catalizador de craqueo catalítico depende principalmente de las características de la matriz, concretamente de su área superficial. De forma general, cuanto mayor es el volumen de poro, mayor es el diámetro de los mismos. Poros más grandes dan lugar a un catalizador que presenta una mayor facilidad a la regeneración, así como una mayor estabilidad hidrotérmica y una mayor actividad en el craqueo de materiales pesados.

Las características estructurales de un catalizador de craqueo catalítico pueden modificarse tras ser sometido a un proceso de regeneración. El catalizador resultante de la regeneración recibe el nombre de catalizador de equilibrio y muestra una disminución en su área superficial con respecto al catalizador fresco o inicial. Este aspecto puede conducir a un descenso en la vida del catalizador tras varios ciclos de regeneración.

En resumen, se puede afirmar que, la actividad de un catalizador de craqueo catalítico es función de varios factores como son la relación sílice/alúmina (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), el tamaño de poro, su estructura, el pretratamiento al que haya podido ser sometido el catalizador, la proporción de sitios ácidos presentes, etc., aspectos que condicionan los productos de degradación obtenidos. Una adecuada selección de todos estos factores podrá conducir a la obtención del catalizador de FCC idóneo que sea capaz de generar los compuestos deseados en el proceso de craqueo y que resulten más interesantes desde el punto de vista económico e industrial [62].

#### **4. USO DE REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO EN LA PIRÓLISIS DE MATERIALES PLÁSTICOS**

Un aspecto importante durante un proceso de degradación de materiales plásticos es la transferencia de calor desde el foco calorífico hasta el material a craquear. Cuanto más efectivo sea este proceso, mayor será la eficacia de la etapa de calentamiento y por tanto mayor será el ahorro de energía en el proceso global. Mejorando la transferencia de calor se puede lograr, por tanto, reducir la energía suministrada para que la degradación de un tipo de material tenga lugar. Como se ha comentado anteriormente, los materiales plásticos presentan una baja conductividad térmica, aspecto que dificulta su eliminación mediante técnicas de reciclado térmico debido a las elevadas necesidades energéticas para que el proceso suceda. La mejor alternativa para reducir esta energía es utilizar sistemas donde la transferencia de calor entre el foco calorífico y el material plástico a degradar sea lo más efectiva posible.

La transferencia de calor puede modificarse variando el tipo de reactor en el cual se lleve a cabo la pirólisis del plástico.

Una de las posibilidades para mejorar la etapa de calentamiento en una degradación térmica es introducir un lecho en el interior del reactor donde tendrá lugar el proceso. La presencia de dicho lecho hará más eficaz y homogéneo el aprovechamiento de la energía suministrada al reactor.

Según el comportamiento del lecho empleado como relleno se puede distinguir distintos tipos de reactores.

## **4.1. REACTOR DE LECHO FIJO**

En este tipo de reactor, el lecho permanece invariable al paso del gas portador que circula por el interior del reactor y arrastra los productos de pirólisis.

En este tipo de lechos resulta complicado controlar la temperatura sobre todo si se trata de lechos de gran tamaño, ya que la conductividad de calor es baja. Por tanto, en el caso de emplearlos en reacciones exotérmicas, se formarán zonas calientes móviles en el interior del reactor, aspecto que puede resultar perjudicial para el proceso de pirólisis.

Otro aspecto que debe considerarse cuando se emplean este tipo de reactores, es el tamaño del material a degradar. Los canales del lecho a través de los cuales circula el gas portador, son de tamaño reducido, por lo que si el material a degradar es lo suficientemente pequeño podrá introducirse en dichos canales generando tapones y las consiguientes pérdidas de presión en el interior del reactor.

Existen varios diseños de reactores de lecho fijo. Los principales son [67]:

1. Lecho de relleno típico con refrigeración externa. Esta refrigeración externa permite que las paredes del reactor estén menos calientes que su interior. Mediante este diseño es posible que tenga lugar la aparición de zonas calientes en el reactor.

2. Lecho de relleno con refrigeración en el interior del lecho. De esta forma se evita la formación de esas zonas calientes comentadas anteriormente.

3. Lecho de relleno dividido en distintas etapas y donde se produce refrigeración entre cada una de ellas.

## **4.2. REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO**

### **4.2.1. Fenómeno de fluidización**

En el caso de hacer circular un gas a través de un lecho de sólidos, con dirección descendente, no se produce ningún movimiento relativo entre las partículas del lecho, a menos que la orientación inicial de las mismas sea inestable. Si el flujo es laminar la caída

de presión a través del lecho será directamente proporcional a la velocidad de flujo, aumentando más rápidamente a grandes velocidades. En este caso se obtiene lo que se conoce como un *lecho fijo*, cuyas características y propiedades han sido comentadas anteriormente.

Si el gas circula a través del lecho en dirección ascendente, la caída de presión será la misma que en el caso anterior para velocidades bajas. Pero cuando la resistencia por rozamiento sobre las partículas sea igual a su peso aparente (peso real de la partícula menos el empuje), éstas sufren una reordenación para ofrecer una resistencia menor al desplazamiento del gas y el lecho empieza a expandirse produciéndose pequeñas vibraciones en zonas restringidas localizadas principalmente en la superficie. Éste es el comportamiento clásico de un *lecho expandido*.

La expansión del lecho continúa al ir aumentando la velocidad del gas que circula a través del mismo, permaneciendo la fuerza debida a la fricción igual al peso de las partículas, hasta que el lecho adquiere una forma más suelta del relleno. Si entonces se aumenta aún más la velocidad del gas, las partículas del sólido se mantienen en suspensión en la corriente gaseosa. En este momento se dice que el *lecho* está *fluidizado*. Al valor de la velocidad de gas necesaria para que suceda este proceso se le conoce como “*velocidad mínima de fluidización* ( $u_{mf}$ )”.

Posteriores aumentos de la velocidad hacen que las partículas se separen aún más unas de otras, llegando a obtenerse lo que se conoce como *lecho homogéneamente fluidizado*.

Cuando se obtiene un lecho homogéneamente fluidizado, un aumento de la velocidad del gas provoca que el lecho tome el aspecto de un líquido en ebullición, moviéndose los sólidos vigorosamente y ascendiendo rápidamente grandes burbujas a través del lecho. A este tipo de lecho se le conoce como *lecho fluidizado burbujeante* y al valor de la velocidad del gas necesario para que este hecho se produzca se la denomina “*velocidad mínima de burbuja* ( $u_{mb}$ )”.

Incrementando más la velocidad del gas, las fluctuaciones de presión en el lecho alcanzan un valor máximo cuando se verifica la siguiente expresión:

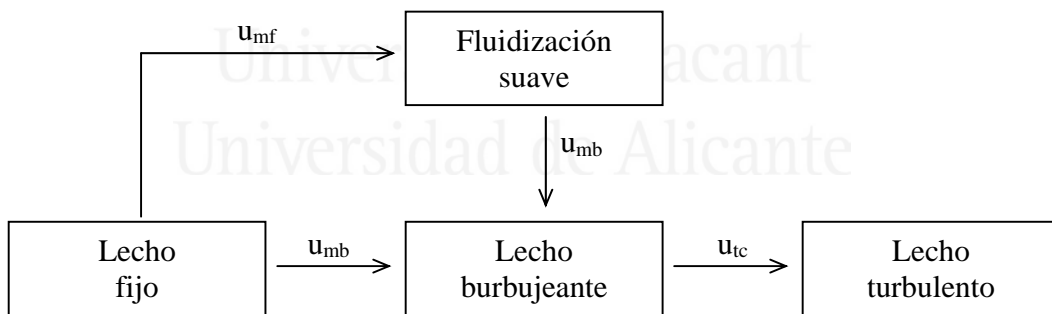
$$Re = 1.24Ar^{0.45} \quad ec.1$$

donde  $Re$  y  $Ar$  corresponden al número de Reynolds y al de Arquímedes respectivamente.

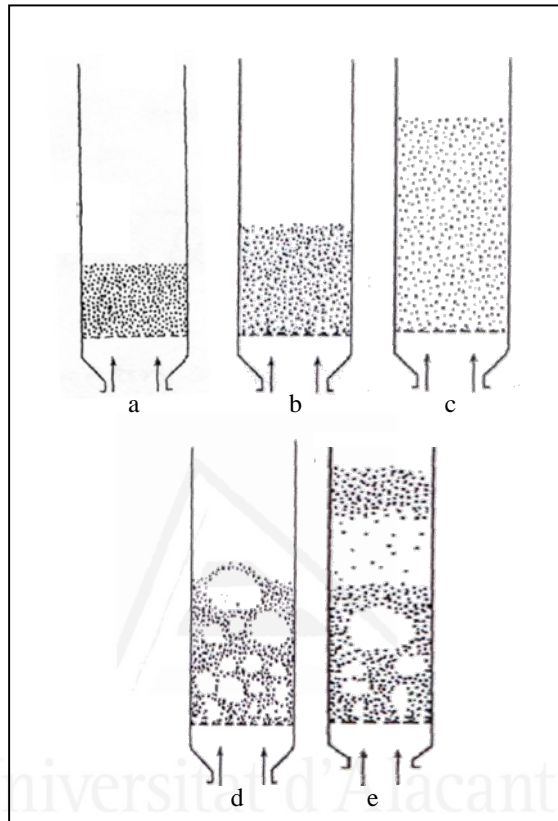
La velocidad correspondiente a ese valor máximo de fluctuaciones de presión en el lecho ( $u_{tc}$ ) se considera la velocidad necesaria para que se inicie la “*fluidización turbulenta*” originando lechos conocidos como *fragmentados o dispersos*. Estos lechos están formados por dos fases: huecos y grupos de partículas sólidas que se alternan rápidamente [67-69].

Desde un punto de vista práctico, en procesos de pirólisis o combustión, se deben evitar estas condiciones de trabajo.

En las figuras 12 y 13 se muestran los distintos tipos de lechos comentados [67,69], así como las relaciones existentes entre ellos.



**Figura 12.** Cambios en los regímenes de fluidización en función de la velocidad del gas que circula a través del lecho.



**Figura 13.** Tipos de lecho; a) lecho fijo, b) fluidización incipiente, c) lecho homogéneamente fluidizado, d) lecho burbujeante, e) lecho fragmentado o disperso.

#### 4.2.2. Clasificación de las partículas de Geldart

Con la intención de conocer a priori, de forma aproximada, el comportamiento que tendrían las partículas constituyentes de un lecho durante el proceso de fluidización, Geldart realizó una clasificación de las mismas en función de sus tamaños, sus densidades y el tipo de fluidización al que daban lugar [67]. De esta forma, es posible seleccionar las partículas que proporcionarán una fluidización más adecuada cuando formen parte del

lecho por el que circulará el gas sin necesidad de realizar ningún tipo de prueba experimental con las mismas.

*Tipo A:* Está formado por materiales de tamaño muy pequeño de partícula y/o baja densidad ( $< 1.4 \text{ g/cm}^3$ ). Este tipo de sólido fluidiza fácilmente con una fluidización suave para bajas velocidades de gas y con burbujas pequeñas para altas velocidades de gas. Un ejemplo de este tipo de materiales son los catalizadores FCC.

*Tipo B:* Las partículas pertenecientes a este grupo presenta un tamaño de partícula comprendido entre 40 y 500  $\mu\text{m}$ , y densidades comprendidas entre 1.4 y 4  $\text{g/cm}^3$ . Estos sólidos fluidizan bien con una fuerte formación de burbujas. Un ejemplo típico de este tipo de partículas es la arena.

*Tipo C:* Está formado por materiales con partículas cohesivas o polvos muy finos. La fluidización normal es extremadamente dificultosa ya que las fuerzas interpartículas son más grandes que la acción del gas, por lo que la formación de aglomerados es relativamente sencilla. La harina es un ejemplo típico de este tipo de partículas.

Una posibilidad para mejorar la fluidización de las partículas que pertenecen a este grupo es la aplicación de vibración durante el proceso. Esta vibración permite romper los aglomerados formados, descendiendo la velocidad mínima de fluidización [70].

*Tipo D:* Las partículas que pertenecen a este grupo son grandes o densas. Los lechos formados por estas partículas son difíciles de fluidizar. Forman burbujas grandes que explotan o forman canales preferenciales. Ejemplos de la fluidización de este tipo de partículas se encuentra en procesos como son el secado de granos de habas o de café tostado.

Además de esta clasificación de las partículas realizada por Geldart, existen en la bibliografía otras clasificaciones como puede ser la basada en el valor del número de Arquímedes [71]. Basándose en el valor de dicho número se realiza una predicción del comportamiento de las partículas, que resulta equiparable a la clasificación de Geldart.

### 4.2.3. Principales ventajas e inconvenientes del lecho fluidizado

Entre las ventajas e inconvenientes que este tipo de reactores presentan, pueden destacarse las que se comentan a continuación.

#### Ventajas:

-El lecho fluidizado se comporta como un fluido de densidad igual a la combinación de las densidades de los sólidos que lo componen y la del fluido que circula a través del lecho. Tiene lugar una mezcla muy íntima y la transferencia de calor en el interior del lecho es muy rápida y eficaz, obteniéndose por tanto rápidamente temperaturas uniformes en todo el sistema [67]. La facilidad de control de la temperatura ha propiciado el uso de estos sistemas en procesos fuertemente exotérmicos, y en aquéllos en los que es importante un control preciso de la temperatura [67].

-La obtención de una temperatura constante proporciona, en procesos en discontinuo, un espectro de productos mucho más uniforme y permite reducir los tiempos de residencia necesarios para la degradación de los productos cuando se emplean temperaturas moderadas [72].

-Resulta adecuado para operaciones a gran escala [67].

-Las velocidades de transferencia de calor y materia entre el gas y las partículas son mayores que con otros tipos de métodos de contacto, por lo que se requieren áreas superficiales relativamente pequeñas [67].

-Además hace posible la recirculación de sólidos, aspecto que puede ser muy interesante en aquellos procesos catalíticos donde el catalizador se desactive rápidamente y se requiera una regeneración del mismo [73].

#### Desventajas:

-Para lechos burbujeantes compuestos por partículas muy finas existe una gran dificultad para describir el flujo de gas. La gran cantidad de flujo en forma de burbujas supone un contacto ineficiente entre las partículas y el gas [67].



-Debido a que la mezcla de sólidos en el lecho es muy rápida, la distribución de tiempos de residencia de sólidos en el reactor podría no ser homogénea. En el caso de sistemas que funcionan en continuo, esto da lugar a productos no uniformes [67].

-Los sólidos del lecho se van erosionando por rozamiento a lo largo del tiempo, además de provocar erosión por abrasión en ciertas zonas del reactor [67].

-Una fluidización de buena calidad se consigue únicamente cuando el lecho está libre de irregularidades y de canalizaciones. Debe aceptarse que muchos sólidos nunca darán una buena fluidización, especialmente los que tengan una forma no isométrica o tiendan a aglomerarse [67].

-Cuando el sólido constituyente del lecho es capaz de proporcionar una fluidización de buena calidad, el gas utilizado debe distribuirse en el fondo del lecho, y esto requiere la presencia de un distribuidor en el reactor que origina una caída de presión que podrá ser al menos igual a la que se da a través del lecho [67].

#### **4.2.4. Fenómeno de defluidización**

Un problema que debe tenerse en cuenta cuando se emplean reactores de lecho fluidizado es el riesgo de defluidización del lecho o pérdida del comportamiento como fluido, consecuencia de la aglomeración de las partículas que forman dicho lecho.

La tendencia de los lechos a aglomerar depende de sus propiedades adhesivas así como del área superficial de contacto de las mismas. Generalmente, el proceso comienza con la formación de pequeños aglomerados del material que compone el lecho. El crecimiento de estos aglomerados y, por tanto, el riesgo de la defluidización está afectado por una serie de factores como son el tamaño de las partículas que forman el lecho, el contenido de oxígeno, el diseño del distribuidor del gas de fluidización así como la naturaleza y la velocidad de alimentación del material a degradar.

El fenómeno de defluidización en un reactor de lecho fluidizado puede ilustrarse considerando las distintas etapas que tienen lugar en un proceso de degradación. En un primer momento, las partículas de polímero son introducidas en el interior del reactor, donde se calientan rápidamente. Debido a fenómenos de transferencia de calor, la parte

exterior de las partículas se calienta más rápidamente que el corazón de las mismas, convirtiéndose en partículas reblandecidas con un exterior pegajoso. De este modo, estas partículas de polímero son capaces de unirse con las partículas que constituyen el lecho formando un aglomerado cuyo interior está formado por polímero y cuyo exterior está constituido por partículas del lecho. Si la temperatura del medio se incrementa por encima del punto de fusión del polímero, se produce la rotura de los enlaces del mismo, situación que permite que el polímero fluya a través de las partículas que forman la capa exterior del aglomerado o agregado.

El aglomerado puede estar formado por varias capas de material inerte del lecho unidas por partículas de polímero que todavía no se han volatilizado o por residuo carbonoso generado. Esto significa que dependiendo de la naturaleza del polímero y la presencia o no de residuo carbonoso, el paso del polímero a través de las partículas de la capa exterior puede conducir a dos situaciones: que se produzca la total rotura del polímero y por tanto la degradación deseada de dicho material, o bien que se promueva la adhesión de nuevas capas de material del lecho que podría conducir a la formación de aglomerados de mayor tamaño que favorecerán la defluidización del lecho [74].

Existen estudios en los que se ha evaluado el efecto de distintos parámetros sobre el fenómeno de defluidización. Arena y col. [74,75] estudiaron la defluidización producida al pirolizar polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET) o polipropileno (PP) en un reactor de lecho fluidizado burbujeante. El lecho estaba constituido por arena. Se utilizaron dos tamaños de arena distintos para comprobar el efecto del tamaño de las partículas del lecho sobre la defluidización. El reactor contaba con una pequeña cesta en su interior para recoger los aglomerados formados durante el proceso. En la parte baja del reactor se colocó un medidor de presión electrónico unido a una unidad de adquisición de datos. De este modo, la presión en el interior del reactor era medida constantemente y se empleaba como indicativo del fenómeno de defluidización. Así, cuando la calidad de la fluidización comenzaba a empeorar, la presión comenzaba a caer hasta alcanzar un valor final indicativo de que la defluidización tenía lugar.

Los resultados de este estudio mostraban que un incremento en la velocidad de alimentación del polímero conducía a una reducción en el tiempo necesario para que la

defluidización tuviese lugar. Así mismo se comprobó que para una misma cantidad de polímero alimentado, un incremento en la cantidad de arena que componía el lecho, producía un retraso en la aparición de la defluidización. Un efecto similar se observaba cuando se incrementaba la temperatura del lecho. Cuanto mayor era dicha temperatura, mayor era el tiempo necesario para que la defluidización tuviese lugar. Esto era debido a que un aumento de la temperatura conducía a la generación de una mayor cantidad de volátiles disponiéndose, por tanto, de una menor cantidad de residuo carbonoso para mantener unidos los aglomerados, imprescindibles para que se produzca la defluidización.

Se comprobó que existían una serie de parámetros como son la velocidad del gas de fluidización y el tamaño del material constituyente del lecho que no mostraban efecto sustancial en el proceso de defluidización.

En un estudio posterior, Mastellone y col. [76] evaluaron este mismo fenómeno de defluidización en la pirólisis de mezclas de polímeros (PE, PP, PET) y observaron que la mayor formación de aglomerados era debida a la presencia de PET. En dicho estudio, se propuso un modelo que predecía el tiempo que tardaba en producirse la defluidización del lecho en función de la concentración de dicho polímero presente en la mezcla pirolizada.

#### **4.2.5. Fases de un proceso de pirólisis en un reactor de lecho fluidizado**

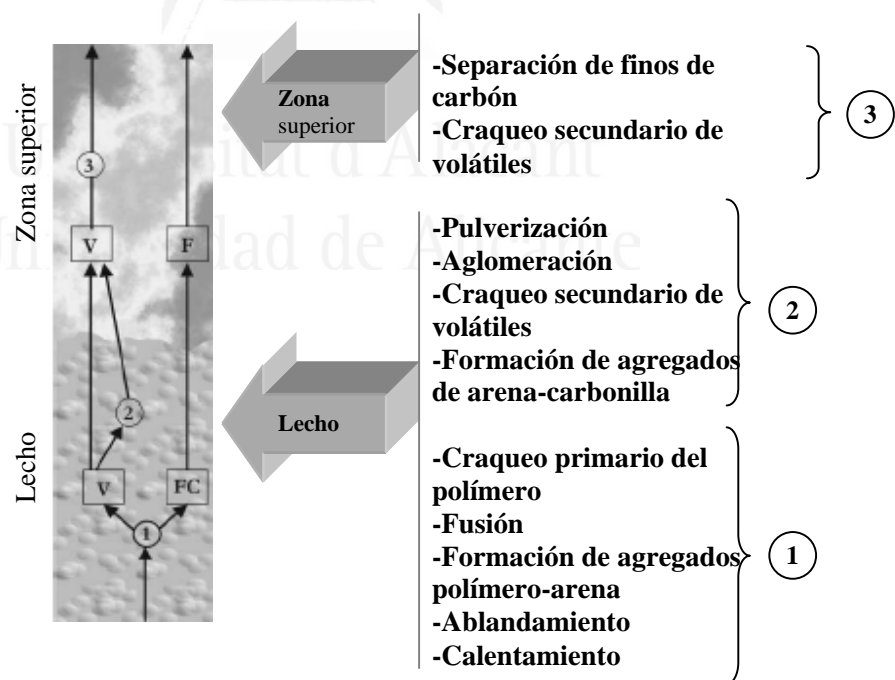
Una descripción detallada de las distintas fases que tienen lugar en un proceso de pirólisis en un reactor de lecho fluidizado fue realizada por Mastellone y col. [72] en la degradación de polietileno reciclado.

En la figura 14 se ilustran los distintos pasos de los que consta dicha degradación.

Como se ha comentado anteriormente, tras la introducción del material a degradar en la zona caliente del reactor, un mecanismo rápido de transferencia de calor provoca el ablandamiento de la superficie externa de las partículas de polímero. Inicialmente las partículas de arena del lecho se adhieren al plástico formando agregados polímero-arena. Cuando la temperatura se incrementa, el polímero se funde y puede atravesar la superficie de los agregados generados, formando una capa sobre la arena exterior de los mismos. En ese momento pueden producirse dos fenómenos diferentes: la defluidización del lecho,

expuesta en el apartado anterior, que dificulta la degradación o el calentamiento progresivo del polímero que conducirá a la rotura de los enlaces carbono-carbono de la cadena de polímero, iniciando el proceso de pirólisis.

La degradación del polímero tiene lugar en dos etapas. La primera etapa se produce en el lecho del reactor y se conoce como craqueo primario (punto 1 de la figura 14). Los volátiles primarios generados en esta etapa sufren un craqueo secundario que tiene lugar parcialmente en el lecho y en gran medida a lo largo del espacio libre del reactor (puntos 2 y 3 de la figura 14). Cuanto mayor sea el tiempo que necesiten los compuestos resultantes de la degradación primaria para abandonar el reactor, mayor será el efecto del craqueo secundario sobre los mismos. Por tanto, los productos obtenidos en la pirólisis pueden considerarse como la unión de los productos resultantes del craqueo primario junto con los generados en las reacciones secundarias cuya formación dependerá de la extensión que dichas reacciones tengan en el proceso global.



**Figura 14.** Etapas del proceso de degradación en un reactor de lecho fluidizado.



## 5. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS

Como se ha comentado anteriormente, en un proceso de pirólisis se obtienen tres fracciones de productos diferentes: fracción gas, líquida y sólida. La proporción en la que se produce cada una de estas fracciones depende de una serie de factores que influyen en el proceso de pirólisis y pueden modificar el rendimiento alcanzado por las mismas.

Conocer la influencia de estos parámetros resulta imprescindible puesto que pequeñas modificaciones de los mismos podrían conducir a una alteración de los resultados obtenidos e incluso a una interpretación errónea de estos resultados. A continuación se comenta brevemente el efecto de algunas de estas variables sobre los distintos productos obtenidos en un proceso de pirólisis.

- Temperatura de reacción. Es una de las variables más importantes en un proceso de pirólisis. Cuanto mayor es esta temperatura mayor será el craqueo producido, por lo que se favorecerán los productos volátiles frente al resto de compuestos generados.

Desde este punto de vista, pueden distinguirse tres zonas de temperatura de pirólisis en función del predominio de las distintas fracciones que se generan durante dicho proceso:

- Entre 220 y 330 °C: en este rango de temperaturas la fracción mayoritaria obtenida es la fracción sólida puesto que la descomposición del material tiene lugar en una baja extensión.

- Entre 330 y 450 °C: en esta zona, la fracción líquida alcanza rendimientos significativos, mientras que los compuestos gaseosos se generan en menor medida.

- Temperaturas superiores a 500 °C: se produce un mayor craqueo del material pirolizado y por tanto se obtiene un mayor rendimiento de la fracción gas.

Además de la variación en los rendimientos alcanzados por las distintas fracciones generadas, la temperatura de degradación presenta una influencia significativa en la composición de dichas fracciones.

- Velocidad de calefacción. Se pueden distinguir dos tipos de procesos extremos en función de la velocidad de calefacción utilizada: pirólisis lenta y pirólisis flash. En una pirólisis lenta, la velocidad de calefacción es del orden de K/min o incluso K/h. En este caso, la fracción sólida aumenta su rendimiento descendiendo el de gases y líquidos. En una pirólisis flash se emplean velocidades de calefacción superiores a 250 K/s y se favorece la formación de productos líquidos y gaseosos.

- Tiempo de residencia de los gases en el medio de reacción. Entre las diferentes variables que pueden influir en un proceso de pirólisis cabe destacar el tiempo de residencia de los volátiles generados en el interior del reactor. Durante el proceso de degradación del polímero, los compuestos resultantes de este craqueo deben atravesar el reactor para alcanzar la salida del mismo. En este trayecto hacia el exterior, los productos de descomposición del plástico están sometidos a una temperatura similar a la que fueron generados, por lo que el proceso de craqueo sobre estos compuestos podría continuar a lo largo del reactor, modificando la distribución de productos obtenidos en el primer paso de la descomposición del polímero.

Cuanto menor es el tiempo de descomposición, mayor influencia tiene el tiempo de residencia sobre los volátiles obtenidos. Así, por ejemplo, la degradación flash de plásticos en un reactor de lecho fluidizado tiene lugar en muy pocos segundos por lo que el tiempo de residencia en el reactor constituye un parámetro que puede afectar en gran medida el rendimiento y distribución de los productos generados [77].

- Cantidad de muestra y tamaño de partícula. Afectan fundamentalmente a la transferencia de materia y a la transmisión de calor en el reactor, ya que las partículas grandes no se calientan tan rápidamente como las pequeñas.

Existen trabajos en los que se evalúa el efecto que el tamaño de partícula presenta sobre los productos obtenidos en el proceso de pirólisis de poliestireno [78]. Los resultados de este trabajo muestran que cuanto menor es el tamaño de la partícula degradada menor es la cantidad de fracción sólida obtenida, mientras que la producción de la fracción líquida y gaseosa aumenta.

El tamaño de partícula del catalizador utilizado también puede influir en el proceso puesto que puede afectar a la efectividad de la degradación [50,79], debido a la influencia que el tamaño de poro y la acidez del catalizador tienen sobre el proceso de craqueo. Young y col. [50,77] observaron que los catalizadores con un pequeño tamaño de partícula daban lugar a una rápida degradación del material evaluado, incrementando la fracción de hidrocarburos más pesados (por encima de  $C_{12}$ ) debido a la gran actividad de sitios ácidos situados en la superficie externa del mismo. Por el contrario los catalizadores con un mayor tamaño de partícula presentaban una menor actividad y producían una fracción líquida con una distribución de átomos de carbono más estrecha.

- Densidad y humedad de la muestra. Una elevada densidad de la muestra a pirolizar provoca la captura de los productos como alquitranes conduciendo a una mayor degradación de los mismos y por tanto un descenso de producción de la fracción sólida e hidrocarburos pesados. Además si la muestra presenta un alto contenido en agua, parte del calor suministrado para la degradación de dicho material será consumida en secar la muestra y la descomposición de la misma se producirá a una temperatura inferior a la nominal favoreciéndose la formación de la fracción sólida y líquida.

Existen trabajos en los que se evalúa el calor necesario para el secado de ciertos materiales [80], constituyendo un claro ejemplo de cómo la humedad de la muestra podría provocar un aumento en la energía utilizada para la pirólisis.



- *Tipo de contacto material - catalizador.* El tipo de contacto producido entre la muestra a degradar y el catalizador utilizado puede modificar la actividad del catalizador variando la distribución de productos obtenidos en el proceso. En la bibliografía existen trabajos donde se ha evaluado la influencia de esta variable. Así, Chiu y col. [47] estudiaron la degradación de PET utilizando dos tipos de mezclas: una en la que el polímero y el catalizador se mezclaban en estado sólido hasta obtener una distribución uniforme de ambos (mezcla física) y otra en la que el polímero era impregnado con el catalizador que se encontraba en disolución acuosa (impregnación). En sus resultados mostraron que mediante un contacto de ambos materiales por impregnación era posible incrementar la extensión del craqueo del polímero reduciéndose el tiempo requerido para que dicho craqueo tuviese lugar.

Otro tipo de contacto que puede influir en los resultados obtenidos es el producido entre el catalizador utilizado y los volátiles primarios generados en el proceso de degradación. Desde este punto de vista, en muchos estudios se mantiene un contacto físico entre el catalizador y el sólido a degradar [81-83], mientras que en otros casos se evalúa lo que se conoce como “catálisis en fase vapor”, proceso en el cual el catalizador únicamente actúa sobre los volátiles primarios obtenidos al hacerlos circular a través de un lecho de catalizador, observándose claramente el efecto que este distinto tipo de contacto (catalizador-volátiles primarios) tiene sobre los productos finales de descomposición obtenidos [45,84].

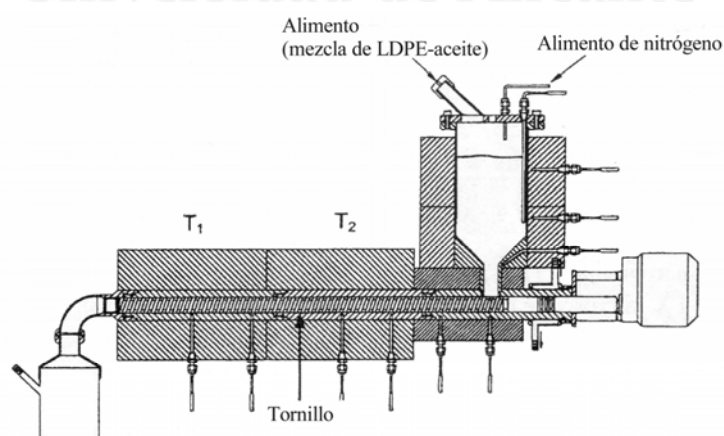
- *Tipo de reactor utilizado.* Además de todos los parámetros presentes en el proceso de degradación de materiales plásticos, un factor que tiene una influencia muy importante en los resultados obtenidos es el tipo de reactor empleado en cada caso.

En la bibliografía existen una gran cantidad de trabajos de pirólisis, tanto térmica como catalítica, donde se emplean diferentes tipos de reactores. Factores como el tiempo de residencia, el tipo de contacto entre el polímero a degradar y el catalizador, etc, tendrán mayor o menor influencia sobre los resultados obtenidos en función del diseño del reactor utilizado, por lo que la comparación entre diversos trabajos existentes en la bibliografía resulta, en ocasiones, complicado.

Entre los distintos tipos de reactores más utilizados en la bibliografía se pueden destacar los siguientes:

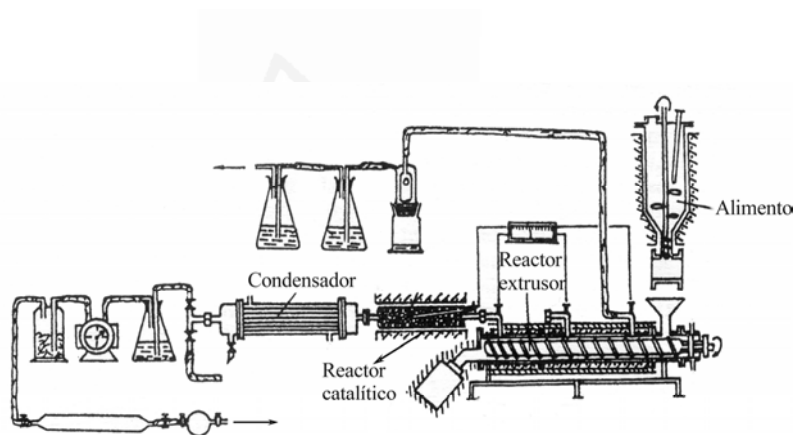
- Reactor de tonillo
- Reactor extrusor
- Reactor de tanque agitado
- Reactor de lecho fijo
- Autoclave
- Reactor de esferas
- Reactor “riser”
- Reactor de lecho fluidizado

El *reactor de tornillo* consiste en un tornillo sobre el que se deposita la muestra rodeado de un horno calefactor. Mediante el movimiento giratorio del tornillo, la muestra a degradar va circulando a lo largo de las zonas calientes del horno donde se produce el craqueo del material. Este reactor ha sido utilizado para la degradación de LDPE [54,85], o mezclas de LDPE y aceite lubricante [46]. Este tipo de sistema permite trabajar de forma continua, así como evaluar el efecto del tiempo de residencia en el reactor sobre los productos generados únicamente modificando la velocidad de giro del tornillo.



**Figura 15.** Diagrama esquemático de un reactor de tornillo.

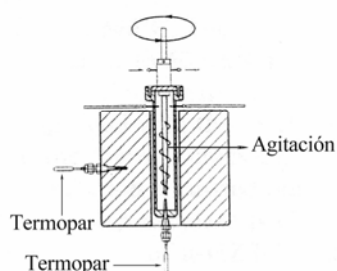
El *reactor extrusor* tiene un fundamento similar, estando constituido por un sistema de giro rodeado por un horno que calienta dicho sistema. El material fundido es introducido en el reactor extrusor donde se produce una primera descomposición del material original. Los productos generados de este modo pueden ser conducidos a un segundo reactor para continuar la descomposición térmica o catalítica del material introducido en el sistema. Este reactor ha sido utilizado por Vasile y col. [28] para la degradación de una mezcla de polímeros (HDPE, LDPE, PP, PS, ABS y PET) evaluando el efecto de la zeolita HZSM-5 y la zeolita resultante de la modificación de HZSM-5 con ácido ortofosfórico (PZSM-5) sobre los productos de descomposición obtenidos.



**Figura 16.** Diagrama esquemático de un reactor extrusor.

El *reactor de tanque agitado* está provisto de un sistema de agitación en el interior cuyo objetivo es conseguir un craqueo uniforme del material introducido. Van Grieken y col. [82] utilizaron este tipo de reactor para la degradación térmica de polietileno de alta y baja densidad. Sus resultados mostraron que empleando LDPE y temperaturas de calefacción comprendidas entre 360 y 420 °C se obtenía un producto blanco sólido (ceras) que presentaba un alto contenido de olefinas. Por su parte, la degradación de HDPE requirió temperaturas más elevadas para la generación de dichas ceras debido a la menor reactividad de este polímero.

Una modificación de este tipo de reactor fue realizada por Murata y col [86] quienes introdujeron presión en el proceso de degradación térmica del polietileno, observando un descenso en la velocidad de descomposición del polímero cuando la presión utilizada en el proceso era elevada.



**Figura 17.** Diagrama esquemático de un reactor de tanque agitado.

Del mismo modo, Murata y col. [87], García y col. [88], Lee y col.[89,90], Zhou y col. [51], G. de la Puente [91] y Serrano y col. [83] utilizaron sistemas basados en este tipo de reactor de tanque agitado para la descomposición de diferentes polímeros, empleando para ello diversos tipos de catalizadores, como FCC, un catalizador híbrido ZSM-5/MCM-41, ZSM-5 modificado con lantánidos (LaZSM-5 o DeLaZSM-5), etc.

Las principales características del reactor de *lecho fijo* han sido comentadas anteriormente (apartado 4.1.). Este tipo de reactor ha sido utilizado en multitud de trabajos para la degradación de muy diversos tipos de materiales: polietileno de alta y baja densidad [12,20,31,92-96], poliestireno [76,95,97,98], polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) [99], polipropileno [95,96,100,101], cera de polietileno [35,62], mezclas de diversos polímeros [13,102-104], diversos tipos de aceites [61,105-108] y alquitrán [109]. Se ha utilizado para evaluar el efecto de muy diversos tipos de catalizadores como HZSM-5 modificada con molibdeno [110,111], con paladio [112,113], con ácido ortofosfórico [27], etc.

Una aplicación muy utilizada de este tipo de reactor es la conocida como degradación catalítica en fase vapor. En este tipo de craqueo se coloca el catalizador en el interior del reactor a una cierta distancia del polímero a degradar. De esta forma cuando el material se craquea únicamente los vapores generados de esta descomposición térmica alcanzan el lecho de catalizador evaluándose únicamente el efecto catalítico sobre los gases procedentes del craqueo térmico, no sobre el polímero inicial. Con este tipo de estudios es posible evaluar la influencia de la actividad catalítica al utilizar dos tipos de contacto diferentes entre el catalizador y el material a degradar (catalizador-volátiles primarios o catalizador-sólido) [23,27,80,83,114-117].

Los equipos de *termogravimetría (TG)* constituyen un tipo de reactor de lecho fijo. Este tipo de sistemas han sido muy utilizados en la evaluación de la actividad catalítica de ciertos materiales, así como en diversos estudios cinéticos de descomposición [118-130].

Los reactores conocidos como tipo *MAT (reactor de lecho fijo de microactividad)* se han utilizado principalmente en estudios de degradación de productos derivados del petróleo [131-137].

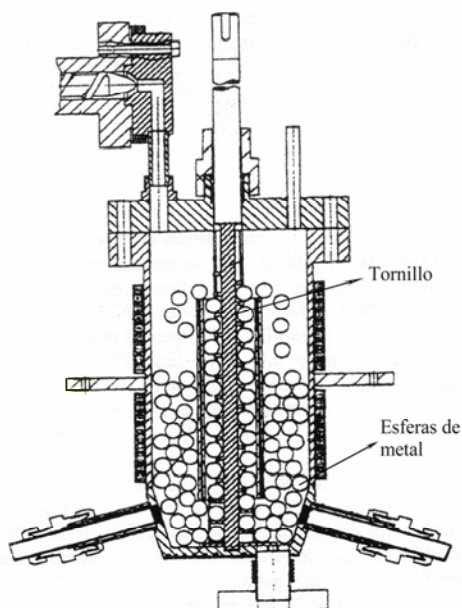
Otro tipo de reactor de lecho fijo se conoce como *reactor pyroprobe* y está constituido por un horno horizontal en el cual se introduce un capilar de cuarzo que contiene la muestra a degradar. El capilar se rodea de una resistencia de platino. Capilar y resistencia se introducen en el horno y se les aplica una elevada rampa de calefacción dando lugar a una pirólisis flash. Durante el proceso de descomposición el lecho del material a degradar no se mueve. Existen diversas ventajas en la utilización de técnicas de pirólisis flash empleando un reactor pyroprobe como es el caso de la poca cantidad de muestra utilizada y la posibilidad de automatizar el proceso, haciendo que estas técnicas resulten muy adecuadas en ciertas aplicaciones [138,139]. Como consecuencia de la elevada velocidad de calefacción utilizada, el tiempo que pasan los volátiles generados en la zona caliente del reactor es muy bajo, pudiendo considerarse los resultados obtenidos en este reactor como representativos de las reacciones primarias de descomposición.

Muy similar a un reactor pyroprobe es el sistema conocido como *pirolizador de punto de Curie* [140]. Este reactor también se utiliza para alcanzar elevadas velocidades de calefacción y tiempos de reacción breves. En este reactor la muestra se coloca en un

recipiente fabricado de un material ferromagnético que es sometido a un campo electromagnético. La temperatura final se alcanza a la temperatura a la cual el portamuestras cambia su carácter de ferromagnético a paramagnético (temperatura de Curie). En este punto la temperatura se controla para evitar el sobrecalentamiento de la muestra. Al igual que en un reactor pyroprobe, el tiempo de residencia de los volátiles es muy bajo por lo que las reacciones secundarias producidas pueden considerarse despreciables.

La *autoclave* también se ha utilizado en multitud de estudios en los que la presión es un factor a tener en cuenta durante el proceso de descomposición [141-144].

Un tipo de reactor diferente a los comentados hasta ahora es el conocido como *reactor de esferas* [145,146]. Está constituido por un recipiente que contiene en su interior un lecho de esferas de metal. Por la parte superior del reactor se halla colocado un tornillo que mediante su movimiento giratorio provoca la circulación de las esferas en sentido ascendente. Este movimiento de las esferas metálicas favorece la transmisión de calor durante el proceso de degradación, reduciendo la energía necesaria para que la descomposición del material evaluado tenga lugar.



**Figura 18.** Diagrama esquemático de un reactor de esferas.

El reactor “riser” se basa en la circulación interna de un material (catalítico o no) colocado en la parte inferior del cuerpo del reactor. En la parte superior del mismo se coloca una turbina cuyo movimiento genera un vacío en el interior del reactor que provoca el movimiento del material. El vacío producido promueve la ascensión del material que posteriormente vuelve a descender completando un movimiento circulatorio en el reactor y provocando la fluidización del material contenido en él.

La muestra a degradar se introduce en el reactor poniéndose en contacto con el material fluidizado.

Un ejemplo de un reactor de este tipo a escala de laboratorio se muestra en la figura 19. En este diseño se ha introducido una canasta o recipiente en la cual se coloca el material que estará fluidizado durante el proceso de descomposición.



**Figura 19.** Diagrama esquemático de un reactor "riser" (a escala de laboratorio).

En la bibliografía existen trabajos en los que se emplea este tipo de reactor principalmente en la degradación de muestras de fuel o de mezclas de polímeros y fuel [45,147-149].

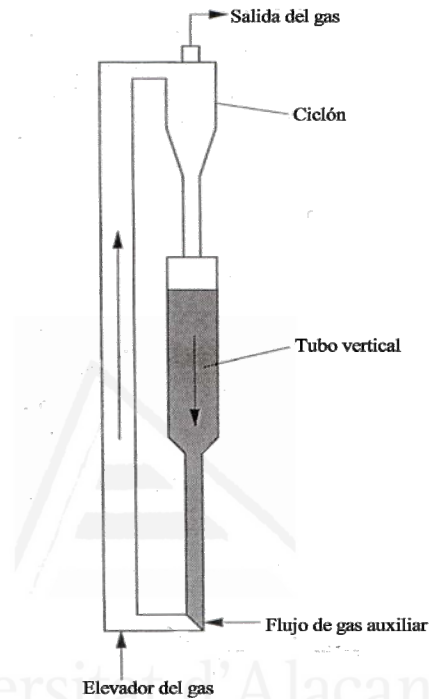
El *reactor de lecho fluidizado* es un tipo de reactor muy utilizado en los procesos de degradación debido a sus buenas características de transferencia de calor y de materia que provocan una aceleración de la reacción involucrada en el proceso [7,19,81,150-154].

Existen multitud de trabajos en los cuales se han utilizado reactores de este tipo en el craqueo térmico y catalítico de diversos tipos de materiales, desde polímeros como polietileno [7,9,72,151,152,154-159], poliestireno (PS) [81], polipropileno [160], polimetilmetacrilato (PMMA) [161], mezclas de varios plásticos [19,25,162,163], hasta caucho sintético [164], aceite mineral [165,166], goma [167] o biomasa [168].

Las condiciones de operación y las dimensiones de los distintos reactores de lecho fluidizado empleados son muy diversas, pudiendo trabajar de forma continua o discontinua, presentar características similares a los reactores utilizados a gran escala [169], alterar la atmósfera de reacción para llevar a cabo una pirólisis oxidativa [170-172], etc. La gran versatilidad de utilización de estos sistemas, junto con las mejoras evidentes derivadas del uso de reactores de lecho fluidizado comentadas anteriormente, han provocado que este



tipo de sistemas haya sido objeto de numerosas modificaciones de diseño para adaptarlos a las necesidades concretas requeridas en cada caso. Un ejemplo de estas modificaciones se encuentra en el conocido como *reactor de lecho fluidizado circulante (CFB)*.

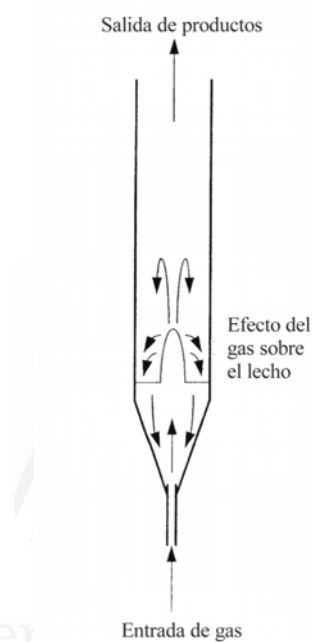


**Figura 20.** Diagrama esquemático de un reactor de lecho fluidizado circulante (CFB).

Este tipo de reactor se basa en la circulación del lecho fluidizado junto con los productos de reacción. Se emplea un régimen de fluidización rápida que impulsa a las partículas sólidas constituyentes del lecho hacia arriba, fuera del cuerpo del reactor. Dichas partículas alcanzan un ciclón donde se separan de los productos gaseosos generados, pudiendo ser éstos recogidos para su posterior análisis. Las partículas del lecho que han llegado al ciclón son devueltas al reactor [153, 173].

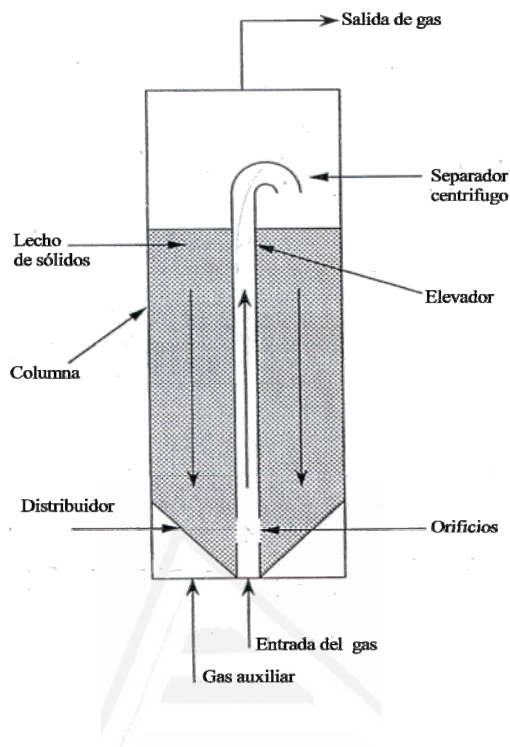
Un caso similar al CFB está constituido por el reactor conocido como “*spouted bed*”. En este reactor, al igual que en el sistema comentado anteriormente, una corriente de gas se

introduce por la parte inferior del reactor, impulsando las partículas del lecho hacia arriba. A diferencia del CFB, esas partículas no son arrastradas abandonando el cuerpo del reactor, únicamente experimentan un movimiento circulatorio ascendente y descendente en el reactor [170,174,175].



**Figura 21.** Diagrama esquemático de un reactor “spouted bed” (lecho en surtidor).

Otra variedad de reactor de lecho fluidizado se conoce como *reactor de lecho fluidizado con recirculación interna (ICFB)*. Constituye una adaptación del reactor de lecho fluidizado circulante (CFB). En este caso, y al igual que en el reactor CFB, los productos de reacción y el sólido que constituye el lecho fluidizado son impulsados juntos a través de un conducto, para posteriormente evacuar los productos gaseosos generados y recircular el lecho al interior del reactor. La modificación que presenta este tipo de reactor con respecto al CFB es que el conducto por el cual se eleva la mezcla lecho + productos generados se encuentra en el interior del propio lecho fluidizado [153].

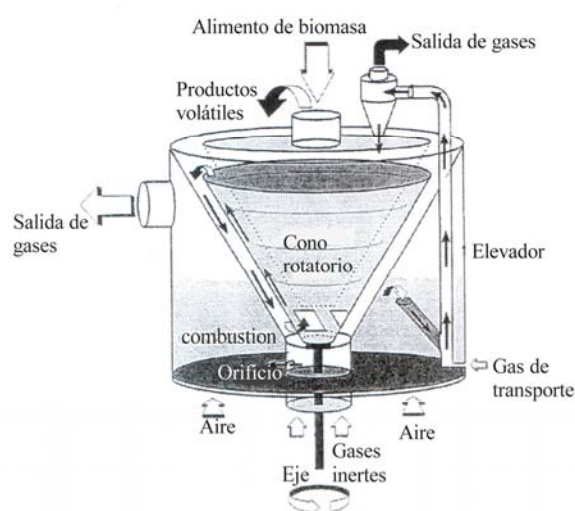


**Figura 22.** Diagrama esquemático de un reactor de lecho fluidizado con recirculación interna (ICFB).

Este tipo de reactor resulta especialmente útil en procesos que requieren el empleo de tiempos de residencia cortos, permitiendo elevar el rendimiento de olefinas al evitar su degradación a parafinas.

El *reactor de cono rotatorio* está basado en la circulación interna del lecho fluidizado debido a la acción de fuerzas centrífugas. Consta de un cono dotado de movimiento rotacional parcialmente sumergido en un lecho fluidizado de arena. En la parte inferior del cono se encuentra una abertura por la cual son impulsadas las partículas del lecho hacia el interior del mismo. Una vez en el interior, estas partículas son sometidas al movimiento rotacional del cono y debido a las fuerzas centrífugas, ascienden por él. Finalmente, caen por la parte superior del cono volviendo al lecho fluidizado donde se encontraban inicialmente, completando el bucle de circulación interna en el que está basado este tipo de

reactor. Los productos volátiles generados en la pirólisis son evacuados por la parte superior del cono.



**Figura 23.** Diagrama esquemático de un reactor de cono rotatorio acoplado con una zona de combustión (IFB).

El carbón producido durante la pirólisis flash se separa de los productos volátiles mediante un ciclón. Con la intención de aprovechar la combustión de este carbón como fuente de energía para el proceso de pirólisis, es posible acoplar al sistema una zona de combustión externa al cono. Con este fin, parte de la arena del lecho y el carbón generado se transportan a esta zona donde ambos se calientan en atmósfera de aire y la arena, una vez limpia, se recircula al reactor de pirólisis. De esta forma, en un solo reactor se combinan una zona de pirólisis donde la reacción que tiene lugar es endotérmica y otra zona de combustión donde se genera parte de la energía necesaria para que el proceso de craqueo tenga lugar reduciéndose el consumo energético global. Esta combinación cono rotatorio – zona de combustión se muestra en la figura 23 [176].

Debido a las características particulares de diseño de todos los reactores comentados anteriormente, los productos obtenidos empleando cualquiera de ellos dependerán de los parámetros de operación que más influencia tengan en cada caso. De este modo, por ejemplo, en un reactor de lecho fluidizado, el valor del tiempo de residencia de los volátiles generados en el interior del reactor influirá de manera significativa en la distribución de productos obtenidos, mientras que en un reactor pyroprobe el valor de esta variable es prácticamente nulo. Del mismo modo, el tipo de contacto entre el polímero a degradar y el catalizador utilizado podrá modificar los compuestos generados utilizando un reactor de lecho fluidizado donde los sólidos están en continuo movimiento, mientras que en el caso de un reactor de lecho fijo ese parámetro no deberá alterar los productos generados puesto que los sólidos introducidos en él se encuentran siempre en la misma posición y con la misma efectividad de contacto.

Conocer los efectos de estas variables sobre los productos generados es uno de los objetivos de este trabajo de investigación ya que los resultados finales obtenidos durante la pirólisis de plásticos corresponden a la suma de los efectos individuales de cada una de las variables que intervienen en el proceso. Por todo esto, si se pretende extrapolar los resultados generados a nivel de laboratorio a escala industrial, resulta de vital importancia utilizar reactores lo más similares posibles a los empleados a gran escala, puesto que de lo contrario, la influencia de los distintos parámetros de operación podrá ser diferente, provocando que los resultados obtenidos no sean comparables en ambos casos.

## 6. MECANISMOS DE DEGRADACIÓN DEL POLIETILENO

Fundamentalmente se pueden distinguir dos mecanismos bien diferenciados de degradación del polietileno, según haya o no catalizador presente: mecanismo térmico y mecanismo catalítico. A continuación se detallan las distintas reacciones involucradas en cada una de las etapas constituyentes de ambos mecanismos.

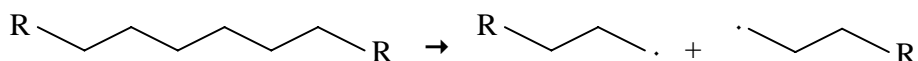
### 6.1. MECANISMO TÉRMICO DE DEGRADACIÓN

El mecanismo de degradación térmico del polietileno ha sido descrito ampliamente en la bibliografía.

De forma general, la descomposición térmica de las poliolefinas se describe como un mecanismo que tiene lugar a través de la formación de radicales libres. Está compuesto de las etapas de iniciación, propagación y terminación propias de un mecanismo de estas características [164], donde las reacciones de abstracción de hidrógeno ocupan un papel importante en las distintas etapas que componen el proceso [15,102].

Las diferentes reacciones involucradas en un mecanismo radicalario podrían describirse del siguiente modo:

a) *Iniciación*: consiste en la rotura inicial del polímero dando lugar a los radicales primarios que pueden contener varios átomos de carbono.



Esta iniciación puede tener lugar en enlaces carbono-carbono débiles de la cadena, en impurezas presentes en la misma, etc. Como resultado, los productos iniciales, a partir de los cuales continuará el proceso radicalario, variarán de una cadena a otra obteniéndose un amplio abanico de posibilidades [7].

b) *Propagación*: es una etapa en la que pueden tener lugar varias reacciones. Una posibilidad es que se produzca una rotura en posición  $\beta$  del radical primario formado en la etapa de iniciación que conduce a la obtención del monómero constituyente del material degradado y un nuevo radical.



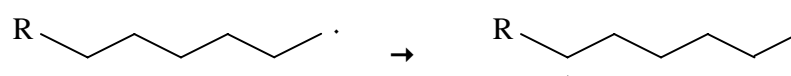
El radical generado debido a esta rotura debe estabilizarse, proceso que se lleva a cabo mediante la transferencia de hidrógeno. Esta transferencia puede ser inter- o intramolecular.

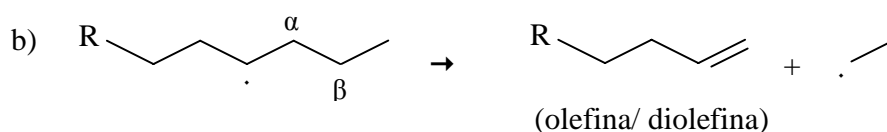
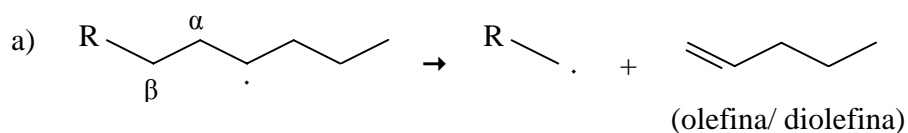
Las reacciones de las dos posibles rutas de estabilización y transferencia se muestran a continuación:

- Ruta 1:

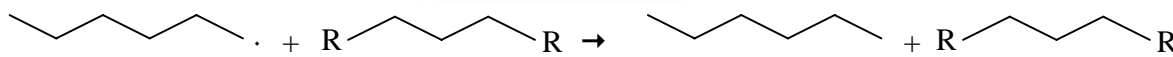
Consta de dos pasos y da lugar a un compuesto insaturado:

1. Transferencia intramolecular de hidrógeno, implica el paso de un hidrógeno de un carbono a otro dentro de la misma molécula.



2. Rotura del enlace en posición  $\beta$  respecto al radical:- Ruta 2:

Consta de un único paso, la transferencia intermolecular que supone la abstracción de un hidrógeno de una cadena cercana, dando como resultado un compuesto saturado.



En general, en el caso del polietileno, el mecanismo de transferencia intramolecular está muy favorecido debido a la enorme cantidad de hidrógenos que se encuentran en la cadena de polímero a degradar, siendo el proceso mayoritario.

Las reacciones de formación de monómeros así como de transferencia de hidrógeno que aparecen en esta etapa de propagación están muy influidas por factores como la temperatura o la presión así como por la cantidad de hidrógenos presentes en la molécula [21,178,179]. A elevadas temperaturas la reacción de generación de monómero o rotura  $\beta$  está mucho más favorecida que a temperaturas moderadas y se generan un mayor número de radicales cortos que tienden a evolucionar a través de la reacción que produce parafinas (transferencia intermolecular). Por otra parte, si la molécula cuenta con abundancia de hidrógenos las reacciones de transferencia y posterior rotura en  $\beta$  (ruta 1) se verán



favorecidas frente a las roturas  $\beta$  que pueden generar monómeros por lo que el rendimiento obtenido de este producto será reducido [178,180]. Además, la naturaleza del material a degradar también influye en los productos obtenidos pudiendo obtenerse en esta etapa cantidades considerables del monómero constituyente del polímero, resultado de la primera de las roturas del radical primario.

Como resultado de la combinación de todos los procesos de estabilización se obtienen, en mayor o menor medida como productos de la etapa de propagación, un compuesto saturado, uno insaturado y un nuevo radical libre, que podrá seguir cualquiera de las rutas comentadas anteriormente o continuar por la etapa de terminación.

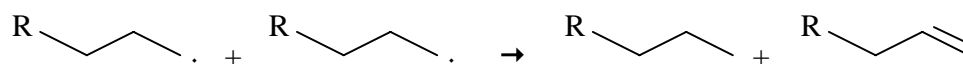
c) *Terminación*: es la etapa en la que se produce la recombinación de radicales.

Principalmente se pueden destacar dos tipos de reacciones que pueden tener lugar en la etapa final de la degradación del polietileno: recombinación y desproporción [179].

- Recombinación: consiste en la unión de dos radicales para la generación de una nueva molécula.



- Desproporción: en este tipo de reacción, los dos radicales involucrados se combinan dando lugar a un alcano y una olefina como producto final.



De forma general, ya que la degradación térmica sigue un mecanismo radicalario donde la estabilidad de los radicales involucrados determina las reacciones favorecidas en cada una de las etapas, el tipo de material a degradar influye en las distintas etapas del proceso.

En el caso concreto del polietileno, donde abundan las cadenas laterales, las transferencias intramoleculares producidas favorecen los radicales terciarios debido a que son más estables que los primarios o los secundarios. Este hecho hace que en la etapa de propagación se favorezcan las reacciones de estabilización por transferencia frente a las roturas  $\beta$  iniciales que dan lugar al monómero. Como resultado de esta vía preferencial, la cantidad de monómero obtenido no es apreciable, obteniéndose como resultado de este proceso de degradación térmica una mezcla de hidrocarburos saturados e insaturados de distinta longitud [7,22,94,123,178,180]. Es por ello que la degradación térmica del polietileno no resulta adecuada para la obtención de cantidades apreciables de eteno, siendo necesaria la mejora de este proceso para la generación preferencial de este producto de gran interés industrial.

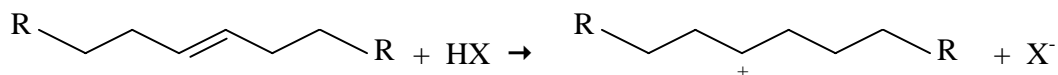
## 6.2. MECANISMO CATALÍTICO DE DEGRADACIÓN

El mecanismo de degradación catalítico de plásticos se asimila a un mecanismo iónico, que involucra diferentes tipos de reacciones elementales. Este mecanismo puede ser descrito a través de las diferentes etapas que se muestran a continuación.

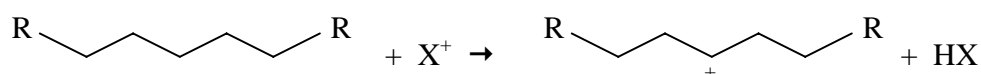
a) *Iniciación*: en este proceso, el primer paso tiene lugar en la superficie de la zeolita. Las macromoléculas del polímero reaccionan en los sitios activos de la superficie externa de los cristales del catalizador debido a que presentan un tamaño demasiado grande como para penetrar en los canales del mismo [156,181].

En este primer paso, pueden tener lugar dos reacciones: la abstracción de un hidruro de la molécula de polímero debido a la acción de los sitios ácidos de Lewis, o bien la adición de un protón a los enlaces carbono-carbono de la molécula por la acción de los centros ácidos de Brönsted [94]. Esta reacción puede tener lugar preferentemente sobre defectos de la cadena del polímero, como es el caso de enlaces olefínicos [150].

- Adición de un protón:

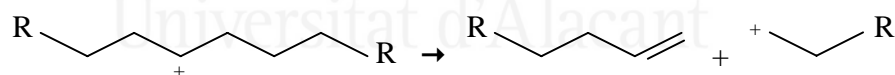


- Abstracción de un hidruro:



Este proceso de abstracción también puede estar provocado por una cadena iónica ( $\text{R}^+$ ) de bajo peso molecular existente en el medio de reacción.

Los iones generados de este modo pueden estabilizarse mediante reacciones de transferencia de hidrógeno, isomerización, etc. o bien una rotura en posición  $\beta$  respecto a la carga positiva, dando lugar a una olefina y un nuevo compuesto iónico [94,150,152].



b) *Propagación:* los productos obtenidos de la rotura inicial reducen su longitud a través de sucesivos ataques por parte de los centros ácidos del catalizador o de cadenas iónicas, conduciendo a un oligómero de menor tamaño (aproximadamente  $\text{C}_{30}$ - $\text{C}_{80}$ ). Estos fragmentos del polímero, difunden hacia el interior de la zeolita y continúan reaccionando en los centros ácidos internos mediante reacciones secundarias [31,51], dando lugar a cadenas más ligeras que provocan la formación de una fracción gaseosa por un lado y una fracción líquida (aproximadamente  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{25}$ ) por otro [150].

Dado que estas reacciones tienen lugar principalmente en el interior de los poros del catalizador, el tamaño de los mismos resulta de vital importancia en la selección de los productos obtenidos.

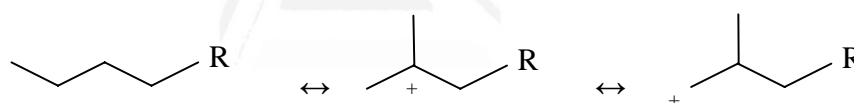
Las principales reacciones en la etapa de propagación del mecanismo catalítico se describen detalladamente a continuación [62,182]:

- Isomerización: es un tipo de reacción que tiene lugar rápidamente en presencia de catalizadores. Pueden producirse dos tipos de isomerizaciones en las reacciones que involucran carbocationes, isomerización de carga o isomerización de un sustituyente a lo largo de la cadena.

La isomerización de carga tiene lugar a través de la transferencia de átomos de hidrógeno, tendiendo a favorecer la generación de iones más estables.

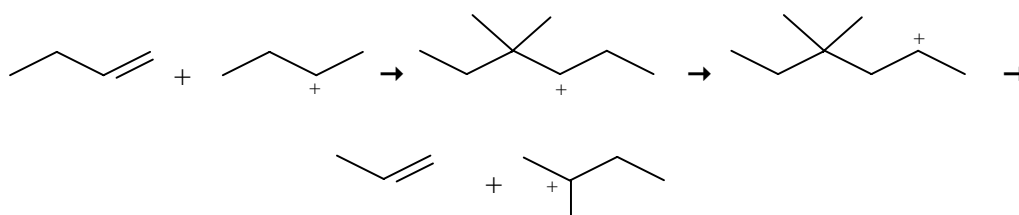


La isomerización de un sustituyente conduce a la generación de iones ramificados.



- Alquilación: constituye el proceso contrario del craqueo catalítico. A temperaturas de reacción inferiores a 400 °C, este proceso es el dominante sobre la reacción de craqueo en la mayoría de materiales, mientras que a temperaturas elevadas se favorece la degradación del material evaluado.

- Desproporciónación: supone la formación de un enlace carbono-carbono entre un carbocatión y una olefina, seguido de un reordenamiento de la molécula y la rotura en  $\beta$  de la misma dando lugar a otra olefina y un nuevo carbocatión.

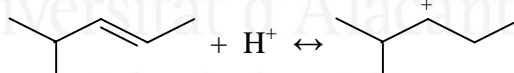


- Ciclación y aromatización: es la reacción contraria al craqueo de cicloparafinas. Tiene lugar a través de las olefinas existentes en el medio de reacción, quienes a través de reacciones de deshidrogenación, dan lugar a la formación de compuestos aromáticos.

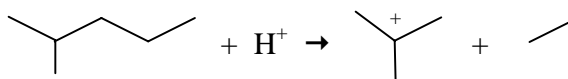
Un ejemplo del mecanismo de craqueo catalítico se encuentra en el trabajo realizado por Beirnaert y col. [183] quienes degradaron 2,2,4-dimetilpentano sobre zeolita USY. En este estudio se comenta que el mecanismo de degradación catalítico está compuesto sobre todo por reacciones de rotura protolítica (rotura de una cadena por adición de un protón) si el producto a degradar es un alcano, mientras que si el material original es una olefina, las reacciones de protonación (adición de un protón a un doble enlace) serán las dominantes en el mecanismo de craqueo.

En este trabajo se muestra que el proceso comienza con la formación de iones carbeno ( $\sim\text{CH}_2^+$ ) en los sitios ácidos de Brönsted de la superficie del catalizador a través de reacciones de protonación o de rotura protolítica.

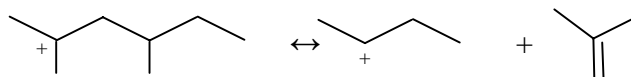
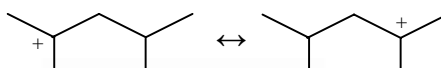
- Protonación (olefinas):



- Rotura protolítica (parafinas):



El ión formado dará lugar a un número limitado de reacciones como puede ser la rotura  $\beta$  con la consiguiente formación de una olefina y un pequeño ion, o bien la isomerización que conduce a la localización de la carga en un carbono diferente al que se encontraba inicialmente.

- Rotura  $\beta$ :- Isomerización:

Existen trabajos en los que se expone un mecanismo diferente que no considera la acción de los sitios ácidos. Así, Sakata y col. [84] afirmaron que la degradación catalítica estaba más influida por la forma de los huecos del catalizador que por la presencia de sitios ácidos en el mismo. En su estudio utilizaron FSM como catalizador, compuesto que no contiene ningún sitio ácido y sin embargo produjo una notable aceleración en el proceso de degradación de polietileno (PE) y polipropileno (PP) evaluado. En este estudio se afirma que los poros presentes en materiales similares al utilizado en este trabajo actúan como pequeños reactores donde los radicales presentan una vida mayor que en el medio de reacción. De este modo, los radicales generados térmicamente permanecen como tales en los poros del catalizador quien acelera la degradación de los mismos. Este hecho puede explicar que los productos obtenidos en este estudio fuesen muy similares a los que se obtenían en una degradación térmica realizada a mayor temperatura.



## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. J.López Garrido, J. Pereira Martínez, R. Rodríguez Acosta, “*Eliminación de los residuos sólidos urbanos*”, editores técnicos asociados, S.A., Barcelona, 1980.
- [2]. R.J. Ehrig, “*Plastics recycling, Products and Processes*”, Hanser publishers, Munich, 1992.
- [3]. Asociación de plásticos manufacturados en Europa (APME), “*Análisis de la consumición y recuperación de plásticos en Europa*”, 2002-2003 y 2003-2005.
- [4]. B. Gnauck, P. Fründt, “*Introducción a la Química de los plásticos*”, 3ª edición, Hanser, Hünchen, Wien, 1991.
- [5]. S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, P. Bréant, J-M. Tremillon, “*A zeolite synergistic agent in new flame retardant intumescent formulations of polyethylenic polymers-study of the effect of the constituent monomers*” *Polymer Degradation and Stability*, **54**, 275-287 (1996).
- [6]. F. Sanabria Celis (traductor), “*Tratamiento de los residuos urbanos*”, Instituto de estudios de administración local, Madrid, 1976.
- [7]. P.T. Williams, E. A. Williams, “*Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 107-126 (1999).
- [8]. J. M. Arandes, I. Abajo, D. López-Valerio, I. Fernández, M. J. Azkoiti, M. Olazar, J. Bilbao, “*Transformation of several plastic wastes into fuels by catalytic cracking*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 4523-4529 (1997).



- [9]. G. Luo, T. Suto, S. Yasu, K. Kato, “*Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed*” *Polymer Degradation and Stability*, **70**, 97-102 (2000).
- [10]. D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, L. Morselli, R. Orsi, “*Thermal and catalytic cracking of a LDPE-EVA copolymer mixture*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-69**, 481-494 (2003).
- [11]. J-R. Kim, J-H. Yoon, D-W. Park, “*Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene*”, *Polymer Degradation and Stability*, **76**, 61-67, (2002).
- [12]. G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer, “*Catalytic degradation of high-density polyethylene on an ultrastable-Y zeolite. Nature of initial polymer reactions, pattern of formation of gas and liquid products, and temperature effects*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**, 1203-1208, (2000).
- [13]. D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, “*Catalytic cracking of a polyolefin mixture over different acid solid catalysts*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**, 1177-1184, (2000).
- [14]. J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, E. Garagorri, J. A. Fernández, “*Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta*”, *Polymer Degradation and Stability*, **69**, 11-16, (2000).
- [15]. N. Kiran, E. Ekinici, C. E. Snape, “*Recycling of plastics wastes via pyrolysis*”, *Resources, Conservation and Recycling*, **29**, 273-283, (2000).
- [16]. D. Boavida, P. Abelha, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, “*Co-combustion of coal and non-recyclable paper and plastic waste in a fluidized bed reactor*”, *Fuel*, **82**, 1931-1938, (2003).
- [17]. T. Randall Curlee, S. Das, “*Plastic wastes. Manegement, control, recycling and disposal*” US. Environmental Protection Agency (EPA), *Pollution Technology Review*, N° 201, Noyes Data Corporation, USA, 1991.
- [18]. S. F. Sodero, F. Berruti, L. A. Behie, “*Ultraprolytic cracking of polyethylene-a high yield recycling method*”, *Chemical Engineering Science*, **51**, 2805-2810, (1996).

- [19]. E. A. Williams, P. T. Williams, “*Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastics waste*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **40-41**, 347-363, (1997).
- [20]. G. Manos, I. Y. Yusof, N. Papayannakos, N. H. Gangas, “*Catalytic cracking of polyethylene over clay catalysts. Comparison with an ultrastable Y zeolite*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**, 2220-2225, (2001).
- [21]. E. Joo, S. Park, M. Lee, “*Pyrolysis reaction mechanism for industrial naphta cracking furnaces*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**, 2409-2415, (2001).
- [22]. Y.-H. Seo, K-H. Lee, D-H. Shin, “*Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**, 383-398, (2003).
- [23]. R. Bagri, P. T. Williams, “*Catalytic pyrolysis of polyethylene*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **63**, 29-41, (2002).
- [24]. Y-H. Seo, D-H Shin, “*Determination of paraffin and aromatic hydrocarbon type chemical in liquid distillates produced from the pyrolysis process of waste plastics by isotope-dilution mass spectrometry*”, *Fuel*, **81**, 2103-2112, (2002).
- [25]. W. Kaminsky, H. Schmidt, C. M. Simon, “*Recycling of mixed plastics by pyrolysis in a fluidised bed*”, *Macromolecular Symposium*, **152**, 191-199, (2000).
- [26]. A. Marcilla, A. Gómez, J. A. Reyes-Labarta, A. Giner, F. Hernández, “*Kinetic study of polypropylene pyrolysis using ZSM-5 and an equilibrium fluid catalytic cracking catalyst*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-69**, 467-480, (2003).
- [27]. P. Onu, C. Vasile, S. Ciocîlteu, E. Iojoiu, H. Darie, “*Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **49**, 145-153, (1999).
- [28]. C. Vasile, H. Pakdel, B. Mihai, P. Onu, H. Darie, S. Ciocîlteu, “*Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **57**, 287-303, (2001).
- [29]. W. Zhao, S. Hasegawa, J. Fujita, F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuuchi, J. Sun, S. Nishimoto, “*Effect of irradiation on pyrolysis of polypropylene in the presence of zeolites*”, *Polymer Degradation and Stability*, **53**, 199-206, (1996).

[30]. Y. Uemichi, Y. Kashiwaya, M. Tsukidate, A. Ayame, H. Kanoh, “*Product distribution in degradation of polypropylene over silica-alumina and CaX zeolite catalysts*”, Bulletin of the Chemical Society of Japan., **56**, 2768-2773, (1983).

[31]. G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer, “*Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures*”, Industrial & Engineering Chemistry Research, **39**, 1198-1202, (2000).

[32]. [http://www.repsolypf.com/manual combustible/capitulo2](http://www.repsolypf.com/manual%20combustible/capitulo2)

[33]. V. Érij, M. Rásina, M. Rudin, “*Química y Tecnología del petróleo y del gas*”, Ed. Mir., Moscú, 1988.

[34]. R. A. Meyers, “*Handbook of petroleum refining processes*”, 3<sup>a</sup> edición, McGraw-Hill Handbooks, New York, 2004.

[35]. A. Aitani, T. Yoshikawa, T. Ino, “*Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition*”, Catalysis Today, **60**, 111-117, (2000).

[36]. M. A. Abul-Hamayel, “*Effect of feedstocks on high-severity fluid catalytic cracking*”, Chemical Engineering Technology, **25**, 65-70, (2002).

[37]. M. R. Saeed, H. H. Redhwi, T. Okuhara, T. Ino, “*FCC Downer pilot plant at kfupm: a first experience*”, Alzo Nobel Workshop on Testing of FCC Catalysts, pages 1-12.

[38]. D. Wallenstein, R. H. Harding, “*The dependence of ZSM-5 additive performance on the hydrogen-transfer activity of the REUSY base catalyst in fluid catalytic cracking*”, Applied Catalysis A: General, **214**, 11-29, (2001).

[39]. J. Verstraete, V. Coupard, C. Thomazeau, P. Etienne, “*Study of direct and indirect naphtha recycling to a resid FCC unit for maximum propylene production*”, Catalysis Today, **106**, 62-71, (2005).

[40]. J. M. Arandes, J. Ereña, J. Bilbao, D. López-Valerio, G. De la Puente, “*Valorization of polyolefins dissolved in light cycle oil over HY zeolites under fluid catalytic cracking unit conditions*”, Industrial & Engineering Chemistry Research, **42**, 3952-3961, (2003).

[41]. J. G. Speight, “*Handbook of petroleum products analysis*”, John Willey & Sons, Inc. publication, Hoboken New Jersey, 2002.

- [42]. J. S. Buchanan, “*The chemistry of olefins production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units*”, *Catalysis Today*, **55**, 207-212, (2000).
- [43]. G. de la Puente, C. Klocker, U. Sedran, “*Conversion of waste plastics into fuel: Recycling polyethylene in FCC*”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **36**, 279-285, (2002).
- [44]. M. F. Ali, M. N. Siddiqui, “*Thermal and catalytic decomposition behaviour of PVC mixed plastic waste with petroleum residue*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **74**, 282-289, (2005).
- [45]. J. M. Arandes, J. Ereña, M. J. Azkoiti, M. Olazar, J. Bilbao, “*Thermal recycling of polystyrene and polystyrene-butadiene dissolved in a light cycle oil*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**, 747-760, (2003).
- [46]. D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, E. Garagorri, “*Performance of a continuous screw kiln reactor for the thermal and catalytic conversion of polyethylene-lubricating oil base mixtures*”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **44**, 95-105, (2003).
- [47]. S. J. Chiu, W. H. Cheng, “*Thermal degradation and catalytic cracking of poly(ethyleneterephthalate)*”, *Polymer Degradation and Stability*, **63**, 407-412, (1999).
- [48]. A. Marcilla, A. Gómez, J. A. Reyes-Labarta, “*MCM-41 catalytic pyrolysis of ethylene-vinyl acetate copolymers: kinetic model*”, *Polymer*, **42**, 8103-8111, (2001).
- [49]. Y-H. Lin, P. N. Sharratt, A. A. Garforth, J. Dwyer, “*Deactivation of US-Y zeolite by coke formation during the catalytic pyrolysis of high density polyethylene*”, *Thermochimica Acta*, **294**, 45-50, (1997).
- [50]. Y.San You, J-H Kim, G. Seo, “*Liquid-phase catalytic degradation of polyethylene wax over MFI zeolites with different particles sizes*”, *Polymer Degradation and Stability*, **70**, 365-371, (2000).
- [51]. Q. Zhou, Y-Zhong Wang, C. Tang, Y-H. Zhang, “*Modifications of ZSM-5 zeolites and their applications in catalytic degradation of LDPE*”, *Polymer Degradation and Stability*, **80**, 23-30, (2003).
- [52]. F. Pinto, P. Costa, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, “*Pyrolysis of plastic wastes 2. Effect of catalyst on product yield*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 57-71, (1999).

[53]. Y. Sakata, M. Azhar Uddin, A. Muto, Y. Kanada, K. Koizumi, K. Murata, “*Catalytic degradation of polyethylene into fuel oil over mesoporous silica (KFS-16) catalyst*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **43**, 15-25, (1997).

[54]. D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, E. Garagorri, “*Conversión of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 789-801, (2001).

[55]. M. Guisnet, P. Magnoux, “*Desactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of desactivation. Optimal conditions for regeneration*”, *Catalysis Today*, **36**, 477-483, (1997).

[56]. L. García, M. L. Salvador, R. Bilbao, J. Arauzo, “*Influence of calcination and reduction conditions on the catalysts performance in the pyrolysis process of biomass*”, *Energy & Fuels*, vol. **12**, 139-143, (1998).

[57]. K. Moller, T. Bein, R. X. Fischer, “*Synthesis of ordered mesoporous methacrylate hybrid systems: hosts for molecular polymer composites*”, *Chemistry of Materials*, **11**, 665-673, (1999).

[58]. E. Roland, P. Kleinschmit, D. AG, Z. N. Wolfgang, “*Zeolites*”, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol A. 28, 5ª edición, VCH, Federal Republic of Germany, Weinheim, 1996.

[59]. R. E. Kirk, D. F. Othmer, “*Molecular Sieves*”, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 15, 3ª edición, John Wiley & Sons, Canada, 1981.

[60]. M.A. den Hollander, M. Wissink, M. Makkee, J. A. Moulijn, “*Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalyst*” *Applied Catalysis A: General*, **223**, 85-102, (2002).

[61]. F. A. Twaiq, N. M. Zabidi, S. Bhatia, “*Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons: performance of various zeolite catalysts*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**, 3230-3237, (1999).

[62]. B. W. Wojciechowski, A. Corma, “*Catalytic cracking, catalysts, chemistry and kinetics*”, *Chemical Industries/25*, Marcel Dekker, Inc. New York, 1986.

[63]. R. H. Harding, A. W. Peters, J. R. D. Nee, “*New development in FCC catalyst technology*”, *Applied Catalysis A: General*, **221**, 389-396, (2001).

- [64]. T. Ino, S. Al-Khattaf, “*Effect of unit cell size on the activity and coke selectivity of FCC catalysts*”, Applied Catalysis A: General, **142**, 5-17, (1996).
- [65]. S. Al-Khattaf, “*The Influence of Y-zeolite unit cell size on the performance of FCC catalysts during gas oil catalytic cracking*”, Applied Catalysis A: General, **231**, 293-306, (2002).
- [66]. J. A. Atias, H. de Lasa, “*Adsorption and catalytic reaction in FCC catalysts using a novel fluidized CREC riser Simulator*”, Chemical Engineering Science, **59**, 5663-5669, (2004).
- [67]. J. A. Conesa, R. Font, “*Reactores Heterogéneos*”, publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante, 2002.
- [68]. L. Marmo, G. Rovero, G. Baldi, “*Modelling of catalytic gas-solid fluidized bed reactors*”, Catalysis Today, **52**, 235-247, (1999).
- [69]. F. Kunii, O. Levenspiel, “*Fluidization Engineering*”, Willey, New York, 1977.
- [70]. Y. Mawatari, T. Koide, Y. Tatemoto, S. Uchida, K. Noda, “*Effect of particle diameter on fluidization under vibration*”, Powder Technology, **123**, 69-74, (2002).
- [71]. W. R. A. Goossens, “*Classification of fluidised particles by Archimedes number*”, Powder Technology, **98**, 48-53, (1998).
- [72]. M. L. Mastellone, F. Perugini, M. Ponte, U. Arena, “*Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene*”, Polymer Degradation and Stability, **76**, 479-487, (2002).
- [73]. L. K. Doraiswamy, M. M. Sharma “*Heterogeneous reactions: analysis, examples and reactor design*”, volume 1: Gas-Solid and Solid-Solid reactions, John Wiley & sons, India, 1983.
- [74]. U. Arena, M. I. Mastellone, “*Defluidization phenomena during the pyrolysis of two plastics wastes*”, Chemical Engineering Science, **55**, 2849-2860, (2000).
- [75]. U. Arena, M. I. Mastellone, “*The phenomenology of bed defluidization during the pyrolysis of a food-packaging plastic waste*”, Powder Technology, **120**, 127-133, (2001).
- [76]. M. L. Mastellone, U. Arena, “*Bed defluidisation during the fluidised bed pyrolysis of plastic waste mixtures*”, Polymer Degradation and Stability, **85**, 1051-1058, (2004).

[77]. C-G. Lee, Y-J. Cho, P-S. Song, Y. Kang, J-S. Kim, M-J. Choi, “*Effect of temperature distribution on the catalytic pyrolysis of polysterene waste in a fluidized-bed reactor*”, *Catalysis Today*, **79-80**, 453-464, (2003).

[78]. A. Karaduman, E. H. Simsek, B. Çiçek, A. Y. Bilgesü, “*Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **60**, 179-186, (2001).

[79]. Y. San You, J-H Kim, G. Seo, “*Liquid-phase catalytic degradation of polyethylene wax over silica-modified zeolite catalysts*”, *Polymer Degradation and Stability*, **72**, 329-336, (2001).

[80]. B. Peters, E. Schröder, C. Bruch, T. Nussbaumer, “*Measurements and particle resolved modelling of heat-up and drying of a packed bed*”, *Biomass and Bioenergy*, **23**, 291-306, (2002).

[81]. Y. Liu, J. Qian, J. Wang, “*Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidised-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction*”, *Fuel Processing Technology*, **63**, 45-55, (2000).

[82]. R. van Grieken, D. P. Serrano, J. Aguado, R. García, C. Rojo, “*Thermal and catalytic cracking of polyethylene under mild conditions*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 127-142, (2001).

[83]. D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodriguez, “*Influence of nanocrystalline HZSM-5 external surface on the catalytic cracking of polyolefins*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **74**, 353-360, (2005).

[84]. Y. Sakata, Md. Azhar Uddin, A. Muto, “*Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 135-155, (1999).

[85]. J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola and E. Garagorri, “*Catalytic conversion of low density polyethylene using a continuous screw kiln reactor*”, *Catalysis Today*, **75**, 257-262, (2002).

[86]. K. Murata, K. Sato, Y. Sakata, “*Effect of pressure on thermal degradation of polyethyelene*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 569-589, (2004).

- [87]. K. Murata, Y. Hirano, Y. Sakata, Md. Azhar Uddin, “*Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **65**, 71-90, (2002).
- [88]. R. A. García, D. P. Serrano, D. Otero, “*Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic-mesoporous materials*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **74**, 379-386, (2005).
- [89]. K-H. Lee, D-H. Shin, Y-H. Seo, “*Liquid-phase catalytic degradation of mixtures of waste high-density polyethylene and polystyrene over spent FCC catalyst. Effect of mixing proportions of reactants*”, *Polymer Degradation and Stability*, **84**, 123-127, (2004).
- [90]. K-H. Lee, N-S. Noh, D-H Shin, Y Seo, “*Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst*”, *Polymer Degradation and Stability*, **78**, 539-544, (2002).
- [91]. G. de la Puente, J. M. Arandes, U. A. Sedran, “*Recycled plastics in FCC feedstocks: specific contributions*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 4530-4534, (1997).
- [92]. R. Font, I. Aracil, A. Fullana, I. Martín-Gullón, J. A. Conesa, “*Semivolatile compounds in pyrolysis of polyethylene*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-69**, 599-611, (2003).
- [93]. A. Dominguez, C. G. Blanco, C. Barriocanal, R. Alvarez, M. A. Díez, “*Gas chromatographic study of the volatile products from co-pyrolysis of coal and polyethylene wastes*”, *Journal of Chromatography A*, **918**, 135-144, (2001).
- [94]. D. W. Park, E. Y. Hawang, J. R. Kim, J. K. Choi, Y. A. Kim, H. C. Woo, “*Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts*”, *Polymer Degradation and Stability*, **65**, 193-198, (1999).
- [95]. J. Yanik, Md. Uddin, K. Ikeuchi, Y. Sakata, “*The catalytic effect of Red Mud on the degradation of poly(vinyl chloride) containing polymer mixture into fuel oil*”, *Polymer Degradation and Stability*, **73**, 335-346, (2001).



[96]. L. Bellice, “*Classification of volatile products evolved during temperature-programmed co-pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE) with polypropylene (PP)*”, *Fuel*, **81**, 1233-1240, (2002).

[97]. S-Y. Lee, J-H. Yoon, J-R. Kim, D-W. Park, “*Degradation of polystyrene using clinoptilolite catalysts*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **64**, 71-83, (2002).

[98]. D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, “*Catalytic conversion of polystyrene over HMCM-41, HZSM-5 and amorphous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: comparison with thermal cracking*”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **25**, 181-189, (2000).

[99]. K. Gobin, G. Manos, “*Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method*”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. **83**, Issue 2, 267-279, (2004).

[100]. J. Walendziewski, “*Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment*”, *Fuel*, **81**, 473-481, (2002).

[101]. L. Ballice, R. Reimert, “*Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (PP), atactic-polypropylene (APP) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis*”, *Chemical Engineering and Processing*, **41**, 289-296, (2002).

[102]. A. Demirbas, “*Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **72**, 97-102, (2004).

[103]. N. Miskolczi, L. Bartha, G. Deán, B. Jóver, “*Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons*”, *Polymer Degradation and Stability*, **86**, 357-366, (2004).

[104]. J-R. Kim, J-H. Yoon, D-W. Park, “*Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene*”, *Polymer Degradation and Stability*, **76**, 61-67, (2002).

[105]. P. T. Williams, H. M. Chishti, “*Two stage pyrolysis of oil shale using a zeolite catalyst*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **55**, 217-234, (2000).

[106]. S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, M. G. Gallo, “*Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles*”, *Fuel*, **80**, 17-26, (2001).

- [107]. T. Masuda, H. Kuwahara, S. R. Mukai, K. Hashimoto, “*Production of high quality gasoline from waste polyethylene derived heavy oil over Ni-REY catalyst in steam atmosphere*”, *Chemical Engineering Science*, **54**, 2773-2779, (1999).
- [108]. P. T. Williams, H. M. Chishti, “*Influence of residence time and catalyst regeneration on the pyrolysis-zeolite catalysis of oil shale*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **60**, 187-203, (2001).
- [109]. B. Dou, J. Gao, X. Sha, S. W. Baek, “*Catalytic cracking of tar component from high-temperature fuel gas*”, *Applied Thermal Engineering*, **23**, 2229-1139, (2003).
- [110]. J. Shu, A. Adnot, B. P. A. Grandjean, “*Bifunctional behaviour of Mo/HZSM-5 catalysts in methane aromatization*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**, 3860-3867, (1999).
- [111]. A. Gutiérrez-Alejandre H. González, J. Ramírez, G. Busca, “*Hydroconversion of hydrocarbons over HZSM-5 and Mo-HZSM-5 catalysts: A FTIR and flow reactor study*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**, 3484-3494, (2001).
- [112]. F. Dorado, R. Romero, P. Cañizares, “*Influence of clay binders on the performance of Pd/HZSM-5 catalysts for the hydroisomerization of n-butane*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**, 3428-3434, (2001).
- [113]. J-R. Chang, T-B. Lin, C-H. Cheng, “*Pd/ $\delta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for isoprene selective hydrogenation: regeneration of water-poisoned catalysts*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 5096-5102, (1997).
- [114]. M. Brebu, M. A. Uddin, A. Muto, Y. Sakata, C. Vasile, “*The role of temperature program and catalytic system on the quality of acrylonitrile-butadiene-styrene degradation oil*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **63**, 43-57, (2002).
- [115]. H. Ohkita, R. Nishiyama, Y. Tochihara, T. Mizushima, N. Kakuta, Y. Morioka, A. Ueno, Y. Namiki, S. Tanifiji, H. Katoh, H. Sunazuka, R. Nayama, T. Kuroyanagi, “*Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **32**, 3112-3116, (1993).
- [116]. Y. Sakata, Md. A. Uddin, K. Koizumi, K. Murata, “*Catalytic degradation of polypropylene into hydrocarbons using silica-alumina catalyst*”, *Chemistry Letters*, 245-246, (1996).

[117]. Y. Uemichi, M. Hattori, T. Itoh, J. Nakamura, M. Sugioka, “*Deactivation behaviours of zeolite and silica-alumina catalysts in the degradation of polyethylene*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**, 867-872, (1998).

[118]. G. J. T. Fernandes, V. J. Fernandes Jr., A. S. Araujo, “*Catalytic degradation of polyethylene over SAPO-37 molecular sieve*”, *Catalysis Today*, **75**, 233-238, (2002).

[119]. A. Marcilla, J. C. García-Quesada, S. Sánchez, R. Ruiz, “*Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene-polypropylene mixtures*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **73**, 59-64, (2005).

[120]. J. A. Conesa, A. Marcilla, J. A. Caballero, R. Font, “*Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 617-633, (2001).

[121]. A. Marcilla, M. Beltrán, J. A. Conesa, “*Catalyst addition in polyethylene pyrolysis. Thermogravimetric study*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 117-126, (2001).

[122]. A. Marcilla, A. Gómez, J. A. Reyes-Labarta, A. Giner, F. Hernández, “*Kinetic study of polypropylene pyrolysis using ZSM-5 and an equilibrium fluid catalytic cracking catalyst*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-69**, 467-480, (2003).

[123]. J. Ceamanos, J. F. Mastral, A. Millera, M. E. Aldea, “*Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **65**, 93-110, (2002).

[124]. Z. Gao, I. Amasaki, M. Nakada, “*A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67**, 1-9, (2003).

[125]. A. Marcilla, A. Gómez, J. A. Reyes-Labarta and A. Giner, “*Catalytic pyrolysis of polypropylene using MCM-41: kinetic model*”, *Polymer Degradation and Stability*, **80**, 233-240, (2003).

[126]. T. Fisher, M. Hajaligol, B. Waymack, D. Kellogg, “*Pyrolysis behaviour and kinetics of biomass derived materials*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **62**, 331-349, (2002).

- [127]. T. Faravelli, G. Bozzano, M. Colombo, E. Ranzi, M. Dente, “*Kinetic modeling of the thermal degradation of polyethylene and polystyrene mixture*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**, 761-777, (2003).
- [128]. Z. Gao, I. Amasaki, T. Kaneko, M. Nakada, “*Calculation of activation energy from fraction of bonds broken for thermal degradation of polyethylene*”, *Polymer Degradation and Stability*, **81**, 125-130, (2003).
- [129]. A. Marcilla, A. Gómez, S. Menargues, J. García-Martínez, D. Cazorla-Amorós, “*Catalytic cracking of ethylene-vinyl acetate copolymers: comparison of different zeolites*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-69**, 495-506, (2003).
- [130]. J. A. Conesa, A. Marcilla, R. Font, J. A. Caballero, “*Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **36**, 1-15, (1996).
- [131]. A. Brait, A. Koopmand, H. Weinstabl, A. Ecker, K. Seshan, J. A. Lercher, “*Hexadecane conversion in the evaluation of commercial fluid catalytic cracking catalysts*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**, 873-881, (1998).
- [132]. A. Corma, C. Martínez, F. V. Melo, L. Sauvanaud, J. Y. Carriat, “*A new continuous laboratory reactor for the study of catalytic cracking*”, *Applied Catalysis A: General*, **232**, 247-263, (2002).
- [133]. X. Zhao, R. H. Harding, “*ZSM-5 additive in fluid catalytic cracking 2. Effect of hydrogen transfer characteristics of the base cracking catalysts and feedstocks*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**, 3854-3859, (1999).
- [134]. A. Corma, O. Bermudez, C. Martínez, F. J. Ortega, “*Dilution effect of the feed on yield of olefins during catalytic cracking of vacuum gas oil*”, *Applied Catalysis A: General*, **230**, 111-125, (2002).
- [135]. C. Liu, Y. Deng, Y. Pan, Y. Gu, B. Qiao, X. Gao, “*Effect of ZSM-5 on the aromatization performance in cracking catalyst*”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **215**, 195-199, (2004).
- [136]. M. Abul-Hamayel, M. Abdul-Bari Siddiqui, T. Ino, A. M. Aitani, “*Experimental determination of high-severity fluidized catalytic cracking (HS-FCC) deactivation constant*”, *Applied Catalysis A: General*, **237**, 71-80, (2002).

[137]. S. Ng, H. Yang, J. Wang, Y. Zhu, C. Fairbridge, S. Yui, “*Comparison of catalytic cracking performance between riser reactor and microactivity test (MAT) unit*”, Energy and Fuels, **15**, 783-785, (2001).

[138]. J. C. J. Bart, “*Polymer/additive analysis by flash pyrolysis techniques*”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **58-59**, 3-28, (2001).

[139]. Zs. Czégény, E. Jakab, A. Vig, B. Zelei, M. Blazsó, “*Thermal decomposition of photooxidized isotactic polypropylene*”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **56**, 229-243, (2000).

[140]. Ch. Pasel, W. Wanzl, “*Experimental investigations on reactor scale-up and optimisation of product quality in pyrolysis of shredder waste*”, Fuel Processing Technology, **80**, 47-67, (2003).

[141]. J. Walendziewski, M. Steininger, “*Thermal and catalytic conversion of waste polyolefins*”, Catalysis Today, **65**, 323-330, (2001).

[142]. S. Uçar, S. Karagöz, T. Karayildirim, J. Yanik, “*Conversion of polymers to fuels in a refinery stream*”, Polymer Degradation and Stability, **75**, 161-171, (2002).

[143]. S. Karagöz, J. Yanik, S. Uçar, M. Saglam, C. Song, “*Catalytic and thermal degradation of high-density polyethylene in vacuum gas oil over non-acidic and acidic catalysts*”, Applied Catalysis A: general, **242**, 51-62, (2003).

[144]. S. Karagöz, T. Karayildirim, S. Uçar, M. Yuksel, J. Yanik, “*Liquefaction of municipal waste plastics in VGO over acidic and non-acidic catalysts*”, Fuel, **82**, 415-423, (2003).

[145]. J. Schirmer, J. S. Kim, E. Klemm, “*Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric analysis and a cycled-spheres-reactor*”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **60**, 205-217, (2001).

[146]. H. Bockhorn, J. Henyschel, A. Hornurg, U. Hornung, “*Environmental engineering: stepwise pyrolysis of plastic waste*”, Chemical Engineering Science, **54**, 3043-3051, (1999).

[147]. J. M. Arandes, J. Ereña, M. J. Azkoiti, D. López-Valerio, J. Bilbao, “*Valorization by thermal cracking over silica of polyolefins dissolved in LCO*”, Fuel Processing and Technology, **85**, 125-140, (2003).

- [148]. J. M. Arandes, I. Abajo, I. Fernández, M. J. Azkoiti, J. Bilbao, “*Effect of HZSM-5 zeolite addition to a fluid catalytic cracking catalyst study in a laboratory reactor operating under industrial conditions*” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**, 1917-1924, (2000).
- [149]. J. M. Arandes, I. Abajo, I. Fernández, D. López, J. Bilbao, “*Kinetics of gaseous product formation in the coke combustion of a fluidized catalytic cracking catalyst*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**, 3255-3260, (1999).
- [150]. A. G. Buekens, H. Huang, “*Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes*”, *Resources, Conservation and Recycling*, **23**, 163-181, (1998).
- [151]. A. A. Garforth, Y-H. Lin, P. N. Sharratt, J. Dwyer, “*Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidised-bed reactor*”, *Applied Catalysis A: General*, **169**, 331-342, (1998).
- [152]. P. N. Sharratt, Y-H. Lin, A. A. Garforth, J. Dwyer, “*Investigation of the catalytic pyrolysis of high-density polyethylene over a HZSM-5 catalyst in a laboratory fluidised-bed reactor*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 5118-5124, (1997).
- [153]. B. J. Milne, L. A. Behie, F. Berruti, “*Recycling of waste plastics by ultrapyrolysis using an internally circulating fluidised bed reactor*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 157-166, (1999).
- [154]. F. J. Mastral, E. Esperanza, P. García, M. Juste, “*Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **63**, 1-15, (2002).
- [155]. Y-H. Lin, M-H. Yang, T-F. Yeh, M-D, Ger, “*Catalytic degradation of high density polyethylene over mesoporous and microporous catalysts in a fluidised-bed reactor*”, *Polymer Degradation and Stability*, **86**, 121-128, (2004).
- [156]. A. Garforth, S. Fiddy, Y-H. Lin, A. Ghanbari-Siakhali, P. N. Sharratt, J. Dwyer, “*Catalytic degradation of high density polyethylene: an evaluation of mesoporous and microporous catalysts using thermal analysis*”, *Thermochimica Acta*, **294**, 65-69, (1997).

[157]. S. Ali, A. A. Garforth, D. H. Harris, D. J. Rawlence, Y. Uemichi, “*Polymer waste recycling over used catalysts*”, *Catalysis Today*, **75**, 247-255, (2002).

[158]. J. Mertinkat, A. Kirsten, M. Predel, W. Kaminsky, “*Cracking catalytic used as fluidised bed material in the hamburg pyrolysis process*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **49**, 87-95, (1999).

[159]. A. E. S. Green, S. M. Sadrameli, “*Analytical representations of experimental polyethylene pyrolysis yields*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **72**, 329-335, (2004).

[160]. Y-H. Lin, H-Y. Yen, “*Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons*”, *Polymer Degradation and Stability*, **89**, 101-108, (2005).

[161]. W. Kaminsky, M. Predel, S. Sadiki, “*Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed*”, *Polymer Degradation and Stability*, **85**, 1045-1050, (2004).

[162]. W. Kaminsky, J-S. Kim, “*Pyrolysis of mixed plastics into aromatics*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 127-134, (1999).

[163]. Y-H. Lin, M-H. Yang, “*Catalytic reactions of post-consumer polymer waste over fluidized cracking catalysts for producing hydrocarbons*”, *Journal of molecular Catalysis A: Chemical*, **231**, 113-122, (2005).

[164]. W. Kaminsky, C. Mennerich, “*Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 803-811, (2001).

[165]. M. J. Lázaro, R. Moliner, I. Suelves, C. Domeño, C. Nerín, “*Co-pyrolysis of a mineral waste oil/coal slurry in a continuous-mode fluidized bed reactor*”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **65**, 239-252, (2002).

[166]. H. Schmidt, W. Kaminsky, “*Pyrolysis of oil sludge in a fluidised bed reactor*”, *Chemosphere*, **45**, 285-290, (2001).

[167]. A. Ono, M. Kurita, T. Nagashima, M. Horio, “*Evaluation of waste pyrolysis characteristics in a pressurized fluidized bed reactor*”, *Waste Management*, **21**, 451-456, (2001).

- [168]. G. Bruni, R. Solimene, A. Marzocchella, P. Salatino, J. G. Yates, P. Lettieri, M. Florentino, “ *Self-segregation of high-volatile fuel particles during devolatilization in a fluidized bed reactor*”, Powder Technology, **128**, 11-21, (2002).
- [169]. T. Yoshioka, G. Grause, C. Eger, W. Kaminsky, A. Okuwaki, “*Pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant*”, Polymer Degradation and Stability, **86**, 499-504, (2004).
- [170]. G. A. Huff, I. A. Vasalos, “*Oxidative pyrolysis of natural gas in a spouted-bed reactor. Reaction stoichiometry and experimental reactor design*”, Catalysis Today, **46**, 223-231, (1998).
- [171]. M. Y. Wey, S. C. Huang, C. L. Shi, “*Oxidative pyrolysis of mixed solid wastes by sand bed and freeboard reaction in a fluidized bed*”, Fuel, **76**, 115-121, (1997).
- [172]. J. Soler, C. Téllez, J. Erguido, M. Menéndez, J. Santamaría, “*Modelling of a two-zone fluidised bed reactor for the oxidative dehydrogenation of n-butane*”, Powder Technology, **120**, 88-96, (2001).
- [173]. A. A. Lappas, M. C. Samolada, D. K. Iatridis, S. S. Voutetakis, I. A. Vasalos, “*Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals*”, Fuel, **81**, 2087-2095, (2002).
- [174]. R. Aguado, M. Olazar, M. J. San José, G. Aguirre, J. Bilbao, “*Pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor. Yields and product composition*”, Industrial & Engineering Chemistry Research, **39**, 1925-1933, (2000).
- [175]. M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, A. Barona, “*Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst*”, AIChE Journal, **46**, 1025-1033, (2000).
- [176]. A. M. C. Janse, P. M. Biessheuvel, W. Prins, W. P. M. van Swaaij, “*A novel interconnected fluidised bed for the combined flash pyrolysis of biomass and combustion of char*”, Chemical Engineering Journal, **76**, 77-86, (2000).
- [177]. P. Pladis, C. Kiparissides, “*A comprehensive model for the calculation of molecular weight-long-chain branching distribution in free-radical polymerizations*”, Chemical Engineering Science, **18**, 3315-3333, (1998).



[178]. H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller, “*Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene*”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **48**, 93-109, (1999).

[179]. F. J. Mastral, E. Esperanza, C. Berrueco, M. Juste, J. Ceamanos, “*Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and air-nitrogen mixtures*”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **70**, 1-17, (2003).

[180]. J. A. Conesa, “*Estudio de la pirólisis de residuos plásticos de polietileno y neumáticos usados*”, Tesis doctoral, Alicante, 1996.

[181]. S. Al-Khattaf, H. de Lasa, “*Activity and selectivity of fluidised catalytic cracking catalysts in a riser simulator: the role of Y-zeolite crystal size*”, Industria & Engineering Chemistry Research, **38**, 1350-1356, (1999).

[182]. P. B. Venuto, E. T. Habib Jr. “*Fluid catalytic cracking with zeolite catalysts*”, Chemical Industries/25, Marcel Dekker, Inc. New York, 1979.

[183]. H. C. Beirnaert, J. R. Alleman, G. B. Marin, “*A fundamental kinetic model for the catalytic cracking of alkenes on a USY zeolite in the presence of coke formation*”, Industrial & Engineering Chemistry Research, **40**, 1337-1347, (2001).

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



*OBJETIVO*

---

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## 8. OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN

El presente trabajo tiene como objetivo central evaluar el empleo de la pirólisis térmica y catalítica como método de reciclado de polietileno, principal componente de la fracción de plásticos presente en los residuos sólidos urbanos, mostrando especial atención en el estudio de los principales parámetros de operación que afectan a los resultados del proceso.

El estudio de la influencia de las principales variables sobre los distintos productos generados permite obtener información sobre la selectividad del proceso y la posible utilización de los productos generados como fuente de energía o como materias primas para la industria química.

Un conocimiento exhaustivo de la influencia de estos parámetros sobre los resultados de los procesos permitirá estimar el margen de variación esperado al extrapolar a gran escala los resultados obtenidos a nivel de laboratorio.

Con la intención de utilizar un sistema que se aproxime al funcionamiento y geometría de los reactores utilizados a nivel industrial, para esta investigación se ha seleccionado un reactor de lecho fluidizado y se ha evaluado el efecto de aquellos parámetros de operación que presentan una influencia más significativa sobre los volátiles (condensados y no condensados) obtenidos en la pirólisis térmica y catalítica de polietileno.

Las variables experimentales estudiadas han sido:

- Temperatura de degradación.
- Tipo de catalizador utilizado.
- Tiempo de residencia de los volátiles en el interior del reactor.
- Tipo de contacto establecido entre polímero y catalizador.
- Velocidad de calefacción utilizada durante la pirólisis.
- Porcentaje de polímero presente en las mezclas polietileno/gasóleo de vacío degradadas.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



*MATERIALES Y  
EQUIPO EXPERIMENTAL*

---

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## 9. MATERIALES Y EQUIPO EXPERIMENTAL

### 9.1. MATERIALES

Para el desarrollo del presente estudio se han utilizado los siguientes materiales de degradación:

- Polietileno de alta densidad** (HDPE) suministrado por BP Chemicals con un tamaño de partícula comprendido entre 210 y 500  $\mu\text{m}$  y una densidad de 935  $\text{kg/m}^3$ .
- Polietileno de baja densidad** (LDPE) suministrado por Dow con un tamaño de partícula comprendido entre 210 y 500  $\mu\text{m}$  y una densidad de 918  $\text{kg/m}^3$ .
- Gasóleo de alto vacío** (GOV) suministrado por Repsol YPF. Esta fracción corresponde al producto obtenido en la unidad de destilación a vacío dentro del esquema de una refinería de petróleo. La composición de este gasóleo se muestra en la tabla 3.



**Tabla 3.** Características del fuel utilizado.

Análisis elemental		Fracción másica de los componentes	
% Nitrógeno	0.05	Parafinas lineales	0.66
% Carbono	85.35	Parafinas ramificadas	0.10
% Hidrógeno	12.11	Olefinas	0.004
% Azufre	2.08	Naftenos	0.14
% Oxígeno*	0.41	Aromáticos	0.08
		Compuestos sulfurados	0.03

\* calculado por diferencia

Los catalizadores usados en este trabajo son **HZSM-5**, **HUSY** y un catalizador de craqueo catalítico de equilibrio (**FCC**) suministrado por Repsol YPF. Las características más significativas de estos catalizadores se detallan en la tabla 4.

**Tabla 4 (a).** Propiedades de los catalizadores utilizados (HZSM-5 y HUSY).

Características	HZSM-5		HUSY
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% wt)	22.2		4.8
Tamaño de poro (nm)	0.55		0.74
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	341		614
Área superficial externa (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	37.6		28.1
Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	0.18		0.35
Tamaño del aglomerado seleccionado (µm)	< 70		< 70
Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g) <sup>a</sup>	0.16		0.29
Acidez (mmol NH <sub>3</sub> /g) <sup>c</sup>	1.15	0.88	2.15
Temperatura máxima (°C) <sup>c</sup>	166	416	154

a) Obtenido por aplicación del método t.; b) Medido a p/p<sub>0</sub>:0.995; c) Desorción térmica programada de amoníaco.

En la desorción térmica programada de amoníaco realizada a las dos zeolitas utilizadas en este estudio, se observan diferencias entre ambos catalizadores. Mientras que en el caso de la HZSM-5 se aprecia la presencia de dos picos, el análisis de la zeolita HUSY sólo presenta uno. Este hecho indica que el catalizador HZSM-5 presenta dos tipos de centros ácidos: fuertes y débiles, mientras que la HUSY sólo muestra un tipo de estos centros en su estructura.

**Tabla 4 (b).** *Propiedades de los catalizadores utilizados (FCC).*

<b>Características</b>	<b>Catalizador FCC</b>
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	268.19
Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g) <sup>a</sup>	0.0928
Área de microporo (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	191.6
Área superficial externa (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	76.56
Volumen total de poro menor de 423.9 Å (m <sup>2</sup> /g)	0.2605
Volumen total de poro menor de 355 Å (m <sup>2</sup> /g)	0.1783
Tamaño de partícula (µm)	105-210

a) Obtenido por aplicación del método t.

El catalizador de craqueo catalítico se ha sometido a un análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Este análisis muestra una distribución heterogénea de los componentes del catalizador, pudiendo establecerse zonas de composición diferente. Un ejemplo de esta heterogeneidad se aprecia en la concentración de las especies metálicas detectadas. En una de las zonas del catalizador observadas es posible encontrar una concentración de hierro del 13.3 % mientras que no es posible detectar titanio. Por el contrario, en otra parte de este catalizador, titanio aparece como el metal mayoritario con una concentración del 41.4 % en peso, mientras que la concentración de hierro sólo alcanza el 1%.

Un análisis termogravimétrico de los catalizadores utilizados en esta investigación indica un valor medio de humedad en las zeolitas HZSM-5, HUSY y el catalizador de

craqueo catalítico de equilibrio de 4.6, 15.3 y 4.4 % en peso respectivamente. Todos los catalizadores se han calentado a 120 °C durante tres horas, conservándose posteriormente en un desecador hasta su uso.

En el interior del reactor se coloca **arena** como material inerte para que actúe de lecho y mejore las condiciones de transmisión de calor durante el proceso de degradación.

La composición de la arena utilizada es la siguiente: SiO<sub>2</sub> 98-99 %, CaO 0.19 %, MgO 0.016 %, Na<sub>2</sub>O 0.008 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.25 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05 %, K<sub>2</sub>O 0.30 %, TiO<sub>2</sub> 0.05 %.

El tamaño de partícula elegido para el lecho fluidizado está comprendido entre 70 y 210 μm, englobándose dentro del grupo conocido como partículas de tipo B dentro de la clasificación de Geldart. Como se ha comentado anteriormente (apartado 4.2.2.) este tipo de partículas se caracteriza por ser sólidos que fluidizan bien y presentan una gran formación de burbujas, aspecto que en principio debiera garantizar una correcta fluidización en los experimentos realizados.

## 9.2. PATRONES DE GASES

Los patrones empleados para el análisis tanto cualitativo como cuantitativo de la fracción gaseosa son mezclas de hidrocarburos saturados e insaturados, tanto lineales como ramificados, y aromáticos, de concentración conocida suministrados por la casa Supelco.

Los hidrocarburos saturados presentes en los patrones abarcan desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>8</sub> (metano, etano, propano, isobutano, n-butano, isopentano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, 2,2-dimetilhexano). Por su parte, los hidrocarburos insaturados comprenden desde C<sub>2</sub> hasta C<sub>7</sub> (eteno, propeno, propino, trans-buteno, 1-buteno, isobuteno, cis-2-buteno, 1,3-butadieno, 2-butino, 1-butino, 1-penteno, 1-hexeno, cis-2-hexeno, 1-hepteno). Además, se han preparado mezclas de benceno, tolueno y xileno en fase vapor, de concentración conocida que se han utilizado para la identificación y cuantificación de los compuestos aromáticos en la fracción gaseosa.

### 9.3. PATRONES DE LIQUIDOS

Para el análisis de los líquidos, se han preparado mezclas de concentración comprendida entre 0.1 y 300 ppm de hidrocarburos pesados presentes en las muestras analizadas. Estos compuestos son: 1-deceno, 1-hexadeceno, hexadecano, 1-eicoseno, eicosano, docosano, tricosano, 5-tert-butil-m-xileno, naftaleno, isobutilbenceno y 1,3-diisopropilbenceno. El grado de pureza de cada uno de los compuestos utilizados en las mezclas se muestra en la tabla 5.

**Tabla 5.** Pureza de los compuestos utilizados como patrones de líquidos.

Compuesto	Sumistrado por	Grado de pureza (%)
Hexadecano	Fluka	98
Eicosano	Fluka	97
Docosano	Fluka	98
Tricosano	Fluka	99.5
1-deceno	Aldrich	94
1-hexadeceno	Aldrich	92
1-eicoseno	Fluka	90
5-tert-butil-m-xileno	Fluka	95
Isobutilbenceno	Aldrich	99
Naftaleno	Fluka	99
1,3-diisopropenilbenceno	Fluka	97

#### 9.4. EQUIPO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el estudio de la pirólisis térmica y catalítica del polietileno, se ha utilizado un reactor de lecho fluidizado de arena. El dispositivo experimental completo consta de las siguientes partes:

- a. Sistema de alimentación de gases
- b. Reactor
- c. Sistemas de calefacción
- d. Sistema de recogida de los líquidos generados
- e. Sistema de recogida de gases generados
- f. Proceso de análisis de las fracciones obtenidas

##### a. Sistema de alimentación de gases.

El gas utilizado para llevar a cabo la fluidización así como arrastrar los productos gaseosos generados en todos los casos ha sido nitrógeno. Para determinar el caudal volumétrico del nitrógeno que circula a través del reactor se han utilizado dos dispositivos diferentes en distintas etapas del estudio.

a.1. Antes de entrar en el reactor, el gas atraviesa una conducción donde se ha intercalado un orificio medidor entre dos tomas de presión para determinar su caudal volumétrico. Un manómetro de agua mide la diferencia de presión debida al orificio, mientras que un manómetro de mercurio mide la diferencia de presión existente entre la atmósfera y el punto situado antes del orificio medidor.

El calibrado del orificio medidor se ha llevado a cabo conectando la salida del gas a un medidor de caudal de burbuja y aplicando las siguientes expresiones [1,2]:

$$\log \left( Q_{po} \sqrt{\frac{P_{po} M}{T_{po}}} \right) = a + b \log \Delta h \quad ec.2$$

$$P_{po} = P_{atm} + \Delta P$$

$$Q_{po} = \frac{Q P_{atm}}{P_{po}}$$

donde:

$Q_{po}$ : caudal que pasa por el orificio medidor medido en condiciones preorificio ( $m^3/s$ )

$Q$ : caudal medido a presión atmosférica ( $m^3/s$ )

$\Delta h$ : diferencia de presión medida con el manómetro de agua (m)

$\Delta P$ : diferencia de presión medida con el manómetro de mercurio (m)

$P_{po}$ : presión preorificio (Pa)

$P_{atm}$ : presión atmosférica (Pa)

$T_{po}$ : temperatura preorificio (K)

$M$ : peso molecular del aire (g/mol)

Variando  $\Delta h$  y  $\Delta P$  es posible obtener distintos caudales ( $Q$ ) que son medidos con el medidor de burbuja. Estos valores de  $Q$  se relacionan con  $Q_{po}$  a través de las expresiones

anteriores. Representando  $\log \left( Q_{po} \sqrt{\frac{P_{po} M}{T_{po}}} \right)$  frente a  $\log \Delta h$  se obtiene la recta de calibrado

del orificio medidor que proporciona los valores de  $a$  y  $b$  de la ecuación 2.

De esta forma, midiendo los valores de  $\Delta h$  y  $\Delta P$  en los manómetros, puede conocerse el valor del caudal  $Q$  que atraviesa el sistema en todo momento.

Teniendo en cuenta los caudales necesarios para las distintas temperaturas de trabajo se ha utilizado un orificio medidor que proporciona caudales comprendidos entre 885 ml/min y 2894 ml/min.

a.2. Una posterior modificación del equipo experimental ha supuesto la sustitución de los manómetros de agua y de mercurio por un rotámetro, cuyo rango de caudales comprende entre 552 ml/min y 2860 ml/min.

Rotámetro y orificio medidor han sido comparados e intercalibrados para asegurar que el cambio de dispositivo no afecta a las mediciones llevadas a cabo.

### b. Reactor.

Se ha utilizado un reactor cilíndrico de acero inoxidable AISI 310 cuyo esquema se muestra en la figura 24.

El cuerpo del reactor está compuesto por un cilindro de 71 cm de longitud y 5.8 cm de diámetro interno. En la base del reactor se encuentra una pequeña zona rellena de partículas cerámicas cuyo objetivo es ayudar al precalentamiento del gas antes de entrar al reactor. Sobre este material se hallan colocadas dos placas porosas que sostienen la arena que actúa de lecho y favorecen además una entrada uniforme del gas de fluidización. El reactor presenta una salida lateral para conducir hacia el exterior los compuestos generados durante la pirólisis. Esta salida está situada a 46 cm de altura medidos desde el fondo del reactor. La tolva utilizada como sistema de alimentación del reactor presenta una conexión para entrada de gas que se ha utilizado para purgarla una vez colocada la muestra a degradar en su interior y evitar así la presencia de oxígeno durante la reacción.

### c. Sistemas de calefacción.

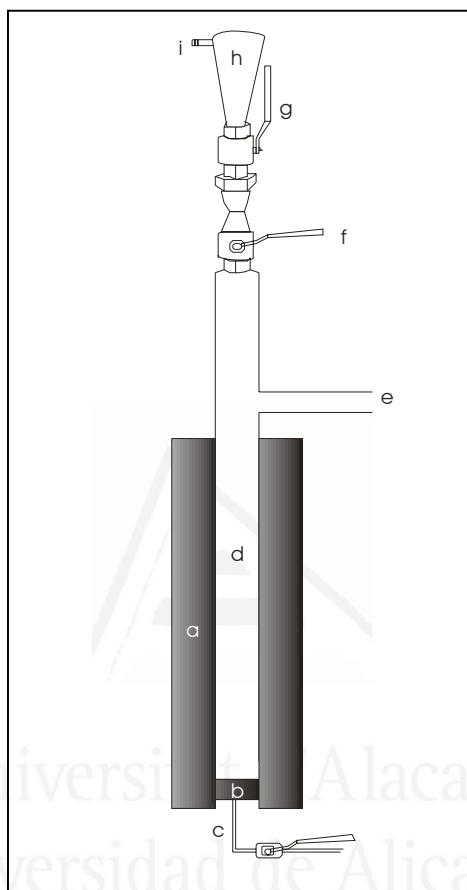
El reactor consta de dos sistemas de calefacción.

Por una parte un horno eléctrico rodea la mayor parte del cuerpo del reactor (letra a en la figura 24). En este horno se selecciona la temperatura deseada para la realización del experimento. En el presente estudio el rango de temperaturas de trabajo ha sido 200 – 800 °C.

La parte correspondiente a la cabeza del reactor y a la salida lateral del mismo se encuentran fuera de este horno. Por este motivo, se dispone de un segundo sistema de calefacción, consistente en una resistencia arrollada a la cabeza del reactor y a la salida lateral, que permite su calentamiento de manera independiente. Dos termopares colocados en la cabeza del reactor y en el brazo lateral del mismo controlan la temperatura de esa zona. En este estudio, la temperatura alcanzada en la zona de salida ha sido de 350 y 400 °C.

De esta forma, se evita la condensación de hidrocarburos pesados en la cabeza del reactor permaneciendo estos compuestos en fase gas hasta alcanzar la zona de condensación donde son recogidos. A pesar de este sistema de calefacción, en aquellos experimentos donde se favorece la generación de productos líquidos y ceras, un porcentaje, en ocasiones significativo, de estos compuestos condensan antes de llegar al tren de recogida.

Horno y reactor pueden girar sobre un eje horizontal, lo que permitía volcar el reactor y extraer los sólidos de su interior de manera sencilla.



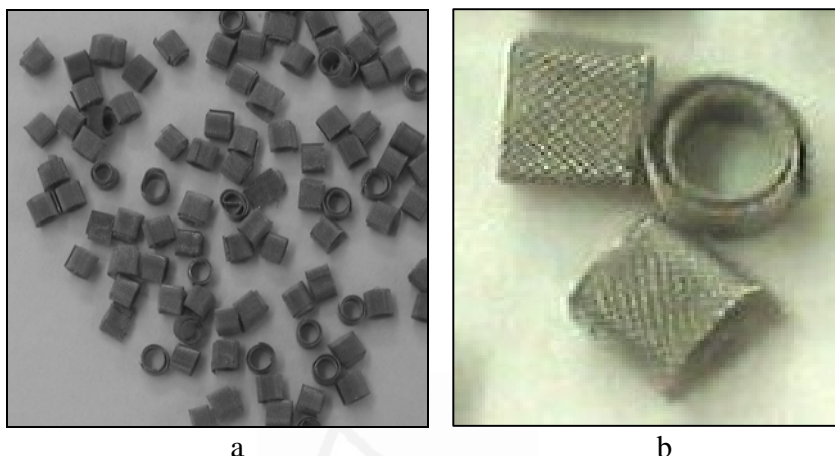
**Figura 24.** Diagrama esquemático del reactor de lecho fluidizado; a) horno, b) placa porosa, c) entrada del gas de fluidización, d) cuerpo del reactor, e) salida de los compuestos generados, f) válvula del reactor, g) válvula de la tolva, h) tolva, i) entrada del gas de purga de la tolva.

d. Sistema de recogida de los líquidos generados.

Los compuestos generados en la pirólisis son evacuados del reactor a través de la conducción lateral del mismo y atraviesan dos trampas de vidrio (24.5 x 4.5 cm) sumergidas en un baño de agua, hielo y sal. Las trampas contienen un relleno formado por



anillos Dixon de acero inoxidable que es capaz de retener los compuestos condensados producidos (figura 25).



**Figura 25.** a) Anillos Dixon utilizados en el interior de las trampas de vidrio;  
b) Detalle de las perforaciones en las paredes de los anillos Dixon.

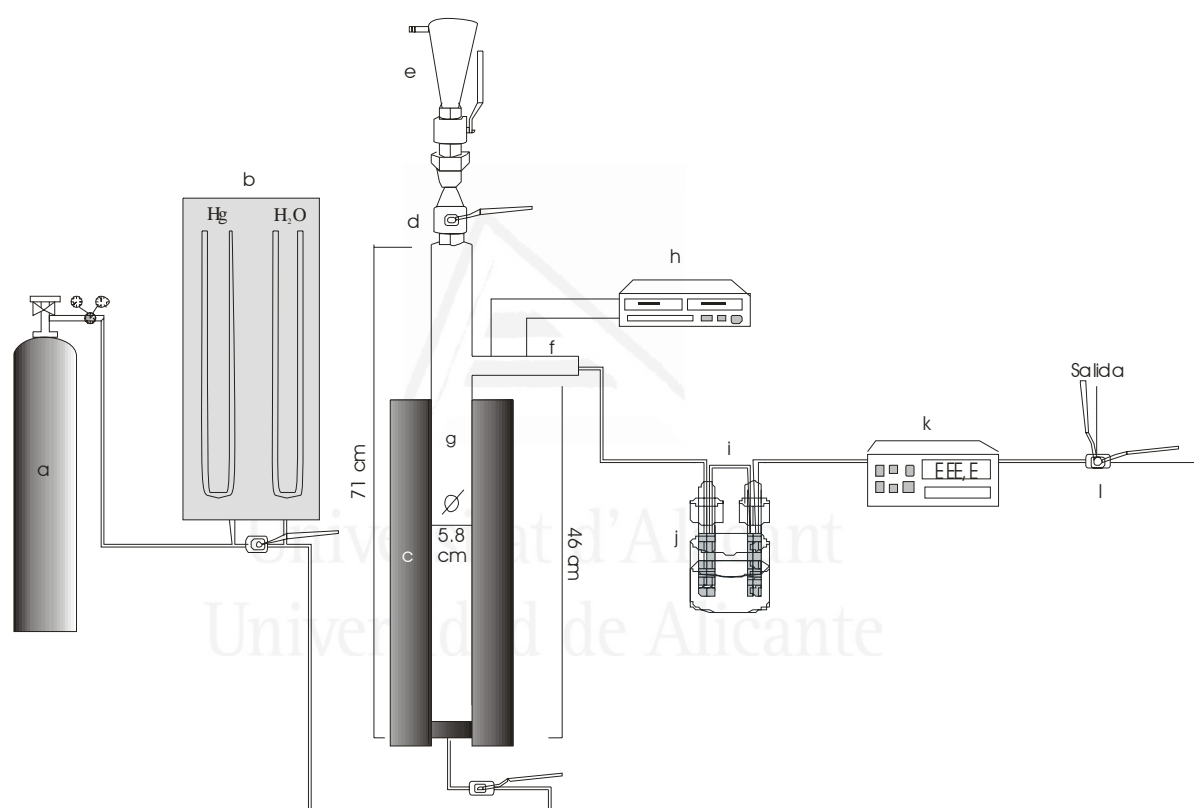
e. Sistema de recogida de los gases generados.

Los volátiles que no condensan atraviesan la conducción hasta ser recogidos en una bolsa Tedlar de 25 litros de capacidad para su posterior análisis. Un contador de gas intercalado en la conducción permite medir el volumen que entra realmente en la bolsa. La generación de gases en la pirólisis produce un aumento de caudal, por encima del valor del caudal del gas portador, por lo que hace imposible la utilización del caudal de nitrógeno y el tiempo de recogida de productos volátiles para la determinación del volumen final de la bolsa Tedlar.

Las bolsas Tedlar pueden presentar problemas de difusión a través de las paredes, hecho que provoca la modificación en la concentración de los compuestos volátiles recogidos. Para evitar este problema, el análisis de la composición de los gases recogidos se ha realizado en todos los casos antes de que pasaran 3 horas tras su recogida, para asegurar que los datos obtenidos se corresponden con los reales.

Una llave de tres vías previa a la bolsa de recogida de gases permite enviar el gas portador al exterior antes del inicio del experimento y cuando éste ya ha terminado.

Un esquema del sistema experimental completo junto con una fotografía real del mismo se muestran en la figura 26.



A)



B)

**Figura 26.** A) Esquema del montaje experimental utilizado; a) nitrógeno, b) manómetros de agua y de mercurio, c) horno, d) llave de apertura de la cabeza del reactor, e) tolva (sistema de alimentación), f) salida lateral del reactor, g) cuerpo del reactor, h) sistema de calefacción de la cabeza del reactor, i) trampas de vidrio con relleno, j) baño de agua-hielo y sal, k) medidor del volumen de la bolsa Tedlar, l) llave de tres vías para controlar el paso del gas; B) Fotografía del sistema real.

f) Proceso de análisis de las fracciones obtenidas.

A lo largo del periodo de investigación, se han utilizado dos cromatógrafos de gases diferentes para el *análisis de los gases* obtenidos:

- Cromatógrafo Shimadzu GC-17A con detector de ionización de llama (FID) y columna Alumina/KCl de 30 m de longitud y 0.32 mm de diámetro interno. Las condiciones de análisis son las siguientes:

- Temperatura inicial: 35 °C, tiempo inicial: 2.5 min
- Velocidad de calefacción: 5 °C/min, Temperatura final: 180 °C, tiempo final: 20 min
- Tiempo total: 51.5 min
- Temperatura del inyector: 150 °C
- Temperatura del detector: 210 °C
- Flujo de gas portador: Helio a 1.2 ml/min, relación de split: 10:1
- Volumen de inyección: 250 µL

- Cromatógrafo Agilent con detector de ionización de llama (FID) y columna GS-Alumina de 30 m de longitud y 0.53 mm de diámetro interno. En este caso, las condiciones de análisis son:

- Temperatura inicial: 35 °C, tiempo inicial: 2.5 min
- Velocidad de calefacción: 12 °C/min, Temperatura final: 75 °C
- Velocidad de calefacción: 5 °C/min, Temperatura final: 80 °C
- Velocidad de calefacción: 12 °C/min, Temperatura final: 92 °C
- Velocidad de calefacción: 5 °C/min, Temperatura final: 170 °C, tiempo final: 15 min
- Tiempo total: 38.43 min
- Temperatura del inyector: 150 °C
- Temperatura del detector: 210 °C
- Flujo de gas portador: Helio a 6.8 ml/min, relación de split: 5:1
- Volumen de inyección: 150 µL

Para cuantificar los compuestos gaseosos obtenidos se han calculado los factores de respuesta de los patrones de gases disponibles. Para la cuantificación de los compuestos que

no se corresponden con ninguno de los patrones, se ha utilizado el factor de respuesta del compuesto conocido más cercano (en tiempo de retención) a cada uno de ellos.

Un ejemplo de este tipo de cromatogramas correspondiente a los compuestos gaseosos obtenidos se muestra en la figura 27.

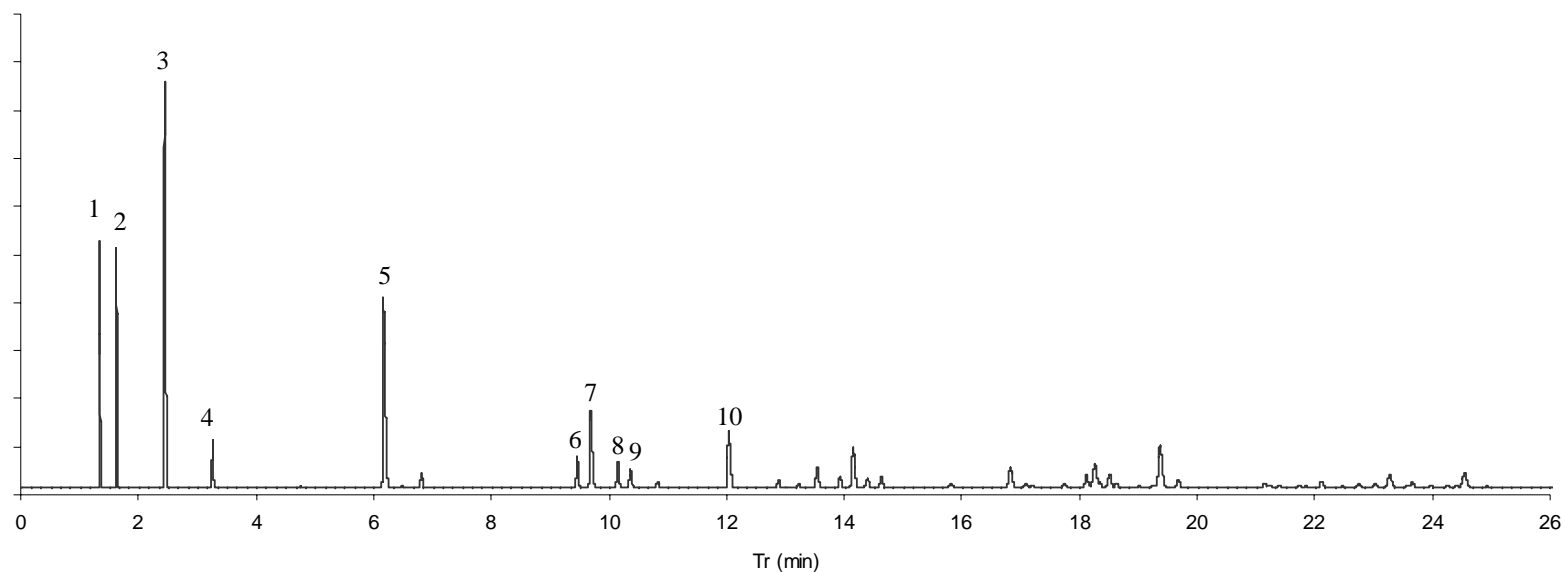
Los *compuestos condensados* recogidos en las trampas de vidrio se extraen con hexano o hexano y acetona dependiendo del material pirolizado (hexano para pirólisis de polietileno y la degradación térmica de mezclas polietileno-GOV y hexano + acetona en el caso de la pirólisis catalítica de mezclas polietileno-GOV). La fracción líquida se analiza mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas. El equipo utilizado ha sido Agilent GC-MS (GC 6890N-MD 5973N) con una columna HP-5MS de 30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno. El programa de análisis es el siguiente:

- Temperatura inicial: 40 °C, tiempo inicial: 5 min
- Velocidad de calefacción: 12 °C/min, Temperatura final: 320 °C, tiempo final: 25 min
- Tiempo total: 53.33 min
- Temperatura del inyector: 250 °C
- Flujo de gas portador: Helio a 1 ml/min, solvent delay: 6 min
- Volumen de inyección: 1 µL

Se han calculado los factores de respuesta correspondientes a los patrones líquidos con la finalidad de cuantificar los productos obtenidos. Con la ayuda de los patrones inyectados en el CG-MS así como con la base de datos del equipo de análisis (Wiley 275), se han identificado los compuestos condensados obtenidos en las distintas pirólisis realizadas. La librería proporciona información sobre el grado de saturación de los compuestos líquidos obtenidos (parafinas, olefinas, diolefinas o aromáticos), mientras que el número de carbonos de los hidrocarburos detectados se ha determinado por su coincidencia con los compuestos inyectados como patrón. En el caso de los líquidos térmicos, la presencia de tripletes (alcadieno-alqueno-alcano) bien diferenciados proporciona una mayor resolución de los cromatogramas obtenidos permitiendo una buena

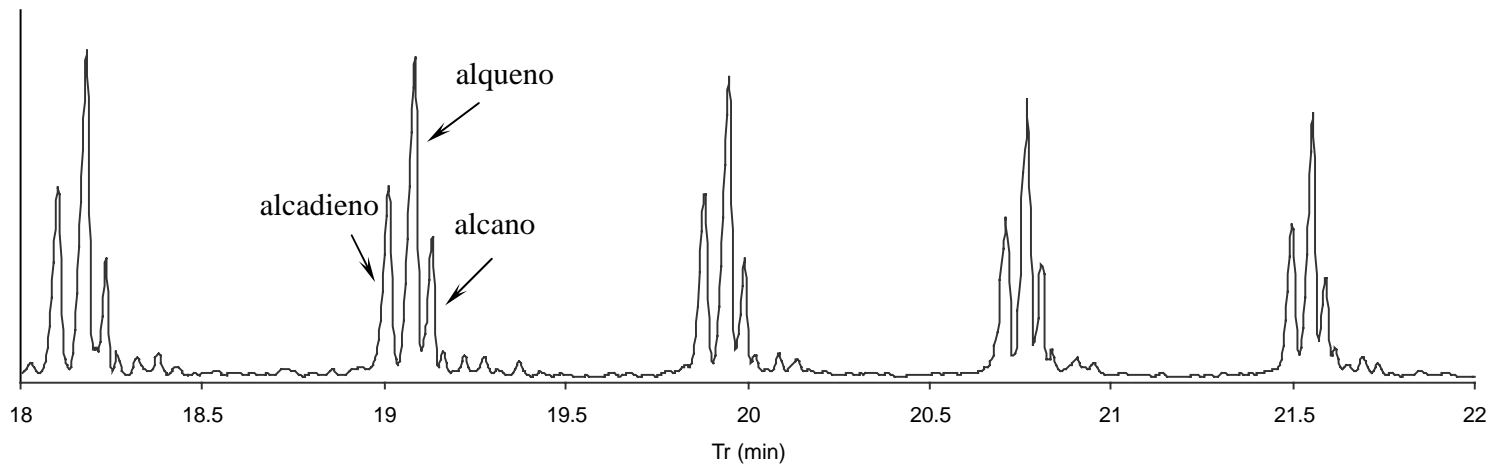
identificación de los compuestos condensados producidos. Una comparación con estos CG/MS ha sido utilizada para la determinación del número de carbonos de los hidrocarburos presentes en el resto de degradaciones estudiadas. En el caso de los experimentos de pirólisis catalítica se ha detectado la presencia de picos que corresponden a compuestos saturados e insaturados diferentes de los detectados en condiciones térmicas. En estos casos, estas olefinas identificadas por la base de datos como olefinas internas y las parafinas correspondientes a parafinas ramificadas se han cuantificado por grupos. De esta forma, las parafinas u olefinas localizadas entre hidrocarburos identificados como  $C_n$  y  $C_{n+1}$  se han sumado y se han asignado a un número de carbonos igual a  $C_n$ . Un ejemplo de los cromatogramas de CG/MS obtenido en condiciones térmicas y catalíticas se muestra en la figura 28.

Por otra parte, la *fracción sólida* obtenida se ha cuantificado por diferencia entre el peso del lecho después de cada experimento y el peso que presenta tras ser calcinado a 800 °C durante 2 horas.

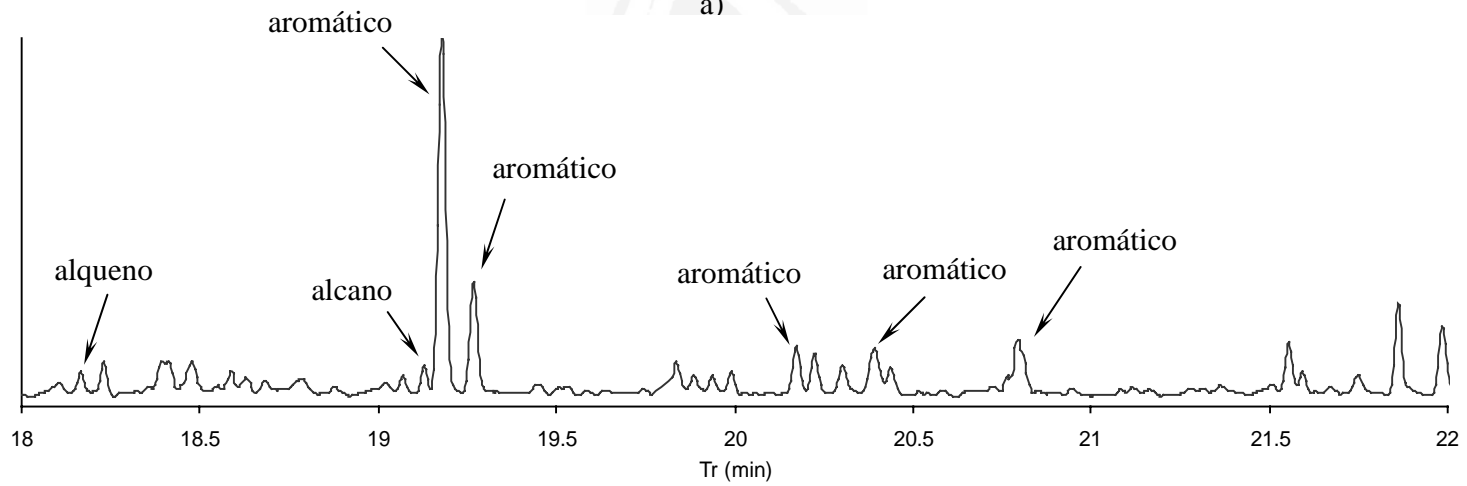


Pico	Compuesto	Pico	Compuesto
1	Metano	6	Trans-buteno
2	Etano	7	1-buteno
3	Eteno	8	Isobuteno
4	Propano	9	Cis-2-buteno + isopentano
5	Propeno	10	1,3-butadieno

**Figura 27.** Ejemplo de cromatograma de los compuestos gaseosos obtenidos y la identificación de algunos de los compuestos evaluados en el mismo.



a)



b)

**Figura 28.** Ejemplo de cromatogramas CG/MS obtenidos a 800 °C; a) pirólisis térmica, b) pirólisis catalítica.



## 9.5. ESTUDIO FLUIDODINÁMICO

El empleo de un reactor de lecho fluidizado obliga a trabajar bajo ciertas condiciones experimentales. Existen una serie de factores como son el tamaño de partícula de la arena que constituye el lecho del reactor, el tamaño de partícula de la muestra a pirolizar, la temperatura de trabajo, etc. que deben tenerse en cuenta para que el fenómeno de fluidización se produzca en correctas condiciones.

Para conocer el valor del caudal de gas portador necesario para provocar la fluidización del lecho, se ha calculado la velocidad mínima teórica de fluidización empleando la ecuación de Ergun [1,2]:

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \left( \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left( \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad ec. 3$$

Agrupando términos quedaría:

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \text{Re}_{p,mf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \text{Re}_{p,mf} = \text{Ar} \quad ec. 4$$

donde:

$u_{mf}$ : velocidad mínima de fluidización (m/s)

$\rho_g$ : densidad del gas ( $\text{kg/m}^3$ )

$\mu$ : viscosidad del gas (Pa·s)

$d_p$ : diámetro de partícula (m)

$\rho_s$ : densidad del sólido ( $\text{kg/m}^3$ )

$\varepsilon_m$ : porosidad en el mínimo de fluidización (ligeramente superior a la del lecho fijo).

$\phi_s$ : esfericidad

$\text{Ar}$ : número de Arquímedes que viene dado por la siguiente expresión,

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2}$$

$Re_{p,mf}$ : número de Reynolds calculado como,

$$Re_{p,mf} = \frac{\rho_g u_{mf} d_p}{\mu}$$

Dado que se desconocen los valores de la porosidad y de la esfericidad ( $\epsilon_m$  y  $\phi_s$ ) se puede emplear una ecuación resumida:

$$K_1 Re_{p,mf}^2 + K_2 Re_{p,mf} = Ar \quad ec. 5$$

Los valores de las constantes  $K_1$  y  $K_2$  han sido obtenidos de forma experimental por diversos investigadores y se encuentran tabulados:

**Tabla 6.** Valores de  $K_1$  y  $K_2$ .

Investigadores	$K_2/2K_1$	$1/K_1$
Wen y Yu	33.7	0.0408
Richardson	25.7	0.0365
Saxena y Vogel	25.3	0.0571
Babu y cols.	23.5	0.0651
Grace	27.2	0.0408
Chitester y cols.	28.7	0.0494

Los valores proporcionados por Wen y Yu son los más utilizados aunque pueden presentar desviaciones [3].

Por tanto, a través del cálculo de los número Reynolds y Arquímedes puede obtenerse el valor de la velocidad mínima de fluidización, es decir, la velocidad mínima que debe tener el gas portador en el interior del reactor para que el lecho esté fluidizado. Ahora bien, analizando la expresión resumida que proporcionará dicho parámetro, puede observarse que existen aspectos que condicionarán su valor.

El tamaño de partícula del lecho es uno de estos factores. Puede comprobarse que cuanto mayor sea el tamaño de las partículas a fluidizar, mayor será el valor de la velocidad mínima de fluidización y por tanto, mayor el caudal de gas portador necesario para que se produzca dicho fenómeno.

La densidad del gas de fluidización así como su viscosidad también son parámetros a tener en cuenta. Ambos varían con la temperatura por lo que será necesario conocer su valor a todas las temperaturas de trabajo.

Según la ecuación de los gases perfectos, la relación entre la densidad de un gas y la temperatura viene dada por:

$$\rho_g = \frac{P \cdot PM}{RT} \quad \text{ec. 6}$$

donde  $\rho_g$  representa la densidad del gas, P la presión a la que se encuentra sometido, PM el peso molecular del gas, R la constante de los gases y T la temperatura de trabajo.

Por tanto, un aumento en la temperatura de trabajo conducirá a un descenso en la densidad del gas de fluidización. Cuanto menor sea dicha densidad mayor será el valor de la velocidad mínima de fluidización, aunque puede comprobarse que su efecto no es excesivamente significativo en el intervalo de temperaturas de trabajo.

Por su parte, la viscosidad de un gas aumenta con la temperatura. Este aumento se traduce en un pequeño descenso de la velocidad mínima de fluidización.

En resumen, puede decirse que el factor que presenta mayor influencia en la selección del caudal de gas necesario para provocar la fluidización del lecho contenido en el reactor es el tamaño de partícula de los sólidos que se encuentran en su interior. Teniendo en cuenta este aspecto y realizando los cálculos de  $u_{mf}$  para todas las fracciones de tamaños de partícula disponibles, se ha seleccionado el lecho de arena con un diámetro de partícula

entre 70 y 210  $\mu\text{m}$  dado que es la fracción disponible que requiere el caudal de gas para la fluidización que mejor se adapta al sistema experimental utilizado.

En el caso del polietileno se ha utilizado partículas de tamaño mayor a las de la arena, mientras que el catalizador utilizado presentaba un tamaño menor que el de los sólidos del lecho. Este aspecto ha permitido que tras un experimento, mediante tamizado, pudiesen separarse de la arena el catalizador empleado así como posibles aglomeraciones de polietileno no descompuesto y de arena que se hubiesen formado. De esta forma la arena podía volver a ser utilizada después de haber sido empleada en una degradación catalítica. La única excepción a este modo de trabajo se encuentra en el catalizador de craqueo catalítico (FCC), cuyo tamaño de partícula está comprendido dentro del rango de tamaño de partícula seleccionado para la arena. En los estudios en los que se ha empleado este catalizador, la arena del lecho ha sido desechada y sustituida por arena limpia tras cada degradación realizada.

En la tabla 7 se muestran los valores de la velocidad mínima de fluidización de la arena y del polietileno a distintas temperaturas calculadas con la ecuación 5.

**Tabla 7.** Velocidades mínimas de fluidización de la arena y del polietileno a distintas temperaturas (arena 70-210  $\mu\text{m}$ , HDPE, LDPE 210-500  $\mu\text{m}$ ) calculados según la ecuación 5.

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$u_{mf}$ arena (cm/s)	$u_{mf}$ HDPE (cm/s)	$u_{mf}$ LDPE (cm/s)*
400	0.89	2.11	-
500	0.79	1.87	1.84
600	0.71	1.69	-
700	0.65	1.53	-
800	0.59	1.41	-

\*(en el caso del LDPE solo se han evaluado sus condiciones de fluidización a la temperatura a la cual se han realizado los experimentos utilizando este material, 500  $^{\circ}\text{C}$ ).

Puede observarse como la velocidad mínima de fluidización varía con la temperatura, de forma que cuanto menor sea la temperatura utilizada, mayor es el valor de la velocidad [4]. Con la intención de mantener constante el tiempo de residencia de los volátiles generados, se ha seleccionado una velocidad de gas portador constante en el interior del reactor, independientemente de la temperatura de trabajo. Se ha elegido 2.21 cm/s como valor constante ya que es superior a la mayor velocidad mínima de fluidización del sistema (2.11 cm/s para HDPE a 400 °C). De esta forma se asegura que a todas las temperaturas de trabajo tanto la arena como el polietileno están fluidizados. La velocidad de gas seleccionada corresponde a un caudal de 3500 ml/min de nitrógeno en el interior del reactor.

El hecho de trabajar a una velocidad de gas portador fija, independientemente de la temperatura del proceso, implica que la relación con respecto a la velocidad mínima de fluidización es diferente para cada temperatura. Las relaciones de proporcionalidad se muestran en la tabla 8.

**Tabla 8 . Relaciones de proporcionalidad entre la velocidad mínima de fluidización de la arena y del polietileno y la velocidad de nitrógeno utilizada en cada experimento.**

Temperatura (°C)	$u_{2.21 \text{ cm/s}}/u_{mf}$	$u_{2.21 \text{ cm/s}}/u_{mf}$	$u_{2.21 \text{ cm/s}}/u_{mf}$
	arena	HDPE	LDPE*
400	2.48	1.05	-
500	2.80	1.18	1.20
600	3.11	1.31	-
700	3.40	1.44	-
800	3.75	1.57	-

\*(en el caso del LDPE solo se han evaluado sus condiciones de fluidización a la temperatura a la cual se han realizado los experimentos utilizando este material, 500 °C).

La tabla 9 muestra los caudales de gas portador medidos a temperatura ambiente que proporcionan un caudal de 3500 ml/min de nitrógeno cuando este gas se somete a las distintas temperaturas de trabajo del reactor.

**Tabla 9.** Caudales de gas portador medidos en condiciones normales.

Temperatura en el reactor (°C)	Flujo de gas (ml/min)
400	1550
500	1349
600	1195
700	1072
800	972

Con objeto de comprobar que el proceso de fluidización tiene lugar de forma adecuada, se han realizado una serie de pruebas utilizando un tubo de vidrio de dimensiones similares al reactor empleado en este estudio, con un caudal de 3500 ml/min de gas, para poder seguir el proceso visualmente. Se ha podido comprobar como la arena fluidiza apreciablemente, mientras que el polietileno permanece en la superficie del lecho con un burbujeo más suave. Durante el proceso, distintas porciones de arena cubren el polietileno y lo empujan hacia el interior del lecho, de forma que participa en la fluidización de la arena produciéndose una correcta mezcla de ambos materiales y generándose un buen intercambio de calor entre ellos.

Además, se han llevado a cabo una serie de experiencias con intención de verificar el valor de la velocidad mínima de fluidización a temperatura ambiente obtenido teóricamente, tanto para la arena como para el polietileno utilizando un tubo de vidrio y el reactor empleado en esta investigación. Del mismo modo se ha determinado la velocidad mínima de fluidización experimental de la arena a 800 °C en el mismo reactor.

En todos los casos se han tomado medidas de la pérdida de presión en el lecho en función de la velocidad del gas que circula en el dispositivo experimental utilizado. Mediante la representación gráfica de ambas variables se puede determinar el valor

experimental de la velocidad mínima de fluidización. En el caso de emplear un lecho de arena, el valor de la velocidad de fluidización teórica y experimental presenta una buena correlación en todos los casos evaluados. Empleando un lecho de polietileno la diferencia entre ambos valores es mayor y el valor obtenido experimentalmente es superior al teórico en todas las experiencias realizadas con este polímero (4.3-5.8 cm/s vs. 3.9 cm/s). Pese a este hecho, la buena transferencia de calor entre el polietileno y la arena está asegurada durante el proceso debido al movimiento de la arena caliente como se ha comentado anteriormente.

Un aspecto que también se ha considerado es la posibilidad de que se produzca el arrastre de sólidos por el gas portador durante el desarrollo del experimento. Con la intención de comprobar si este hecho podía tener lugar, se ha calculado la velocidad de arrastre de los materiales involucrados en el proceso. Para ello se ha aplicado la siguiente expresión [1]:

$$u_t = \left[ \frac{4gd_p(\rho_s - \rho_g)}{3\rho_g C_d} \right]^{1/2} \quad ec.7$$

Donde  $d_p$  es el diámetro de partícula,  $\rho_s$  es la densidad del sólido,  $\rho_g$  es la densidad del gas,  $g$  la aceleración de la gravedad y  $C_d$  es un coeficiente que puede estimarse en función del número de Reynolds de acuerdo con las expresiones siguientes:

$$C_d = \frac{24}{Re} \quad \text{para } Re < 0.4$$

$$C_d = \frac{10}{Re^{1/2}} \quad \text{para } 0.4 < Re < 500$$

$$C_d = 0.43 \quad \text{para } 500 < Re < 200000$$

$$\text{siendo } R = \frac{d_p \rho_g u_t}{\mu}; \mu \text{ es la viscosidad del gas}$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación que proporciona la velocidad de arrastre o velocidad terminal ( $u_t$ ) se obtiene [1]:

$$u_t = \frac{g(\rho_s - \rho_g)d_p^2}{18\mu} \quad R_e < 0.4$$

$$u_t = \left[ \frac{4}{225} \frac{(\rho_s - \rho_g)^2 g^2}{\rho_g \mu} \right]^{1/3} d_p \quad 0.4 < R_e < 500$$

$$u_t = \left[ \frac{3.1g(\rho_s - \rho_g)d_p}{\rho_g} \right]^{1/2} \quad 500 < R_e < 200000$$

De esta forma, el método de cálculo consiste en partir de una expresión de  $u_t$  en un rango determinado de número de Reynolds. Una vez calculada esta velocidad se comprueba si el  $R_e$  se encuentra en el rango de valores donde la expresión utilizada de la velocidad de arrastre resulta aplicable. En caso contrario, debe emplearse otra expresión de  $u_t$ . Realizando estos cálculos se ha observado que en el rango de temperaturas evaluado en este trabajo, para un caudal de nitrógeno en el interior del reactor igual a 3500 ml/min, la arena, el polietileno y el catalizador de FCC utilizados en este estudio no son arrastrados hacia el exterior del mismo. La única excepción se encuentra en los catalizadores zeolíticos (HZSM-5 y HUSY) empleados cuyo pequeño tamaño de partícula establece un cierto riesgo de pérdida de ambos catalizadores por acción del flujo de nitrógeno a elevadas temperaturas. Sin embargo, estos materiales presentan una elevada tendencia a formar aglomerados por lo que su tamaño real es mayor que el de las partículas aisladas y el arrastre no tiene lugar, hecho que se ha comprobado experimentalmente. Pese a esta tendencia a aglomerar, la separación de estas zeolitas del lecho una vez finalizado un experimento sigue siendo posible ya que durante el tamizado, la fricción de ambos materiales (arena-zeolita) provoca la rotura de dichos aglomerados recogiendo las zeolitas en las fracciones más finas del tamizado.



## 9.6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La realización de un experimento de pirólisis en el reactor de lecho fluidizado implica la ejecución de los siguientes pasos:

Se pesa la cantidad de arena necesaria para alcanzar la altura del lecho deseada en función del experimento a realizar.

Se programa la temperatura seleccionada en el controlador de temperatura del horno y del reactor y se conecta el sistema de calefacción de la cabeza del reactor. Mientras se alcanza la temperatura programada, se hace circular nitrógeno a través del reactor con un caudal pequeño conducido hacia el exterior del sistema. En estas condiciones se permanece durante 1 ó 2 horas, dependiendo de la temperatura programada, hasta que ésta se estabiliza. Además, de este modo, el caudal de nitrógeno sirve de purga del reactor.

Una vez alcanzada la temperatura deseada, se ajusta el caudal del gas portador al establecido según la temperatura de realización del experimento (Tabla 9). Se pesan las trampas de vidrio con el relleno, se añade hielo y sal en el recipiente que las contiene y se conectan a la salida del reactor. En estas condiciones se deja aproximadamente 15 minutos con la intención de que el interior de las trampas también quede libre de aire y se coloca la bolsa de recogida de gases, a la que previamente se ha hecho vacío, en su lugar.

Se situa la mezcla a pirolizar en cada caso en el interior de la tolva que se utiliza como sistema de alimentación. Se deja la tolva ligeramente entreabierta y se hace circular nitrógeno por su interior a un caudal bajo durante aproximadamente 3 minutos. La abertura de la llave de la tolva debe ser lo suficientemente pequeña como para evitar la pérdida de los sólidos que contiene pero suficientemente grande como para permitir la salida del gas que circula por su interior. Este nitrógeno sirve para desplazar el aire que la tolva pueda contener evitando de este modo la entrada de oxígeno al reactor cuando se realice la descarga. Este paso de purga es muy importante para asegurar una atmósfera inerte en el interior del reactor durante la degradación del material introducido.

Se conecta la tolva a la cabeza del reactor y se abre la llave de entrada del reactor para que el nitrógeno purgue el volumen muerto que se encuentra entre la cabeza del reactor y la tolva. El experimento se inicia poniendo el cronómetro en marcha al colocar la llave de

doble vía en la posición que permite la entrada de los gases en la bolsa Tedlar de recogida y anotar el valor marcado por el medidor de volumen situado antes de la entrada de la bolsa. En ese momento, se abre la llave de la tolva provocando la entrada de los sólidos al reactor.

Una vez llena la bolsa Tedlar, se cierra la válvula de entrada y se dirige el gas portador hacia el exterior. Nuevamente se toma la medida del volumen indicada por el medidor de gas. Por diferencia entre esta medida y la inicial se obtiene el volumen de gas recogido en la bolsa. Con la intención de asegurar que se recogen todos los productos volátiles generados a pesar de los volúmenes muertos del reactor, en todos los experimentos se han llenado y analizado dos bolsas de 25 litros de capacidad.

Una vez finalizado el experimento, se apaga el horno y el sistema de calefacción de la cabeza del reactor y se cierra la entrada de gas.

Con el sistema a temperatura ambiente, se pesan las trampas de vidrio para, por diferencia con el peso inicial, conocer la cantidad de compuestos condensados retenidos en ellas. Se extrae el relleno de las trampas y se lava con el disolvente, dejando relleno y disolvente en contacto durante aproximadamente 15 horas para extraer todos los compuestos condensados recogidos. El relleno y la fracción de condensados se separan mediante filtración. Un segundo filtrado permite eliminar de los líquidos recogidos una fase sólida, aparentemente formada por ceras solidificadas. La fracción de ceras se pesa y por diferencia con los productos condensados totales es posible calcular el valor real de compuestos líquidos obtenidos.

Para evaluar la cantidad de residuo sólido generado durante la pirólisis, se vuelca el reactor, recogiendo el lecho. Tras tamizar la arena se obtienen varias fracciones:

-sólidos con tamaño superior a 210  $\mu\text{m}$ , que contienen la fracción de polímero que no se ha degradado completamente o bien agregados de polímero y arena formados durante el proceso de calentamiento.

-sólidos con tamaño de partícula comprendido entre 70 y 210  $\mu\text{m}$  que corresponde a la arena introducida en el reactor.

-sólidos con tamaño de partícula inferior a 70  $\mu\text{m}$  correspondiente a los finos procedentes del lecho y a la zeolita, en el caso de tratarse de un experimento catalítico.

En los experimentos en los que el catalizador utilizado es FCC esta separación por tamizado resulta imposible debido a que el tamaño del catalizador y la arena son muy similares.

Todas las fracciones se pesan y se calcinan a 800 °C durante dos horas. Después de ese tiempo y una vez frías se vuelven a pesar y, por diferencia con el peso inicial, se determina la cantidad de residuo sólido generado. Esta arena limpia obtenida en las degradaciones realizadas en presencia de HZSM-5 y HUSY es nuevamente utilizada en posteriores experimentos, mientras que en el caso de la arena que contiene FCC se desecha como se ha comentado anteriormente.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## 10. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. F. Kunii, O. Levenspiel, “*Fluidization Engineering*”, Willey, New York, 1977.
- [2]. L. K. Doraiswamy, M. M. Sharma “*Heterogeneous reactions: analysis, examples and reactor design*”, volume 1: Gas-Solid and Solid-Solid reactions, John Wiley & sons, India, 1983.
- [3]. J. A. Conesa, R. Font, “*Reactores Heterogéneos*”, publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante, 2002.
- [4]. Q. Guo, G. Yue, T. Suda, J. Sato, “*Flow characteristics in a bubbling fluidized bed at elevated temperature*”, *Chemical Engineering and Processing*, **42**, 439-447, (2003).





## *RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

---

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## 11. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El trabajo que aquí se presenta se ha centrado en el estudio de la pirólisis térmica y catalítica del polietileno, evaluándose la influencia de los siguientes parámetros experimentales:

- ***Temperatura de degradación.*** En un proceso de pirólisis, la temperatura de degradación utilizada modifica considerablemente el rendimiento de cada una de las fracciones generadas en la descomposición del polímero (fracción gaseosa, fracción líquida y fracción sólida), aumentando o disminuyendo la cantidad de determinados productos, y modificando en consecuencia la distribución de compuestos generados.

Del mismo modo, la temperatura utilizada durante el proceso de pirólisis y el perfil de temperatura dentro del sistema de reacción influyen en la extensión con que tienen lugar las reacciones secundarias de craqueo, responsables de modificar los compuestos obtenidos como resultado de las reacciones primarias de descomposición.

La influencia de la temperatura de degradación sobre los productos gaseosos y condensados se ha evaluado tanto en condiciones térmicas de pirólisis como en presencia de varios catalizadores, observándose el distinto efecto de este parámetro en ambos procesos de descomposición.



Los resultados obtenidos en el estudio del efecto de esta variable en los productos generados en la pirólisis de polietileno de alta densidad (HDPE) se muestran en los trabajos:

**-Publicación 1:** “Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor” (*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005), donde se estudia el efecto de la temperatura de degradación en el rendimiento y composición de los productos gaseosos generados en la pirólisis térmica y catalítica de HDPE.

**-Publicación 2:** “Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons” (*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007), trabajo donde se estudia el efecto de esta variable en los productos condensados producidos en condiciones térmicas y catalíticas de pirólisis.

**-Publicación 3:** “Effect of the temperature in the nature and extension of the primary and secondary reactions in the thermal and HZSM-5 catalytic pyrolysis of HDPE” (*Applied Catalysis A: General*, 2007), donde se evalúa la influencia de la temperatura en las reacciones primarias y secundarias de craqueo.

**- Tipo de catalizador utilizado.** La presencia de catalizadores durante el proceso de degradación modifica el mecanismo de craqueo del material evaluado, variando el rendimiento de las distintas fracciones obtenidas así como la distribución de productos en cada una de ellas. De este modo, la presencia de catalizadores altamente selectivos como es el caso de las zeolitas puede favorecer la producción de un cierto tipo de compuestos, debido a las restricciones propias al tamaño de los poros que presenta dicho catalizador. Seleccionando el catalizador con la textura porosa adecuada es posible dirigir el craqueo del polímero hacia la formación de aquellos productos que presenten un mayor interés en función de las necesidades específicas de cada caso. Por otro lado, se ha de tener en cuenta el hecho de que el empleo de catalizadores contribuye a reducir considerablemente la temperatura a la cual tiene lugar el proceso.

En este estudio se ha evaluado el efecto de dos catalizadores zeolíticos diferentes, HZSM-5 y HUSY sobre la composición de los compuestos gaseosos y condensados producidos en el craqueo de HDPE, en un amplio rango de temperaturas de degradación con el objeto de comprobar la influencia de ambas zeolitas en los procesos de pirólisis realizados a distintas temperaturas.

Además, dado que las zeolitas se encuentran formando parte de catalizadores de craqueo catalítico constituyendo su parte más activa, en este trabajo se ha estudiado la influencia de un catalizador de este tipo en el proceso de craqueo de mezclas polietileno/gasóleo de vacío. De este modo, es posible conocer la actividad y aplicabilidad de un catalizador de FCC en degradaciones de este tipo de mezclas, así como las modificaciones que dicho catalizador puede provocar en la distribución de productos obtenidos frente a una descomposición térmica.

Los resultados relativos al estudio de la influencia de los catalizadores seleccionados en esta investigación, se encuentran reflejados en los trabajos:

**-Publicación 1:** “Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor” (*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005), donde se observa la selectividad de cada uno de los catalizadores evaluados en la producción de un cierto tipo de compuestos gaseosos.

**-Publicación 2:** “Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons” (*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007), trabajo en el que se evalúa la acción de las dos zeolitas estudiadas en este trabajo desde el punto de vista de la composición y rendimientos de los productos volátiles condensados obtenidos en cada caso.

**-Publicación 7:** “Degradation of LDPE/VGO mixtures to fuels using a FCC equilibrium catalyst in a sand fluidized bed reactor” (enviado a *Applied Catalysis A: General* en enero de 2007. Al no haber recibido todavía respuesta por parte del editor, no se ha incluido en esta sección sino que aparece en el Anexo de esta memoria), donde se muestra la actividad y selectividad de un catalizador de craqueo catalítico en la degradación

de mezclas polietileno/gasóleo de vacío con distinto porcentaje de polímero, analizando tanto los productos volátiles condensados como no condensados generados en cada caso.

- **Tiempo de residencia.** Uno de los parámetros de operación que puede modificar de forma más significativa los resultados obtenidos si no se ejerce un control adecuado sobre el mismo es el tiempo de residencia de los compuestos generados en el interior del reactor. Cuanto mayor es el tiempo de permanencia de estos compuestos en el interior del reactor, mayor es el efecto de las reacciones secundarias de craqueo sobre los mismos, produciendo como resultado del proceso global una distribución de productos diferente a la generada durante el craqueo primario y por tanto, dando lugar a una modificación de los compuestos inicialmente esperados.

En esta investigación se ha estudiado el efecto del tiempo de residencia sobre los compuestos gaseosos generados en la pirólisis térmica y catalítica de polietileno de alta densidad, mostrando especial interés en las diferencias encontrados entre ambos casos.

Los resultados obtenidos en el estudio del efecto de este parámetro se encuentran recogidos en la **publicación 4**: “Effect of residence time on volatile products obtained in the HDPE pyrolysis in presence and absence of HZSM-5” (*Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006).

- **Tipo de contacto establecido entre el polímero y el catalizador utilizado.** La actividad que el catalizador presenta en el proceso de degradación está íntimamente relacionada con la efectividad del contacto establecido entre el polímero a degradar y dicho catalizador. De este modo, cuanto mejor sea el contacto establecido entre ambos materiales mayor será el carácter catalítico del proceso de craqueo. Esta variable presenta una influencia significativa en la reproducibilidad de los resultados puesto que modificaciones en la efectividad del contacto entre el material a degradar y el catalizador empleado pueden

conducir a diferentes distribuciones de productos, suma del diferente peso de las contribuciones térmicas y catalíticas presentes en el proceso.

En este trabajo de investigación se han evaluado dos tipos de contacto polímero-catalizador diferente, analizando en cada caso todos los compuestos generados (gaseosos y productos condensados).

Los resultados relativos a la influencia de esta variable en la pirólisis de HDPE se muestran en la **publicación 5**: “Study of the polymer-catalyst contact effectivity and the heating rate influence on the HDPE pyrolysis” (*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, aceptado en octubre de 2006).

- **Velocidad de calefacción durante la degradación.** Durante el proceso de craqueo, la velocidad de calefacción empleada influye sobre los rendimientos de cada una de las fracciones producidas, favoreciendo la generación de algunas de ellas frente a otras. Además, esta variable puede modificar la efectividad de contacto establecido entre el material a craquear y el catalizador empleado. Así, es posible observar diferencias significativas en el caso de utilizar una calefacción flash donde la velocidad de calefacción de la partícula presenta valores muy elevados o una calefacción lenta donde la degradación de la muestra tiene lugar de forma gradual.

En el desarrollo de esta investigación se han empleado dos velocidades de calefacción diferentes, una pirólisis flash y una lenta aplicados a los dos tipos de mezcla comentados anteriormente con el objeto de estudiar la influencia de ambos parámetros.

Los resultados referentes a la influencia de este parámetro sobre los productos obtenidos en la pirólisis de HDPE se muestran en la **publicación 5**: “Study of the polymer-catalyst contact effectivity and the heating rate influence on the HDPE pyrolysis” (*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, aceptado en octubre de 2006).

**- Porcentaje de polímero presente en mezclas polietileno/gasóleo de vacío.** Una alternativa interesante de reciclado de materiales plásticos consiste en la introducción de dichos materiales en alguna de las corrientes propias de una refinería de petróleo con la intención de someterlos a un proceso de craqueo aprovechando las instalaciones ya existentes para ello en la industria petroquímica. Puesto que los materiales plásticos y las corrientes de una refinería presentan una elevada compatibilidad, la disolución de los polímeros en dichas corrientes da lugar a la obtención de una nueva de características similares a la original, especialmente si la concentración de polímero no es muy elevada. Por tanto, el proceso de refinado puede no experimentar alteraciones importantes, mientras que se posibilita la eliminación de dichos plásticos reduciendo de este modo el problema medioambiental que supone su acumulación.

En este sentido, y como estudio preliminar de esta alternativa de eliminación de residuos poliméricos, se han realizado degradaciones de mezclas polímero/gasóleo de vacío, abarcando un amplio intervalo de porcentajes de polímero en la mezcla, en presencia y ausencia de un catalizador de craqueo catalítico típico de una unidad de FCC existente en la industria petroquímica, analizándose los compuestos gaseosos y líquidos generados en cada caso.

Los resultados obtenidos en el estudio de los distintos compuestos generados en el craqueo de estas mezclas, tanto en condiciones térmicas como en presencia de un catalizador de craqueo catalítico, se encuentran en los trabajos:

**-Publicación 6:** “Thermal degradation of LDPE-vacuum gas oil mixtures for plastic wastes valorization” (*Energy & Fuels*, aceptado en enero de 2007), donde se muestra la influencia de la proporción de polímero presente en mezclas polietileno de baja densidad/gasóleo de vacío en los resultados obtenidos en la pirólisis térmica, analizándose los productos gaseosos y condensados producidos en cada caso.

**-Publicación 7:** “Degradation of LDPE/VGO mixtures to fuels using a FCC equilibrium catalyst in a sand fluidized bed reactor” (enviado a la revista *Applied Catalysis A: General*), trabajo en el que se evalúa la influencia de la variación del porcentaje de

polímero presente en mezclas polietileno/gasóleo de vacío sobre los productos obtenidos en las degradaciones catalíticas de las mismas.

Para llevar a cabo este estudio se han efectuado un total de 52 experimentos en condiciones diferentes:

- 5 experimentos térmicos flash en un intervalo de temperaturas de 400 a 800 °C utilizando un tiempo de residencia aproximado de 1.3-1.7 s.

- 7 degradaciones flash empleando la zeolita HZSM-5 como catalizador en un intervalo de temperaturas de 200–800 °C y un valor aproximado de tiempo de residencia de 1.3-1.7 s.

- 5 experimentos catalíticos flash en presencia de la zeolita HUSY en un rango de temperaturas comprendido entre 400 y 800 °C empleando un tiempo de residencia aproximado de 1.3 a 1.7 s.

- 4 experimentos flash en presencia de HZSM-5 modificando el tipo de contacto polímero–catalizador en un intervalo de temperatura comprendido entre 500 y 800 °C y manteniendo un valor aproximado de tiempo de residencia de 1.3-1.7 s.

- 4 degradaciones catalíticas flash modificando la efectividad del contacto polímero–zeolita HUSY, en un rango de temperaturas de 500-800 °C y manteniendo el valor del tiempo de residencia (1.3-1.7 s).

- 3 experimentos térmicos flash a 800 °C en un rango de valores de tiempo de residencia de 0.5 a 3 s.

- 3 experimentos flash en presencia de HZSM-5 a 800 °C modificando el valor del tiempo de residencia en el intervalo de 0.5 a 3 s.

- 3 experimentos empleando una velocidad de calefacción lenta (5 °C/min), uno en ausencia de catalizador y dos con diferente tipo de contacto polímero-catalizador empleando para ello la zeolita HZSM-5.

- 5 experimentos térmicos flash de degradación de mezclas de LDPE/GOV a una temperatura de 500 °C manteniendo el valor nominal de la temperatura a la salida del reactor a 400 °C.

- 3 degradaciones térmicas flash de mezclas LDPE/GOV a 500 °C, con un valor nominal de la temperatura a la salida del reactor de 350 °C.

- 5 pirólisis catalíticas flash de mezclas LDPE/GOV en presencia de un catalizador de FCC utilizando una temperatura de degradación de 500 °C y manteniendo la temperatura a la salida del reactor a 400 °C.

- 5 experimentos flash de degradación de mezclas LDPE/GOV empleando un catalizador de FCC, una temperatura de pirólisis de 500 °C y manteniendo la temperatura a la salida del reactor a 350 °C.

En todos los casos se analizaron y cuantificaron las fracciones gaseosa, líquida y sólida generadas.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

**PUBLICACIÓN 1: “Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73, 314-322, 2005**

El objetivo general de este trabajo es evaluar el efecto de la temperatura de degradación sobre el rendimiento de la fracción gaseosa así como la composición de la misma obtenida en la pirólisis flash térmica y catalítica de polietileno de alta densidad (HDPE) en un reactor de lecho fluidizado. Los catalizadores utilizados son las zeolitas HZSM-5 y HUSY que se encuentran en una proporción del 20 % en peso en la mezcla introducida en el reactor. La principal diferencia entre ambos catalizadores reside en el tamaño de poro, siendo mayores los poros existentes en la estructura de la HUSY. Este hecho afecta a la selectividad que presentan ambas zeolitas en el proceso de degradación del material polimérico.

El rango de temperaturas de operación comprende desde 200 hasta 800 °C.

Se han comparado un total de 17 experimentos diferentes (5 térmicos, 5 en presencia de zeolita HUSY y 7 empleando HZSM-5 como catalizador).

Los objetivos específicos de este trabajo son los siguientes:

-Estudiar la influencia de la temperatura sobre los rendimientos de los hidrocarburos ligeros (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, olefinas y parafinas tanto lineales como ramificadas) y compuestos



aromáticos tanto en la pirólisis térmica como catalítica, cuantificando alrededor del 56-91 % de los compuestos gaseosos obtenidos.

- Estimar el intervalo de temperaturas para el que la fracción gaseosa alcanza rendimientos significativos, tanto en pirólisis térmica como catalítica.

- Estudiar la selectividad de la pirólisis térmica y catalítica, analizando el grupo de hidrocarburos más favorecido en ambas condiciones de degradación.

- Concretar las ventajas del empleo de catalizadores, desde el punto de vista de la fracción gaseosa, en la pirólisis de polietileno.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

**PUBLICACIÓN 2: “Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 272-281, 2007**

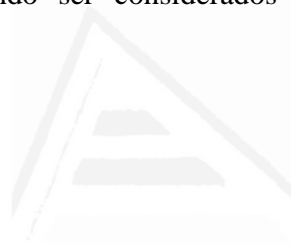
El objetivo de este estudio es analizar la fracción líquida obtenida en la pirólisis térmica y catalítica de polietileno de alta densidad (HDPE) utilizando diferentes temperaturas de degradación. Como en la publicación anterior, los catalizadores empleados son las zeolitas HZSM-5 y HUSY en una proporción del 20 % en peso. En todos los casos el reactor utilizado para llevar a cabo la pirólisis flash del polímero es un reactor de lecho fluidizado. El rango de temperaturas evaluado comprende desde 500 hasta 800 °C, comparándose un total de 12 experimentos (4 térmicos y 8 catalíticos)

Los objetivos específicos de este trabajo han sido análogos a los planteados en la publicación 1, pero desde el punto de vista del estudio de la fracción de volátiles condensados. En este caso, el trabajo se ha centrado en el análisis del rendimiento de los hidrocarburos C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>, así como los compuestos aromáticos, estudiando la distribución de productos con la temperatura, la selectividad de los procesos y las diferencias más significativas entre las diferentes condiciones de trabajo.

Debido a que la fracción de productos condensados es una de las fracciones minoritarias generadas en un proceso de pirólisis flash catalítico, su cuantificación no resulta sencilla y ha sido necesaria la puesta a punto de un sistema de recogida que

permitiese una rápida condensación de esta fracción, así como la optimización de las condiciones experimentales tales como el tipo de contacto entre polímero y catalizador que condujese a una mayor reproducibilidad de los resultados obtenidos. Así mismo, el método de análisis de los cromatogramas generados en el estudio de esta fracción, tanto en condiciones térmicas como catalíticas, ha sido desarrollado y puesto a punto cuidadosamente.

Por todo ello, y considerando la dificultad de recogida de los hidrocarburos más pesados que no llegan a abandonar el reactor, así como la complejidad de la interpretación de los cromatogramas obtenidos para la cuantificación de los productos, los valores obtenidos en este trabajo resultan útiles para establecer comparaciones entre diferentes condiciones de pirólisis, debiendo ser considerados como valores absolutos medios aproximados.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

**PUBLICACIÓN 3: “Effect of the temperature in the nature and extension of the primary and secondary reactions in the thermal and HZSM-5 catalytic pyrolysis of HDPE”, *Applied Catalysis A: General*, 317, 183-194, 2007**

Las reacciones secundarias que tienen lugar dentro de un reactor modifican los productos primarios de descomposición. En función de la mayor o menor extensión de este tipo de reacciones, los compuestos obtenidos como resultado de la degradación del polímero diferirán más o menos de los productos generados en las reacciones primarias de craqueo.

Uno de los parámetros que influyen directamente en la extensión con que tienen lugar estas reacciones de descomposición es la temperatura a la cual se lleva a cabo la pirólisis del polímero. El conocimiento del efecto que dicha variable puede tener sobre los resultados obtenidos resulta de vital importancia para la generación de los compuestos deseados que resulten más valiosos industrialmente.

Desde este punto de vista se ha realizado un trabajo cuyo objetivo es comparar el efecto de la temperatura de degradación sobre las reacciones primarias y secundarias producidas en la pirólisis de HDPE tanto en condiciones térmicas como en presencia de zeolita HZSM-5 (20 % en peso). El rango de temperaturas evaluado comprende de 500 a 800 °C.

Con esta finalidad se han comparado los resultados obtenidos empleando dos reactores diferentes: un equipo pyroprobe donde las principales reacciones que tienen lugar son reacciones primarias de craqueo y un reactor de lecho fluidizado donde las reacciones secundarias están presentes en mayor extensión. Se han realizado un total de 8 experimentos en cada reactor (4 térmicos y 4 catalíticos).

Los resultados obtenidos en este trabajo han permitido:

- Clasificar los comportamientos de los compuestos gaseosos generados tanto por reacciones primarias como secundarias de craqueo, en condiciones térmicas y catalíticas.
- Comparar los compuestos mayoritarios obtenidos en presencia y ausencia de catalizador a través de los mecanismos propios de reacciones de descomposición primaria y secundarias, en todo el rango de temperaturas evaluado.
- Estimar el efecto del catalizador sobre los productos finales obtenidos en las reacciones primarias y secundarias en el intervalo de temperaturas estudiado.

**PUBLICACIÓN 4: “Effect of residence time on volatile products obtained in the HDPE pyrolysis in presence and absence of HZSM-5”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 8770-8778, 2006**

Además de la temperatura de degradación comentada anteriormente, el tiempo de residencia de los productos generados en el interior del reactor presenta una influencia significativa en las reacciones secundarias producidas en el mismo.

Por tanto, resulta de vital importancia conocer el efecto que dicha variable puede tener sobre los productos generados con intención de establecer el valor de dicho parámetro experimental que permita obtener el máximo rendimiento y selectividad del proceso de pirólisis.

El objetivo de este estudio es la evaluación del efecto del tiempo de residencia sobre los compuestos volátiles generados en la pirólisis térmica y catalítica de HDPE utilizando HZSM-5 (20 % en peso). Para ello se han comparado los dos reactores empleados y comentados en la publicación 3, un equipo pyroprobe donde el tiempo de residencia de los volátiles producidos es suficientemente bajo como para considerar que los productos obtenidos son resultado únicamente de las reacciones primarias de craqueo; y un reactor de lecho fluidizado donde, variando la altura del lecho contenido en el reactor, es posible obtener diferentes valores del tiempo de residencia. Se han realizado un total de 8 experimentos en el reactor de lecho fluidizado (4 térmicos y 4 catalíticos) y se han

comparado con 2 degradaciones llevadas a cabo en el reactor pyroprobe (1 térmico y 1 catalítico).

La temperatura seleccionada para llevar a cabo este estudio ha sido 800 °C, ya que a esa temperatura se asegura un rendimiento adecuado de compuestos gaseosos, tanto en condiciones térmicas como catalíticas, en ambos equipos, pudiendo evaluar el efecto del tiempo de residencia sobre los mismos.

Los resultados obtenidos en este estudio permiten cubrir los siguientes objetivos específicos:

- Clasificar las tendencias de los distintos compuestos gaseosos analizados en función del tiempo de residencia, tanto en condiciones térmicas como catalíticas.
- Cuantificar la variación del efecto catalítico de la zeolita HZSM-5 sobre los rendimientos obtenidos como consecuencia de las reacciones secundarias de craqueo, en un amplio intervalo de tiempos de residencia.

**PUBLICACIÓN 5: “Study of the polymer-catalyst contact effectivity and the heating rate influence on the HDPE pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, aceptado en octubre de 2006**

El tipo de contacto establecido entre el polímero a degradar y el catalizador utilizado puede influir en los resultados obtenidos en un proceso de pirólisis. De esta forma, cuanto mejor sea dicho contacto, mayor será la actividad que el catalizador ejerza sobre el proceso, mientras que si la efectividad del contacto entre ambos materiales no es significativa, los productos obtenidos se parecerán en gran medida a los obtenidos en condiciones térmicas.

Por otra parte, es conocido el hecho de que la velocidad de calefacción de un proceso de degradación influye sobre los porcentajes obtenidos y la distribución de productos, aunque su efecto en la pirólisis catalítica no está estudiado.

El objetivo general de este trabajo es mostrar la influencia de estos dos parámetros en los resultados obtenidos en la pirólisis catalítica de polietileno de alta densidad (HDPE).

Para evaluar el tipo de contacto polímero-catalizador en el proceso, se han preparado dos mezclas diferentes: una mezcla física del polímero y la zeolita HZSM-5 (20 % en peso), ambos como materiales en polvo y una mezcla constituida por polímero fundido y zeolita preparada en una extrusora. Para evaluar la velocidad de calefacción se han comparado dos velocidades extremas, una pirólisis flash y una pirólisis lenta (5 °C/min).

La pirólisis flash se ha realizado a 4 temperaturas diferentes (500, 600, 700 y 800 °C) y la pirólisis lenta desde temperatura ambiente hasta una temperatura final de 700 °C. En

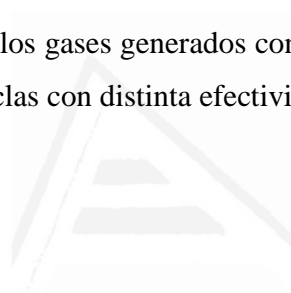


ambos casos, se han hecho experimentos de degradación térmica y catalítica con ambos tipos de mezclas.

Los resultados muestran como el efecto combinado de las dos variables y el tipo de calefacción del proceso puede influir en la efectividad del contacto.

Los objetivos específicos que se pretenden cubrir en este trabajo son los siguientes:

- Cuantificar los rendimientos de las fracciones obtenidas en pirólisis catalítica de distintas mezclas polímero-zeolita, utilizando dos velocidades de calefacción extremas.
- Evaluar la influencia de la efectividad del contacto entre polímero y catalizador sobre la composición de las dos fracciones obtenidas.
- Comparar la evolución de los gases generados con la temperatura de degradación en una pirólisis lenta utilizando mezclas con distinta efectividad de contacto polímero-zeolita.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

**PUBLICACIÓN 6: “Thermal degradation of LDPE-vacuum gas oil mixtures for plastic wastes valorization”, *Energy & Fuels*,  
aceptado en enero de 2007**

El objetivo de este trabajo es evaluar la distribución de productos obtenidos en la degradación térmica de mezclas compuestas por diferentes porcentajes de polietileno de baja densidad (LDPE) disuelto en un gasóleo de vacío (GOV). El reactor utilizado para ello es un reactor de lecho fluidizado empleando una temperatura de descomposición de 500 °C.

Las muestras utilizadas en este estudio abarcan el rango total de porcentajes de polímero (desde GOV puro hasta 100 % de LDPE en peso). Las muestras (5, 25 y 75 % de LDPE en GOV) han sido preparadas mediante la fusión del polietileno y el GOV por separado y su posterior mezcla y agitación. Para facilitar su descarga dentro del reactor se ha adicionado a la mezcla en caliente una cierta cantidad de la arena que constituye el lecho (aproximadamente 10 gramos), evitándose de este modo que la mezcla LDPE/GOV quedase adherida a las paredes de la tolva de alimentación.

En este trabajo, además de la influencia de la cantidad de polímero presente en la mezcla degradada, se evalúa el efecto de la variación del perfil de temperatura en el reactor sobre la composición y rendimiento de los productos generados, mediante la modificación de la temperatura en el sistema de calefacción de la salida del reactor.

Los resultados obtenidos en este trabajo responden a los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar el rango de viabilidad de la operación (mezclado polímero-gasóleo y pirólisis de la mezcla).

- Estudiar la variación del rendimiento de todas las fracciones generadas en el proceso de pirólisis (productos gaseosos, condensados y residuo sólido) con el porcentaje de polímero en la mezcla degradada.

- Cuantificar y comparar la modificación de los rendimientos de los distintos compuestos y especies condensadas y no condensadas con el incremento de la proporción de polímero en la mezcla craqueada.

- Establecer el comportamiento de dos fracciones gaseosas útiles a nivel industrial, el gas seco ("*dry gas*") y el gas licuado de petróleo ("*LPG*"), en el intervalo de porcentajes de polietileno estudiado.

- Estudiar la influencia de la modificación del perfil de temperatura en el reactor sobre los rendimientos de los productos generados en el proceso.



## *CONCLUSIONES*

---

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## 12. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se ha evaluado la influencia de los principales parámetros de operación sobre los rendimientos y la composición de las distintas fracciones generadas en un proceso de pirólisis térmica y catalítica de polietileno, así como mezclas de polietileno y gasóleo de vacío, en un reactor de lecho fluidizado. De los resultados obtenidos se puede extraer el resumen de conclusiones que se muestra a continuación. En la tabla 10 se presentan estas conclusiones de modo más detallado.

- En la pirólisis catalítica de HDPE, la temperatura de degradación muestra una influencia poco significativa sobre el rendimiento de los productos gaseosos generados.

- El compuesto gaseoso mayoritario obtenido en la pirólisis catalítica es propeno, independientemente de la temperatura de degradación.

- Los catalizadores zeolíticos permiten reducir la temperatura nominal de degradación de HDPE en relación a la pirólisis térmica en 300-400 °C, por lo que el valor de rendimiento alcanzado por el compuesto gaseoso mayoritario (propeno) a 800 °C es muy similar al obtenido a 400 °C en presencia de HZSM-5 o a 500 °C empleando HUSY como catalizador.

- La zeolita HZSM-5 comienza a mostrar una actividad significativa a 300 °C, favoreciendo la generación de hidrocarburos en el rango C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> más significativamente que el catalizador HUSY.

- Los productos volátiles condensados mayoritarios en presencia de catalizadores son los compuestos aromáticos, hidrocarburos no detectados en condiciones térmicas.

- La zeolita HUSY produce un mayor rendimiento de compuestos aromáticos y un rango de productos volátiles condensados más estrecho que la HZSM-5.

- La presencia de la zeolita HZSM-5 en la degradación de HDPE reduce las diferencias observadas en los rendimientos de los productos gaseosos generados como consecuencia de las reacciones primarias y secundarias, siendo éstos más parecidos que en condiciones térmicas.

- A tiempos de residencia bajos es posible observar un efecto más significativo del catalizador HZSM-5 en la pirólisis de HDPE. A mayores valores de esta variable las reacciones secundarias tienden a igualar los rendimientos obtenidos en la pirólisis térmica y catalítica.

- En la pirólisis térmica existe una clara correlación entre los hidrocarburos más pesados y los más ligeros generados al aumentar el tiempo de residencia, de modo que el craqueo de los más pesados incrementa el rendimiento de los más ligeros. En la pirólisis catalítica esta correlación no resulta tan evidente aunque es posible, al igual que en condiciones térmicas, observar una cierta dependencia de los hidrocarburos gaseosos generados con el tiempo de residencia.

- En una pirólisis flash, aumentando la efectividad de contacto polímero-catalizador, es posible incrementar el rendimiento de hidrocarburos ligeros. La generación de compuestos C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> también se ve favorecida.

- En la pirólisis flash, el empleo de una mezcla polímero-catalizador en polvo da lugar a la generación de una fracción de compuestos volátiles condensados cuya composición corresponde a la suma de las contribuciones puramente térmica y catalítica del proceso.

- El tipo de contacto establecido entre HDPE y HZSM-5 presenta una influencia mucho menos significativa empleando una velocidad de calefacción lenta.

- La degradación tanto térmica como catalítica de mezclas compuestas por LDPE y gasóleo de vacío conduce a la generación de un mayor rendimiento de productos gaseosos al aumentar el porcentaje de LDPE presente en la mezcla craqueada. La pirólisis catalítica produce una mayor generación de hidrocarburos gaseosos, independientemente de la relación LDPE/GOV de la muestra.

- El catalizador de craqueo catalítico presenta una elevada selectividad en el proceso de pirólisis favoreciendo principalmente la formación de isoalcanos (isobutano e isopentano), hidrocarburos que alcanzan el 25-38 % v/v del total de productos gaseosos obtenidos. Compuestos con más de 5 átomos de carbono muestran rendimientos poco significativos en la pirólisis catalítica de mezclas LDPE/GOV.

- Las fracciones de gas seco y de gas licuado de petróleo (“LPG”), dos grupos de compuestos de elevado valor industrial, aumentan su rendimiento con el porcentaje de polímero presente en la mezcla tanto en condiciones térmicas como catalíticas. La fracción de LPG alcanza un rendimiento alrededor del 50 % en presencia del catalizador de craqueo catalítico, mientras que en condiciones térmicas el máximo rendimiento obtenido es 20 %.

- La fracción de volátiles condensados obtenida en la pirólisis térmica de mezclas LDPE/GOV está formada mayoritariamente por 1-olefinas, mientras que en presencia de catalizador los productos mayoritarios son los compuestos aromáticos.

- La influencia de la variación del perfil de temperatura en el reactor sobre los rendimientos obtenidos es mucho más significativa en ausencia de catalizador.

- La composición de la fracción líquida generada en la pirólisis catalítica de mezclas LDPE/GOV presenta similitudes con la composición de una gasolina comercial.

Universidad de Alicante



**Tabla 10.** Conclusiones del trabajo.

*Material pirolizado: HDPE.*

*Proporción de catalizador: 20 % en peso.*

*Reactor: Lecho fluidizado de arena.*

<i>Temperatura de degradación y tipo de catalizador</i>	
<i>Gases</i>	<i>Líquidos</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se produce un aumento significativo de rendimiento con la temperatura, en condiciones térmicas, mientras que la dependencia con este parámetro en presencia de catalizadores es mucho menor.</li> <li>- El rendimiento obtenido en condiciones térmicas (66.3 % a 800 °C) es menor que el producido en presencia de catalizadores (84.7 % a 600 °C con HZSM-5, 76.0 % a 700 °C con HUSY) (<math>ga_{HZSM-5} &gt; ga_{HUSY} &gt; ga_{t\acute{e}rmico}</math>).</li> <li>- La actividad de la zeolita HZSM-5 comienza a ser significativa a partir de 300 °C.</li> <li>- La pirólisis catalítica es un proceso mucho más selectivo que la degradación térmica. En la pirólisis térmica el rango de productos comprende hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> mientras que la catalítica muestra una clara tendencia hacia hidrocarburos C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> (olefinas y parafinas con HUSY y mayoritariamente olefinas con HZSM-5).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se produce una reducción significativa de rendimiento con el aumento de temperatura en condiciones térmicas, mientras que la influencia de la temperatura es menor en presencia de catalizador. Utilizando HUSY, el efecto de la temperatura sobre la fracción líquida es muy bajo.</li> <li>- El rendimiento obtenido en presencia de catalizadores es inferior al generado en la pirólisis térmica a todas las temperaturas (<math>líquidos_{t\acute{e}rmicos} &gt; líquidos_{HUSY} &gt; líquidos_{HZSM-5}</math>).</li> <li>- En ausencia de catalizador se observa la presencia de tripletes: alcadienos, 1-olefinas y n-alcanos con el mismo número de átomos de carbono, distribución que no se detecta en presencia de catalizador. En este caso, la fracción líquida no presenta diolefinas, mientras que es posible obtener parafinas ramificadas y lineales, olefinas internas y compuestos aromáticos. Empleando HZSM-5 se detecta además la presencia de 1-alquenos.</li> </ul>

**Temperatura de degradación y tipo de catalizador**

<i>Gases</i>	<i>Líquidos</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Compuesto mayoritario en la pirólisis térmica:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 400-600 °C: propeno</li> <li>- 700-800 °C: eteno</li> </ul> </li> <li>- Compuesto mayoritario en presencia de HZSM-5 y HUSY:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 400-800 °C: propeno (<math>\text{propeno}_{\text{HZSM-5}} &gt; \text{propeno}_{\text{HUSY}}</math>).</li> </ul> </li> <li>- La presencia de HZSM-5 disminuye la influencia de la temperatura en la extensión de las reacciones secundarias, siendo los rendimientos primarios y secundarios catalíticos más parecidos que los obtenidos en condiciones térmicas.</li> <li>- La influencia de la temperatura sobre las reacciones primarias y secundarias es diferente en presencia y ausencia de catalizador:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- El compuesto mayoritario en reacciones primarias térmicas es 1-hexeno, independientemente de la temperatura, mientras que en presencia de HZSM-5 se favorecen los hidrocarburos C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>.</li> <li>- La generación de iso-compuestos (isobutano, isopentano e isobuteno) está claramente favorecida por la presencia de catalizador. Estos compuestos se reducen drásticamente por las reacciones secundarias que tienen lugar al aumentar la temperatura.</li> <li>- En ausencia de catalizador, compuestos como metano, etano, eteno, 1,3-butadieno, n-hexano y benceno experimentan un aumento de rendimiento al incrementar la temperatura en el rango 500-800 °C. Por el contrario, en presencia de HZSM-5 estos compuestos muestran un aumento prácticamente nulo con</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Compuesto mayoritario en la pirólisis térmica:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 500 °C: n-alcanos</li> <li>- 600-800 °C: 1-olefinas</li> </ul> </li> <li>- Compuesto mayoritario en presencia de HZSM-5 y HUSY:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 500-800 °C: aromáticos (<math>\text{aromáticos}_{\text{HUSY}} &gt; \text{aromáticos}_{\text{HZSM-5}}</math>).</li> </ul> </li> <li>- Los compuestos líquidos no cíclicos que alcanzan los rendimientos más significativos en condiciones catalíticas son parafinas: n-parafinas utilizando HZSM-5 y parafinas ramificadas con HUSY.</li> <li>- La zeolita HUSY produce una distribución de productos más estrecha que la HZSM-5.</li> </ul>

<i>Temperatura de degradación y tipo de catalizador</i>	
<i>Gases</i>	<i>Líquidos</i>
<p>la temperatura.</p> <p>- En la pirólisis térmica, las parafinas C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> se craquean con el incremento de la temperatura por acción de las reacciones secundarias en el intervalo 500-800 °C, mientras que esos mismos hidrocarburos en presencia de catalizador, alcanzan un máximo en su rendimiento en el mismo intervalo de temperatura.</p> <p>- En la pirólisis térmica, las olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> aumentan con la temperatura por acción de las reacciones secundarias en el intervalo 500-800 °C. En la pirólisis catalítica, estos hidrocarburos aumentan en presencia de reacciones primarias mientras que su rendimiento resulta prácticamente independiente de la temperatura cuando en el proceso predominan reacciones secundarias.</p>	

---

### *Tiempo de residencia*

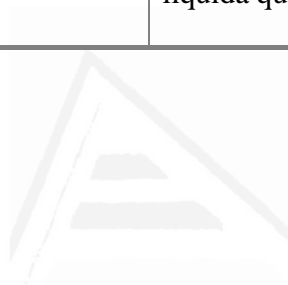
#### *Gases*

---

- El tiempo de residencia influye más significativamente en condiciones térmicas que catalíticas.
- A tiempos de residencia elevados se observan diferencias menores entre el rendimiento y composición de gas térmico y catalítico.
- Los productos gaseosos obtenidos en la pirólisis térmica y catalítica pueden clasificarse en función de las tendencias de sus rendimientos con el tiempo de residencia.
  - Se observan hidrocarburos cuyo rendimiento aumenta con el valor del tiempo de residencia tanto en condiciones térmicas como catalíticas: metano, etano, eteno.
  - Ciertos productos muestran un descenso de rendimiento con el aumento del tiempo de residencia en presencia y ausencia de catalizador: propano, n-butano, n-pentano, 1-hexeno, 1-hepteno.
  - Es posible observar comportamientos totalmente opuestos en condiciones térmicas y catalíticas en el rendimiento de algunos compuestos gaseosos, aumentando con el tiempo de residencia en la pirólisis térmica y descendiendo en presencia de catalizador: propeno, isobutano, isobuteno, isopentano.
  - En la pirólisis térmica es posible observar un máximo de rendimiento con el tiempo de residencia en ciertos hidrocarburos gaseosos: trans-buteno+1-buteno, 1,3-butadieno, cis-2-buteno, 1-penteno, n-hexano, cis-2-hexeno, n-heptano. Por el contrario, en presencia de catalizador este comportamiento no se aprecia y algunos de estos compuestos muestran un aumento de rendimiento con esta variable (1,3-butadieno, n-hexano, n-heptano), mientras que otros experimentan un descenso (trans-buteno+1-buteno, cis-2-buteno, 1-penteno, cis-2-hexeno).

<i>Tipo de contacto y velocidad de calefacción</i>	
<i>Gases</i>	<i>Líquidos</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- En una pirólisis lenta se obtiene un menor rendimiento de gases que en una pirólisis flash, tanto en condiciones térmicas como utilizando un catalizador (<math>g_{S_{flash}} &gt; g_{S_{lenta}}</math>).</li> <li>- Utilizando una mezcla fundida entre el polímero y el catalizador (mejor contacto) el rendimiento de productos gaseosos obtenido es mayor que empleando una mezcla física entre ambos materiales independientemente de la velocidad de calefacción empleada (<math>g_{S_{mezcla\ fundida}} &gt; g_{S_{mezcla\ física}}</math>).</li> <li>- Los compuestos más ligeros (metano, etano, eteno) muestran un aumento de rendimiento al mejorar la efectividad del contacto HDPE-HZSM-5 a temperaturas superiores a 600 °C y pirólisis flash. El rango de compuestos C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> incrementa ligeramente su rendimiento en estas condiciones.</li> <li>- El compuesto mayoritario obtenido independientemente del tipo de contacto polímero-catalizador y de la velocidad de calefacción es propeno.</li> <li>- En la pirólisis lenta e independientemente del tipo de contacto entre polímero y catalizador, la presencia de HZSM-5 permite reducir la temperatura de generación de productos gaseosos en 70 °C con respecto a la pirólisis térmica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Los principales componentes de la fracción líquida obtenida en una pirólisis térmica lenta son los alquenos al igual que se observa en el caso de realizar una pirólisis flash a temperatura superior a 600 °C.</li> <li>- Mejorando la efectividad del contacto polímero-catalizador en una pirólisis flash se genera un rendimiento ligeramente mayor de compuestos volátiles condensados que con un contacto puramente físico entre ambos materiales (líquidos flash<sub>mezcla fundida</sub> &gt; líquidos flash<sub>mezcla física</sub>). La situación contraria se observa en el caso de emplear una velocidad de calefacción lenta (líquidos lenta<sub>mezcla fundida</sub> &lt; líquidos lenta<sub>mezcla física</sub>).</li> <li>- La pirólisis flash de una mezcla física HDPE-HZSM-5 conduce a una fracción líquida formada por la suma de una contribución térmica y otra catalítica de contacto más efectivo.</li> <li>- Mientras que en general, los compuestos mayoritarios obtenidos en la pirólisis flash de una mezcla fundida polímero-catalizador son los aromáticos, en una mezcla física son las parafinas (lineales y ramificadas) y olefinas (1-olefinas y olefinas internas).</li> <li>- En una pirólisis lenta, los principales componentes de la fracción líquida son alcanos y aromáticos (en rendimientos prácticamente iguales) independientemente del tipo de contacto polímero-catalizador establecido.</li> </ul>

<i>Tipo de contacto y velocidad de calefacción</i>	
<i>Gases</i>	<i>Líquidos</i>
- Las diferencias observadas entre los dos tipos de contacto polímero-catalizador utilizados son menores en el caso de una pirólisis lenta que en una pirólisis flash.	- Las diferencias observadas entre los dos tipos de contacto polímero-catalizador utilizados son menores en el caso de una pirólisis lenta que en una pirólisis flash, resultando más evidente este hecho en el caso de la composición de la fracción líquida que en el de la gaseosa.



Universitat d'Alacant  
 Universidad de Alicante

*Material pirolizado: mezclas LDPE/GOV.*

*Proporción catalizador (FCC) : mezcla 7:1*

*Reactor: Lecho fluidizado de arena.*

<b>Porcentaje de LDPE en mezclas LDPE/GOV</b>	
<b>Gases</b>	<b>Líquidos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- La generación de compuestos gaseosos en presencia de un catalizador de FCC es mayor que la obtenida en condiciones térmicas (<math>gas_{t\acute{e}rmico} &lt; gas_{FCC}</math>).</li> <li>- Se observa un aumento del rendimiento de gas con el porcentaje de LDPE en la mezcla tanto en condiciones térmicas como catalíticas.</li> <li>- Los compuestos mayoritarios obtenidos en condiciones térmicas son eteno y propeno independientemente del porcentaje de polímero presente en la mezcla.</li> <li>- El catalizador de FCC presenta una alta selectividad favoreciendo el rango de hidrocarburos C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, principalmente isobutano e isopentano. Los hidrocarburos con más de cinco átomos de carbono presentan un rendimiento poco significativo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La generación de fracción líquida en presencia de un catalizador de FCC es menor que la obtenida en condiciones térmicas (<math>l\acute{ı}quido_{t\acute{e}rmico} &gt; l\acute{ı}quido_{FCC}</math>).</li> <li>- Se produce un descenso de rendimiento con el porcentaje de LDPE en la mezcla. En la pirólisis térmica se aprecian más variaciones de rendimiento con el porcentaje de LDPE que en el caso catalítico, donde para mezclas con % LDPE &gt; 5 % se alcanza un rendimiento prácticamente constante de la fracción de compuestos líquidos.</li> <li>- Los compuestos mayoritarios obtenidos en condiciones térmicas son los aromáticos para pirólisis de GOV y 1-olefinas para pirólisis de mezclas LDPE/GOV. En el caso de la pirólisis catalítica los compuestos aromáticos son los mayoritarios independientemente del porcentaje de polímero en la mezcla. Se aprecia un rendimiento prácticamente constante de este tipo de compuestos en mezclas con una elevada proporción de LDPE presente.</li> </ul>

*Porcentaje de LDPE en mezclas LDPE/GOV*

<i>Gases</i>	<i>Líquidos</i>
<p>- La fracción <i>LPG</i> aumenta su rendimiento con el porcentaje de LDPE, tanto en presencia como en ausencia de catalizador. En presencia de catalizador, esta fracción llega a alcanzar un valor de rendimiento alrededor del 50 % mientras que en condiciones térmicas únicamente es posible obtener un máximo para esta fracción en torno al 20 %. La fracción de gas seco muestra una influencia significativa con la cantidad de LDPE en condiciones térmicas, mostrando valores ligeramente superiores a los alcanzados por la fracción de gas licuado de petróleo (11.0-21.4 %). En presencia de catalizador no se aprecia esta tendencia, observándose una menor variación del rendimiento de esta fracción en todo el rango de porcentajes de polietileno evaluado (5.5-7.7 %).</p> <p>- En condiciones térmicas, se observa una elevada influencia del perfil de temperatura del reactor, sobre todo en mezclas con bajo porcentaje de LDPE (poca generación de gas). Por el contrario la influencia de esta variable es poco significativa en presencia de FCC.</p>	<p>- En presencia del catalizador FCC, 1-olefinas, olefinas internas, n-parafinas, parafinas ramificadas y ciclocompuestos se obtienen con un rendimiento inferior al 0.5 % en todo el rango de porcentajes de LDPE evaluado.</p> <p>- La composición de la fracción de compuestos líquidos generados en la pirólisis catalítica de mezclas LDPE/GOV presenta similitudes con la composición de una gasolina comercial.</p>







*ANEXOS*

---

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



**PUBLICACIÓN 7: “Degradation of LDPE/VGO mixtures to fuels using a FCC equilibrium catalyst in a sand fluidized bed reactor”**,  
**enviado a *Applied Catalysis A: General***

El objetivo de este estudio es evaluar los productos generados en la descomposición de mezclas compuestas por distintos porcentajes de polietileno de baja densidad (LDPE) disuelto en un gasóleo de vacío (GOV) en presencia de un catalizador de craqueo catalítico de equilibrio a 500 °C, en un reactor de lecho fluidizado. El crudo GOV es la corriente que sufre un craqueo catalítico en la unidad de FCC de una planta petroquímica, utilizándose para ello un catalizador de craqueo catalítico. De este modo se pretende, a escala de laboratorio, estudiar la viabilidad y los resultados que se obtendrían si se adicionase una corriente de polímero a una de GOV en la planta petroquímica. Así, se plantea una alternativa muy prometedora al problema de eliminación de productos plásticos, al analizarse su introducción en las instalaciones y modo de operación de un proceso industrial.

Las mezclas utilizadas en este estudio son similares a aquellas descritas en la publicación 6 (0, 5, 25, 75 y 100 % de LDPE en GOV) con la diferencia de la adición del catalizador de craqueo catalítico a la mezcla caliente, consiguiendo un buen contacto entre el material a degradar y el catalizador usado y facilitando además la introducción de la mezcla desde la tolva de alimentación al reactor. La proporción catalizador:mezcla ha sido 7:1, una relación habitual en las unidades de craqueo catalítico industrial.

Al igual que en la publicación 6 donde se evalúa la degradación térmica de este tipo de mezclas, en este estudio se muestra la influencia de la modificación del perfil de temperatura, y por tanto de la diferente extensión de las reacciones secundarias que afectan a los productos generados modificando la temperatura seleccionada en el sistema de calefacción de la salida del reactor.

Los objetivos específicos de este trabajo son muy similares a los planteados en el caso de la degradaciones térmicas (publicación 6), pero desde el punto de vista de una degradación catalítica de mezclas LDPE/GOV. En este caso, el trabajo se ha centrado en el análisis, cuantificación y comparación de los rendimientos de las distintas fracciones (volátiles condensados y no condensados) generadas en la pirólisis catalítica de estas mezclas, así como de los hidrocarburos constituyentes de cada una de estas fracciones, abarcando un amplio intervalo de porcentajes de polímero en las mismas.

La composición de la fracción de compuestos condensados producida se ha comparado con la composición de una gasolina comercial observando significativas similitudes entre ambas.

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## DEGRADATION OF LDPE/VGO MIXTURES TO FUELS USING A FCC EQUILIBRIUM CATALYST IN A SAND FLUIDIZED BED REACTOR

Antonio Marcilla\*, M<sup>a</sup> del Remedio Hernández and Ángela N. García

*Department of Chemical Engineering, University of Alicante P.O. Box 99, Alicante (Spain)*

\*mail: [Antonio.Marcilla@ua.es](mailto:Antonio.Marcilla@ua.es)

### Abstract

Plastic degradation for recovery of useful products or raw materials is a very interesting alternative for reducing the plastic accumulation. Since products obtained from the low density polyethylene (LDPE) cracking are very similar to those obtained in a fluid catalytic cracking unit, degradation of blends of LDPE added to a refinery stream such as vacuum gas oil (VGO) is presented as an important alternative to produce very valuable products employing existing petrochemical installations. In the present work, LDPE/VGO blends with different percentages of polymer are degraded in presence of a FCC equilibrium catalyst. The reactor used in this study is a laboratory scale sand fluidized bed reactor at 500 °C, and a 7:1 catalyst:LDPE-VGO blend ratio in order to simulate the operating conditions in a large scale industrial reactor. Polyethylene blends evaluated show relative proportions of LDPE of 0, 6, 25, 75 and 100 (% w/w). Condensable and non-condensable volatiles generated were collected and quantified. The effect of temperature profile in the reactor has also been evaluated.

In all cases, the FCC equilibrium catalyst showed a high selectivity to the production of isobutane and isopentane in the volatile compounds as well as to aromatics in the condensable products.

A comparison between the composition of condensable products obtained in a catalytic degradation of LDPE/VGO blends and those present in a commercial gasoline was carried out, showing a significant similitude between both materials, which evidences the viability of the process, producing potential valuable fuels from low value materials.

**Keywords:** low density polyethylene, vacuum gas-oil, low density polyethylene-vacuum gas-oil bend, fluid catalytic cracking catalyst (FCC), equilibrium catalyst, flash pyrolysis, fluidized bed reactor.

## 1. Introduction

In the present society, the increase of the use of plastics is a fact that acquires higher importance every day. Worrying amounts, as large as 98.1 kilograms per capita consumption of virgin plastics in Western Europe [1] were reached in 2003.

Recycling processes have been widely developed in the last years in order to reduce the presence of these materials in the municipal solid waste. Pyrolysis of plastics has been one of the recycling processes with a large development [2-6], since this method produces raw materials with high industrial value. Among the disadvantages of the thermal degradation of plastics, it can be pointed out the high amount of energy involved in the process and the low selectivity observed in the products obtained. One possible alternative in order to improve the cracking of plastics consists in the use of a catalyst. Acid catalyst such as zeolites, have been the most used materials with this purpose [7-10], leading to the generation of valuable products such as ethene or propylene and compounds that can be used as fuels [11-14] as a result of the process.

FCC catalysts are made using 1-2  $\mu\text{m}$  zeolite particles dispersed on an amorphous silica-alumina matrix forming 60  $\mu\text{m}$  particles [15]. Since 1960, the most used zeolite in this kind of catalysts is the Y zeolite [15-17]. FCC catalysts are used in the fluid catalytic cracking units, employed for the degradation of heavy gas oils and residual fuels into gasoline, diesel fuel and light gases [17-20]. Commercial FCC catalysts can present different composition, being able to influence on the catalytic process in different ways [21,22].

Obviously, the type of fuel and polymer degraded affects the results obtained. Thus, the molecular weight distribution of the fuel used influences significantly on the products generated.

Due to the fact that catalytic cracking of polymers and FCC units generate similar products, the use of these FCC units to carry out polymer degradation processes is a very interesting alternative. From this point of view, the introduction of plastics in the FCC units presents different advantages: on one hand, it allows to degrade and remove the waste plastic generated. On the other, this process converts residues by turning them into fuels and valuable products. Furthermore, this process can be performed in conventional installations of the petrochemical industry without important modifications.

The possibility of using FCC units for recovery of valuable products from plastic waste implies the necessity of blending polymer and fuel previously. Different researchers have worked on the catalytic degradation of polymer-fuel blends as well as on the raw independent materials, studying the influence of different conditions on the results obtained. Table 1 shows a review of the papers found on this matter. In general, works existing in the literature study the effects of the catalyst composition on the compounds generated in the cracking process. For example, zeolites such as ZSM-5 or different metals have been introduced into the FCC catalyst as additive, modifying its activity as well as the products obtained.

The percentage of polymer in the degraded blend has not been extensively studied. Generally, blends used in these works are composed by an amount of plastic lower than 20 % wt.

The major of the yields found in literature are grouped by fractions, such as C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> gas, gasoline, coke, etc. A detailed analysis of the composition of these fractions is not shown and the evolution of the gas or liquid compounds with the composition of the degraded blend is observed in a narrow interval of polymer percentages.

A significant variety of reactors have been employed to develop the process, although the fluidized bed reactor has not usually evaluated in the polymer/vacuum gas oil blend degradation.

In the present work, LDPE/VGO blends comprising in a wide range of polymer percentage have been pyrolyzed in the presence of a commercial FCC equilibrium catalyst. The evolution of different compounds generated in the process as a function of the amount of plastic introduced in the VGO is shown at a degradation nominal temperature of 500 °C.



A comparison between results obtained in catalytic degradations and those reached in the thermal decompositions of pure materials (LDPE and VGO) is carried out in this work, in order to evaluate the selectivity and activity of the catalyst employed. The reactor used is a fluidized bed reactor that constitutes an equipment with adequate characteristics for this type of degradations. The conditions selected try to be close to those in a FCC unit. The influence of the temperature profile in the reactor is also studied, since this variable could have a significant influence on the generation and distribution of products obtained.

## **2. Materials and methods**

### **2.1. Materials**

Polyethylene employed in this work is a low density polyethylene (LDPE) as a powder, supplied by Dow. Density of this polymer is  $918 \text{ kg/m}^3$ .

The vacuum gas oil (VGO) used is supplied by Repsol YPF. and corresponds to the residue stream obtained in the vacuum distillation of the residue generated in the atmospheric distillation of the crude petroleum. Composition of this VGO is shown in Table 2 and its n-paraffins carbon number distribution is shown in Figure 1.

The inert fluidized bed is sand supplied by Resacril s.l., 70-210  $\mu\text{m}$  particle size, with the following composition:  $\text{SiO}_2$  98-99 %,  $\text{CaO}$  0.19 %,  $\text{MgO}$  0.016 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.008 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.25 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.05 %,  $\text{K}_2\text{O}$  0.30 %,  $\text{TiO}_2$  0.05 %. In all experiments the static bed depth is maintained around 14.8 cm (approximately 460 g of sand).

The catalyst employed corresponds to a FCC equilibrium catalyst supplied by Repsol YPF. Characteristics of this catalyst are shown in Table 3. The catalyst was heated at  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  during 5 hours in order to eliminate the humidity and kept it in a desiccator until being used.

## 2.2. Methods

### 2.2.1. Preparation of blends

PE-VGO mixtures used in this work show relative proportions of LDPE of 0, 6, 25, 75 and 100 (% , w/w). For their preparation, LDPE and VGO are weighted and heated at a controlled temperature (90-100 °C) in separated containers. When the LDPE is melted, both components are mixed and the blend is stirred. The blend is heated at 80-85 °C during three hours approximately in order to obtain an intimate mixture between polymer and VGO. After that, the blend is withdrawn by the heating and FCC catalyst is added to the LDPE/VGO blend. The amount of catalyst added corresponds to a catalyst:blend ratio of 7:1, a typical proportion in fluid catalytic cracking industrial applications. A uniform distribution of the catalyst in the sample is obtained by stirring the blend.

### 2.2.2. Equipment and experimental procedure

The equipment used for the flash pyrolysis of LDPE/VGO blends is a fluidized bed reactor. A diagram of the reactor employed is shown in Figure 2. As can be seen, the reactor, glass traps, gasometer and sampling bag are connected on line.

The body of the reactor is a 71 cm high cylinder with 5.8 cm of internal diameter. At 46 cm from the bottom of the reactor a lateral exit for the volatile compounds is located. A porous plate at the bottom of the reactor supports the bed and uniformes the fluidizing gas at the entrance. The reactor is heated by a cylindrical refractory oven. The process temperature selected ( $T_1$ ) is 500 °C. The exit of the reactor is heated at 350 °C or 400 °C ( $T_2$ ) depending on the run.

The fluidization agent is nitrogen. The flow inside the reactor is 3700 ml/min measured at the process temperature, which is assumed to be 2.9 times the minimum fluidization velocity of the sand at 500 °C.

The reactor is programmed to the set temperature ( $T_1$ ) and the exit reactor heating system is switched on at the selected temperature ( $T_2$ ). A valve allows the flow direction to change (to the gas sampling bag or to the exit). During the heating time, a nitrogen flow circulates through the system to the exit, in order to purge it.

Prior to the experiment, the sample (2 g LDPE/VGO blend + 14 g FCC equilibrium catalyst) is placed into the feed hopper which is purged with nitrogen to guarantee inert atmosphere inside the reactor during the pyrolysis.

When the reactor reaches the selected temperature, the nitrogen flow is adjusted to the adequate value. The experiment begins by opening the valve, to allow the nitrogen flow to enter into the sampling bag and connecting the cronometer. The sample (LDPE/VGO + FCC catalyst) is dropped onto the hot sand fluidized bed. Condensable products generated are trapped in the glass traps while gases are collected in a sampling bag. Two sampling bags are collected in order to assure that all volatile compounds generated are analyzed. The experiment is finished when no more gas or condensable products are generated after 40 minutes approximately.

### 2.2.3. Analysis of products

Gas fractions are collected in Tedlar bags. The volatile compounds are identified and quantified using standard gases by an Agilent 6890N gas chromatograph with FID detector and a GS-Alumina column (30 m x 0.53 mm I.D.).

The column program includes four heating steps:

- $T_{\text{initial}}$ : 35 °C;  $\text{Time}_{\text{initial}}$ : 2.5 min;
- 1<sup>st</sup> heating step: 12 °C/min;  $T_{\text{final}}$ : 75 °C;
- 2<sup>nd</sup> heating step: 5 °C/min;  $T_{\text{final}}$ : 80 °C;
- 3<sup>rd</sup> heating step: 12 °C/min;  $T_{\text{final}}$ : 92 °C;
- 4<sup>th</sup> heating step: 5 °C/min;  $T_{\text{final}}$ : 170 °C;  $\text{Time}_{\text{final}}$ : 15 min;
- $\text{Time}_{\text{total}}$ : 38.43 min;
- Injector temperature: 150 °C; Detector temperature: 210 °C; Carrier gas: helium; split ratio: 5:1; Total flow column: 6.8 ml/min.

Condensable compounds in the traps are extracted using two different solvents: hexane and acetone. Fraction extracted with acetone presents a more polar behaviour. In any case heavier hydrocarbons ( $> C_{30}$ ) are not dissolved. Liquid fraction ( $C_{10}$ - $C_{30}$ ) and

heavier hydrocarbons ( $> C_{30}$ ) are separated by filtering. Compounds dissolved in hexane or acetone are identified and quantified similarly by GC-MS.

An Agilent GC-MS (GC 6890N-MD 5973N) with a HP-5MS column (30m x 0.25 mm I.D.) is used for the analysis.

The column program is the following:

- $T_{\text{initial}}$ : 40 °C;  $\text{Time}_{\text{initial}}$  : 5 min;
- Heating rate: 12 °C/min;  $T_{\text{final}}$ : 320 °C;  $\text{Time}_{\text{final}}$ : 25 min;
- $\text{Time}_{\text{total}}$ : 53.33 min;
- Injector temperature: 250 °C; Carrier gas: He 1 ml/min; Average velocity: 38 cm/s; Solvent delay: 6 min.

Library Wiley 275 is used for the identification of the saturation degree of the liquid compounds (paraffins, olefins or aromatics). Previous experiments of thermal LDPE degradation show the presence of typical triplets (n-paraffins, 1-alkenes and diolefins) with the same carbon number. These triplets are easily identified, and this chromatogram, in addition to the standards injected are used for the identification of the carbon number of the hydrocarbons detected. Paraffins and olefins different from those present in thermal pyrolysis (branched paraffins, non-terminal olefins) are quantified by groups. Thus, paraffins or olefins located between a retention time at which  $C_n$  and  $C_{n+1}$  paraffins are obtained in the thermal pyrolysis, are quantified together and assigned to  $C_n$  carbon number.

The solid residue is calculated by difference of weight by burning out the reactor bed at 800 °C for two hours. This residue contains the blend which has not been degraded as well as the coke formed.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Yield of different fractions obtained in the pyrolytic process

In this work, catalytic pyrolysis of different LDPE/VGO blends with different percentages of LDPE has been carried out at 500 °C, using a commercial FCC as catalyst. The upper part of the reactor has been heated at 400 °C. The relative proportions of polymer are 0, 6, 25, 75 and 100 % by weight. In each degradation, four different fractions are quantified: gas compounds, light condensables (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>), heavy condensables (>C<sub>30</sub>) and solid residue that includes the residue generated during the degradation and the part of blend that has not been degraded.

Figure 3 shows the variation of the fractions obtained with the percentage of LDPE in the blend. In all cases evaluated, the conversion reached is around 90-106 %. As can be seen, the yield of gas compounds increases with the percentage of polymer in the blend. According to the results obtained, at low percentages of LDPE the increase of this fraction is higher than at high percentages of polymer.

In the case of light condensable compounds (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) a significant decrease (around 7.5 %) is observed by adding 6 % of LDPE to VGO. At higher relative proportions of polymer, a practically independent yield of this fraction with the amount of LDPE in the blend is observed, reaching a value around 16-17 %. Pure LDPE catalytic degradation produces a slightly lower yield of light condensables, around 14 %.

Heavy condensable fraction and solid residue follow a similar behaviour. In these cases, a slight decrease in the yields is observed by increasing the polymer percentage. The most significant decrease takes place at the pure LDPE.

Heavy condensable fraction shows the lowest yield of the fractions evaluated. However, solid residue shows higher values than those could be expected.

In order to evaluate the effect of the catalyst on the results obtained, two runs were carried out, pyrolyzing pure VGO and LDPE in absence of catalyst, and their results were compared with those reached in the catalytic runs. Gas and solid fractions were quantified. In the case of the VGO thermal flash pyrolysis, the percentage of gas obtained is 30.0 % and 6.9 % for the residue (versus 38.2 % gas and 27.0 % solid residue using FCC). In the

LDPE case, gas fraction reaches 67.1 % and solid residue around 3.4 % (versus 73.1 % gas and 12.6 % solid residue for catalytic degradation). By comparing thermal and catalytic values, it is observed that the increase of the gas fraction due to the presence of the catalyst is much lower than the increase of the solid residue.

Different thermal and catalytic experiments were carried out, heating the upper part of the reactor at 350 °C. The results obtained were compared with the previous ones (at 400 °C), thus studying the influence of the temperature profile (and therefore the extension of secondary reactions) on the yields reached. The results obtained indicate that the temperature profile influences much more significantly on the thermal yields than on the catalytic ones. Thus, while in the VGO thermal pyrolysis, a decrease of 50 °C at the top of the reactor decreases the gas yields from 30 to 8 % and increases the condensable fraction from 56 to 73 %, this variation is much lower in the VGO catalytic degradation where the yield of gas fraction is maintained practically constant by modifying the temperature profile (around 38 % and 43 % at 400 and 350 °C, respectively), and liquid fraction decreases slightly (28.9 % at 350 °C, 23.5 % at 400 °C).

As was said previously, Table 1 shows a review of the papers found on this matter and reflects the results obtained in the degradation of different materials and blends. By observing the data of the fraction yields obtained in each case, different behaviours are detected. For example, by comparing thermal and catalytic results, references [26] and [28] show a significant increase in gas fraction and a decrease in liquid yields, while reference [31] reports an increase in gas fraction as well as in gasoline yield by using the catalyst, HCO yield decreasing significantly. On the other hand, reference [27] shows a slight increase in the liquid yield and reference [33] shows a significant decrease in the same fraction although both indicate the decrease of gas yield, increasing wax fraction by comparing catalytic versus thermal pyrolysis.

The tendencies followed as well as the yield values reached depend on the type of material, catalyst and reactors and to obtain general conclusions that can be extrapolated to different conditions is not always possible. In this way, LDPE is a more reactive polymer than HDPE since its relatively high branching degree implies a high number of possible initial cracking reaction sites; on other hand, the main fraction obtained in each case can

vary as a function of the reactivity of the refinery stream and the activity and selectivity of the catalysts used. The type of reactor employed in the pyrolytic process influences on the heat transfer effectivity as well as on the extension of secondary reactions, and consequently, on the cracking degree of the blend and product distribution reached.

### 3.2. Gas fraction

Figure 4a shows the gas compounds distribution obtained as a function of the LDPE percentage. As can be seen, there is a gradual increase of the yields with the proportion of LDPE in the blend.

Figure 4b represents the same values for the cases of thermal pyrolysis of pure VGO and LDPE. The same scale has been used for an easy comparison and significant aspects can be remarked by observing both Figures. The most significant differences between them are the yields of isobutane and isopentane+cis-2-butene. While these compounds present very low yields in the thermal pyrolysis, they are the major products in the catalytic degradation, representing a third part of the total gas compounds generated in the pyrolysis of pure LDPE with FCC. On the other hand, while ethene and propene are clearly the major compounds in the thermal pyrolysis, these products reduce their yields significantly in the presence of FCC. Similarly, yields of 1,3-butadiene and 1-butene are reduced drastically in the catalytic pyrolysis.

The heaviest hydrocarbons, in the range C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, aromatic compounds (benzene and toluene), and compounds with a triple bond (1- and 2-butyne and propyne) reach very low yields in the presence of FCC in all blends evaluated.

In general, the presence of FCC inverts the results obtained in the thermal degradation, increasing those compounds which present low yields in thermal pyrolysis (propane, n-butane, isobutane, and isopentane+cis-2-butene -C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> paraffins-, mainly) and reducing those that present significant yields in thermal decomposition (ethene, propene, 1-butene and 1,3-butadiene -C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefins-mainly). The spectrum of volatiles presented in Figure 4a shows the high selectivity of the FCC equilibrium catalyst used.

In Table 4 yields of dry gas and LPG (liquefied petroleum gas), two fractions with a high industrial interest, are shown. Dry gas fraction includes the yield of light hydrocarbons

such as methane, ethane, ethene and, habitually, hydrogen. In the present work, the yield of hydrogen is not included in the quantification of the dry gas fraction. On the other hand, LPG fraction is composed by iso- and n-paraffins and olefins with 3 and 4 carbon atoms [25,31,36,37]. As can be seen, the yield reached by LPG fraction increases significantly with the percentage of LDPE in the blend, reaching nearly 45 % in the case of pure LDPE. Dry gas shows a much lower variation than LPG fraction and its value is almost independent of the polymer proportion (around 6.4-7.7 %) being a little lower for the case of the VGO degradation. As was commented on previously, the FCC equilibrium catalyst shows a high selectivity to the compounds of the LPG fraction (and isopentane).

By comparing these values with those obtained in the thermal experiments, the differences detected between thermal and catalytic pyrolysis are shown again. In the case of the thermal pyrolysis, the value of the dry gas obtained from the degradation of pure VGO was 11 % and 21.4 % from the pure LDPE thermal decomposition. The yields obtained for the LPG fraction were 8.7 % and 19.5 % for the pyrolysis of VGO and LDPE respectively. As can be seen, the presence of FCC reduces significantly the dry gas fraction ( $C_1$ - $C_2$  hydrocarbons) and doubles the yield of the LPG.

Some of the results shown in the papers found in literature indicate similar tendencies for the dry gas and LPG fractions than those presented in this work: significant increase of LPG fraction by increasing the percentage of polyethylene in the blend and low influence of this variable on the yield of dry gas [24,31]. Although tendencies are similar, in general, the yields of both fractions obtained in this work are higher than those reached in the other papers (Table 1). By comparing results from pure vacuum gas oil cracking, the only cases that report LPG yields higher than that shown in the present work are those where the vacuum gas oil is a heavy or hydrogenated VGO, showing the important influence of the nature of refinery stream used to blend with the plastic on the results obtained. As was commented on previously, the different type of reactors used, the different activity of the catalyst employed as well as the different nature of the polymers and solvents (LCO, VGO, ...) affect the results obtained yielding a wide range of results. In this way, significant differences in the product distribution are detected by comparing the yields and components of dry gas and LPG fraction obtained in the FCC catalytic pyrolysis of LCO or VGO and



gasoline, for example. Although LPG fraction reaches higher yields than dry gas in the cracking of LCO, VGO and gasoline, the highest difference between both fractions is observed for the case of VGO. In addition to this, while methane and ethene reach similar yields constituting the main products in the dry gas when LCO/VGO is pyrolyzed, methane is clearly the main component of dry gas in the catalytic pyrolysis of gasoline. Similarly, while isobutane is the main product in the LPG fraction obtained from LCO/VGO pyrolysis, C<sub>3</sub> olefin reaches the maximum yields in the LPG obtained from gasoline catalytic degradation [24,25,32].

The influence of the temperature profile has been also evaluated on the gas products distribution. Table 5 shows the gas fraction distribution when T<sub>2</sub> = 350 °C is used. By comparing these values with those presented in Table 4, it can be observed that the most noticeable influence of this parameter is on the light hydrocarbons. Thus, methane, ethane and ethene show significant high yields when the extension of secondary reactions is more evident (T<sub>2</sub> = 400 °C) due to the cracking of heavy products into lighter ones. This fact implies that the dry gas fraction obtained at 350 °C is significantly lower than at 400 °C. However, LPG fraction yields reach very similar values at the different temperatures evaluated, the most significant influence of this variable being on the product distribution of this fraction. In general, it can be said that olefins are favoured by high temperature while this parameter reduces paraffin yields.

### 3.3. Condensable fraction

Similarly to the study of the gas fraction, condensable compounds generated have been analyzed in all the runs carried out. Linear and branched paraffins, terminal and non-terminal olefins, aromatic compounds, benzothiophenes and naphthenes are found in this fraction.

The yields reached by each group as a function of the relative proportion of LDPE are shown in Figure 5. As can be seen, aromatic compounds are those that reach the highest yield in all cases evaluated, the difference with the other groups being specially significant. The highest yield of aromatics is reached by the pure VGO, around 20 %, reducing its value down to 15 % by adding a small amount of LDPE. This value is maintained practically

constant, independent of the percentage of polymer in the blend. At very high percentages of LDPE, the yield of aromatics is slightly reduced, down to 13 % for pure LDPE. The highest yield of benzothiophenes is also reached in the pyrolysis of pure VGO, decreasing significantly with the percentage of polyethylene in the blend down to 0 % for pure LDPE, since the polymer does not contain sulphur in its composition.

Benzothiophenes also show a significant decrease of their yield when a low amount of polymer is dissolved in the VGO.

The yield of non-terminal olefins is practically constant, independently of the percentage of LDPE, around 0.5 %.

The minor compounds present in the condensable products are n-paraffins, 1-olefins, branched paraffins and naphthenes, whose yields are lower than 0.2 % in all cases evaluated in the present work. Due to the low intensity of the signals of these minority compounds and their interaction with the base line, identification of this type of compounds by chromatography and mass spectrometry is a hard task, and values shown in this study should be considered as rough estimations.

Similarly to the gas fraction, the influence of temperature profile on the light condensable compounds has been evaluated. In general, all the compounds (paraffins, olefins and aromatics) show higher yields at 350 °C than at 400 °C, aromatics being the major compounds in both cases (around 20 % at 350 °C). Benzothiophenes reach very similar values at the temperatures evaluated and the yield of naphthenes is negligible in both cases. Hydrocarbons such as n-paraffins, branched paraffins, 1-olefins and non-terminal olefins show a significant increase by reducing 50 °C the temperature of the upper part of the reactor, mainly in the case of pure VGO where the yield of n-paraffins reached a value of 1.2 %, around 0.2 % for 1-olefins, 0.8 % for branched paraffins, and 0.8 % for non-terminal olefins.

By comparing thermal and catalytic condensable fractions, it can be observed that the presence of FCC equilibrium catalyst modifies the spectrum obtained. A polymer thermal degradation leads to a typical product distribution whose GC/MS chromatogram presents triplets of n-paraffins, 1-olefins and diolefins with the same number of carbon atoms

regularly distributed from C<sub>10</sub> up to C<sub>30</sub> [6,38,39]. No aromatic compounds are detected in thermal degradation of polyethylene.

The presence of FCC has changed this distribution, avoiding the formation of diolefins, reducing the percentage of olefins and paraffins and increasing significantly the yield of aromatic compounds. Figures 6a and 6b show two chromatograms of the liquid fraction obtained from the thermal and FCC catalytic pyrolysis of LDPE, respectively, showing the significant differences commented on previously.

An important aspect in this type of degradations is the possibility of using the products generated as fuels. In order to evaluate this possibility, composition of condensable products generated in the present work ( $T_2 = 400\text{ }^\circ\text{C}$ ) is compared to the composition of commercial gasoline and diesel. While condensable products showed very different spectrum from that of the diesel, some similarities to gasoline composition were found. Table 6 shows this comparison. Yield of aromatic compounds obtained in the different degradations evaluated is very similar to that present in a commercial gasoline. Olefins and benzothiophenes show higher yields in the condensable products obtained in the LDPE/VGO catalytic degradation than in the gasoline; contrarily branched paraffins present slightly higher yield in the commercial gasoline. The highest difference is observed in the case of benzothiophenes, which can not be present in a commercial fuel, due to the environmental legislation. Taking into account the calculation of research octane number (RON) that indicates the gasoline quality [40], a gasoline with a high RON contains a large amount of isoparaffins, aromatics and cycloparaffins and a small amount of n-paraffins. In the condensable products evaluated, the mass fraction of n-paraffins is similar to that contained in gasoline and although the amount of naphthenes or cycloparaffins and isoparaffins generated are very low, aromatics show the highest yields. These characteristics allows us to affirm that the condensable fraction obtained in these degradations may constitute, after refining, a fuel of adequate quality. Another specification in the composition of the gasoline is the amount of olefins. An upper limit of 18 % v/v has been set for the European Union [41] and in the composition of the condensable compounds obtained in the degradations carried out, total olefins (1-olefins + non-terminal

olefins) do not reach this limit, 4 % v/v being the highest yield obtained for this type of compounds.

In general, it can be affirmed that, according to the results reached, catalytic pyrolysis of LDPE-VGO blends leads to condensable products whose composition could be considered close to that shown by commercial fuels and, with an adequate treatment (such as removing of sulphur contained), may be of commercial interest.

In this way, the process may represent an important advantage, since installations existing in a refinery (fluid catalytic cracking units) may be adequate for the production of fuels materials from VGO stream. The introduction of polymers such as polyethylene in this stream does not significantly modify the results obtained and may represent a valuable alternative for the recycling of plastics, reducing the environmental problem that they produce.

### Conclusions

In the present work the possibility of recycling LDPE by introducing it in a stream refinery is evaluated. Different LDPE/VGO blends are degraded in a fluidized bed reactor at 500 °C using the FCC equilibrium catalyst employed in a refinery.

The evaluated samples include pure VGO and LDPE, as well as blends with a polymer percentage of 6, 25 and 75 % by weight, in order to show the influence of the amount of plastic introduced on the products obtained.

The commercial equilibrium catalyst shows a high selectivity in the cracking process. In gas fraction, the selectivity leads to much higher values of LPG fraction versus dry gas. This fact clearly indicates higher generation of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> compounds than C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> hydrocarbons. In addition to this, the main gas products obtained are iso-alkanes that reach 25-38 % v/v of the total gas generated in the degradation, meanwhile hydrocarbons higher than C<sub>5</sub> present a negligible yield.

In condensable fraction (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>), the high selectivity of the catalyst leads to a significant higher generation of aromatic compounds.

Non-aromatic condensables (1-olefins, non-terminal olefins, n-paraffins, branched paraffins and naphthenes) show very low yields, with values below 0.5 % wt.

Light condensable fraction shows significant similarities to the composition of a commercial gasoline, being close to the limitations established for fuels, showing the importance of this type of studies.

The major gas and liquid hydrocarbons are independent of the secondary cracking reactions, fact that shows the selectivity of the catalyst on the generation of iso-alkanes and aromatic liquid compounds. In this way, higher secondary reaction temperature slightly favours C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> olefins while paraffins are slightly reduced with this parameter.

By comparing with thermal results, it can be concluded that the presence of FCC equilibrium catalyst reduces the dry gas fraction and increases significantly the LPG fraction as well as aromatic condensable yield.

### **Acknowledgement**

The authors wish to thank CICYT CTQ2004-02187, FEDER, GV (ACOMP06/162), and the Ministry of Education, Culture and Sport for financial support.

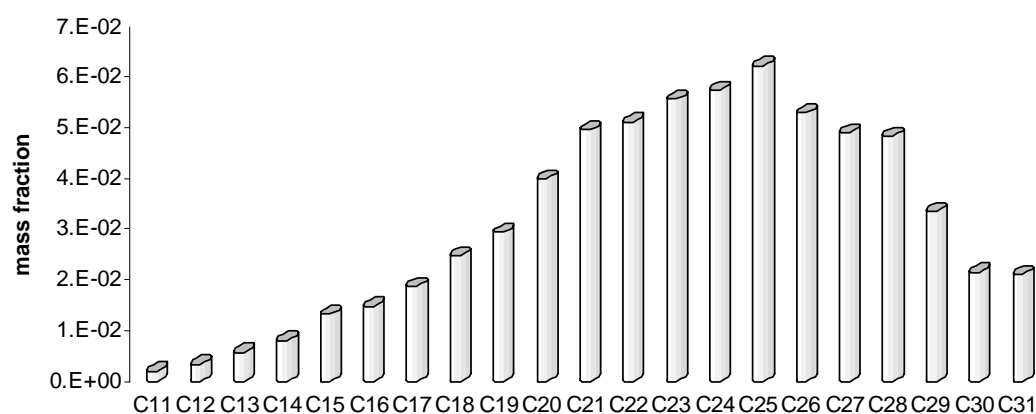
### **References**

- [1]. Association of Plastics Manufactures in Europe (APME), An analysis of Plastics Consumption and Recovery in Europe, 2002-2003.
- [2]. B.J. Milne, L. A. Behie, F. Berruti, J. Anal. Appl. Pyrol. 51 (1999) 157-166.
- [3]. A. A. Garforth, Y-H. Lin, P. N. Sharratt, J. Dwyer, Appl. Catal. A: Gen. 169 (1998) 331-342.
- [4]. J.M. Arandes, I. Abajo, D. López-Valerio, I. Fernández, M.J. Azkoiti, M. Olazar, J. Bilbao, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 4523-4529.
- [5]. P. Onu, C. Vasile, S. Ciocâlțeu, E. Iojoiu, H. Darie, J. Anal. Appl. Pyrol. 49 (1999) 145-153.
- [6]. P.T. Williams, E. A. Williams, J. Anal. Appl. Pyrol. 51 (1999) 107-126.
- [7]. Q. Zhou, Y-Z. Wang, C. Tang, Y-H. Zhang, Polym. Deg. Stab. 80 (2003) 23-30.
- [8]. C. Vasile, H. Pakdel, B. Milhai, P. Onu, H. Darie, S. Cicâlțeu, J. Anal. Appl. Pyrol. 57 (2001) 287-303.
- [9].S. J. Chiu, W. H. Cheng, Polym. Deg. Stab. 63 (1999) 407-412.

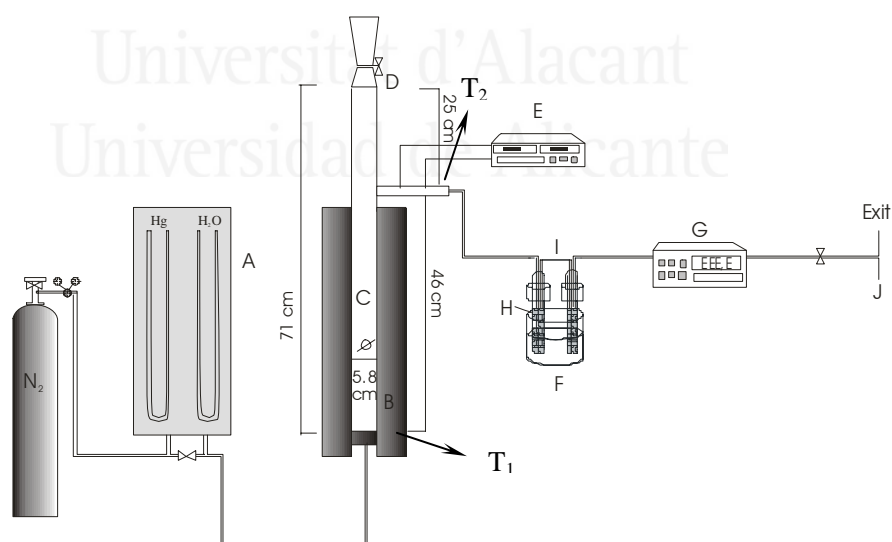
- [10]. P.N. Sharratt, Y-H. Lin, A. A. Garforth, J. Dwyer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5118-5124.
- [11]. G. Manos, I. Y. Yusof, N. Papayannakos, N-H. Gangas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2220-2225.
- [12]. R. Bagri, P. T. Williams, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 63 (2002) 29-41.
- [13]. Y. San You, J-H. Kim, G. Seo, *Polym. Deg. Stab.* 70 (2000). 365-371.
- [14]. Y-H. Lin, M-H. Yang, T-F. Yeh, M-D. Ger, *Polym. Deg. Stab.* 86 (2004). 121-128.
- [15]. S. Alkhattaf, *Appl. Catal. A: Gen.* 231, 2002, 293-306.
- [16]. B. W. Wojciechowski, A. Corma, *Catalytic cracking, catalysts, chemistry and kinetics*, Chemical Industries/25 Marcel Dekker, Inc., New York, 1986.
- [17]. R. H. Harding, A. W. Peters, J. R. D. Nee, *Appl. Catal. A: Gen.* 221 (2001) 389-396.
- [18]. A. Corma, C. Martínez, F. V. Melo, A. Sau Vanaud, J. Y. Carriat, *Appl. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 247-263.
- [19]. A. Corma, O. Bermudez, C. Martínez, F. J. Ortega, *Appl. Catal. A: Gen.* 230 (2002) 111-125.
- [20]. P. Hagelberg, I. Eilos, J. Hiltunen, K. Lipiainen, V. Niemi, J. Aittamaa, A. O. I. Krause, *Appl. Catal. A: Gen.* 223 (2002) 73-84.
- [21]. L. Liu, Y. Deng, Y. Pan, Y. Gu, B. Qiao, X. Gao, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 215 (2004) 195-1999.
- [22]. S. Karagöz, J. Yanik, S. Uçar, M. Saglam, C. Song, *Appl. Catal. A: Gen.* 242 (2003) 51-62.
- [23]. A. Aitani, T. Yoshikawa, T. Ino, *Catal. Today* 60 (2000) 111-117.
- [24]. J. M. Arandes, J. Ereña, J. Bilbao, D. López-Valerio, G. de la Puente, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3952-3961.
- [25]. M. A. den Hollander, M. Wissink, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. A: Gen.* 223 (2002) 85-102.
- [26]. S. Karagöz, J. Yanik, S. Uçar, C. Song, *Energy Fuels* 16 (2002) 1301-1308.

- [27]. S. Karagöz, T. Karayildirim, S. Uçar, M. Yuksel, J. Yanik, Fuel 82 (2003) 415-423.
- [28]. T. Karayildirim, J. Yanik, S. Uçar, M. Saglam, M. Yüksel, Fuel Process. Technol. 73 (2001) 23-35.
- [29]. X. Meng, C. Xu, J. Gao, L. Li, Appl. Catal. A: Gen. 294 (2005) 168-176.
- [30]. M. A. Abul-Hamayel, Chem. Eng. Technol. 25, 1 (2002) 65-70.
- [31]. S. H. Ng, Energy Fuels 9 (1995) 216-224.
- [32]. S. Ng, H. Yang, J. Wang, Y. Zhu, C. Fairbridge, S. Yui, Energy Fuels 15 (2001) 783-785.
- [33]. S. Uçar, S. Karagöz, T. Karaayildirim, J. Yanik, Polym. Deg. Stab. 75 (2002) 161-171.
- [34]. D. Wallenstein, R. H. Harding, Appl. Catal. A: Gen. 214 (2001) 11-29.
- [35]. J. Yanik, Md. A. Uddin, Y. Sakata, Energy Fuels 15 (2001) 163-169.
- [36]. J. G. Speight. Handbook of petroleum products analysis, John Willey & Sons, Inc. publication, Hoboken New Jersey, 2002.
- [37]. R. A. Meyers, Handbook of petroleum refining process, third ed, McGraw-Hill Handbooks, United States of America, 2004.
- [38]. M. Predel, W. Kaminsky, Polym. Deg. Stab. 70 (2000) 373-385.
- [39]. B J. McGrattan, Appl. Spectroscopy 48, 12 (1994) 1472-1476.
- [40]. T. Masuda, H. Kuwahara, S. R. Mukai, K. Hashimoto, Chem. Eng. Science 54 (1999) 2773-2779.
- [41]. Boletín Oficial del Estado (BOE) num. 41 17 february 2006.

## FIGURES

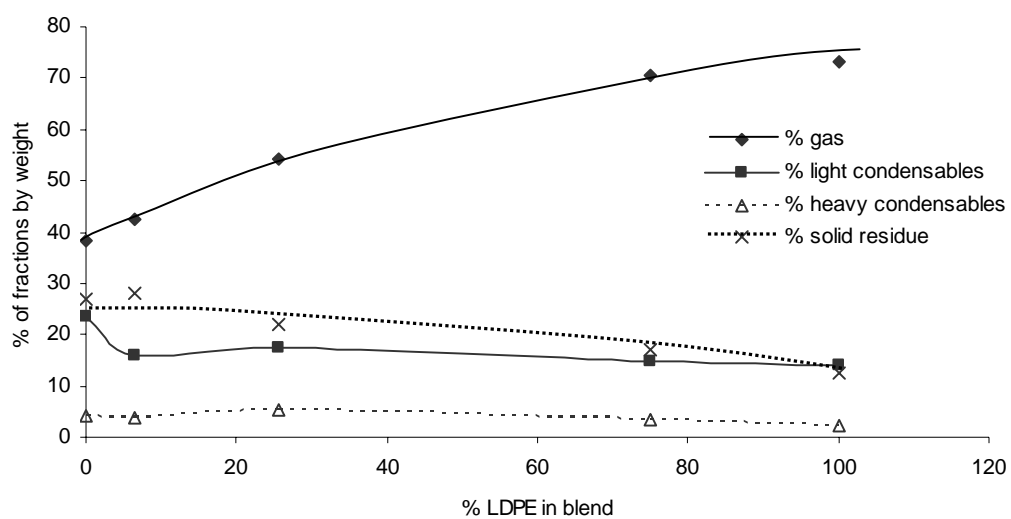


**Figure 1.** Distribution of *n*-paraffins by carbon number in the VGO.

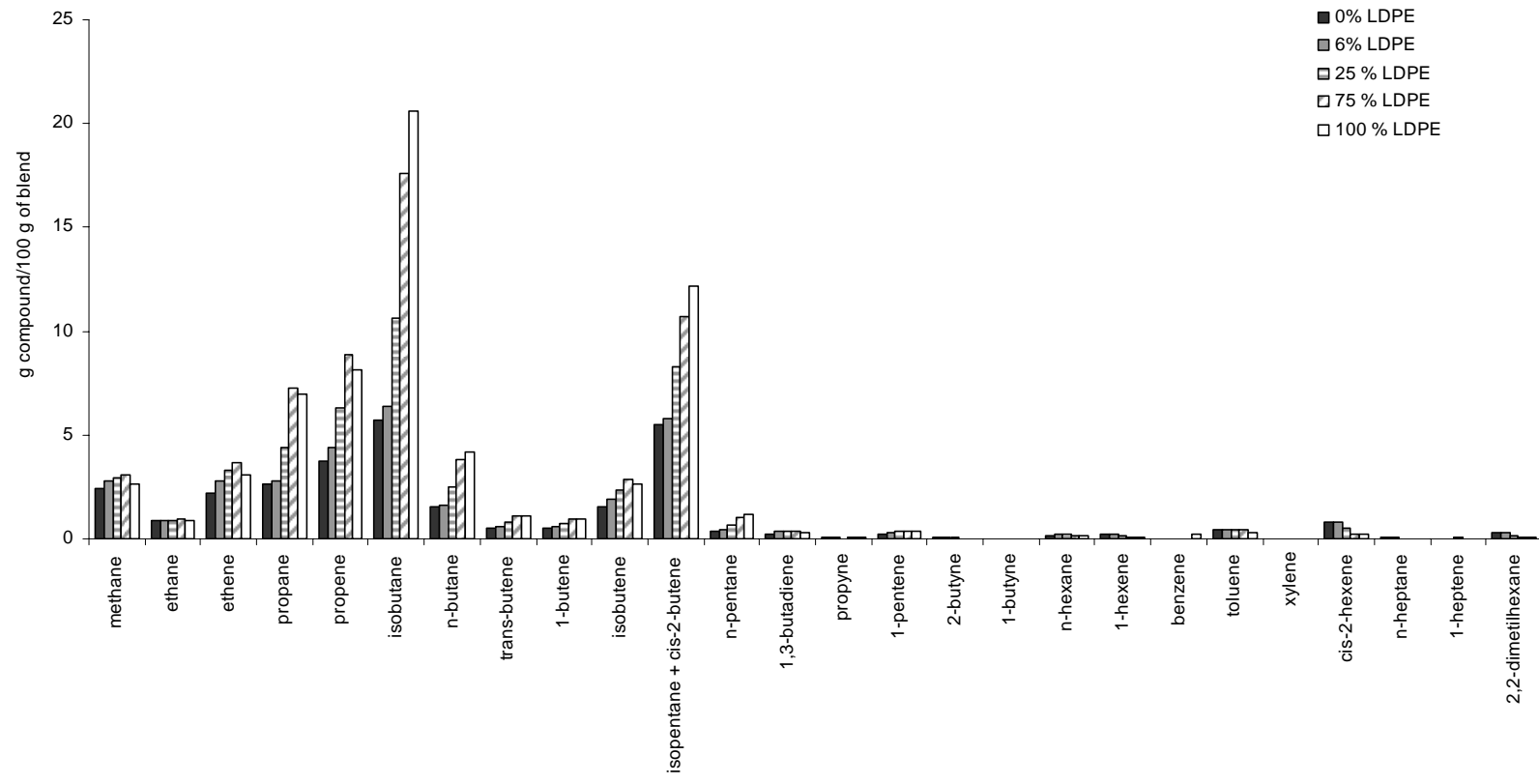


**Figure 2.** Experimental system; (A) manometers; (B) oven; (C) reactor; (D) feed hopper; (E) top reactor heating system; (F) ice-salt bath; (G) gasometer; (H) stainless steel Dixon rings; (I) glass traps; (J) Gas sampling bag of 25 litres.

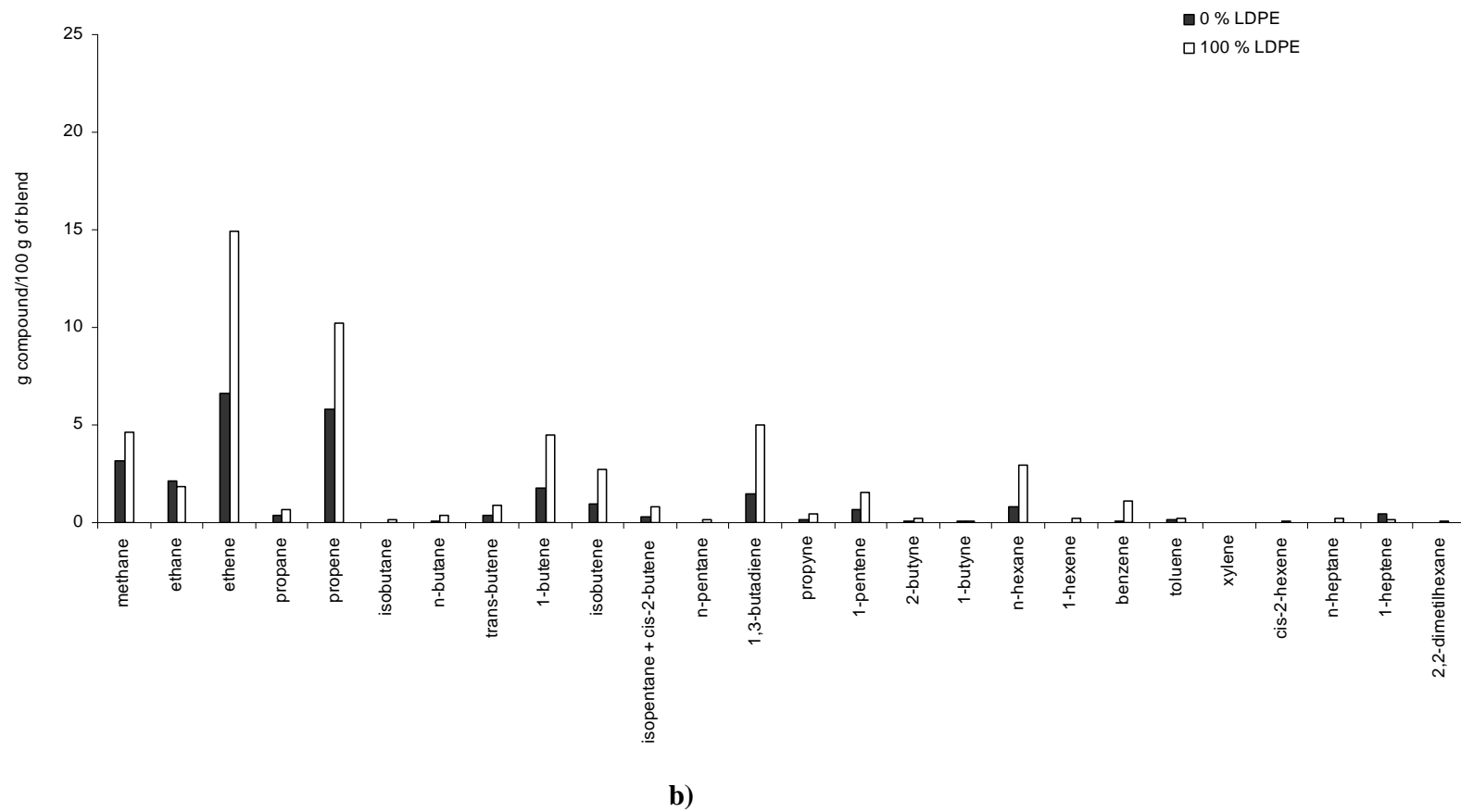




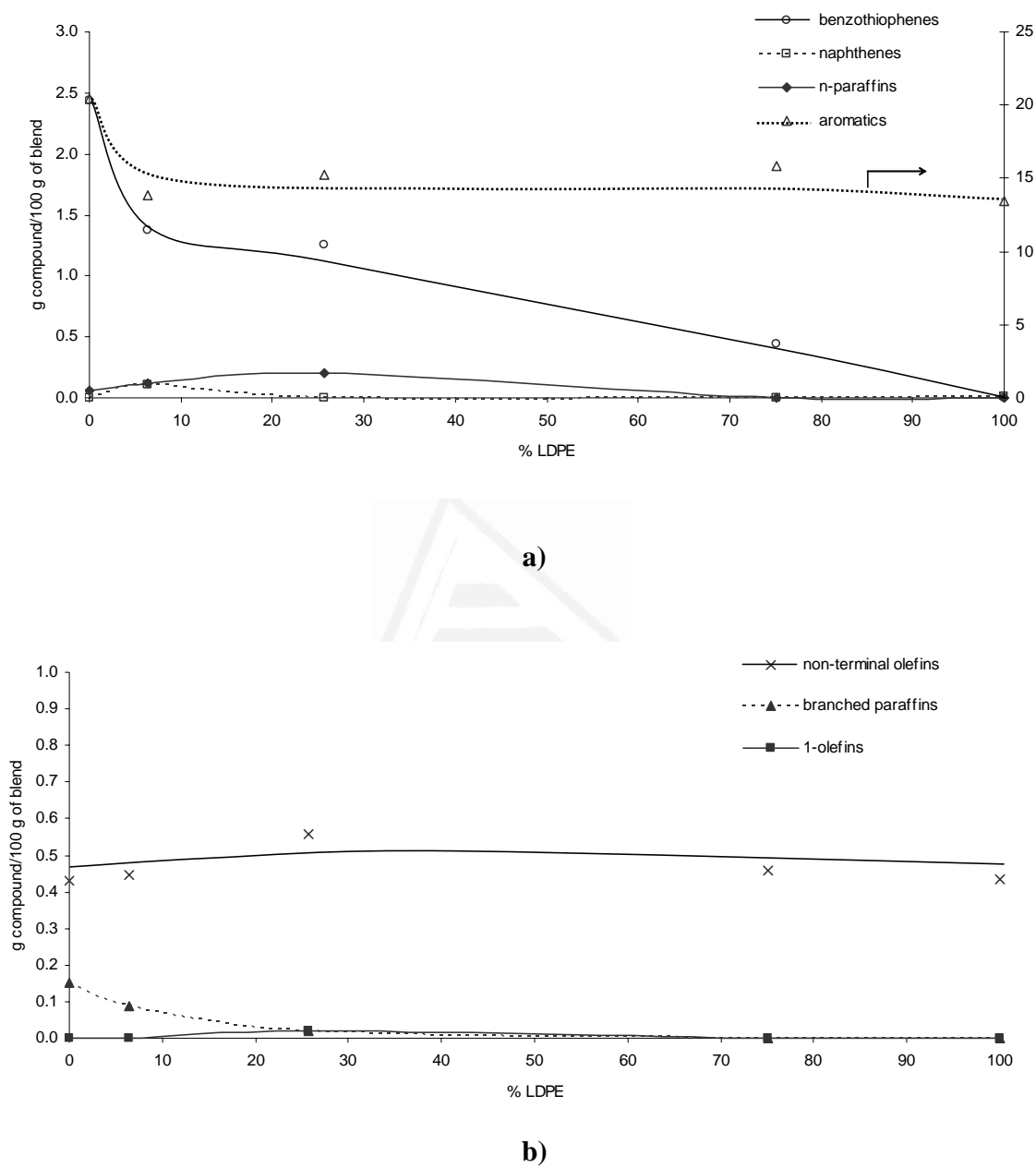
**Figure 3.** Yield of the fractions obtained in the degradation of LDPE/VGO blends.



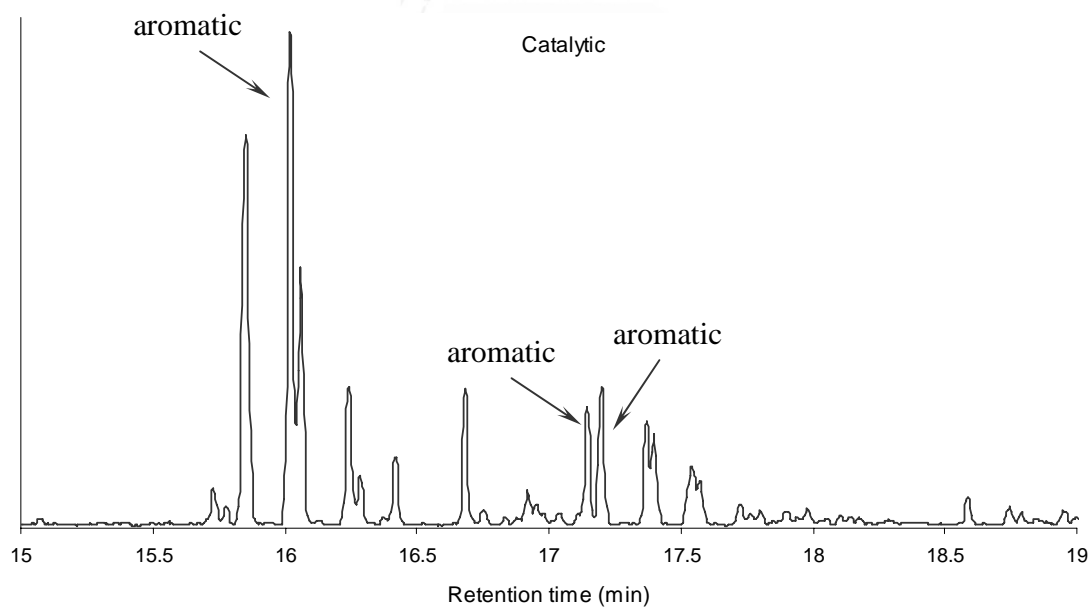
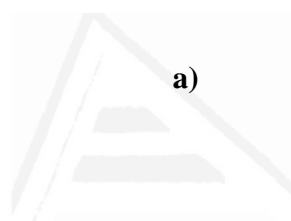
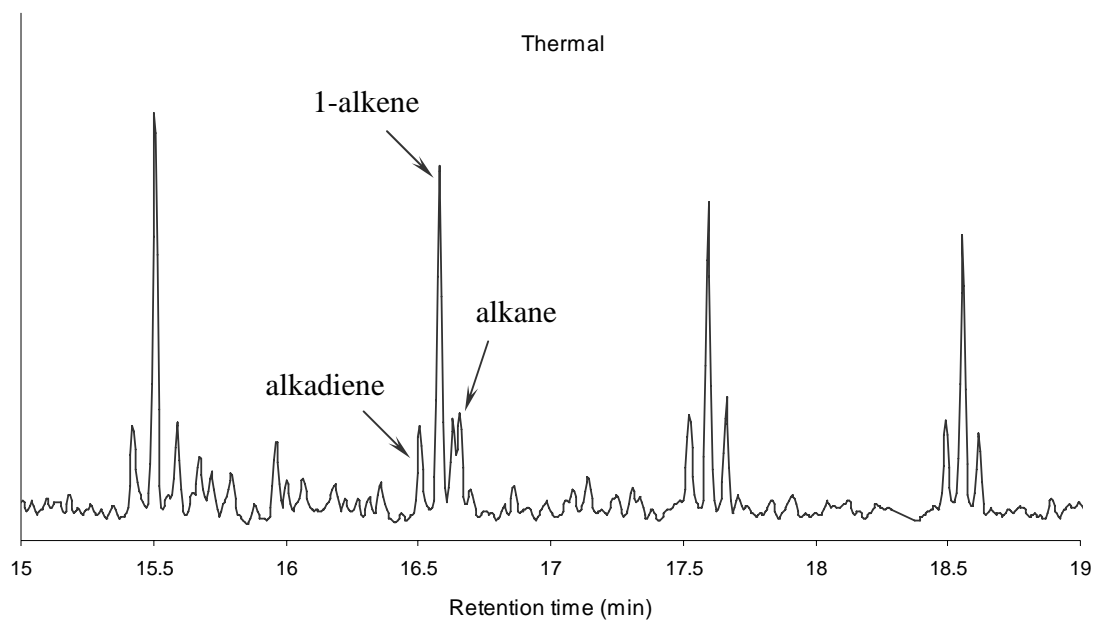
a)



**Figure 4.** Yield of volatile compounds with the percentage of LDPE, a) catalytic degradation, b) thermal degradation.



**Figure 5.** Yield of condensable compounds obtained with the percentage of LDPE.



b)

**Figure 6.** Detail of chromatograms obtained in the degradation of pure LDPE; a) thermal; b) catalytic (Intensity x 5).

Tables

Table 1. Pyrolysis of fuel and polymer-fuel blends. Review.

Reference	Material	Blends	Reactor	T (°C)	Catalyst	Yields (%)			
Aitani et al. [23]	VGO		Microactivity test (MAT)	500-650	USY FCC catalyst with ZSM-5 as additive	<b>Catalyst</b>	500 °C	600 °C	650 °C
						Cat/oil:	4.5	2.7	2.0
						Dry gas:	1.1	5.3	9.1
						Total C <sub>3</sub> :	5.1	8.5	9.7
						Total C <sub>4</sub> :	11.6	12.2	11.0
						Gasoline:	51.5	43.4	40.0
						LCO:	17.8	15.0	14.4
						HCO:	11.0	14.3	14.5
Coke:	1.9	1.3	1.3						
Arandes et al. [24]	LDPE, PP, LCO	10 % wt LDPE, 5 % wt PP	Riser simulator reactor	450-550	Catalyst prepared based on HY zeolites	<b>Catalyst</b> (500 °C, LDPE): C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> gas: 0.66 C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> gas: 4.41 C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> gasoline: 45.41 Coke: 10.09			
						<b>Thermal</b> (500 °C, PP): C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> : 1.31 C <sub>5</sub> <sup>+</sup> gasoline: 1.39 Coke: 1.71			
Arandes et al. [4]	PP, PS, PS-BD, LCO	5 % wt PP, 25 % wt PS, 25 % wt PS-BD	Riser simulator reactor	450-550	Commercial cracking catalyst based on REY zeolite (fresh and equilibrated)	<b>Catalyst equilibrated</b> (500 °C, PP): Gas: ~ 6 C <sub>5</sub> <sup>+</sup> gasoline: ~ 6 Coke: ~ 6			
Corma et al. [18]	Hydrotreated vacuum gas oil	-	MAT unit, DCR (riser steady state)	510	Commercial equilibrium FCC catalyst	<b>Catalyst MAT:</b> Dry gas: 3.18 LPG: 20.70 Gasoline: 43.30 LCO: 15.37 HCO: 9.09 Coke: 7.99 Coke in catalyst: 1.23			
						<b>Catalyst DCR:</b> Dry gas: 4.5 LPG: 19.87 Gasoline: 46.5 LCO: 14.31 HCO: 10.16 Coke: 4.55 Coke in catalyst: 0.59			

<u>Reference</u>	<u>Material</u>	<u>Blends</u>	<u>Reactor</u>	<u>T (°C)</u>	<u>Catalyst</u>	<u>Yields (%)</u>	
<i>Corma et al. [19]</i>	VGO	-	MAT unit (reaction tube, capillary tube)	510	Fresh commercial USY FCC catalyst	<b>Catalyst Reaction:</b> Dry gas: 1.6 LPG: 12.1 Gasoline: 38.7 LCO: 21.9 Coke: 5.7	<b>Catalyst Capillary:</b> Dry gas: 1.8 LPG: 12.76 Gasoline: 40 LCO: 21 Coke: 4.7
<i>Hagelberg et al. [20]</i>	Hydrotreated gas oil	-	Fixed bed reactor	400-650	Commercial equilibrium FCC		<b>Catalyst (500 °C)</b> Gasoil: ~ 30 Gasoline: ~ 50 LPG: ~ 17 Dry gas: ~ 0.5 Coke: ~ 1
<i>Hollander et al. [25]</i>	Straight-run FCC gasoline	-	Microriser	525	FCC equilibrium catalyst	<b>Thermal:</b> Fuel gas: 0.18 LPG: 1.1 C <sub>3</sub> : 0.1 C <sub>4</sub> : 1.0 Gasolina: 94.7 LCO: 4.1 Coke: no present	<b>Catalyst:</b> Fuel gas: 0.51 LPG: 4.8 C <sub>3</sub> : 1.6 C <sub>4</sub> : 3.1 Gasolina: 89.0 LCO: 4.8 Coke: 1.0
<i>Karagöz et al. [22]</i>	VGO, HDPE	20 % wt HDPE and 2.5 g catalyst	Autoclave (hydrocracking)	435-450	DHC-8 commercial hydrocracking catalyst	<b>Thermal (450 °C):</b> Gas: 42.50 Liquid: 49.88 Wax: 7.50 Coke: -	<b>Catalyst (450 °C):</b> Gas: 43.48 Liquid: 41.52 Wax: 11.04 Coke: 1.96
<i>Karagöz et al. [26]</i>	VGO, LDPE	20g VGO, 5 g LDPE and 2.5 g catalyst	Autoclave (hydrocracking)	425-450	DHC-8 commercial	<b>Thermal (435 °C):</b> Gas: 21.6 Liquid: 68.5 Wax: 9.2 Coke: 0.1	<b>Catalyst (435 °C):</b> Gas: 31.3 Liquid: 41.3 Wax: 26.6 Coke: -

<u>Reference</u>	<u>Material</u>	<u>Blends</u>	<u>Reactor</u>	<u>T (°C)</u>	<u>Catalyst</u>	<u>Yields (%)</u>			
<i>Karagöz et al. [27]</i>	VGO, MWP	20 % wt MWP	Autoclave (hydrocracking)	425-450	DHC-8 commercial	<b>Thermal (450 °C):</b> Gas: 48.7 Liquid: 44.2 Wax: 6.6 Coke: 0.5	<b>Catalyst (450 °C):</b> Gas: 35.9 Liquid: 47.3 Wax: 15.9 Coke: 0.9		
<i>Karayildirim et al [28]</i>	HVGO, LDPE, PVC	20 % wt LDPE 5 % wt PVC	Autoclave (hydrocracking)	400-450	DHC-8 catalyst	<b>Thermal (450 °C, LDPE):</b> Gas: 29.26 Liquid: 62.8 Coke: trace	<b>Catalyst (450 °C, LDPE):</b> Gas: 50 Liquid: 40.5 Coke: 3.1		
<i>Meng et al. [29]</i>	VGO, vacuum residue, atmospheric residue	-	Confined fluidized bed reactor	600-716	CEP-1, LCM-5, AKZO used in FCC technology		<b>Catalyst (VGO, 600 °C):</b> Dry gas: 12.77 LPG: 45.69 Gasolina: 24.24 Coke: 9.02		
<i>Mohammad et al. [30]</i>	Hydrotreated vacuum gas oil (VGO), atmospheric residue (AR)	-	MAT unit	600	USY-type base catalyst with ZSM-5 as additive	<b>Catalyst</b> Dry gas: 6.5 LPG: 42.4 Gasoline: 33.6 LCO+HCO: 14.5 Coke: 2.9	<b>VGO</b> 6.5 42.4 33.6 14.5 2.9	<b>AR</b> 6.2 39.7 35.1 14.6 4.5	
<i>Ng. [31]</i>	HDPE, VGO	5 and 10 % wt HDPE	Microactivity test (MAT)	510	KOB-627	<b>Thermal (10 % wt):</b> Dry gas: 1.15 LPG: 1.35 Gasoline: 3.95 LCO: 15.6 HCO: 76.1 Coke: 1.74	<b>Catalyst (10 % wt):</b> Dry gas: 2.16 LPG: 14.9 Gasoline: 52.6 LCO: 16.5 HCO: 10.8 Coke: 3.63		



<u>Reference</u>	<u>Material</u>	<u>Blends</u>	<u>Reactor</u>	<u>T (°C)</u>	<u>Catalyst</u>	<u>Yields (%)</u>
<i>Ng et al. [32]</i>	VGO		MAT unit	510-520	Engelhard's equilibrium catalyst	<b>Catalyst</b> Dry gas: 0.7 LPG: 15.7 Gasoline: 63.0 LCO: 13.0 HCO: 6.0 Coke: 1.3
<i>Uçar et al. [33]</i>	HVGO, LDPE, PP, PVC	20 % wt LDPE 20 % wt PP 5 % wt PVC	Autoclave (hydrocracking)	425-450	DHC-8 catalyst	<b>Thermal</b> (450 °C, LDPE): Gas: 40.5 Liquid: 56.0 Wax: 3.3 Coke: trace  <b>Catalyst</b> (450 °C, LDPE): Gas: 32.0 Liquid: 45.2 Wax: 21.4 Coke: 1.5
<i>Wallenstein et al. [34]</i>	Heavy vacuum gas oils different	-	Microactivity test unit (MAT)	560	REUSY FCC catalyst with HZSM-5 as additive	<b>Catalyst</b> Maximum values: C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub> : 1.76 LPG: 23.8 Gasoline: 49.6 LCO: 18.2 HCO: 18.0
<i>Yanik et al. [35]</i>	MWP, HVGO	8 g MWP and 14 g HVGO	Glass reactor	430, (3 °C/min)	Red mud, silica-alumina SA-1, TR99300	<b>Thermal:</b> Gas: 7.8 Liquid: 77.9 Residue: 14.7  <b>Red mud:</b> Gas: 12.0 Liquid: 70.2 Residue: 17.8 <b>TR99300:</b> Gas: 12.6 Liquid: 68.3 Residue: 19.2

**Table 2.** *Composition of vacuum gas oil.*

<b>Elemental analysis</b>		<b>Components (mass fraction)</b>	
<i>Nitrogen %</i>	0.05	<i>Lineal paraffins</i>	0.66
<i>Carbon %</i>	85.35	<i>Branched paraffins</i>	0.10
<i>Hydrogen %</i>	12.11	<i>Olefins</i>	0.004
<i>Sulphur %</i>	2.08	<i>Naphthenes</i>	0.14
<i>Oxygen %</i>	0.41	<i>Aromatics</i>	0.08
		<i>Sulphured compounds</i>	0.03

**Table 3.** *Characteristics of the FCC equilibrium catalyst.*

<b>Characteristics</b>	<b>FCC equilibrium catalyst</b>
<i>BET surface area (m<sup>2</sup>/g)</i>	268.19
<i>Micropore volume (cm<sup>3</sup>/g)<sup>a</sup></i>	0.0928
<i>Micropore area (m<sup>2</sup>/g)<sup>a</sup></i>	191.6
<i>External surface area (m<sup>2</sup>/g)<sup>a</sup></i>	76.56
<i>Total volume by pore lower than 423.9 Å (m<sup>2</sup>/g)</i>	0.2605
<i>Total volume by pore lower than 355 Å (m<sup>2</sup>/g)</i>	0.1783
<i>Particle size (µm)</i>	105-210

*a) Obtained by application of the t-plot method*

**Table 4.** Yields of LPG and dry gas fractions (nominal temperature at the top of reactor = 400 °C).

<b>% LDPE</b>	<b>0</b>	<b>6</b>	<b>25</b>	<b>75</b>	<b>100</b>
<b>Dry gas</b>	5.5	6.4	7.2	7.7	6.6
<i>Methane</i>	2.4	2.8	3.0	3.1	2.6
<i>Ethane</i>	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9
<i>Ethene</i>	2.2	2.8	3.3	3.7	3.1
<b>LPG</b>	16.3	18.2	27.7	42.4	44.6
<i>Propane</i>	2.6	2.8	4.4	7.2	6.9
<i>Propene</i>	3.8	4.4	6.3	8.9	8.2
<i>i-butane</i>	5.7	6.4	10.6	17.6	20.6
<i>n-butane</i>	1.6	1.6	2.5	3.8	4.2
<i>Trans-butene</i>	0.5	0.6	0.8	1.1	1.1
<i>1-butene</i>	0.5	0.6	0.8	1.0	1.0
<i>isobutene</i>	1.6	1.9	2.3	2.8	2.7

**Table 5.** Yields of LPG and dry gas fractions (nominal temperature at the top of reactor = 350 °C).

<b>% LDPE</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>25</b>	<b>75</b>	<b>100</b>
<b>Dry gas</b>	3.0	3.3	4.1	4.7	3.7
<i>Methane</i>	1.2	1.5	1.6	1.7	1.3
<i>Ethane</i>	0.5	0.5	0.7	0.7	0.6
<i>Ethene</i>	1.3	1.3	1.7	2.3	1.7
<b>LPG</b>	16.8	18.9	26.7	41.3	43.4
<i>Propane</i>	3.0	3.7	5.4	7.0	7.2
<i>Propene</i>	2.5	2.2	3.8	7.0	5.6
<i>i-butane</i>	7.9	9.5	12.5	20.4	23.1
<i>n-butane</i>	2.1	2.4	3.1	3.7	4.6
<i>Trans-butene</i>	0.5	0.4	0.6	1.0	0.9
<i>1-butene</i>	0.4	0.3	0.5	0.7	0.7
<i>isobutene</i>	0.5	0.5	0.9	1.4	1.2

**Table 6.** Comparison of commercial gasoline composition and condensable compounds obtained (g compound/g condensable compounds).

	<b>Gasoline</b>	<b>% LDPE</b>				
		<b>0</b>	<b>6</b>	<b>25</b>	<b>75</b>	<b>100</b>
<i>N-paraffins</i>	0.01	0	0.01	0.01	0	0
<i>Non-terminal olefins</i>	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
<i>Naphtenes</i>	0.01	0	0.01	0	0	0
<i>Aromatics</i>	0.94	0.87	0.87	0.88	0.95	0.97
<i>Branched paraffins</i>	0.03	0.01	0.01	0	0	0
<i>Benzothiophenes</i>	0	0.10	0.09	0.08	0.03	0



