

ANEXOS

1. ANEXO PLÁSTICOS

1.1 Evolución de los plásticos.

El plástico tiene su origen en la búsqueda de sustitutos de los polímeros naturales. Dichos sustitutos deberían mantener al menos las propiedades de los polímeros naturales, mejorando el precio, la disponibilidad y las propiedades mecánicas. Hoy en día su investigación y desarrollo no se ha detenido.

Los polímeros naturales surgen mediante reacciones bioquímicas, cuyos mecanismos son complejos y se empezaron a conocer por el año 1838. En 1838 el químico francés Regnault polimerizó por primera vez el cloruro de vinilo mediante la luz solar. Unos años más tarde se conseguía polimerizar por primera vez el estireno, isopreno y el acrilato de metilo.

En 1839, Charles Goodyear descubrió la vulcanización, hecho histórico que resultó en la vulcanización del caucho. De esta forma se creó un material más duro, estable y más resistente al ataque químico pero con una relativa elasticidad. Este material era irreversible, por lo que pasó a formar parte de los termoestables.

En 1860, Phelan and Collander, fabricante estadounidense de bolas de billar, ofreció una recompensa de 10.000 dólares a quien consiguiera un sustituto aceptable del marfil natural, debido al alto precio de este material natural. El inventor estadounidense Wesley Hyatt, fue una de las personas que optaron al premio, quien desarrolló un método de procesamiento a presión de la piroxilina, un nitrato de celulosa de baja nitración tratado previamente con alcanfor y una cantidad mínima de alcohol. Si bien Hyatt no ganó el premio, su producto, patentado con el nombre de celuloide, se utilizó para fabricar diferentes objetos, desde placas dentales a cuellos de camisa. El celuloide tuvo un notable éxito comercial a pesar de ser inflamable y deteriorarse al exponerlo a la luz [61].

Durante las décadas siguientes aparecieron de forma gradual nuevos tipos de plásticos. Se inventaron los primeros plásticos totalmente sintéticos: un grupo de plásticos termoestables o resinas desarrollado en 1906 por el químico estadounidense de origen belga Leo Hendrik Baekeland, y comercializado con el nombre de baquelita. Entre los productos desarrollados

durante este periodo están los polímeros naturales alterados, como el rayón, fabricado a partir de la celulosa, del nitrato de celulosa o del etanoato de celulosa [61].

En 1920 el químico alemán Hermann Staudinger aventuró que los plásticos se componían en realidad de moléculas gigantes o macromoléculas. Los esfuerzos dedicados a probar esta afirmación iniciaron numerosas investigaciones científicas que produjeron enormes avances. En las décadas de 1920 y 1930 apareció un buen número de nuevos productos, como el etanoato de celulosa (llamado originalmente acetato de celulosa), utilizado en el moldeo de resinas y fibras, y el policloruro de vinilo (PVC), empleado en tuberías y recubrimientos de vinilo.

Uno de los plásticos más populares desarrollados durante este periodo es el metacrilato de metilo polimerizado, que se comercializó en Gran Bretaña con el nombre de Perspex y como Lucite en Estados Unidos, y que se conoce en español como plexiglás. Este material tiene unas propiedades ópticas excelentes; puede utilizarse para gafas y lentes, o en el alumbrado público o publicitario. Las resinas de poliestireno, comercializadas alrededor de 1937, se caracterizan por su alta resistencia a la alteración química y mecánica a bajas temperaturas y por su escasa absorción de agua. Estas propiedades hacen del poliestireno un material adecuado para aislamientos y accesorios utilizados a bajas temperaturas, como en instalaciones de refrigeración y en aeronaves destinadas a los vuelos a gran altura. El PTFE (politetrafluoretileno), sintetizado por primera vez en 1938, se comercializó con el nombre de teflón en 1950. Otro descubrimiento fundamental en la década de 1930 fue la síntesis del nailon [61].

Durante la II Guerra Mundial, tanto los aliados como las fuerzas del Eje sufrieron reducciones en sus suministros de materias primas. La industria de los plásticos demostró ser una fuente inagotable de sustitutos aceptables. Alemania, por ejemplo, que perdió sus fuentes naturales de látex, inició un gran programa que llevó al desarrollo de un caucho sintético. La entrada de Japón en el conflicto mundial cortó los suministros de caucho natural, seda y muchos metales procedentes de Asia a Estados Unidos. La respuesta estadounidense fue la intensificación del desarrollo y la producción de plásticos. El nylon se convirtió en una de las fuentes principales de fibras textiles, los poliésteres se utilizaron

en la fabricación de blindajes y otros materiales bélicos, y se produjeron en grandes cantidades varios tipos de caucho sintético.

Durante los años de la posguerra se mantuvo el elevado ritmo de los descubrimientos y desarrollos de la industria de los plásticos. Tuvieron especial interés los avances en plásticos, como los policarbonatos, los acetatos y las poliamidas. Se utilizaron otros materiales sintéticos en lugar de los metales en componentes para maquinaria, cascos de seguridad, aparatos sometidos a altas temperaturas y muchos otros productos empleados en lugares con condiciones ambientales extremas. En 1953, el químico alemán Karl Ziegler desarrolló el polietileno (PE), y en 1954 el italiano Giulio Natta desarrolló el polipropileno (PP), que son los dos plásticos más utilizados en la actualidad. En 1963, estos dos científicos compartieron el Premio Nobel de Química por sus estudios acerca de los polímeros.

Hoy en día, los polímeros siguen siendo los materiales más versátiles en la vida moderna. Estos polímeros y sus aditivos que mejoran sus propiedades químicas, propiedades mecánicas o color entre muchas otras, son lo que se conocen como plásticos.

1.2 Tipos de plásticos

Los polímeros sintéticos son llamados comúnmente plásticos. La naturaleza química de los polímeros dependen del monómero (la unidad repetitiva) que compone la cadena del polímero. Por ejemplo, las poliolefinas están compuestas de monómeros de olefinas, que son hidrocarburos de cadena abierta con al menos un doble enlace. El polietileno es una poliolefina. Su monómero es el etileno. Otros tipos de polímeros son los acrílicos (como el polimetacrilato), los poliestirenos, los halogenuros de vinilo (como el policloruro de vinilo), los poliésteres, los poliuretanos, las poliamidas (como el nylon), los poliéteres, los acetatos y las resinas fenólicas, celulósicas o de aminas [62].

Su principal clasificación responde a la estructura molecular, pudiéndose clasificar en tres grandes grupos: termoplásticos, termoestables, elastómeros.

Termoplásticos: Son los polímeros sintéticos más usados, polímeros como polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, etc. A temperatura ambiente son plásticos y deformables. Al aumentar la temperatura se ablandan y plastifican, por lo que pueden ser

conformados varias veces mediante el efecto de la presión y la temperatura. Su estructura molecular es lineal y puede tener o no cadenas ramificadas. Sus fuerzas son débiles

Termoestables: Los termoestables son polímeros duros y rígidos a temperaturas relativamente altas y no funden por efecto del calor. Son considerados insolubles ya que sus monómeros conforman estructuras con fuertes enlaces covalentes quedando los movimientos de los segmentos muy restringidos, sus cadenas están fuertemente reticuladas. Esta fortaleza aventaja a los termoplásticos en su resistencia al impacto, a los solventes, permeación de gases y a temperaturas muy altas. Aunque la dificultad en el procesamiento y su fragilidad les hacen menos utilizados.

Elastómeros: Son polímeros que tienen un comportamiento elástico, por lo que admiten altas deformaciones tipo elástico. Su estructura es similar a la de los termoestables, aunque la fuerza de sus enlaces es menor siendo sus cadenas débilmente reticuladas. Esta característica permite deformación elástica y el retorno a su forma original. [63]

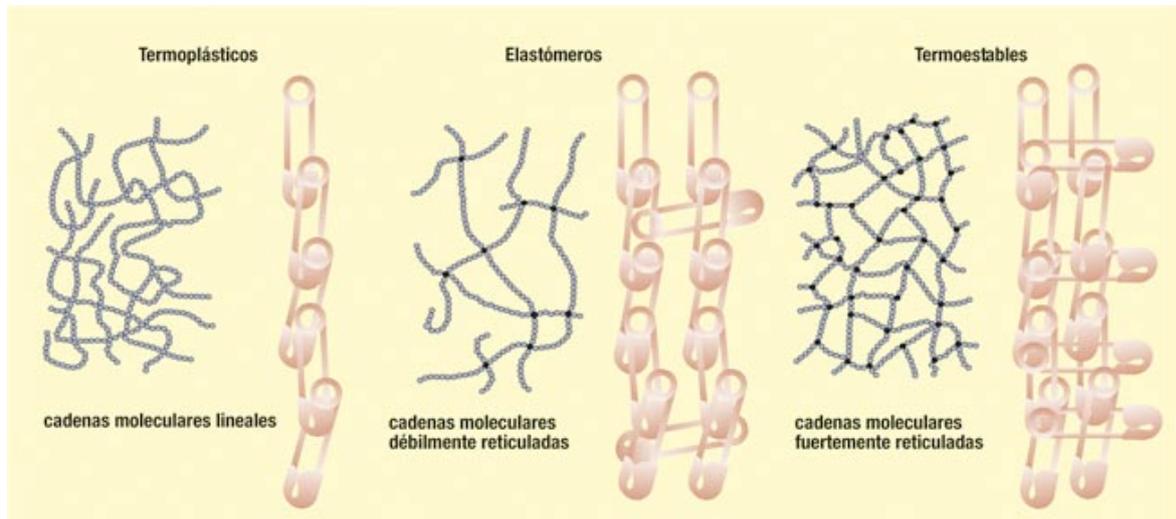


Figura 1.1: Representación de los tres tipos de polímeros sintéticos [64]

A parte de por su estructura los polímeros pueden dividirse según se produzca su polimerización. Por el proceso de polimerización, los plásticos se pueden clasificar en polímeros de condensación y polímeros de adición, cuyas diferencias se describen en la tabla 7.1.

	Condensación	Adición
Longitud de cadena	Diferentes	Específicas
Cantidades de subproducto	Pequeñas: Agua, amoníaco, etilenglicol	Ninguno
Masas medias	Menores	Mayores
Ejemplos	Nylon, Poliuretano, Poliesteres	Polietileno, polipropileno, polivinilo de cloruro, poliestireno.

Tabla 1.1: Características de la polimerización por condensación y adición [63]

1.3 Procesos de transformación

La finalidad de las técnicas de transformación es obtener objetos y piezas de formas predeterminadas y estables. Estas piezas deben tener un comportamiento adecuado a las aplicaciones a las que están destinados.

Una gran ventaja de los materiales plásticos se basa en la facilidad y lo económicamente que se obtienen los productos finales a partir de las materias primas preparadas. Las materias primas preparadas son los polímeros a los que se han añadido pigmentos, cargas y aditivos necesarios [65].

1.3.1 Extrusión

La extrusión es un proceso mediante el cual un polímero termoplástico es forzado a fluir continuamente por un tornillo, en el cual se funde por el rozamiento continuo y el aumento de temperatura. El tornillo finaliza en un cabezal en el que se enfría el polímero y se conforma de acuerdo a la forma del cabezal. El cabezal tiene una forma diferente dependiendo de cuál sea el producto a obtener.

En este proceso se producen tuberías, planchas, láminas, varillas, recubrimientos de cables, etc. La máquina de extrusión también realiza otras operaciones, como moldeo por soplado o moldeo por inyección [66].

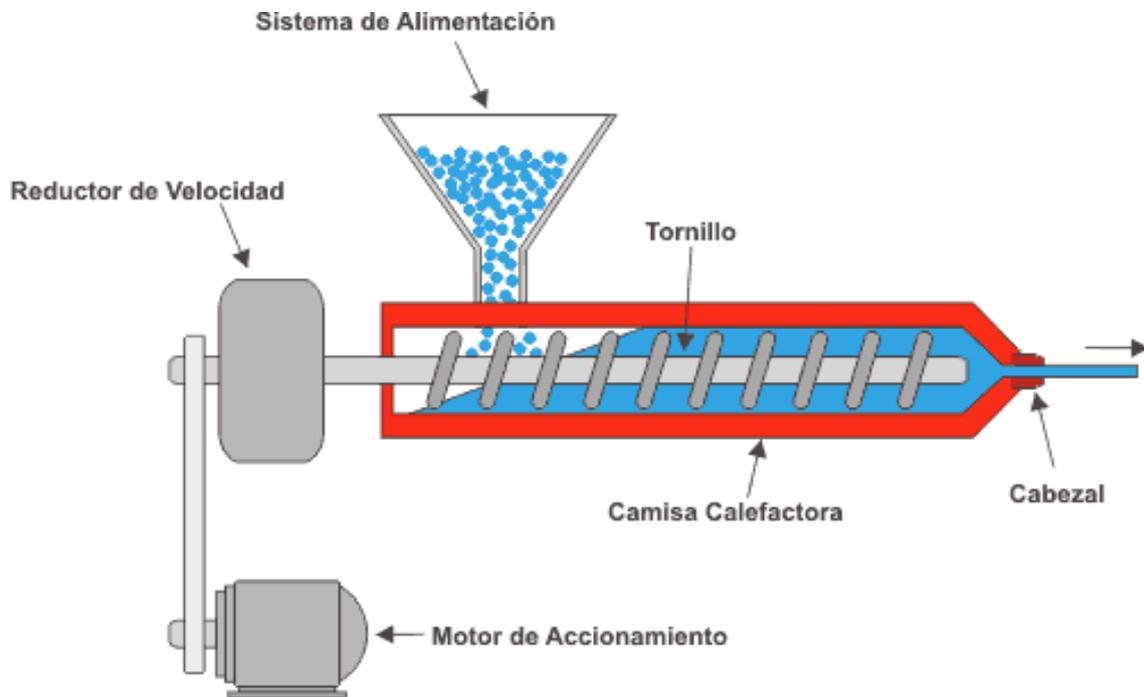


Figura 1.2: Proceso de extrusión [67].

1.3.2 Moldeo

El moldeo es un proceso de fabricación de piezas mediante moldes. Los moldes proporcionan la forma deseada. Los polímeros tratados en moldeo son tanto termoplásticos como termoestables y elastómeros. Existen distintas técnicas de moldeo, compresión, inyección, transferencia, soplado y centrífugo.

Moldeo por compresión: Es la modalidad más sencilla y antigua. Consiste en introducir una cantidad de polímero y comprimir la parte macho del molde contra la parte hembra en la que se encuentra el polímero. Mediante la presión del molde y la aportación de calor se consigue que el polímero se adapte al molde, tras ello se enfría y se consigue el polímero con la forma del molde.

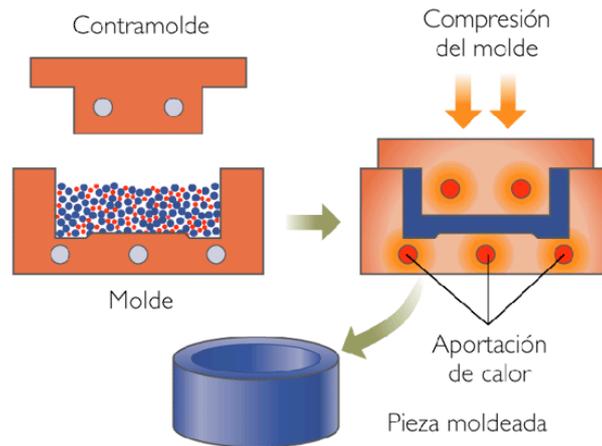


Figura 1.3: Moldeo por compresión [67].

Moldeo por inyección: En esta modalidad el material termoplástico está fundido y homogeneizado. El polímero es inyectado en un molde y tras un tiempo en el que el polímero se enfría y solidifica, se abre el molde y se extrae el objeto terminado. Esta técnica por inyección requiere temperaturas y presiones más elevadas que cualquier otra técnica de transformación, pero proporciona piezas y objetos de gran precisión, con superficies limpias y lisas, y con una productividad elevada.

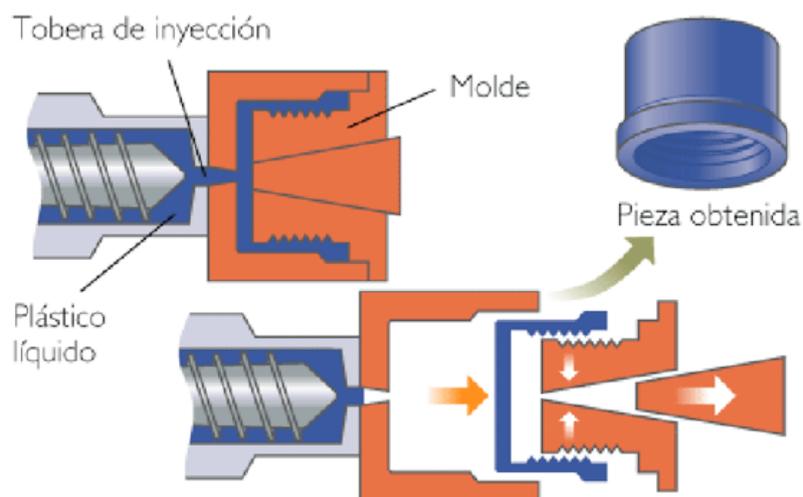


Figura 1.4: Moldeo por inyección [67]

Moldeo por soplado: Es una modalidad que consiste en la extrusión intermitente de un tubo o macarrón de longitud determinada que se aprisiona por dos semimoldes. La

superficie interior de los semimoldes es la superficie exterior del objeto deseado. Se introduce mediante soplado aire comprimido que aplasta el polímero contra las paredes del molde, adoptando su forma y enfriándose seguidamente. Tras esta operación, el molde se abre, se expulsa el objeto y vuelve a introducirse otra porción de polímero que seguirá el mismo procedimiento [68].

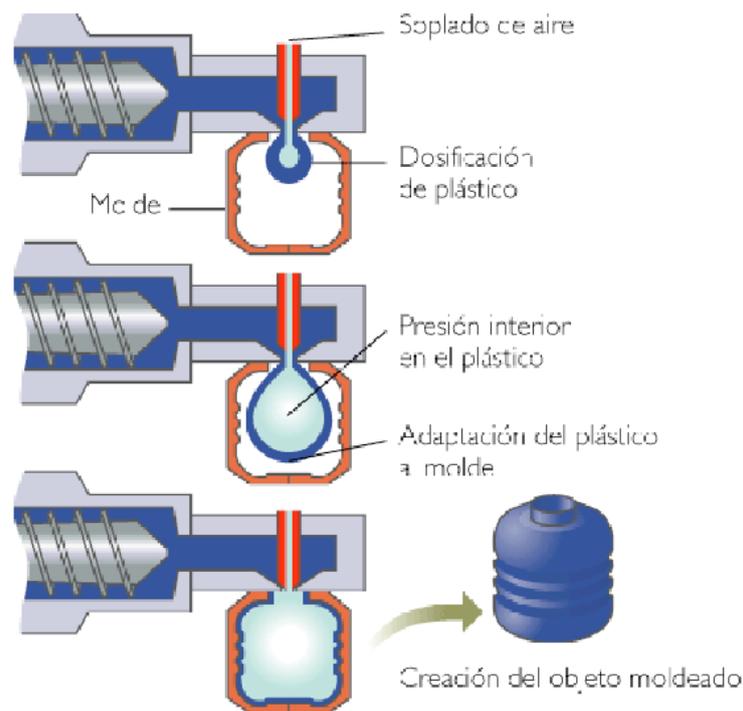


Figura 1.5: Moldeo por soplado [67]

1.3.3 Calandrado

El calandrado es otra técnica mediante la que se forman láminas de plástico. El calandrado transforma materiales termoplásticos y elastómeros para la fabricación de láminas y placas continuas. El proceso consiste en hacer pasar el material previamente plastificado entre tres o más cilindros proporcionando una lámina bruta que posteriormente, se refina y se ajusta en una serie de cilindros de calibración, enfriamiento, corte y recogida.



Figura 1.6: Proceso de calandrado [67].

1.3.4 Termoconformado

El termoconformado es una técnica para los materiales termoplásticos. Se parte de materiales semielaborados en forma de filmes o láminas que se reblandecen por efecto del calor y se adaptan contra un molde mediante presión de aire, vacío o mediante un contra-molde. Este procedimiento se utiliza generalmente para la fabricación de piezas moldeadas de gran superficie, de paredes delgadas y en series que no necesariamente deben ser muy grandes.

1.3.5 Aditivos para la transformación

La calidad de los productos fabricados y la productividad de las máquinas de transformación están relacionados con la viscosidad del polímero fundido y con las características del rozamiento entre éste y las superficies metálicas que producen los su plastificación. Por ello, para evitar que al alcanzar temperaturas altas el polímero pierda propiedades, existen los estabilizantes y antioxidantes térmicos, que inhiben las reacciones de descomposición y dificultan las de oxidación a alta temperatura.

Otra clase de aditivos para el procesado son los lubricantes. Los lubricantes tienen el objetivo de facilitar el flujo del polímero, disminuyendo adherencia y el rozamiento en su superficie exterior (externos) o en su masa interna (internos).

1.3.6 Aditivos para el polímero

Los aditivos anteriores se utilizan para facilitar la transformación y evitar la descomposición del polímero. Existen más aditivos, en concreto aditivos que funcionan como ingredientes funcionales fundamentales de los polímeros que permiten conseguir productos de alta calidad. [69]

- **Plastificantes:** Son materiales que se incorporan a un plástico para facilitar su procesado y mejorar su flexibilidad.
- **Antioxidantes:** Los antioxidantes son aditivos que permiten a polímeros como el polipropileno, utilizarse a la intemperie.
- **Estabilizadores térmicos:** Su función es evitar la degradación que se produce en polímeros como el PVC, perdiendo un átomo de cloro. Debido a la alta inestabilidad de los cloruros arílicos, la degradación pasa a ser una cadena de tipo cremallera abierta.
- **Estabilizadores frente al Ultravioleta:** La energía de los rayos UV que llega a la superficie terrestre tiene energía suficiente para romper enlaces covalentes y ocasionar el amarilleo y fragilidad en polímeros. El polietileno, PVC, poliestireno, poliésteres y polipropileno son algunos de los polímeros afectados.
- **Retardadores de llama:** La gran parte de los polímeros arden a temperaturas elevadas como las que se dan en incendios en edificios. Debido a que muchos polímeros se usan para ropa, tejidos del hogar, etc. Es fundamental que tengan una buena resistencia de llama.
- **Colorantes:** Los aditivos colorantes aportan un valor estético y comercial a muchos polímeros. Los colorantes pueden ser tintes solubles o pigmentos finamente divididos.

1.4 Aplicaciones

La mayoría de los bienes cotidianos, están compuestos por plásticos o plásticos reforzados.

1.4.1 Envase y embalaje

Los envases y embalajes plásticos constituyen un factor de desarrollo y progreso ya que son ligeros, suponiendo un ahorro de materia prima y combustible en el transporte de los productos envasados y, por tanto, una disminución de la contaminación atmosférica, además, son reciclables y representan una fuente de energía alternativa que equivale a la de otros combustibles. Polietileno y PET.



Figura 1.10. Envases [70].

1.4.2 Construcción

La mayoría de los edificios públicos, nuestras viviendas, nuestros lugares de trabajo, ya sean fábricas u oficinas, los edificios destinados al ocio y servicios, hospitales, etc., tienen al plástico como elemento común. La razón es que estos, permiten un abaratamiento de los costes en la producción de grandes series de piezas para la construcción, a la vez que facilitan el ahorro de energía por su bajo peso, sus grandes prestaciones y su alto poder aislante. PVC y Poliestireno. [71]



Figura 1.11: Construcción [70].

1.4.3 Transporte y Telecomunicaciones

La fabricación de aviones, barcos, cohetes, trenes, motocicletas, globos, coches, bicicletas, teléfonos, antenas parabólicas, cámaras e incluso las nuevas redes de cable, se hace con plásticos. Al ahorro de combustible y a la disminución de la contaminación atmosférica, contribuyen de forma decisiva los plásticos. De las 5.000 piezas que lleva un automóvil fabricado en España, 1.700 son de plástico. Polipropileno y Polímeros técnicos como el ABS o las Poliamidas. [71]



Figura 1.12. Transporte [70].

1.4.4 Medicina

La esperanza de vida y la mejor calidad de esta se debe en gran parte a la utilización de los plásticos. En España, más de 125.000 personas disfrutan de un mejor nivel de vida gracias a un marcapasos fabricado con plástico, según datos facilitados por la Asociación Nacional de Cardiología. Además, otros productos del área sanitaria tienen al plástico como principal componente. Las jeringuillas, lentes de contacto, prótesis, cápsulas, envases de productos farmacéuticos, bolsas de sangre y suero, guantes, filtros para hemodiálisis, válvulas, tiritas, gafas, e incluso, el acondicionamiento de cada una de las salas de un hospital se construye con materiales plásticos.



Figura 1.13. Medicina [70].

1.4.5 Electrónica

El empleo de los plásticos ha permitido mejorar sensiblemente las comunicaciones, ya que por un lado contribuye al ahorro de los combustibles y por otro, su capacidad como aislante, protege de los agentes externos. Los plásticos han contribuido notablemente a la evolución de la denominada “Era de la Información”. Internet, comunicaciones por satélite, cable, ordenadores personales, telefonía fija y móvil, etc. Todos contienen plásticos en su diseño. El área más importante de consumo en este sector es el de equipamientos electrónicos. PVC y Polímeros técnicos como el Policarbonato y ABS.



Figura 1.14: Electrónica [70].

1.4.6 Agricultura

La producción en el campo se ha triplicado gracias a la Plasticultura, o cobertura de los cultivos agrícolas con plásticos para protegerlos de los agentes externos. Las aplicaciones más extendidas de la Plasticultura son: recubrimiento de suelos, túneles de cultivo, invernaderos, tuberías para conducción de agua y drenaje, filmes para ensilar, cortavientos, láminas para embalses y cordelería. La resistencia al impacto y al rasgado, la transparencia a la radiación solar, la dispersión de la luz y la reducción del riesgo de heladas, son entre otros, los beneficios que ofrecen los plásticos en la agricultura. Poliestileno y PVC [72].



Figura 1.15: Agricultura [70].

1.5 Reciclaje de plásticos. Directiva 2008/98/CE

La generación de residuos en 2008 apenas creció, no alcanzó el 1%. El reciclaje y la recuperación energética de plásticos se incrementó en 51,3% y su vertido a vertederos descendió un 48,7 % [1].

La nueva normativa, la Directiva 2008/98/CE, establece medidas destinadas a proteger el medio ambiente y la salud humana mediante la prevención o la reducción de los impactos adversos de la generación y gestión de los residuos, la reducción de los impactos globales del uso de los recursos y la mejora de la eficacia de dicho uso.

De acuerdo a la Directiva, la siguiente jerarquía de residuos servirá de orden de prioridades en la legislación y la política sobre la prevención y la gestión de los residuos:

- ✓ Prevención
- ✓ Preparación para la reutilización
- ✓ Reciclado
- ✓ Otro tipo de valorización, por ejemplo la valorización energética
- ✓ Eliminación

Por otra parte, los Estados miembros tomarán medidas para fomentar un reciclado de alta calidad y, a este fin, establecerán una recogida separada de residuos, cuando sea técnica, económica y medioambientalmente factible y adecuada, para cumplir los criterios de calidad necesarios para los sectores de reciclado correspondientes.

Con objeto de cumplir los objetivos de la nueva Directiva y de avanzar hacia una sociedad europea del reciclado con un alto nivel de eficiencia de los recursos, los Estados miembros deberán garantizar que se logran los siguientes objetivos:

- Antes de 2020, deberá aumentarse como mínimo hasta un 50% global de su peso la preparación para la reutilización y el reciclado de residuos de materiales tales como, al

menos, el papel, los metales, el plástico y el vidrio de los residuos domésticos y posiblemente de otros orígenes en la medida en que estos flujos de residuos sean similares a los residuos domésticos.

Antes de 2020, deberá aumentarse hasta un mínimo del 70% de su peso la preparación para la reutilización, el reciclado y otra valorización de materiales, incluidas las operaciones de relleno que utilicen residuos como sucedáneos de otros materiales, de los residuos no peligrosos procedentes de la construcción y de las demoliciones, con exclusión de los materiales presentes de modo natural. Como muy tarde el 31 de diciembre de 2014, la Comisión examinará estas medidas y objetivos [1].

Siete países europeos más Noruega y Suiza recuperan más del 80% de sus plásticos usados. Estos países han adoptado programas y estrategias, teniendo en cuenta el rango de plásticos que existe y sus posibles usos, para así, elegir la opción más idónea desde el punto de vista medio ambiental y económico.

Desde 1950 ha habido un incremento anual de un 9% en la producción y el consumo. Este dato supone pasar de 1.5 millones de toneladas en 1950 a 245 millones de toneladas en 2008. En el año 2008 se han alcanzado los 245 millones de toneladas de plásticos producidos en el mundo, 15 millones menos que en 2007, debido a la crisis financiera mundial.

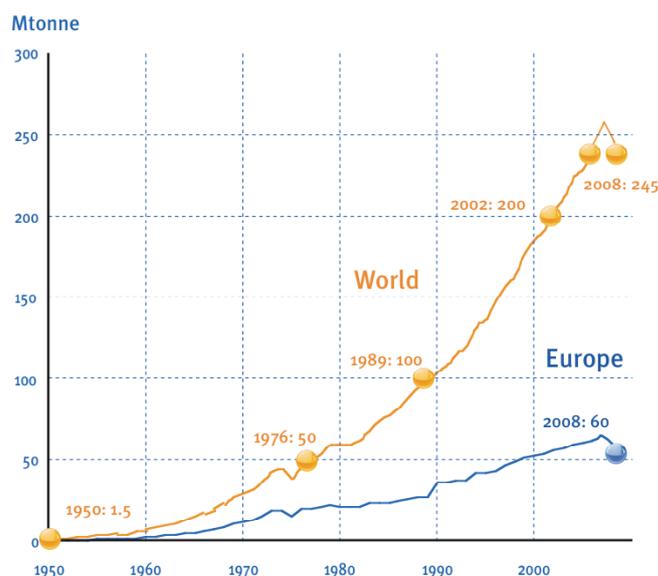


Figura 1.16: Evolución mundial y europea de la producción de plásticos [73].

Producción y demanda en Europa

La demanda de Europa es de 48 millones de Toneladas. La producción de los países productores tiene como líder a Alemania, con un 7,5% del 25% que representa Europa de la producción mundial. España produce 1,5% siendo el quinto país.

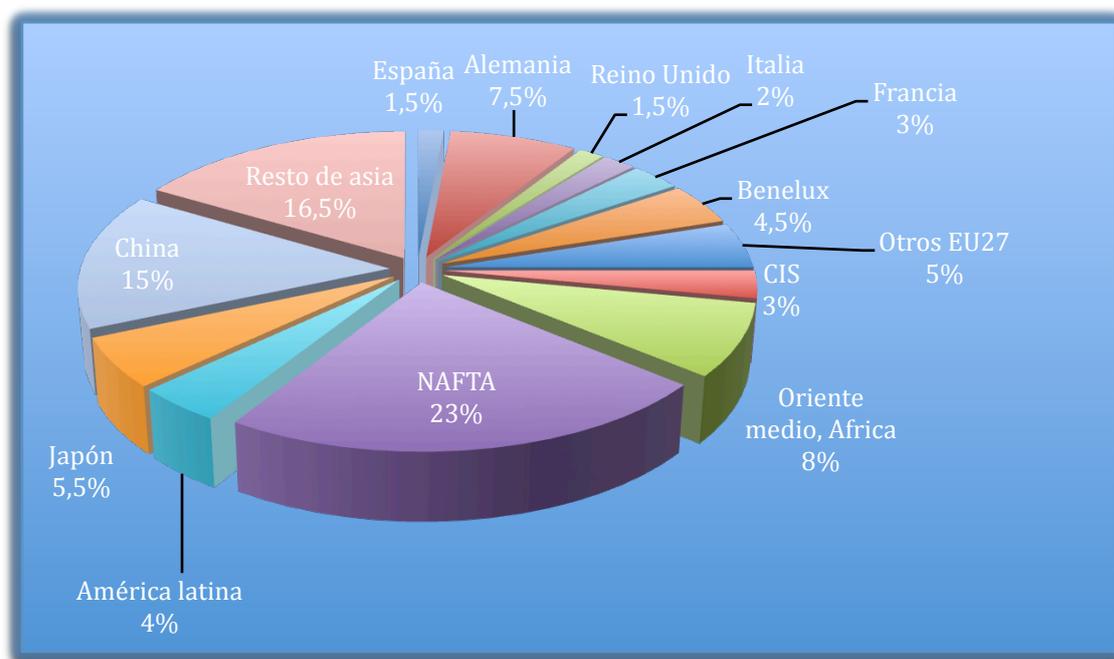


Figura 1.17: Producción de plásticos por países. Datos [72]

Producción según el tipo de plástico y su uso final

Existe una gran variedad de plásticos, 28 actualmente. De los cuales, hay 5 familias que son las más habituales :

- 1- Polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno baja densidad (LDPE) y baja densidad lineal (LLDPE).
- 2- Polipropileno (PP).
- 3- Policloruro de vinilo (PVC)
- 4- Poliestireno: Sólido (PS) y expandible (EPS)
- 5- Polietileno de Tereftalato (PET)

Estas 5 grandes familias suponen un 75% de la demanda total europea.

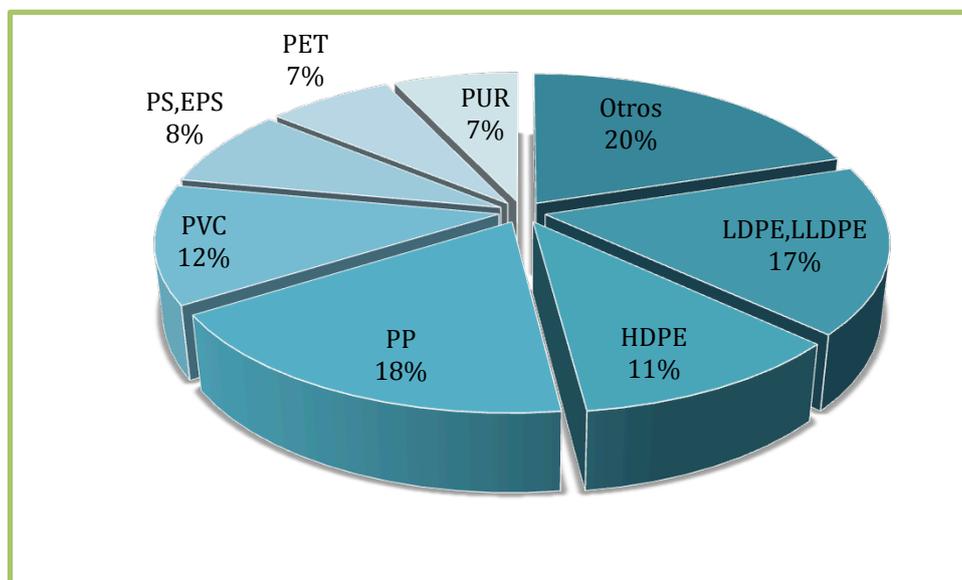


Figura 1.18: Principales tipos de polímeros producidos. Datos [72].

Según su uso final, la gran receptora, es la industria de embalaje seguida de la construcción.

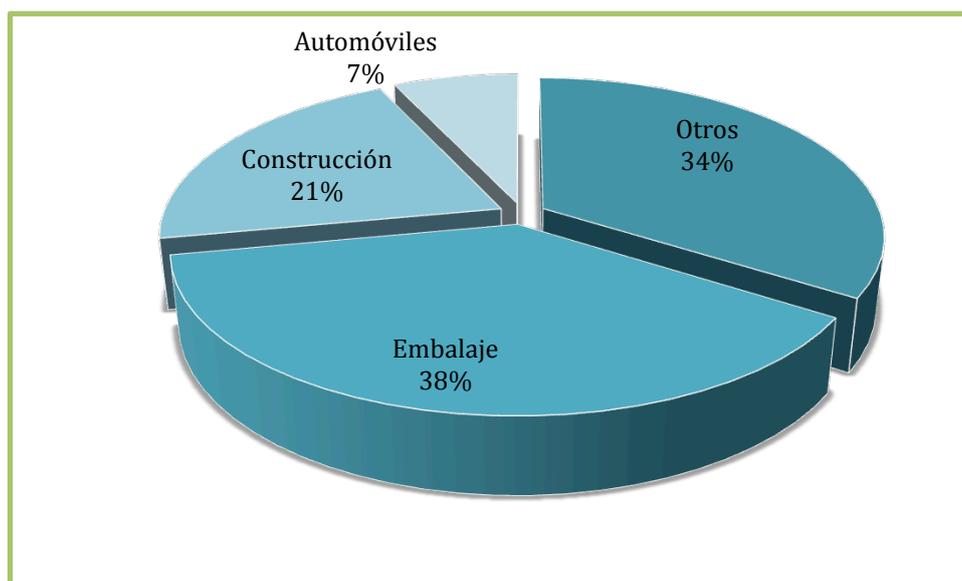


Figura 1.19: Sectores receptores de materiales plásticos Datos [72].

En 2008, 48 millones de toneladas de plástico eran demandadas por la sociedad europea. De este total, 24,9 millones quedaron como residuo, de los cuales se reciclo el 51,3 % y el restante, 12,1 millones de toneladas (48,7%) fueron destinados a vertederos.

- 7,5 millones de toneladas de plástico se uso en la recuperación energética
- 5,3 millones de toneladas de plástico se reciclo.



Figura 1.20: Destino de los plásticos desde su producción hasta su reciclaje [73].

Existe la realidad de que actualmente no hay ningún país que pueda reciclar el 100% de los residuos plásticos.

El mercado del desarrollo de plásticos siempre ha experimentado un crecimiento positivo hasta mediados de 2008. En el otoño del 2008 se produjeron caídas del 30% y entre Enero y Junio del 2009 la caída ha sido del 26%, debido todo ello a la crisis financiera. Desde la primavera del 2009 los datos se han estabilizado y hay una ligera tendencia de recuperación positiva. La caída de los productores de plásticos se ha visto afectada en menor medida, 18 % ha sido la diferencia del primer semestre del 2009 en comparación con el primer semestre del 2008.

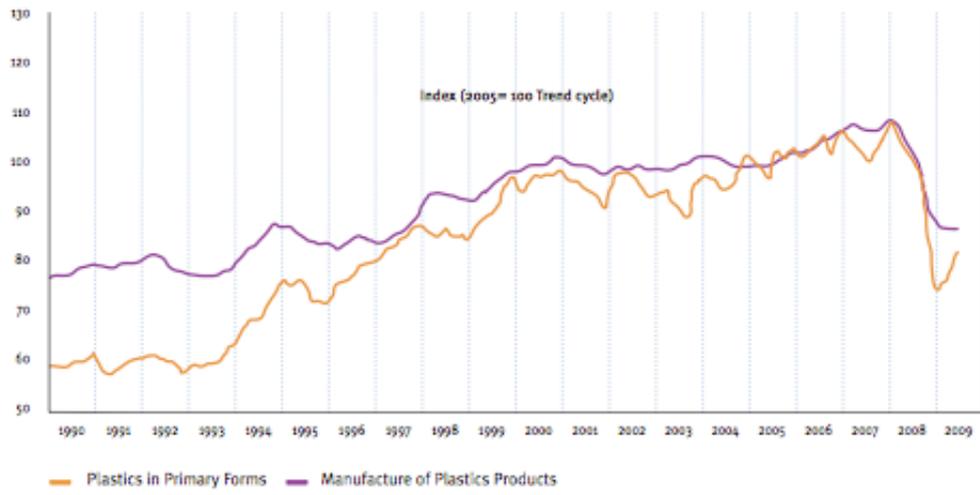


Figura 1.21: Producción de plásticos en EU27 [73].

2. ANEXO RECICLADO DE PLÁSTICOS

2.1 Tipos de reciclaje

El destino final de un residuo plástico es la recuperación energética o su disposición en vertederos. Mediante el reciclado se logra aplazar este final obteniéndose utilidad del residuo plástico [74].

El tratamiento que reciben los residuos plásticos viene determinado por una serie de factores de distinta naturaleza. Factores que raramente responden a limitaciones tecnológicas y entre los que cabe destacar la disponibilidad de terrenos aptos para su uso como vertederos controlados, legislaciones medioambientales, apoyos y subvenciones de autoridades gubernamentales, regionales, locales, etc.

La recuperación energética y el reciclado de los residuos plásticos pueden clasificarse en 4 grandes grupos:

- Reciclado primario: Re-uso
- Reciclado secundario: Mecánico
- Reciclado terciario: Químico
- Reciclado cuaternario: Recuperación energética.

2.1.1 Reciclado primario: Re-uso

El reciclado primario se basa en reutilizar los restos residuales de plástico. Este reciclaje siempre es la opción deseable ya que utiliza menos energía y se ahorran recursos. Para que el reciclado primario sea posible, los residuos plásticos deben estar relativamente limpios.

Los restos de materiales plásticos provenientes de procesos industriales o bien de deshecho en los que solo existe una clase de polímero, se introducen en el ciclo de producción consiguiendo un producto de un único material y con características similares al producto original.

Se debe tener en cuenta que la separación de los plásticos es un paso esencial en el ciclo de reciclaje y existen métodos muy diversos que permiten llevar a cabo la separación y clasificación. Por ejemplo, separando mediante diferencia de densidades en agua o añadiendo modificadores de densidad como tetrabromoetano (TBE). Sin embargo, este último método es conflictivo debido al uso de sustancias que puedan contaminar el producto reciclado. Otro punto débil de este método de densidades, es la enorme similitud de densidades de los plásticos, para ello, en orden de mejorar la separación se usan hidrociclones que modifican la capacidad de captación de humedad y por tanto su densidad. Existen otras técnicas como la separación por Espectroscopia de Rayos X siempre que los plásticos tengan retardantes de llama.

El reciclado primario es típico en la industrial. Se basan en reutilizar los residuos de un proceso industrial, en los que el plástico responde a las mismas características y propiedades. Para aplicar este reciclado a los residuos municipales plásticos, sería necesario una selección y clasificación, resultando en un proceso difícilmente factible debido al incremento en los costes económicos [75].

2.1.2 Reciclado secundario. Mecánico

El reciclado mecánico es un proceso físico mediante el cual el plástico post-consumo o residual de la industria es recuperado. Permitiendo así, su posterior utilización como reciclado o aditivo. Es un método para polímeros simples. Cuanto mayor sea el número de polímeros presentes y más contaminado estén, la dificultad de llevar a cabo el reciclaje mecánico será mayor.

Los plásticos que son reciclados mecánicamente provienen principalmente de dos fuentes:

A) Plásticos residuales en los procesos de fabricación. Son residuos que quedan al pie de la máquina, tanto en la industria petroquímica como en la industria transformadora. El plástico residual es más fácil de reciclar porque está limpio y es homogéneo en su composición, debido a que ni está mezclado con otros tipos de plásticos ni con otro tipo de impurezas como es el caso de residuos plásticos procedentes de vertederos. Algunos procesos de transformación (como el termoformado) generan el 30-50% de residuo plástico, que normalmente es reciclado.

B) Residuos plásticos proveniente de la masa de residuos sólidos urbanos (RSU). Estos se dividen a su vez en tres clases:

B.1) Residuos plásticos de tipo simple: clasificados y separados según las distintas clases.

B.2) Residuos mixtos: Plásticos mezclados de distintas clases.

B.3) Residuos plásticos mixtos combinados con otros tipos de residuos: papel, cartón, metales.

A pesar de que las reacciones de formación de los plásticos (adición, condensación, etc.) generalmente son reversibles teóricamente, la energía requerida puede causar foto-oxidación o tensión, provocando la degradación del polímero.

Actualmente un gran número de plásticos provienen del reciclado secundario, productos como bolsas de supermercados, tuberías, ventanas, puertas, etc.

2.1.3 Reciclado Químico

Se trata de diferentes procesos mediante los cuales las moléculas de los polímeros son craqueadas dando origen a la materia prima básica. La materia prima puede ser utilizada para fabricar nuevos plásticos. El proceso se trata de una despolimerización.

El reciclado químico, ofrece nuevas alternativas para reciclar plásticos ya que elimina algunas de las limitaciones que impone el reciclado mecánico. Los requisitos se basan en la necesidad de disponer grandes cantidades de residuos plásticos limpios y homogéneos para poder realizar el reciclado con éxito.

En algunos casos, el reciclado químico permite una "pseudoinmortalidad", especialmente en aquellos residuos plásticos en los que se puede aplicar la despolimerización, obteniéndose los monómeros de partida.

El reciclado químico comenzó a ser desarrollado por la industria petroquímica con el objetivo de lograr la optimización de recursos y recuperación de residuos. Algunos métodos de reciclado químico ofrecen la ventaja de no tener que separar tipos de resina plástica, es decir, pueden tomar residuos plásticos mixtos reduciendo de esta manera los

costes de recolección y clasificación. Dando origen a productos finales de muy buena calidad, con un mínimo residuo.

2.1.4 Valorización energética

En la industria existe una problemática de reciclaje cuando el plástico residual resulta impuro o de naturaleza heterogénea. Los plásticos tienen un contenido energético superior al carbón y similar al fuel-oil y al gas natural.

Material	Plástico	Carbón	Gas Natural	Fuel-Oil	Papel
Poder calorífico (MJ/kg)	46	29	48	44	17

Tabla 2.1: Poder calorífico de combustibles habituales [76].

Por ello se hace útil, en los casos en los que no sea viable el reciclado mecánico o químico, aprovechar ese potencial energético de los residuos plásticos recuperando su energía, empleándolo en los procesos de combustión, para producir calor, corrientes de vapor o electricidad.

Existen tres rutas para el aprovechamiento del contenido energético de los residuos plásticos:

- Combustión en incineradoras municipales de residuos sólidos.
- Como combustible alternativo en cementeras.
- Como combustible alternativo en térmicas.

Cabe destacar que mediante la recuperación de la energía que contiene la basura que produce una familia, se cubre el 10% de sus necesidades en electricidad y calefacción. Lejos de ser una utopía, Suecia cubre el 15% de sus necesidades de calefacción, recuperando la energía que contiene el 50% de sus residuos domésticos.

La obtención de energía a partir de residuos y, en particular, de los residuos plásticos, puede ser una solución parcial a la dependencia actual energética que existe en Europa. Mediante el 10% de los residuos municipales de Europa se podría cubrir el 5% de las necesidades energéticas, ahorrándose 14 millones de toneladas de petróleo al año. Además, la energía obtenida a partir de los residuos municipales reduce las emisiones de gases de efecto invernadero. Esto se consigue:

- Evitando la generación de metano y otro tipo de emisiones derivadas de los residuos en vertederos.
- Sustituyendo a los combustibles que presentan niveles altos de emisiones de CO₂.

Con este método se consigue reducir el volumen entre el 90-99% en los vertederos de residuos.

2.1.5 Elección de la mejor técnica

De todas las alternativas de reciclado, el reciclado químico parece ser la técnica que mejor se adapta a los residuos plásticos. Gracias a la investigación y al desarrollo actual en este campo, el reciclado químico puede transformarse en la vía más apropiada de recuperación de los residuos plásticos, tanto provenientes de hogares como de la industria. De esta manera, se obtendrá materia prima de calidad idéntica a la virgen.

Estas ventajas del reciclado químico, contrasta con el reciclado mecánico, donde no siempre se puede asegurar una buena y constante calidad del producto final. El reciclado químico ofrece posibilidades que resuelven las limitaciones del reciclado mecánico, que necesita grandes cantidades de residuos plásticos limpios, separados y homogéneos para poder garantizar la calidad del producto final.

Los residuos plásticos que proceden de los domicilios suelen estar compuestos por un gran rango de plásticos, pequeños, cuya función estaba relacionada con el envasado, pudiendo estar sucios y presentar porciones de alimentos. Estas características dificultan la calidad final del reciclado mecánico, ya que se obtiene un plástico más pobre comparado con la resina virgen. Esta carencia de calidad resulta en el destino de los nuevos plásticos, que se dirigen a mercados finales de precios bajos.

Por el contrario, el reciclado químico supera estos inconvenientes, ya que no es necesaria la clasificación de los distintos tipos de resinas plásticas proveniente de los residuos. En este proceso pueden ser tratados en forma mixta, reduciéndose costes de recolección y clasificación. Además, los productos finales resultan de alta calidad, garantizando un mercado con precios mayores.

Se debe destacar que en toda estrategia de gestión integral de los Residuos Sólidos Urbanos (R.S.U) se debe prever y contemplar la posibilidad del reciclado químico. El tratamiento de los residuos plásticos no puede ser resuelto unilateralmente por uno u otro proceso, debiendo analizarse las diferentes alternativas de reciclado.

2.2 Reciclado químico

El reciclado químico es un proceso que descompone las moléculas de polímeros en materias primas petroquímicas que se pueden utilizar, entre otras aplicaciones, para fabricar nuevos plásticos. La tecnología del reciclado químico tiene un papel muy importante en la optimización de recursos y en maximizar la valorización de los residuos dentro de la industria.

2.2.1 Principales procesos existentes

Los procesos termoquímicos se dan a temperaturas controladas y forman actualmente parte de los métodos con mejores resultados y perspectivas futuras. Consiguen recuperar más de un 60% del monómero original en buen estado y además producen componentes petroquímicos de alimentación de gran valor, fundamentalmente gases de fracción ligera e hidrocarburos, alquitranes ricos en aromáticos y carbones.

Los procesos termolíticos, son procesos de tratamientos en los que se dan reacciones endotérmicas para separar los compuestos químicos sometidos y siempre con control de la temperatura. Dentro de ellos destacan la pirólisis, la gasificación y la hidrogenación:

Pirólisis: Es el proceso por el cual se produce la degradación térmica de un material obteniéndose las moléculas constituyentes, gases combustibles y energía. Puede conseguir un gas limpio, de alto valor calorífico de una gran variedad de corrientes de residuo y biomasa. Las cadenas de hidrocarburos se convierten en un gas adecuado para utilizarse como gas para motores, generar electricidad o en procesos de evaporación sin necesidad de

tratar el gas de combustión. El gas generado tiene normalmente un valor calorífico de 22-30MJ/m³ dependiendo de los materiales residuales empleados. También se obtiene alquitrán con un contenido mineral y de carbón igual que el que tenía el material de partida. Este alquitrán puede tratarse para recuperar la energía contenida en el carbón o bien utilizarse en otros procesos térmicos.

Mediante este proceso, además de los componentes obtenidos se reduce el vertido de desechos, se reduce los gases relacionados con el efecto invernadero, sus productos son fáciles de comercializar y pueden ser usados para generar electricidad y calor.

Gasificación: Los plásticos son tratados a alta temperatura con un agente gasificante, principalmente aire, en defecto de oxígeno, consiguiéndose combustibles de alto poder calorífico. La principal ventaja de usar aire en vez de oxígeno solamente es simplificar el proceso, reduciéndose el coste. Pero el aire tiene la desventaja de reducir el poder calorífico debido a la dilución de los gases de combustión por la presencia de nitrógeno. Así se obtienen, mayoritariamente, los siguientes gases de síntesis: monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), que pueden ser utilizados para la producción de metanol, amoníaco o incluso como agentes para la producción de acero en hornos de venteo.

Una gasificación ideal de residuos sólidos plásticos debe producir un gas de alto poder calorífico, carbones totalmente carbonizados y un producto fácil de separar y que no necesite instalaciones adicionales para reducir contaminantes en el agua o en el aire.

Hidrogenación: En este caso los plásticos son tratados con hidrógeno y calor. Las cadenas poliméricas son rotas y convertidas en un petróleo sintético que puede ser utilizado en refinerías y plantas químicas.

Los procesos no termolíticos son procesos de naturaleza fundamentalmente química como la extrusión degradativa (combinación mecánica-química), hidrólisis, glucólisis o glicólisis, alcoholisis:

Oxidación degradativa: Es un proceso en el cual el plástico se degrada por la acción del tornillo sin fin utilizado en la operación de la extrusión recuperándose compuestos químicos de la naturaleza del plástico. Se utilizan altas temperaturas y ocasionalmente aditivos degradativos. Es recomendado para plantas de pequeña escala en las que se trate aproximadamente 10 kg/h de plástico.

Quimiolisis: Son procesos de desintegración de un sólido en partículas debido a agentes químicos. Estos procesos se aplican a poliésteres, poliuretanos, poliacetales (también llamados polioximetilenos, POM) y poliamidas. Requiere altas cantidades separadas según el tipo de resina. Se basan en la aplicación de procesos solvolíticos como hidrólisis, glicólisis o alcoholisis para reciclarlos y transformarlos nuevamente en sus monómeros básicos para la re-polimerización en nuevos plásticos.

- Hidrólisis: Es el proceso de reacción con agua en el cual se producen polioles y aminas intermedias a partir de un plástico residual sólido. Estos polioles y aminas intermedias pueden usarse para producir polímeros vírgenes. Los polímeros tratados suelen ser espumas de poliuretanos (PU) y polietilentereftalatos (PET).
- Glucólisis: Es un proceso en el cual el polímero reacciona con dioles a temperaturas superiores a 200°C obteniéndose los polioles. Se utiliza para PET y PU.
- Alcoholisis: En este proceso, la reacción del polímero se produce con alcohol bajo presión y temperatura elevadas.

Metanólisis: Es un proceso avanzado de reciclado que consiste en la aplicación de metanol en el PET. Este poliéster (PET), es descompuesto en sus moléculas básicas, incluido el dimetiltereftalato y el etilenglicol, los cuales pueden ser luego re-polimerizados para producir resina virgen. Varios productores de polietilentereftalato están intentando desarrollar este proceso para utilizarlo en las botellas de bebidas carbonadas. Las experiencias llevadas a cabo por empresas como Hoechst-Celanese, DuPont o Eastman han demostrado que los monómeros resultantes son lo suficientemente puros para ser reutilizados en la fabricación de nuevas botellas de PET.

2.2.2 Perspectiva actual del reciclado químico

El reciclado químico se encuentra en desarrollo aunque en una etapa avanzada. Es de suponer que en los próximos años pueda transformarse en una poderosa y moderna herramienta para el tratamiento de los residuos plásticos. El éxito dependerá del entendimiento que pueda establecerse entre todos los actores de la cadena: petroquímicas, transformadores, grandes usuarios, consumidores y municipios, a los fines de asegurar la unidad de reciclado y que la materia prima llegue a una planta de tratamiento.

Por su parte, la industria petroquímica trabaja en definir las especificaciones técnicas con el fin de garantizar la calidad de los productos obtenidos a través del reciclado químico. Si bien el reciclado mecánico presenta un estado más evolucionado, por sí sólo no puede resolver el problema de los residuos. En el caso de los plásticos se debe tener en cuenta que se tratan de hidrocarburos, y siendo el petróleo un recurso no renovable, es positivo desarrollar técnicas como el reciclado químico. Los plásticos post-consumo de hoy pueden considerarse como los combustibles o las materias primas del mañana. El reciclado químico contribuirá a la optimización y ahorro de los recursos naturales, reduciendo el consumo de petróleo para la industria petroquímica.

3. ANEXO GASIFICACIÓN

3.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES:

La gasificación es un proceso termoquímico que se produce en un ambiente pobre en oxígeno y que da como resultado un gas combustible, mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada en presencia de un agente gasificante. El gas resultante, es una mezcla llamada gas de síntesis o “syngas” que contiene monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrógeno (H₂), metano (CH₄), agua (H₂O), alquitrán y pequeñas cantidades de hidrocarburos (C_xH_y) tales como etano. La energía requerida para la gasificación puede ser suministrada por la combustión parcial del residuo o mediante un horno o intercambiador. El objetivo en el proceso de gasificación, es producir gas útil y limpio. Convirtiendo el proceso y sus objetivos a una reacción, esta quedaría así:

Residuo → Energía + Reducción de volumen

La temperatura del proceso puede variar, pero se puede fijar una temperatura mínima de 700°C y máxima de 1000°C. La temperatura mínima permite asegurar que el contenido H₂ y CO es elevado. El objetivo de fijar una temperatura máxima es evitar la fusión y aglomeración de las cenizas y evitar un excesivo gasto energético para alcanzar la temperatura.

En la figura 3.1 se esquematiza el destino del gas producto.

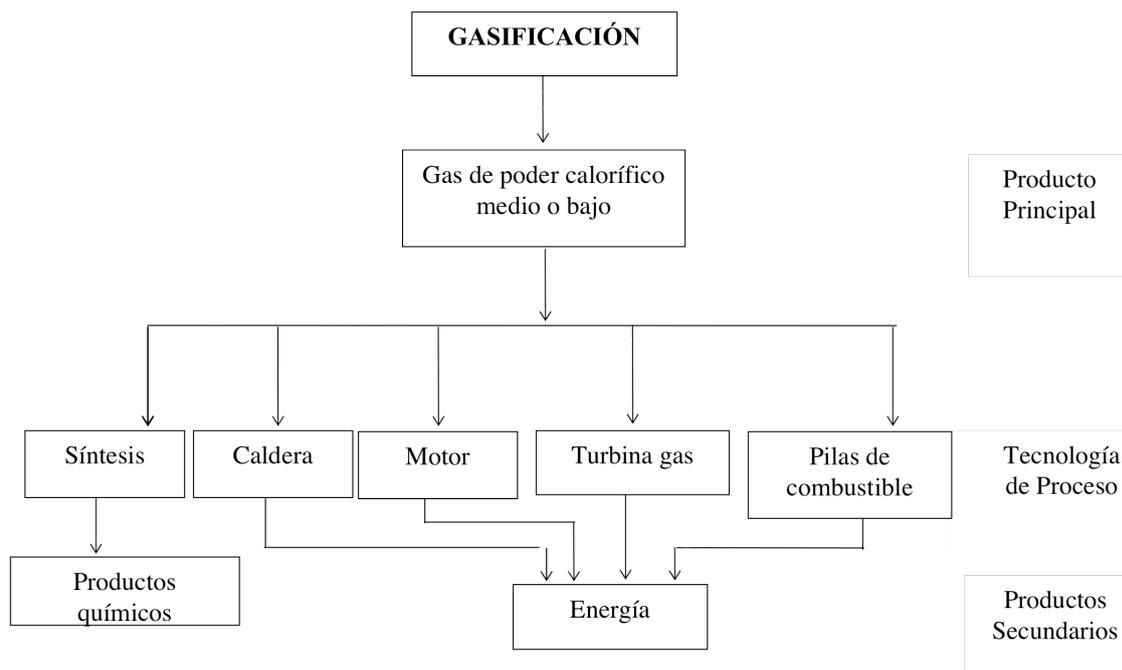


Figura 3.1: Destino del gas de gasificación [77].

3.2 TERMOQUÍMICA DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN

En el proceso de gasificación tienen lugar una gran variedad de reacciones cuyo orden e importancia dependen de las condiciones de operación y del agente gasificante utilizado, pero que pueden agruparse en cuatro etapas en las que esquemáticamente puede dividirse un proceso de gasificación:

- **Secado:** Se produce la deshidratación del residuo. Es una etapa importante ya que la humedad en el residuo es uno de los problemas habituales en la alimentación. Esta etapa se produce a una temperatura de 100-120°C.
- **Pirólisis** o descomposición térmica: La pirólisis se produce mediante calor, el sólido original se descompone en una mezcla sólida, líquida, gas. El sólido originado en esta etapa suele ser cadenas carbonosas (char) y los líquidos están compuestos mayoritariamente por alquitranes (tras) y vapores condensables. Los productos obtenidos son función de la temperatura, presión y del gas que se piroliza.

De forma general:



El producto vaporizado contiene alquitranes e hidrocarburos poliaromáticos. Este gas contiene:

1. Gases ligeros como H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄.
2. Alquitranes, líquidos viscosos y corrosivos compuestos por moléculas pesadas orgánicas e inorgánicas.
3. Residuo carbonoso (char) y ceniza compuesta fundamentalmente por carbón.

En la tabla 3.1 se representan las reacciones que se producen en la pirólisis respecto a la temperatura en la que se producen.

Temperatura (rango °C)	Reacción química
100-120	Deshidratación
250	Desoxigenación y desulfuración, disociación molecular de agua y dióxido de carbono. Se libera sulfuro de hidrógeno.
340	Rotura de enlaces en compuestos alifáticos. Comienza la liberación de metano y otros compuestos alifáticos ligeros.
380	Fase de carbonización. Concentración de carbón en los residuos.
400	Rotura de enlaces C-O y C-N.
400-600	Descomposición de los materiales bituminosos. Generación de aceites y alquitranes. Carbonización de baja temperatura.
600	Cracking de los materiales bituminosos. Generación de hidrocarburos gaseosos de cadena corta e hidrocarburos aromáticos. (derivados del benceno)
>600	Dimerización de las olefinas (etileno) a butileno; reacción de etileno a ciclohexano; generación de compuestos aromáticos volátiles.

Tabla 3.1: Rango de temperaturas y reacción que se produce [11].

- **Oxidación:** Tiene lugar cuando el agente gasificante es un oxidante como oxígeno o aire e implica el conjunto de reacciones de oxidación, tanto homogéneas como heterogéneas, fundamentalmente exotérmicas, por lo que la temperatura aumenta. La temperatura oscila

entre 700 y 1500°C. Esta etapa es muy importante ya que en ella se obtiene el calor necesario para el resto de reacciones endotérmicas. En esta etapa se producen reacciones irreversibles y muy exotérmicas de las cuales se obtiene la energía para llevar a cabo la evaporación del agua, la pirólisis y las reacciones endotérmicas.

Ecuación estequiométrica	ΔH_r^0 (kJ/mol)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394
$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	-111
$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	-242
$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$	-254
$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	-804
$C_nH_m + (n/2 + m/n) O_2 \rightarrow n CO + (m/2) H_2O$	$\ll 0$

Tabla 3.2: Reacciones de oxidación [11, 13].

- **Gasificación.** Es un proceso constituido por reacciones sólido-gas y reacciones en fase gas. Se trata de reacciones endotérmicas en su mayoría, algunas de las cuales tienen lugar en muy poca extensión, o solo tienen lugar en determinadas condiciones, como ocurre con algunas reacciones de hidrogenación y/o reformado. Dentro de la gasificación de las cadenas carbonosas (char), las reacciones de equilibrio más importantes se muestran en la tabla 3.3.

Reacción	Ecuación estequiométrica	ΔH (kJ/mol)
Reformado en seco	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2 CO + 2 H_2$	260
Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$	168
Reformado de carbono	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	136
	$C + 2 H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2 H_2$	103
Intercambio (Shift)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-33
Metanación-hidrogasificación	$C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$	-91
Metanación	$CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$	-165
	$CO + 3 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206

Tabla 3.3: Reacciones de equilibrio de gasificación [12, 13].

Las reacciones de descomposición de los hidrocarburos en el gas se muestran en la tabla 3.4. Se toma como para ejemplo de hidrocarburo, el tolueno (C_7H_8).

Reacción	Ecuación estequiométrica	ΔH (kJ/mol)
Reformado en seco	$C_7H_8 + 11 CO_2 \rightarrow 18 CO + 4 H_2O$	1236
	$C_7H_8 + 7 CO_2 \rightarrow 14 CO + 4 H_2$	1105
Formación de carbono	$C_7H_8 \rightarrow 7 C + 4 H_2$	-73
Hidroalquilación	$C_7H_8 + H_2 \rightarrow CH_4 + C_6H_6$	-104
Hidrocraqueo	$C_7H_8 + 10 H_2 \rightarrow 7 CH_4$	-713
Craqueo térmico	$a C_7H_8 \rightarrow b C_xH_y + c H_2$	$\ll 0$

Tabla 3.4: Reacciones de descomposición de hidrocarburos [12, 13].

Entre las reacciones de formación de contaminantes destacan la formación de amoníaco (NH_3) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S). En la tabla 3.5 se presentan las reacciones de formación.

Reacción	Ecuación estequiométrica	ΔH (kJ/mol)
Síntesis amoniáco	$N_2 + 3 H_2 \leftrightarrow 2 NH_3$	-112
	$HCN + H_2O \leftrightarrow NH_3 + CO$	-53
Síntesis de sulfuro de hidrógeno	$COS + H_2O \leftrightarrow H_2S + CO_2$	-34

Tabla 3.5: Formación de contaminantes [12, 13].

3.3 APLICACIÓN FINAL DEL GAS PRODUCIDO

La energía contenida en el gas de gasificación se puede utilizar para la producción de electricidad o para la obtención combinada de calor y energía eléctrica en motores, turbinas de gas o pilas de combustibles.

3.3.1 Fabricación de productos químicos:

El gas producto de la gasificación, rico en CO₂ y H₂ se puede aprovechar como materia prima en otras plantas químicas para la obtención de compuestos como metanol, etanol, hidrógeno e hidrocarburos sintéticos vía Fischer-Tropsch.

3.3.2 Motores de combustión interna en motores

En los motores de combustión interna, el gas obtenido en la gasificación, tras ser limpiado se usa para generar energía mecánica, que posteriormente se convierte en energía eléctrica. Los motores son relativamente eficaces para grandes potencias llegando a producirse potencias en el rango de 100KW a 5000 KW. Los gases que abandonan el motor se pueden usar para mover una pequeña turbina, la cual se puede utilizar para alimentar más combustible al motor y a mayor presión. Mediante el uso de esta turbina, se aumentaría la potencia producida y la eficiencia podría alcanzar valores del 40%, frente a los 20-30% habituales.

Para una operación adecuada de estos motores, se considera un contenido de partículas aceptable si son menor que 50 mg/Nm³, con un tamaño de partícula menor de 10µm y en alquitranes menor de 100mg/Nm³. El poder calorífico inferior debe ser mayor de 4,5 MJ/Nm³ y la temperatura de inyección debe ser menor de 60°C.

3.3.3 Calefacción directa

Si el gas se lleva a una cámara de combustión se puede utilizar directamente el calor generado. Bastaría con añadir un quemador al equipo de gasificación.

3.3.4 Ciclo integrado de electricidad y vapor

El gas que proviene de la gasificación es introducido en una turbina o motor de combustión interna para la producción de energía eléctrica. Los gases de escape provenientes de la turbina o motor de gas pueden utilizarse para aportar energía a un sistema de calefacción antes de ser descargado a la atmósfera. Este ciclo se conoce por CHP (Combined Heat and Power).

3.3.5 Ciclo combinado IGCC (Integrated gasification combined cycle)

En este ciclo sólo se produce energía eléctrica. El gas proveniente de la gasificación es introducido en una turbina de gas y el calor que proviene de la gasificación se aprovecha

para un ciclo de vapor con turbinas de vapor. Es el proceso que consigue las eficiencias eléctricas más altas, en torno a un 40 %.

3.3.6 Celdas de combustibles

Se puede integrar la gasificación con celdas de combustibles para la generación de electricidad. El gas debe ser rico en hidrógeno. Existen diversos tipos de celdas: de baja temperatura, como las basadas en membranas de intercambio de protones (PEMFC), las de alta temperatura, que consisten en carbonatos fundidos (MCFC) o en óxidos sólidos (SOFC) y las que operan en un rango intermedio de temperaturas, basadas en ácido fosfórico (PAFC).

3.4 PLÁSTICOS MÁS ADECUADOS PARA EL RECICLAJE

Entre las familias de plásticos, termoplásticos y termoestables, los termoplásticos son más adecuados. Además debido a que representan el 90 % del plástico utilizado hoy en día, se produce una sinergia entre disponibilidad-volumen de residuo plástico y factibilidad para tratarlo.

Termoplásticos: Son plásticos fácilmente reciclables ya que funden cuando se calientan y por tanto se pueden moldear repetidas veces sin que sus propiedades originales se alteren demasiado. Sin embargo, durante los distintos ciclos de reprocesado van sufriendo modificaciones por lo que no pueden ser reciclados más de 5 ó 7 veces.

Los termoplásticos más conocidos son: Polietileno de Baja Densidad, Polietileno de Alta Densidad, Polipropileno, Polietilentereftalato, Polivinilcloruro, Poliestireno, Poliestireno expandido y Policarbonato.

Termoestables: Son difíciles de reciclar ya que están formados por polímeros con cadenas ligadas químicamente (con enlaces transversales) que hacen necesaria la destrucción de su estructura molecular para poder fundirlos y esto conlleva a una alteración grande de sus propiedades originales. Existen distintos plásticos termoestables como por ejemplo: resinas fenólicas, resinas ureicas, etc.

Es importante destacar la poca compatibilidad, en cuanto a estructura química, de las dos familias, por lo que si se mezclaran se reducirían sus propiedades mecánicas respecto de las que poseen sin mezclarse.

Los termoestables y los elastómeros sólo pueden reaprovecharse químicamente destruyendo las propiedades del material en sí. Actualmente existen algunas plantas experimentales para el aprovechamiento químico de estos residuos, pero están en base de pruebas y contribuyen muy minoritariamente a la reducción de la cantidad de residuos. Así, la mayor parte de los residuos de termoestables y elastómeros sigue acabando en los vertederos o las plantas incineradoras.

Respecto a los termoplásticos, existen numerosos estudios en los que se obtienen buenos rendimientos y prevén un uso adecuado reciclando plásticos comunes como:

HDPE: Pirólisis y gasificación

PE: Lecho fluidizado y co-gasificación con otros residuos

PVC: Lecho burbujeante con vapor y gasificación.

3.5 GASIFICACIÓN

3.5.1 Reactores de gasificación

Los dos tipos de reactores empleados en el proceso de gasificación de residuos plásticos son fundamentalmente los de lecho móvil y los de lecho fluidizado.

El reactor de lecho fluidizado se trata de un tipo de gasificador en el cual el sólido es mantenido en suspensión mediante el gas. En general, no se distinguen zonas diferenciadas de los procesos de secado, combustión, pirólisis y gasificación. Cada partícula es sometida a estos procesos en cualquier punto del gasificador tras su entrada en él. Estas características, de elevada velocidad de reacción y excelente mezcla, permiten perfiles de temperatura y conversión uniformes a lo largo del reactor. Gracias a esta homogeneidad, las condiciones de operación permiten ser controladas. Esta es también la causa de la alta capacidad específica (kg. de sólido/ m³ de reactor) frente a otros tipos de reactores, por lo

que, para unidades de gran tamaño (más de 100 MW) resultan más interesantes debido a que el tamaño de reactor requerido es menor.

La operación con reactores a presión, también permiten disminuir el tamaño del reactor.

En la tabla 3.6 se presenta una tabla comparativa entre los reactores de lecho móvil y fluidizado.

Tipo de reactor	Lecho móvil		Lecho fluidizado	
	Up draft	Downdraft	Burbejante (BFB)	Circulante (CFB)
Cambio de carga	(-) Limitación para el cambio rápido de combustibles con diferente poder calorífico, alto contenido de combustibles en el lecho.		(+) Cambio rápido de combustibles, bajo contenido de sólido en el lecho. La cantidad de sólido contenido se reduce con el alto contenido de material inerte en el lecho. (+) Menor espacio requerido debido a las posibilidades de escalado: Fácil escalado.	
Espacio requerido	(-) Más espacio requerido en grandes instalaciones debido a la combinación modular de reactores de baja capacidad.		(+)	
Grado de automatización	(-) Mal perfil de temperaturas en el lecho		(+)	
Requerimiento de partículas	(-) Solo para catalizadores que se desactivan muy lentamente.		(+)	
	(-) Atrición del catalizador despreciable		(+)	
	(-) Especificación de tamaño de alimentación estricta		(+)	
	(-) Pelets entre 8-50 mm tan uniformes como sea posible.		(+)	
Calidad de los productos principales	(-) Los finos de la alimentación deben tratarse separadamente		(+)	
	(-) El gas producido contiene alquitranes, aceite, fenoles y fenoles		(+)	
	(+)		(+)	
	(+)		(+)	
Requerimiento de tratamiento	(0) Baja temperatura del gas de salida		(0)	
	(+)		(+)	
	(+)		(+)	
	(+)		(+)	
Eficiencia energética	(-) Para su uso en motores, requiere una limpieza a fondo del gas		(-)	
	(+)		(+)	
	(+)		(+)	
	(+)		(+)	

Tabla 3.6: Comparación del lecho fijo y lecho móvil. [78]

3.5.2 Gasificadores de Lecho móvil

En un *lecho móvil* la pirólisis tiene lugar en una zona de relativamente baja temperatura (300-400 °C), por lo que se forman muchos productos líquidos, principalmente alquitranes. Si se opera en flujo en contracorriente, estos líquidos son arrastrados por el gas hacia zonas de menor temperatura y fuera del gasificador. En consecuencia el gas obtenido contiene mucho alquitrán y polvo, por lo que es necesario su purificación antes de ser utilizado como combustible en motores de combustión interna. Sin embargo, puede tener aplicaciones directas en el secado de materiales y en generación de vapor en calderas modificadas. Este inconveniente se evita utilizando un reactor de flujo en paralelo. En este caso el flujo descendente arrastra los alquitranes procedentes de la pirólisis hacia la zona de oxidación que se encuentra a elevada temperatura (1200-1500°C) , donde se consigue su craqueo y/o descomposición a gases. Con el flujo en corrientes paralelas se presenta una cuarta zona en el reactor (zona de reducción) que permite obtener mayores cantidades de CO y CH₄ en los gases producto aumentando su contenido energético. Al ser un gas limpio y de alta calidad, dicho gas puede ser utilizada directamente (debido a su alta temperatura de salida) en quemadores de calderas y turbinas de gas, o, si se enfría previamente, en motores de combustión interna. Los reactores mencionados de corrientes paralelas y en contracorriente presentan diseños similares pero tienen diferencias que se pasan a comentar a continuación.

Gasificador de lecho móvil en contracorriente (Updraft): En el gasificador Updraft, sólido y gas se mueven en sentidos contrarios, normalmente el sólido descendente y el gas ascendente. El calor es generado en la parte inferior del lecho, por donde se introduce el agente gasificante. Este calor generado se corresponde con las reacciones exotérmicas de oxidación, siendo posteriormente consumido en las reacciones endotérmicas de reducción, pirólisis y secado, siendo reactores de alta eficiencia energética [79].

A gran escala son poco utilizados debido a la dificultad de mantener los perfiles de temperatura y a los problemas asociados a las aglomeraciones y taponamientos. La alimentación debe ser secada dependiendo de la humedad que contenga ya que estos reactores limitan la entrada de sólidos con humedad superior al 50% [14].

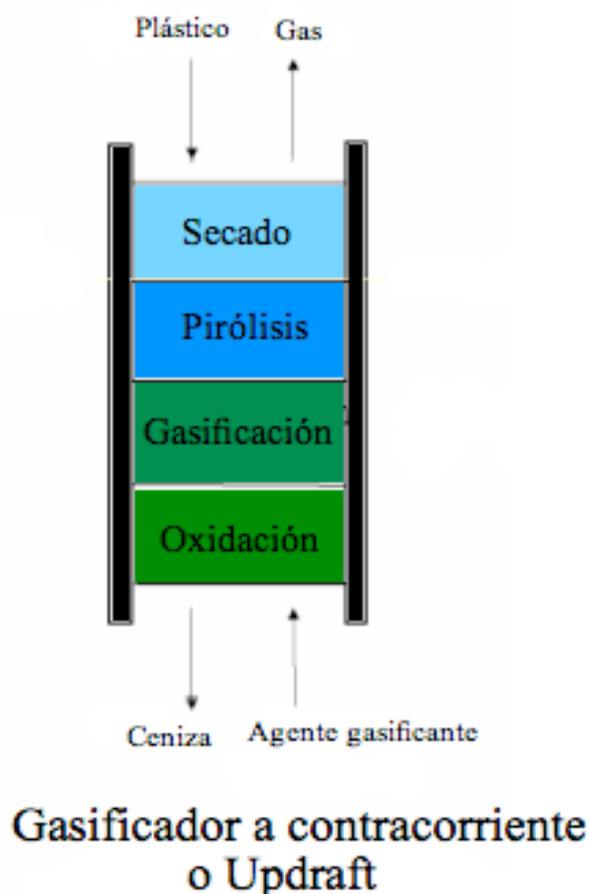


Figura 3.2: Gasificador en contracorriente o updraft [80].

Para entender el funcionamiento supongamos una partícula de plástico desde que entra al gasificador hasta su conversión a gas, en este tipo de reactor. La partícula se encuentra primero con gases calientes procedentes de las zonas inferiores lo que aumenta su temperatura a medida que desciende en el lecho, a costa del calor sensible de los gases ascendentes. Inicialmente la partícula se seca y a determinada temperatura comienzan los procesos de pirólisis, generándose los gases que ascienden a la salida del reactor. Como productos de pirólisis también aparecen mezclados con el gas alquitranes y vapores condensables que salen del gasificador sin craquear o quemar.

Continuando en sentido descendente, la partícula, que ya es char, se encuentra con los gases de combustión y el oxígeno en defecto necesario para mantener térmicamente el proceso. Tienen lugar entonces reacciones de oxidación y reducción entre el sólido y la mezcla

gaseosa presente, con lo que el gas producido en esta zona se mezclará con el producido en la superior de pirólisis componiendo el gas producto que sale del gasificador.

El perfil de temperatura es tal que va aumentando a medida que se baja en el reactor, alcanzándose un pequeño máximo antes de llegar al extremo caliente. La conversión también aumenta a medida que se desciende en el reactor, alcanzando prácticamente el 100 % del sólido en el extremo caliente.

Este gasificador es de fácil construcción y operación y su eficacia térmica es alta. La baja temperatura de salida del gas, un gas adecuado para combustión directa, es otra ventaja. El principal inconveniente es que el gas producido contiene los alquitranes y condensables producidos en el proceso de pirólisis inicial de las partículas, por lo que el proceso de limpieza del gas puede volverse tecnológicamente complejo y económicamente costoso. Esta clase de gasificador ha sido probado principalmente en plantas de poca potencia. Además, los gasificadores de lecho móvil tienen una serie de características como son la alta conversión, bajo arrastre de sólidos, y fácil construcción y operación antes comentadas. Inconvenientes son la baja capacidad específica y peligro de fusión del char.

Gasificador de lecho móvil en contracorrientes paralelas (Downdraft): En el gasificador en lecho móvil en corrientes paralelas sólido y gas se mueven en el mismo sentido, normalmente descendente, de ahí el nombre de downdraft. Los productos líquidos y gaseosos formados en la pirólisis son obligados a pasar a través de una zona a mayor temperatura. Esta zona permite que los alquitranes se craqueen, obteniéndose gases con muy poco contenido en estos productos. En la zona de oxidación existe, normalmente, un estrechamiento que obliga a los productos de la pirólisis a concentrarse a alta temperatura permitiendo su descomposición completa. Sin embargo, en este estrechamiento pueden formarse tapones por aglomeración. Por ello el reactor downdraft no se recomienda para combustibles con alto contenido en cenizas o para cenizas con bajo punto de fusión. Respecto a la humedad de la alimentación, esta debe ser como máximo un 30%, siendo recomendable que sea inferior a 20%.

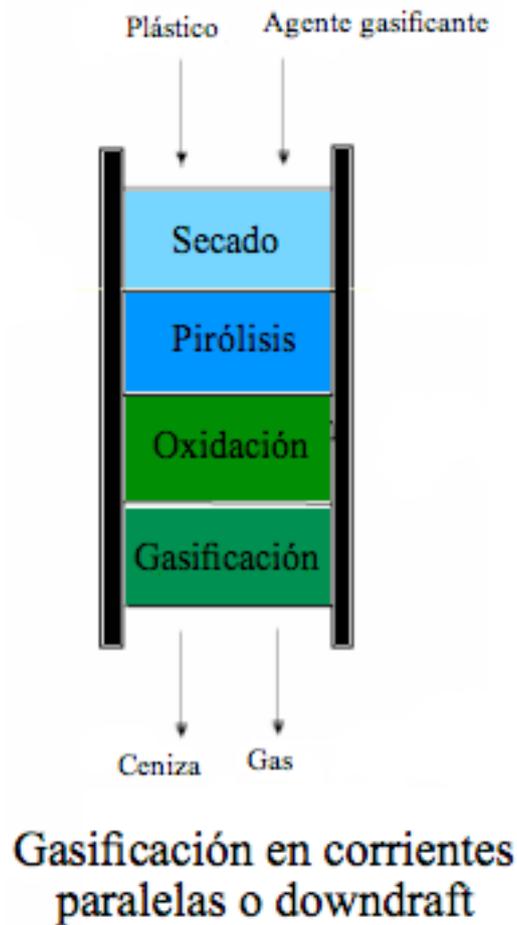


Figura 3.3: Gasificador en corrientes paralelas (downdraft) [80].

Repitiendo el proceso explicativo expuesto en el reactor updraft, supongamos que una partícula de plástico que entra al gasificador downdraft por la parte superior sufre sucesivamente los procesos de secado y pirólisis al someterse a un progresivo aumento de temperatura en su camino descendente. Este perfil de temperatura es debido fundamentalmente a la conducción de calor o radiación a temperaturas lo bastante altas, desde la parte inferior, en la que se está generando mediante la combustión parcial de los productos que allí llegan.

Gases, alquitranes y char, descienden hasta la zona de oxidación donde, con el oxígeno introducido, se proporciona la energía necesaria para mantener térmicamente el proceso. Esto quiere decir que es así como se provoca el perfil de temperaturas de la parte superior

del reactor, y aumenta el calor sensible y temperatura de los productos que continúan su camino descendente.

Al haber sufrido estos cambios en calor sensible y temperatura, aún cuando cesa el aporte de oxígeno y se entra por tanto en una zona de reducción, los productos continúan reaccionando entre sí en, lo que da como resultado una disminución de la temperatura, y un incremento de la cantidad y calidad del gas producido.

Dado el perfil de temperatura y la historia térmica de los productos, al haber atravesado previamente una zona de alta temperatura, los alquitranes, están en muy pequeña proporción en el gas producto. Para evitar que existan zonas frías o perfiles radiales de temperatura, y que de esta forma se puedan escapar los alquitranes, es necesario un buen sistema de distribución del oxidante, además de reducir la sección del gasificador en la zona de oxidación.

La principal ventaja de este tipo de reactor es su fácil construcción y su bajo contenido en alquitranes. Este bajo contenido en alquitranes es debido a que todos los productos procedentes de la zona de pirólisis son forzados a pasar por la zona de oxidación. De esta forma, el alquitrán pasa a hidrocarburos ligeros y a gases de peso molecular bajo, como son el CO y el CH₄. El gas obtenido sale del gasificador a 700 °C y contiene alrededor de 1g/Nm³ de alquitrán. Así, aunque siempre sea necesario un sistema de limpieza del gas, es muy interesante su uso en motores de combustión interna. La principal desventaja de este reactor frente al gasificador en contracorriente es la alta temperatura del gas de salida, originando una eficiencia más baja.

La tendencia actual es juntar las zonas de pirólisis y oxidación en una sola, de forma que los productos de pirólisis se producen y se queman simultáneamente, en tanto que en una zona inferior se produce la reducción de forma análoga al downdraft tradicional.

3.5.3 Lechos fluidizados

Los reactores de lecho fluidizado se basan en la fluidización de la mezcla presente dentro del reactor, convirtiéndose a un comportamiento fluido por la acción de un gas que atraviesa el reactor. Para ello el gas debe superar la velocidad mínima de fluidización, siendo esta velocidad un factor fundamental ya que además debe ser inferior a la velocidad de crítica. Pueden existir problemas, como la fluidización parcial si la distribución de tamaños de

partículas son muy diferentes, además ha de conocerse la evolución del comportamiento de partícula con la velocidad de gas, para ello se dispone de la aceptación realizada por Geldart que clasifica las partículas en 4 grupos.

Velocidad del gas: El fenómeno de fluidización se alcanza solamente para una velocidad ascendente del fluido superior a un valor mínimo, denominado velocidad mínima de fluidización, “ u_{mf} ”, que es la velocidad para la cual las partículas sólidas quedan completamente suspendidas en la corriente. Esta velocidad se puede sobrepasar, lo cual origina grandes burbujas de gas que ascienden rápidamente a través del lecho, formando un lecho de borboteo que presenta desviaciones importantes con respecto al contacto ideal. Velocidades aun mayores supondrían el arrastre del lecho de partículas.

Este tipo de reactor constituye una alternativa atractiva al reactor de lecho fijo para operaciones que impliquen el contacto de un gas con un sólido, ya que el rápido movimiento de las pequeñas partículas de sólido consigue eliminar las variaciones de temperatura en la fase sólida. Así mismo, el pequeño tamaño de las partículas establece una gran área de transmisión de calor por unidad de masa, incrementándose el flujo de calor transmitido entre el sólido y el gas. Todo ello permite una temperatura uniforme en todo el reactor.

Etapas de transferencia de materia: Estas etapas resultan favorecidas pues la intensa mezcla del sólido y las elevadas velocidades del fluido que lo atraviesa hacen que la resistencia a la transferencia de materia a través de la película externa que rodea las partículas disminuya; a su vez, debido a que las partículas sólidas suelen ser mucho más pequeñas que las de los lechos fijos, se consigue disminuir la resistencia de difusión interna en los poros.

Fluidización parcial: El fenómeno de la fluidización parcial se da en lecho donde existe una amplia distribución del tamaño de partícula. Cuando la velocidad del gas “ u_0 ” se incrementa a través de estos lechos de sólidos de diferente tamaño de partícula, las partículas más pequeñas tienden a desplazarse a los espacios vacíos, entre las partículas mayores y

fluidizan mientras las partículas de mayor tamaño permanecen fijas. Esta fluidización “parcial” ocurre dando una ΔP intermedia.

Velocidad de mínima fluidización: Un lecho empieza a fluidizar sólo a partir de cierto caudal mínimo de gas, es el llamado caudal mínimo de fluidización. La teoría indica que este caudal debe contrarrestar el peso de las partículas del lecho por lo que la caída de presión que se dará en el lecho será el cociente entre el peso de catalizador y el área transversal del reactor. Esta pérdida de carga es constante para cualquier flujo de gas y en realidad nunca se llega a alcanzar el valor de pérdida de carga teórica aunque nos indica el valor máximo que se puede obtener. Mientras el lecho no esté fluidizado, la pérdida de carga aumentará con la velocidad de gas en el lecho hasta llegar a un punto en el que éste empiece a fluidizar, momento en el cual se empezará a mantener constante. A la velocidad en la cual se produce un cambio en la pendiente de la curva se le conoce como “velocidad de mínima fluidización”.

Ventajas e inconvenientes

Una de las características de los lechos fluidizados es la intensa mezcla del sólido, que facilita que el conjunto del lecho sea prácticamente isoterma, incluso en reacciones muy exotérmicas. Así mismo, la agitación del sólido facilita la obtención de altos coeficientes de transferencia de calor entre el lecho y las superficies en contacto con el mismo, lo que permite retirar o aportar calor con facilidad. Por ello resultan especialmente adecuados para reacciones muy exotérmicas, o aquellas en que interese mantener un estricto control de la temperatura. Además, resulta una alternativa para el uso de partículas pequeñas, con las que un lecho fijo produciría una pérdida de carga inaceptable.

El principal inconveniente de los lechos fluidizados radica en el alejamiento del flujo del gas respecto del flujo pistón. Una parte del gas de las burbujas puede llegar a salir sin haber reaccionado con el sólido, produciendo un cierto cortocircuito. Además se puede producir retromezclas de los gases, lo que en el caso de reacciones en serie se traduce en pérdidas de rendimiento a productos intermedios. Por ello es preciso conocer el tipo de flujo de gas en el lecho fluidizado.

Dada la intensa agitación existente en el lecho, se presentan con frecuencia fenómenos de erosión de las partículas, que se disgregan en otras más pequeñas. A su vez, estas pequeñas partículas son fácilmente arrastradas fuera del lecho por el fenómeno de elutriación. Por ello no se pueden utilizar en lechos fluidizados partículas que no presenten cierta dureza, lo que limita el empleo de ciertos catalizadores. En sentido contrario, ciertos sólidos pueden presentar tendencia a la aglomeración si la temperatura de operación en el reactor es próxima a la de fusión, lo que de nuevo dificultaría la fluidización.

Este tipo de reactor constituye una alternativa atractiva al reactor de lecho fijo para operaciones que impliquen el contacto de un gas con un sólido, ya que el rápido movimiento de las pequeñas partículas de sólido consigue eliminar las variaciones de temperatura en la fase sólida. Así mismo, el pequeño tamaño de las partículas establece una gran área de transmisión de calor por unidad de masa, incrementándose el flujo de calor transmitido entre el sólido y el gas. Todo ello permite una temperatura uniforme en todo el reactor.

Comportamiento de las partículas

La evolución del comportamiento al aumentar la velocidad del gas, depende de las características del sólido, y en menor medida del gas. Generalmente, se acepta la clasificación de Geldart de los sólidos, que establece cuatro categorías.

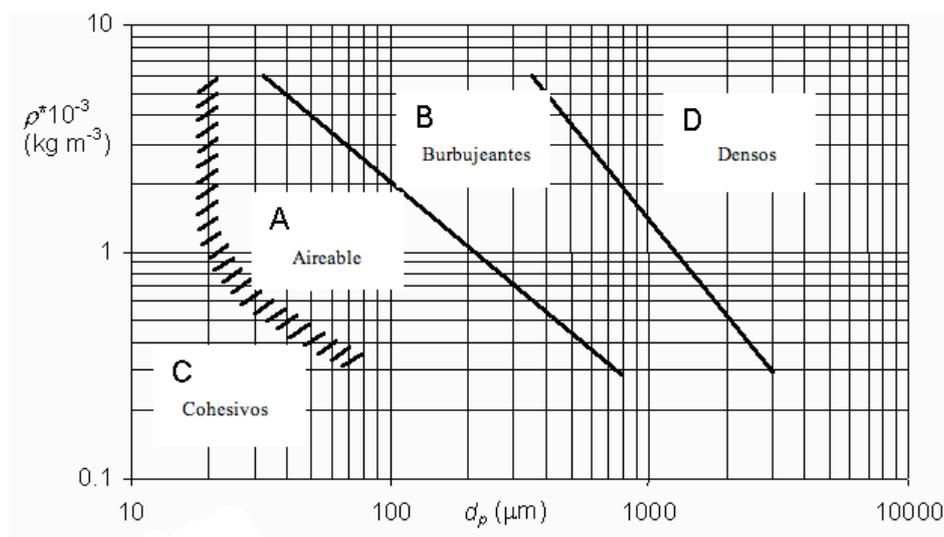


Figura 3.4: Clasificación de Geldart [37].

Los lechos fluidizados son gasificadores versátiles y no son sensibles a las características del combustible, exceptuando el tamaño que debería de ser pequeño.

Los 4 tipos son:

- a) A (aireables): Desde que se alcanza la velocidad mínima de fluidización y hasta que se comienzan a observar burbujas en el lecho (velocidad mínima de burbujeo), existe un intervalo en el que, al aumentar la velocidad del gas, se produce simplemente una expansión y aumento de la porosidad del lecho. Los catalizadores empleados en el proceso FCC (craqueo catalítico en el lecho fluidizado) presentan este comportamiento.
- b) B (burbujeantes): Las burbujas aparecen en cuanto la velocidad del gas supera la mínima de fluidización. Un material que presenta habitualmente este comportamiento es la arena.
- c) C (cohesivos): Se trata de partículas muy pequeñas, entre las que se generan fuertes interacciones. Al intentar fluidizar este tipo de sólidos se generan canalizaciones que producen una mala fluidización. La harina y el talco son de este tipo.
- d) D (densos): Son partículas gruesas o muy densas, que dan también lugar a canales y formación de grandes burbujas, que explotan con fuerza al llegar a la parte superior del lecho. Con facilidad, en lechos no muy grandes, estas burbujas ocupan toda el área transversal del reactor. Para fluidizar este tipo de sólidos se requerirían grandes caudales de gas, que normalmente no interesan. A menudo se utilizan reactores de lecho eruptivo.

La separación entre los cuatro tipos de sólido no es perfecta, y resulta afectada por aspectos como la distribución de tamaños de partícula, la clasificación anterior permite hacerse una

idea del comportamiento que cabe esperar de un sólido cuando se utiliza en un lecho fluidizado.

Lecho fluidizado burbujeante

Los reactores de lecho fluidizado se caracterizan por que el sólido, finamente dividido, está continuamente mezclado por la acción del fluido (gas o líquido) que asciende a través del lecho, de tal forma que el comportamiento resultante es próximo al modelo de mezcla completa para el sólido.

El funcionamiento consiste en introducir el agente gasificante a través de un lecho de partículas sólidas a la velocidad suficiente para mantenerlas para que se produzca el estado de fluidización. El reactor se calienta externamente y el material de alimentación se introduce tan rápido como se alcanza una temperatura suficientemente elevada. Las partículas del combustible (residuo plástico) se introducen por el fondo del reactor, se mezclan rápidamente el material del lecho y se calientan casi instantáneamente, alcanzando así la temperatura necesaria.

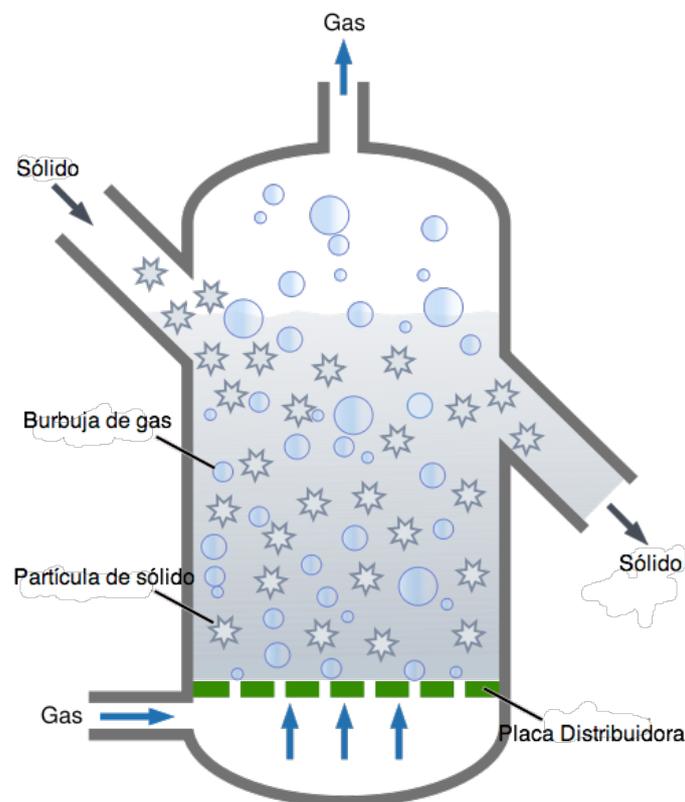


Figura 3.5: Gasificador de lecho fluidizado [80].

Como resultado de este tratamiento, el combustible se piroliza rápidamente, dando como resultado una mezcla de componentes, con una cantidad relativamente elevada de materiales gaseosos, en la fase de gas se reproduce una nueva gasificación y reacciones de los alquitranes. La mayoría de los sistemas van equipados con un ciclón interno a fin de reducir el mínimo el contenido de alquitrán en el gas producto.

El nivel de transferencia de masa y energía es alto, por lo que proveen una buena mezcla de la fase sólida, lo que significa que los niveles de reacción son altos, el tiempo de residencia de las partículas es pequeño y la temperatura es más o menos constante en el lecho, siendo la temperatura del gas a la salida dicha temperatura. Respecto a la capacidad de operación, son más adecuados para capacidades importantes (superior a 600 kg residuo/h). El residuo sólido a introducirlo deber ser pequeño, inferior a su contenido en humedad inferior también al 50%.

Estos reactores tiene aplicaciones para potencias en el rango de 10 a 40 MW. Su limitación a gran escala es debido a que el diámetro de diseño sería bastante superior que el diámetro de diseño en un reactor de lecho fluidizado circulante para conseguir la misma capacidad de procesamiento.

Lecho fluidizado circulante: La velocidad del gas en un lecho es lo suficientemente alta para arrastrar las partículas que lo forman. Se consideran velocidades mayores de 5 m/s. De este modo, se arrastran gran cantidad de productos, siendo necesario que el diseño del lecho permita recircular el material arrastrado. La recirculación se lleva a cabo mediante un ciclón que captura el material arrastrado y una tubería retorno, mejorándose la conversión al aumentar el tiempo de residencia del sólido.

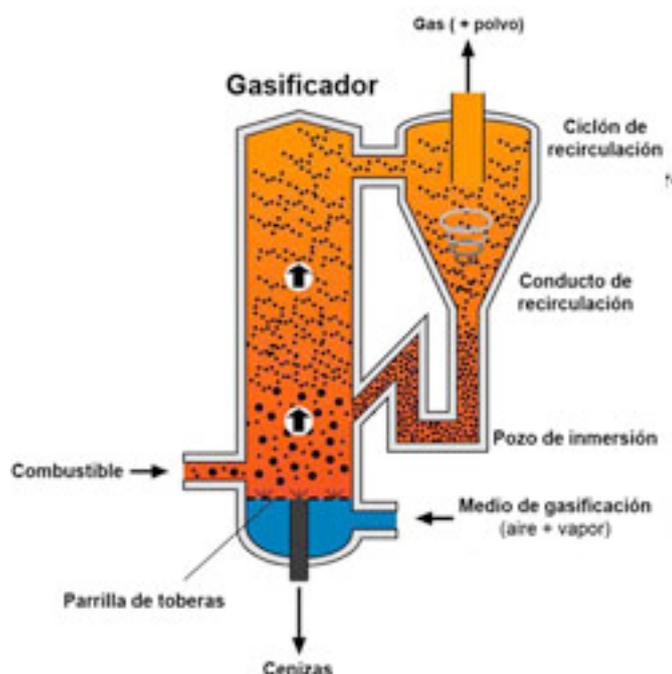


Figura 3.6: Gasificador de lecho fluidizado circulante [81].

Como producto se obtiene un gas caliente y con bajos contenidos en alquitrán, que se utiliza en capacidades de procesamiento altas, en torno a 100 MW, en ciclos combinados de turbinas de gas y vapor. Esta tecnología es más económica a gran escala, 40-100 MW.

Como se ha descrito, la calidad del gas varía según el reactor utilizado, en la tabla se muestran estos valores.

Tipo del gasificador	Carga de partículas (g/NmJ)			Alquitrán (g/NM)		
	Baja	Alta	Rango	Mín.	Máx.	Rango
Downdraft	0,01	10	0,1-0,2	0,04	6	0,1-1,2
Updraft	0,1	3	0,1-1	1	150	20-100
L.F.Burbujeante	1	100	2-20	< 0,1	23	1-15
L.F.Circulante	8	100	10-35	< 1	30	1-15

Tabla 3.7: Calidad del gas [79].

Además, del contenido del alquitrán y de partículas, se debe conocer la temperatura de salida del gas. En el reactor updraft la temperatura es baja, mientras que en el reactor downdraft, lecho burbujante y circulante, la temperatura es alta. Que la temperatura sea alta nos

permite saber que los hidrocarburos que contiene el gas son poliaromáticos, y ya que son muy difíciles de eliminar en caliente, se debe enfriar el gas.

3.5.4 Elección del reactor

La selección del tipo de gasificador que se va a emplear depende de la potencia que se desee. Los de lecho fluidizado se utilizan para instalaciones de gran escala, mientras que para pequeñas potencias se prefieren los de flujo concurrente o downdraft. Hasta potencias de 1 MW se recomienda la utilización de gasificadores de flujo concurrente, casi exclusivamente. Este tipo de gasificador es, además, el más sencillo de todos; y para potencias mayores de 10 y hasta alrededor de 50 MW compiten los reactores de tipo updraft y los de lecho fluidizado burbujeante. Para potencias mayores de 100 MW se usan exclusivamente los de lecho fluidizado presurizados.

Los principales requisitos que se deben tener en cuenta en la elección de un gasificador de residuos plásticos son:

- 1º) El gas producido deberá estar libre de alquitrán, polvo y cenizas.
- 2º) Las pérdidas de energía deben ser relativamente bajas.
- 3º) El modo de operación será simple y adaptable a diferentes tipos de alimentación.
- 4º) Debe ser de simple construcción y que permita la eliminación de las cenizas.
- 5º) Para evitar puntos fríos en la zona de oxidación, por donde pudieran "pasar" alquitranes sin craquearse, deben elegirse adecuadamente la velocidad del medio gasificante y la geometría de esta zona del gasificador.
- 6º) El tiempo de residencia del plástico en la zona de pirólisis debe ser suficiente para conseguir la máxima volatilización posible.
- 7º) Elección de los materiales de construcción para prever el efecto de altas temperaturas, corrosión, abrasión, etc..
- 8º) El movimiento del residuo plástico y los gases. Deben ser estacionarios, sin taponamientos ni zonas muertas.

Como resumen de las diferencias entre todos los tipos de reactores, comparando tamaño de partícula, presión, capacidad de procesamiento y estado de las cenizas eliminadas.

Tipo de reactor	Lecho móvil	Lecho móvil	Lecho fluidizado
Tamaño de partícula adecuado (mm.)	2- 50	20-100	0-20
Estado de las cenizas eliminadas	sólido o líquido	sólido	sólido
Presión de trabajo (ATM)	1-30	1	1-70
Capacidad de procesamiento (kg./h)	100-500	100-800	600-6000
Modo de operación	contracorriente	corrientes paralelas	-

Tabla 3.8: Comparación de reactores fijos y móviles [79].

El presente proyecto se centra en el gasificador de lecho fluidizado, por lo que los parámetros que influyen en la gasificación y que serán comentados, serán relativos a este tipo de gasificador.

3.6 PARAMETROS DE UN GASIFICADOR DE LECHO FLUIDIZADO

3.6.1 Características del inerte

Los requisitos de fluidización respecto al tamaño de partícula pueden solucionarse añadiendo un inerte ahorrando coste en triturar el plástico o al menos en una trituración excesivamente precisa. También es conveniente añadir aditivos o catalizadores como aluminio, hierro, calcio y magnesio que ayudan a mejorar la descomposición térmica inicial de los alquitranes en la región del lecho y de la alimentación. El material inerte habitual es la arena de sílice que es un material teóricamente inerte que no se ve afectado por las reacciones de gasificación que tiene lugar en el reactor, por lo tanto su utilidad se basa en mejorar la fluidez del lecho. Actualmente se están estudiando diferentes mezclas o sustitutos, con el objeto de reducir la cantidad de alquitrán producido y presente en el gas de salida. Tales materiales son principalmente dolomita y olivina.

3.6.2 Agente gasificante empleado

Basándose en el agente gasificante empleado puede establecerse una primera clasificación de los procesos de gasificación:

- **Aire:** La reacción de combustión parcial con el aire da lugar a una reacción exotérmica que produciendo un gas de bajo poder calorífico, que será aprovechado con fines de carácter energético. El gas obtenido contiene aproximadamente un 50% de nitrógeno, por lo que actúa como diluyente del poder calorífico [82]. Este gas es susceptible de ser utilizado en turbinas y motores, pero debido a su bajo poder calorífico no compensa si necesita ser transportado.

El aire es el agente gasificante más usado ya que no tiene riesgos relativos al manejo de oxígeno o hidrógeno y no tiene costes elevados.

- **Oxígeno:** Se produce un gas de poder calorífico medio, pero de mayor calidad que el obtenido con aire, al no estar diluido con N_2 . El gas obtenido podría ser distribuido por tuberías, ya que además de aplicaciones de carácter energético puede utilizarse como gas de síntesis para la obtención de metanol, amoníaco, etanol y gasolinas.

- **Vapor de agua:** La utilización de vapor de agua como agente gasificante produce un gas enriquecido en H_2 . El contenido de CO en el gas disminuye, formándose mayor cantidad de CO_2 debido a la mayor presencia de átomos de oxígeno. El gas obtenido se puede utilizar como gas de síntesis para diversos compuestos (amoníaco, metanol, gasolinas, etc.).

- **Hidrógeno:** Se produce un gas de alto contenido energético que, por tener altos porcentajes de metano y olefinas, puede utilizarse como sustituto del gas natural. Sin embargo, el hidrógeno es el mejor de los combustibles, susceptible de usarse en cualquier dispositivo termoquímico o electroquímico, por lo que no es muy recomendable como gasificante en el ámbito industrial, excepto en los casos de excedentes de baja pureza, no aptos para otra aplicación como una pila de combustible.

3.6.3 Temperatura

La temperatura es un parámetro esencial en todas las etapas, y por tanto en el rendimiento final del proceso. En concreto, las proporciones entre char, alquitrán y gas en los productos de pirólisis dependen estrechamente de la velocidad de calentamiento y de la temperatura

final alcanzada. Como idea general puede decirse que a altas velocidades de calentamiento y alta temperatura final se produce mayoritariamente gas, mientras que a temperaturas finales y velocidades de calentamiento menores se producen mayoritariamente líquidos o sólidos. La temperatura de operación es un factor importante en estos procesos. Para obtener un buen rendimiento de la mezcla gaseosa resultante (contenidos altos en hidrógeno y monóxido de carbono) es necesaria una temperatura mínima de 700-800°C. Con objeto de evitar problemas técnicos debidos a la fusión y la aglomeración de cenizas se impone una temperatura máxima, trabajándose generalmente entre 800 y 1500°C. Estas temperaturas permiten desarrollar las tres fases similares a las de la combustión, limitándose la cantidad de comburente a un 10 - 50% del teóricamente necesario para una combustión completa.

En la etapa de gasificación propiamente dicha, dada la reversibilidad de la mayoría de las reacciones, la temperatura influye en los equilibrios de reacción. En general para distintos combustibles puede decirse que el aumento de temperatura favorece el aumento del contenido en el gas producto de H₂ y CO en detrimento del CH₄ y del H₂O.

3.6.4 Presión

En general el aumento de la presión desfavorece las reacciones de gasificación, aumentando las proporciones de hidrocarburos y alquitranes. Los gasificadores de lecho móvil suelen trabajar a presión atmosférica y los de lecho fluidizado suelen trabajar a presión, alcanzándose hasta los 30 bars en algunos casos. El uso de lechos presurizados permite trabajar con equipos de gran potencia, mayores de 100 MW.

3.6.5 Relación agente gasificante/residuo

Esta relación es llamada ratio de equivalencia, ya que tiene relación la cantidad de gasificante respecto al fuel que se encuentra en el lecho respecto a la cantidad estequiométrica necesaria [82].

Es uno de los parámetros más importantes en la gasificación, especialmente cuando está se autoabastece energéticamente mediante la oxidación parcial, con aire u oxígeno del residuo tratado. Valores excesivamente bajos de este parámetro pueden no generar la cantidad suficiente de energía para mantener el proceso en las condiciones adecuadas, produciéndose

una disminución del rendimiento. Por otro lado, cuando el agente gasificante es aire, existe además un efecto de dilución por parte del N_2 . Por ello hay un valor óptimo de la relación gasificante/residuo para cada proceso, que depende básicamente de la composición del residuo gasificado, encontrándose su valor entre 0,2-0,45.

La temperatura del lecho, es función de esta relación de equivalencia, por lo que se puede controlar la temperatura de lecho ajustando este ratio.

En diversos estudios referentes a polipropileno y polietileno de alta densidad, han demostrado que aumentando la relación de equivalencia se aumenta el rendimiento a gases disminuyendo la formación de char y alquitranes [82, 83].

El efecto en el rendimiento a gas producido, se explica debido a que al aumentar la temperatura, se favorece el craqueo inicial produciéndose mayor porcentaje de gases. Seguido a este proceso pirolítico, la temperatura favorece el craqueo secundario de los alquitranes produciéndose hidrocarburos ligeros y gases producto, como CO , CO_2 y H_2 . El tercer proceso en el que la temperatura es fundamental para el gas final, es la gasificación del char, produciéndose las reacciones de Boudouard, desplazamiento agua-gas, que como anteriormente se han desarrollado, son endotérmicas por lo que están favorecidas a mayor temperatura.

3.6.6 Velocidad de fluidización

La velocidad de fluidización es la velocidad a partir de la cual se produce el comportamiento del lecho sólido como un líquido. Este fenómeno permite una alta transferencia energética y de materia.

Si el ratio de equivalencia es constante, la temperatura de lecho aumenta al aumentar la velocidad de fluidización. Si ambas aumentan, la temperatura también lo hace ya que el ratio de reacción exotérmica aumenta.

La velocidad de fluidización es estudiada mediante el ratio respecto a la velocidad mínima de fluidización. Al aumentar varias unidades esta relación, se obtienen peores rendimientos, debido a la formación de burbujas que pueden arrastrar partículas a lo largo del lecho sin reaccionar, este fenómeno se denomina fluidización segregada. Partículas finas de alquitranes son también arrastradas por lo que deben ser eliminadas a la salida del lecho mediante, por ejemplo, ciclones para partículas.

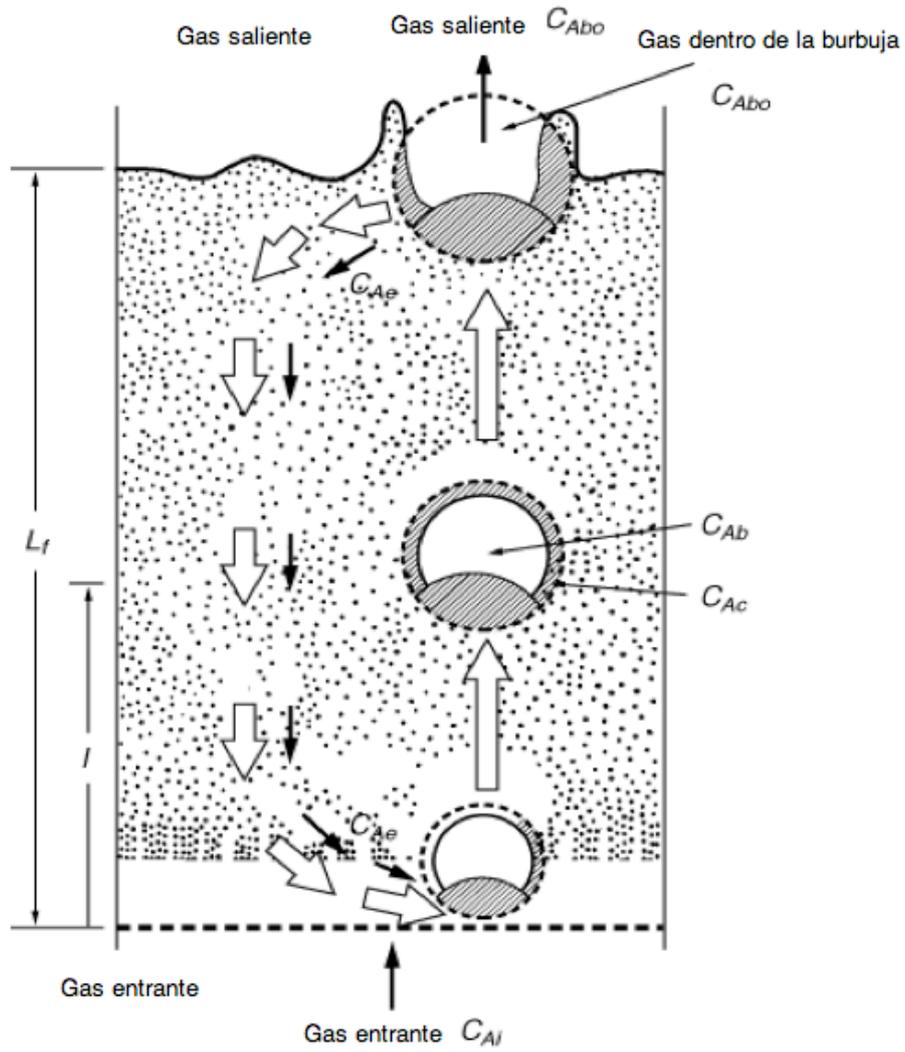


Figura 3.6: Formación de burbujas en lecho fluidizado [81]

4. ANEXO: REVISIÓN DE PLANTAS PILOTO

Dentro de la revisión bibliográfica realizada, se ha realizado la revisión de las plantas piloto referentes a los artículos que se han considerado más relevantes debido a los parámetros estudiados. La inclusión de una planta de gasificación de orujillo, se ha debido a su similitud y aporte a la gasificación de plásticos, aporte reflejado y contrastado con el resto de plantas piloto. En algunas plantas existe una descripción exhaustiva mientras que en otras, la descripción es parcial. En la siguiente tabla se resumen las plantas piloto que son revisadas a continuación.

Nº	Alimentación	Agente gasificante	Tª de lecho	Autor
1	PE reciclado	Aire y vapor	700-950°C	Arena 2009 [19]
2	PP reciclado	Aire	850°C	Sancho 2008 [31]
3	PP	Aire	700-850°C	Xiao 2006 [84]
4	RSU	Aire	500-750°C	Xiao 2007 [85]
5	Orujillo	Aire	700-850°C	Gomez 2008 [86]
6	Carbón + PE	Aire	850°C	Pinto F [87]
7	Carbón + PET	10% O2 en N2	< 1000°C	M.Pohoely [88]
8	Aceite de PEBD y PS	Vapor	600-800°C	Toshiro 2008 [89]
9	Residuos plásticos	Varios	725°C	Shoji 2000 [18]

Tabla 4.1: Resumen de plantas piloto

4.1 Planta piloto U.Arena 2009.

La planta piloto consiste en 3 zonas: Sistema de alimentación, reactor de gasificación de lecho fluidizado burbujeante (BFB) y unidad de tratamiento del syngas.

El sistema de alimentación se divide en una unidad de medida, mezcla e inyección de los agentes gasificantes y una unidad de alimentación del combustible en la que se mide y se inyecta la materia sólida a gasificar:

Primero el agente gasificantes es calentado a 200°C por un horno eléctrico, posteriormente se envía al punto de mezcla con vapor a 150°C y la mezcla es calentada en un segundo horno

Análisis de problemas operacionales en tecnologías de gasificación en lecho fluido de residuos poliméricos

eléctrico a 600°C como indica el diagrama. El residuo plástico puede ser alimentado en el lecho o sobre el lecho, esta segunda opción es la utilizada en este caso.

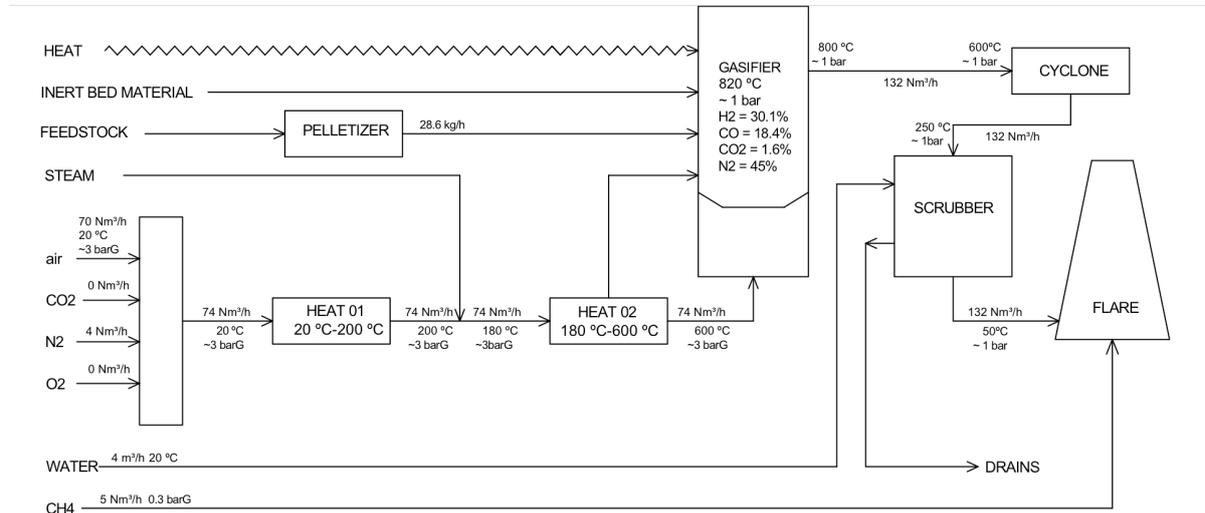


Figura 4.1 Planta piloto Arena 2009 [19].

- Reactor de lecho fluidizado: 38,1 cm d.i, 4,64 m de alto, 5,9 m altura total. T^a Lecho: 700-950°C
- Alimentación: Capacidad 30-90 kg/h. 2 intercambiadores de calor. Polietileno reciclado.
- Agente gasificante: Aire, oxígeno, vapor, dióxido de carbono.
- Factor Aire: 0.2- 0.35
- Presión: 1 atm.

El reactor es calentado mediante los calores sensibles de los gases precalentados y a 3 hornos eléctricos exteriores. Tras el reactor el syngas es purificado en un ciclón de alta eficacia y tratado en “wet scrubber” para eliminar alquitranes, gases ácidos y cenizas volátiles residuales, y enviado a una llama antes de ser expulsados a la atmósfera.

4.2 Planta piloto Sancho 2008

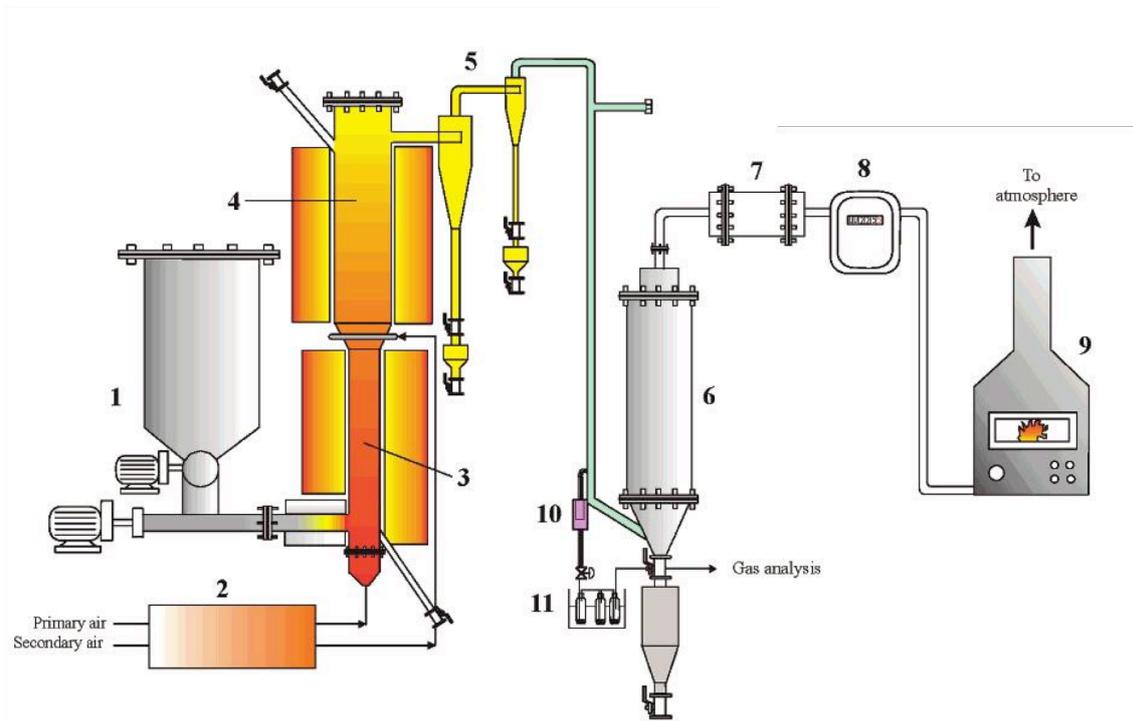


Figura 4.2: Planta piloto Sancho [31].

1: Sistema de alimentación: 2 Tornillos sin fin bajo una tolva.

2: Pre-calentador: Calienta aire para 2 corrientes.

3: Lecho fluidizado de gasificación: 9.2 cm d.i; 1 m de altura; 4 termopares a lo largo de su altura. T^a Lecho: ~850 °C

4: Espacio abierto (Freeboard): 15.4 cm d.i; 1 m de altura; 2 termopares a lo largo de su altura. T^a 750°C.

5: Ciclones: 2 de alta eficacia.

6: Intercambiador de calor

7: Filtro

8: Medidor de flujo de gas

9: Quemador

10: Filtro de muestreo

Condiciones de gasificación:

- Factor Aire: 0.32-0.36

- Presión: 1 atm.
- Flujo de plástico alimentado 1 kg/ h
- $\tau_{\text{lecho}} : 1 \text{ seg}$
- Rendimiento: 140 kg/h·m²

Descripción:

El reactor utilizado es de lecho fluidizado burbujeante dividido en dos zonas, la zona de lecho y el espacio abierto. El lecho es de arena de sílice y mezcla con olivina, dolomita o 100% olivina, según los distintos experimentos. La temperatura queda controlada por dos hornos eléctricos, el primero en el reactor y el segundo en el espacio abierto superior al reactor, permitiendo regular de forma independiente.

Sistema alimentación

La materia prima es polipropileno proveniente de reciclado químico, alimentándose en la parte inferior del lecho. El sistema de alimentación tiene una tolva donde los sólidos son almacenados y dos tornillos sin fin. El primer tornillo es el encargado de dosificar. Este descarga los sólidos en la segunda que introduce los sólidos en el lecho a una velocidad muy rápida para evitar la pirólisis dentro del tornillo, fusionándose la materia prima dentro de ella y obstruyendo el tornillo. Este proceso también se previene mediante un intercambiador de calor en la tubería de alimentación.

Como agente gasificante se utiliza aire, este entra por debajo del lecho como aire primario y por debajo del espacio abierto como secundario.

Sistema limpieza de gases

A la salida del espacio abierto hay dos ciclones de alta eficiencia conectados en serie, donde se separan la mayoría de las partículas. La temperatura en este punto era de alrededor de 400-500 ° C para evitar la condensación de alquitrán. El gas procedente de los ciclones es enfriado en un intercambiador de calor, donde los condensados, el agua y el alquitrán, son separados.

Después del intercambiador de calor, el gas enfriado pasa a través de un filtro para evitar daños en los aparatos de medición. Por último, a la salida del gas enfriado se mide su velocidad de flujo y luego es quemado antes de ser expulsado a la atmósfera.

Lecho	PCI (MJ/Nm ³)	Alquitrán (g/Nm ³)	Rendimiento gas (Nm ³ /kg)	Rendimiento gas (%)
Arena de silice	2,9	17	4,8	> 90
Dolomita 30%	7,4	1,5	5,3	>99
Olivina 30%	5,5	10	5	94,5
Olivina 100%	6	2	6	> 99

Tabla 4.2 Experimentos piloto Sancho [31].

4.3 Planta Xiao. 2006. Air gasification

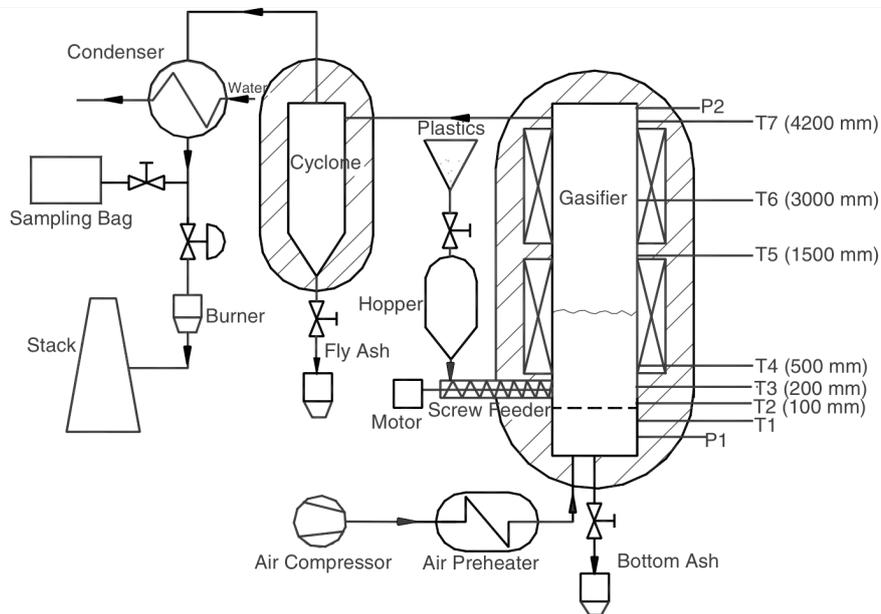


Figura 4.3: Planta piloto Xiao [84].

El sistema de esta planta piloto se divide en 4 partes: Gasificador, limpieza de gases, condensador del gas y muestre de gas.

El reactor es de lecho fluidizado con 4,2 m de alto y 10cm d.i.

La temperatura se regula mediante dos calentadores eléctricos de control individual (uno en el lecho y otro en el espacio abierto). Además se utiliza fibra para aislar, con objeto de minimizar las pérdidas de calor. Se disponen de transductores de presión y termopares.

Las partículas PP fueron introducidas en el lecho de gasificación mediante el tornillo sin fin, calibrado con un motor de velocidad variable que obtiene el residuo de una tolva. El alimentador de tornillo con un diámetro de 25 mm y localizado 70 mm por encima de la placa distribuidora fue refrigerado por agua con el fin de evitar que se funda el polipropileno y la consiguiente obstrucción de la ruta del combustible.

El agente gasificante, aire, fue suministrado por un compresor y se calienta a 400 C por un pre-calentador eléctrico. Tras alcanzar la temperatura de 400°C el aire caliente entra en el gasificador a través de un placa distribuidora. En esta planta piloto se estudiaron diferentes ratios de equivalencia.

El sistema de limpieza de gases consiste en un ciclón que separa las partículas y son recogidas en un recipiente. El gas limpio se refrigera para separar los productos condensables, como alquitrán y el vapor.

La sección de muestreo consiste en la toma de bolsas de muestreo para recoger el de gas producto que sale del refrigerador y así realizar el análisis fuera de línea.

El gas combustible se introduce en un quemador antes de expulsarlo a la atmósfera.

El gas producido tiene un poder calorífico en el rango de 5,2-11,4 MJ/Nm³. El contenido en alquitrán es bajo, el caso óptimo fue el de mayor ratio de equivalencia (0,45), obteniéndose un poder calorífico de 5,2MJ/Nm³, un rendimiento a gas de 3,9 Nm³/kg y un contenido de alquitrán de 250mg/Nm³.

4.4 Planta Xiao RSU gasification

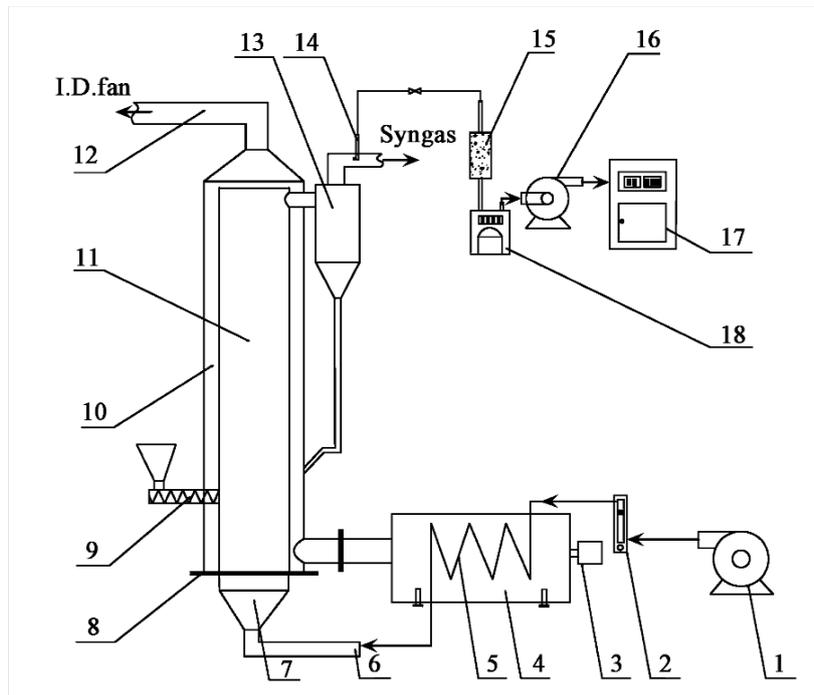


Figura 4.4: Planta piloto Xiao [85].

- | | | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 1: Turbina de captación de aire | 2: Medidor de flujo | 3: Quemador | 4: Cámara de combustión |
| 5: Precalentador de aire | 6: Entrada de aire para fluidización | 7: Caja de entrada de aire | |
| 8: Placa distribuidora | 9: Sistema de alimentación | 10: Canal de flujo caliente. | |
| 11: Reactor de lecho fluidizado | 12: Salido de flujo caliente. | 13: Ciclón | |
| 14: Punto de muestreo | 15: Filtro | 16: Bomba de muestreo | |
| 17: Analizador de gas producto | 18: Medidor de flujo | | |

Reactor de lecho fluidizado: 10cm d.i; 4m altura. El reactor es calentado por medio del flujo caliente de gas producido por el quemador.

La alimentación se introduce mediante un tornillo distribuidor de la alimentación que está situado 50 cm por encima de la placa distribuidora. La temperatura se controla mediante 2 termopares situados a 35cm y 2 metros respecto de la placa distribuidora. El lecho inerte es arena. El lecho es de arena de 0.7-1.0 mm de diámetro. El aire es precalentado en la cámara de combustión y enviado al gasificador a través del

distribuidor de aire.. El punto de muestreo de gas de síntesis se localiza después del ciclón.

4.5 Planta Gomez 2008

El sistema de alimentación consiste en dos tolvas con una válvula de cuchillo entre ellos. Las tolvas alimentan los dos tornillos sin fin, el primero, inmediatamente después de la tolva y el tornillo de inyección, enfriado con agua, a alta velocidad. El aire para la gasificación, puede ser calentado previamente en un calentador eléctrico de 7 kW.

Reactor de gasificación: 15 cm d.i; 1,40 m de alto. Espacio libre: 25 cm d.i; 2,15 m alto.

Agente gasificador: Aire

Lecho: Ofita y limestone. T^a Lecho: 700 - 850 °C

Alimentación: Orujillo.

Presión: 1 atm.

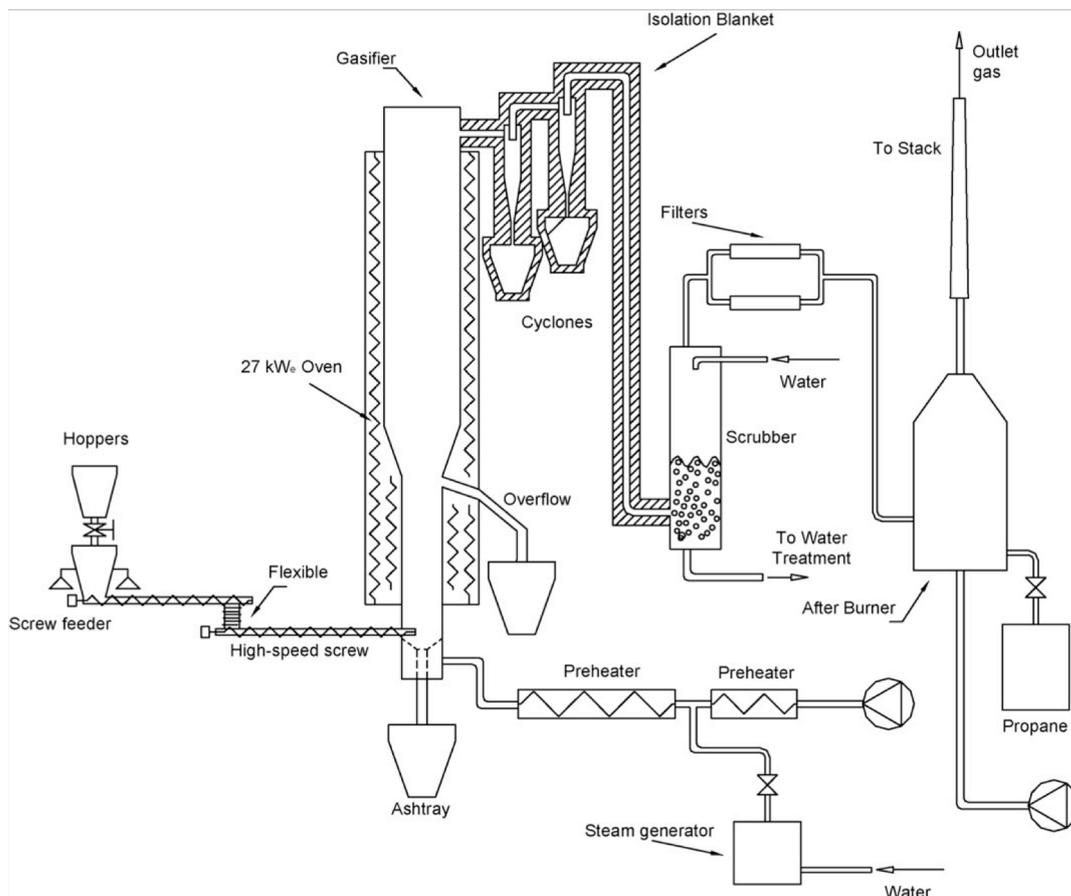


Figura 4.5: Planta piloto Gómez [86].

En la planta se demuestra que a pesar de poder conseguir buenos resultados, los contenidos de carbón, cloro y compuestos alcalinos hacen difícil cumplir los requisitos necesarios para el uso de las cenizas volantes. Por ello, es necesario tratar las cenizas física o térmicamente previo a su uso. Estos tratamientos incluyen lavado para eliminar el cloro y los compuestos alcalinos, baja temperatura de combustión para reducir los hidrocarburos poliaromáticos (PAH) y reducir la pérdida de encendido.

4.6 Planta piloto Pinto

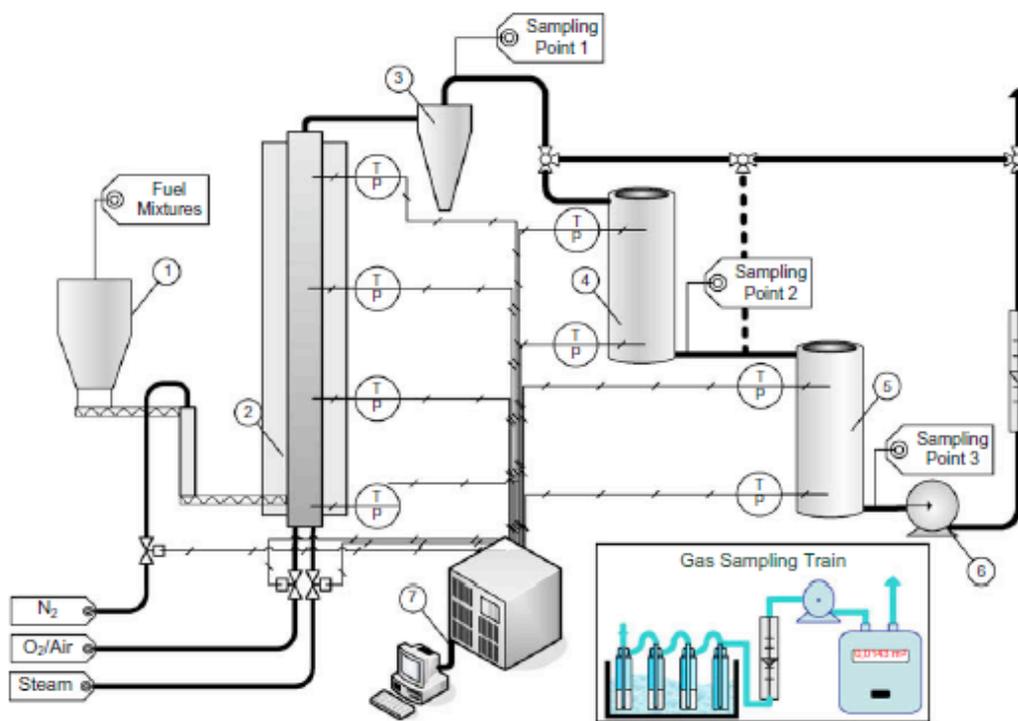


Figura 4.6: Planta piloto Pinto [87].

- 1: Tolva de combustible
- 2: Reactor de lecho fluidizado
- 3: Ciclón de limpieza
- 4: Reactor dolomita
- 5: Reactor catalítico secundario
- 6: Centrifugador
- 7: Monitor de información

- Diámetro interno: 200 mm sección cuadrada
- Altura lecho: -
- Altura total: 3700 mm
- Agente gasificador: Vapor + Aire/Oxígeno
- T^a Lecho: 850 °C
- Alimentación: Carbón + PE
- Factor Aire: 0.2
- Presión: 1atm.

Descripción:

El gasificador de lecho fluidizado fue hecho de acero refractario, sin ningún revestimiento, se opera a la presión atmosférica y se dispone calefacción eléctrica. El sistema de alimentación del gasificador fue con agua para refrigerar y para evitar la obstrucción causada por la pirólisis de la materia prima y una corriente de nitrógeno se utiliza para ayudar a la alimentación de residuos.

4.7 Planta piloto M.Pohoely

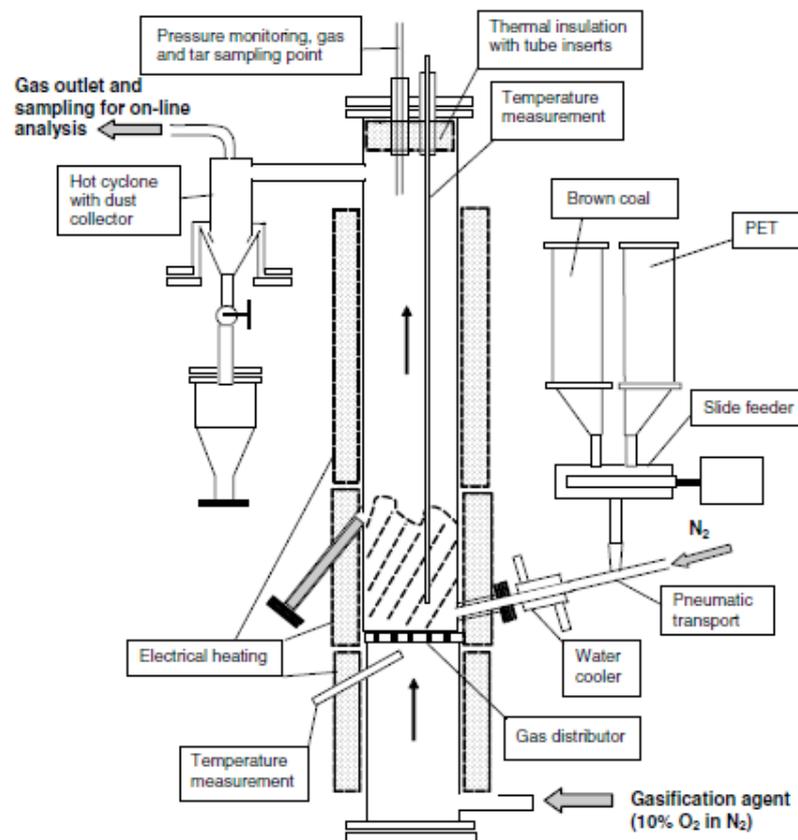


Figura 4.7 Planta piloto M.Pohoely [88].

Descripción:

El reactor es de acero inoxidable con resistencia a altas temperaturas, 1000 °C. El distribuidor esta a 290 mm de la entrada de aire de fluidización, que es 10% de O₂ en volumen de nitrógeno. El combustible es tomado de silos y arrastrada neumáticamente con N₂. Para evitar efectos indeseados de fusión de la PET en la línea de alimentación, un enfriador de agua es instalado en el tubo de alimentación. Combustible se suministra a 40 mm por encima del distribuidor de gas. La calefacción eléctrica externa tiene tres secciones: precalentamiento agente de gasificación, de lecho fluidizado y calefacción del freeboard. Por lo tanto, es posible el control de las temperaturas en las zonas respectivas de manera independiente.

- Diámetro interno: 93.6 mm
- Altura lecho: 500 mm
- Altura total: 1300 mm
- Agente gasificador: 10% de O₂ en volumen de nitrógeno.
- T^a Lecho: < 1000 °C
- Alimentación: Carbón + PET
- Factor Aire: 0.28
- Presión: 1 atm.

4.8 Planta Toshiro Tsuji 2008

En esta planta se ha investigado la gasificación de residuos plásticos mediante reformado con vapor. La alimentación ha consistido en aceites de polietileno de baja densidad (poliestireno, y Ni-Al₂O₃ como catalizador.

A pesar de que los aceites derivados de plásticos contienen muchos tipos de hidrocarburos pesados y aromáticos, consiguen gasificarse muy bien a una temperatura de 750°C con un ratio vapor/carbón de 3,5. La mayor ventaja de la gasificación de los aceites provenientes del plástico es el alto contenido del gas producto en hidrógeno, alcanzándose para el LDPE 72% y 68% para el PS. El uso de la tecnología de

reformado de vapor se ha justificado debido a que ocurre a temperatura relativamente baja y no requiere oxígeno puro.

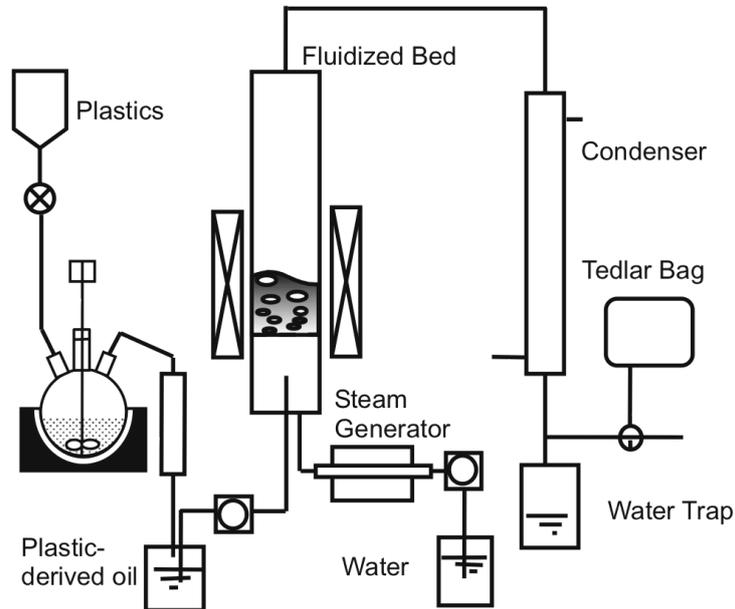


Figura 4.8 Planta piloto Tsuji [89].

El proceso consiste en 2 etapas: Primero se lleva a cabo la licuefacción del residuo plástico y posteriormente se realiza el reformado con vapor de la corriente ligero de aceite obtenido del proceso de descomposición térmica (DT) previo. Debido a que la reacción de reformado es endotérmica, parte de la fracción pesada obtenida junto a la fracción ligera en la DT es quemada para proveer el calor necesario.

Las características de la planta piloto son las siguientes:

- Temperatura: 600-800°C
- Ratio vapor/carbón: 3,5
- Reactor: 5,2 cm d.i; 60 cm alto.
- Masa de catalizador 80 g.

El producto gaseoso a la salida del reactor es condensado y separado del agua. Además se muestrea mediante bolsas de teflón en distintos intervalos y condiciones, observándose que: La conversión del carbón esta influenciada por la temperatura ya que la actividad catalítica depende fuertemente de la temperatura, incrementándose con la temperatura alcanzando su máxima conversión para ambos polímeros a 700°C (PS) y 750°C (PE). Esta diferencia es debido a que el PE aporta más hidrógeno.

El lecho fluidizado permite evitar la calcinación del catalizador, si el ratio vapor/carbón se mantiene mayor que 3. La calcinación cuando se utiliza lecho fijo ocurre de manera severa cuando se usa la tecnología de reformado con vapor.

Esta planta piloto tiene una alta eficiencia térmica ya que la temperatura requerida no es muy alta (máx. 800°C) y se obtiene por combustión de parte de la fracción descompuesta de los aceites plásticos, la fracción pesada. A continuación se muestra un diagrama de este proceso.

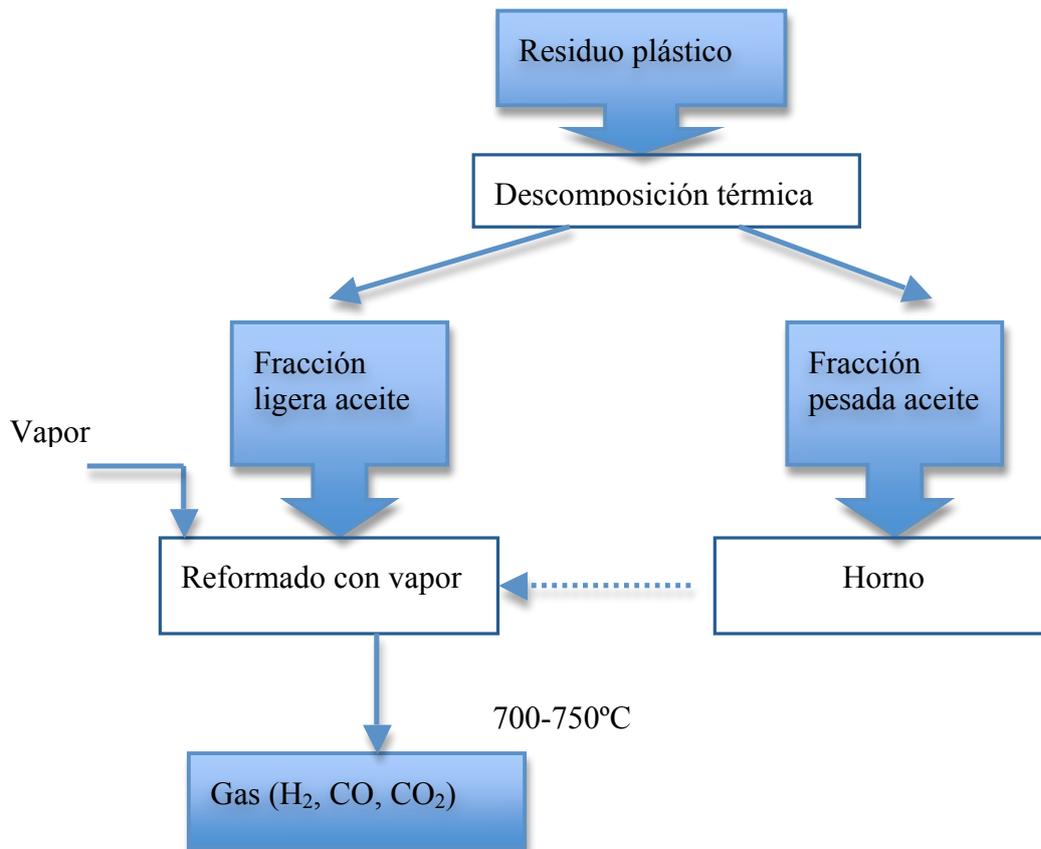


Figura 4.9: Diagrama proceso planta piloto Tsuji [89].

4.9 Planta Shoji 2000

La planta mostrada presenta dos sistemas principales, un sistema de gasificación y el posterior sistema de purificación. El reactor utilizado es un gasificador de lecho fluidizado

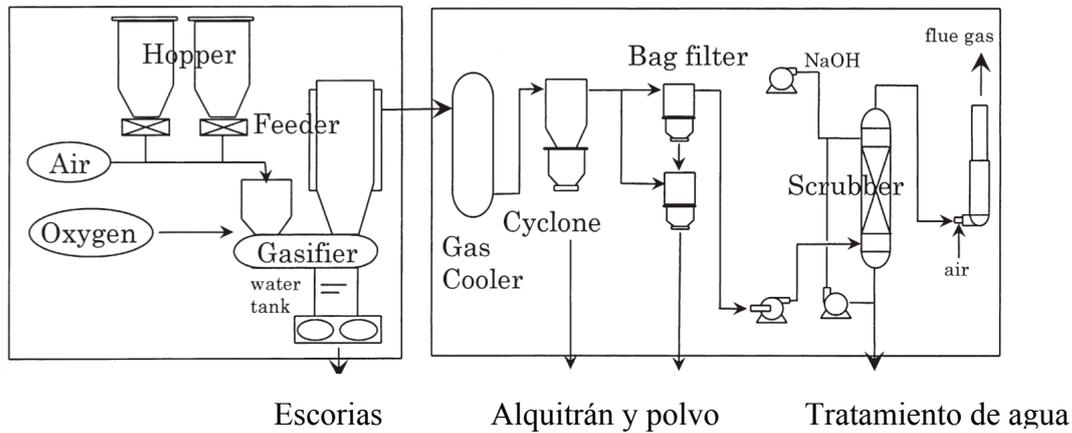


Figura 4.10: Planta piloto Shoji [18].

Reactor: 40 cm d.i. Consta de 2 zonas, zona pirolítica, zona de combustión parcial y zona de gasificación.

En el proceso de gasificación, los plásticos troceados son introducidos con aire, pirolizados y quemados parcialmente. Posteriormente se convierten a syngas. La ceniza contenida en los residuos es fundida, aunque en baja proporción, y eliminada como escoria.

El proceso de gasificación se precalienta hasta alcanzar la temperatura deseada mediante la combustión de (GLP) Gas licuado de petróleo hasta alcanzar 725°C en el reactor y 175°C en los filtros de bolsas mediante vapor. Cuando la temperatura es la deseada se modifica a combustión parcial aumentando el ratio de GLP y se comienza gradualmente a sustituir el GLP por residuo plástico.

Los resultados obtenidos, con ratios de oxígeno entre 0.4 y 0.7, muestran conversiones de carbón superiores al 90%. El poder calorífico inferior de los gases producto varía entre 4 a 7MJ/Nm³. El gas producido está compuesto principalmente por CO, CO₂, H₂, N₂ y pequeñas cantidades de CH₄ y C₂H₄. Cuando la concentración de oxígeno

aumenta, el de nitrógeno disminuye, por lo que el poder calorífico se ve menos disminuido y puede llegar a valores de hasta 10MJ/N^3 . Este gas obtenido es adecuado para turbinas de gas, generadores con motores de gas y para producto de gases comprimidos.

Tras la gasificación el gas pasa por el sistema de purificación, que consiste en una etapa de limpieza del gas mediante un ciclón y 2 filtros de bolsas. El ciclón separa ceniza y alquitrán y los filtros de bolsas separan las partículas finas y metales pesados como Hg, Cd, Pb, Cr, As y Ce. Es necesario usar 2 filtros ya que debido al tamaño tan pequeño ($<10\mu\text{m}$) el uso de un filtro no proporcionaría buenos resultados. A la salida de los filtros se hace pasar el gas por un separador agua en el que se produce la deshidrocloración.

5. ANEXO: RECICLADO DE LAS CENIZAS

Las cenizas juegan un papel fundamental en el desarrollo económico-sostenible del proceso de gasificación. Los costes relativos a la eliminación en vertederos representan un gran porcentaje del coste global del proceso, por lo que desarrollando aplicaciones o usos a estas cenizas, se conseguirá reducir su coste o incluso obtener beneficio de las mismas [86]. Actualmente existen 3 métodos principales de utilización de cenizas:

- Uso como combustible: Combustión junto a carbón, biomasa... para producir energía en plantas energéticas.
- Uso en construcción: Las cenizas volantes finas pueden usarse como sustituto del cemento en el hormigón, siendo una opción muy atractiva, sin embargo, pocas veces se cumplen los estrictos requisitos de las especificaciones. Por ello, existen otras aplicaciones con requisitos menos severos como estabilizadores de suelo, base para carreteras, aditivo estructural de asfalto o productos de asfaltos, ladrillos ligeros o agregados sintéticos.
- Uso en agricultura: Directamente como fertilizante o mejorador del suelo. Por ello su almacenamiento en vertederos puede considerarse una forma de uso, pero en los próximos años los costes de verter residuos esta previsto que se incrementen notablemente.

A pesar de las posibilidades aplicables a las cenizas, los contenidos de carbón, cloro y compuestos alcalinos hacen difícil cumplir los requisitos necesarios para el uso de las cenizas volantes. Tal y como se ha comentado anteriormente, por lo que se debería calcular los costes asociados a estos tratamientos para que, mediante un estudio, se verifique la viabilidad o inviabilidad de estos usos.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] DIRECTIVA 2008/98/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directiva. Diario Oficial de la Unión Europea.
eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:312:0003:0030:ES:PDF
- [2] Arena, U., Mastellone, M.L., 2005. Fluidized pyrolysis and gasification of solid wastes. In: Proceedings of Industrial Fluidization South Africa 2005. The South African Institute of Mining and Metallurgy, pp. 53–68, ISBN 1-919782-83-0.
- [3] Arena, U., Romeo, E., Mastellone, M.L., 2006. Fluidized bed gasification of solid wastes: analysis of possible deviations of the main process variables. In: Winter, F. (Ed.), Proceedings of the 19th International Conference on Fluidized Bed Combustion. May 21–24, Vienna, Austria.
- [4] Babu, S.P., 2006. Perspectives on Biomass Gasification, Thermal Gasification of Biomass. IEA Bioenergy Agreement Task 33, Work Shop No.1.
- [5] Dayton, D., 2002. A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction, Milestone Completion Report, NREL/TP-510-32815 (Project No. DE-AC36-99-GO10337). National Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA.
- [6] Klein, A., Whiting, K., Archer, E., Schwager, J., 2004. Gasification and pyrolysis: what is the current situation for waste management. Waste Management World, 71–75. September.
- [7] Higman, C., van der Burgt, M., 2003. Gasification. Gulf Professional Publishing.
- [8] Malkow, T., 2004. Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. Waste Management 24, 53–79.
- [9] Nieminen, M., 2004. Fluidized Bed Gasification, Gas Cleaning and Fuel Gas Utilization Systems, Thermal Gasification of Biomass (2001–2003). IEA Bioenergy Agreement Task 33, Technology Brief.
- [10] Juniper Consultancy Services Ltd., 2007. Pyrolysis and Gasification Factsheet.
- [11] Zainal, Z.A. et al. School of Mechanical engineering University Sains Malaysia. Penang: Biomass & Bioenergy. 2002. Págs. 283-289. 23
- [12] E. Kantarelis, P. Donaj, W. Yang, A. Zabaniotou. Sustainable valorization of plastic wastes for energy with environmental safety via High-Temperature Pyrolysis (HTP) and High-Temperature Steam Gasification (HTSG). Journal of Hazardous materials. 2009.
- [13] Estudio de la influencia de diferentes variables de operación, sobre los productos obtenidos en el proceso co-gasificación de harinas cárnicas con hulla, en un reactor de lecho fluidizado. Lorena Gasco Pérez. 2009.

- [14] Stevens, D. J. Hot gas conditioning: Recent Progress with Larger-scale biomass gasification systems. Pacific Northwest National Laboratory. Midwest Research Institute Battelle. National Renewable Energy laboratory, 2001. NREL/SR-510-29952
- [15] Kurkela, E. Review of finnish biomass gasification technologies. Technical research of Finland. S.l.: OPET report 4, 2002.
- [16] Kovacic GJ, Knill K.J (1994) Numerical simulation coal gasification reactors. *ASTM* 18:101–106.
- [17] Shiraha M, Fujii K, Harada A, Nozoe S, Suzuya S, Hirao M, Takano H (1991) Characteristics of a 36 T/D oxygen-enriched air-blown cyclone gasifier. *Trans JSME* 57:225–232.
- [18] Waste plastics recycling by an entrained flow gasifier. Takatoshi Shoji, Kenjiro Shindoh, Hironori Ozaki, Atsushi Sodeyama. *Chemical feedstock recycling*. 2000.
- [19] Umberto Arena, Lucio Zaccariello, Maria Laura Mastellone. Tar removal during the fluidized bed gasification of plastic waste. *Waste Management* 29 (2009) 783–791
- [20] Devi, L., Ptasinski, K.J., Janssen, F.J., 2003. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy* 24.
- [21] Narvaez, I., Orío, A., Aznar, M.P., Corella, J., 1996. Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of produced raw gas. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35.
- [22] Gil, J., Caballero, M.A., Aznar, M.P., Corella, J., 1999. Biomass gasification with air in a fluidized bed. Effect of the in-bed use of dolomite under different operating conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38.
- [23] Pinto, F. et al. Effect of experimental conditions on co-gasification of coal, biomass and plastics wastes with air/steam, mixtures in a fluidized bed system. INETI-DEECA. Lisboa. *Fuel*, 2003. Págs 1967-1976. 82
- [24] Arena, U., et al. Fluidized bed gasification of waste-derived fuels. *Waste Management* (2010), doi:10.1016/j.wasman.2010.01.038
- [25] Mastellone, M.L. Arena, U., 2008. Olivine as a tar removal catalyst during fluidized bed gasification of plastic waste. *AIChE Journal* 54, 1656–1667.
- [26] Corella, J., Aznar, M.P., Gil, J., Caballero, M.A., 1999. Biomass gasification in fluidised bed: where to locate the dolomite to improve gasification. *Energy and Fuels* 13,1122–1127.
- [27] Kinoshita, C.M., Wang, Y., Zhou, J., 1994. Tar formation under different biomass gasification conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 29, 169–181.
- [28] Stiegel, G.J., Maxwell, R.C., 2001. Gasification technologies: the path to clean, affordable energy in the 21st century. *Fuel Processing Technology* 71, 79–97.
- [29] Dogru, M., Howrath, C.R., Akay, G., Keskinler, B., Malik, A.A., 2002. Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier. *Energy* 27, 415–427.

- [30] Shrestha, J.N. Bhattari, R.N. Bhatari, T.N. Report on National training of trainers course on wood energy. Wathmandu. Nepal. S.n, 2001.
- [31] Catalytic Air Gasification of Plastic Waste (Polypropylene) in Fluidized Bed. Part I: Use of in-Gasifier Bed Additives. Jesús A. Sancho, María P. Aznar, and José M. Toledo. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47 (4), pp 1005–1010
- [32] Yu-Hong Qin, Jie Feng, Wen-Ying Li. Formation of tar and its characterization during air–steam gasification of sawdust in a fluidized bed reactor. 2009. *Fuel*. doi:10.1016/j.fuel.2009.08.009
- [33] Rapagna S, Jand N, Kiennemann A, Foscolo PU. Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass Bioenergy* 2000;19(3):187–97.
- [34] Devi, L., Craje, M., Thune, P., Ptasinski, K.J., Janssen, F.J.J.G., 2005. Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifier: catalyst characterization. *Applied Catalysis* 294, 68–79.
- [35] Pfeifer, C., Rauch, R., Hofbauer, H., 2004. In-bed catalytic tar reduction in a dual fluidized bed biomass steam gasifier. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43, 1634–1640.
- [36] Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier. *Energy Conversion and Management*, Volume 48, Issue 3, March 2007, Pages 778-786
- [37] Geldart D, *Types of Gas Fluidization*, Powder Technology, 7, 1973.
- [38] Chase, G G., 2004, “Elutriation”. *Solids Processing Course Notes*. Akron University, Akron, Ohio.pp. 61-67
- [39] Smolders, K. y Baeyens, J., 1998, “The transport disengaging height in fluidized beds”. *Powder Handling and Processing*, N°10, pp. 27-36
- [40] Jenkins BM, Baxter LL, Miles TR, Miles Jr TR, Oden LL, Bryers RW, et al. Composition of ash deposits in biomass fuelled boilers: results of full-scale experiments and laboratory simulations. In: Paper presented at the 1994 international ASAE summer meeting, Kansas City, Kansas, June 19–24, 1994
- [41] Levin EM, Robbins CR, McMudie HF. *Phase diagrams for ceramists*, vol. 1. The American Ceramic Society, Inc.; 1964. 87p.
- [42] Gluckman MJ, Yerushalmi J, Squires AM. Defluidization characteristics of sticky materials on agglomerating bed. In: Keairns DL, editor. *Fluidization technology*, vol. 2, 1976, p. 395–422.
- [43] Yerushalmi J, Kolodney M, Graff RA, Squires AM. Agglomeration of ash in fluidized-beds gasifying coal-godel phenomenon. *Science* 1975;187(4177): 646–8.
- [44] Ergun S. Fluid flow through packed columns. *Chem Eng Prog* 1952;48:89–94.
- [45] Liss B, Blake TR, Squires AM, Bryson R. Incipient defluidization of sinterable solids. In: Kunii D, et al., editors. *Fluidization IV*; 1984. p. 249–56.

- [46] Moseley JL, O'Brien TJ. A model for agglomeration in a fluidized-bed. *Chem Eng Sci* 1993;48(17):3043–50.
- [47] Malte Bartels, Weigang Lin, John Nijenhuis, Freek Kapteijn a, J. Ruud van Ommen. Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention. *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008) 633– 666
- [48] Van der Drift A, Olsen A. Conversion of biomass, prediction and solution methods for ash agglomeration and related problems. Report ECN-C–99- 090, 1999.
- [49] Zintl F, Ohman T. Alkali-induced particle agglomeration and bed-defluidization on CFB-combustion of biomass—test of common and alternative bed materials. Biomass for energy and industry. In: Kopetz W, Palz C, Ferrero, editors. Proceedings of the international conference, Würzburg, Germany, 8–11 June 1998. Rimpark Germany: C.A.R.M.E.N.; 1998. p. 1581–4.
- [50] Korbee R, Lensselink J, van Ommen JR, Nijenhuis J, van Gemert M, Haasnoot K. Early Agglomeration recognition system—EARS: from bench-scale testing to industrial prototype. ECN (Energy Research Centre of the Netherlands) Report ECN-C–04-052 (2004).
- [51] Hasler, Ph., Buehler, R. Nussbauner, Th. “Evolution of gas cleaning technology for biomass” *Biomass for energy and Industry*. 1998. 272-277
- [52] García Ibañez, P. García Ybarra, P.L. “Nuevas tecnologías para un desarrollo sostenible. El proceso de gasificación aplicado a un combustible renovable, la biomasa” *Revista Ambiental*. Nº 14. Febrero 2000.
- [53] *Industrial air pollution handbook*. Mc-Graw Hill Company. Albert Parker. 1998
- [54] <http://www.flotech.com/biogas.htm>
- [55] “Biomass gasification” Instituto de diversificación y ahorro energía. Madrid 2007
- [56] Konemann, H. “Technical information paper”. Dahlman Filter technology. 2001.
- [57] Boerrigter H, Paasen van SVB, Bergman PCA, Konemann JW, Emmen R, Wijnands A. “OLGA” Tar removal technology Dahlman Industrial Group; 2005.
- [58] Bergman PCA, Paasen van SVB, Boerrigter H. The novel “OLGA” technology for complete tar removal from biomass producer gas. In *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*, Expert meeting, Strasbourg, France; 2002.
- [59] Echeverri Londoño, C.A. “Diseño óptimo de ciclones” Medellín. 2006
- [60] Perales, J.F. 2002 “Desulfuración de gas de síntesis a alta temperatura y presión por absorción en óxidos regenerables. Tesis doctoral, Abril 2002. UPC
- [61] Microsoft Encarta 2009. Enciclopedia virtual.
http://es.encarta.msn.com/encyclopedia_761553604_2/Plásticos.html
- [62] Polímeros, J. Areizaga, M. Cortázar, J. Elorza, J. Iruiñ, Editorial Síntesis, Madrid 2002.

- [63] Introducción a la química de los polímeros. Seymour, Raymond B. Barcelona: Reverté, D.L.1997.
- [64] Enciclopedia Salvat 2010 online.
- [65] Ingeniería de la producción y transformación de polímeros Alemán Vega, José. Madrid : Instituto de Plásticos y Caucho, D.L.1975
- [66] Plastics extrusion technology. Friedhelm Hensen ; with contributions from U. Berghaus et al. Munich. Hanser ; Cincinnati : Hanser/Gardner, cop. 1997
- [67] Busquedas mediante internet de procesos de transformación de plásticos.
- [68] Polímeros: Estructura, Propiedades y Aplicaciones. Ernesto Ureta. México: Limusa, co. 1996.
- [69] Plastics additives handbook. Hans Zweifel; with contributions by St. E. Amos et al. Munich. Hanser, cop. 2001
- [70] Búsquedas mediante internet de los materiales descritos en las aplicaciones.
- [71] Plastics : Materials and processing. A. Brent Strong. Upper Saddle River, New Jersey ; Columbus, Ohio : Prentice Hall, cop. 2000
- [72] ANAIP: Asociación española de industriales de plásticos. 2009. <http://www.anaip.es/>
- [73] Búsqueda en internet de gráfico de la producción de plásticos.
- [74] Chart Chiemchaisri, Boonya Charnnok a, Chettiyappan Visvanathan. Recovery of plastic wastes from dumpsite as refuse-derived fuel and its utilization in small gasification system. Bioresource Technology 2009
- [75] Manejo y reciclaje de los residuos de envases y embalajes. Proyecto Sedue/PNUD/ONUDI/DP/MEX/91/008. Juan Antonio Careaga 1993.
- [76] Búsqueda en internet de datos de poder calorífico.
- [77] Gasificación de Residuos. Conversión Energética. CIEMAT. 2005
- [78] Tratamiento y valorización energética de residuos. Xavier Elías Castells. Ediciones Díaz de Santos. 2005
- [79] The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. Energy Research Group, Aston University Birmingham. Fuel 1995. Págs. 631-653. N°74
- [80] Modificaciones propias del autor del proyecto. José Manuel León.
- [81] Búsqueda en internet.
- [82] Xiao, G., Chi, Y., Ni, M.J., Miao, Q., Zhu, W.L., Jin, Y.Q., Cen, K.F., 2006. Fluidized bedgasification of PE plastic in municipal solid waste. Journal of Chemical Industry and Engineering 57 (1), 146–150.

- [83] Mastral FJ, Esperanza E, Berrueco C, Juste M, Ceamanos J. Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inerte atmosphere and in air-nitrogen mixtures. 2003.
- [84] Rui Xiao a,* , Baosheng Jin a, Hongcang Zhou b, Zhaoping Zhong a, Mingyao Zhang. Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier. *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 778–786
- [85] Xiao G, Jin B, Zhong Z, Chi Y et al. 2007. Experimental study on MSW gasification and meeting technology. *Journal of Environmental Sciences*. *Journal of Environmental Sciences* 19(2007) 1398–1403
- [86] Plant optimisation and ash recycling in fluidised bed waste gasification. *Chemical Engineering Journal, Volume 146, Issue 2, 1 February 2009, Pages 227-236*. A. Gómez-Barea, L.F. Vilches, C. Leiva, M. Campoy, C. Fernández-Pereira
- [87] Pinto F., André R.N., Franco C., Lopes H., Gulyurtlu I., Cabrita I. Co-gasification of coal and wastes in a pilot-scale installation 1: Effect of catalysts in syngas treatment to achieve tar abatement. *Fuel* 2002;81:291–7.
- [88] Pohorely M., Vosecky M. et al. Gasification of coal and PET in fluidized bed reactor.
- [89] Toshiro Tsuji. Akito Hatayama. Gasification of waste plastics by steam reforming in a fluidized bed. *Chemical feedstock. Techniques* 7. 2009.
- [90] Guo, D.Y. et al. The optimizing design of downdraft gasifier to reducing tar content and preventing slag. *Pyrolysis and gasification of Biomass and waste*. S.l.: A.V. Bridgwater 2002. 50, págs. 487-492.
- [91] Maniatis, K. Progress in biomass gasification an overview. Directorate General for Energy and transport. European Commission. Brussels. A.V. Bridgwater.
- [92] Malik, A. Thermal treatment of biomass using downdraft gasification. *Pyrolysis and gasification of biomass and waste*. S.l.: A.V. Bridgwater, 2002, 60. Págs 593-602.
- [93] Midilli, A. Et al. Hydrogen production from sewage sludge via a fixed bed gasifier product gas. *Mechanical Engineering Department. University of Nigde. Nigde: International Journal of Hydrogen Energy*, 2002. Págs. 1035-1041. 27.
- [94] T.A. Milne, R.J. Evans, N. Abatzoglou, Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation and Conversion. NREL/TP-570-25357 <http://www.nrel.gov/docs/fy99osti/25357.pdf>, 1998.
- [95] Nuñez Fernández, A. “Almacenamiento, alimentación y transporte de sólido en plantas de áridos” 2002.
- [96] *Revista de Plásticos Modernos*, Vol. 97 Número 635 (Mayo 2009). Página 382. Artículo: Ford recorta el peso de los guardabarros del Kuga gracias a las resinas Noryl GTX.
- [97] *Revista Plásticos modernos*. Septiembre 2009

[98] A. Ponzio, S. Kalisz, W. Blasiak, Effect of operating conditions on tar and gas composition in high temperature air/steam gasification (HTAG) of plastic containing waste, *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 223–233.

[99] Sun, L. Xun, M. Sun, R. M. Secondary decomposition of pyrolysis gas for hydrogen rich gas production. Pyrolysis and gasification of biomass and wastes. Proceedings of an expert meeting. Strasbourg, s.n, 2002.

[100] Suzuki T, Takahashi M, 2002. Development of fluidized bed gasification and swirl-flow meeting process for municipal solid waste. 2nd International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control, Seoul, Korea.

[101] Xiao G, Chi Y, Ni M J et al., 2007. Fluidized-bed pyrolysis and gasification of waste paper in MSW. *Journal of Engineering Thermo-physics.*