

OBTENCION DE COMBUSTIBLES O PRECURSORES MEDIANTE PROCESOS DE RECICLAJE QUIMICO DE RESIDUOS

Dan Libotean

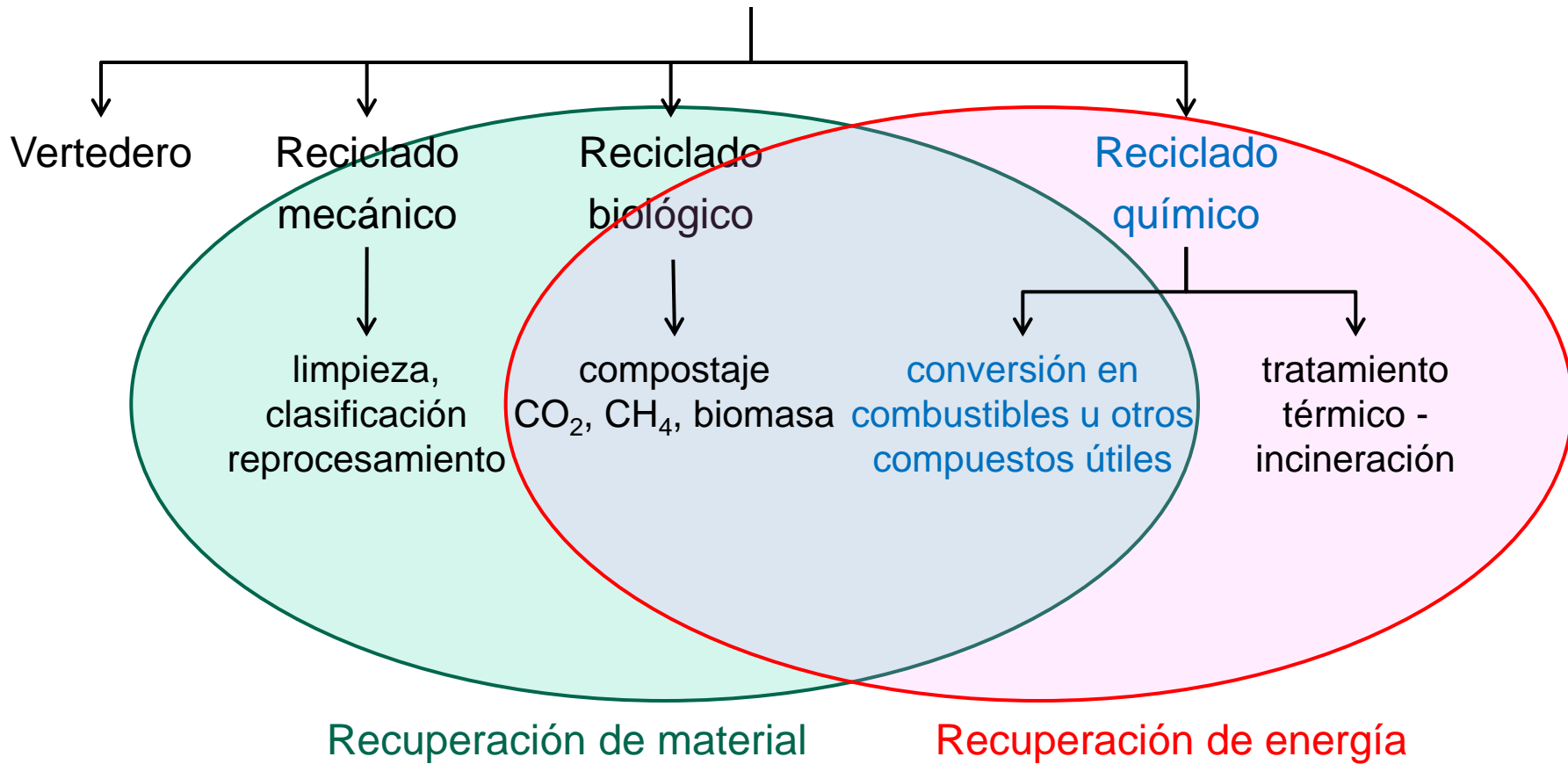
dlibotean@grinyo.com



Sumario

1. Métodos de gestión de residuos
2. Residuos generados y tratados en EU27
 - i. Residuos sólidos urbanos
 - ii. Residuos de plástico
3. Métodos de reciclado químico
 - i. Gasificación
 - ii. Craqueo
 - Térmico
 - Hidrocraqueo
 - Catalítico
 - Planta de obtención de combustible diesel - SANEA

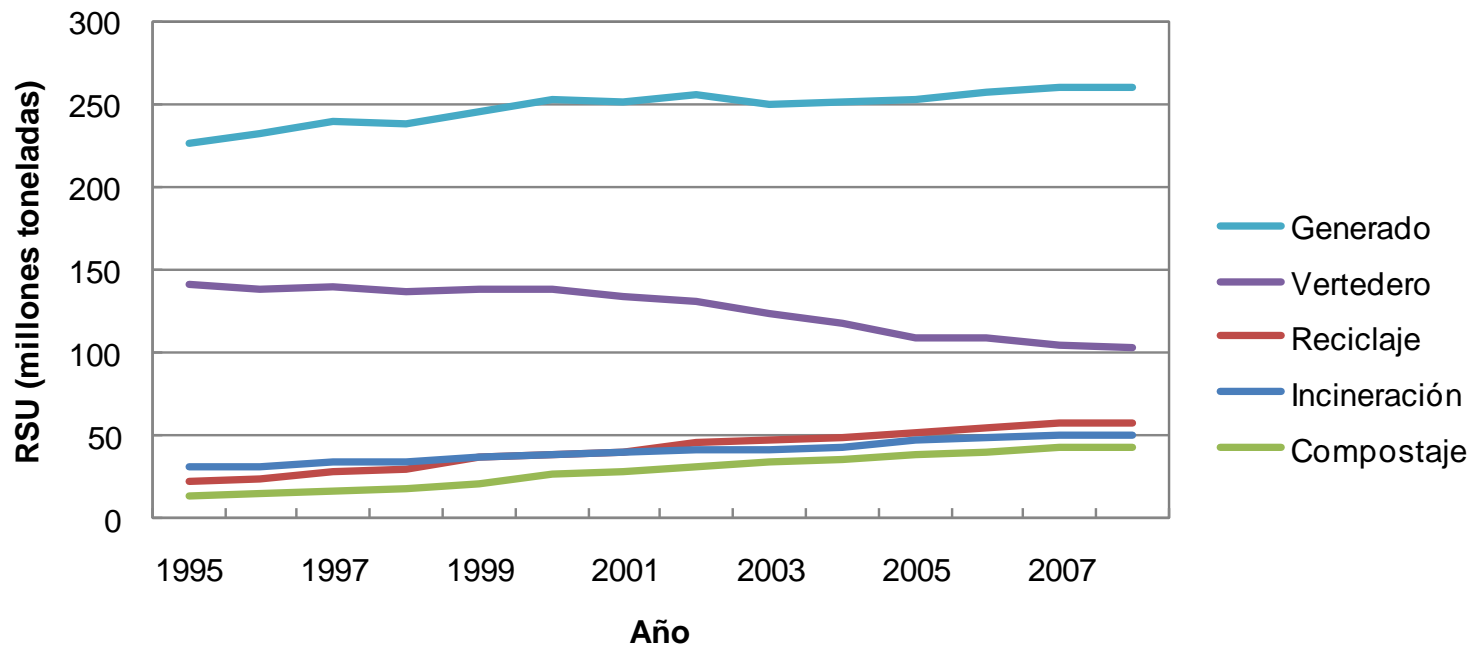
Métodos de gestión de residuos



Residuos generados y tratados en EU27*

SECTOR ECONÓMICO	2004	2006	2008
Agricultura, silvicultura, pesca y acuicultura	169,1	173,4	45,1
Minería y canteras	862,2	740,7	729,8
Manufactura	380,0	360,1	342,7
Suministro de electricidad, gas, vapor y AC	110,1	195,5	90,9
Captación, depuración y distribución de agua	8,8	8,5	21,6
Recogida, tratamiento y eliminación de residuos	109,2	121,3	120,9
Construcción	898,5	969,7	887,0
Servicios (hogares, empresas) y venta al por mayor	163,2	175,9	162,8
Residuos domésticos	211,0	215,4	221,3
Otros	2,1	0,4	0,4
TOTAL GENERADO	2913,9	2961,0	2622,4
Tratamiento de residuos (vertedero + reciclado)	2352,7	2466,1	2397,0

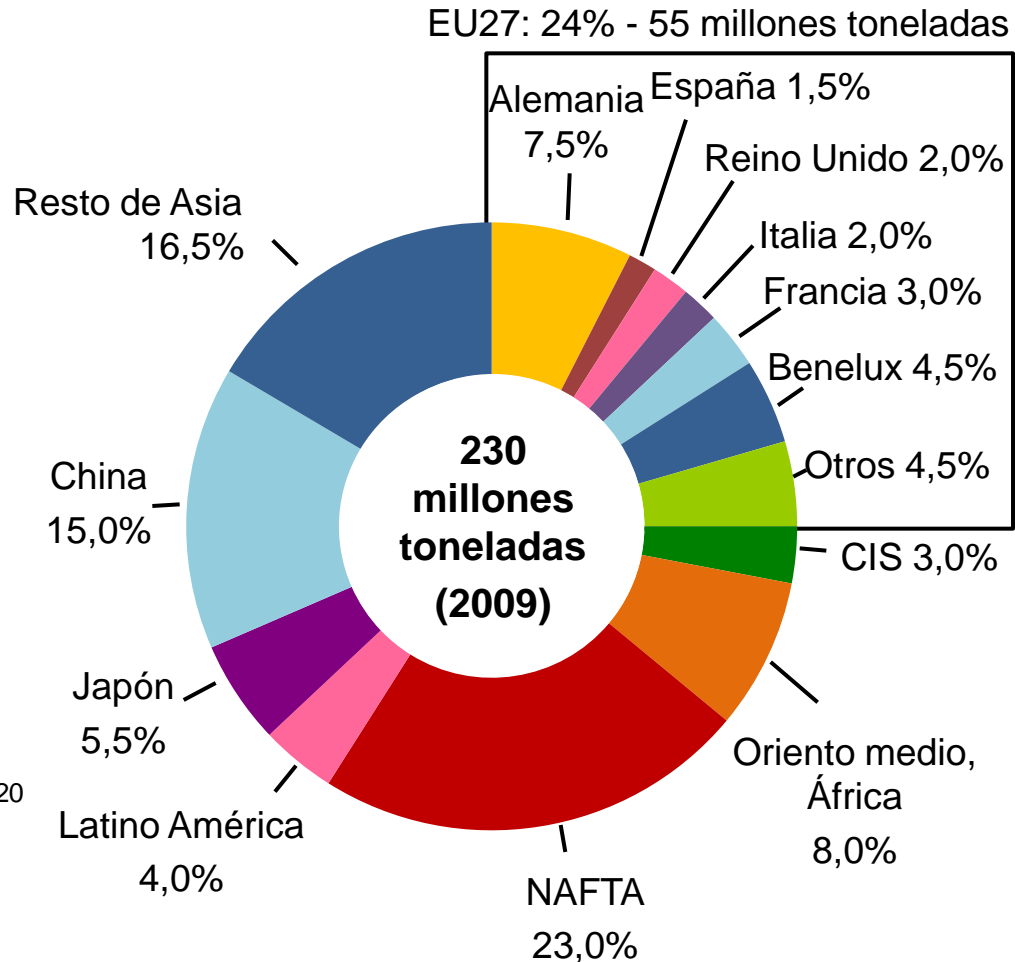
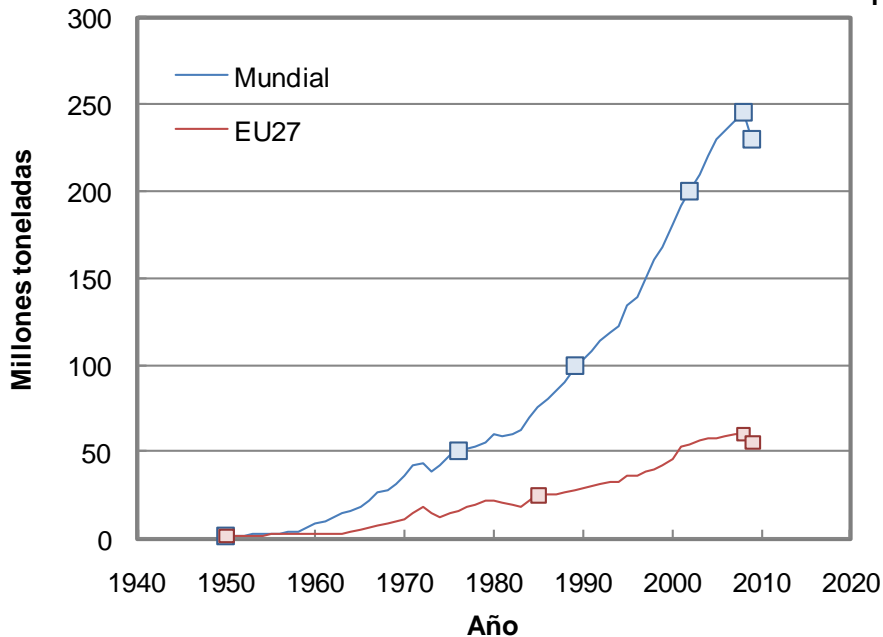
Residuo sólido urbano en EU27



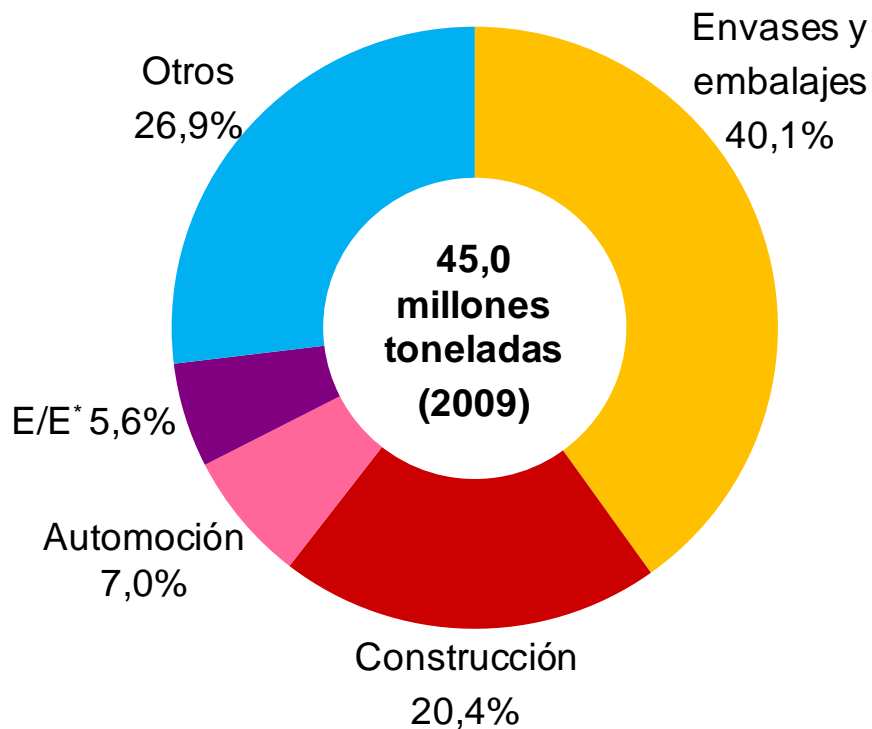
	1995		2008
Vertedero	62%	↘	40%
Recuperado (reciclado o tratado)	15%	↗	40%
Incinerado	14%		20%

Producción de plásticos

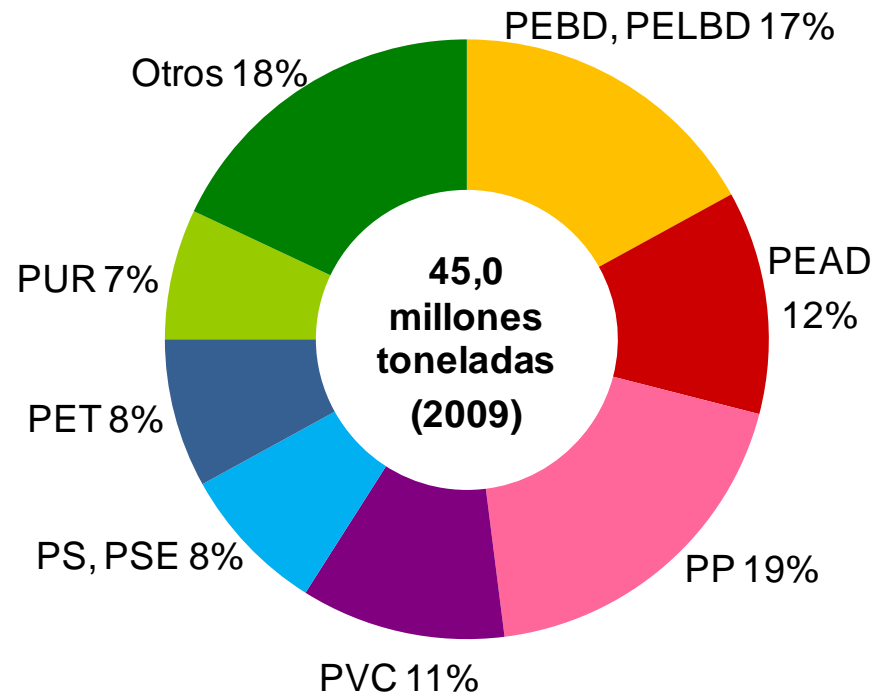
Incremento ~10% por año
 Incremento ~6% por año



Demanda de plásticos en EU27



* Sector Eléctrico y Electrónico



Termoplásticos: PE, PP, PS, PVC, PS, PET

Termoestables: PUR, siliconas, resinas epoxi

Ciclo de vida de los plásticos en EU27

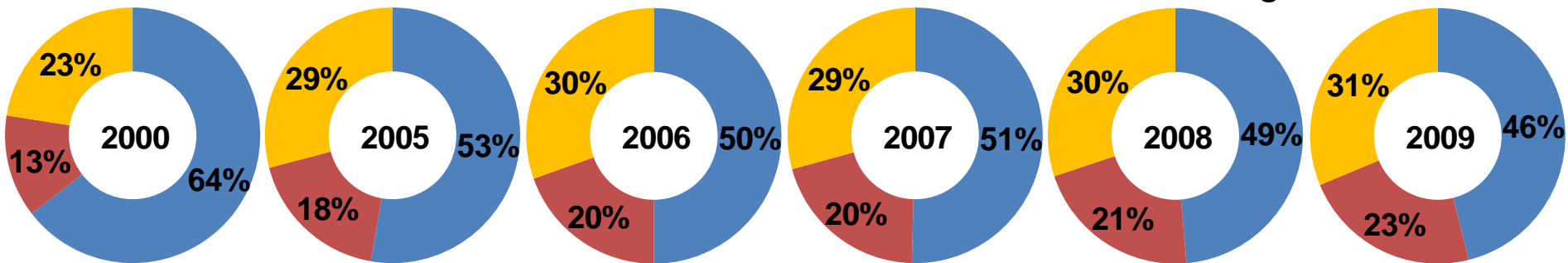
Millones toneladas

	2000	2005	2006	2007	2008	2009
Demanda	36,8	47,5	49,5	52,5	48,5	45,0
Residuo generado	19,5	22,0	23,0	24,6	24,9	24,3

■ No recuperado

■ Reciclado

■ Recuperación energética



Métodos de reciclado químico

1. Gasificación

oxidación parcial → gas de síntesis (CO + H₂)

2. Despolimerización

Transformación en los monómeros originales

(influencia de un disolvente - reactivo)



Polímeros de condensación

- hidrólisis
- alcoholisis
- glicolisis

Transformación en compuestos útiles

(aporte de calor, sin otro reactivo químico)



Poliolefinas

- craqueo
término
hidrocraqueo

catalítico

1. Gasificación

- proceso de transformación de los materiales carbonosos en gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$), en atmosfera controlada de O_2 o H_2O_v
- temperaturas elevadas $700\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$; parámetro mas influyente
- $T \nearrow$ aumenta la **conversión**, favorece la **formación de H_2**
disminuye la **formación de hidrocarburos, carbón, alquitranes**
- mezcla de **residuos de plástico** – hasta **85%** de conversión
- **co-gasificación** de mezclas de plástico y biomasa
 - evitar problemas de alimentación de plásticos
- se pueden emplear **catalizadores**, ej. dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

2.A. Craqueo térmico

- **descomposición** química de materia orgánica en **ausencia de O₂**
- temperaturas **350-900 °C**
- gama muy amplia de productos (materia prima, condiciones de proceso)
 - residuo sólido (cera o coque)
 - fracción condensable (35-360 °C – gasolina, gasoil, aceites)
 - gases no condensables
 - hidrocarburos insaturados
- T ↗ aumenta **la conversión en gases y líquidos**
aumenta la **ramificación**, **aromatización** y **ciclización** (T > 450 °C)
distribución amplia de cadenas de C
- tiempo de residencia ↗ aumenta la **conversión en volátiles**
no influye sobre las **propiedades**

2.A. Craqueo térmico

	Materia prima	Temperatura	Fracciones obtenidas		
			S	L (C ₅ -C ₂₈)	G (C ₁ -C ₄)
Walendziewski et. al. 2001	PE, PS	410-430 °C	2-30%	55-80%	20-30%
Miskolczi et. al. 2004	HDPE	400-450 °C	20-95%	3-75%	2-6%
Miskolczi et. al. 2004	PE, PP, PS, PA, PEP, PUR	490-550 °C	45-90%	g. 5-20% d. 5-30%	1-6%
Walendziewski 2005	PE, PP, PS	420-480 °C	5-10%	82-85%	7-10%
Demirbas 2009	biomasa	350-600 °C	20-40%	30-40%	10-20%
Miskolczi et. al. 2009	HDPE, PP, PS, PVC	530 °C	40-65%	g. 18-25% d. 15-32%	3%
Miskolczi et. al. 2009	residuo plástico	520 °C	5%	g. 20-30% d. 17-20%	45-60%
Jae et. al. 2010	biomasa	600 °C	10-35%	45-67%	20%

2.A. Craqueo térmico

contenido de **PVC** en la materia prima

VENTAJAS

- **energía del enlace C-Cl** inferior a C-C o C-H
- temperatura inferior para la deshidrocloración → **radicales**
- inician la **descomposición de otras** poliolefinas
- **Gases:** no afecta la **composición en hidrocarburos**
- **Gasolina:** incrementa el **octanaje, contenido de aromáticos**
- **Gasoil:** no afecta el **POFF**, la **viscosidad**, el **índice de cetano**
- **Sólido:** disminuye el **peso molecular, punto fusión, punto de inflamabilidad, densidad**

DESVENTAJAS

- **Gases:** genera **compuestos tóxicos** (dioxinas, furanos), incrementa la **acidez (HCl)**
- **Gasolina:** aumentan las **propiedades corrosivas**
- **Gasoil:** aumentan las **propiedades corrosivas**
- **compuestos halogenados** → **venenos** para los catalizadores

2.A. Craqueo térmico

biomasa

- polisacáridos $(C_6H_{10}O_5)_n$: **celulosa**, **hemicelulosa**

- **lignina**: **estructuras aromáticas transconectadas** de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos

- productos: gas, **bioaceite**, residuo sólido

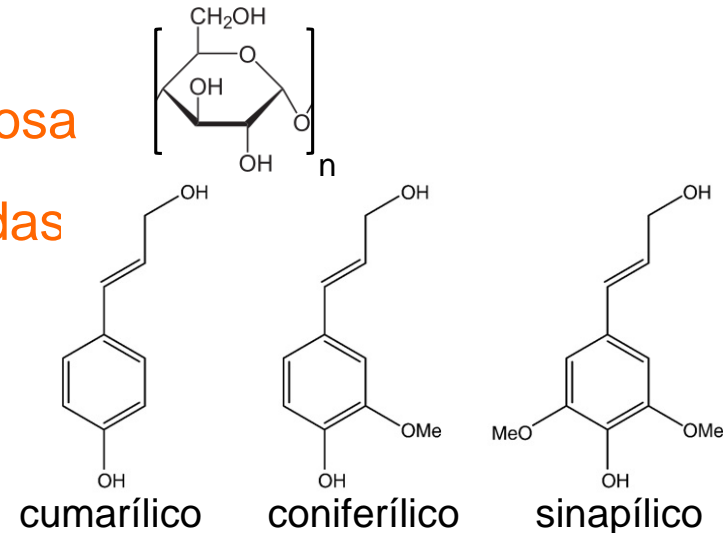
- mezcla compleja de **hidrocarburos oxigenados**

 - fracción fenólica – punto final en el mecanismo de despolimerización

 - **densidad de energía** < combustibles convencionales

- **densidad** y **viscosidad** alta

- moléculas **polares** – afinidad para agua (**15-30%**)



2.B. Hidrocraqueo

- proceso de **craqueo catalítico** en presencia de H_2
 - temperaturas: **150-400 °C**, presión parcial de H_2 : **30-100 bares**
 - **eliminación de heteroátomos** (S, N, P, X)
formación de **hidrocarburos saturados**
- productos de proceso: etano, GLP, gasolina o diesel
- **rendimientos** cercanos al **85%**
- se pueden emplear **disolventes** para ayudar el mezclado y la reacción
 - 1-metilnaftaleno, tetrahidronaftaleno, decahidronaftaleno
- **catalizadores**: metales de transición (ej. Pt, Ni, Mo, Fe) soportados sobre matrices ácidas (ej. alúmina, sílica-alúmina, zeolita, etc.)
- el uso de **hidrogeno a altas presiones**: costoso, medidas de seguridad

2.C. Craqueo catalítico

- disminuye la **temperatura** y el **tiempo de reacción**
- aumenta las **conversiones** en productos de interés
- influye sobre la **cinética** y el **mecanismo de reacción**
 - estrecha la **distribución de productos** (numero de átomos de C)
 - estrecha el **rango de temperaturas de ebullición**
 - mejora el control sobre los productos (**isómeros ramificados, aromáticos**)
- **desactivación**: deposición de coque en los **centros activos**

Catalizador	soporte ácido	metales	soporte microporoso
Función	craqueo	hidrogenación	isomerización

2.C. Craqueo catalítico

- catalizadores: **silica**
alúmina
arcillas
aluminosilicatos: ZSM-5, zeolita Y, zeolita β , mordenite, USY, clinoptilolite, FCC (*faujasite*)
óxidos alcalinos y metálicos: CaO, MgO, K₂O, ZnO, CdO
sales: CaC₂, PbS₂
carbón activado (impregnado con Pt)
- catalizadores **ácidos**: C₅-C₁₂ (gasolina)
- catalizadores **no ácidos**: C₁₂-C₂₂ (gasóleo)

2.C. Craqueo catalítico

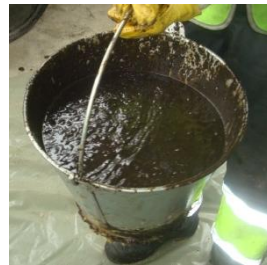
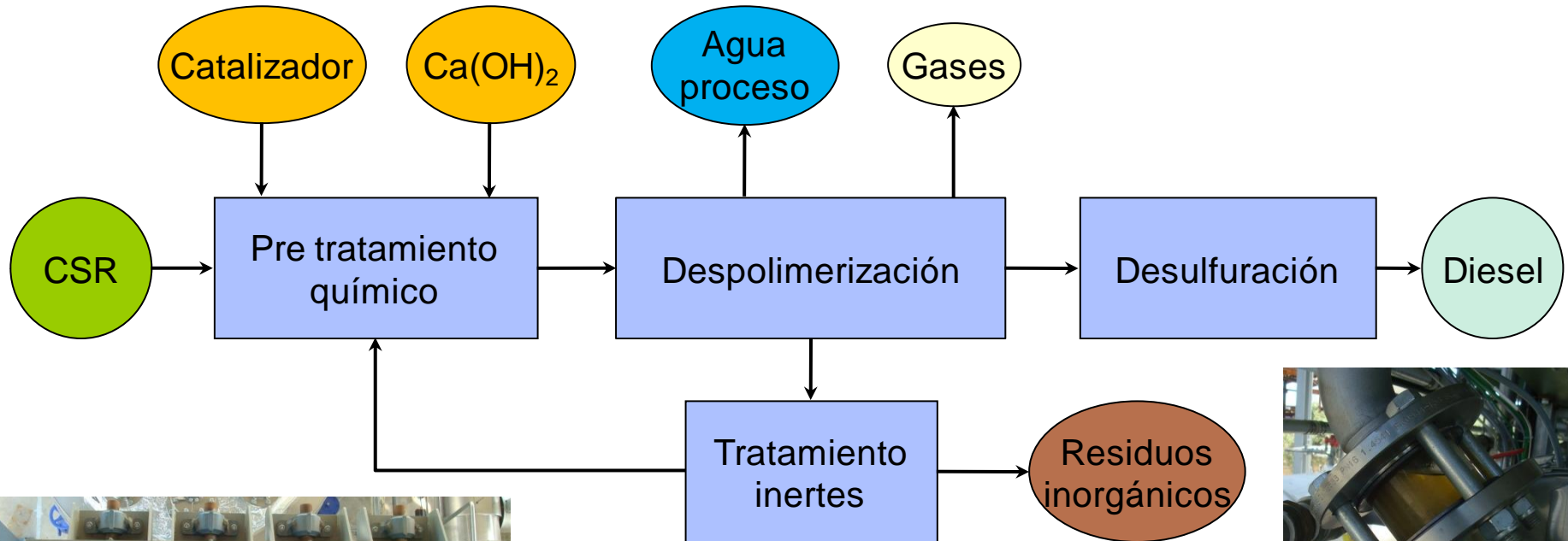
Efecto de varios parámetros de proceso

- **Temperatura:** incrementa la **conversión**
incrementa la producción de **moléculas pequeñas** (gas)
disminuye la producción de **productos líquidos**
- **Presión:** incrementa la producción de **gas**
favorece la formación de productos con **punto de ebullición** mas bajo
numero de cetano mas bajo
- **Tiempo de residencia:** incrementa la **conversión**
favorece la formación de **coque**, **alquitrán**,
productos térmicamente estables

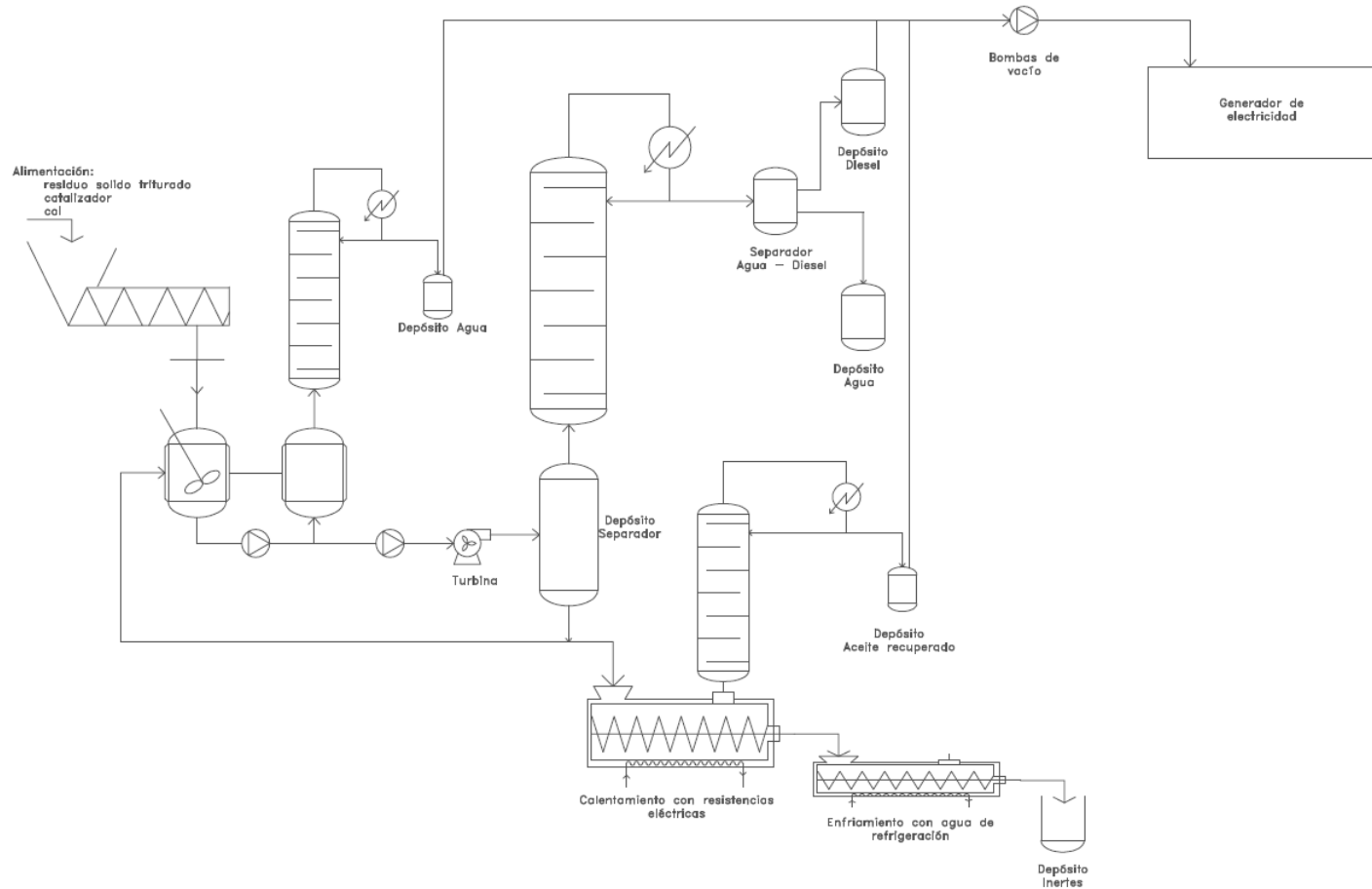
Planta de obtención de combustible diesel SANEA



Planta de obtención de combustible diesel SANEA



Planta de obtención de combustible diesel SANEA



Planta de obtención de combustible diesel SANEA

- pruebas satisfactorias a nivel de **planta piloto**
- pasar a **escala industrial**
 - problemas de orden mecánico
 - suministro de calor, mezclado y homogenización
 - taponamiento de tuberías, problemas de selado
 - producción discontinua
- módulo de **desulfuración**
- investigación: **condiciones óptimas de proceso y nuevos catalizadores**

Planta de obtención de combustible diesel SANEA



OBTENCION DE COMBUSTIBLES O PRECURSORES MEDIANTE PROCESOS DE RECICLAJE QUIMICO DE RESIDUOS

Dan Libotean

dlibotean@grinyo.com

