



## 10° Congreso Nacional del Medio Ambiente (Conama 10)

SD-8. ACS: aportaciones al reto de la sostenibilidad. Organizada por la Fundación ACS

Plásticos: materia prima para obtención de combustibles

Rogelio Calvo. Urbaser



Martes, 24 de noviembre de 2010



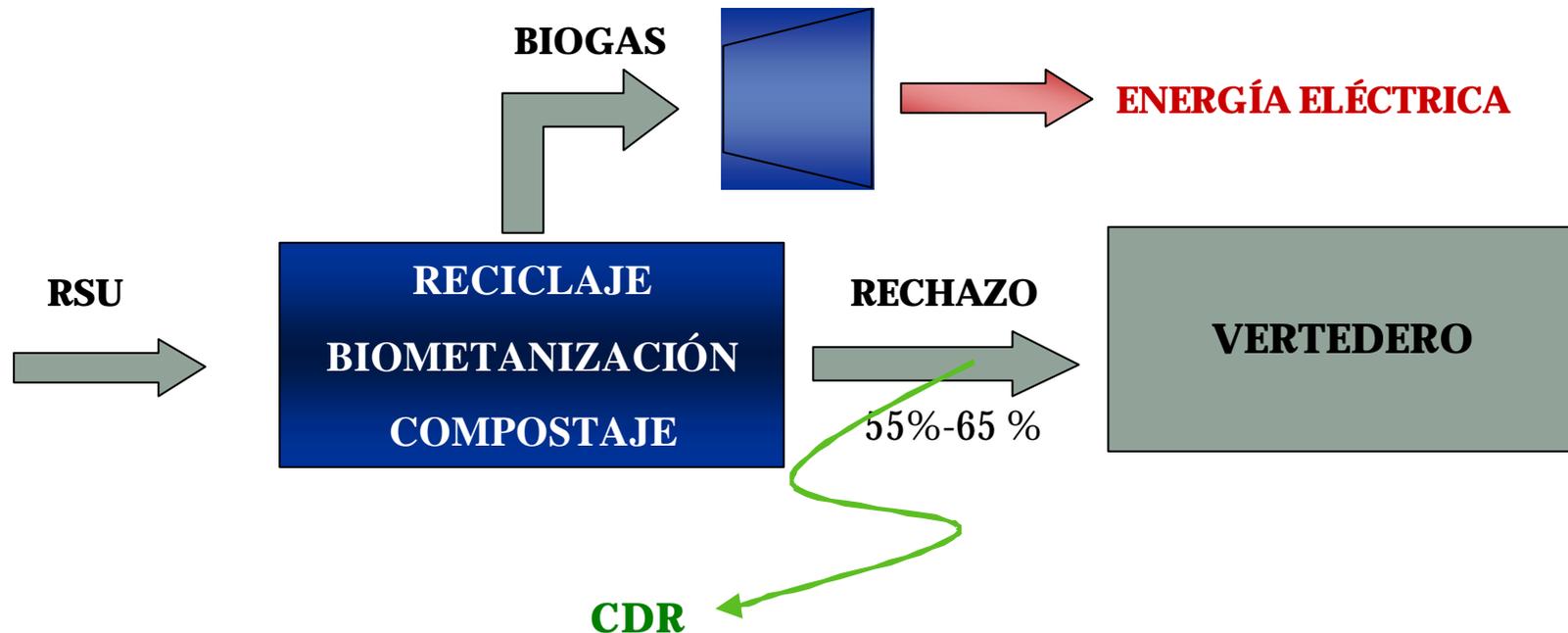
# **PLÁSTICOS: MATERIA PRIMA PARA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES**

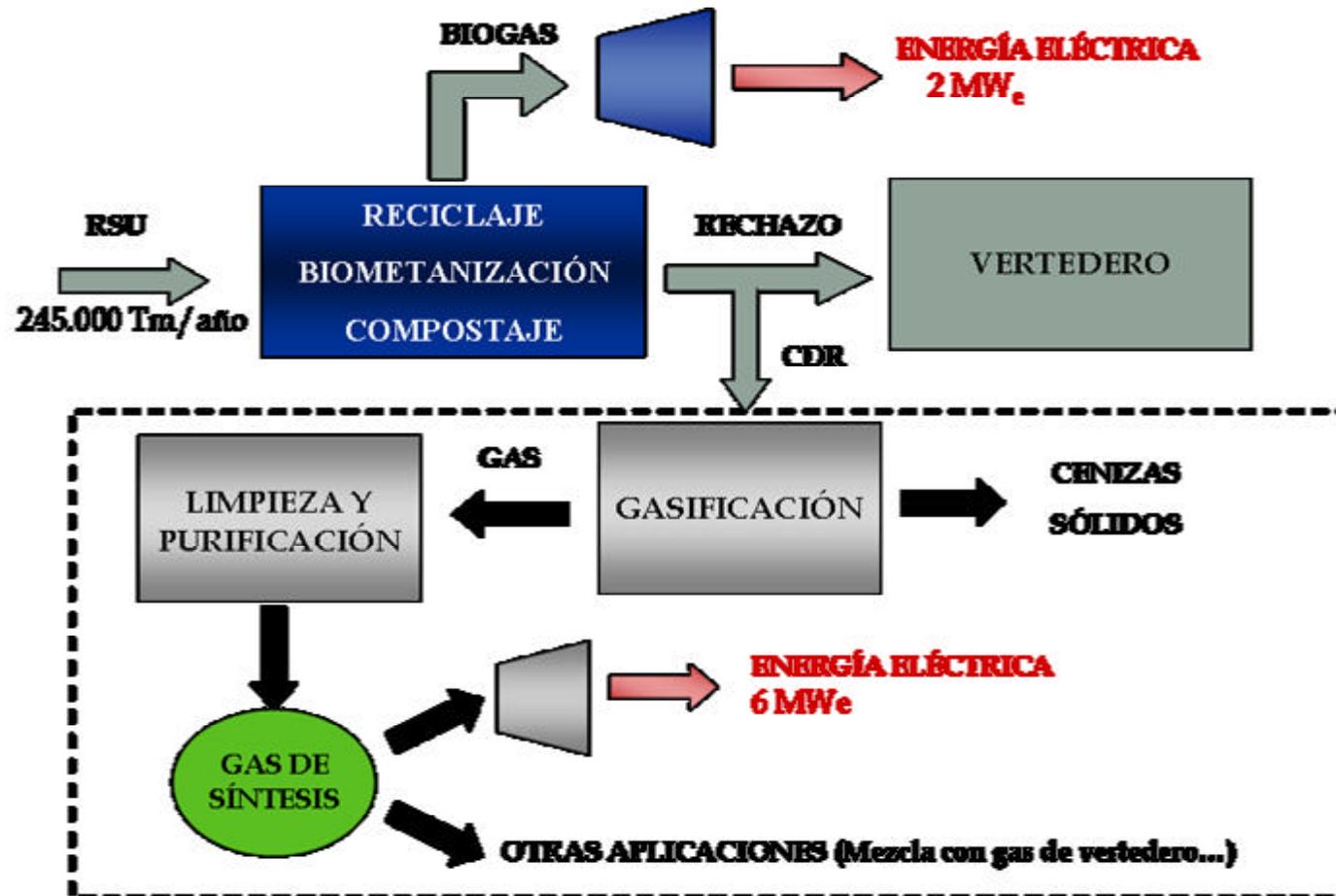


# PROCESO DE GASIFICACIÓN DE PLÁSTICOS DE LA FRACCIÓN RESTO DE UNA PTRSU

## Generación de Residuos Sólidos Urbanos (RSU)

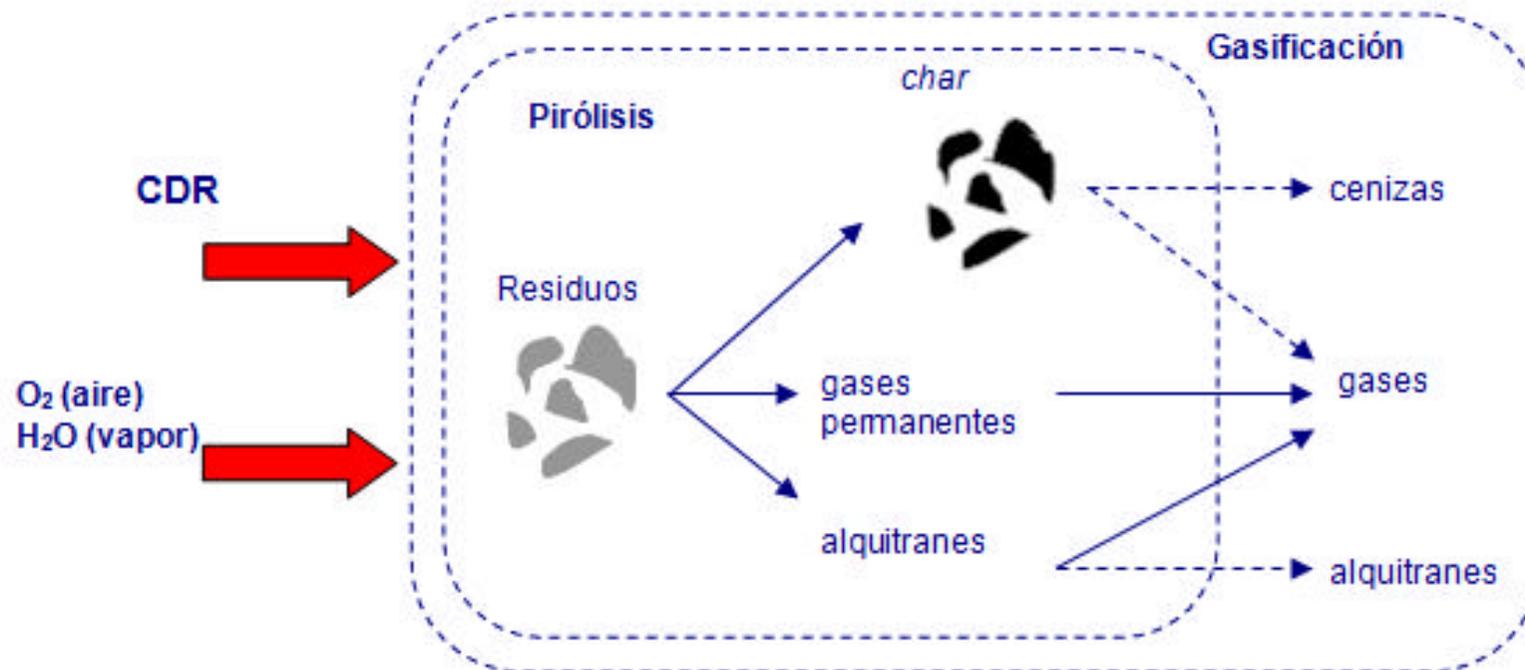
- Total RSU España ~ 27.000.000 Tm/año
- Ratio 1,57 kg/hab.día (~ 575 kg/hab. año)
- Rechazo 16.200.000 Tm/año (~ 60%)





# GASIFICACIÓN

- Proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso es transformado en un gas combustible, mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua)



## COMBUSTIBLE DERIVADO DE RESIDUOS (CDR)

- El Combustible Derivado de Residuos (CDR) es la fracción no biodegradable y valorizable energéticamente del rechazo de las plantas de clasificación de RSU que actualmente va a incineración y/o a vertedero
- El CDR representa en torno al 25 % del rechazo. Los materiales plásticos representan ~ 40 % del CDR

Composición CDR	
Plástico film	22%
PEAD, PEAB, PET	8%
Otros plásticos	12%
Textil	19%
Papel	15%
Cartón	9%
Mat. Orgánica, vegetal e impropios	15%

## GASIFICACIÓN COMO ALTERNATIVA DE VALORIZACIÓN DE CDR

### VENTAJAS

- Aumento de la tasa de autoabastecimiento energético
- Reducción de la cantidad de residuos a vertedero
- Incorporación a la cadena de valorización de un material no biodegradable de carácter fósil
- Obtención de un gas de síntesis con diversas aplicaciones, entre ellas aprovechamiento energético, obtención de hidrógeno y síntesis química (combustibles de segunda generación)

### INCONVENIENTE

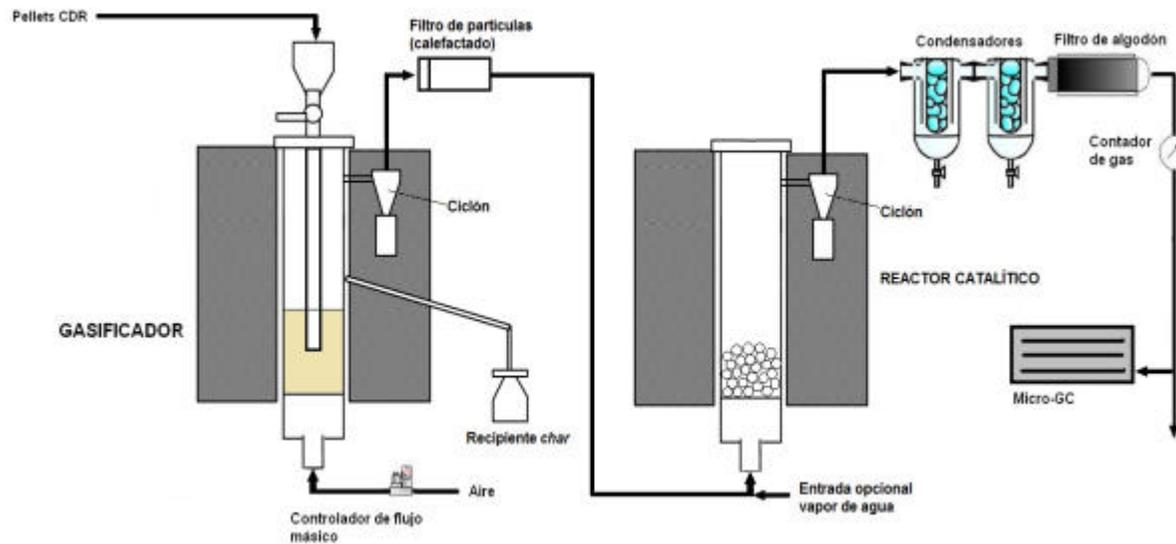
- Formación de alquitranes  Limpieza del gas

## ACTIVIDADES DESARROLLADAS POR LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

- Revisión de las principales opciones de valorización de CDR existentes, profundizando en la aplicación de la tecnología de gasificación con aprovechamiento del gas de síntesis
  - Características de la materia prima
  - Tipos de reactor
  - Ventajas e inconvenientes
- Análisis de las tecnologías de eliminación de alquitranes y amoníaco
- Estado del arte de la tecnología de gasificación de sólidos carbonosos con aprovechamiento energético de gas de síntesis
- Estudio experimental del proceso de gasificación de CDR a escala de laboratorio y de planta piloto analizando la influencia de las principales variables de operación
- Modelado y control del proceso de gasificación

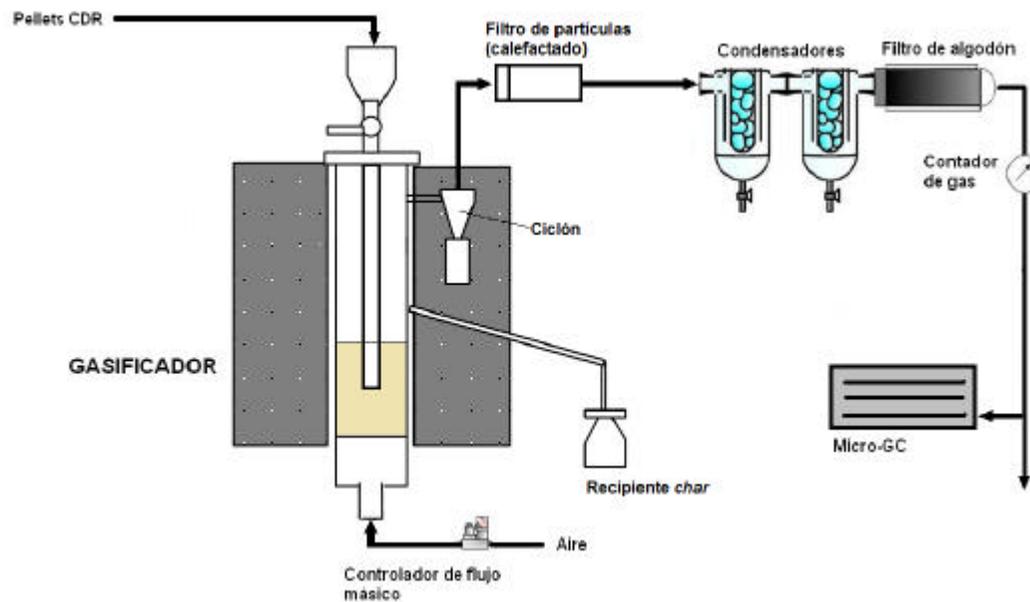
## INSTALACIONES EXPERIMENTALES A ESCALA DE LABORATORIO

### Gasificación de CDR con reformado catalítico



# INSTALACIONES EXPERIMENTALES A ESCALA DE LABORATORIO

## Gasificación de CDR

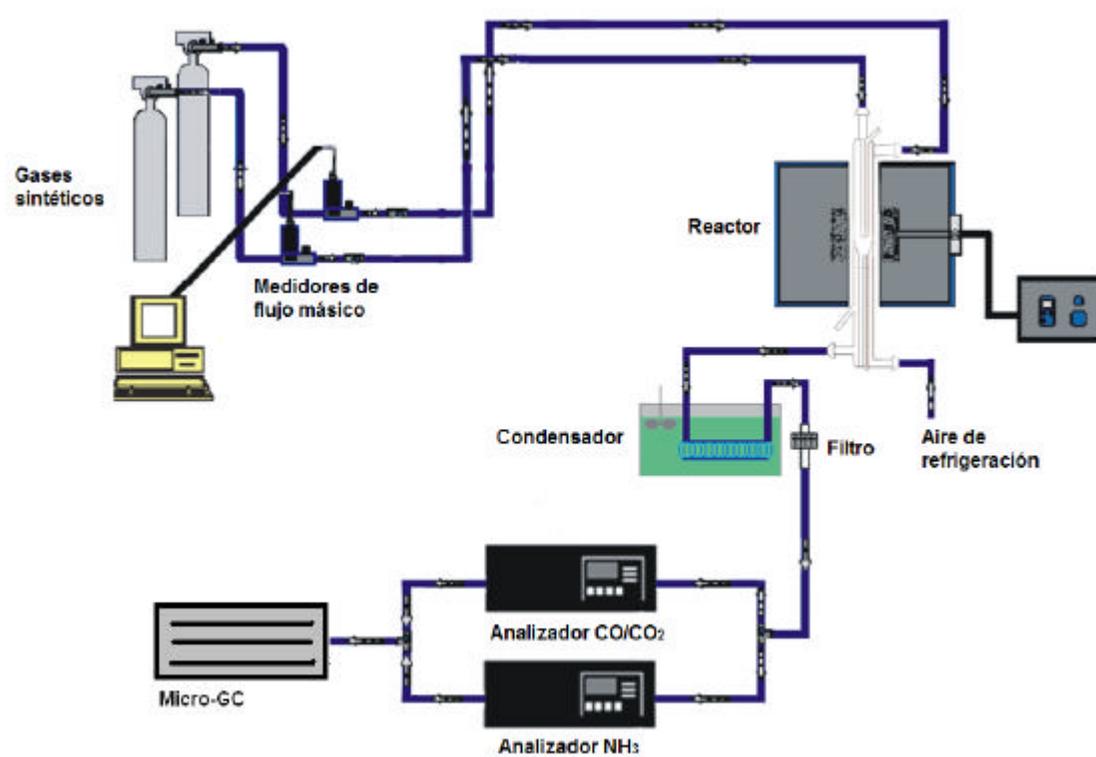


# GASIFICACIÓN EN PLANTA PILOTO



# GASIFICACIÓN CON REACTOR SECUNDARIO

## Estudio de la desactivación del catalizador



Reactor tubular de cuarzo

## CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE GASIFICACION DE CDR

- Es posible aplicar la tecnología de gasificación a un CDR procedente de una planta de RSU's, **si bien** esta tecnología debe adaptarse a las características de la materia prima e incorporar alguna otra complementaria.
- El proceso óptimo para realizarlo, consiste en la incorporación de un reactor catalítico en los gases que permita mejorar los rendimientos alcanzados y aprovechar al máximo las ventajas del proceso de gasificación.
- Los parámetros para el cálculo, diseño y control de la planta comercial, se han determinado a escala de planta piloto y se ensayarán en futuras plantas piloto de mayor capacidad construidas por URBASER en la Universidad de Zaragoza.



**VALORIZACIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS  
PROCEDENTES DE RSU MEDIANTE SU  
TRANSFORMACIÓN EN COMBUSTIBLES TIPO  
GASÓLEO Y/O FUELÓLEO**

# ÍNDICE

- **Objetivos del proyecto**
- **Contenido y alcance del proyecto**
- **Resultados obtenidos**
  - **Selección y caracterización de los residuos plásticos**
  - **Instalación experimental de craqueo de plásticos**
  - **Estudio de la degradación simplemente térmica de los residuos plásticos**
  - **Síntesis y caracterización de catalizadores**
- **Conclusiones**

## OBJETIVO DEL PROYECTO

- Puesta a punto de un proceso a escala de laboratorio para la obtención de mezclas de hidrocarburos tipo gasóleo y/o fuelóleo a partir de residuos plásticos.
- Como materia prima, se utilizaron residuos plásticos procedentes del rechazo del trómel. La materia prima cabía esperar que fuera mayoritariamente de polietileno de baja densidad (PEBD).
- El proceso a desarrollar consiste en la combinación térmico seguido de un reformado catalítico de los productos resultantes del craqueo térmico.

## CONTENIDO Y ALCANCE DEL PROYECTO

### ■ Enumeración de actividades realizadas a lo largo del proyecto

- 1.- Selección y caracterización de los residuos plásticos a utilizar como materia prima.
- 2.- Puesta a punto y montaje de la instalación de craqueo de plásticos.
- 3.- Estudio de la degradación simplemente térmica de los residuos plásticos.
- 4.- Síntesis y caracterización de catalizadores.
- 5.- Estudio del reformado catalítico de los productos obtenidos en la degradación térmica mediante el uso de diferentes catalizadores.
- 6.- Optimización de la producción de gasóleos y/o fuelóleos mediante modificación de las condiciones de reacción.

# RESULTADOS OBTENIDOS

## Selección y caracterización de los residuos plásticos

- Composición de las muestras tomadas en la planta de Pinto:**

*Composición (%)*

<i>Nombre</i>	<i>Plástico</i>	<i>Materia orgánica</i>	<i>Papel / Cartón</i>	<i>Metal</i>	<i>Otros</i>
<i>PEAD</i>	100	0	0	0	0
<i>PEBD</i>	100	0	0	0	0
<i>PET</i>	100	0	0	0	0
<i>Rechazo pulper</i>	10	90	0	0	0
<i>Rechazo trómel 1</i>	30	21	43	0	6
<i>Rechazo trómel 2</i>	19	6	53	4	19
<i>Rechazo trómel 3</i>	13	41	38	2	6
<i>Rechazo trómel 4</i>	25	21	51	1	2

## Selección y caracterización de los residuos plásticos

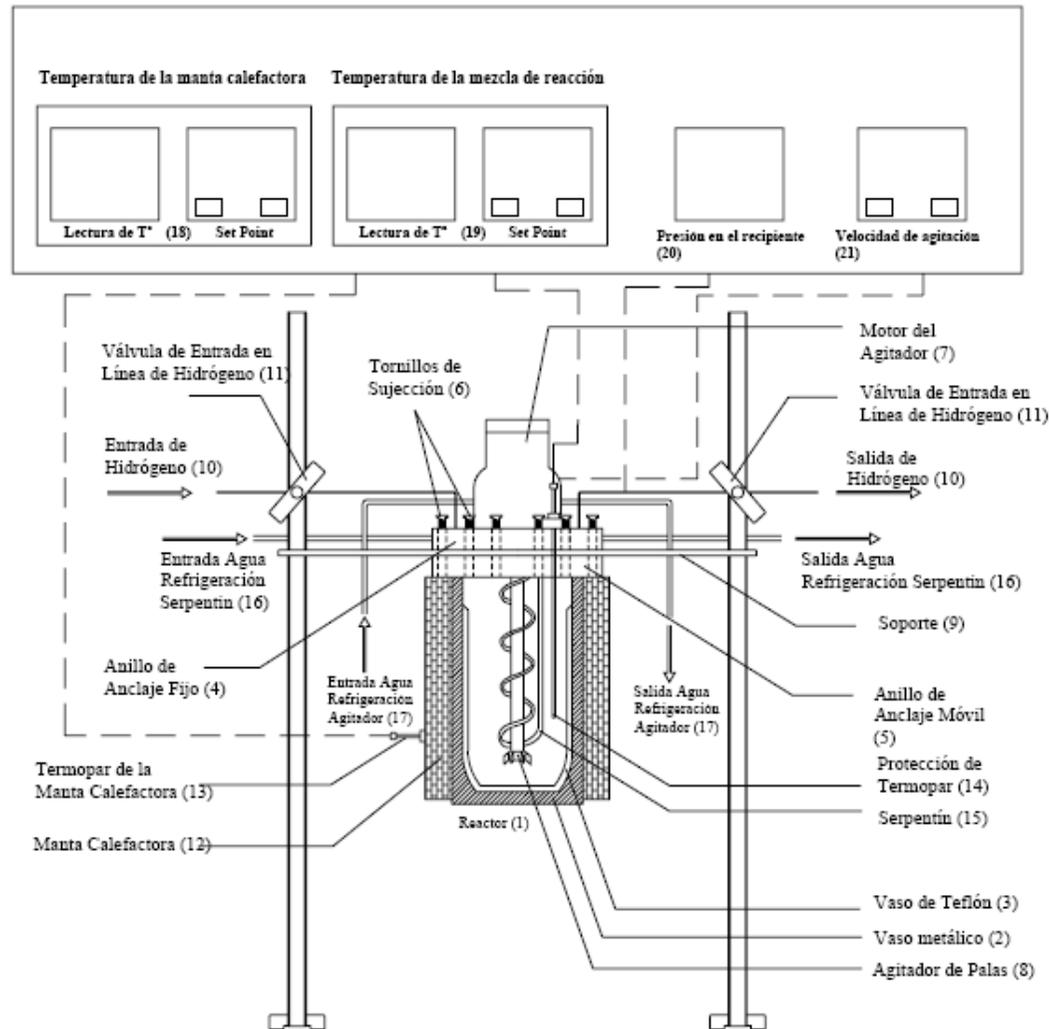
Analíticas realizadas:

- Cromatografía de Permeación de Gel (GPC)
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
- Análisis Elemental (C, H, N, S)
- Termogravimetría (TG)
- Espectrometría de emisión atómica en plasma (ICP)

## Selección y caracterización de los residuos plásticos

- ✓ Las muestras de rechazo de trómel muestran una composición muy heterogénea.
- ✓ El contenido en plástico residual representa un 20% de media.
- ✓ El rechazo de trómel está constituido fundamentalmente por PEAD y PEBD, aunque con una composición variable.
- ✓ Debe considerarse la posible presencia de PVC (HCl) en algunas muestras de rechazo de trómel.

## Instalación experimental de craqueo de plásticos



## Degradación simplemente térmica de los residuos plásticos

### Estudio del tiempo de reacción

#### PEBD

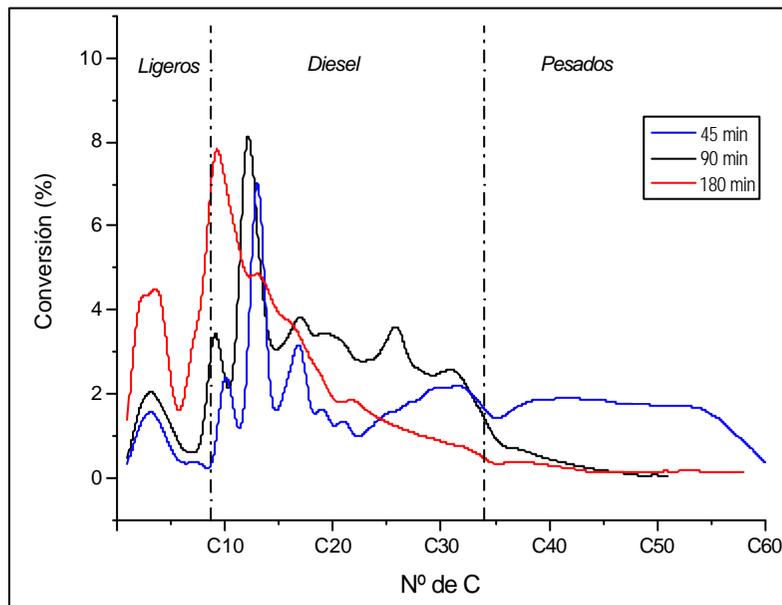


Figura 1. Resultados de las reacciones de craqueo de PEBD a 420°C. Composición de la fracción líquida

#### Rechazo de Trómel 1

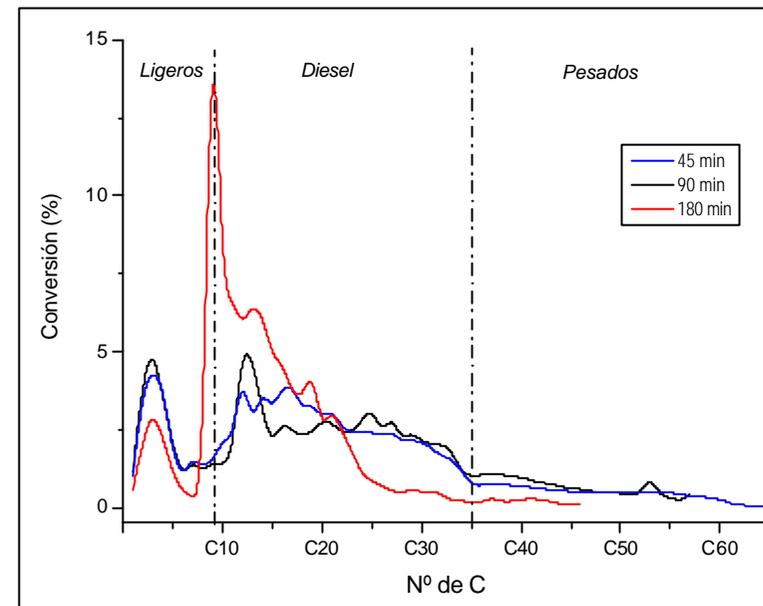


Figura 2. Resultados de las reacciones de craqueo de "Rechazo de trómel 1" a 420°C. Composición de la fracción líquida.

## Degradación simplemente térmica de los residuos plásticos

**Efecto de la temperatura de reacción**

**Tiempo de reacción = 45 minutos**

### Rechazo de trómel 1

**Tabla 5. Rendimientos por fracciones obtenidos en las reacciones de craqueo de rechazo de trómel.**

	$T^a$ (°C)	Ligeros (%)	Diesel (%)	Pesados (%)
Ter-18	380	6	61	33
Ter-19	400	13	62	25
Ter-15	420	19	68	13
Ter-20	440	24	75	1

**45 minutos  
380 °C**

**Tabla 6. Análisis de la fracción de diesel obtenida en las reacciones de craqueo de rechazo de trómel.**

	$T^a$ (°C)	$\alpha$ -Olefinas (%)	n-Parafinas (%)	Ramificados (%)
Ter-18	380	13	46	41
Ter-19	400	10	66	24
Ter-15	420	12	57	31
Ter-20	440	8	47	45

## Síntesis y caracterización de catalizadores

Tabla 7. Propiedades fisico-químicas de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Acidez (a)		Si/Al (b)	Superficie(c)		Porosidad (c)		
	T <sub>max</sub> (°C)	n° centros (meq g <sup>-1</sup> )		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>MESOP</sub> (?)	V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
<b>n-ZSM-5</b>	368	0.455	36	418	61	-	0.161	0.383
<b>n-Beta</b>	305	0.400	25	639	50	-	0.259	0.313
<b>Al-MCM-41</b>	261	0.301	30	1115	-	25.2	0	0.951

<sup>a</sup>TPD de amoníaco    <sup>b</sup>ICP-AES    <sup>c</sup>Adsorción de nitrógeno a 77K

## Reformado catalítico de los productos obtenidos en el craqueo térmico

### Condiciones de reacción:

Tiempo: 2 horas

Presión: atmosférica

Temperatura: 340 y 360 °C

Carga inicial: 20 g

Relación (carga inicial / catalizador): 60

### Carga inicial:

Producto del craqueo térmico

Obtenido a: 380 °C, 45 minutos

### Al-MCM-41

**Tabla 8. Rendimientos por fracciones obtenidos en las reacciones de craqueo catalítico sobre Al-MCM-41.**

	Ligeros (%)	Diesel (%)	Pesados (%)
Térmico Ref.	6	61	33
MCM-T340	5	41	54
MCM-T360	3	41	56

**Tabla 9. Análisis de la fracción de diesel obtenida en las reacciones de craqueo catalítico sobre Al-MCM-41**

	Fracción diesel		
	<i>a</i> -Olefinas (%)	<i>n</i> -Parafinas (%)	Otros (%)
Térmico Ref.	13	46	41
MCM-T340	12	40	48
MCM-T360	15	63	22

## Reformado catalítico de los productos obtenidos en el craqueo térmico

### Beta

**Tabla 10. Rendimientos por fracciones obtenidos en las reacciones de craqueo catalítico sobre zeolita Beta.**

	Ligeros (%)	Diesel (%)	Pesados (%)
Térmico Ref.	6	61	33
Beta-T340	7	42	51
Beta-T360	13	43	44

**Tabla 11. Análisis de la fracción de diesel obtenida en las reacciones de craqueo catalítico sobre zeolita Beta.**

	Fracción diesel		
	<i>a</i> -Olefinas (%)	<i>n</i> -Parafinas (%)	Otros (%)
Térmico Ref.	13	46	41
Beta-T340	14	50	36
Beta-T360	12	44	44

### ZSM-5

**Tabla 12. Rendimientos por fracciones obtenidos en las reacciones de craqueo catalítico sobre zeolita ZSM-5.**

	Ligeros (%)	Diesel (%)	Pesados (%)
Térmico Ref.	6	61	33
ZSM-5-T340	15	29	56
ZSM-5-T360	34	13	42

**Tabla 13. Análisis de la fracción de diesel obtenida en las reacciones de craqueo catalítico sobre zeolita ZSM-5.**

	Fracción diesel		
	<i>a</i> -Olefinas (%)	<i>n</i> -Parafinas (%)	Otros (%)
Térmico Ref.	13	46	41
ZSM-5-T340	8	62	30
ZSM-5-T360	23	44	33

## Reformado catalítico de los productos obtenidos en el craqueo térmico

- **Contrariamente a lo esperado, tras el craqueo catalítico, se obtiene una disminución de la fracción diesel, incrementándose la fracción pesada y ligera.**
- **Reacciones de craqueo y oligomerización**

- **Solución:** Seleccionar nuevas condiciones para el craqueo térmico
- **Partir de un producto de craqueo térmico más ligero**

**Tabla 5. Rendimientos por fracciones obtenidos en las reacciones de craqueo de rechazo de trómel.**

	$T^a$ (°C)	Ligeros (%)	Diesel (%)	Pesados (%)
Ter-18	380	6	61	33
Ter-19	400	13	62	25
Ter-15	420	19	68	13
Ter-20	440	24	75	1

### Condiciones de reacción:

Tiempo: 2 horas  
 Presión: atmosférica  
 Temperatura: 340 y 360 °C  
 Carga inicial: 20 g  
 Relación (carga inicial / catalizador): 60

### Carga inicial:

Producto del craqueo térmico  
 Obtenido a: 440 °C, 45 minutos

# CONCLUSIONES

## Conclusiones:

- Los residuos plásticos contenidos en el rechazo del trómel representan más del 20% de esta corriente, por lo que pueden ser susceptibles de separación y aprovechamiento.
- La fracción plástica está compuesta por PEAD y PEBD, aunque para una extrapolación del proceso a mayor escala debe considerarse la posible presencia de otros polímeros no poliolefinicos en la corriente de residuos plásticos de entrada: PVC (HCl)
- Con el craqueo simplemente térmico se tiene un producto heterogéneo, con moléculas que van desde la fracción ligera, hasta productos pesados. Además, aunque el contenido en olefinas de este producto es bajo, resulta demasiado elevado para poder ser empleado como diesel.
- Con el craqueo catalítico sobre la Al-MCM-41 y las zeolitas (Beta y ZSM-5), es posible reducir y ajustar el número de átomos de carbono de los productos, aunque el contenido de olefinas en los mismo es todavía significativo.
- Se precisa un catalizador de craqueo que incorpore una función hidrogenante (catalizador de hidrocrqueo), para poder reducir la cantidad de olefinas y conseguir un combustible de buena calidad.

