



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

**Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.**

**Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.**

**[Ir directamente al índice](#)**

**Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores**

**Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .**

**[Anar directament a l'índex](#)**

**Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.**



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

UNIVERSIDAD DE ALICANTE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

Juan Antonio Conesa Ferrer

**ESTUDIO DE LA PIROLISIS DE RESIDUOS  
PLÁSTICOS DE POLIETILENO Y NEUMÁTICOS USADOS**

TESIS DOCTORAL

Memoria que para optar al grado de Doctor  
en Ingeniería Química presenta  
Juan Antonio Conesa Ferrer

Alicante, Enero 1996



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



D. RAFAEL FONT MONTESINOS, Catedrático Numerario del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante, y

D. ANTONIO MARCILLA GOMIS, Catedrático Numerario del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante.

CERTIFICAMOS: Que D. JUAN ANTONIO CONESA FERRER, Licenciado en Ciencias Químicas, ha realizado bajo nuestra dirección, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante el trabajo que con el título "ESTUDIO DE LA PIRÓLISIS DE RESIDUOS PLÁSTICOS DE POLIETILENO Y NEUMÁTICOS USADOS", constituye su Memoria para aspirar al Grado de Doctor en Ingeniería Química, reuniendo a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado a 23 de Enero de 1996.

Rafael Font Montesinos

Antonio Marcilla Gomis





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero dar las gracias, de un modo especial, a los Drs. D. Antonio Marcilla Gomis y D. Rafael Font Montesinos, Directores de este trabajo, por su ayuda y apoyo en todo momento.

Gracias también a mis compañeros de pirólisis (Chicho, Angela, Maribel...), a mis compañeros de planta (Manolo A., Nacho...), a mis compañeros de cafés (Juan, Juan Carlos, Manolo R...), y a todos los miembros del Departamento.

Mi familia, y en especial Marga, me animaron desde el principio y sin su apoyo y ayuda este trabajo no hubiera sido posible.

Esta investigación ha sido realizada parcialmente disfrutando de una Beca de Investigación de la Consellería de Cultura, Educació i Ciència de la Generalitat Valenciana.



## ÍNDICE

ÍNDICE.....	1
RESUMEN.....	7
2. INTRODUCCIÓN.....	11
2.1. LOS RESIDUOS PLÁSTICOS.....	11
2.1.1. Tipos, producción y usos de los plásticos.....	12
2.1.2. Generación de residuos plásticos.....	15
2.1.3. Reciclado de los residuos plásticos.....	19
2.1.4. Presencia de plásticos en los RSU.....	21
2.1.5. Aprovechamiento químico de los residuos plásticos.....	26
2.2. POLIETILENO Y SUS RESIDUOS.....	30
2.2.1. Fabricación del polietileno.....	30
2.2.2. Estructura química.....	32
2.2.3. Estructura física.....	34
2.2.4. Propiedades físicas.....	35
2.2.5. Propiedades químicas.....	37
2.3. PIRÓLISIS DE RESIDUOS SÓLIDOS.....	37
2.3.1. Influencia de las condiciones de operación en la pirólisis de residuos lignocelulósicos y residuos sólidos urbanos.....	42
2.4. EXPERIENCIA DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA.....	49
2.5. ESTADO ACTUAL DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO.....	50
2.5.1. Reacciones y cinética en la pirólisis de poliolefinas.....	50
2.5.1.1 Polietileno y polimetileno.....	55
2.5.1.2 Copolímeros de etileno y propileno.....	58
2.5.1.3 Polipropileno y poliisobutileno.....	58

ÍNDICE

2.5.2. Influencia de las condiciones de operación en la pirólisis de residuos plásticos .....	58
2.5.3. Procesos de pirólisis de residuos plásticos.....	61
2.5.4. Posibilidades de los procesos de pirólisis.....	65
2.5.5. Limitaciones de los procesos de pirólisis .....	68
3. OBJETO DE LA INVESTIGACIÓN.....	71
4. MATERIALES Y MÉTODOS MATEMÁTICOS .....	73
5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO .....	85
5.1. INTRODUCCIÓN.....	85
5.2. EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	87
5.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN .....	89
5.3.1. Experimentos dinámicos.....	89
5.3.2. Experimentos isoterms .....	101
5.3.3. Experimentos dinámicos con diferente cantidad inicial de muestra.....	105
5.4. COMPARACIÓN CON OTROS PARÁMETROS DE LA BIBLIOGRAFÍA ..	109
5.5. CONCLUSIONES.....	111
6. PIRÓLISIS DE POLIETILENO A VELOCIDAD DE CALEFACCIÓN ELEVADA.....	113
6.1 INTRODUCCIÓN. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO PYROPROBE 1000 ...	113
6.2. DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO.....	115
6.3. RESULTADOS .....	115
6.4. CONCLUSIONES.....	118
7. PIRÓLISIS DEL POLIETILENO EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO. OPERACIÓN EN DISCONTINUO .....	119
7.1. INTRODUCCIÓN.....	119

ÍNDICE

7.2. EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	122
7.2.1. Equipo experimental .....	122
7.2.2. Procedimiento experimental.....	129
7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	131
7.3.1. Estudio fluidodinámico .....	131
7.3.2. Efecto de la temperatura y tiempo de residencia de los volátiles en el reactor sobre los rendimientos de los productos secundarios en la pirólisis de polietileno .....	133
7.3.3. Correlación de resultados .....	167
7.3.4. Pirólisis de polietileno procesado. ....	181
7.3.5. Estudio cinético del proceso .....	183
7.4. CONCLUSIONES .....	214
8. PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO. OPERACIÓN EN CONTINUO.....	217
8.1. INTRODUCCIÓN. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA .....	217
8.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	222
8.3. CRAQUEO DE VOLÁTILES PRODUCIDOS A DISTINTA TEMPERATURA PRIMARIA .....	239
8.4. COMPARACIÓN CON LA BIBLIOGRAFÍA .....	248
8.5. CONCLUSIONES .....	250
9. PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS USADOS EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO .....	251
9.1. INTRODUCCIÓN: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y OBJETIVOS.....	251
9.2 MATERIALES Y EQUIPO EXPERIMENTAL .....	255
9.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	257
9.3.1. Experimentos realizados en Pyroprobe 1000 .....	257

ÍNDICE

9.3.2 Influencia de temperatura y tiempo de residencia en los rendimientos de los productos obtenidos por pirólisis de neumáticos.....	258
9.3.3. Fracciones líquida y sólida.....	274
9.3.4. Correlación de resultados.....	276
9.4. CONCLUSIONES.....	282
10. CONCLUSIONES GENERALES.....	283
APÉNDICES.....	287
A. ANÁLISIS DE LOS GASES POR CROMATOGRAFÍA.....	287
B. EQUIPO EXPERIMENTAL: REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO.....	294
B1. Perfiles de temperatura sobre el lecho de arena en el Reactor de Lecho Fluidizado.....	294
B2. Cálculo de la Velocidad Mínima de Fluidización.....	296
C. MODELO DE AJUSTE DE LOS DATOS OBTENIDOS EN TG.....	300
D. MODELO DE AJUSTE DE LOS DATOS OBTENIDOS EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO.....	307
E. DISEÑO DEL ALIMENTADOR SINFÍN.....	312
NOMENCLATURA.....	313
BIBLIOGRAFÍA.....	321
A. BIBLIOGRAFÍA CITADA.....	321
B. BIBLIOGRAFÍA ADICIONAL.....	336
b1) Pirólisis en general, cinética, diseño de reactores.....	336
b2) Residuos sólidos urbanos, biomasa en general, madera.....	344
b3) Celulosa.....	351
b4) Lignina.....	355
b5) Lodos.....	355
b6) Plásticos.....	356



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





## ABREVIATURAS DE POLIMEROS

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

ABS	Copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno
BOPP	Polipropileno orientado biaxialmente
EVA	Etilén-vinil acetato
EVOH	Copolímero de etileno y alcohol vinílico
HDPE	Polietileno de alta densidad
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno de baja densidad lineal
PA	Poliámidas
PC	Policarbonatos
PE	Polietileno
PET	Polietileno-tereftalato
PHEMA	Polihidroxietilmetacrilato
PI	Poliimidas
PIB	Poliisobutileno
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoro etileno
PV	Polímeros vinílicos (EVA, PVAC...)
PVAC	Acetato de polivinilo
PVC	Policloruro de vinilo
PVDC	Policloruro de vinilideno
RSU	Residuos sólidos urbanos



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## 1. RESUMEN

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

En el presente trabajo se ha efectuado un estudio sobre la pirólisis de dos tipos de polietileno, de diferente grado de ramificación, utilizando distintas técnicas y modificando los parámetros de operación. También se ha estudiado la pirólisis de neumáticos en un reactor de lecho fluidizado.

El desarrollo de la investigación se puede resumir en los siguientes puntos:

1. Se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica sobre pirólisis de plásticos, atendiendo al estudio de los mecanismos y la cinética de los procesos de descomposición, rendimientos obtenidos, tipos de reactores, influencia de las variables de operación, etc... También se ha actualizado la revisión bibliográfica de otros polímeros orgánicos (lignocelulósicos, grasas, etc...).

2. Se han realizado experimentos de pirólisis de los dos tipos de polietileno, estudiando la pérdida de peso del sólido con la temperatura en el intervalo de velocidades de calefacción de termobalanza, y se han aplicado modelos cinéticos de descomposición térmica.

3. Se ha realizado un estudio sobre las reacciones de pirólisis flash de los dos tipos de polietileno en un equipo Pyroprobe 1000 (donde tienen lugar, principalmente, las reacciones de descomposición primarias y

## RESUMEN

a velocidades de calefacción de la muestra muy elevadas), variando la temperatura en un intervalo entre 500 y 900 °C, identificándose y cuantificándose los siguientes compuestos: metano, etano, etileno, propano, propileno, butano, butileno, pentano, benceno, tolueno, estireno y xilenos, habiéndose puesto a punto los métodos analíticos necesarios para su determinación por cromatografía de gases.

4. Se ha realizado un estudio sobre las reacciones secundarias del proceso de pirólisis flash de los dos tipos de polietileno y un polietileno procesado, en un reactor de lecho fluidizado, variando la temperatura de trabajo, la masa de arena que constituye el lecho y la cantidad de muestra descargada, lo que permite obtener distintos tiempos de residencia de los volátiles producidos en el reactor y, consecuentemente, diferentes grados de craqueo sobre los mismos. En un intervalo de temperaturas del lecho de arena entre 500 y 900 °C, se han identificado y cuantificado los compuestos nombrados anteriormente como productos de pirólisis primaria + secundaria, habiéndose puesto a punto tanto el sistema de reacción y recogida de gases como los métodos analíticos necesarios para su determinación. Se ha desarrollado un modelo que tiene en cuenta la reacción de descomposición primaria y la reacción secundaria de craqueo de las ceras, así como la transmisión de calor.

5. Se ha diseñado y construido un reactor para la pirólisis en continuo de dos tipos de polietileno, con su correspondiente tornillo alimentador. Se ha puesto en marcha el reactor variando la temperatura y caudal de alimentación de los dos tipos de polietileno, estudiándose la influencia del tiempo de residencia de los volátiles en la zona superior del reactor.

6. Se han interpretado y comparado los resultados obtenidos por las diferentes técnicas en la pirólisis de polietileno. Con objeto de interpretar estos resultados, se ha estudiado la influencia de la temperatura de pirólisis primaria, para una misma temperatura de pirólisis secundaria, en los rendimientos de los productos obtenidos con uno de los dos polietilenos utilizados.

## RESUMEN

7. Se ha ampliado el estudio sobre las reacciones secundarias del proceso de pirólisis flash de residuos al caso de los neumáticos troceados, pirolizándolos en un reactor de lecho fluidizado. En un intervalo de temperaturas del lecho de arena entre 600 y 900 °C, se han identificado y cuantificado los compuestos nombrados anteriormente y 1,3-butadieno, CO, CO<sub>2</sub>, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno como productos de pirólisis primaria + secundaria.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## 2. INTRODUCCIÓN

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 2.1. LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

Se entiende por residuos plásticos el conjunto de materiales a base de plásticos, resinas o productos poliméricos que deban ser reprocesados para su utilización (Tesoro, 1987).

Los polímeros sintéticos se usaron originalmente como sustitutos de materiales tradicionales como los metales, maderas y fibras naturales. Estos materiales poliméricos pueden competir con los materiales tradicionales no sólo en precio, sino también en rendimiento. Hoy en día es difícil concebir una esfera de vida doméstica o industrial que no dependa de los plásticos.

En el pasado inmediato, el precio de los materiales de partida para la producción de plásticos, principalmente petróleo, los costos de energía para su producción y la gran generación de residuos plásticos no-biodegradables fueron áreas de gran interés social.

En el presente, la escasez de materias primas y energía hace cada vez más necesario el reciclado de residuos plásticos, principalmente por

## INTRODUCCIÓN

su potencial en productos químicos y, por supuesto, por su contenido energético (Drain et al, 1981).

### 2.1.1. Tipos, producción y usos de los plásticos

La producción de plásticos aumenta exponencialmente, tal como se presenta en la Tabla 2.1.1. Debe observarse que, en general, la producción de materiales plásticos se ha doblado cada cinco años.

Tabla 2.1.1. Producción mundial de plásticos (Drain et al, 1981)

Año	10 <sup>6</sup> toneladas
1950	1,50
1955	3,30
1960	7,00
1965	14,3
1970	29,0
1975	35,0
1980	50,0
1990*	64,0

\* Matthews, 1992



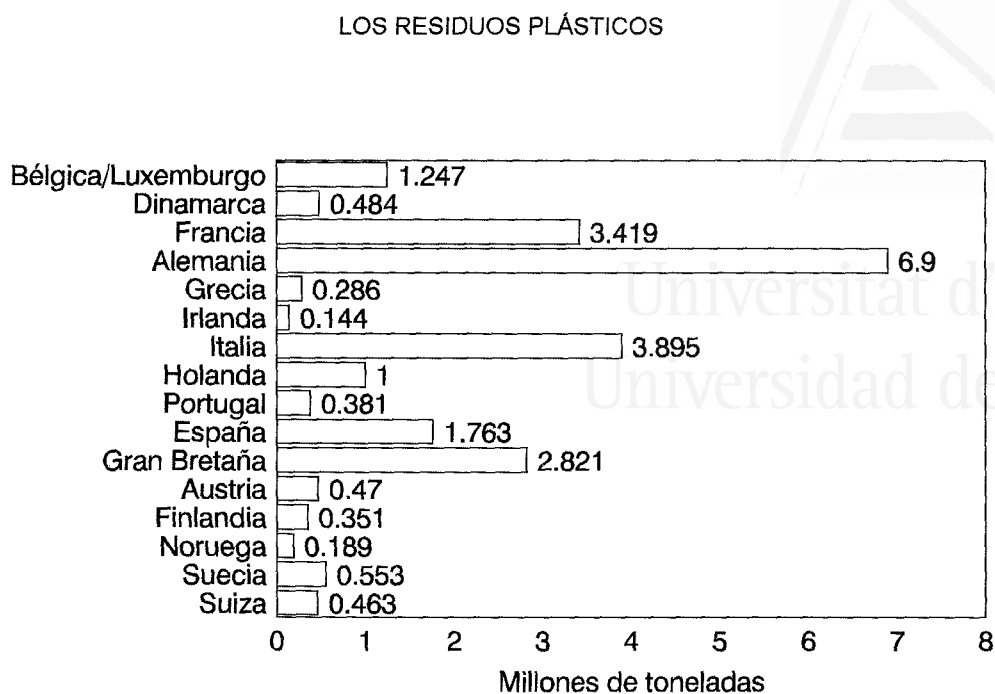


Figura 2.1.1.- Consumo de plásticos en Europa Occidental (1991).

Los consumos de plásticos en los países de Europa Occidental en 1991 se muestran en la Figura 2.1.1 (AMPE, 1994). De esta gráfica se deduce que España es el consumidor número 5 de Europa.

Hay esencialmente dos familias de plásticos: termoplásticos y termoestables. Su diferencia reside principalmente en la estructura molecular. Los termoplásticos, representados por las poliolefinas, poliestireno y cloruro de polivinilo no tienen una estructura rígida. Cuando se calientan y reblandecen, las moléculas de la cadena son libres de moverse y adoptar nuevas formas y posiciones; este proceso puede ser, en principio, repetido volviendo a calentar el artículo como tal; consiguientemente, los residuos de fabricación de los artículos fabricados a base de termoplásticos pueden ser reutilizados o reciclados con relativa facilidad (Segura, 1984). Por el contrario, los plásticos termoestables tienen una estructura molecular tridimensional rígida que es producida durante el procesado por entrecruzamiento molecular. Los polímeros termoestables, representados por poliureas o poliuretanos, no pueden ser reblandecidos y procesados nuevamente.

## INTRODUCCIÓN

El consumo de plásticos por tipos y aplicaciones ha cambiado con los años, y probablemente continuará cambiando. Hoy en día, alrededor de un 70 % del consumo total es en forma de termoplásticos, principalmente PE, PP, PS y PVC; el uso predominante de los plásticos es en el envasado.

En la Figura 2.1.2 (Matthews, 1992) se pone de manifiesto el hecho de que el polietileno de baja densidad y el PVC son los plásticos que más se consumen. Si sumamos los consumos de polietileno de alta y de baja densidad, el polietileno es, con mucha diferencia, el polímero plástico más producido y consumido.

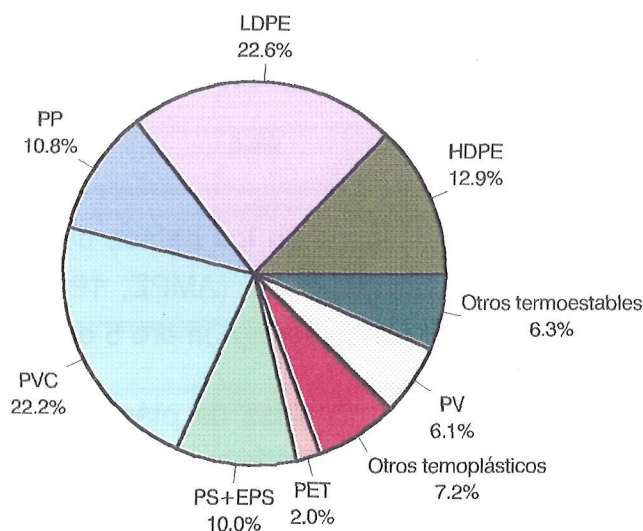


Figura 2.1.2.- Consumo total de plásticos por resina (Europa Occidental, 1990).

Los costes de materiales de los plásticos ha aumentado considerablemente en los últimos años, reflejando el aumento de precio del petróleo. Los precios que se muestran en la Tabla 2.1.2., junto con la producción mostrada en la Tabla 2.1.1 da una idea de la "revolución" que ha supuesto la industria de los plásticos.



### 2.1.2. Generación de residuos plásticos

Hay muchos tipos de residuos plásticos, pero para simplificar, pueden ser divididos en las siguientes cuatro categorías:

- 1.- Plásticos poco degradados y limpios. Una vez troceados pueden ser incorporados al proceso de donde se originan.
- 2.- Plásticos poco degradados que han sido contaminados y no pueden ser incorporados al proceso de donde se originan, y han de ser procesados para diferente uso final o aplicación.
- 3.- Mezclas de plásticos con composición conocida y esencialmente libre de contaminantes no poliméricos.
- 4.- Componentes de residuos sólidos urbanos que están contaminados con materiales no poliméricos.

Los residuos plásticos son generados en todas las etapas del ciclo de los plásticos, incluyendo el productor, el mezclador, fabricante, transformador, mayorista, detallista, envasador y consumidor. Del total de residuos generados, alrededor de un 60 % es residuo post-consumo, principalmente productos de envasado. Los residuos de plásticos procedentes de la industria, los llamados "residuos industriales", son alrededor del 17 % del total. El resto consiste en materiales de larga vida, como tuberías, cables, piezas de automóviles, juguetes,...que entran finalmente en la categoría de desperdicios municipales.

Los residuos plásticos son quizás los más fácilmente reciclables, ya que es posible una separación por tipos en muchos casos. La Tabla 2.1.3. muestra los principales procesos industriales donde se generan residuos plásticos (Drain et al, 1981).

## INTRODUCCIÓN



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Tabla 2.1.2. Costes medios de los diferentes tipos de plásticos en 1988 (\$/kg) (Buchner et al., 1990)

ABS	1.81
Acrilonitrilo	1.76
EVOH	5.30
HDPE	0.77
LDPE	0.75
LLDPE	0.77
PA 6	3.53
PA 66	4.19
PA Amorfo	3.75
PET Orientado	1.32
PP	1.04
PVC	0.73
PVDC	2.54
PC	4.08
PS	1.15

## LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

Tabla 2.1.3.. Distribución de las fuentes de generación de residuos plásticos industriales.

Operación	% relativo
Polimerización	21
Moldeado	10
Fabricación	29
Conversión	19
Distribución	21

El PE de alta y baja densidad, el PP, PS y PVC son los polímeros más utilizados en envasado y por tanto contribuyen tanto a los residuos urbanos como a los industriales. Estos polímeros, junto con el PET, representan un 94 % del total de los residuos plásticos (Morrow, 1987). Su combinación de propiedades: durabilidad, resistencia a una gran variedad de condiciones ambientales, y baja densidad, los hacen problemáticos a la hora de reciclarlos.

Los plásticos post-consumo son generalmente incluidos en los residuos municipales y tratados como basuras. Usualmente no es posible o práctico aislar los componentes plásticos, y, cuando es posible, es difícil separar éstos por tipos para su reciclado posterior.

En la Tabla 2.1.4 se pone de manifiesto que el sector que más residuos plásticos produce es el de los residuos sólidos urbanos.

En cuanto a la composición de los residuos plásticos, en la Tabla 2.1.5 se muestra la distribución de los plásticos en los residuos de los Estados Unidos en 1988 y los datos correspondientes a Europa en 1989. Como era de esperar (por su producción), el polímero que más contribuye a los residuos es el polietileno (HDPE y LDPE), seguido del PVC. Se observa asimismo que la contribución de cada tipo de plástico al total es similar en los EE.UU. y en Europa.

## INTRODUCCIÓN

*Tabla 2.1.4.- Cantidad de residuos plásticos producidos en Europa Occidental durante 1991 (AMPE, 1994) en miles de toneladas.*

Tipo residuo	Agrícolas	Automóvil	Construcción	Transporte y gran industria	Sólidos Municipales	TOTAL
<i>Bélgica/Luxemburgo</i>	8	30	31	89	240	398
<i>Dinamarca</i>	6	10	11	46	135	208
<i>Francia</i>	123	176	58	504	1450	2311
<i>Alemania</i>	50	140	80	480	1800	2550
<i>Grecia</i>	8	9	6	54	195	272
<i>Irlanda</i>	4	6	3	22	71	106
<i>Italia</i>	140	130	60	660	1500	2490
<i>Holanda</i>	42	42	19	420	447	1000
<i>Portugal</i>	7	8	7	66	195	283
<i>España</i>	126	60	52	255	1050	1543
<i>Gran Bretaña</i>	70	110	80	670	1300	2230
<i>Austria</i>	13	19	11	61	142	246
<i>Finlandia</i>	3	5	5	30	90	133
<i>Noruega</i>	14	11	6	35	150	216
<i>Suecia</i>	11	22	15	68	210	326
<i>Suiza</i>	16	19	10	55	225	325
<b>TOTAL</b>	<b>641</b>	<b>797</b>	<b>454</b>	<b>3515</b>	<b>9230</b>	<b>14637</b>

## LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

Tabla 2.1.5.- Composición de los residuos plásticos (Miles de Toneladas, entre paréntesis se indica el % del total).

Polímero	USA (1988)*	Europa (1989)**
ABS	496 (2.48 %)	319 (2.79 %)
HDPE	2961 (14.81 %)	1131 (9.89 %)
LDPE	3489 (17.45 %)	3151 (27.56 %)
PET	669 (3.35 %)	288 (2.52 %)
PP	2392 (11.96 %)	1655 (14.48 %)
PS	2163 (10.82 %)	1697 (14.84 %)
Acrílicos	311 (1.56 %)	-
Nylon	209 (1.05 %)	-
Fenólicos	1349 (6.75 %)	-
PUR	1268 (6.34 %)	-
PVC	3482 (17.41 %)	2397 (20.97 %)
insaturados	598 (2.99 %)	-
Ureas	662 (3.31 %)	-
Otros	-	795 (6.95 %)
Total	19999	11433

\* Hegberg et al, 1993

\*\* Laguna, 1992

### 2.1.3. Reciclado de los residuos plásticos

Se define el "reciclado" como cualquier tipo de proceso en el que los materiales o artículos fabricados se recuperan y tratan a fin de conseguir algún producto o beneficio adicional. Varios autores (Laguna, 1982; Tesoro, 1990; Drain et al, 1982) consideran diversos tipos de reciclado:

## INTRODUCCIÓN

El reciclado primario se refiere a la incorporación del material reciclado en productos similares a los que motivaron su producción. El reciclado secundario se refiere al uso de plásticos reciclados en la fabricación de productos que tienen menores exigencias de propiedades que los originales. El reciclado terciario se refiere a la conversión de los residuos plásticos en productos químicos más simples, no poliméricos, tales como aceites, ceras, grasas, monómeros, oligómeros, gas de síntesis o energía.

Aunque todas las categorías de residuos pueden ser vertidas, es deseable ecológica y/o económicamente el reciclado de estos materiales. Los residuos de la categoría 1 (mencionada en el apartado anterior) pueden ser, y muy a menudo son, incorporados a productos de primera calidad, tanto en forma de plásticos en el caso de los termoplásticos, como en forma de relleno en el caso de polímeros termoestables. Aunque existe la tecnología necesaria para que algunos plásticos, en particular los de las categorías 2 y 3, pueden ser incorporados en productos de primer grado por reciclado primario, los riesgos que supone la posible contaminación del material virgen y la pérdida de propiedades generalmente contrarrestan los posibles incentivos económicos. Sólo si los costes directos e indirectos asociados con la recolección, separación, limpieza y reciclado están por debajo del precio del material virgen, el proceso puede ser viable económicamente (Morrow, 1987). Sin embargo, la relación riesgo/beneficio puede cambiar si aumenta el precio de las materias primas y los costes de energía. Es posible, en una escala pequeña, separar los materiales plásticos de los otros constituyentes de los residuos urbanos, y segregarlos por tipos. Es concebible que algunos de estos tipos genéricos puedan ser incorporados en productos de primer grado. Es extremadamente dudoso, sin embargo, que estos procesos sean económicamente viables. Los elementos plásticos de las categorías 2, 3 y 4 pueden ser reciclados para aprovechar su energía o los productos químicos que pueden generar por reciclado terciario. En todos los casos los costes de transporte pueden suponer un gran porcentaje del coste total, debido a la baja densidad de los plásticos (Morrow, 1987).



## LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

Los factores a considerar en el reciclado primario o secundario de residuos plásticos serían (Laguna, 1984):

- gran volumen de almacenamiento: los materiales plásticos tienen una densidad muy baja.
- composición no uniforme de los residuos
- limpieza de los residuos
- necesidad de separación de los diferentes polímeros
- estado de degradación del material

La tecnología necesaria para el reciclado secundario es una realidad en países industrializados, mientras que las aproximaciones al reciclado terciario están aún en desarrollo (Tesoro, 1990). Estas aproximaciones suponen la modificación química y/o reacciones de degradación de los polímeros en los que la macromolécula puede ser convertida en especies o productos químicos bien caracterizados. Las sustancias de alto peso molecular pueden ser reciclados por pirólisis de las macromoléculas en fragmentos menores (Kaminsky et al, 1992a; Hawkins, 1984; Albright, 1983). Estos pueden aislarse y usarse como materiales de partida en otras reacciones.

El que los plásticos sean vertidos o reciclados por su contenido en energía o materiales depende de un número de factores interaccionantes, principalmente de tipo político, económico, de desarrollo de mercado, y tecnológico (Drain et al, 1981).

### **2.1.4. Presencia de plásticos en los residuos sólidos urbanos**

Los más de 12 millones de Tm/año de RSU que se generan en España se distribuyen según destino tal como se muestra en la Tabla 2.1.6. (Medio Ambiente en España, Monografías de la Secretaría de Estado para las políticas del Agua y el Medio Ambiente, 1990).

## INTRODUCCIÓN

Tabla 2.1.6.- Sistemas de eliminación de RSU en España (1990).

Sistema de tratamiento	Tm/año	%	Nº de centros de tratamiento
Vertido incontrolado	3.309.655	26.38	---
Vertido controlado	6.066.182	48.35	94
Compostaje	2.563.720	20.44	33
Incineración:			
Con recuperación de energía	371.200	2.96	3
Sin recuperación de energía	235.195	1.87	14
Totales	12.545952	100.00	144

En España, para una población de hecho de 38.885.850 habitantes, estas cantidades suponen una producción media de 322 kg/hab./año. Sólo en capitales de provincia se generan el 39 % del total de los residuos. Los RSU generados fuera de las capitales de provincia suponen un índice de generación de 275 kg/hab./año.

Casi el 40 % del total de los residuos se producen en las provincias del litoral mediterráneo, y casi un 14 % en la zona central de la península (Medio Ambiente en España, Monografías de la Secretaría General de Medio Ambiente, 1989).

La incineración de RSU puede representar un grave problema al desprenderse sustancias contaminantes del medio ambiente (Igarashi et al, 1984). La incineración de residuos con mayor contenido en plásticos es más favorable ya que éstos proporcionan mayores temperaturas y mayores cantidades de energía. Sin embargo, la presencia de ciertos plásticos puede aumentar la cantidad de HCl que se vierte a la atmósfera, y deben ser controlados (Morrow, 1987), aunque este hecho ya no representa en la actualidad ningún problema de tipo tecnológico.

## LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

En la Tabla 2.1.7 se muestra la cantidad de plásticos recuperados en Europa en 1991 (en miles de toneladas), clasificados por sectores y tipo de recuperación (AMPE, 1994).

Tabla 2.1.7.- Cantidad de plásticos recuperados en Europa (1991).

	Agricultura	Automoción	Construcción	Distribución	RSU	TOTAL
No recuperable	522	766	419	2532	7180	14637
Recuperación de energía	3	3	0	157	1975	2138
Reciclado mecánico	116	28	35	826	75	1080

La composición real de nuestros residuos es una incógnita por la variabilidad territorial y estacional. Sin embargo, de estudios y análisis realizados en vertederos de áreas de importante implantación urbana, se detecta una cierta tendencia a la disminución relativa de la materia orgánica, ligeros incrementos en el contenido en plásticos, metales y vidrio, y sobre todo papel y cartón. Esto indica cierto acercamiento a los parámetros de algunos de los países de la UE, cuyos datos comparativos se muestran en la Tabla 2.1.8 (Medio Ambiente en España, Monografías de la Dirección General de Medio Ambiente, 1989).

## INTRODUCCIÓN

Tabla 2.1.8.- Composición de los RSU en los países de la UE (porcentaje en peso) (1988)

Componentes		Papel y cartón	Plásticos	Metales	Materia orgánica	Materias inertes	Otros materiales
Países	Alemania	27	6	5	38	13	11
	Bélgica	30	7	3	44	10	6
	Dinamarca	35	4	4	17	8	32
	España	20	7	4	49	6	14
	Francia	35	5	5	37	8	10
	G. Bretaña	30	3	9	30	9	19
	Holanda	21	6	3	49	16	5
	Irlanda	33	4	4	31	8	20
	Italia	23	7	3	42	7	18
	Luxemburgo	25	5	4	57	5	4

La composición de los residuos urbanos en países del Mercado Común ha cambiado con los años, como puede observarse en la Tabla 2.1.9. El porcentaje creciente de materiales plásticos en los residuos urbanos aumenta su poder calorífico, y reduce su densidad.

## LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

Tabla 2.1.9.- Composición media de los RSU en la CEE (1988).

Composición (% peso)	1960	1970	1980	1990*
Plásticos	1	3	6	7.4
Metales	4	6	9	8.0
Vidrio	5	7	9	8.0
Papel, cartón	33	37	45	30.0
Textiles	-	-	-	4.0
Arena, tierra, cenizas	40	32	18	-
Vegetales, comida	10	8	7	-
Productos orgánicos	-	-	-	33.0
Otros	7	7	6	9.6
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	340	290	250	-
Poder calorífico (10 <sup>6</sup> J/Kg)	5.45	6.70	9.65	-

\* Matthews, 1992

En la Figura 2.1.3 se muestra los datos referentes a plásticos en los residuos sólidos municipales y composición de los residuos plásticos en Europa Occidental en 1990 (Matthews, 1992).

## INTRODUCCIÓN

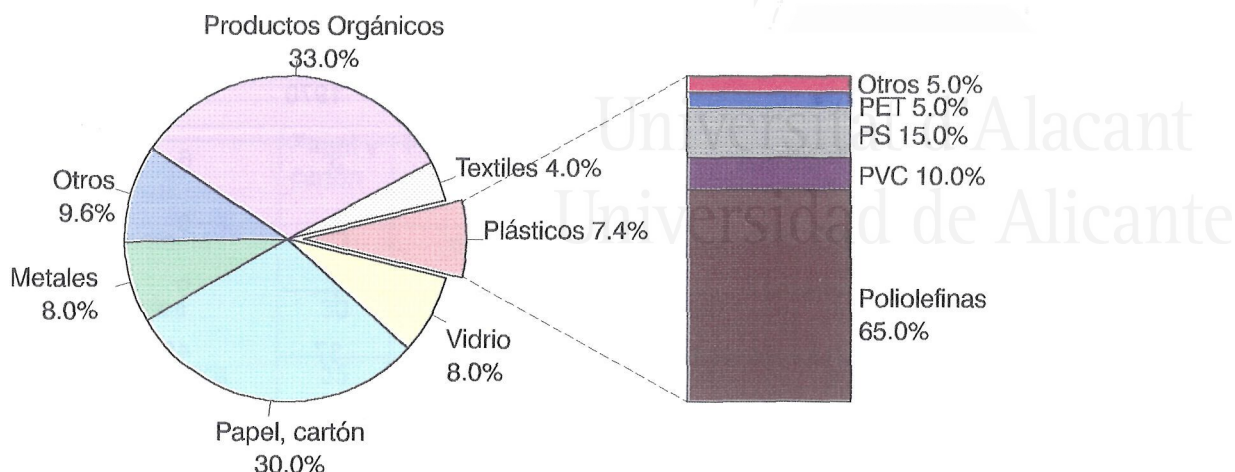


Figura 2.1.3.- Plásticos en los RSU (Europa, 1990)

### 2.1.5. Aprovechamiento químico de los residuos plásticos (reciclado terciario)

Se dedicará mayor atención a este tipo de reciclado de plásticos, ya que el objetivo de este trabajo es precisamente el estudio de la pirólisis de polietileno y residuos de polietileno.

El reciclado terciario considera las posibilidades de procesar los materiales poliméricos para la obtención de energía o de productos químicos. Los dos tipos generales de tecnologías a aplicar son la bioquímica y la termoquímica.

#### 2.1.5.1.- Vías termoquímicas

Las vías termoquímicas comprenden tratamientos a alta temperatura en presencia de gases (nitrógeno, aire, oxígeno, hidrógeno, metano, vapor de agua...) y en ciertos casos en presencia de catalizadores. El procesado termoquímico de plásticos incluye tres tipos de procesos posibles:

-*Combustión*: Es la oxidación total a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  de la materia por el oxígeno del aire. Durante la reacción se libera la energía química del combustible en forma de calor, que puede ser transformado en vapor de

## LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

agua y/o electricidad. Desde el punto de vista energético es el proceso que da un rendimiento más alto, pero representa, por supuesto, la destrucción total de la materia orgánica.

*-Pirólisis:* Es la descomposición físico-química de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. Los productos obtenidos por esta vía son sólidos (residuo carbonoso con cenizas), líquidos pirolíticos y gases, incluyendo hidrocarburos. De este proceso se hablará ampliamente más adelante.

*-Gasificación:* Es la reacción de los productos orgánicos, a alta temperatura, en presencia de oxidantes en cantidades inferiores a las estequiométricamente necesarias para la oxidación total. Da lugar a gases de bajo y medio poder calorífico a partir de los cuales se puede obtener metano, metanol, alcoholes superiores, hidrocarburos líquidos, etc..., utilizando distintos tipos de catalizadores y condiciones de presión y temperatura.

### **2.1.5.2. Vías bioquímicas**

Las vías bioquímicas utilizan microorganismos (bacterias y levaduras) para transformar los residuos plásticos, en condiciones de presión y temperaturas mucho más suaves que las vías termoquímicas. En general, los plásticos no son biodegradables (PE, PS, PVC, PP...), aunque, como se verá a continuación, hay algunos tipos de plásticos que si pueden ser descompuestos. Se pueden considerar dos tipos de vías bioquímicas:

*- Proceso aerobio:* Consiste en la descomposición de las materias orgánicas mediante la acción de microorganismos que consumen grandes volúmenes de oxígeno y producen cantidades considerables de calor. La oxidación de la materia orgánica produce principalmente humus, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

*- Proceso anaerobio:* La acción de microorganismos, sin consumo de oxígeno y en condiciones reductoras, sobre la materia orgánica, produce un gas rico en metano.

## INTRODUCCIÓN

La mayoría de los plásticos son no biodegradables. Más exactamente, son degradables, pero con una velocidad tan pequeña que se puede considerar cero (Curlee y Das, 1991).

Algunos fabricantes han desarrollado productos biodegradables por modificación del polímero o por inclusión de aditivos seleccionados. En el último caso, la estructura del polímero queda intacta, aunque no mantiene su forma original.

Un tipo de poliéster alifático, poliéster poli(3 hidroxibutirato-3 hidroxivalerato), o PHBV, ha sido desarrollado por la compañía ICI Americas en Inglaterra. Es biodegradable y tiene características similares a las del polipropileno. Sin embargo no es competitivo en el mercado debido a su elevado coste, comparado con otros plásticos no biodegradables (Curlee y Das, 1991).

El desarrollo de aditivos degradables se ha centrado principalmente en aditivos de almidón. El almidón es biodegradable, y cuando se descarga en la tierra es consumido por los microorganismos que ésta contiene (Maddever y Chapman, 1987).

El problema que plantean los polímeros biodegradables es su posible degradación cuando aún están en uso, ya que la protección y estabilización de los materiales poliméricos es muy importante económicamente y en ocasiones es vital para la salud pública y la sanidad (por ejemplo, en aplicaciones tales como textiles, cables de aislamiento eléctrico,...). Otro problema es su posible mezclado con residuos poliméricos que van a ser procesados para obtener materiales estables, lo cual puede variar drásticamente las propiedades del material.

Considerando los casos donde la degradación tiene lugar, en general, el tiempo que un polímero tarda en degradarse depende de tres grupos de variables: su peso molecular y estructura, la población microbiana y varios factores ambientales como la temperatura, pH, humedad y dis-



## LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

ponibilidad de nutrientes. La degradación microbiológica se favorece por la ausencia de la luz, la presencia de humedad, minerales adecuados y fuentes de carbón disponibles. Para los polímeros sintéticos se ha encontrado que la velocidad de degradación se ve muy influenciada por factores como la estructura del compuesto, su morfología, su peso molecular, y en algunos casos el cociente superficie/volumen.

Entre las parafinas de bajo peso molecular, las moléculas lineales son más fácilmente degradables que las moléculas ramificadas. Las parafinas lineales, hasta de 20 átomos de carbono, se ha demostrado que pueden ser buenas fuentes de carbón para los microorganismos. La eficacia máxima de asimilación de alcanos se ha encontrado para el nonadecano y el tetracosano.

Muchos estudios indican que la facilidad de degradación del polietileno decrece con el aumento de su peso molecular. Se ha comprobado que un polietileno de peso molecular mayor de 5000 es biológicamente inerte. El polietileno lineal normalmente contiene muy poca cantidad de moléculas con peso molecular menor de 5000. Se han realizado experimentos en los que esta fracción de cera se extrae del polímero con ciclohexano y se expone a la acción de hongos por periodos de hasta un año, para determinar la cantidad de degradación. Después de 16 semanas de exposición, la media de pérdida de peso de 9 muestras fue de 8.4%, que aumentó al 10.6% a las 22 semanas, y a un 13.5% desde la semana 30 a la 52. El hecho de que las muestras de ceras no pierdan más peso después de 30 semanas denota la existencia de una fracción no biodegradable (Potts, 1978).

## INTRODUCCIÓN



## 2.2. POLIETILENO Y SUS RESIDUOS

**2.2.1. Fabricación del polietileno**

El mundo del polietileno es bastante complejo, con una gran variedad de tipos y diferentes procesos de fabricación. Desde un punto de vista comparativo, la producción de polietileno ha aumentado rápidamente hasta el punto de hacer que el polietileno sea el plástico más producido en todo el mundo (34 millones de toneladas en 1990). En los años 20 la investigación en la polimerización de compuestos insaturados tales como el cloruro de vinilo, acetato de vinilo y estireno, produjo procesos industriales que se implantaron en los años 30, pero el uso de estas técnicas con el etileno no producía polímeros de alto peso molecular. En 1939 se publicó la primera patente de fabricación de polietileno, producido por la reacción del etileno y el benzaldehído a 170 °C y 190 MPa.

Así, la producción de polietileno requiere una fuente de etileno puro, un equipo de compresión adecuado para trabajar a 1000 atm. y un reactor de alta presión para realizar la polimerización rápida y altamente exotérmica bajo control. La polimerización se lleva a cabo en presencia de catalizadores que producen radicales libres. El polímero, que suele producirse a una temperatura a la que es líquido, tiene que separarse del etileno no reaccionado y el producto tiene que prepararse en la forma física adecuada para la venta.

Los polímeros producidos de esta forma, usando iniciadores de radicales, eran parcialmente cristalinos, y la medida de la densidad del producto se estableció como medida de su cristalinidad. Debido a las reacciones de cadena laterales, las cadenas del polímero eran ramificadas, y producían densidades en torno a 915-925 Kg/m<sup>3</sup>. Las densidades del polietileno completamente amorfo y completamente cristalino son 880 y 1000 Kg/m<sup>3</sup> respectivamente (Whiteley, 1992).

## POLIETILENO Y SUS RESIDUOS

Los principales problemas planteados en la producción del PE han sido los relacionados con el control de la polimerización altamente exotérmica. La eliminación del calor de reacción es uno de los problemas más importantes en el control de la polimerización.

La polimerización del etileno se realiza normalmente a presiones aproximadas de 1000 atm. y una temperatura en la región de 100-300°C. La densidad del etileno en esas condiciones es aproximadamente 0.4-0.5 g/cc., y aunque el gas está bastante por encima de su temperatura crítica (10 °C), la densidad es muy próxima a la del líquido en ebullición y bastante superior a la densidad crítica.

El aumento en la velocidad de polimerización al aumentar la presión se debe al aumento en el número de cadenas iniciadas. Como sucede en la mayoría de las polimerizaciones, un aumento en la temperatura provoca un aumento en la velocidad de polimerización, pero disminuye la longitud de la cadena.

Como catalizadores de la reacción de formación de radicales libres se usan el peróxido de benzoílo y el de di-*ter*-butilo en solución acuosa, disueltos en un disolvente orgánico o en el etileno comprimido.

Durante los años 50 se descubrieron tres catalizadores diferentes (en Standard Oil- Indiana, Phillips Petroleum y en el Max-Planck Institut für Kohlenforschung (catalizador de Karl Ziegler)) que permitían la producción del polímero a baja temperatura y presión. Estos polímeros tienen densidades en la región 960 Kg/m<sup>3</sup>, y se les empezó a conocer como polietilenos de alta densidad (HDPE), en contraste con los polietilenos producidos mediante el proceso de alta presión, polietilenos de baja densidad (LDPE).

La catálisis permitió así mismo la copolimerización del etileno con otras olefinas como buteno y octeno, los cuales introduciendo cadenas laterales reducen la cristalinidad y permiten un polietileno de baja densidad producido a baja presión. En 1978 la compañía Union Carbide intro-

## INTRODUCCIÓN

dujo mejoras en el proceso y llamó al producto polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

La producción de los tres tipos de polietileno varía según el área geográfica a la que se refiera, como se aprecia en la tabla 2.1.10.

Tabla 2.1.10.- Capacidades de producción de polietileno en  $10^3$  t/a (1990).

	América Norte	Europa Oeste	Europa Este	Japón	Resto del mundo	Total
<b>LDPE</b>	3957	5363	2034	1388	2856	15598 (46.2 %)
<b>LLDPE</b>	3746	1278	5	467	1258	6754 (19.9 %)
<b>HDPE</b>	3425	2693	1168	1025	3119	11430 (33.9 %)
<b>Total</b>	11128	9334	3207	2880	7233	33782

### 2.2.2. Estructura química

La estructura química fundamental del polietileno es  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ . Entre los polietilenos hay líquidos, grasas, ceras duras y blandas y termoplásticos de propiedades físicas y mecánicas muy diversas. En la actualidad sólo se fabrican unos cuantos tipos diversos de polietilenos.

El análisis del polietileno (C, 85.7 %; H, 14.3 %) corresponde a la fórmula empírica  $(\text{CH}_2)_n$ , resultante de la polimerización por adición del etileno. Aunque en general las propiedades químicas del polietileno son las que podrían esperarse de un alcano lineal de alto peso molecular, algunas diferencias ponen de manifiesto que la molécula no es una cadena sencilla de grupos metilenos. Esto es confirmado por las propiedades físicas, muy variables, que se encuentran entre muestras del mismo peso molecular medio. La estructura de un polietileno típico difiere de la de un

## POLIETILENO Y SUS RESIDUOS

alcano de cadena recta en que es de cadena ramificada y contiene grupos olefínicos de diversos tipos. Puede contener también otros grupos químicos derivados del catalizador usado en su fabricación o de impurezas en el etileno, pero estas representan generalmente mucho menos del 0.1 % en peso del polímero.

La condición ramificada del polímero influye profundamente en las propiedades físicas tanto del polietileno sólido como del polietileno fundido. Variando las condiciones en que se realiza la polimerización, es posible variar el grado de ramificación entre límites amplios, y producir un gran número de tipos de polímero.

La principal diferencia entre el espectro infrarrojo del polietileno y el de un hidrocarburo parafínico es la presencia de bandas que indican la presencia de grupos metilenos y de grupos olefínicos de los tipos  $RCH=CH_2$ ,  $RCH=CHR'$  y  $RR'C=CH_2$ .

La Figura 2.2.1 muestra las estructuras esquemáticas de los tres polietilenos. El LDPE tiene una estructura al azar de cadena larga, con ramificaciones en las ramificaciones. Las ramificaciones cortas no son uniformes en longitud pero son principalmente de tres o cuatro átomos de carbono de longitud. La distribución de peso molecular es moderadamente estrecha.

El LLDPE tiene ramificaciones de longitud uniforme, y están distribuidas al azar a lo largo de una cadena dada, pero la mayor concentración de ramificaciones se da en las cadenas más cortas. Los catalizadores usados para minimizar este efecto, producen además una distribución de peso molecular bastante amplia.

El HDPE está esencialmente exento de cadenas laterales, aunque se pueden añadir pequeñas cantidades para cumplir algunas propiedades específicas. La distribución de peso molecular depende del catalizador pero normalmente es de media amplitud.

## INTRODUCCIÓN

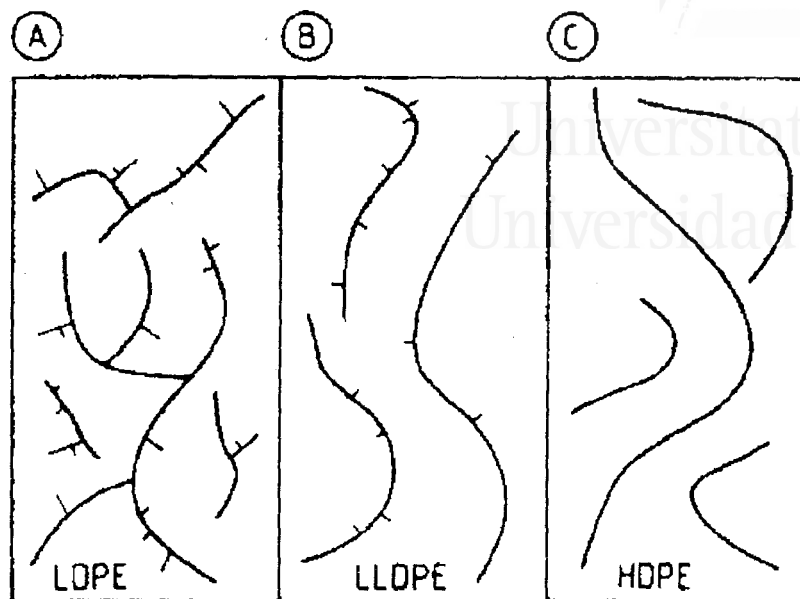


Figura 2.2.1.- Esquema de la estructura de los diferentes polietilenos.

### 2.2.3. Estructura física

El carácter más importante de la estructura física del polietileno es la cristalinidad parcial del sólido. La estructura cristalina del polietileno es muy similar a la de una parafina sólida de peso molecular bajo. La célula unitaria es ortorrómbica y las moléculas están completamente extendidas en planos paralelos. El esqueleto molecular forma un zigzag de átomos de carbono; la distancia interatómica es aproximadamente  $1.5 \text{ \AA}$  y el ángulo entre los enlaces C-C es algo mayor que el ángulo tetraédrico.

Un polietileno no ramificado (polimetileno) es casi completamente cristalino y tiene un intervalo de fusión relativamente estrecho. Un polietileno tiene una estructura parcialmente cristalina y parcialmente amorfa, y muestra un cambio gradual, a medida que aumenta la temperatura, hasta el estado completamente amorfo fundido. Pueden obtenerse productos

## POLIETILENO Y SUS RESIDUOS

más o menos cristalinos, y esta variación es debida a la variación en el grado de ramificación de la cadena.

La cristalinidad, que está relacionada con el grado de ramificación, afecta a diversas propiedades físicas y mecánicas, tales como la dureza y el punto de reblandecimiento. Algunas propiedades, como la resistencia a la tracción, la flexibilidad a temperaturas bajas, la resistencia al choque y el índice de fluidez, son principalmente función del peso molecular medio.

### **2.2.4. Propiedades físicas**

El polietileno de alto peso molecular es un sólido blanco y translúcido. En secciones delgadas es casi del todo transparente. A temperatura ambiente es tenaz y flexible, y tiene una superficie relativamente blanda que puede rayarse con la uña. A medida que aumenta la temperatura, el sólido va haciéndose más blando y finalmente funde alrededor de 110 °C, transformándose en un líquido transparente. Si se reduce la temperatura, el sólido se hace más duro y más rígido, y se alcanza una temperatura a la cual la muestra no puede doblarse sin romperse.

En la Tabla 2.2.1 se dan algunas propiedades típicas del polietileno sólido. Estas propiedades se refieren a un producto con peso molecular aproximado de 25000. Algunas de las propiedades son relativamente insensibles al peso molecular, entre ellas la densidad, el punto de fusión, el calor específico, la dureza y el módulo de Young; otras, como la resistencia a la tracción, la resistencia al choque, la resistencia al desgarramiento, y la flexibilidad a temperaturas bajas, son sensibles al peso molecular.

## INTRODUCCIÓN

Tabla 2.2.1.- Algunas propiedades del polietileno sólido.

Conductividad térmica, cal-cm/s-cm <sup>2</sup> -°C	7 10 <sup>-4</sup>	Viscosidad intrínseca (en tetrahidronaftaleno a 75 °C) decilitros/gramo	1.0
Punto de fusión, °C	110	Compresibilidad a 20 °C, (atm) <sup>-1</sup>	5.5 10 <sup>-4</sup>
Densidad (gr/cc): a 20 °C a 50 °C a 80 °C a 100 °C	0.92 0.90 0.87 0.81	Calor específico (cal/gr K): a 20 °C a 50 °C a 80 °C	0.55 0.70 0.90
Coefficiente de dilatación lineal entre 0 y 40 °C, (°C) <sup>-1</sup>	2 10 <sup>-4</sup>	Aumento de volumen por calentamiento desde 20 a 110 °C, %	14
Índice de refracción	1.52	Módulo de Young (0-5% extensión), Kg/cm <sup>2</sup>	1600

En la Tabla 2.2.2 se muestran algunas propiedades de los polietilenos comerciales.

Tabla 2.2.2.- Propiedades de algunos polietilenos comerciales.

Propiedad	LDPE	HDPE	LLDPE	LLDPE	Estandar
Nombre del polímero	Repsol PE077/A	Hoechst GD-4755	BP LL 0209	DOWLEX NG 2431 E	-
Índice de fluidez (g/600s)	1.1	1.1	0.85	7.0	ASTM D1238
Densidad (g/cc)	0.9243	0.9610	0.9220	0.9350	ASTM D1505
Módulo de flexión (MPa)	240	885	199	534	ASTM D790
Ramificaciones cortas *	23	1.2	26	-	ASTM D2238
Comonomero	-	buteno	buteno	octeno	-
Cristalinidad (%)	40	67	40	45	-

\* número de grupos metilo por 1000 átomos de carbono



### 2.2.5. Propiedades químicas

La oxidación térmica del polietileno es importante en el estado fundido, porque influye sobre el comportamiento en los procesos de tratamiento, y en el estado sólido porque fija límites a ciertos usos. Los principales efectos de la oxidación del polietileno son variaciones en el peso molecular que se manifiestan primero por cambios en la viscosidad y, cuando son más intensos, por deterioro de la resistencia mecánica, variación en las propiedades eléctricas, desarrollo de olor rancio y cambio de color al amarillo, pardo, y en casos extremos, al negro.

El proceso de oxidación es autocatalítico; aumenta la rapidez de la oxidación a medida que aumenta la cantidad de oxígeno absorbido. La velocidad de oxidación varía de una muestra a otra y es mayor cuando la ramificación de cadena es grande y también si el contenido inicial de grupos que contienen oxígeno es grande.

Como podría esperarse de un material substancialmente parafínico, el polietileno es, en general, de los polímeros más inertes y es muy resistente a los ácidos y álcalis acuosos y a las soluciones salinas. No es resistente completamente a los ácidos fuertes, particularmente a los oxidantes, como el ácido nítrico, sobre todo a temperaturas elevadas, y es oxidado lentamente por el permanganato de potasio y el peróxido de hidrógeno a temperaturas elevadas.

### 2.3. PIRÓLISIS DE RESIDUOS SÓLIDOS

Se han definido los residuos sólidos como aquellos materiales que originados en cualquiera de las actividades de producción, transformación y consumo no alcanzan aisladamente, en el contexto en que son generados, ningún valor económico. Esta carencia de valor se debe, en algunos casos, a la falta de tecnología para proceder a su recuperación y reutilización, y en otros a la imposibilidad de comercialización de los productos recuperados (Laguna, 1982).

## INTRODUCCIÓN

El término pirólisis se refiere a la degradación térmica incompleta que conduce a la producción de carbón, líquidos condensables y alquitranes y gases. En su sentido más estricto, la pirólisis debe realizarse en ausencia total de oxígeno. Sin embargo, actualmente se utiliza este término en un sentido más amplio, para describir los cambios químicos provocados por la acción del calor, incluso con aire u otros aditivos.

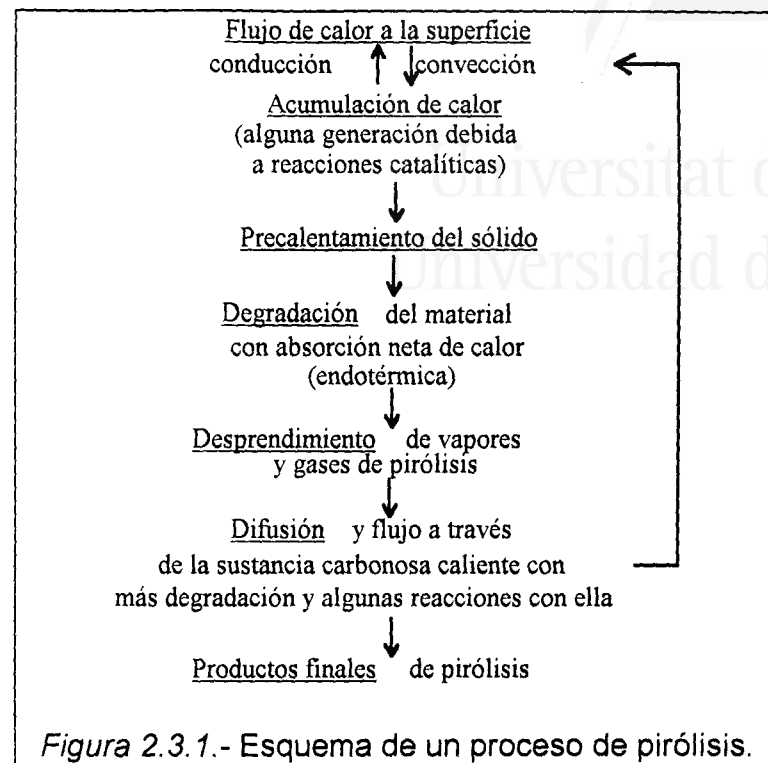
La pirólisis es la conversión de una muestra en otra sustancia por medio del calor únicamente. Este proceso puede conducir a moléculas de menor masa debido a la fisión térmica o puede resultar en un aumento del peso molecular por medio de reacciones intermoleculares, dependiendo de las condiciones elegidas (Irwin, 1979).

En la bibliografía se encuentran otros términos para describir el mismo proceso; así, se emplea "carbonización" cuando el producto importante es el residuo carbonoso, y "destilación destructiva" cuando se considera la obtención de carbón y líquidos condensados.

En la Figura 2.3.1 se esquematiza la secuencia de un proceso de pirólisis (Niessen, 1978). En el diagrama presentado, se pueden observar diversas etapas, que pueden ser secuenciales o simultáneas.

En esta sección se van a abordar los aspectos más relevantes en la pirólisis de residuos lignocelulósicos y residuos sólidos urbanos.

## PIRÓLISIS DE RESIDUOS SÓLIDOS



El aprovechamiento energético de la madera y de los residuos agrícolas y forestales es tan antiguo como el hombre. Ya los egipcios pirolizaban madera para obtener carbón, un alquitrán fluido y ácidos piroleñosos que se empleaban para embalsamar. En la Inglaterra feudal, este método de obtención de carbón fue celosamente guardado y transmitido de padres a hijos. Durante bastante tiempo, la pirólisis de la madera fue el método primordial para obtener carbón, ácido acético, metanol y acetona. A principios de siglo y coincidente aproximadamente con la I Guerra Mundial, la pirólisis fue desplazada por procesos sintéticos. La II Guerra Mundial, con la escasez de combustibles, obligó a Europa, Asia, Latinoamérica, y Australia a desarrollar sistemas de gasificación de biomasa, que fueron, en general, abandonados tras la guerra, al abarataarse los combustibles líquidos. La crisis energética de los 70 incitó, de nuevo, a la investigación y desarrollo de los sistemas de conversión termoquímica de la biomasa. Gasificación y pirólisis aparecieron como alternativas ambientales atractivas, no solo como generadoras de energía sino también como vía de eliminación de residuos, disminuyendo así la necesidad de encontrar terrenos donde depositarlos. El hecho de que la com-

## INTRODUCCIÓN

bustión ofreciera riesgos técnicos y financieros menores, la convirtió en una opción de conversión termoquímica más atractiva aún cuando ambientalmente es más problemática. Al introducirse valores límites para la emisión de gases nocivos tales como HCl y HF, la vista se volvió de nuevo hacia la pirólisis y gasificación. Así, al principio de los 80, estaban funcionando, entre Europa y Norte América, alrededor de 15 plantas de gasificación a pequeña escala (Mendis, 1989). Ya en 1984, en Japón se había desarrollado a gran escala, la pirólisis de RSU para obtener gases que generasen electricidad: el proceso Taukishima Kikai utilizaba un reactor de lecho fluidizado trabajando a 815 °C. Una de las plantas operaba a razón de 40 Tm/día y tres a 150 Tm/día (fase comercial) (Helt y col., 1984). No obstante, la posterior caída de los crudos, que llegaron en 1987 a menos de la mitad de su valor en 1983, produjo la paralización de muchos de estos proyectos.

Hoy en día se estima que la biomasa en los EEUU produce alrededor de  $3 \cdot 10^{15}$  kJ de energía/año. Esto corresponde al 4% de la demanda energética anual de USA. Esta energía proviene principalmente de la combustión de la madera y otras formas de biomasa para la producción de vapor y calor. Esta contribución es importante si se compara con otras fuentes de energía: la energía nuclear, por ejemplo, produce aproximadamente un 4-5% de las necesidades energéticas de la nación.

Alrededor del 40% de la madera generada en Brasil se convierte en carbón para producción de acero, y se está desarrollando una industria del etanol generado por la conversión termoquímica de la caña de azúcar para producir compuestos como etileno y acetato de etilo. Alquitranses derivados de la pirólisis de madera a baja temperatura han servido para contribuir al abastecimiento de unos 20 productos químicos diferentes (amonio, creosota, antraceno, naftaleno,...), pero la viabilidad de este tipo de industria, depende de las fluctuaciones del mercado petroquímico (Luengo y Cencig, 1991).

## PIRÓLISIS DE RESIDUOS SÓLIDOS

En Finlandia, alrededor del 30% de la energía primaria consumida deriva de las fuentes de energía renovables (madera, turba,...) (Solantausta y Sipilä, 1991).

En cuanto a la Unión Europea, su programa energético prevé que una fracción significativa de las necesidades energéticas del siglo XXI serán paliadas por las fuentes de energía renovables. En concreto, el potencial energético de la biomasa podría proveer a la Unión Europea de tanta energía como el equivalente a 2 millones de barriles de crudo por día, o la energía nuclear instalada hoy en día. Actualmente, la biomasa contribuye en, aproximadamente, un 2 % de las necesidades energéticas primarias de la UE., principalmente como leña o carbón vegetal y sobre un 60 % de sus necesidades industriales como madera. En el año 2000, la biomasa agro-forestal tendrá una producción potencial de, aproximadamente, 600 millones de Tm de material seco por año, lo que podría producir hasta un 10 % de las necesidades de la UE de 100 millones de toneladas equivalentes de petróleo/año y el 100 % de sus requerimientos industriales de 120-130 millones m<sup>3</sup>/año de turba (Grassi, 1991).

En España, según un estudio del año 1981, la producción energética que podría generarse a partir de la biomasa residual (RSU, residuos forestales, agrícolas y aguas residuales urbanas) es de  $2.4 \cdot 10^{14}$  kJ/año, lo que representaría un 8 % de los requerimientos energéticos del país. Sin embargo, esta cifra es inalcanzable a todos los efectos, pues equivaldría a realizar un aprovechamiento total y absoluto de los residuos (Medio Ambiente en España, Monografías de la Dirección General de Medio Ambiente, 1989).

Una de las ventajas de la pirólisis sobre la combustión reside en la generación de productos químicos de interés (gases, líquidos y sólidos), aunque resulta difícil incrementar la selectividad del proceso. Antal y col. (1985) ya expusieron la idea de que procesos de pirólisis convencionales transforman la biomasa en una amplia variedad de productos (gases, alquitranes y sólidos) siendo posible obtener rendimientos altos de una es-

## INTRODUCCIÓN

pecie concreta sólo a través de una cuidadosa ingeniería de las reacciones químicas activas durante la pirólisis. También Curtis y Miller (1988), presentaban como importante desventaja de la pirólisis, la dificultad de producir selectivamente altos rendimientos de productos valiosos, siendo el objetivo de muchos trabajos de investigación comprender la física y química de la pirólisis, vía experimentación y modelización, para que se pueda incrementar el rendimiento de los productos deseados.

### **2.3.1. Influencia de las condiciones de operación en la pirólisis de residuos lignocelulósicos y residuos sólidos urbanos**

El proceso de pirólisis es complejo. La teoría más ampliamente aceptada supone la descomposición del sólido a través de reacciones primarias cuyos productos resultantes pueden también degradarse al sufrir reacciones secundarias (como sería el caso del craqueo de volátiles). Las proporciones y características de ambos productos, primarios y secundarios, son función de las condiciones en que se ha llevado a cabo el proceso. Si se pretende optimizar la producción de carbón, la pirólisis de biomásas se suele llevar a cabo muy lentamente con tiempos de reacción de horas o incluso días. Si la reacción transcurre en tiempos no superiores a pocos segundos se estará favoreciendo el rendimiento en líquidos cuando se trabaja a temperaturas inferiores a 650°C y con rápido enfriamiento de los productos generados, mientras que a temperaturas superiores ( $T > 800^{\circ}\text{C}$ ) se maximizará la producción de gas.

Muchos son los parámetros que, en mayor o menor grado, influyen en la composición y rendimientos de los productos químicos resultantes y se ha localizado una amplia bibliografía al respecto. A continuación, se revisan las variables más importantes que pueden afectar el resultado de un proceso de pirólisis:

#### a) Composición

El espectro de los productos pirolíticos obtenidos depende claramente de la composición. Así, Aroguz y Onsan (1987) comprobaron que

## PIRÓLISIS DE RESIDUOS SÓLIDOS

un aumento del porcentaje de polietileno en una mezcla con madera produce menor cantidad de líquidos y gas, mientras que aumenta la fracción sólida y su poder calorífico. Chaparro y col (1989) muestra que los plásticos tienen un efecto desfavorable en la producción de gas, pero producen una mayor cantidad de líquidos orgánicos. También la composición de los gases producidos viene condicionada por la muestra de partida, ya que una mayor cantidad de polietileno aumenta el rendimiento en hidrocarburos frente a los óxidos de carbono (Kuester, 1980).

### b) Temperatura

La temperatura de pirólisis es una de las variables determinantes del proceso junto con la velocidad de calefacción.

La temperatura favorece la rotura de moléculas complejas para dar lugar a otras más sencillas, lo que parece ser la causa del aumento, con la temperatura, de la producción de gas junto con la disminución de los rendimientos de líquidos y sólidos (Montalvo y Martínez, 1980)

### c) Humedad

Otra variable a tener en cuenta que, indirectamente, está relacionada con la temperatura, es la humedad de la muestra. Por término medio, la pirólisis de partículas húmedas, tiene lugar a temperatura más baja de la fijada puesto que parte del calor suministrado, se emplea en evaporar la humedad de la muestra. Así, Beaumont y Schwob (1984) han comprobado que un aumento en la humedad de la madera, favorece la carbonización y disminuye la formación de aceites de modo que aunque su composición cualitativa permanece invariable, se aprecian cambios cuantitativos (disminución en metanol, ácido fórmico, ácido propiónico...). Gray y col. (1985) dan explicación a estos resultados considerando que la pirólisis consiste en dos procesos mayoritarios: el primero sería la despolimerización de la madera para dar lugar a las moléculas de alquitranes y el segundo, el escape de los alquitranes desde las partículas, durante el cual pueden recombinarse con el sólido o descomponerse en compuestos

## INTRODUCCIÓN

orgánicos más ligeros. La formación y recombinación de los alquitranes estaría dominada por reacciones de radicales libres con los que puede interaccionar el agua inhibiendo la despolimerización o incrementando la recombinación del alquitrán, lo que provocaría la disminución en el rendimiento de aceites observado.

## d) Velocidad de calefacción

Un parámetro de gran importancia que marca la diferencia entre una pirólisis suave y una pirólisis flash es la velocidad de calefacción. Corte y col. (1987) la definen como la velocidad correspondiente al tiempo necesario para que las partículas se calienten desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de completa descomposición. La pirólisis flash queda definida, normalmente, por una velocidad media de calefacción de 250-300 K/s cuando la temperatura máxima es de 700-1000 °C. En un lecho fluidizado, corresponde a la velocidad relacionada con el tiempo necesario para la desaparición visual de las partículas tras caer en el lecho. Tanto Raman y col. (1981) como Maniatis y Buekens (1988) hablan de velocidades de calefacción de 1000 K/s en un lecho fluidizado, mientras que Doolan y col. (1987) y Tyler (1980) hablan de un orden de magnitud de  $10^4$  K/s. Cuando el componente principal del reactor es un material refractario y se trabaja a elevadas temperaturas, el mecanismo de transmisión de calor es predominantemente la radiación y la velocidad de calefacción llega a ser  $10^6$  K/s. En todas estas condiciones se obtiene una producción alta de gases de modo que un aumento en la velocidad de calefacción no mejora los resultados, mientras que si se disminuye, se entra en las condiciones de pirólisis suave, donde el rendimiento en gases y líquidos es menor y mayor la cantidad de residuo sólido carbonoso.

Cuando se trabaja a velocidades de calefacción bajas (de 5 a 30 °C/min) y para temperatura final de 200 a 500 °C, las distintas velocidades tienen poca influencia sobre los productos de pirólisis (Helt y Mallya, 1988; Helt y Agrawal, 1988). Según Leu (1975), a velocidades de calefacción por debajo de 160 °C/min, el mecanismo de pirólisis es normalmente independiente de este parámetro.



## PIRÓLISIS DE RESIDUOS SÓLIDOS

Según Williams y col. (1990) si aumenta la velocidad de calefacción se producen mayores cantidades de carbón y gas, y disminuye la producción de líquidos.

### e) Tiempo de residencia

El tiempo de residencia de los volátiles en la zona de reacción es otro de los factores a tener en cuenta. Font y col (1988) han estudiado la influencia de este parámetro sobre los gases producidos en la pirólisis de cáscara de almendra a 750-810 °C comprobando que tiempos de residencia elevados originan mayores rendimientos de gases, puesto que favorecen las reacciones de craqueo de los alquitranes. García (1993a) llega a las mismas conclusiones pirolizando RSU en lecho fluidizado a 700-850 °C. Por el contrario, los rendimientos mayores en líquidos se obtienen a tiempos cortos de residencia. Piskorz y col. (1986), al pirolizar lodos de aguas residuales a 450 °C, obtienen el máximo rendimiento en alquitranes y líquidos orgánicos a tiempos de 0.30 s.

Según Rodríguez y col. (1987), la causa de que la pirólisis de unos materiales produzca más gases que la de otros reside en la diferencia de *densidades*: una mayor densidad provoca que los alquitranes queden retenidos en las partículas más tiempo y una fracción más alta de ellos se transforma en gas.

En un reactor de lecho fluidizado, el rango de tiempos de residencia que puede obtenerse viene limitado por la necesidad de mantener buenas condiciones de fluidización (Scott y Piskorz, 1982).

### f) Cantidad de muestra

La cantidad de muestra es otra de las variables que ha sido objeto de estudio. Las modificaciones en el peso de la muestra influyen más directamente sobre la transferencia de materia y calor en el reactor que sobre los mecanismos químicos (Helt y Mallya, 1988). Así, por ejemplo, se puede concluir que cuando se trabaja en un equipo analítico Pyroprobe, donde tienen lugar fundamentalmente las reacciones primarias, no hay

## INTRODUCCIÓN

variaciones significativas de los resultados si la cantidad de muestra oscila entre 0.02 y 0.9 mg (Devesa, 1990).

### g) Tamaño de partícula

El tamaño de partícula puede influir sobre los resultados de la pirólisis debido a la transmisión de calor.

Font y col (1988) comprobaron que en la pirólisis de partículas de cáscara de almendra, para el intervalo de tamaños comprendido entre 0.21 y 0.84 mm. y trabajando en un equipo Pyroprobe con temperaturas nominales entre 700 y 850 °C, no se detecta ningún efecto significativo en el rendimiento de hidrocarburos, lo que indica que la transmisión interna de calor es muy rápida en muestras de tamaño de partícula pequeño (en el equipo Pyroprobe la muestra, de alrededor de 1 mg, se coloca en el interior de un tubo de cuarzo calentado por una espiral de platino; los gases generados pasan a la columna de un cromatógrafo conectado en serie). Scott y Piskorz (1982) estudiaron la influencia de tres tamaños distintos (0.044-0.105, 0.105-0.250, 0.250-0.500 mm.) sobre el rendimiento de alquitranes y gases al pirolizar madera en un reactor de lecho fluidizado a temperaturas entre 400 y 700 °C, comprobando que el tamaño intermedio producía un alto rendimiento en alquitranes. Esto puede deberse a que las partículas mayores no se calientan rápidamente y las más pequeñas se sobrecalientan o son arrastradas por el gas de forma rápida.

Según Beaumont y Schwob (1984), trabajando con partículas de madera comprendidas en un rango de tamaño entre 0.05 y 0.500 mm., las partículas gruesas originan un aumento en la producción de carbón y un mayor rendimiento en gases a costa de disminuir la producción de alquitranes a temperaturas comprendidas entre 300 y 500 °C. Estos resultados son interpretados considerando que la calefacción de las partículas gruesas es más lenta y la pirólisis flash no llega a ser completamente isoterma. En una pirólisis suave el tamaño de la partícula no mostraba influencia importante.

## PIRÓLISIS DE RESIDUOS SÓLIDOS

Stammbach y col. (1989), en su estudio sobre pirólisis de lodos de aguas residuales considera el tamaño de partícula (trabajando entre 0.089 y 1.983 mm) como un parámetro de gran importancia puesto que el tiempo de reacción depende fuertemente de él. Para evitar caminos preferentes la distribución de tamaños debe ser elegida cuidadosamente.

## h) Atmósfera de reacción

Como atmósfera de reacción se suelen usar gases inertes ( $N_2$  y He), aunque también se ha estudiado la acción de vapores condensables de disolventes como metanol o etilglicol y atmósferas reductoras ( $CH_4$ ,  $H_2$ ). Beaumont y Show (1984), trabajando con partículas de madera (0.25-0.50 mm) entre 350 y 450 °C, muestran que en el caso del empleo de los disolventes no se aprecia que intervengan en ninguna reacción química pero se recogen condensados junto con el aceite pirolítico lo que complica el análisis del aceite. Si se utilizan atmósferas reductoras, ha de tenerse en cuenta las posibles reacciones del gas portador con fragmentos de descomposición de la pirólisis o con el vapor de agua formado (Scott y Piskorz, 1982).

## i) Catalizadores

Estudios realizados por diversos investigadores arrojan datos sobre la elección de catalizadores ácidos o básicos. Así Verdú (1988), tras un estudio de la influencia de 21 catalizadores sobre la pirólisis de cáscara de almendra considera al  $CoCl_2$  como el catalizador adecuado para un incremento en el rendimiento de líquidos, trabajando a temperatura entre 425-610 °C. Sin embargo, para temperaturas altas de 800-900 °C, los catalizadores provocan una disminución general en la producción de hidrocarburos con respecto a la pirólisis sin catalizadores (Devesa, 1990). Utilizando el equipo analítico Pyroprobe 100, Verdú (1988) comprobó que en general los catalizadores de tipo básico aumentan la formación de gases y disminuyen los líquidos orgánicos condensables en la pirólisis de cáscara de almendra. En cuanto a los catalizadores ácidos, observa una ligera disminución en el rendimiento de gases, manteniéndose prácticamente constante el de líquidos orgánicos, produciendo sin embargo una

## INTRODUCCIÓN

variación notable en cuanto a su composición, siendo lo más significativo el alto porcentaje de furfural obtenido (aproximadamente un 7 %).

Gray y col. (1985) han comprobado que el calcio disminuye el rendimiento de alquitrans (a temperaturas bajas - 330 y 460 °C -) aumentando la producción de gases y productos acuosos. Esto mismo es deducido por Piskorz y col. (1986) al comprobar que dejando dentro del reactor el residuo carbonoso rico en sodio y calcio, producido en la pirólisis de lodos, se producía un aumento en gases y disminución de alquitrans, lo que corrobora que estos cationes son catalizadores de las reacciones de craqueo.

En la Tabla 2.3.1, se resumen las diferentes condiciones de trabajo que caracterizan a un proceso de pirólisis así como el producto mayoritario obtenido.

Tabla 2.3.1.- Características de los procesos de pirólisis.

	Tiempo residencia	V de calefacción	Temperatura máxima (°C)	Producto mayoritario
<b>Pirólisis suave</b>				
Carbonización	hrs-días	muy baja < 1 °C/min	400	sólido
Convencional	5-30 min.	baja <100 °C/min	600	gas, líq. y sólido
<b>Pirólisis rápida</b>				
Rápida	0.5-5 s.	bastante alta ≈ 100 °C/min	650	líquido
Flash	<1 s.	alta ≈ 1000 °C/min	<650	líquido
Flash	<1 s.	alta ≈ 1000 °C/min	>650	gas
Ultra	<0.5 s.	muy alta ≈ 3000 °C/min	1000	gas
Vacío	2-30 s.	media ≈ 100 - 1000 °C/min	400	líquido
<b>Pirólisis reactiva</b>				
Hidropirólisis	<10 s.	alta	<500	líquido
Metanopirólisis	<10 s.	alta	>700	líquido

## EXPERIENCIA DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

### 2.4. EXPERIENCIA DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA EN PIRÓLISIS DE DIVERSOS MATERIALES

El Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante comenzó, hace doce años, una línea de investigación sobre pirólisis de residuos orgánicos. Esta línea de trabajo se inició con el estudio de la pirólisis de cáscara de almendra a temperaturas moderadas (300-600 °C) (Verdú, 1988; Font y col., 1986; 1990a; 1990b) y elevadas (hasta 950 °C) (Devesa, 1990; Font y col., 1988; 1993a), en un reactor de lecho fluidizado y en un equipo analítico Pyroprobe 100. Este estudio se centró en la variación de los rendimientos de los productos obtenidos (mayoritariamente líquidos a temperaturas moderadas y gases a temperaturas altas) con la temperatura, tiempos de residencia de los volátiles dentro del reactor y varios catalizadores de diverso carácter ácido-base.

Por otra parte, se ha realizado un análisis cinético del proceso de pirólisis de cáscara de almendra utilizando el reactor de lecho fluidizado, equipo Pyroprobe y termobalanza, obteniéndose parámetros cinéticos del mismo orden que los indicados en la bibliografía y valores en rendimiento de gases teóricos que tenían buena concordancia con los obtenidos experimentalmente (Font y col., 1991; 1993b).

Hace cuatro años, se amplió la investigación al estudio de la pirólisis de los residuos sólidos urbanos (García, 1991, 1993a; García y col, 1992; 1993b, 1995), lignina y celulosa (Caballero, 1992, 1995; Caballero y col., 1993a; 1993b, 1995; Conesa y col 1995a) y plásticos (Conesa, 1994; Conesa y col., 1994a, 1994b, 1995, 1996), adecuando siempre tanto el método experimental y los parámetros de estudio como el tratamiento de datos a cada caso en concreto.

En 1994 se publicaron dos artículos que recopilan los trabajos realizados en el departamento (Font y col, 1995a, 1995b) y comparan los rendimientos y la cinética de la descomposición de diversos materiales.

## INTRODUCCIÓN

## 2.5. ESTADO ACTUAL DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO Y OTROS PLÁSTICOS

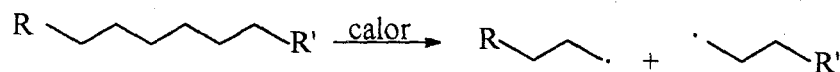
## 2.5.1. Reacciones y cinética en la pirólisis de poliolefinas

En la pirólisis a vacío del polietileno y del polimetileno (variedad no ramificada del polietileno) a temperaturas de hasta 500 °C, los dos polímeros se descomponen para dar un gran espectro de fragmentos de hidrocarburos, saturados e insaturados, variando el peso molecular entre 16 y 1200. El límite inferior es debido al hecho de que los fragmentos de peso molecular mayor de 80-90 aproximadamente no pueden vaporizarse sin romperse antes en fragmentos menores.

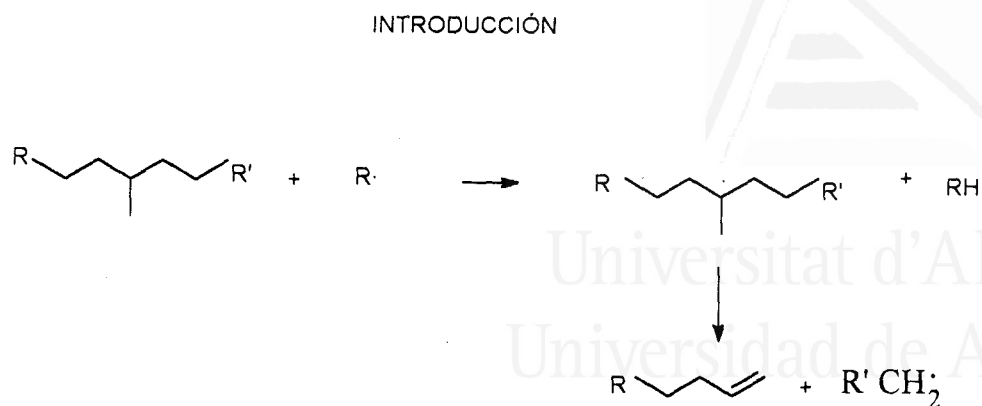
Excepto para enlaces C-C en el final de cadena y para aquellos enlaces en el polietileno que son adyacentes a carbonos terciarios (ramificados), todos los demás enlaces en el polietileno o en el polimetileno tienen la misma fuerza y la misma posibilidad de romperse bajo la influencia del calor. El proceso de descomposición térmica de estos polímeros es por lo tanto al azar.

Para la descomposición en fase gaseosa de parafinas ordinarias en un sistema cerrado, Rice y Rice (1936) sugieren un mecanismo que incluye un paso de formación de radicales libres y abstracción de hidrógeno por los radicales, un proceso que continúa hasta el equilibrio. Simha et al. (1958), propusieron un mecanismo similar para explicar el proceso de descomposición térmica de las poliolefinas y otros polímeros. Este mecanismo incluye varios pasos:

a) *Iniciación*. Es un proceso unimolecular que consiste en la ruptura de enlaces C-C de una cadena para dar radicales libres. En el caso de un polímero lineal y puro como el polimetileno, la ruptura de enlaces en cualquier posición da el mismo tipo de radical:







El efecto de la ramificación en la pirólisis de PE puede ser vista simplemente como promotora de la ruptura de la cadena principal de polímero en los carbonos alfa y beta al sitio de ramificación (Ahlstrom y Liebman, 1976).

d) *Terminación*. Esto ocurre cuando dos radicales se unen para dar una cadena de polímero.

Fijándose en un radical formado en el paso de iniciación, o en cualquiera de los otros pasos, pueden competir dos reacciones: (1) propagación para dar monómeros, y (2) transferencia radicalaria con abstracción de hidrógeno de una cadena de polímero, resultando un final de cadena saturado, uno insaturado y un nuevo radical. Dependiendo de cual de las dos reacciones sea predominante, el resultado de la pirólisis serán cadenas de varios hidrocarburos o cantidades importantes de monómero.

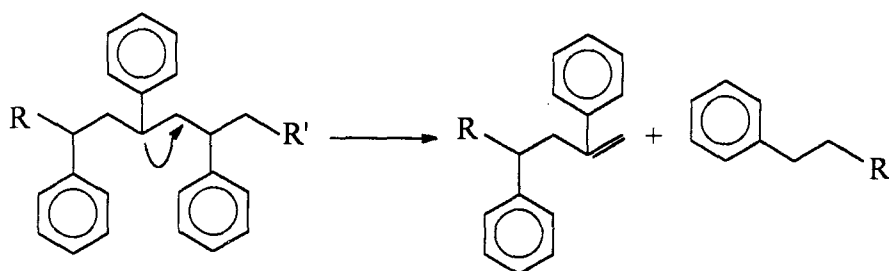
Para el polietileno o para el polimetileno, la reacción de transferencia debe ser la predominante, y, como resultado, los productos de degradación consisten esencialmente en cadenas de hidrocarburos de distinta longitud, y poca cantidad de monómero. Esto parece que explica satisfactoriamente, en el caso del polietileno y del polimetileno, el bajo rendimiento en monómeros en los productos de degradación. Sin embargo, hay un punto que es difícil de explicar. De acuerdo con este mecanismo, la reacción de transferencia radicalaria se da en dos pasos separados, uno en el que se forma el radical libre y otro en el que éste abstrae un hidrógeno de sí mismo o de otra cadena. La cuestión se produce al tener que explicar porqué el radical libre no se disocia durante el intervalo



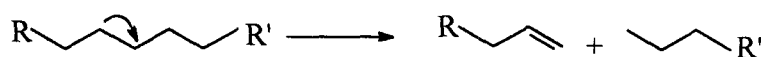
## ESTADO ACTUAL DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO Y OTROS PLÁSTICOS

existente entre estos dos pasos y dar así una gran cantidad de monómero.

Para el poliestireno, Staudinger et. al. (1935) propusieron un mecanismo para explicar la ruptura de los enlaces C-C. Este mecanismo supone una transferencia de hidrógeno en el lugar de la ruptura para dar un final saturado y otro insaturado:



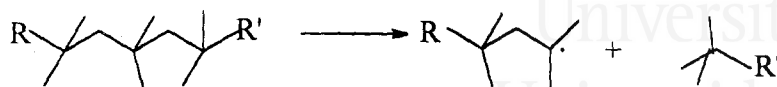
Este mecanismo ha sido extendido y modificado (Madorsky, 1961) para explicar los resultados experimentales de la degradación térmica y la presencia o ausencia de monómero en la pirólisis de poliestireno, poliolefinas, y polímeros relacionados. De acuerdo con este mecanismo, la mayoría de las rupturas C-C son causadas por deformaciones en la cadena polimérica provocadas por la agitación térmica. Estas rupturas son acompañadas primordialmente por transferencia intramolecular de hidrógeno en el lugar de la escisión en estos polímeros, en los que el hidrógeno es abundante en la cadena. En este tipo de ruptura no se forman radicales libres y por tanto no hay propagación en monómeros. Así, en el caso del polietileno y del polimetileno, que de todos los polímeros orgánicos son los que más hidrógeno tienen, la ruptura es de este tipo:



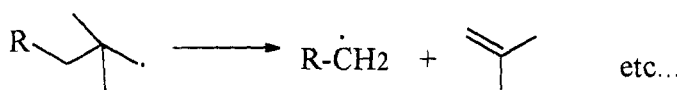
Sin embargo, cuando algunos de los átomos de hidrógeno de la cadena son reemplazados por metilos u otros grupos pequeños, la transferencia de hidrógeno se ve dificultada. Así, por ejemplo, en el poliisobutile-

## INTRODUCCIÓN

no se produce alguna ruptura que da lugar a radicales libres, que reaccionan para dar monómeros.



y



Las rupturas térmicas pueden ser visualizadas como sigue: cuando compuestos ordinarios hidrocarbonados, como parafinas en el estado líquido o sólido, son calentadas, la energía térmica aparece en la forma de movimiento de las moléculas, sea translacional, rotacional o vibracional. Cada molécula individual actúa más o menos como una unidad en respuesta de la energía calorífica. A una temperatura suficientemente alta, algunas de las moléculas, si no son muy grandes, se vaporizan sin descomposición. Si la pirólisis se realiza en un sistema cerrado, estas moléculas gaseosas al calentarlas reaccionan para formar distintos compuestos hasta que se alcanza el equilibrio. La transferencia radicalaria y la abstracción de hidrógeno pueden estar implicadas en estas reacciones en la forma descrita por Rice y Rice (1936) y comentada anteriormente. En la pirólisis de polímeros, una molécula responde a la calefacción no como una unidad sino como partes, de forma que algunas partes reciben más energía que otras. Al mismo tiempo el movimiento cinético está restringido por el tamaño de las moléculas. Como consecuencia, hay deformaciones en varios puntos, causando la ruptura. Si hay abundancia de hidrógeno en las moléculas, estas rupturas están acompañadas por una abstracción de hidrógeno desde un carbono adyacente al enlace C-C implicado en la ruptura. Sin embargo, si la cantidad de hidrógeno en la cadena está restringida, algunas de las rupturas no están acompañadas de transferencia de hidrógeno y como resultado, se forman radicales libres que se propagan para dar monómeros.

## ESTADO ACTUAL DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO Y OTROS PLÁSTICOS

A continuación se comentan detalles específicos sobre la pirólisis de algunos polímeros.

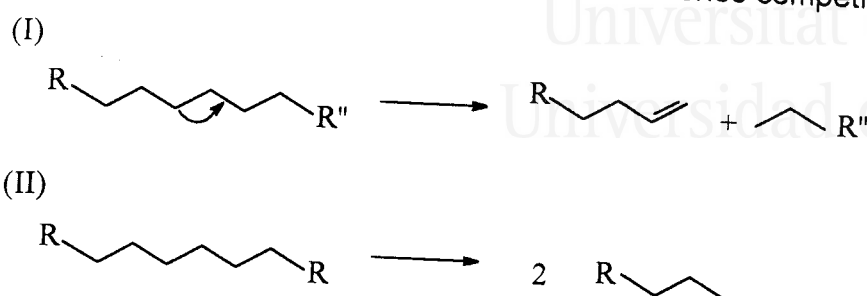
**2.5.1.1. Polietileno y polimetileno**

En un estudio de la degradación térmica del polietileno de bajo peso molecular, Oakes y Richards (1949) calentaron muestras de 5-10 g hasta unos 360 °C en vacío. Encontraron que el polímero era estable hasta unos 290 °C. Por encima de esta temperatura el material se degrada a un polietileno de menor peso molecular. Los productos volátiles de degradación consisten en fragmentos del polímero original. Una determinación del peso molecular medio de los residuos de pirólisis a 315 y 360 °C indican que la pérdida de peso molecular se produce principalmente durante las diez primeras horas de calefacción. Una degradación más extensa produce pastas semi-sólidas o líquidos, pero los productos gaseosos no se forman por debajo de 370 °C, y a estas temperaturas, el etileno es un componente minoritario de los productos volátiles primarios. Los autores también ponen de manifiesto que el grado de insaturación aumenta conforme aumenta la extensión de la reacción. La producción de dobles enlaces vinílicos en la fase inicial de degradación es menor que en las etapas posteriores. Wall et al. (1954) encontraron resultados similares pirolizando polimetileno (variedad no ramificada del PE). Así, para el PE o para el polimetileno, la reacción de transferencia es la predominante, y en consecuencia, los productos de degradación en la pirólisis primaria consisten en fracciones de cadena de varios tamaños con muy pocos monómeros.

Madorsky et al. (1961a) pirolizaron polimetileno de alto peso molecular a 500, 800 y 1200 °C en vacío y en helio a presión atmosférica. Concluyeron que a mayores temperaturas de pirólisis, la fragmentación de los productos es mayor. La presión tiene el mismo efecto en la pirólisis. También encontraron que los fragmentos más pesados predominan a temperaturas bajas, mientras que lo contrario es cierto para temperaturas mayores. El monómero,  $C_2H_4$ , es 0 % a 500°, 5.5 % a 800° y 26.4 % a

## INTRODUCCIÓN

1200 °C, siendo a esta temperatura el producto más abundante. Esto puede ser explicado suponiendo que hay dos reacciones competitivas:



Los radicales libres entonces se transforman en monómero. A temperaturas bajas predomina la reacción (I), y a altas temperaturas hay competencia entre las reacciones (I) y (II).

Se estudió el peso molecular medio de los productos gaseosos de pirólisis llegando a la conclusión de que, aunque a mayor temperatura se pueden vaporizar fragmentos mayores, al pasar por la zona caliente del horno se rompen en fragmentos menores, resultando un peso molecular que disminuye con el aumento de la temperatura.

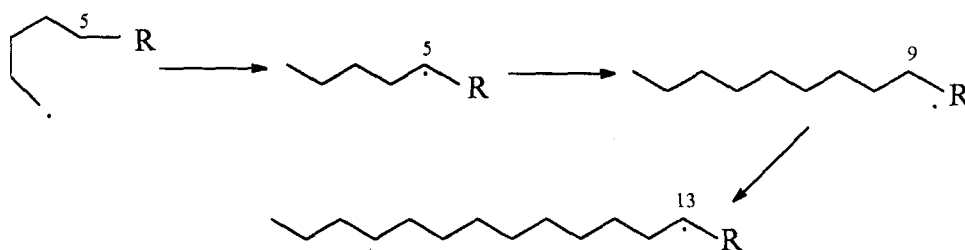
Los estudios de la velocidad de la degradación térmica de tres polietilenos de 23000, 16000 y 11000 de peso molecular medio fueron realizados por Jellinek (1949) por el método de pérdida de peso, a vacío hasta temperaturas de unos 440 °C. Encontró que la curva de pérdida de peso es lineal, cuando se mantiene la temperatura constante, hasta un 70 % de descomposición aproximadamente, lo que indica una reacción de orden cero. Las energías de activación obtenidas fueron 274.6 para la muestra de peso molecular 23000, 218.5 para la de 16000 y 191.1 para la de 11000, todas ellas en KJ/mol, llegando a la conclusión de que la energía de activación disminuye con el peso molecular del polímero.

En otro trabajo, Madorsky (1959) estudió la degradación térmica en vacío de tres polímeros: un polietileno comercial de 22000 de peso molecular, un polimetileno (polietileno no ramificado) muy puro, y un polietileno altamente ramificado. Al contrario que Jellinek, las curvas de pérdida de peso obtenidas no son lineales, trabajando ambos en el mismo rango

## ESTADO ACTUAL DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO Y OTROS PLÁSTICOS

de temperaturas. Madorsky encuentra, al representar la velocidad de reacción frente a la conversión, dos tramos rectos con una discontinuidad, la cual se desplaza a conversiones mayores al aumentar la temperatura. Esto puede ser debido a enlaces débiles causados por impurezas incorporadas a la cadena, o a otro tipo de enlaces débiles. También es posible que el polímero original contenga algunas cadenas cortas que se vaporizan después de unas cuantas rupturas. Con la muestra de polimetileno se observa una cinética pura de primer orden. El polietileno ramificado se comporta de la misma forma que el polietileno comercial. Comparando las energías de activación de las tres muestras se observa que la energía de activación del polimetileno es mayor que la correspondiente a las otras dos muestras.

A partir de un examen de los productos formados por la pirólisis de polietileno de alta densidad y polimetileno, Tsuchiya y Sumi (1968) propusieron que la mayor parte de las abstracciones de hidrógeno tienen lugar por medio de un mecanismo de ciclización intramolecular. Proponen que, siguiendo a la formación inicial de un radical en  $C_1$ , se producen sucesivas abstracciones de H a lo largo de la cadena, provocando la formación de nuevos radicales en  $C_5$ ,  $C_9$  y  $C_{13}$ :



La ruptura de los enlaces C-C en posición  $\beta$  a estos macrorradicales produce la formación de cantidades crecientes de  $\alpha$ -olefinas de 6, 10 y 14 carbonos, y de n-alcános de 3, 7 y 11 carbonos (Ahlstrom y Liebman, 1976).

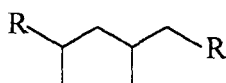
## INTRODUCCIÓN

**2.5.1.2. Copolímeros de etileno y propileno.**

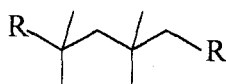
Wall y col. (1955) pirolizaron copolímeros de etileno y propileno a 400 °C en vacío. La velocidad de descomposición aumenta al disminuir el peso molecular del polímero original y con el aumento de los grupos metilo en la cadena.

**2.5.1.3. Polipropileno y poliisobutileno.**

El hecho de que la estructura del polipropileno sea:



hace que casi todos los enlaces C-C se producen con un carbono terciario, lo que produce un debilitamiento de estos enlaces, en relación con el polietileno, en donde sólo existen carbonos terciarios en los puntos ramificados. En el PIB:



donde en los enlaces C-C están implicados carbonos cuaternarios, la cadena es más débil que la del PP.

**2.5.2. Influencia de las condiciones de operación en la pirólisis de residuos plásticos**

Se estudia a continuación la influencia de las condiciones de operación en la pirólisis de plásticos.

En cuanto a la *temperatura*, en experimentos en planta piloto de pirólisis de polietileno en lecho fluidizado, Kaminsky et al. (1980a, 1985a, 1992a) encuentran que al aumentar ésta, entre 650 y 820 °C, la pirólisis

## ESTADO ACTUAL DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO Y OTROS PLÁSTICOS

produce una mayor cantidad de alquitranes y ceras, disminuye la cantidad de propano, el etileno tiene un máximo (32.8 %) a 730 °C y el benceno a 780 °C (23.0 %). En otro trabajo, Kaminsky (1979a) muestra que la cantidad de compuestos aromáticos aumenta con la temperatura. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Stammbach y col. (1988), en los que la proporción de aromáticos ligeros alcanza un máximo a 780 °C (entorno al 16 %), mientras que la de aromáticos más pesados, como naftaleno, aumenta continuamente con la temperatura.

Sanner et al. (1970), pirolizando residuos plásticos urbanos e industriales, encuentra que la cantidad total de líquidos alcanza un máximo a 750°C, mientras que la cantidad de tolueno en los líquidos decrece sustancialmente al aumentar la temperatura, sin embargo, Stammbach y col. (1988), en la pirólisis de plásticos, muestran que la fracción líquida es prácticamente constante y la sólida va aumentando con la temperatura.

En cuanto a la cantidad de gas producida por la pirólisis de polietileno, Shoeters y Buekens (1979) encuentran que al aumentar la temperatura también aumenta la cantidad de gas, alcanzando a 750 °C el 100 % de conversión, utilizando como gas fluidizante vapor de agua (pirólisis reactiva). También observan, pirolizando poliestireno en un lecho fluidizado por una corriente de vapor de agua, que las temperaturas bajas favorecen la producción de dímeros y trímeros.

Stammbach y col. (1988), por el contrario, muestran que la fracción gaseosa resultante de la pirólisis de polietileno en un reactor con dos lechos fluidizados disminuye lentamente si aumenta la temperatura, al disminuir la fracción de hidrocarburos  $C_2-C_4$ , si bien en este caso el gas fluidizante es nitrógeno.

Comparando la cantidad relativa de alcano y dieno del mismo número de átomos de carbono, Wampler y Levi (1986) observan que dicha relación disminuye al aumentar la temperatura, en la pirólisis de polietileno en Pyroprobe.

## INTRODUCCIÓN

Si la temperatura es menor de 700 °C la mayor parte del producto es sólido en reactores de lecho fluidizado (Scott y Czernic (1990), Stammbach y col. (1989)).

En la pirólisis en lecho fluidizado la *altura del lecho* y la *velocidad de fluidización* modifican el tiempo de residencia de los volátiles, por lo que son factores a tener en cuenta. Stammbach y col. (1988) muestran que con poca altura de lecho y altas velocidades de gas, lo cual significa corto tiempo de residencia, aumentan la proporción de aromáticos. Kaminsky (1992a) obtiene un mínimo en la producción de etileno (entorno al 19 %) a velocidades medias de gas. Shoeters y Buekens (1979) no ven afectada la producción de estireno (80 % de la fracción líquida) por la velocidad del gas fluidizante, entre 500 y 700 °C, al pirolizar poliestireno con vapor de agua.

El caudal del gas portador influye no sólo en el tiempo de residencia de los volátiles, sino también en el calor transferido entre el lecho caliente y el sólido frío que se descarga. Este flujo de calor aumenta con el flujo del gas, pero existe un límite superior para esta velocidad de modo que no se produzca arrastre de partículas finas.

El trabajo de Timman (1979) muestra la influencia del *punto de alimentación* en un lecho fluidizado de arena en los productos de pirólisis de polímeros. Propone que alimentando en la parte inferior del lecho, disminuye el espectro de productos.

Según Stammbach y col. (1988) un *tamaño de partícula* grande, en la pirólisis de lodos, promueven la formación de residuo carbonoso.

Si en la pirólisis de residuos plásticos se usa como *gas fluidizante* o inerte el gas producido en la pirólisis, del 30 al 50 % de los materiales de salida son compuestos aromáticos, esto es, benceno, tolueno y naftaleno (Kaminsky et al, 1992b).

Otro factor a tener en cuenta, en pirólisis continua de materiales plásticos, es el *caudal de alimentación*. Si éste disminuye, aumenta el



## ESTADO ACTUAL DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO Y OTROS PLASTICOS

rendimiento en compuestos aromáticos (Kaminsky et al, 1979a). El contenido en etileno muestra un mínimo con caudales de alimentación intermedios, mientras que el contenido en propileno aumenta disminuyendo el caudal alimentado (Kaminsky et al, 1992b).

La *presión* reducida provoca una mayor formación de monómero en la pirólisis de poliestireno (Dermer y Crynes, 1983), y produce una mayor fragmentación de los productos en la pirólisis de polietileno (Madorsky y Strauss, 1961a).

Si la pirólisis se realiza en un baño de sales fundidas, la sal utilizada es determinante del proceso. Chambers et al (1988) muestra que los sistemas que contienen CuCl producen un mayor craqueo de los productos de pirólisis de caucho.

### **2.5.3. Procesos industriales de pirólisis de residuos plásticos**

El reciclado de residuos de plásticos y cauchos es de importancia creciente, al aumentar el costo de la incineración y el vertido y disminuir la aceptación de estos métodos. Por otra parte, la mayoría de los plásticos se obtienen del petróleo y tienen un alto potencial como fuentes de hidrocarburos. Junto con el reciclado directo de homopolímeros, la pirólisis de plásticos mezclados o contaminados es una vía de investigación para su reutilización.

La pirólisis no necesita de la separación de los residuos plásticos en sus componentes, y los productos resultantes pueden considerarse como una materia prima orgánica de la que pueden ser separados sus componentes con menor dificultad (Stein, 1992).

Desde hace unos 20 años, los procesos de pirólisis se han estado desarrollando como nuevos métodos de tratamiento de residuos orgánicos en Japón, los Estados Unidos y Alemania.

## INTRODUCCIÓN

Después de que la pirólisis de compuestos simples y mezclas de gases fuera investigada en los años 50, la atención se centró en materiales variados como residuos domésticos, residuos plásticos y de cauchos, y varias clases de biomásas.

Los reactores empleados para la pirólisis de residuos de plásticos y caucho son:

- Reactores de lecho móvil
- Autoclaves
- Reactores tubulares
- Hornos rotatorios
- Reactores de carbonización a baja temperatura, y
- Reactores de lecho fluidizado

En el proceso del desarrollo los hornos rotatorios y los reactores de lecho fluidizado se han mostrado como los más convenientes. En la Tabla 2.5.1. se muestran varios procesos de pirólisis de plásticos que existen en la industria (Kaminsky, 1992a).

Los procesos de horno rotatorio son particularmente numerosos. Están caracterizados por un elevado tiempo de residencia de los residuos en el reactor (20 minutos o más), mientras que en lecho fluidizado estos tiempos son de unos pocos segundos, 90 como máximo.

Uno de los primeros procesos fue el de Kobe-Steel usando un horno rotatorio para la pirólisis de trozos de caucho. El proceso fue combinado con una fábrica de cemento, donde los productos de pirólisis se usan como combustibles.

En Alemania, el proceso Dr. Otto Noell se produce en un horno rotatorio capaz de pirolizar plásticos usados y cauchos. El horno rotatorio se caracteriza por un horno calentado externamente, de 26 m de largo con un diámetro de 2.8 m que está subdividido en 6 fragmentos que pueden ser calentados separadamente. La pirólisis se produce en el reactor a temperaturas entre 400 y 700 °C y produce gas de pirólisis, líquidos or-

## ESTADO ACTUAL DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO Y OTROS PLÁSTICOS

gánicos y residuo sólido. El gas purificado se usa como combustible para calentar el horno y el exceso es usado para producir electricidad.

Tabla 2.5.1. Procesos para la pirólisis de residuos plásticos.

Nombre del proceso	Proceso	Productos	Capacidad, Lugar
DBA (BKMI)	Horno rotatorio, calentado indirectamente, 450-500 °C	Energía	6 t/h, Günzburg/Alemania
Ebara	Dos lechos fluidizados	Energía	4 t/h, Yokohama/Japón
Kobe-Steel	Horno rotatorio, calentado indirectamente, 500-700 °C	Aceite, gas, energía	1 t/h, Kobe/Japón
Krupp Polysius	Horno rotatorio, calentado indirectamente, 500-550 °C	Energía	Planta piloto
KWU	Horno rotatorio, calentado indirectamente, 450-500 °C	Energía	3 t/h, Ulm/Alemania
Dr. Otto Noell	Horno rotatorio, calentado indirectamente, 650-700 °C	Aceite, gas	6 t/h, Saltzitter/Alemania
PKA	Horno rotatorio, calentado indirectamente, 550-600 °C	Energía	1 t/h, Aalen- Unterkothen/Alemania
Energas	Horno rotatorio, calentado indirectamente, 650-750 °C	Energía	150 kg/h, Gladeck/Alemania
Tsukishama Kikai	Dos lechos fluidizados, uno oxidante	Energía	3 * 6,25 t/h, Funabashi/Japón
Hamburg	Lecho fluidizado, calentado indirectamente, 600-900 °C	Aceite, gas, carbón	20-60 t/h Universidad de Hamburgo;  0,5 t/h, Ebenheusen;  1 t/h, Grimma; todos en Alemania

El lecho fluidizado tiene una serie de ventajas especiales para la pirólisis (Kaminsky 1982, 1983), debido a que:

## INTRODUCCIÓN

- está caracterizado por una excelente transferencia de materia y calor de modo que la temperatura es constante en todo el lecho,
- se puede obtener un gran espectro de productos uniformes,
- no existen partes móviles en las zonas calientes,
- el sistema es completamente cerrado,
- los sólidos pueden descargarse de la zona de reacción y/o ser eliminados en ciclones.

En la pirólisis de neumáticos en lecho fluidizado de arena, ésta calienta el caucho y lo erosiona, hasta que se completa su descomposición en gases y sólidos (Kaminsky et al, 1979a).

En un lecho fluidizado por gas, las partículas del sólido están suspendidas dentro de la corriente ascendente del gas. Como consecuencia de la turbulencia provocada por las burbujas, que arrastran en la estela una porción de sólidos, y del intercambio del gas entre la fase emulsión y la fase burbuja, las velocidades de transferencia de calor y materia son muy elevadas. En consecuencia, estos sistemas se utilizan cuando interesa una velocidad de calefacción elevada y la pirólisis en estas condiciones es considerada por algunos autores como pirólisis flash.

En Japón operan plantas de pirólisis de plásticos en lecho fluidizado con alimento de aire u oxígeno (Sinn, 1974). La oxidación parcial genera una parte de la energía necesaria, mientras que, por otra parte, una parte de los productos es quemada. La mezcla de compuestos producida está parcialmente oxidada y su contenido de energía es alrededor del 10 % menor que la de los hidrocarburos puros.

Se han encontrado las siguientes ventajas de los reactores de horno rotatorio: pueden usarse una gran variedad de materiales como alimento y sólo es necesario un basto molido de éstos, la pirólisis a baja temperatura no produce oxidación de componentes metálicos y vítreos; hay menos corrosión en las paredes del reactor y menores pérdidas de calor.

## ESTADO ACTUAL DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO Y OTROS PLÁSTICOS

La pirólisis en sales fundidas, según Chambers y col (1984), produce velocidades de degradación de los polímeros mayores que las de otros sistemas, produciendo un craqueo equivalente al producido en lecho fluidizado a 100 °C más de temperatura.

### 2.5.4. Posibilidades de los procesos de pirólisis

La pirólisis hace posible utilizar plásticos aislados o combinados. De acuerdo con un estudio realizado por Bevis (1982), un 75 % de los expertos entrevistados, de distintas áreas relacionadas con plásticos, opinaban que el reciclado de materiales plásticos sin separar es posible, observando como ruta más efectiva la monomerización por pirólisis. En la pirólisis se recuperan estructuras de hidrocarburos valiosas durante el proceso.

No obstante la recuperación de los monómeros por pirólisis no es total. Así, los rendimientos en etileno y propileno producidos a partir de poliolefinas no exceden un máximo del 60 % (Kaminsky et al, 1992b). La situación es distinta cuando se usa polimetilmetacrilato o poliestireno. En este caso los principales componentes son los monómeros. En el caso del PS puede obtenerse alrededor del 70 % de monómero. Para la pirólisis de PMMA, el lecho fluidizado se comporta mejor que un baño de sales fundidas del eutéctico KCl/MgCl<sub>2</sub> (Kaüfer, 1989). A 650 °C la concentración del monómero en el baño es sólo la mitad que en el lecho fluidizado (90.98 %) (Kaminsky et al, 1991a, 1991b).

Según Dermer y Crynes (1983) la descomposición del PE en un lecho fluidizado con nitrógeno a 840 °C produce un 44 % de etileno, y la pirólisis de PP produce un 33 % de propileno a 740 °C.

La pirólisis de PMMA en lecho fluidizado produce grandes cantidades de monómero. En una planta pequeña a escala laboratorio, con tiempos de residencia de 0.1-0.3 seg. para los productos de fisión en el lecho fluidizado se producen cantidades del 94 al 98 % de metilmetacrilato, usando como alimento partículas de 0.5 a 1.5 mm. de diámetro. Menores

## INTRODUCCIÓN

tiempos de residencia son técnicamente difíciles de conseguir, por lo que es necesario investigar sobre la optimización de la pirólisis de PMMA con reactores de mayor tiempo de residencia (Kaminsky, 1991b).

La pirólisis de poli-2-hidroxietilmetacrilato produce principalmente 2-hidroxietilmetacrilato y etileno-dimetacrilato. La mayor cantidad del monómero se obtiene a 500°C y es alrededor del 20 %. El rendimiento en monómero es independiente del peso molecular del polímero pirolizado. Por otra parte, a 375 °C el rendimiento en monómero crece si aumenta el peso molecular.

Connor (1980) obtiene un 90 % de monómero a partir del PTFE, un 98 % a partir de PMMA y un 80 % si se trata de PS.

En la pirólisis de plásticos se forman sólo pequeñas cantidades de negro de carbón (Kaminsky, 1992a).

Se obtienen grandes rendimientos en aceites combustibles a partir de plásticos si la pirólisis se realiza en recipientes con sales fundidas (Kaminsky, 1992a). Las poliolefinas y el poliestireno son alimentos apropiados para este proceso. En la Tabla 2.5.2. se recogen algunos resultados.

El aceite puede suponer más de un 97 % del alimento. Este combustible está caracterizado por un alto porcentaje de grupos finales insaturados, y puede usarse, por tanto, para calefacción únicamente. El poder calorífico varía entre 44300 y 49000 J/Kg. El contenido de insaturaciones en los aceites puede ser reducido por hidrogenación, asegurando su estabilidad durante el almacenamiento. Debido al gran gradiente de temperaturas en el interior del horno rotatorio, el espectro de productos es muy diverso. Por esta razón los aceites generados en el proceso son usados generalmente para la generación directa de energía (calor).

## ESTADO ACTUAL DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO Y OTROS PLÁSTICOS

Tabla 2.5.2.. Resultados de una planta piloto de recipientes con sales fundidas.

Materiales procesados	Gas (% peso)	Combustible (% peso)	HCl (% peso)	Residuo + pérdidas	Poder calorífico del aceite (MJ/Kg)
PP	1.8	97.1	-	1.1	45810
50 % PP + 30 % PE + 20 % PS	5.4	93.8	-	0.8	44390
75 % PE + 25 % PVC	1.1	71.6	10.0	17.3	48820

En el lecho fluidizado puede recogerse más de un 50 % del material de partida en forma líquida, que corresponde a una mezcla de benceno y alquitrán con alrededor de un 95 % de aromáticos.

Este líquido puede ser procesado de acuerdo con los métodos petroquímicos usuales, para obtener productos químicos. Comparando el valor de la materia obtenida se puede decir que es más conveniente usar este tipo de aceites aromáticos para convertirlos en materias primas valiosas que para fines de calentamiento o propulsión.

Los productos gaseosos son un combustible altamente energético con poder calorífico de 50 MJ/m<sup>3</sup> aproximadamente.

Los principales componentes del gas son metano, etano, etileno y propileno en la pirólisis de polietileno, residuos plásticos, plásticos de coches o cauchos. En el caso del PVC el producto consiste principalmente en HCl (56 %) y negro de carbón. Se forma CO y CO<sub>2</sub> a partir de poliésteres, poliuretanos, poliamidas y materiales que contienen celulosa. Afortunadamente, no se han detectado dibenzodioxinas cloradas entre los compuestos organoclorados en los productos aceitosos obtenidos en la pirólisis de residuos plásticos que contienen PVC. Únicamente el alquitrán formado a partir de residuos plásticos ricos en PVC contiene una

## INTRODUCCIÓN

cantidad pequeña (total 35 ppb) de furanos clorados. Cuando estas dioxinas están presentes en el alimento, por ejemplo en la pirólisis de lodos residuales, sus cantidades se reducen un 75 % en un sólo paso de un ciclo de pirólisis (Kaminsky et al, 1992a).

### **2.5.5. Limitaciones de los procesos de pirólisis**

En el proceso de pirólisis sólo se pueden descomponer macromoléculas termolábiles. Los baños fundidos están particularmente restringidos, ya que sólo termoplásticos, por ejemplo poliolefinas, PVC, poliestireno y poliésteres, pueden ser procesados en él. Los polímeros no fusibles o materiales inorgánicos de relleno producen obstrucciones de las bombas y conducciones, necesitando por tanto la parada y limpieza de la planta.

Los lechos fluidizados son sensibles a los materiales de relleno y distintos aditivos, presentes en la formulación de los plásticos, que pueden ejercer una influencia negativa en los procesos de transporte. Entre estos materiales se encuentran sales que funden y aglomeran el lecho fluidizado, y también fibras inorgánicas (mayores de 5 mm.) que taponan las conducciones. Las partes metálicas, sin embargo, se hunden en el lecho cuando son pesadas y pueden ser por tanto retiradas del reactor de forma continua o discontinua.

Los hornos rotatorios son más sencillos de operar en lo que se refiere a la composición del alimento. La única restricción es que ha de ser termoplástico, ya que la fusión del material sin una degradación con formación de gases y vapores puede producir una aglomeración en las paredes del reactor.

En la pirólisis de residuos de más de un 3 % en peso de PVC, el carbonato cálcico que se añade para absorber el cloruro de hidrógeno es convertido en cloruro cálcico. A temperaturas cercanas a los 700 °C el  $\text{CaCl}_2$  forma pequeños conglomerados que solidifican en las partes frías del sistema de tuberías, bloqueándolo. También el lecho fluidizado puede



## ESTADO ACTUAL DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO Y OTROS PLASTICOS

ser atascado por el  $\text{CaCl}_2$  fundido (punto de fusión= 782 °C). Estos problemas no se han encontrado con contenidos de PVC menores del 3 % en peso, ya que el  $\text{CaCl}_2$  es entonces absorbido por el hollín que se forma en el proceso. Para materiales con mayor contenido en PVC es conveniente pues eliminar HCl a 300-400 °C antes del proceso de pirólisis. El HCl formado puede ser recogido y usado convenientemente. Otro método para la eliminación del HCl es la adición de amoníaco. Esto produce la formación de cloruro amónico que puede ser también recuperado.

Para todos los procesos de pirólisis hay problemas con el mercado de los combustibles, cuando éstos contienen productos organoclorados. El procesado posterior en plantas petroquímicas requiere un contenido en cloro que no exceda las 10 ppm. Los aceites obtenidos a partir de la pirólisis de mezclas de plásticos, sin embargo, contienen entre 50 y 200 ppm de cloro orgánico enlazado. Una deshalogenación posterior del aceite de pirólisis se puede conseguir usando vapor de sodio en el flujo de gas de pirólisis análogamente al proceso Degussa, en el cual los aceites que contienen cloro son deshalogenados con vapor de sodio en la fase líquida durante unos minutos. De esta forma el contenido en compuestos clorados puede ser reducido a 1 ppm (Woebis-Gosch, 1989).

En el pasado, el poco apoyo económico para las plantas de pirólisis en comparación con la incineración de residuos y el vertido fue el principal obstáculo para la introducción de las técnicas de pirólisis (Kaminsky et al, 1992a).

---

En el capítulo 9 de la presente Memoria se presenta la revisión bibliográfica referente a la pirólisis de neumáticos usados.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



### 3. OBJETO DE LA INVESTIGACIÓN

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

El objeto de la presente investigación ha sido el estudio de las reacciones primarias y secundarias correspondientes a la pirólisis del polietileno y neumáticos usados, con determinación de los rendimientos de los distintos compuestos químicos para poder valorar el aprovechamiento de los residuos.

Los objetivos parciales, y que corresponden a cada una de las secciones en que se presenta esta Memoria han sido los siguientes:

1. Análisis del comportamiento del polietileno a velocidad de calefacción baja-media en termobalanza. Estudio cinético de la pérdida de peso.

2. Análisis de los rendimientos de los volátiles mayoritarios que se puede obtener por las reacciones primarias de descomposición de dos tipos de polietileno en atmósfera inerte y velocidades de calefacción muy elevadas. Estudio de la influencia de la temperatura.

3. Análisis de los rendimientos de los gases mayoritarios que se puede obtener por las reacciones de descomposición de dos tipos de polietileno junto con reacciones de craqueo de los alquitranes y ceras generados, en atmósfera inerte y velocidades de calefacción muy elevadas.

## OBJETO DE LA INVESTIGACIÓN

Influencia de la temperatura y tiempo de residencia de los volátiles en un reactor de lecho fluidizado de arena en operación por cargas.

4. Estudio de la cinética del proceso de pirólisis de polietileno, distribución de productos y fenómenos de transmisión de calor como paso previo al diseño de reactores y control del proceso.

5. Diseño, construcción y operación de un reactor de lecho fluidizado de arena para la pirólisis en continuo de dos tipos de polietileno.

6. Análisis de los rendimientos de los gases mayoritarios que se puede obtener por las reacciones de descomposición de neumáticos junto con reacciones de craqueo de los alquitranes generados, en atmósfera inerte y velocidades de calefacción muy elevadas. Influencia de la temperatura y tiempo de residencia de los volátiles en un reactor de lecho fluidizado de arena en operación por cargas.



## 4. MATERIALES Y MÉTODOS MATEMÁTICOS

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 4.1. Polietileno

En esta investigación se han usado dos tipos de polietileno fabricados por dos compañías distintas.

Uno de ellos ha sido fabricado por REPSOL S. A. y tiene el grado PE-021. Este polietileno tiene una densidad de  $920 \text{ kg/m}^3$  y un índice de fluidez (relacionado inversamente con el peso molecular) de  $2.0 \text{ g/min}$ . Su peso molecular medio es 22000 aproximadamente. Su tamaño de partícula es  $0.5 \text{ cm}$  aproximadamente y se fabrica en un reactor-autoclave por inyección. Su grado de cristalinidad es  $33.3 \%$ .

El segundo de los polietilenos ha sido fabricado por Dow Plastics. Su nombre comercial es DOWLEX NG 2431 E. Algunas de sus propiedades se han mostrado en la Tabla 2.2.2. Su densidad es de  $935 \text{ kg/m}^3$  y su índice de fluidez es  $0.7 \text{ g/min}$ . El tamaño de partícula medio es de  $0.252 \text{ mm}$ . Se fabrica por copolimerización de etileno y octeno, por lo que se espera que sea bastante lineal. Su grado de cristalinidad del  $45.8 \%$ .

En algunas etapas de la investigación se ha usado PE procesado, procedente de una fábrica de juguetes de la zona. Está formado por po-

## MATERIALES

lietileno (de un 90 a 95 %) y por algún tipo de caucho (5-10 %). No se dispone de más datos en cuanto a su composición. El polietileno procesado ha sido troceado hasta conseguir un tamaño de partícula de 0.5 cm aproximadamente.

En determinadas etapas de la investigación, el polietileno de Repsol ha sido molido, previa inmersión en nitrógeno líquido, hasta un tamaño de partícula comprendido en el rango 0.294-0.210 mm.

En la Figura 4.1 se muestran los DSC correspondientes a las dos muestras de polietileno. A partir de estos experimentos se determinó su calor de fusión y temperatura de fusión los resultados se muestran en la tabla 4.1.

*Tabla 4.1.- Características de los polietilenos utilizados.*

	Repsol	Dowlex
Calor de fusión / J/g	37.94	64.39
Temperatura de fusión (Temperatura de pico) / °C	119	130

Se deduce que el calor y la temperatura de fusión del polietileno Dowlex son mayores que los correspondientes al polietileno de Repsol, lo que se corresponde con los grados de cristalinidad mostrados anteriormente. Así, teniendo en cuenta los datos presentados, se puede concluir que el polietileno de Repsol tiene una estructura más ramificada que el de Dow.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

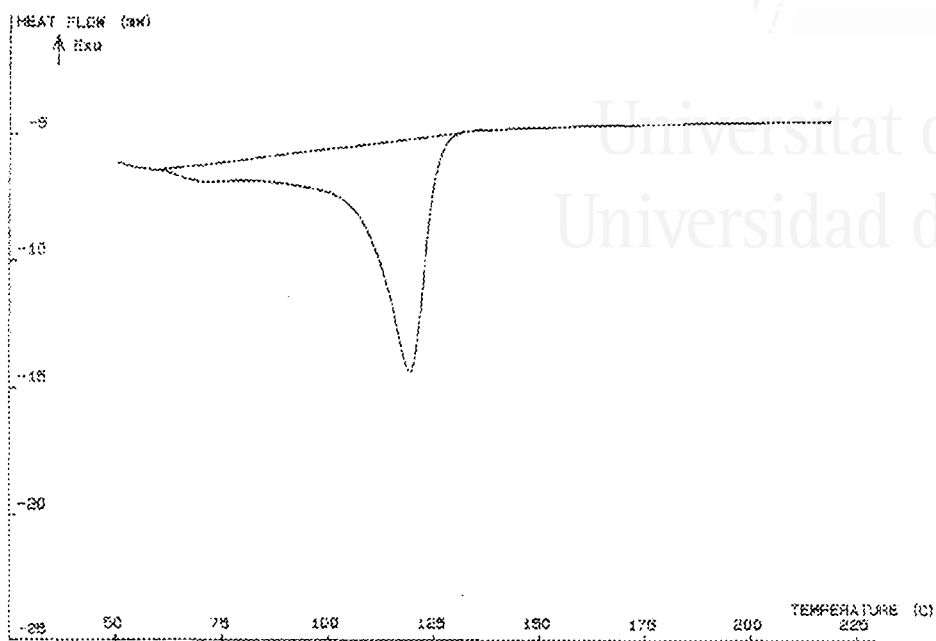


Figura 4.1a.- DSC de la muestra de polietileno de Repsol.

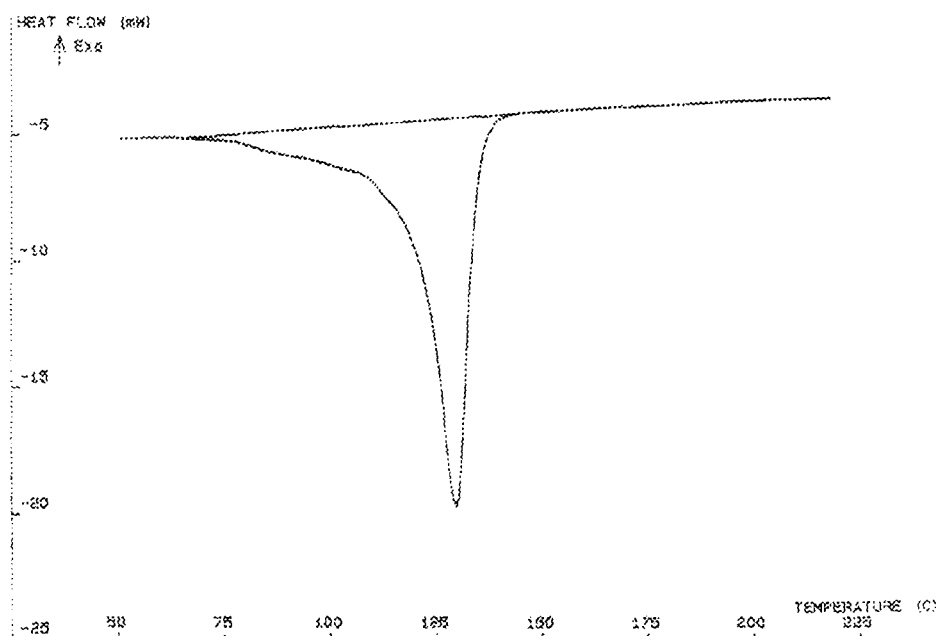


Figura 4.1b.- DSC de la muestra de polietileno de Dow.

## MATERIALES

**4.2. Patrones de gases**

Como patrones para análisis de gases se emplearon mezclas de hidrocarburos saturados ( $C_1$  a  $C_6$ ) e insaturados ( $C_2$  a  $C_6$ ) de concentración conocida, suministrados por la casa Alltech Associates Inc.

**4.3. Patrones de líquidos**

Como patrones de compuestos aromáticos se prepararon disoluciones acuosas de productos puros (para síntesis) suministrados por la casa Merk.

En la Tabla 4.2 se muestran las solubilidades y densidades de los compuestos utilizados, junto con las cantidades utilizadas en la preparación de las disoluciones.

Tabla 4.2.- Características de las disoluciones preparadas.

Compuesto	Densidad a 20 °C (gr/cc)	Solubilidad (g/100 g agua)	Disolución preparada
Benceno	0.877	0.180	0.1 ml. en 100 ml. agua
Tolueno	0.867	0.054	0.2 ml. en 500 ml. agua
Xilenos	0.868 (media)	0.014 (media)	50 $\mu$ l en 500 ml. agua
Estireno	0.906	0.027	30 $\mu$ l en 500 ml. agua

**4.4. Arena**

Como lecho de reacción en los reactores de lecho fluidizado se utilizó arena calcinada a 900 °C, lavada con ácido clorhídrico y secada a



105 °C hasta peso constante. Se seleccionó por tamizado el tamaño de partícula comprendido entre 0.105 y 0.210 mm.

#### 4.5. Gas inerte

El gas empleado como inerte en la reacción y como agente de fluidización fue helio procedente de un cilindro a presión con pureza del 99.999 %.

En los experimentos en termobalanza el gas empleado ha sido nitrógeno procedente de un cilindro a presión con pureza del 99.999 %.

#### 4.6. Resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden: método de Runge-Kutta de cuarto orden

Si una ecuación diferencial no es lineal y el método de separación de variables no es aplicable, la resolución debe hacerse por métodos numéricos. El problema que se plantea es resolver la ecuación:

$$(dy/dx) = f(x,y)$$

partiendo de una condición inicial:

$$y=y_0 \quad \text{si} \quad x=x_0$$

y se desea conocer el valor de  $y$  para  $x=x_0+h$ , donde  $h$  es una constante dada.

El método más simple es el desarrollado por Euler, el cual considera que las derivadas se pueden aproximar a incrementos, con lo cual, para  $x=x_0+h$ :

$$y=y_0 + h f(x_0, y_0)$$

## MATERIALES



Uno de los métodos más extendidos, por ser bastante exacto y no excesivamente complejo, es el método de Runge-Kutta. En este método, se calculan las constantes:

$$k_1 = h f(x_0, y_0)$$

$$k_2 = h f(x_0 + h/2, y_0 + k_1/2)$$

$$k_3 = h f(x_0 + h/2, y_0 + k_2/2)$$

$$k_4 = h f(x_0 + h, y_0 + k_3)$$

y se calcula la nueva  $y$  con la fórmula:

$$y = y_0 + (k_1 + 2 k_2 + 2 k_3 + k_4)/6$$

El método es más exacto cuanto menor es el intervalo  $h$ , por lo que un problema real se suele dividir en varios intervalos. En la Figura 4.2 se presenta un diagrama de cálculo de este método.

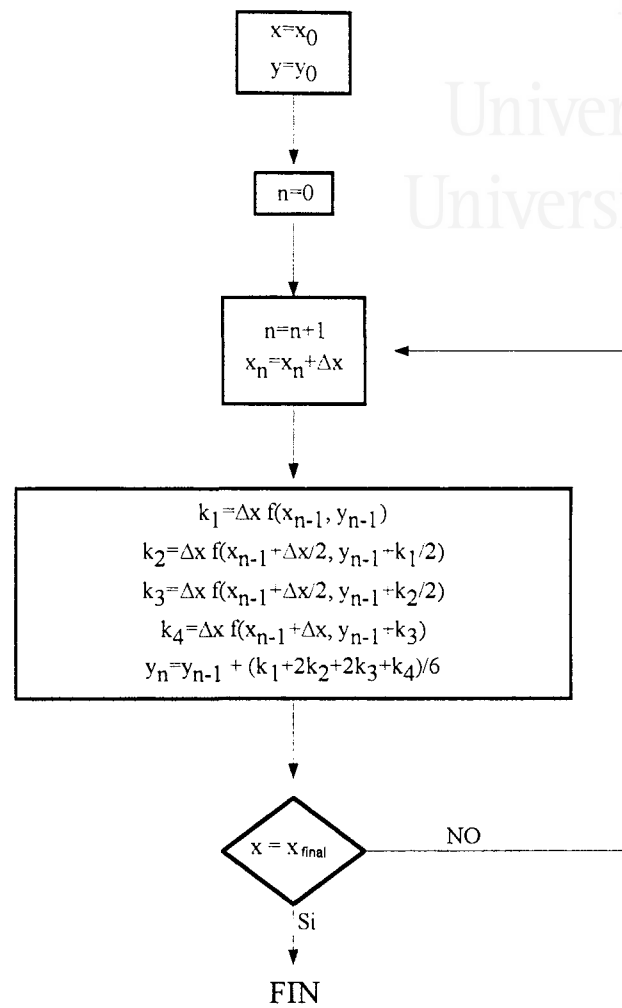


Figura 4.2.- Diagrama de cálculo del método de Runge-Kutta de cuarto orden

#### 4.7. Optimización por el método del Simplex Flexible

El Simplex Flexible es una técnica de minimización de funciones no lineales desarrollada por Nedler y Mead (1965), que no utiliza derivadas de la función a minimizar, sino que evalúa la función en cada uno de los vértices de un simplex (un hiperpoliedro de  $n+1$  vértices en un espacio de  $n$  dimensiones) y efectúa una comparación de los valores de la función en cada uno de estos vértices, eliminando el que da un valor más elevado, y creando un nuevo vértice por reflexión del vértice que da el peor resultado con respecto a los restantes vértices del simplex. La repetición del proceso, eliminando los vértices que dan un mayor valor para  $Q$  (función objetivo), junto con ciertas reglas para reducir la reflexión, o bien para extenderla, permiten la obtención de los parámetros que minimizan dicha función simplemente por evaluación de la función con los distintos juegos de parámetros correspondientes a cada uno de los vértices del simplex.

Con el fin de simplificar la notación se define  $\vec{C}_i = (C_1, C_2, \dots, C_m)$  el vector que especifica las coordenadas del vértice  $i$  del simplex,  $Q(\vec{C}_i)$  el valor de la función correspondiente a ese vértice. Sea además  $Q_u = \max(Q_i)$  correspondiente a  $\vec{C}_u$  y  $Q_l = \min(Q_i)$  el correspondiente a  $\vec{C}_l$ . Sea  $B$  el centroide de todos los vértices del simplex excepto el  $i = u$ . El procedimiento de optimización consiste en reemplazar el vértice  $\vec{C}_u$  por un nuevo vértice de acuerdo con el siguiente esquema:

1.- La reflexión del simplex da lugar a un nuevo vértice  $\vec{C}^*$  cuyas coordenadas son:

$$\vec{C}^* = (1 + \gamma_r) \vec{B} - \gamma_r \vec{C}_u \quad [1]$$

donde  $\gamma_r$  es el llamado coeficiente de reflexión, una cantidad positiva que generalmente suele ser la unidad. Sea  $Q(C^*) = Q^*$ . después de la reflexión pueden ocurrir tres posibilidades:

a) Si  $Q_l < Q^* < Q_u$  se reemplaza  $\vec{C}_u$  por  $\vec{C}^*$ . El simplex resultante se utiliza como simplex de partida para la etapa 1.

b) Si  $Q^* < Q_l$  se extiende  $\vec{C}^*$  hasta  $\vec{C}^{**}$  por medio de la relación:

$$\vec{C}^{**} = \gamma_e \vec{C}^* + (1 - \gamma_e) \vec{B} \quad [2]$$

donde  $\gamma_e$  es el coeficiente de expansión, generalmente 2. Si  $Q^{**} < Q_l$  se reemplaza  $\vec{C}_u$  por  $\vec{C}^*$  y se vuelve al punto 1. Si  $Q^{**} > Q_l$  se reemplaza  $\vec{C}_u$  por  $\vec{C}^*$  y se vuelve al punto 1.

c) Si  $Q^* > Q_i$  para todo  $i \neq u$ , es decir, si al reemplazar  $\vec{C}_u$  por  $\vec{C}^*$  se obtiene un punto que da el máximo de  $Q(C^*)$ , se define un nuevo  $\vec{C}_u$  que puede ser el anterior  $\vec{C}_u$  o bien  $\vec{C}^*$  dependiendo del que de un menor valor de  $Q$ . A continuación se lleva a cabo una contracción, obteniéndose un nuevo punto  $\vec{C}^{**}$  por la relación:

$$\vec{C}^{**} = \gamma_c \vec{C}^* + (1 - \gamma_c) \vec{B} \quad [3]$$

donde  $\gamma_c$  es el coeficiente de contracción  $0 \leq \gamma_c \leq 1$ , normalmente 0.5. Se reemplaza  $\vec{C}_u$  por  $\vec{C}^{**}$  y se vuelve al punto 1, a menos que el vértice obtenido en la contracción sea peor que  $\min[Q(\vec{C}_u), Q(\vec{C}^*)]$  en cuyo caso se reemplazan todos los vértices del simplex por  $\frac{1}{2}(\vec{C}_i + \vec{C}_1)$  y se vuelve al punto 1.

## MATERIALES



2.- El proceso termina cuando:

$$\frac{\sum_i (Q_i - \bar{Q})^2}{m} \leq \varepsilon$$

[4]

donde  $\varepsilon$  es un valor pequeño elegido arbitrariamente y  $\bar{Q}$  es el valor medio de todos los  $Q_i$ .

La Figura 4.3 muestra un organigrama de cálculo del método Simplex Flexible.

MATERIALES Y MÉTODOS MATEMÁTICOS



Universitat d'Alacant  
 Universidad de Alicante

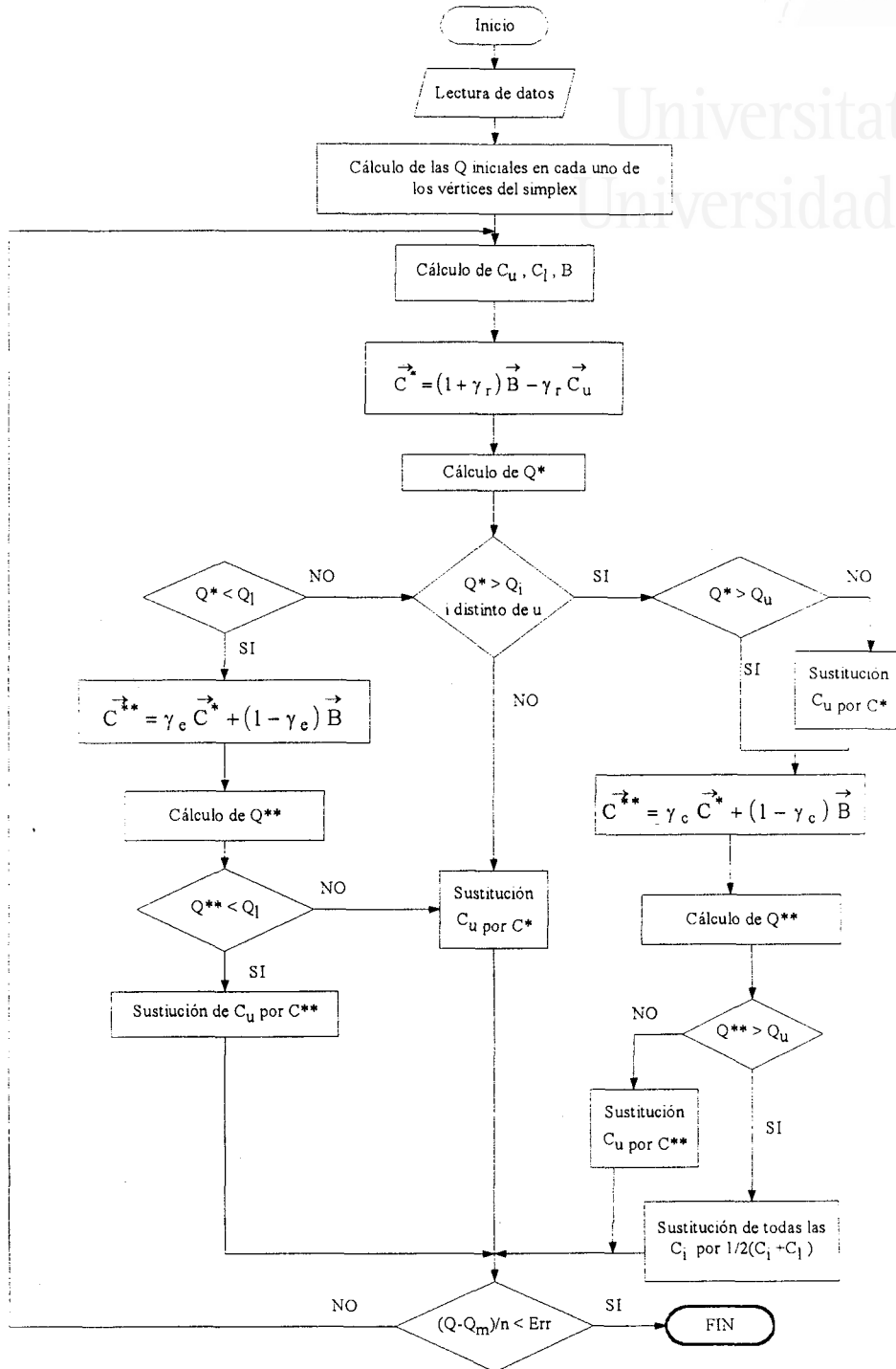


Figura 4.3.- Organigrama de cálculo mediante el método Simplex Flexible



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





## 5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA PIRÓLISIS DE POLIETILENO

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 5.1. INTRODUCCIÓN

El análisis termogravimétrico (TG o TGA) es una de las técnicas más usadas para estudiar las reacciones primarias en la descomposición de sólidos, y ha sido utilizada ampliamente para estudiar la descomposición térmica de polímeros y otros materiales. En estos experimentos se sigue la variación del peso frente a la temperatura y/o el tiempo en termobalanzas. La interpretación de los datos experimentales puede proporcionar información acerca de la composición del material, orden de reacción, número de procesos distintos que tienen lugar en la reacción y las correspondientes constantes cinéticas (Agrawal, 1988; Sircar y Lamond, 1975; Brazier y Nickel, 1975; Maurer 1974; Yang et al., 1993). Dentro de los experimentos de TG, cabe diferenciar los experimentos dinámicos (realizados a temperatura creciente) y los experimentos isotermos (a temperatura constante).

Un aspecto que puede quizá influir en la descomposición térmica del polietileno es el hecho de que este polímero funde antes de su descomposición.

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIETILENO

Oakes y Richards (1949) encontraron que el polietileno es estable hasta temperaturas cercanas a los 290 °C, pero que a temperaturas superiores el peso molecular decrece, y los productos de degradación son plásticos similares al PE de partida o ceras pesadas.

Aparte de las diferentes reacciones en cadena que pueden producirse durante la degradación térmica del polietileno, comentadas en el capítulo 2 de esta Memoria, es posible proponer leyes cinéticas globales para la descomposición. Este es el objetivo principal de este capítulo.

Para un material dado, se pueden encontrar en la literatura diferentes modelos cinéticos, y diferentes constantes cinéticas obtenidas usando el mismo modelo, aplicados a experimentos llevados a cabo en diferentes condiciones de operación. También es frecuente encontrar un conjunto de TG dinámicos ajustados a un modelo cinético, donde se admite que las constantes cinéticas son función de la velocidad de calefacción (Antal et al., 1980; Williams et al., 1994; Urban y Antal, 1982; Uparivong et al., 1994; Carrasco y Costa, 1989; Mishra et al., 1995) y/o del grado de conversión (Avni y Coughlin, 1985), y donde, ocasionalmente, se admiten cambios en el mecanismo de reacción como función de la velocidad de calefacción.

Sin embargo, ha sido demostrado en muchos casos que el mismo modelo cinético puede explicar un conjunto de TG dinámicos con un conjunto de constantes cinéticas, sin tener que variar con la velocidad de calefacción. Parece evidente que si un modelo cinético puede explicar los resultados obtenidos en condiciones diferentes con un conjunto de parámetros cinéticos, no hay razón para admitir un cambio en el mecanismo de la reacción, a menos que se tenga otra evidencia de este cambio de mecanismo. La cinética aparente observada en un proceso de descomposición, como en cualquier otro tipo de proceso, debe ser el resultado de todos los diferentes procesos incluidos. El proceso (o los procesos) que controlan la reacción pueden variar bajo diferentes condiciones experimentales, y consecuentemente, mecanismos diferentes pueden ser observados aparentemente. Si un proceso como éste se correlaciona con

## INTRODUCCIÓN

un modelo simple, es evidente que, al menos, deben obtenerse diferentes constantes en diferentes condiciones. Sin embargo, si el modelo es más elaborado, puede ser capaz de representar el fenómeno observado sin cambiar las constantes cinéticas.

La ley cinética representativa del mecanismo debe ser válida para cualquier conjunto de experimentos llevados a cabo en condiciones dinámicas o isoterma, en ausencia de efectos de difusión. Sin embargo, cuando se estudia un esquema complejo de reacción, tal como la pirólisis de polietileno, la ley cinética global puede ser la misma en cualquier condición o puede variar cuando las condiciones de operación cambian fuertemente, dependiendo de la influencia de las distintas reacciones.

Los objetivos principales de esta sección han sido:

1. Obtener información sobre los procesos globales de descomposición térmica del polietileno, y estudiar la influencia de las variables velocidad de calefacción, tamaño de muestra y superficie de descomposición.
2. Propuesta de distintos modelos cinéticos que sean capaces de explicar la cinética global de descomposición en todas las condiciones experimentales estudiadas y obtención de parámetros cinéticos de las reacciones primarias de descomposición.
3. Comparación de los resultados obtenidos, con datos encontrados en la bibliografía sobre cinética de pirólisis de polietileno obtenidos con técnicas experimentales similares a la de este trabajo.

## 5.2. EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos de descomposición térmica del polietileno han sido llevados a cabo en una termobalanza Perkin-Elmer, modelo TGA 7, controlada por un sistema PC XT compatible. Se utilizó  $N_2$  como atmósfera inerte, que circulaba con un flujo de 60 ml/min. La termobalanza in-

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIETILENO

incorpora un detector óptico que registra la desviación de la posición del portamuestras y envía una señal eléctrica a un motor de torsión, el cual corrige la posición. La balanza está provista de un lector digital de masa con tres intervalos de peso (10, 100 y 1000 mg).

El horno de la termobalanza consiste en un cilindro de óxido de aluminio de 1.27 cm de diámetro por 1.9 cm de altura rodeado por hilo de platino. El sistema incorpora un termopar situado en la zona central del horno y muy cerca de la muestra. La temperatura del termopar es registrada durante la mitad de un ciclo y comparada con la temperatura programada. Se aplica entonces la potencia necesaria durante la segunda mitad del ciclo para anular la diferencia entre la temperatura real y la programada. La temperatura máxima del horno es 1000°C.

Los experimentos fueron llevados a cabo a cuatro velocidades de calefacción diferentes (5, 25, 50 y 100 °C/min) usando el polietileno de Repsol descrito en el capítulo 4 de la presente Memoria. La cantidad inicial de muestra se varió entre 1.2 y 11.5 mg.

También se realizaron varios experimentos isoterms a 385, 400, 410 y 420 °C, con la etapa inicial de calentamiento a 10 °C/min hasta la temperatura correspondiente. Las cantidades iniciales de muestra en estos casos fueron 5.1 ó 13.1 mg.

Los datos experimentales presentados correspondientes a las distintas condiciones experimentales, son valores medios de experimentos llevados a cabo dos o tres veces. Los resultados obtenidos en todos los casos fueron muy similares.

La reproducibilidad de los experimentos isoterms fue menor que en el caso dinámico. Este fenómeno puede deberse a cambios de la temperatura real (para una misma temperatura programada) de la muestra que pueden producirse, por ejemplo, por un pequeño desplazamiento del portamuestras dentro del horno; posiblemente este desplazamiento no sea tan importante en los experimentos dinámicos. Por otra parte, la reproducibilidad es mejor conforme aumenta la temperatura.

## EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para asegurar la eliminación de aire del sistema y una atmósfera de trabajo inerte desde el principio del experimento, se purga el sistema durante una hora aproximadamente antes de cualquier experimento.

Por otra parte, se realizaron cuatro experimentos a diferentes velocidades de calefacción en un equipo Setaram TG-DSC92, con el objetivo de medir la entalpía de pirólisis.

### 5.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

#### 5.3.1. Experimentos dinámicos

En primer lugar se realizaron una serie de experimentos dinámicos a 5, 25, 50 y 100 °C/min.

La Figura 5.3.1 muestra los resultados (media de dos o tres experimentos realizados a cada velocidad de calefacción) para la descomposición del polietileno de Repsol en los experimentos dinámicos con una cantidad inicial de muestra de 5 mg aproximadamente. Se han considerado diferentes modelos cinéticos, presentados a continuación, para correlacionar los datos experimentales.

El desplazamiento de las curvas de TG en función de la velocidad de calefacción ha sido descrito en la bibliografía por diversos investigadores (Keatch y Dollimore, 1975; Wendlandt, 1986; Raman y col, 1981; Urban y Antal, 1982; Mok y Antal, 1983, ...). Existen diversos argumentos para explicar estos desplazamientos. Algunos autores consideran que pueden deberse a cambios en el mecanismo de la reacción al aumentar la velocidad de calefacción. Por otra parte, una mala transmisión de calor del horno a la muestra podría provocar diferencias progresivamente más importantes al aumentar la velocidad de calefacción, entre la temperatura nominal (velocidad de calefacción  $\times$  tiempo) y la real de la muestra. También podría deberse a la diferente velocidad de disipación o absorción del calor de reacción a diferente velocidad de calefacción. Sin

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIETILENO

embargo, el desplazamiento observado puede ser también explicado por la forma matemática de las leyes cinéticas, que pueden proporcionar un desplazamiento de las curvas a temperaturas mayores conforme aumenta la velocidad de reacción (Kissinger, 1957; Chen et al. 1993) con las mismas constantes cinéticas. Obviamente, un modelo cinético que representa un conjunto de experimentos debe ser capaz de explicar tales desplazamientos a varias velocidad de calefacción (Conesa et al., 1995a). Varios autores (Koga et al, 1991; Målek, 1992; Jellinek, 1949) han mostrado que algunas curvas de TG pueden ser ajustadas a diferentes modelos cinéticos, proporcionando valores muy diferentes de los parámetros cinéticos, dependiendo de los modelos usados. Consecuentemente, sólo los modelos capaces de explicar el desplazamiento de la curva de TG con la velocidad de calefacción, sin cambiar los parámetros cinéticos, pueden ser considerados como potencialmente correctos; no obstante, si las velocidades de calefacción con las que se trabaja son muy grandes, pueden estar incluyéndose efectos de transmisión de calor.

La ley cinética de la descomposición térmica de muchos materiales puede ser generalizada según la ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k g(\alpha) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) g(\alpha) \quad (5.1)$$

donde  $\alpha$  es la fracción del material descompuesto y  $g(\alpha)$  es una función dada de  $\alpha$ .

La cinética de orden n es una ley ampliamente aceptada para materiales poliméricos y ha sido usada también para el polietileno (Jellinek, 1949; Agrawal, 1988). En este caso, teniendo en cuenta que no hay residuo en la descomposición, la ley cinética de orden n puede expresarse:

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN



Universitat d'Alacant  
 Universidad de Alicante

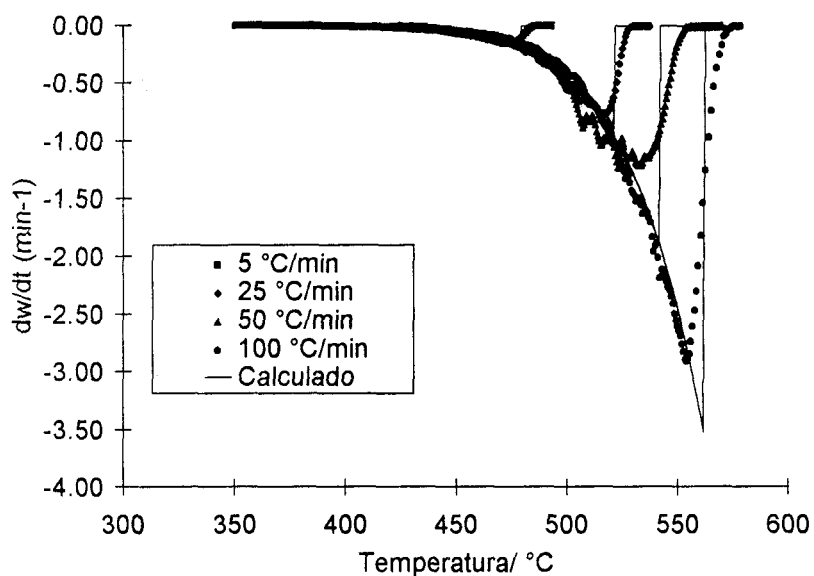
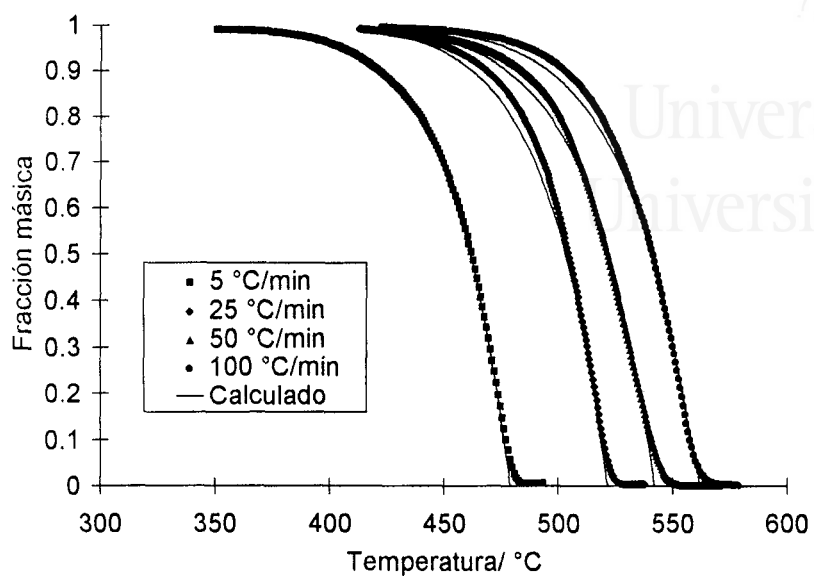


Figura 5.3.1.- Comportamiento del polietileno de Repsol en termobalanza a diferentes velocidades de calefacción.

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIETILENO

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_t}\right) (1-\alpha)^n \quad (5.2)$$

donde  $k_0$  es el factor pre-exponencial,  $E$  es la energía de activación,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T_t$  es la temperatura de la muestra y  $n$  el orden de reacción. Considerando que la fracción no descompuesta del polietileno es:

$$w = 1-\alpha \quad (5.3)$$

se puede deducir:

$$\frac{dw}{dt} = -k_0 \exp(-E/RT_t) w^n \quad (5.4)$$

En las correlaciones hechas en este trabajo, excepto donde se indique, los valores de las temperaturas consideradas son los leídos por el termopar situado cerca de la parte inferior del platillo portamuestras.

Han sido probados otros modelos para reproducir el comportamiento del polietileno en TG, aparte del modelo de orden uno.

Los valores calculados de  $w$  fueron obtenidos integrando la ecuación (5.1), junto con la relación experimental  $T=f(t)$ , por el método de Runge-Kutta de cuarto orden. Los parámetros cinéticos  $k_0$  y  $E$  fueron obtenidos por optimización con el método Simplex Flexible (Himmelblau, 1968). Se usó una modificación de la ecuación (5.1) con el objetivo de disminuir el efecto de la interrelación entre  $k_0$  y  $E$ :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{T_m} \exp\left(-\left(\frac{E}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_m}\right)\right) g(\alpha) \quad (5.5)$$

donde  $T_m$  es una temperatura dada en el intervalo del proceso de descomposición (por ejemplo 1000 K).



## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Se han considerado dos funciones objetivo y se han correlacionado simultáneamente todos los datos obtenidos a diferentes velocidades de calefacción:

— Primera función objetivo:

$$F.O.(1) = \sum_j \sum_i \left[ \frac{\left( \frac{dw}{dt} \right)_{exp_{ij}} - \left( \frac{dw}{dt} \right)_{calc_{ij}}}{\left( \frac{dw}{dt} \right)_{exp_j}^{max}} \right]^2 \quad (5.6)$$

donde  $i$  representa el dato a tiempo  $t$  del experimento a velocidad de calefacción  $j$  y  $\left( \frac{dw}{dt} \right)_{exp_j}^{max}$  representa el máximo de la derivada experimental de la pérdida de peso con la temperatura a la velocidad de calefacción  $j$ . Esta función objetivo ha sido elegida para conseguir que el ajuste sea lo más representativo posible de todas las velocidades de calefacción, y tenga en cuenta el hecho de que la derivada en los experimentos a mayores velocidades de calefacción es mucho mayor que la correspondiente a velocidades menores.

— Segunda función objetivo:

$$F.O.(2) = \sum_j \sum_i \left[ w_{exp_{ij}} - w_{calc_{ij}} \right]^2 \quad (5.7)$$

En la Tabla 5.3.1, se presentan los diversos modelos estudiados, junto con las constantes cinéticas obtenidas y las funciones objetivo. El número de puntos considerado ha sido de 1400.

Tabla 5.3.1.- Distintos modelos para la descomposición del polietileno de Repsol, aplicados a los cuatro experimentos mostrados en la Figura 5.3.1. (número de puntos = 1400)

$g(\alpha)=(1/k)d\alpha/dt$		$k_0$ (s <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)	n,m	F.O. (1)	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)	n,m	F.O. (2)				
1. Curvas aceleratorias $\alpha$ -t													
P1 Ley potencial		$n \alpha^{n-1}/n$				7.064E+09	177.3	n=0.825	10.801	6.118E+09	176.2	n=1.059	0.376
E1 Ley exponencial		$\alpha$				7.208E+03	87.9	---	156.051	3.912E+10	174.8	---	16.095
2. Curvas sigmoideas $\alpha$ -t													
An Avrami-Erofe'ev		$n(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1-1/n}$				1.460E+10	179.4	n=1.987	6.252	1.006E+10	176.4	n=1.727	0.479
B1 Prout-Tompkins		$\alpha^n (1-\alpha)^m$				1.159E+10	179.2	n=0.000 m=0.229	4.571	6.955E+09	177.1	n=0.000 m=0.000	0.279
3. Curvas deceleratorias $\alpha$ -t													
3.1. Basadas en modelos geométricos													
Rn (n=2 Contracción del área n=3 Contracción del volumen)		$n(1-\alpha)^{1-1/n}$				1.071E+10	180.3	n=1.306	4.620	6.990E+09	177.1	n=0.970	0.322

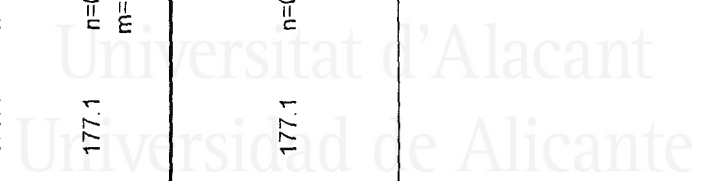
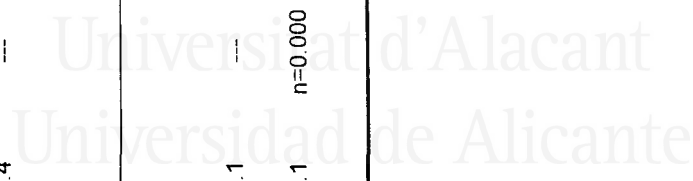


Tabla 5.3.1.(cont).- Distintos modelos para la descomposición del polietileno de Repsol, aplicados a los cuatro experimentos mostrados en la Figura 5.3.1. (número de puntos = 1400)

$g(\alpha)=(1/k)d\alpha/dt$	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)	n,m	F.O. (1)	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)	n,m	F.O. (2)
3.2. Basados en mecanismos de difusión								
D1 Unidimensional $1/(2\alpha)$	3.082E+10	186.9	---	27.860	4.671E+12	221.7	---	9.562
D2 Bidimensional $(-\ln(1-\alpha))^{-1}$	1.770E+13	233.2	---	34.615	9.785E+14	257.0	---	12.250
D3 Tridimensional $\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}(1-(1-\alpha)^{1/3})$	6.591E+20	352.2	---	38.860	1.315E+15	268.4	---	15.050
D4 Ginstling-Brounshtein $\frac{3}{2}((1-\alpha)^{1/3}-1)^{-1}$	1.385E+16	283.5	---	36.220	4.832E+13	248.4	---	13.176
3.3. Basado en 'orden de reacción'								
F1 Primer orden $1-\alpha$	5.998E+13	231.6	---	23.303	2.276E+11	196.1	---	4.062
Fn orden n $(1-\alpha)^n$	1.159E+10	179.2	n=0.229	4.571	6.955E+09	177.1	n=0.000	0.279



## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIETILENO

Considerando los cuatro experimentos dinámicos (promedio), cuyos resultados experimentales se muestran en la Figura 5.3.1, el mejor modelo encontrado para la pirólisis de polietileno es un orden cero, si la función objetivo utilizada en la optimización es  $F.O._{(2)}$ , o un orden 0.23, si se usa  $F.O._{(1)}$ . Así, el orden aparente de reacción para el proceso global de pirólisis de polietileno es cero o cercano a éste. Las líneas continuas en la Figura 5.3.1 corresponden al ajuste obtenido según la  $F.O._{(2)}$  mostrando la gran concordancia que este ajuste proporciona. Sin embargo, la parte final de las curvas no se explican satisfactoriamente por ninguno de los dos modelos. Algunos autores consideran que la parte final de las curvas es debida a un cambio en el orden de reacción (Jellinek, 1949).

Con objeto de mejorar el ajuste de la última zona de las curvas, y teniendo en cuenta que el polietileno funde a unos 120 °C, antes de su descomposición, se consideró la posibilidad de que la velocidad global del proceso de descomposición fuera proporcional a la superficie del polietileno fundido en el portamuestras.

Para verificar esta hipótesis se realizaron varios experimentos en un portamuestras con un diámetro (superficie  $S_2$ ) menor que el usado en los experimentos normales (superficie  $S_1$ ), y situado dentro de éste.

La Figura 5.3.2 muestra los resultados experimentales obtenidos con una cantidad inicial de polietileno de 1.2 mg en ambos portamuestras, a una velocidad de calefacción de 5 °C/min. Puede observarse que hay un desplazamiento de la curva a temperaturas mayores cuando se trabaja con el portamuestras de menor diámetro. Se verificó que este efecto no es debido a la transmisión de calor al platillo portamuestras, realizando dos experimentos de calibrado de temperatura por punto de Curie con una velocidad de calefacción de 20 °C/min, uno de ellos en un portamuestras y otro en el otro. La máxima diferencia de temperatura encontrada entre ambos calibrados fue de 3 °C. Lógicamente a 5°C/min (condiciones en las que se realizaron los experimentos de la Figura 5.3.2) las diferencias debidas al hecho de que sean dos experimentos diferen-

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

tes, debe ser menor, y en consecuencia se puede admitir que los distintos comportamientos observados son significativos.

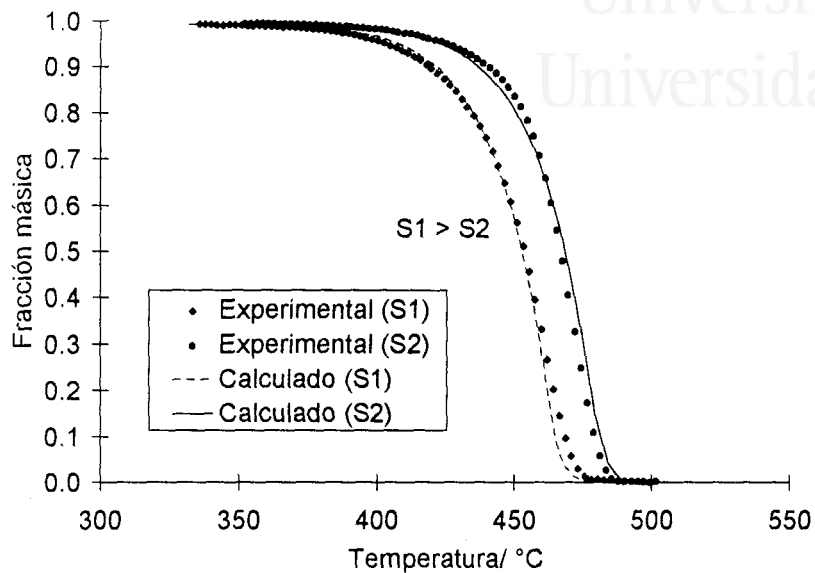


Figura 5.3.2.- Fracción másica experimental y calculada para experimentos realizados con 1.2 mg de muestra y distinta superficie expuesta.

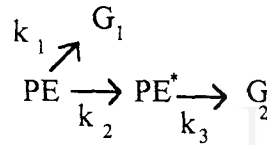
Teniendo en cuenta todos estos aspectos, se consideró un modelo cinético de orden cero, con una ley cinética dependiente de la superficie y de la masa inicial de muestra:

$$m_0 \frac{dw}{dt} = k S \quad (5.8)$$

Esta ley cinética, cuando S es constante, corresponde a una reacción de orden cero. Sin embargo, los resultados obtenidos tampoco fueron satisfactorios.

Así pues, se utilizó un modelo algo más complejo que consta de un esquema de tres reacciones:

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIETILENO



en el cual la reacción 1 es proporcional a la cantidad de PE en la superficie del material fundido, la reacción 2 es una reacción que se produce en toda la masa y la velocidad de la reacción 3 es proporcional a la cantidad de PE\* en la superficie. Las ecuaciones cinéticas representativas del proceso serán:

$$\begin{aligned}
 \frac{dPE}{dt} &= -k_1 \left( \frac{S}{m_0} \right) \frac{PE}{(PE + PE^*)} - k_2 PE \\
 \frac{dPE^*}{dt} &= +k_2 PE - k_3 \left( \frac{S}{m_0} \right) \frac{PE^*}{(PE + PE^*)}
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

Considerando sólo los resultados experimentales de los experimentos dinámicos (Figura 5.3.1), la F.O. obtenida usando este modelo fue F.O.<sub>(1)</sub> = 2.78 (1400 puntos). Los valores optimizados de las constantes cinéticas fueron:

$$k_{01}^*(S/m_0) = 2.626 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \quad E_1 = 185.0 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{02} = 2.673 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad E_2 = 271.1 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{03}^*(S/m_0) = 1.158 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad E_3 = 221.5 \text{ kJ/mol}$$

El listado del programa de cálculo, realizado en Basic, puede verse en el Apéndice C de la Memoria.

Teniendo en cuenta que  $m_0$  fue 4.877 mg y que la superficie del polietileno fundido  $S$  era alrededor de 0.264 cm<sup>2</sup> (existe una pequeña variación (2-3 %) debida a la forma tronco-cónica del portamuestras; diámetro medio = 5.8 mm), las constantes cinéticas son:

$$k_{01} = 4.852 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kg} \quad E_1 = 185.0 \text{ kJ/mol}$$

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

$$k_{02} = 2.673 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$E_2 = 271.1 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{03} = 2.319 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kg}$$

$$E_3 = 221.5 \text{ kJ/mol}$$

La Figura 5.3.3 muestra los valores experimentales y calculados de la fracción másica y su derivada con el tiempo, obtenida con este modelo a las cuatro velocidades de calefacción estudiadas. Puede observarse que la correlación es ahora muy buena.

Se han probado otros esquemas de reacción, y el mismo esquema suponiendo que la reacción 1 se da en la superficie y las otras dos en el seno de la fase líquida, o sólo reacción 3 superficial... , obteniéndose en todos los casos funciones objetivo mayores que la del esquema propuesto.

La Figura 5.3.2 muestra los valores experimentales y calculados de la conversión para los experimentos llevados a cabo en los dos platillos con 1.2 mg de muestra. Para la optimización de los datos correspondientes a estos experimentos, se mantuvieron constantes los valores de las constantes cinéticas, optimizándose sólo los valores de  $(S/m_0)_1$  y  $(S/m_0)_2$ . Los valores calculados de las superficies  $S_1$  y  $S_2$  proporcionan un diámetro medio de  $d_1 = 4.78 \text{ mm}$  y  $d_2 = 2.85 \text{ mm}$ . El valor de  $d_1$  es menor que el del platillo (5.8 mm) debido probablemente al hecho de que la muestra (1.2 mg) no cubre probablemente toda la superficie del platillo portamuestras. El valor de  $d_2$  es cercano al real (2.5 mm). Se puede considerar, por tanto, que el modelo propuesto correlaciona también, de un modo satisfactorio, estos experimentos.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIETILENO

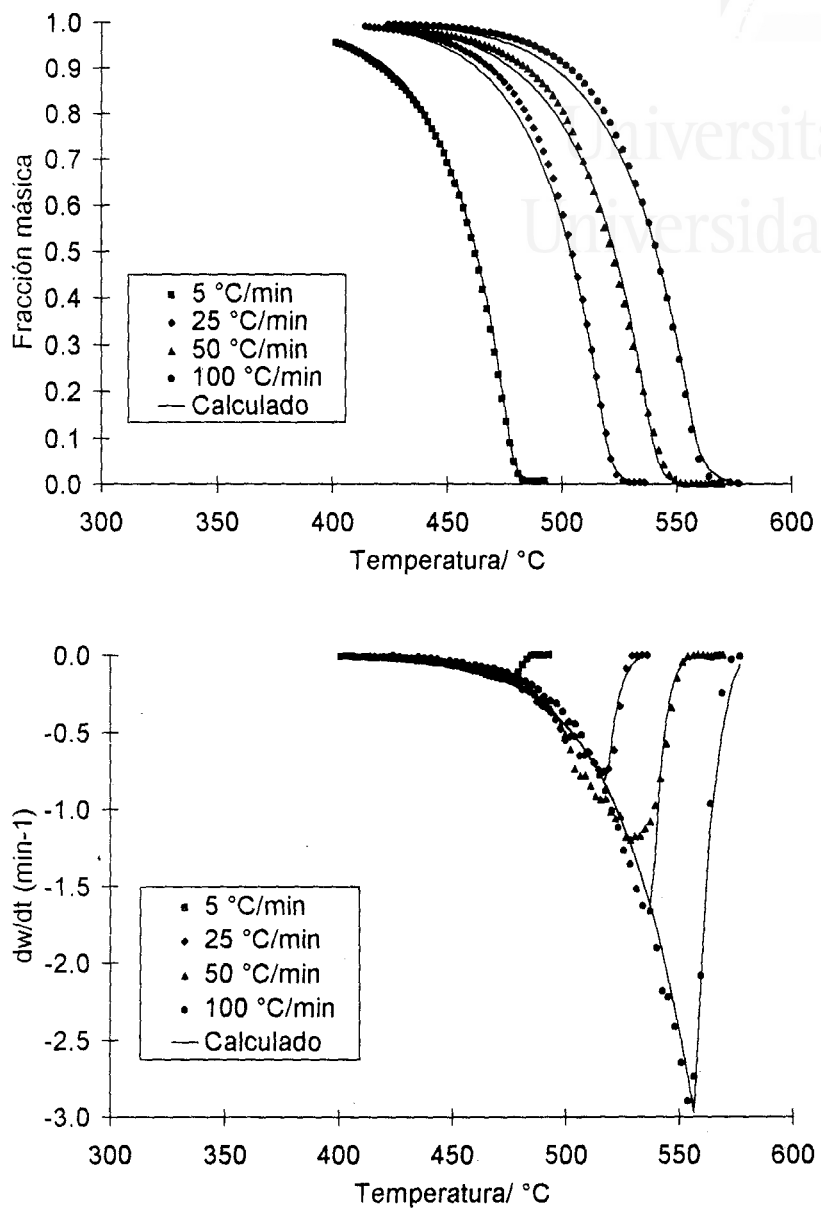


Figura 5.3.3.- Ajuste obtenido en los experimentos dinámicos con el esquema de tres reacciones.



### 5.3.2. Experimentos isotermos

La Figura 5.3.6 muestra el comportamiento térmico del polietileno de Repsol bajo condiciones isotermas a cuatro temperaturas (385, 400, 410 y 420 °C). Como se comentó anteriormente, la reproducibilidad de estos experimentos es mucho menor que la observada en los experimentos dinámicos, y es menor a temperaturas por debajo de 400 °C.

Las curvas mostradas en la Figura 5.3.6 han sido obtenidas con una cantidad inicial de muestra de 13 mg y son valores medios de todos los experimentos. La Figura 5.3.5 muestra la media de los experimentos realizados a 410 y 420 °C con distintas cantidades de muestra (5 y 13 mg).

La Figura 5.3.6 muestra el ajuste de la integral y de la derivada (usando F.O.<sub>(1)</sub>) de los experimentos isotermos obtenidos usando el mismo modelo que en el caso dinámico, el modelo de tres reacciones. Debe ser puesto de manifiesto que las curvas isotermas no pueden ajustarse a un esquema de orden cero simple o a una reacción de orden variable.

El ajuste de experimentos dinámicos e isotermos simultáneamente es muy difícil, teniendo en cuenta que a las temperaturas de los experimentos isotermos, la pérdida de peso en los experimentos dinámicos es despreciable.

De hecho, el ajuste de diferentes zonas de un grupo de termogramas puede proporcionar diferentes valores de las constantes cinéticas (Behnisch y Zimmermann, 1988), e incluso diferentes modelos cinéticos. Por ejemplo, el primer 5 % de la descomposición del polietileno (en experimentos dinámicos) puede ajustarse a un modelo de orden cero, y el ajuste es similar al conseguido con el modelo de tres reacciones propuesto.

Sin embargo, los experimentos presentados en este trabajo han sido ajustados todos simultáneamente, y la Figura 5.3.7 muestra el ajuste de los experimentos isotermos y los dinámicos usando las mismas constan-

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIETILENO

tes cinéticas y el correspondiente valor de  $(S/m_0)$ . Los datos obtenidos a temperaturas por debajo de 410 °C no han sido considerados debido a su baja reproducibilidad. Como puede observarse, el ajuste es aceptablemente bueno. Las constantes obtenidas son:

$$k_{01} = 4.732 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kg}$$

$$E_1 = 214.2 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{02} = 1.607 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$E_2 = 238.9 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{03} = 1.160 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kg}$$

$$E_3 = 200.0 \text{ kJ/mol}$$

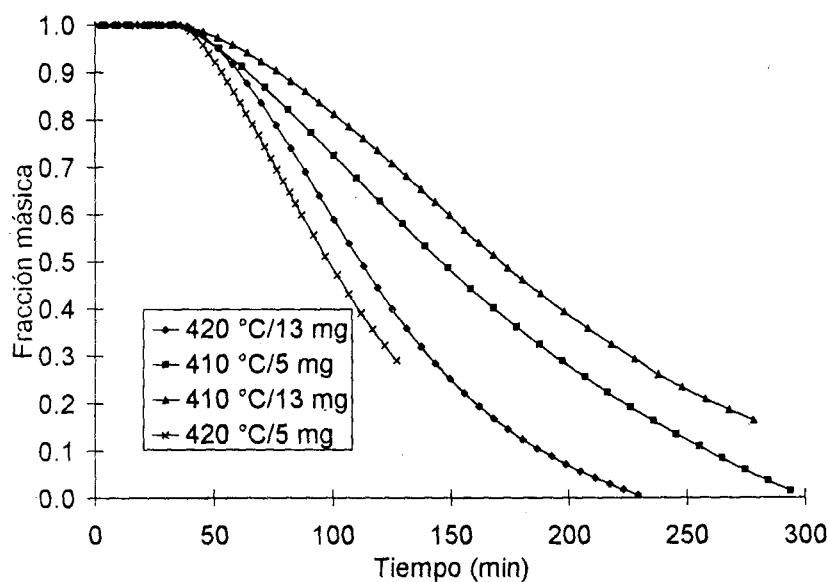


Figura 5.3.5.- Experimentos isotermos realizados con 13 y 5 mg.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN



Universitat d'Alacant  
 Universidad de Alicante

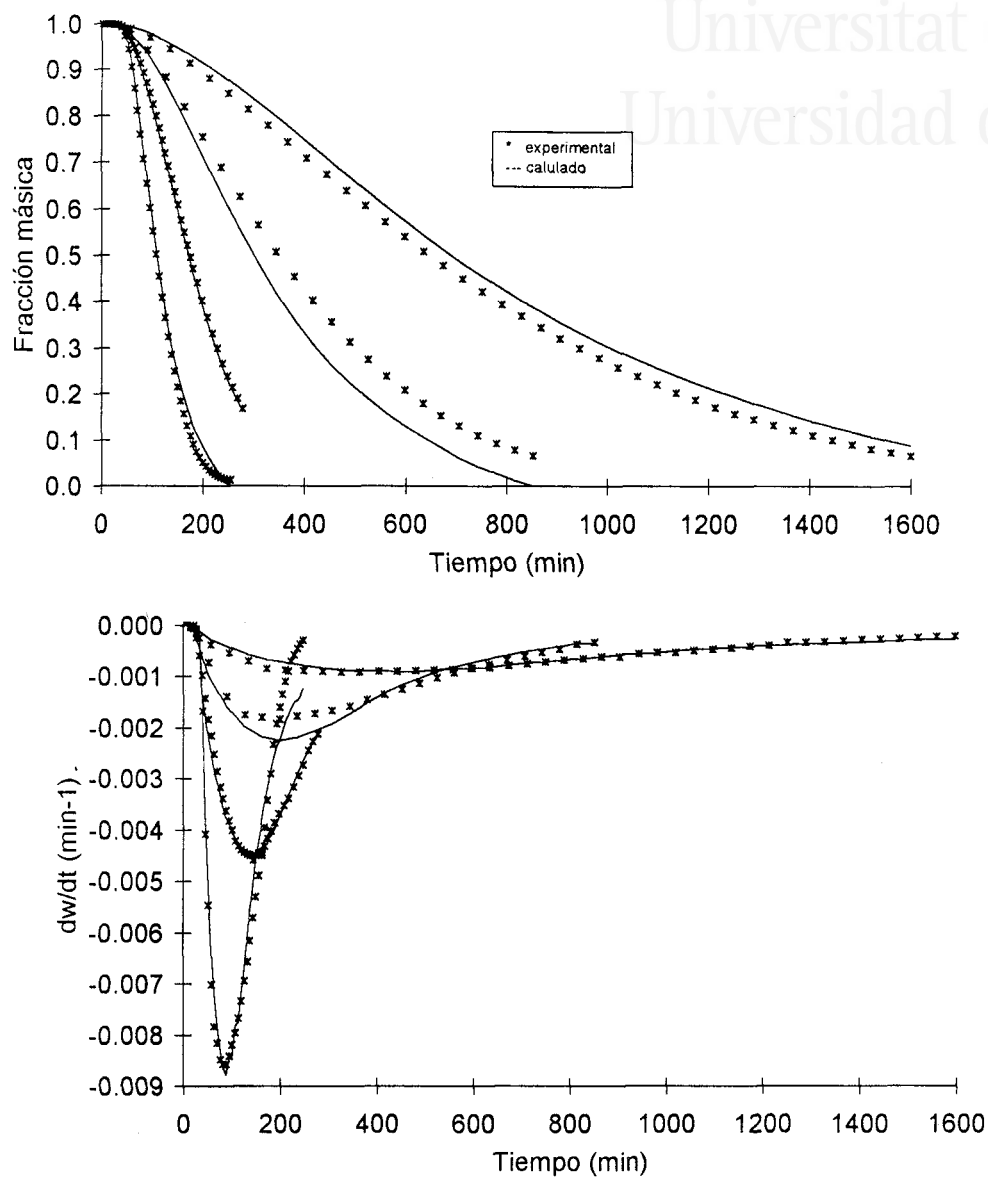


Figura 5.3.6.- Experimentos isotermos a 385, 400, 410 y 420 °C.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIETILENO

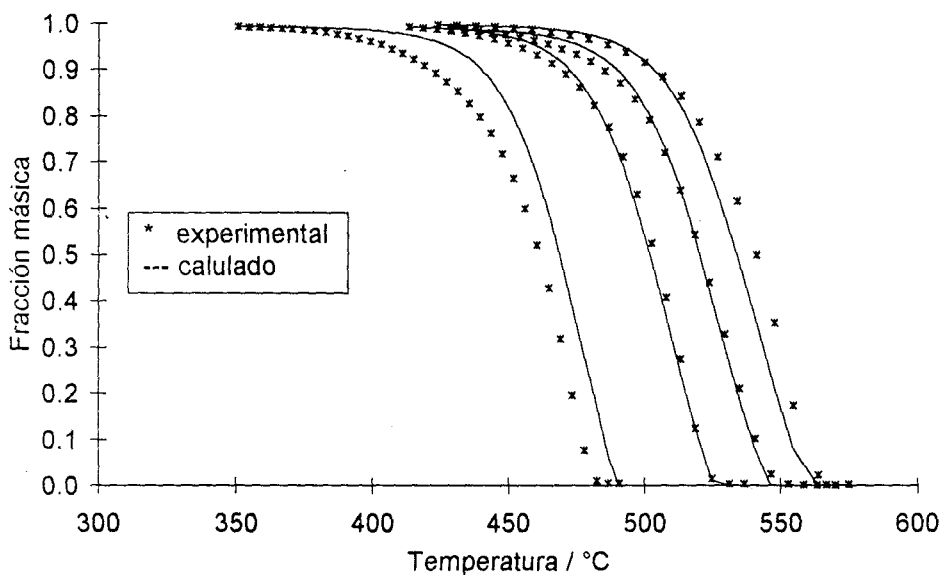
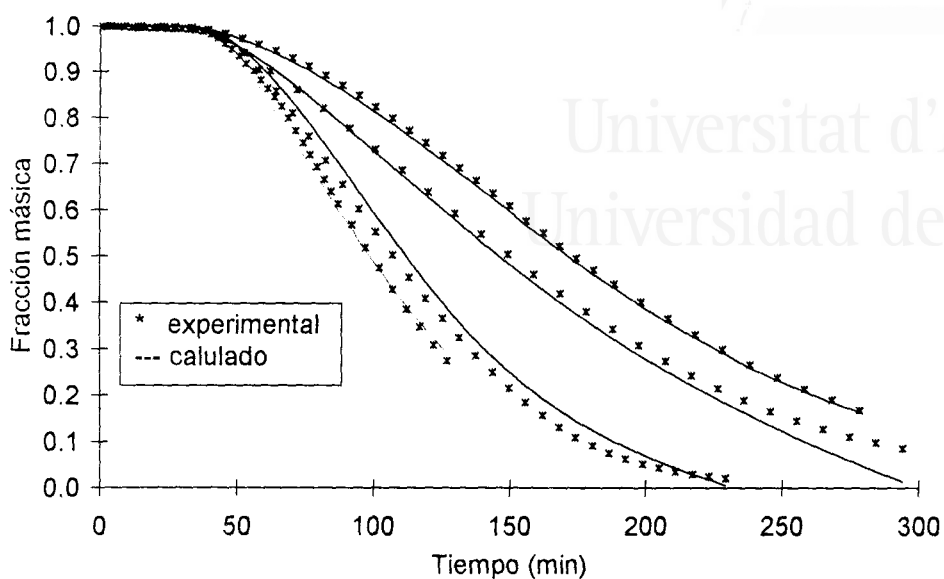


Figura 5.3.7.- Ajuste de experimentos isotermos y dinámicos usando las mismas constantes cinéticas.



### 5.3.3. Experimentos dinámicos con diferente cantidad inicial de muestra

Por otra parte, se realizaron varios experimentos a 5 °C/min con diferente cantidad inicial de PE ( $m_0$ ). La Figura 5.3.8a muestra los resultados obtenidos para  $m_0$  igual a 1.2, 2.1, 5.4, 7.6 y 11.5 mg. Como puede observarse, existe un desplazamiento de la curva a temperaturas mayores conforme aumenta el peso inicial de muestra, pero el desplazamiento entre 1 y 2 mg es mayor que el que existe entre 7 y 11 mg.

Los resultados experimentales correspondientes a la serie de experimentos con diferente masa inicial  $m_0$  (Figura 5.3.8a) fueron correlacionados usando las constantes cinéticas encontradas y optimizando el cociente ( $S/m_0$ ). Los valores del diámetro del portamuestras calculados para cada experimento fueron 4.84, 5.17, 5.80, 6.87 y 8.34 mm (para 1.2, 2.1, 5.4, 7.6 y 11.5 mg. respectivamente). Como puede observarse, el diámetro calculado es menor que el real (5.8 mm) para los experimentos con 1 y 2 mg (la muestra no cubre todo el platillo), pero mayores que el real para 7 y 11 mg.

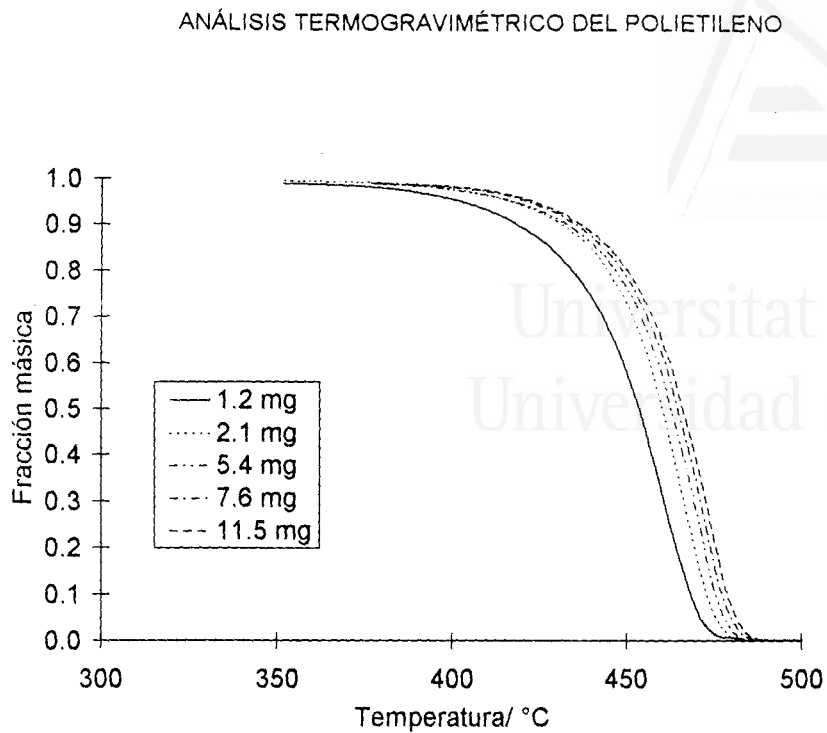


Figura 5.3.8a.- Experimentos realizados con  $m_0$  igual a 1.2, 2.1, 5.4, 7.6 y 11.5 mg.

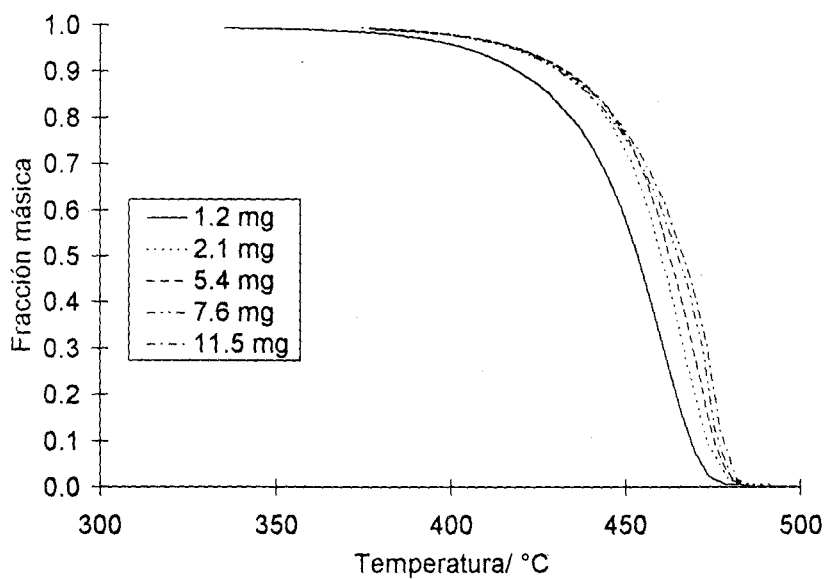


Figura 5.3.8b.- Experimentos realizados con  $m_0$  igual a 1.2, 2.1, 5.4, 7.6 y 11.5 mg. (Calculado según el modelo propuesto)

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

La transmisión de calor está influyendo posiblemente los experimentos con altos valores de  $m_0$ . Se han realizado experimentos de ATD (Análisis térmico diferencial) que revelaron que la pirólisis de polietileno es un proceso fuertemente endotérmico. Debido a este proceso, el aparato debe suministrar una cantidad de calor extra con el objetivo de compensar la absorción debida a la reacción. Este hecho produce una diferencia entre la temperatura real (dentro del platillo) y la temperatura considerada (leída por el termopar situado debajo del portamuestras), y este efecto es más pronunciado a mayor masa inicial. Aunque todos los cálculos se han realizado considerando la temperatura leída por el termopar, la temperatura de la muestra puede ser distinta. Los fenómenos implicados son varios (incluyendo, entre otros, la respuesta de control del equipo) y hacen la modelización muy compleja.

La Figura 5.3.9 muestra la velocidad de calefacción real dada por el aparato a una velocidad de calefacción nominal de 5 °C/min, la fracción no descompuesta  $w$ , y el correspondiente valor de flujo de calor medido en el ATD. Nótese que durante el proceso de descomposición tiene lugar un proceso endotérmico, y la respuesta de control del equipo intenta compensar este efecto, como se indica por la velocidad de calefacción medida por el termopar. Este efecto ha sido observado a todas las velocidades de calefacción, y puede introducir una complicación adicional al modelar el proceso.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIETILENO

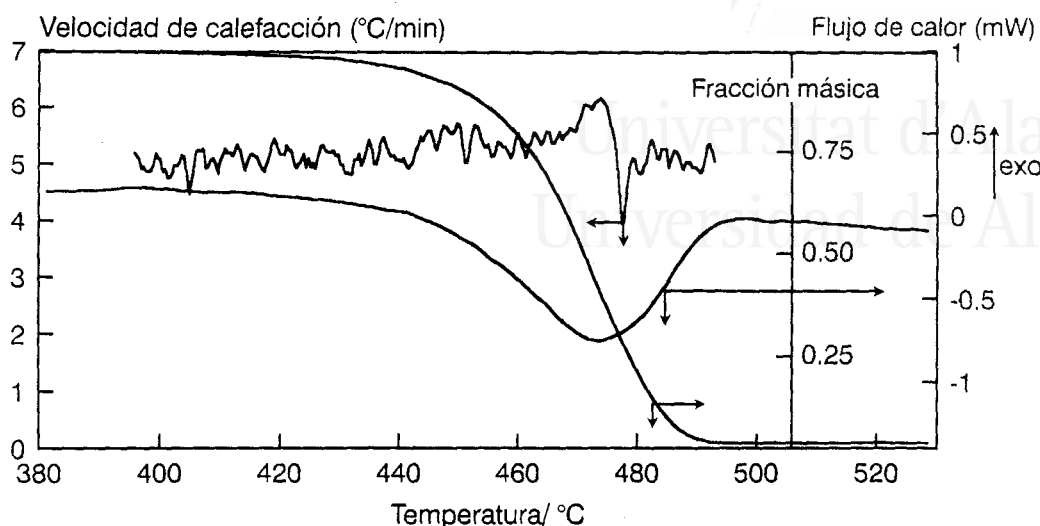


Figura 5.3.9.- Velocidad de calefacción real, pérdida de peso y calor aportado por el DTA en un experimento a 5 °C/min.

Un intento de aproximación al proceso real podría ser el representado por una ecuación que tenga en cuenta la entalpía de pirólisis y la respuesta de control de la termobalanza. Una ecuación de este tipo podría ser la siguiente:

$$m C_p \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_p) m_o (-r_{PE}) + h A (T_i - T) + C \quad (5.10)$$

donde  $m$  es la masa de polietileno,  $C_p$  es el calor específico del polietileno ( $\text{kJ/kg K}$ ),  $\Delta H_p$  es la entalpía de pirólisis ( $\text{kJ/kg}$ ),  $r_{PE}$  es la velocidad de reacción ( $\text{s}^{-1}$ ),  $A$  es el área de transmisión de calor ( $\text{m}^2$ , aproximadamente dos veces la superficie del portamuestras),  $h$  es el coeficiente de transmisión de calor en el horno ( $\text{kJ/m}^2 \text{ s}$ ) y  $C$  es el flujo adicional de calor (respuesta de control) que el equipo aplica para compensar la pérdida de calor por pirólisis. Si se aumenta la cantidad de muestra, el calor absorbido por la pirólisis es mayor, y la respuesta de control del aparato debe aumentar, por lo que el flujo  $C$  debe ser proporcional al peso de muestra en cada instante, y ha sido modelado con la ecuación:

$$C = q m^n \quad (5.11)$$



## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

donde  $q$  y  $n$  son parámetros de ajuste.

La velocidad de calefacción real de la muestra es entonces:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_p) m_o (-r_{PE})}{m C_p} + \frac{h A (T_t - T)}{m C_p} + \frac{q m^{n-1}}{C_p} \quad (5.12)$$

Si se usa éste modelo y se fija en 5.8 mm el diámetro del platillo para los experimentos con 5.4, 7.6 y 11.5 mg, los valores optimizados de  $h$ ,  $\Delta H_p$ ,  $q$  y  $n$  son (valor de  $C_p$  usado = 3762 J/kg K):

$$\begin{aligned} h &= 136.9 \text{ J/s m}^2 & \Delta H_p &= 164.8 \text{ J/g} \\ n &= 2.00 & q &= 94.0 \text{ J/s kg}^n \end{aligned}$$

La Figura 5.3.8b representa los ajustes obtenidos. El valor de  $\Delta H_p$  calculado es algo menor que el encontrado experimentalmente (207.6 J/g, a 5 °C/min), pero está dentro del mismo orden.

El intervalo de tiempo en el cual la descomposición tiene lugar es mucho mayor en los experimentos isoterms que en los dinámicos, por lo que el efecto de la transmisión de calor en los primeros no debe ser tan importante, y no ha sido tenido en cuenta.

Se puede concluir, por tanto, que el modelo cinético propuesto, teniendo en cuenta las características de cada experimento, es capaz de correlacionar un gran número de experimentos realizados en condiciones diversas

#### 5.4. COMPARACIÓN CON OTROS PARÁMETROS DE LA BIBLIOGRAFÍA

Un método ampliamente utilizado para el análisis de los datos de TG es el método de velocidad de calefacción múltiple de Friedman, según el cual, la representación de valores de  $\ln(dw/dt)$  obtenidos a distinta velocidad de calefacción, frente a  $1/T$ , para valores de conversión cons-

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIETILENO

tantes, conducen a una línea recta de pendiente  $-E/R$  (Antal y col., 1985; Urban y Antal, 1982; Mok y Antal, 1983; Agrawal, 1988; Tran y Rai, 1979; Malék, 1992). Este método sólo puede aplicarse en el caso de que la descomposición se produzca por medio de una única reacción.

Según Malék (1992) el valor de la energía de activación "real" puede ser calculado aplicando este método. Aplicándolo al polietileno, la pendiente media de las rectas  $-\ln(dw/dt)$  vs.  $1/T$  para valores constantes de la conversión es 20423 K, obtenida con un coeficiente de variación del 1.1 %. Es de hacer notar la gran concordancia existente entre el valor de la energía de activación obtenido por este método ( $E/R=20423$  K) y el valor óptimo obtenido para el esquema de reacción de orden 0.24 propuesto en este trabajo ( $E/R=21554$  K) o el orden cero ( $E/R=21301$  K).

Existe en bibliografía una gran cantidad de leyes cinéticas y parámetros cinéticos para la pirólisis de polietileno. Por ejemplo, Agrawal (1988) aplica la cinética de primer orden a una curva de polietileno y obtiene los parámetros cinéticos. Jellinek (1949), usando tres muestras diferentes de polietileno con pesos moleculares medios de 23000, 16000 y 11000, encuentran que existe un orden cero al menos en las primeras etapas de descomposición (por debajo de un 70 % de volatilización aproximadamente), y da tres valores distintos de la energía de activación, disminuyendo conforme disminuye el peso molecular (276.3, 219.8 y 192.3 kJ/mol respectivamente).

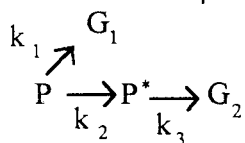
Por otra parte, Wall et al. (1954) encuentran una cinética de primer orden en las últimas etapas de descomposición si la muestra es un polietileno de grado comercial, y un primer orden para toda la descomposición de polimetileno. Los autores asocian estas diferencias a la estructura ramificada del polietileno. Oakes y Richards (1949) demostraron por absorción infrarroja que en la fase inicial de descomposición se producen menos enlaces vinilo dobles que en las demás etapas. Wall et al (1954) encontraron resultados similares al pirolizar polimetileno.

## COMPARACIÓN CON OTROS PARÁMETROS DE LA BIBLIOGRAFÍA

Cozzani et al. (1995) encuentran que la descomposición primaria del polietileno tiene lugar por medio de una reacción de orden 0.3, lo cual está de acuerdo con lo encontrado en esta Investigación.

## 5.5. CONCLUSIONES

A partir de un análisis de la velocidad de pérdida de peso frente al tiempo en experimentos en termobalanza, ha sido deducido que la descomposición del polietileno de Repsol puede explicarse adecuadamente por medio de un esquema de reacción dado por:



en el que las reacciones 1 y 3 son superficiales, mientras que la reacción 2 se da en toda la masa del polietileno fundido.

Las constantes cinéticas calculadas a partir de experimentos dinámicos entre 5 y 100 °C/min son:

$$k_{01} = 4.852 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kg} \quad E_1 = 185.0 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{02} = 2.673 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad E_2 = 271.1 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{03} = 2.319 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kg} \quad E_3 = 221.5 \text{ kJ/mol}$$

donde la superficie corresponde a la expuesta a la atmósfera que rodea la muestra.

Si se consideran los experimentos isoterms y los dinámicos, los valores de las constantes cinéticas obtenidos son:

$$k_{01} = 4.732 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kg} \quad E_1 = 214.2 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{02} = 1.607 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad E_2 = 238.9 \text{ kJ/mol}$$

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIETILENO

$$k_{03} = 1.160 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kg}$$

$$E_3 = 200.0 \text{ kJ/mol}$$

Se ha puesto de manifiesto la influencia del carácter endotérmico de la reacción de pirólisis del polietileno a través del efecto de la cantidad inicial de muestra. Los experimentos realizados en estas condiciones se han correlacionado satisfactoriamente con el modelo cinético propuesto, introduciendo un término adicional en el balance de energía debido a la respuesta del sistema de control de temperatura del equipo analítico.



## 6. PIRÓLISIS DE POLIETILENO A VELOCIDAD DE CALEFACCIÓN ELEVADA

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 6.1 INTRODUCCIÓN. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO PYROPROBE 1000

Se han realizado una serie de experimentos con dos tipos de polietileno en un equipo analítico Pyroprobe 1000, de la firma CDS-Instruments. Este equipo consiste en una sonda que contiene una resistencia en espiral de platino que queda enrollada al portamuestras (tubo de cuarzo de 2 × 25 mm.) y donde se sitúa una pequeña cantidad del sólido a pirolizar. La sonda es introducida en un pequeño horno, denominado interfase, que se mantiene a una temperatura de 200 °C y donde el portamuestras se purga antes de proceder a la pirólisis. Un esquema del Pyroprobe se presenta en la figura 6.1.1.

Dado el diseño de este equipo, el tiempo de residencia en la zona caliente de los volátiles primarios generados es muy corto (del orden de milisegundos), por lo que se puede considerar que las reacciones secundarias sufridas se desarrollan en poca extensión.

El Pyroprobe 1000 tiene las siguientes características:

- Temperatura nominal de interfase: variable entre 1 y 350 °C.

### PIRÓLISIS DE POLIETILENO A VELOCIDAD DE CALEFACCIÓN ELEVADA

-Temperatura nominal de pirólisis: variable entre 1 y 1400 °C.

-Velocidad de calefacción nominal: programable entre 0.01 y 20 °C/ms.

-Tiempo de pirólisis nominal: programable entre 0.01 y 99.99 s.

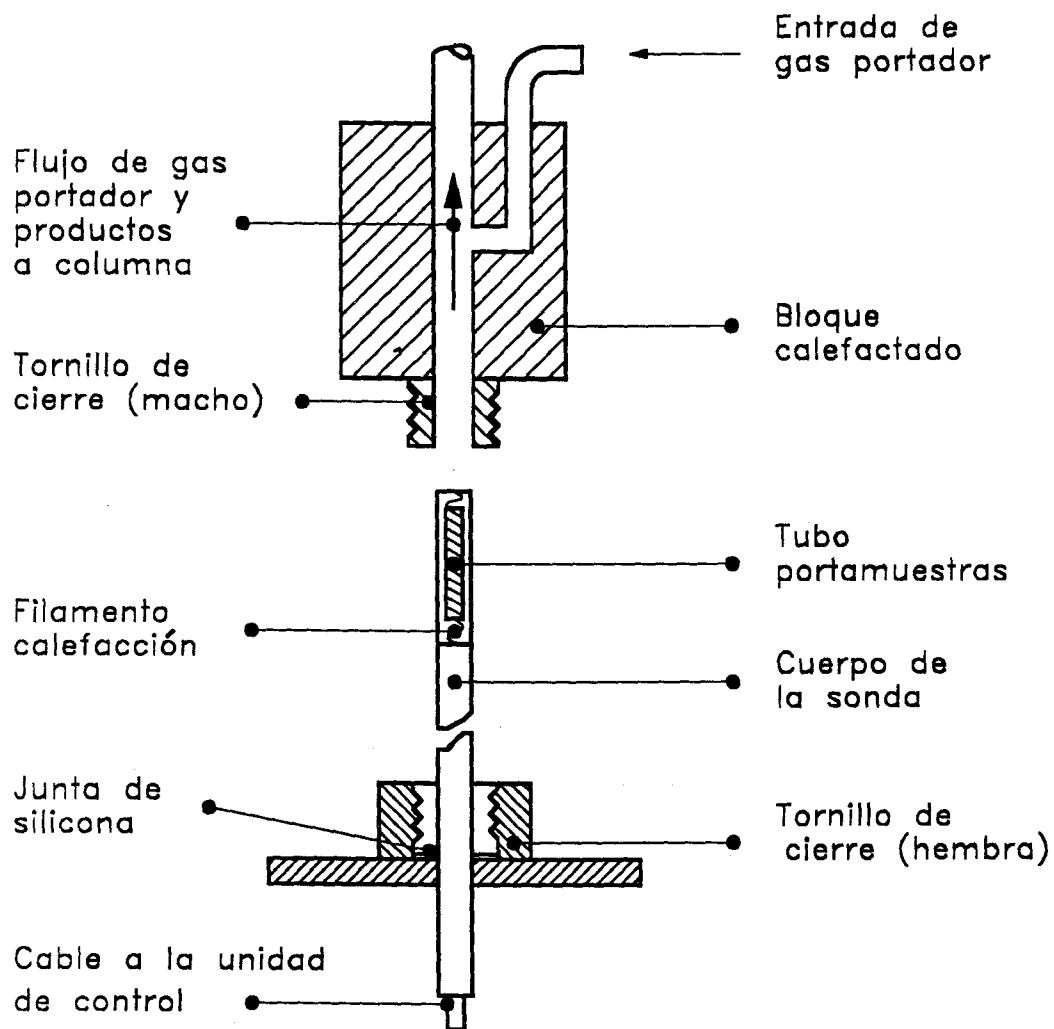


Figura 6.1.1.- Esquema del equipo Pyroprobe 1000.

## INTRODUCCIÓN

Las condiciones de pirólisis seleccionadas en todos los experimentos realizados fueron:

- Velocidad de calefacción: 20 °C/ms.
- Tiempo de pirólisis: 20 s.
- Temperatura de pirólisis: rango 500-900 °C en intervalos de 100 °C.

Las muestras de polietileno a pirolizar fueron pesadas en una balanza Sauter cuya precisión de lectura es de  $10^{-5}$  g.

### 6.2. DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

Una cantidad de polietileno (entre 0.1 y 1 mg.) se pesa y se introduce en el portamuestras del equipo, el cual es introducido dentro de la sonda y ésta a su vez en la interfase. Se deja pasar helio durante un tiempo suficiente para la purga (unos 10 minutos) y se procede a la pirólisis. Los gases producidos son introducidos en una bolsa de teflón con una capacidad de 180 ml. y son analizados en un cromatógrafo de gases.

El equipo de análisis de gases utilizado se describe en el apéndice A de esta Memoria.

Una vez pirolizado el polietileno, el residuo de pirólisis se pesa en la balanza.

### 6.3. RESULTADOS

Los resultados obtenidos para las 5 temperaturas elegidas y los dos tipos de polietileno se resumen en la Tabla 6.2.1.

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO A VELOCIDAD DE CALEFACCIÓN ELEVADA

Es de hacer notar que el residuo carbonoso en todos los casos ha sido cero.

La cantidad de alquitranes se ha calculado por diferencia:

cantidad introducida = gases + alquitranes

En la figura 6.2.1 se representan la evolución del rendimiento total en gases a las distintas temperaturas.

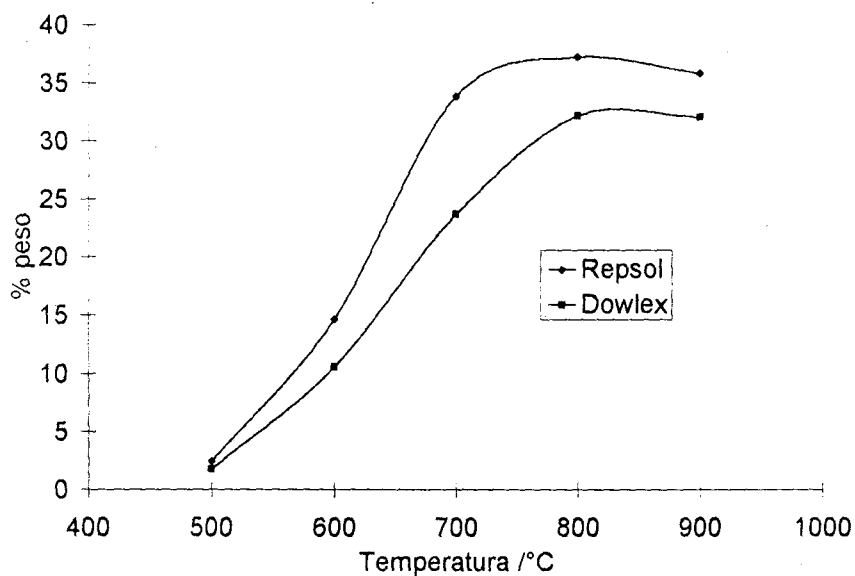


Figura 6.2.1.- Rendimiento total de gases obtenido en el Pyroprobe 1000.



RESULTADOS

T (°C)	Repsol					Dowlex				
	500	600	700	800	900	500	600	700	800	900
Metano	0.09	0.87	3.10	1.67	3.57	0.03	0.69	2.54	1.97	3.03
Etano	0.13	0.66	0.89	0.76	0.93	0.04	0.36	0.64	1.01	0.85
Etileno	0.64	6.08	15.11	22.65	13.76	0.43	4.42	10.75	15.61	17.02
Propano	0.19	0.35	0.31	0.46	0.54	0.03	0.22	0.29	0.61	0.24
Propileno	0.37	2.65	3.75	2.59	2.80	0.21	1.73	1.09	2.41	4.72
Acetileno	0.00	0.00	0.03	0.04	0.25	0.01	0.07	0.08	0.14	0.04
Butileno	0.35	1.53	1.77	1.58	1.50	0.14	0.83	4.19	3.87	1.28
Butano	0.04	0.28	3.98	2.57	9.04	0.01	0.19	0.17	0.38	1.54
Pentano	0.21	1.68	2.49	1.68	1.77	0.16	1.10	2.35	3.72	2.71
Benceno	0.09	0.29	1.88	2.34	1.18	0.50	0.72	1.30	2.15	2.16
Tolueno	0.30	0.19	0.33	0.51	0.39	0.11	0.16	0.25	0.31	0.39
Xileno + Estireno	0.00	0.04	0.21	0.39	0.10	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00
Total gas	2.42	14.62	33.84	37.23	35.82	1.73	10.52	23.65	32.18	32.06
Total Ceras y Alquitrans	97.58	85.38	66.16	62.77	64.18	98.27	89.48	76.35	67.82	67.94

Tabla 6.2.1. Composición de la mezcla gaseosa (% peso) resultante de la pirólisis en Pyroprobe a distintas temperaturas.

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO A VELOCIDAD DE CALEFACCIÓN ELEVADA



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 6.4. CONCLUSIONES

Del estudio desarrollado sobre pirólisis de polietileno en un equipo Pyroprobe 1000, cuyos resultados se han presentado en esta sección, se pueden deducir las conclusiones siguientes:

1. La descomposición del polietileno entre 500 y 900 °C es total en este equipo, ya que no se ha encontrado residuo carbonoso ni material sin descomponer una vez realizada la pirólisis.

2. Los rendimientos obtenidos de cada compuesto y de los gases totales son similares para los dos tipos de polietileno estudiados con un 15-20 % de rendimiento en etileno. El rendimiento total obtenido con el polietileno de Dowlex es ligeramente menor que el obtenido con el polietileno de Repsol (hasta un 37 %) a cualquier temperatura.



## 7. PIRÓLISIS DEL POLIETILENO EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 7.1. INTRODUCCIÓN

Los rendimientos de los productos obtenidos tras un proceso de pirólisis son los resultantes de la descomposición primaria del sólido que se piroliza y las reacciones sufridas por los volátiles primarios generados. El grado de extensión de estas reacciones secundarias depende del equipo experimental utilizado y de las condiciones de trabajo (el término "reacciones secundarias" incluye diversos tipos de procesos sufridos por los productos primarios generados: reacciones de craqueo de volátiles, reacciones de gasificación, reacciones de carbonización, ...).

Los procesos de craqueo consisten en la rotura de las cadenas de compuestos pesados para obtener otros más ligeros. En este sentido, los hidrocarburos de cadena corta son más estables que los de cadena larga, y las moléculas lineales más inestables que los compuestos cíclicos y aromáticos. Por otra parte, los enlaces C – C se rompen más fácilmente en los compuestos orgánicos de elevado peso molecular, mientras que en los ligeros resulta más inestable el enlace C – H, por lo que pueden sufrir procesos de deshidrogenación (Vian, 1976).

## PIRÓLISIS DEL POLIETILENO EN UN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

De acuerdo con lo indicado por Tulbure (1982), el metano es el hidrocarburo más estable desde el punto de vista térmico, ya que en ausencia de catalizadores no se descompone por debajo de 900 °C. Por otra parte, las sucesivas roturas de parafinas y olefinas tienen como resultado la formación de olefinas menores, fundamentalmente etileno. Consecuentemente, la formación de estos dos hidrocarburos está favorecida en los procesos de pirólisis, cuando ésta se realiza en condiciones adecuadas para el desarrollo de las reacciones de craqueo.

El estudio de las reacciones primarias de descomposición de diversos materiales ha recibido mucha atención, pero no ha sucedido lo mismo con el craqueo de los volátiles desprendidos. Las aportaciones que se han encontrado son las siguientes: Tyler (1980) estudió el desprendimiento de volátiles procedentes de carbones bituminosos en un reactor de lecho fluidizado donde el tiempo de residencia de los gases es, aproximadamente, 0.7 s y el intervalo de temperaturas de trabajo entre 500 - 900 °C; Antal (1983) ha estudiado el efecto del grado de craqueo sobre los productos volátiles formados en la pirólisis de celulosa y lignina; Diebold (1985) estudió el craqueo de los vapores primarios producidos en la pirólisis de serrín de madera blanda a 500 °C; Doolan y col. (1987) analizaron las reacciones de craqueo de los alquitranes generados en la pirólisis flash de carbón vegetal en un intervalo de temperaturas 600-1700 °C y tiempo de residencia de 0.7 s; Serio y col. (1987) y Boroson y col. (1989a) estudiaron rendimientos y cinética del craqueo de los alquitranes generados en la pirólisis de carbón vegetal (intervalo de temperatura: 500 - 900 °C y tiempo de residencia: 0.6 - 3.9 s) y en la pirólisis de madera (intervalo de temperaturas: 500 - 800 °C y tiempo de residencia: 0.9 - 2.2 s) respectivamente, etc, ...

Aunque la formación del residuo carbonoso parece producirse fundamentalmente en las etapas iniciales del proceso de pirólisis hay, sin embargo, trabajos indicativos de que existen reacciones secundarias de carbonización. Así, Lede y col. (1983) encontraron que la formación de residuo carbonoso en la volatilización de la madera podía prevenirse eliminando rápidamente de la superficie de la madera los alquitranes ge-

## INTRODUCCIÓN

nerados en la pirólisis. Este resultado indica que el residuo carbonoso puede formarse también por repolimerización de alquitranes o algún intermedio de volatilidad baja. De acuerdo con Boroson y col. (1989a), el hecho de que la formación de carbón se produzca por vía primaria o secundaria puede depender de la concentración de los alquitranes en el medio.

Stammbach y col. (1989), pirolizando PE en lecho fluidizado, encontraron que la cantidad de residuo carbonoso aumenta con la temperatura (siendo 0.5 % a 720 °C y 4.2 % a 840°C), disminuyendo la cantidad de gases. Esto podría ser debido a una formación secundaria de carbón.

La lista de dispositivos experimentales donde llevar a cabo reacciones primarias y secundarias es extensa. Cuando interesa trabajar a una velocidad de calefacción muy alta se puede utilizar sistemas de lecho fluidizado, que permiten obtener velocidades altas de transferencia de calor y materia entre las fases en contacto. El lecho fluidizado de sólidos contiene en algunos casos granos de arena que actúan como coadyuvantes o estabilizantes del lecho, ya que las partículas de PE al descomponerse, pueden modificar notablemente las características del lecho fluidizado. Son muchos los investigadores que emplean el lecho fluidizado para llevar a cabo sus estudios: Kuester (1980) utilizó la pirólisis en lecho fluidizado de arena para obtener olefinas, en un intervalo de temperaturas 650 - 900 °C y un tiempo de residencia del orden de 3-6 s. Scott y Piskorz (1982, 1984) también lo utilizaron para pirólisis flash de distintas biomásas (paja de trigo, madera de álamo, polietileno ...). Font y col. (1986, 1988, 1990a) estudiaron la pirólisis de cáscara de almendra a bajas y altas temperaturas en lecho fluidizado. Beaumont y Schwob (1984) emplearon también la técnica de lecho fluidizado, pero sin coadyuvante, para pirolizar serrín de abedul. García y col. (1993a, 1993b, 1995) emplearon el lecho fluidizado para pirolizar residuos sólidos urbanos. Kaminsky y col. (1979a, 1980a, 1980b, 1982, 1983, 1985a, 1985b, 1989, 1991a, 1991b, 1992a, 1992b) pirolizaron lodos, polietileno y otros plásticos en este tipo de reactor, etc... .

## PIRÓLISIS DEL POLIETILENO EN UN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

El objeto fundamental de esta sección es estudiar las reacciones de pirólisis de polietileno llevadas a cabo en un reactor de lecho fluidizado, donde tienen lugar las reacciones tanto primarias, de descomposición del sólido, como secundarias, de craqueo de alquitranes y ceras.

Las diferentes fases de este estudio son las siguientes:

1. Identificación de los compuestos gaseosos mayoritarios obtenidos por la pirólisis de dos tipos de polietileno en un sistema de lecho fluidizado.
2. Estudio de la influencia de la temperatura y tiempo de residencia de los volátiles en el reactor sobre los rendimientos de los productos gaseosos de pirólisis de los polietilenos en un lecho fluidizado. El intervalo de temperaturas considerado ha sido 500 - 900 °C.
3. Análisis y discusión de la correlación de los diferentes rendimientos obtenidos y posibles mecanismos de reacción.
4. Estudio cinético del proceso. Obtención de parámetros cinéticos de las reacciones secundarias de pirólisis de polietileno y comparación con los valores encontrados en la bibliografía.
5. Comparación de los rendimientos de los distintos productos obtenidos en la pirólisis de un polietileno procesado con los producidos por el polietileno virgen.

## 7.2. EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 7.2.1. Equipo experimental

El equipo experimental usado para la pirólisis de polietileno se muestra en la Figura 7.2.1. Consta de un sistema de alimentación de gases, un reactor con el correspondiente dispositivo de alimentación de sólido

EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

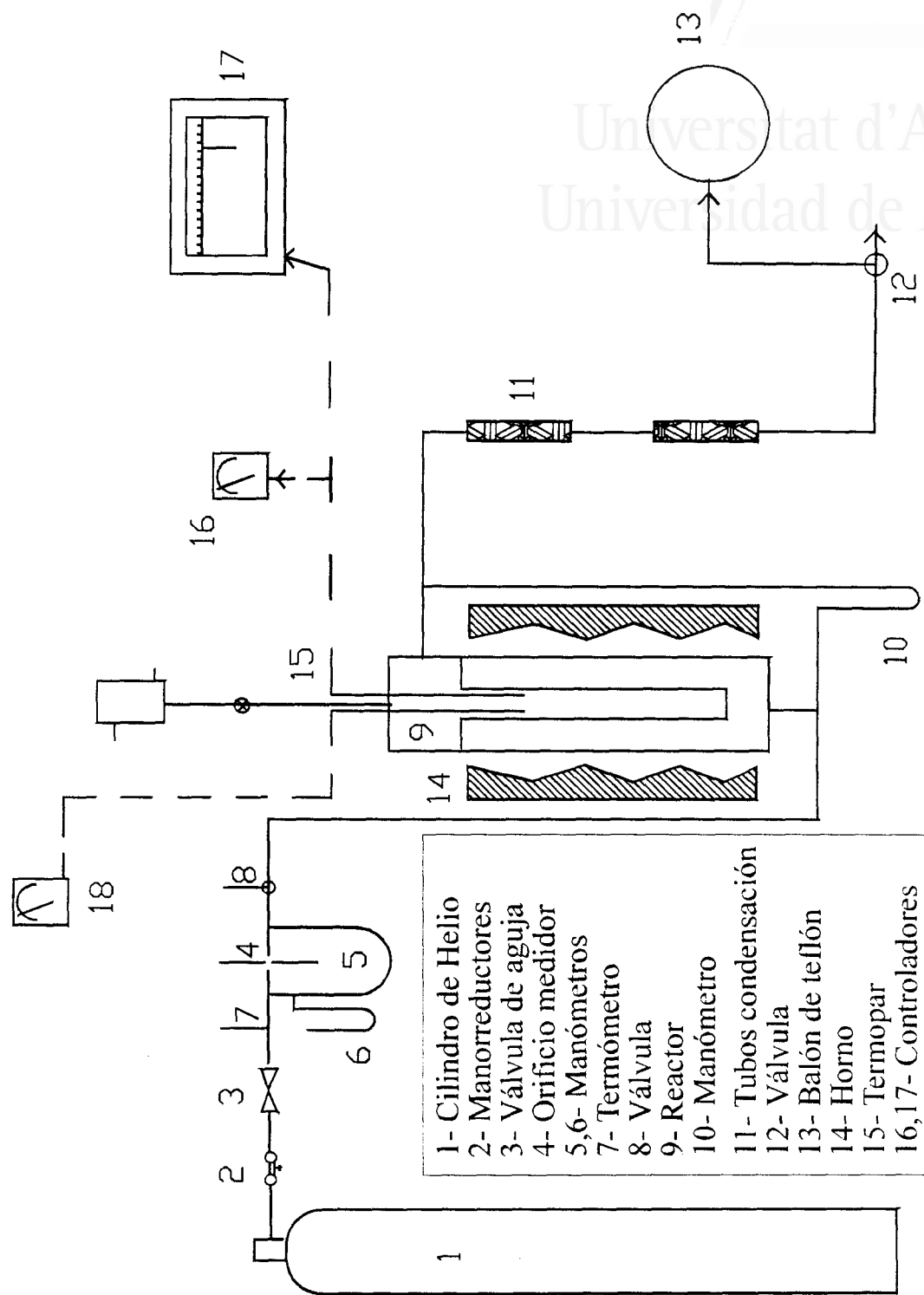


Figura 7.2.1.- Esquema general del equipo experimental.

PIRÓLISIS DEL POLIETILENO EN UN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

lidos, un tren de recogida de líquidos y gases, un dispositivo de calefacción y un panel de control.

**a) Sistema de alimentación de gases**

Se ha utilizado helio que proviene de un cilindro a presión (1) provisto de los correspondientes manorreductores (2) acoplados directamente. El caudal de gas se regula mediante una válvula de precisión de aguja, SPE-06-R3 (3).

El caudal volumétrico de gas se ha determinado mediante un orificio medidor de vidrio (4) que va intercalado entre dos tomas de presión conectadas a un manómetro diferencial (5). La toma situada antes del orificio va conectada a un manómetro vertical de mercurio de rama abierta (6), que mide la presión de gas en dicho punto. También se ha colocado un termómetro de mercurio (7) a fin de medir la temperatura preorificio. A continuación el gas entra en el reactor.

Con el objetivo de calibrar los orificios medidores se ha dispuesto de una válvula de triple paso (8) que permite desviar el gas a un medidor de caudal por burbuja.

**b) Reactor**

Se ha utilizado un reactor cilíndrico (9) de acero inoxidable 18/8 cuyo esquema a escala se muestra en la Figura 7.2.2.

El reactor consta de cuatro partes:

- cuerpo exterior
- cuerpo interior
- cabeza



## EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### -dispositivo de alimentación de sólidos

El cuerpo exterior (A) está formado por un cilindro de diámetro interior 100 mm y 476 mm de altura. Además dispone de un tubo (B) para la entrada de gas.

En la parte superior lleva soldada una pestaña circular de acero de 10 mm de espesor.

La misión del cuerpo exterior es servir de camisa o cámara de calentamiento del helio antes de su entrada en el cuerpo interior.

## PIRÓLISIS DEL POLIETILENO EN UN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

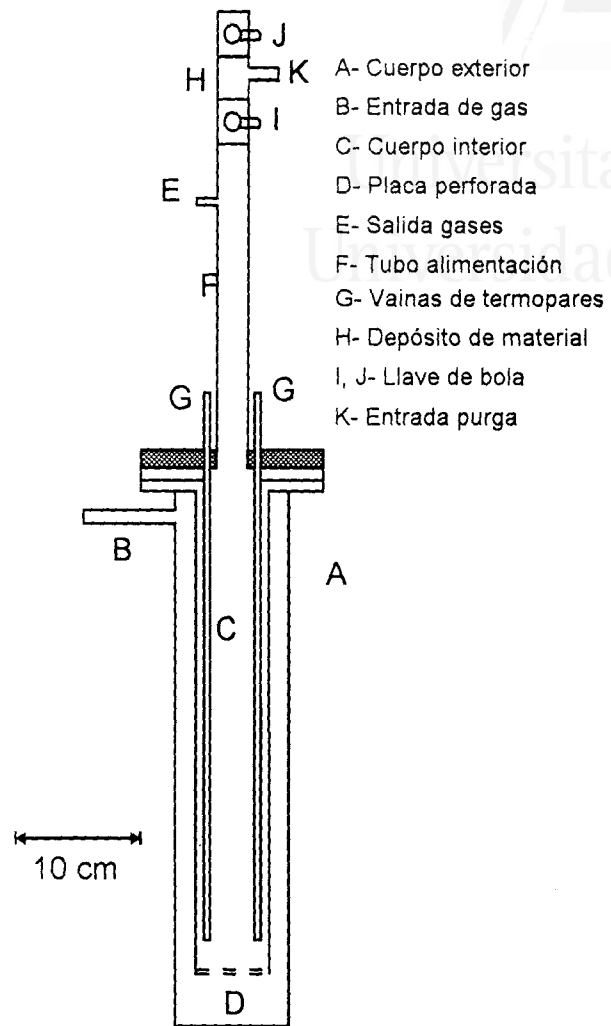


Figura 7.2.2.- Esquema del reactor de lecho fluidizado.

El cuerpo interior (C) está formado por un cilindro de 69 mm de diámetro interno. En su base hay soldada una placa perforada (D) que actúa de soporte del lecho de arena y sirve de difusor para conseguir una distribución homogénea del gas inerte a través del lecho. Realmente consiste en dos placas perforadas superpuestas de modo que no coincidan los orificios y el gas pasa a través de la estrecha zona intermedia; de este modo se evita la caída de la arena.

## EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La parte superior del reactor está formada por una placa que en su parte central y perpendicularmente es atravesada por un tubo (F) de 27 mm de diámetro interno, que permite la descarga del sólido sobre el lecho de arena. Aproximadamente a dos tercios de su altura, presenta un tubo (E) que permite la salida de los volátiles producidos en la reacción de pirólisis. En su parte inferior lleva soldada una pestaña de acero de 10 mm de espesor. La pestaña inferior va soldada a las de los cuerpos interior y exterior, con objeto de eliminar totalmente la posibilidad de entrada de aire.

Paralelamente al tubo de alimentación-salida de gases, van situadas dos vainas (G) que alojan dos termopares para la medida de la temperatura en la zona de reacción.

Todos los termopares pueden desplazarse en sentido longitudinal, lo que permite efectuar determinaciones de temperatura a lo alto del reactor.

El dispositivo de alimentación de sólidos está constituido por un depósito cilíndrico (H) de acero inoxidable. Una llave de bola (I), de 27 mm de luz, conecta el depósito de alimentación con el tubo G. En la parte inferior se encuentra soldado un tubo (K) de acero que permite la entrada de nitrógeno para la purga. En la zona superior se dispone de otra llave de bola (J), para evitar el contacto del sólido con el aire.

Dos tomas de presión, una a la entrada y otra a la salida, permiten medir la caída de presión en el reactor mediante un manómetro diferencial (10 en la Figura 7.2.1).

### ***c) Tren de recogida de líquidos y sólidos***

Una conducción lleva los compuestos volátiles producidos a una serie de tubos de vidrio rellenos de lana de vidrio (que se pesan antes y después de la descarga) (11 en la Figura 7.2.1) que retienen los alquitranes y ceras.

## PIRÓLISIS DEL POLIETILENO EN UN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

Los gases restantes, mediante una llave de triple paso (12 en la Figura 7.2.1), se recogen en un balón de teflón (ALLTECH) con una capacidad de 38 litros (13 en la Figura 7.2.1).

El residuo sólido de la reacción se mide por calcinación de la arena en mufla a 900 °C. En ningún experimento se han determinado cantidades significativas de residuo, que por tanto se ha considerado siempre nulo.

### **d) Dispositivo calefactor**

La calefacción del reactor se efectúa por medio de un horno eléctrico (14) que rodea al cuerpo exterior del reactor. Está formado por tres piezas de refractario cilíndrico de 15 cm de altura y 12.5 cm de diámetro interno, que alojan cuatro resistencias de hilo de "nicrom", de 48  $\Omega$  de resistencia cada una. Las resistencias van conectadas en paralelo y el voltaje aplicado se regula mediante un variac de 4 kW.

Como se ha indicado anteriormente, por la cabeza del reactor penetra verticalmente una vaina para alojar un termopar de Fe-Ni (15) que mide la temperatura de la zona de reacción. Dicho termopar va conectado a un controlador automático de temperatura Witromat (16).

Para medir el perfil de temperaturas en el reactor, se dispone de otro medidor-registrador (18) que va conectado a uno de los termopares.

### **e) Panel de control**

Los manómetros de vidrio, el termostato automático que regula y controla la calefacción del reactor y el registrador de temperaturas, se situaron en un panel único a fin de poder controlar fácilmente todas las condiciones de operación en cada experimento.

### **7.2.2. Procedimiento experimental. Desarrollo de un experimento.**

El sistema experimental usado consiste en un reactor de lecho fluidizado de arena, sobre el que se descarga el material a pirolizar cuando la arena está a la temperatura deseada:

En primer lugar, se toma una cierta cantidad del material elegido y se pesa.

Una cantidad conocida (entre 100 y 1600 g) de arena calcinada, lavada con ácido clorhídrico y seca, se introduce en el reactor y se fluidiza con una corriente de helio.

Utilizando los elementos calefactores, se consigue la temperatura de trabajo del lecho de arena fijada de antemano, que debe ser constante a lo largo del proceso. Una vez alcanzada dicha temperatura, se ajusta el caudal de gas deseado (alrededor de tres veces la velocidad mínima de fluidización).

La muestra de plástico se sitúa en un depósito de alimentación y se purga éste durante unos minutos con helio (si la purga no es buena, se pueden producir variaciones importantes en los rendimientos de los compuestos analizados). Transcurrido este tiempo, se vierte sobre el lecho de arena caliente, a través de la válvula J de la Figura 7.2.2.

El instante de la adición se considera como tiempo inicial para el desarrollo de la reacción y desde ese momento se recogen todos los gases que emergen del reactor durante un periodo de unos veinte minutos.

En todos los casos se toman lecturas de unos manómetros de control antes y después de la adición del material, con el fin de comprobar que el caudal de helio no sufre variación durante el experimento.

## PIRÓLISIS DEL POLIETILENO EN UN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

Una vez concluido el experimento, se desconecta la parte eléctrica del sistema y se mantiene una corriente de helio durante un cierto tiempo con el fin de ayudar al enfriamiento del reactor.

Los posteriores análisis cromatográficos de los gases recogidos permiten determinar su composición y, consecuentemente, la masa de los gases producidos. El método analítico se presenta en el Apéndice A de la presente Memoria.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## 7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 7.3.1. Estudio fluidodinámico

Mediante reactores de lecho fluidizado se pueden efectuar procesos de transferencia de calor muy rápidos entre un sólido que se descarga y el lecho de un material inerte (arena), permitiendo el control de la temperatura de reacción, que se mantiene estable. Dos de los parámetros que deben tenerse en cuenta en los sistemas de lecho fluidizado son el tamaño de partícula del material que se descarga y la velocidad del gas portador.

Para la selección del tamaño de partícula del polietileno, deben tenerse en cuenta diversos aspectos: por un lado, los tamaños pequeños favorecen la transmisión de calor hacia el interior de la partícula, pero la utilización de un lecho fluidizado en el que el sólido cae oponiéndose al flujo ascendente de gas portador, obliga a la muestra a tener un tamaño mínimo, para evitar el arrastre de éste por la corriente de gas. En el caso del polietileno, su densidad permite que las partículas sean bastante pequeñas, pero es necesario trabajar con pellets en lugar de utilizar la materia prima simplemente triturada. El diámetro de pellet seleccionado tenía un valor medio de 0.5 cm. ] No!

El segundo parámetro que debe tenerse en cuenta es la velocidad de gas inerte: por un lado, un caudal alto facilita la mezcla arena-sólido descargado, mejorando el transporte de calor entre el lecho caliente y el sólido frío, pero existe un límite superior fijado por la probabilidad de arrastre de finos no deseado y requerimiento de un tiempo de residencia mínimo de los volátiles en el reactor para poder estudiar sus reacciones de craqueo. Para determinar el flujo de helio óptimo, se efectuaron distintas pruebas de fluidización de la arena y mezclado de ésta con los pellets de polietileno, modificando la velocidad del gas. Los experimentos se realizaron en un tubo de vidrio con placa porosa, para poderlos seguir vi-

## PIRÓLISIS DEL POLIETILENO EN UN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

sualmente. A partir de ellos se pudo comprobar que no es posible conseguir la inmersión total de los sólidos en el lecho, quedando en su superficie sin llegar a fluidizarse. El mejor mezclado de ambas especies (arena y pellets) consiste en la fluidización de la arena y recubrimiento del sólido por ésta, al ser agitada y empujada por las burbujas de aire, pero no se pudo apreciar una fluidización de los pellets descargados. De este modo, aunque no existe un buen mezclado entre arena y pellets dentro del lecho, éstos, aún estando en la superficie, están cubiertos, en todo momento, por diferentes porciones de arena. En el proceso en caliente, la mezcla del polietileno con la arena podría ser diferente, puesto que el polietileno se funde (previo mezclado con la arena, mientras que se está mezclando o incluso podría producirse la fusión simultáneamente con la pirólisis).

Las velocidades mínimas de fluidización ( $U_{mf}$ ) a las temperaturas de trabajo (500, 600, 700, 800 y 900°C) se calcularon teóricamente utilizando la ecuación de Ergun. El desarrollo de los cálculos realizados se presenta en el Apéndice B. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla.

Tabla 7.3.1. Velocidad mínima de fluidización de la arena calculada teóricamente

T(°C)	$U_{mf}$ (cm/s)
500	1.439
600	1.356
700	1.290
800	1.235
900	1.189

La velocidad mínima de fluidización de la arena a 700 °C también se determinó experimentalmente. En el Apéndice B se presentan las tablas de valores obtenidos en la realización de este experimento. Para la arena



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

utilizada, la velocidad mínima de fluidización experimental a 700 °C resultó ser 1.26 cm/s. La concordancia entre resultados teóricos y experimentales es buena.

Como se puede apreciar, la velocidad mínima de fluidización en el intervalo de temperatura de trabajo es poco sensible a la variación de temperatura con lo que, manteniendo un caudal de gas constante para todo el intervalo, se mantiene también, aproximadamente constante, el número de veces la velocidad mínima de fluidización a la que se trabaja. De acuerdo con esto, manteniendo el caudal de gas constante para todas las temperaturas de reacción se asegura que los volátiles generados en experimentos análogos, pero realizados a temperaturas diferentes, permanezcan tiempos similares en el reactor. Además, al mantener el grado de agitación de la arena, se mantiene, aproximadamente constante, la transferencia de calor entre el lecho caliente y el sólido frío.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto en este apartado, la velocidad de gas seleccionada fue de 3.6 cm/s (141.4 cm<sup>3</sup>/s en condiciones normales), lo que corresponde a 3 veces la velocidad mínima de fluidización para los experimentos realizados a 900 °C y 1 atm y 2.5  $U_{mf}$  para aquellos realizados a la temperatura más baja de trabajo (500 °C).

### **7.3.2. Efecto de la temperatura y tiempo de residencia de los volátiles en el reactor sobre los rendimientos de los productos secundarios en la pirólisis de polietileno**

Con objeto de estudiar los rendimientos máximos en gases que se pueden obtener al pirolizar polietileno, y dentro de las limitaciones del sistema experimental empleado, se han realizado 41 experimentos con el polietileno de Repsol distribuidos en 5 series de temperaturas nominales diferentes: 500, 600, 700, 800 y 900 °C, y 16 experimentos con el polietileno de Dowlex, a temperaturas de 600, 700, 800 y 900 °C. En los experimentos realizados, se ha ido modificando tanto la altura del lecho (variando la cantidad de arena, entre 100 y 1500 g) como la masa de

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

muestra descargada sobre el mismo (0.23 a 3.00 g). De este modo, los volátiles generados (gases + ceras primarias) tardarán distinto tiempo en abandonar el reactor, en función de la cantidad de volátiles producidos (proporcional a la masa de muestra adicionada) y al volumen de reactor que queda libre (inversamente proporcional a la cantidad de arena que constituye el lecho). Así, los volátiles generados permanecerán menos tiempo en la zona caliente del reactor en aquellos experimentos donde se trabaje con una gran cantidad de muestra y una altura importante de lecho.

Como se ha comentado anteriormente, los gases se recogen en un balón de teflón. Si se usa un balón de PVC en lugar de éste, los rendimientos en productos aromáticos son apreciablemente menores que los obtenidos en el caso contrario, debido posiblemente a una adsorción de estos compuestos sobre el PVC.

Una magnitud que podría considerarse representativa del tiempo de residencia de los volátiles en el reactor es el cociente entre el volumen libre (volumen del reactor total - volumen ocupado por el lecho) y la masa de muestra descargada ( $V/m$ ). El volumen libre corresponde a la parte del reactor por encima del lecho fluidizado, es decir, donde tienen lugar las reacciones de craqueo de los alquitranes primarios desprendidos.

Con el objetivo de verificar la reproducibilidad de los experimentos, se realizaron tres experimentos en las mismas condiciones. En la Tabla 7.3.2 se presentan los resultados. Como puede observarse, el coeficiente de variación es mucho menor para los compuestos mayoritarios que para los minoritarios. Sin embargo, es posible que en otras condiciones experimentales la reproducibilidad sea peor.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 7.3.2.- Reproducibilidad de los experimentos. Masa arena=200 g. Masa PE descargada=1.015 g. Temperatura nominal=800°C. V/m=1436 cc/g. Polietileno de Repsol.

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Desviación estandar	Valor medio	Coefficiente variación (%)
Metano	16.32	15.21	16.76	0.65	16.10	4.05
Etano	4.22	4.01	4.00	0.10	4.08	2.53
Etileno	30.66	31.15	30.19	0.39	30.66	1.29
Propano	0.25	0.32	0.23	0.04	0.27	14.76
Propileno	6.75	7.76	5.62	0.87	6.71	12.99
Acetileno	0.03	0.03	0.02	0.00	0.03	15.74
Butileno	0.56	0.79	0.49	0.13	0.61	21.33
Butano	0.28	0.28	0.31	0.01	0.29	4.69
Pentano	2.10	2.46	2.02	0.19	2.20	8.70
Benceno	12.12	12.36	13.76	0.72	12.75	5.67
Tolueno	2.33	2.53	2.13	0.16	2.33	6.93
Xilenos	0.05	0.07	0.04	0.01	0.05	24.75
Estireno	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	70.91
Gas total	75.68	76.98	75.59	0.64	76.08	0.84

Los resultados experimentales obtenidos con el polietileno de Repsol se presentan en las Tablas 7.3.3a a 7.3.3e. Los datos para el polieti-

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

leno de Dowlex se presentan en las Tablas 7.3.4a a 7.3.4d. En las Figuras 7.3.1 a 7.3.11 se representan los rendimientos de los compuestos mayoritarios frente al cociente Volumen libre/masa de polietileno ( $V/m$ ). Se han representado los datos de los dos tipos de polietilenos en las mismas figuras para facilitar la comparación entre ambos. Los datos de rendimiento representados en el origen de abscisas (volumen de reactor libre nulo) corresponden a los obtenidos en el equipo analítico Pyroprobe 1000 a esa temperatura para el material en cuestión (capítulo 6 de la Memoria). Los rendimientos obtenidos en este equipo experimental deben coincidir con la extrapolación, a  $V/m = 0$  (equivalente a tiempo de residencia cero), de los resultados obtenidos en el reactor, ya que se puede considerar despreciables las reacciones secundarias sufridas por los volátiles en el Pyroprobe 1000. Este hecho puede observarse en toda la secuencia de Figuras, lo que pone de manifiesto que:

a) las reacciones secundarias de los volátiles en el Pyroprobe 1000 pueden considerarse despreciables;

b) en los experimentos realizados en el reactor de lecho fluidizado, el craqueo de los alquitranes tiene lugar, principalmente, en la parte superior del reactor (desde la superficie del lecho de arena hasta la cabeza del horno). Aunque una parte del craqueo de los alquitranes ocurre dentro del lecho fluidizado (donde sucede la descomposición del sólido), esta porción debe ser pequeña, ya que, de ser importante, las extrapolaciones de las curvas de las Figuras. 7.3.1. a 7.3.11 cuando  $V/m = 0$ , conducirían a rendimientos primarios mayores que los obtenidos con el Pyroprobe 1000.

**Tabla 7.3.3a.** Pirólisis de polietileno de Repsol en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho = 500 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 500-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	arena (g)	PE (g)	V/m (cc/g)	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno
r1	100	0.266	5813	0.43	0.55	1.50	0.55	1.30
r2	300	1.503	920	0.25	0.45	0.84	0.51	0.81
r3	300	0.244	5663	0.34	0.48	1.14	0.55	0.92
r4	300	1.520	906	0.29	0.55	0.98	0.34	1.00
r5	300	1.502	922	0.24	0.44	0.73	0.51	0.73
r6	300	0.358	3857	0.21	0.37	0.71	0.47	0.66
r7	1500	0.236	1633	0.23	0.26	1.00	0.28	0.81
r8	1500	3.027	127	0.37	0.61	1.32	0.36	1.10
-	Pyroprobe		0	0.09	0.13	0.64	0.19	0.37

n= número asociado a cada experimento



Tabla 7.3.3a (cont.). Pirólisis de polietileno de Repsol en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho = 500 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 500-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Acetileno	Butileno	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xilenos	Estireno	Total gas
r1	0.01	1.16	0.43	0.95	1.74	0.67	6.67	0.61	16.57
r2	0.01	0.88	0.41	0.65	0.84	0.00	0.00	0.00	5.66
r3	0.01	0.93	0.42	0.65	1.34	2.01	2.50	2.03	13.32
r4	0.01	1.06	0.50	0.72	0.92	0.00	0.00	0.00	6.37
r5	0.01	0.78	0.39	0.47	0.10	0.00	0.00	0.00	4.40
r6	0.01	0.68	0.35	0.51	0.51	1.29	2.09	0.47	8.32
r7	0.00	0.64	0.22	0.30	0.28	0.86	1.83	0.03	6.72
r8	0.00	1.14	0.48	0.28	1.00	0.52	0.93	0.22	8.33
Pyrop.	0.00	0.35	0.04	0.21	0.09	0.3	0.00	0.00	2.42

n= número asociado a cada experimento



**Tabla 7.3.3b.** Pirólisis de polietileno de Repsol en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho = 600 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 600-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	arena (g)	PE (g)	V/m (cc/g)	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno
r9	300	0.268	5162	3.74	3.07	14.40	0.91	11.93
r10	300	0.464	2976	3.94	3.30	14.82	0.88	12.41
r11	300	0.348	3972	4.85	3.60	17.68	0.88	14.35
r12	300	1.504	919	3.96	3.58	13.58	0.78	11.48
r13	300	1.490	928	4.29	3.42	14.11	0.72	11.95
r14	1500	0.769	501	1.39	1.37	5.92	0.78	3.80
r15	1500	3.002	128	1.52	1.60	6.17	0.75	4.75
-	Pyroprobe	-	0	0.87	0.66	6.08	0.35	2.65

n= número asociado a cada experimento

Tabla 7.3.3b (cont). Pirólisis de polietileno de Repsol en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho = 600 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 600-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Acetileno	Butileno	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xilenos	Estireno	Total gas
r9	0.00	6.77	0.48	4.10	2.26	2.14	1.11	0.32	51.23
r10	0.01	5.94	0.39	3.95	2.06	1.01	0.00	0.17	48.87
r11	0.00	7.27	0.39	4.77	1.84	1.64	1.30	0.40	58.98
r12	0.01	6.48	0.55	3.55	1.72	0.36	3.23	1.02	50.30
r13	0.00	7.18	0.64	3.67	2.27	0.30	0.00	0.00	48.56
r14	0.01	2.72	0.48	2.30	2.55	0.44	4.54	0.15	26.43
r15	0.00	3.31	0.46	1.91	1.44	0.80	0.97	0.83	25.06
Pyrop.	0.00	1.53	0.28	1.68	0.29	0.19	0.04	0.00	14.62

n= número asociado a cada experimento



Tabla 7.3.3c. Pirólisis de polietileno de Repsol en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 700 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 700-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	arena (g)	PE (g)	V/m (cc/g)	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno
r16	100	0.267	5791	11.57	4.33	31.14	0.66	15.35
r17	300	0.567	2436	8.71	4.71	27.98	1.03	18.77
r18	300	0.339	4081	9.21	4.32	26.90	0.80	15.42
r19	300	1.487	930	7.49	4.74	20.97	0.96	16.08
r20	300	0.473	2925	10.58	5.03	29.79	0.91	18.67
r21	300	1.475	937	8.19	5.03	24.51	1.01	17.87
r22	300	0.251	5505	9.71	4.07	30.00	0.77	16.78
r23	300	0.264	5236	10.18	3.95	30.03	0.73	16.27
r24	300	1.539	898	7.91	5.15	23.75	1.09	18.16
r25	300	0.481	2874	12.14	5.30	32.16	0.87	17.69
r26	1500	0.796	484	3.20	2.48	13.12	1.19	13.05
r27	1500	3.003	128	3.20	2.33	13.02	0.67	9.54
r28	1500	0.261	1477	4.74	4.32	21.40	1.04	17.60
-	Pyroprobe	-	0	3.10	0.89	15.11	0.31	3.75

n= número asociado a cada experimento

Tabla 7.3.3c (cont.). Pirólisis de polietileno de Repsol en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 700 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 700-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Acetileno	Butileno	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xilenos	Estireno	Total gas
r16	0.08	2.65	0.13	4.53	14.30	5.64	2.15	1.31	93.84
r17	0.03	6.26	0.33	5.55	8.94	3.37	1.25	0.46	87.38
r18	0.00	4.32	0.16	5.07	13.72	3.76	0.25	0.00	83.92
r19	0.03	5.55	0.26	4.19	8.67	1.57	0.04	0.48	71.02
r20	0.01	4.69	0.23	5.25	13.43	4.28	2.08	1.08	96.03
r21	0.06	6.23	0.28	4.86	3.90	0.40	0.00	0.00	72.35
r22	0.01	4.06	0.21	5.31	13.14	6.41	2.36	2.24	95.06
r23	0.11	3.28	0.18	5.20	13.66	5.66	0.67	0.00	89.91
r24	0.04	6.81	0.32	4.91	7.76	1.38	0.11	0.40	77.79
r25	0.04	5.01	0.19	4.83	14.72	3.50	0.00	0.00	96.45
r26	0.02	5.76	0.65	3.81	5.19	1.01	1.96	1.29	52.72
r27	0.02	4.81	0.31	3.67	2.83	0.43	0.45	0.15	41.42
r28	0.02	6.40	0.47	5.03	5.65	1.58	1.43	0.36	70.04
Pyrop.	0.03	1.77	3.98	2.49	1.88	0.33	0.21	0.00	33.84

n= número asociado a cada experimento



**Tabla 7.3.3d.** Pirólisis de polietileno de Repsol en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 800 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 800-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	arena (g)	PE (g)	V/m (cc/g)	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno
r29	300	0.383	3608	19.45	3.86	37.02	0.16	4.73
r30	300	0.207	6678	18.06	2.40	34.00	0.06	2.79
r31	300	0.340	4062	17.45	3.50	35.82	0.12	4.51
r32	300	1.310	1055	15.47	3.75	26.32	0.18	14.50
r33	300	1.502	920	14.63	4.00	29.89	0.30	11.75
r34	1500	0.268	1438	10.04	3.56	25.30	0.40	15.61
r35	1500	0.795	485	5.21	3.19	22.70	0.45	13.67
-	Pyroprobe	-	0	1.67	0.76	22.65	0.46	2.59

n= número asociado a cada experimento

Tabla 7.3.3d (cont.). Pirólisis de polietileno de Repsol en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 800 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 800-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Acetileno	Butileno	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xilenos	Estireno	Total gas
r29	0.01	0.37	0.30	2.20	24.59	2.12	0.00	0.00	94.81
r30	0.00	0.18	0.41	2.12	24.42	4.03	0.41	2.29	91.18
r31	0.01	0.35	0.34	2.24	23.58	3.84	1.06	0.25	93.07
r32	0.01	4.01	0.23	1.89	8.49	1.98	0.47	0.75	78.04
r33	0.00	6.04	0.15	6.00	3.72	1.25	0.25	0.01	78.00
r34	0.07	6.54	0.32	5.05	5.84	2.19	0.04	0.04	75.00
r35	0.07	6.55	0.36	6.00	4.25	0.59	0.81	0.41	64.27
Pyrop.	0.04	1.58	2.57	1.68	2.34	0.51	0.39	0.00	37.23

n= número asociado a cada experimento



Tabla 7.3.3e. Pirólisis de polietileno de Repsol en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 900 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 900-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	arena (g)	PE (g)	V/m (cc/g)	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno
r36	100	0.265	5835	24.06	1.63	21.05	0.02	1.05
r37	300	1.297	1065	23.15	1.71	20.98	0.02	0.74
r38	300	0.180	7675	26.67	0.95	18.19	0.01	0.44
r39	300	1.486	930	21.94	2.60	19.44	0.03	0.89
r40	300	0.252	5485	26.50	1.27	20.45	0.01	0.52
r41	300	0.361	3824	26.86	2.48	24.82	0.07	2.09
-	Pyroprobe	-	0	3.57	0.93	13.76	0.54	2.80

n= número asociado a cada experimento

Tabla 7.3.3e (cont.). Pirólisis de polietileno de Repsol en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 900 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 900-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Acetileno	Butileno	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xilenos	Estireno	Total gas
r36	0.24	0.05	0.37	1.01	30.56	2.21	4.00	2.56	90.01
r37	1.44	0.05	0.42	0.72	22.70	1.42	0.24	1.45	74.00
r38	0.40	0.03	0.36	0.46	27.36	2.05	5.31	0.00	82.55
r39	0.71	0.10	0.29	0.71	22.21	0.07	3.02	0.00	72.72
r40	0.01	0.04	0.49	0.58	26.22	1.43	6.53	0.00	84.56
r41	0.52	0.17	0.36	0.97	27.13	1.40	0.00	0.00	87.06
Pyrop.	0.25	1.50	9.04	1.77	1.18	0.39	0.10	0.00	35.82



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

n= número asociado a cada experimento

Tabla 7.3.4a. Pirólisis de polietileno de Dowlex en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 600 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 600-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Arena (g)	PE (g)	cc/g	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno
d1	300	1.490	934	1.22	1.95	13.51	0.75	3.97
d2	300	0.450	3091	1.49	2.13	13.96	0.81	7.08
d3	300	0.350	3974	2.37	2.06	14.59	1.09	11.71
d4	300	0.268	5190	2.85	0.99	12.31	1.03	10.06
	Pyroprobe		0	0.69	0.36	4.42	0.22	1.73

n	Acetileno	Butileno	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xileno	Estireno	Gas total
d1	0.03	3.01	0.29	1.35	0.94	0.18	0.01	0.09	27.03
d2	0.00	4.26	0.34	3.44	1.35	0.21	0.00	0.00	35.07
d3	0.00	5.92	0.46	4.42	1.38	0.18	0.00	0.00	44.18
d4	0.01	4.99	0.54	4.22	1.50	0.19	0.08	0.01	38.78
Pyrop.	0.07	0.83	0.19	1.10	0.72	0.16	0.03	0.00	10.52

n= número asociado a cada experimento

Tabla 7.3.4b. Pirólisis de polietileno de Dowlex en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 700 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 700-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Arena (g)	PE (g)	cc/g	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno
d5	300	1.455	956	5.79	3.53	20.64	0.99	16.89
d6	300	0.460	3024	6.74	5.24	26.71	1.41	22.04
d7	300	0.355	3918	6.97	4.96	27.15	1.29	22.33
d8	300	0.255	5455	8.18	4.42	25.8	0.65	18.71
Pyroprobe			0	2.54	0.64	10.75	0.29	1.09

n	Acetileno	Butileno	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xileno	Estireno	Gas total
d5	0.01	7.48	0.30	6.04	1.80	0.26	0.05	0.00	63.78
d6	0.03	9.55	0.41	7.33	1.84	0.28	0.00	0.00	81.58
d7	0.04	9.13	0.35	7.26	1.79	0.32	0.00	0.00	81.59
d8	0.06	8.11	0.35	7.64	2.00	0.36	0.03	0.00	76.31
Pyrop.	0.08	4.19	0.17	2.35	1.30	0.25	0.00	0.00	23.65

n= número asociado a cada experimento



**Tabla 7.3.4c. Pirólisis de polietileno de Dowlax en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 800 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 800-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.**

n	Arena (g)	PE (g)	cc/g	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno
d9	300	1.495	930	7.78	2.78	21.77	0.68	12.49
d10	300	0.450	3091	10.92	4.07	31.73	0.65	16.83
d11	300	0.350	3974	10.33	4.44	32.01	0.80	18.32
d12	300	0.270	5152	12.73	4.59	30.42	0.51	15.16
Pyroprobe			0	1.97	1.01	15.61	0.61	2.41

n	Acetileno	Butileno	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xileno	Estireno	Gas total
d9	0.07	4.23	0.26	3.83	2.34	0.35	0.04	0.00	56.62
d10	0.10	5.63	0.19	4.67	2.92	0.30	0.00	0.00	78.01
d11	0.13	3.58	0.15	5.3	3.53	0.30	0.00	0.00	78.89
d12	0.09	2.40	0.15	4.5	3.4	0.32	0.06	0.00	74.33
Pyrop.	0.14	3.87	0.38	3.72	2.15	0.31	0.00	0.00	32.18

n= número asociado a cada experimento

Tabla 7.3.4d. Pirólisis de polietileno de Dowlex en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 900 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 900-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Arena (g)	PE (g)	cc/g	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno
d13	300	1.495	930	10.55	2.98	22.70	0.35	8.84
d14	300	0.450	3091	19.20	3.31	27.09	0.28	6.75
d15	300	0.355	3918	20.21	3.43	28.86	0.24	5.75
d16	300	0.250	5564	20.99	3.35	25.09	0.23	6.23
Pyroprobe			0	3.03	0.85	17.02	0.24	4.72

n	Acetileno	Butileno	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xileno	Estireno	Gas total
d13	0.04	1.20	1.23	3.26	2.43	0.41	0.00	0.00	65.04
d14	0.04	0.91	1.00	3.00	2.33	0.44	0.00	0.00	76.99
d15	0.05	0.96	0.85	2.81	2.53	0.43	0.00	0.00	85.33
d16	0.03	1.02	0.93	2.73	2.75	0.48	0.01	0.02	83.16
Pyrop.	0.04	1.28	1.54	2.71	2.16	0.39	0.00	0.00	32.06

n=número asociado a cada experimento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

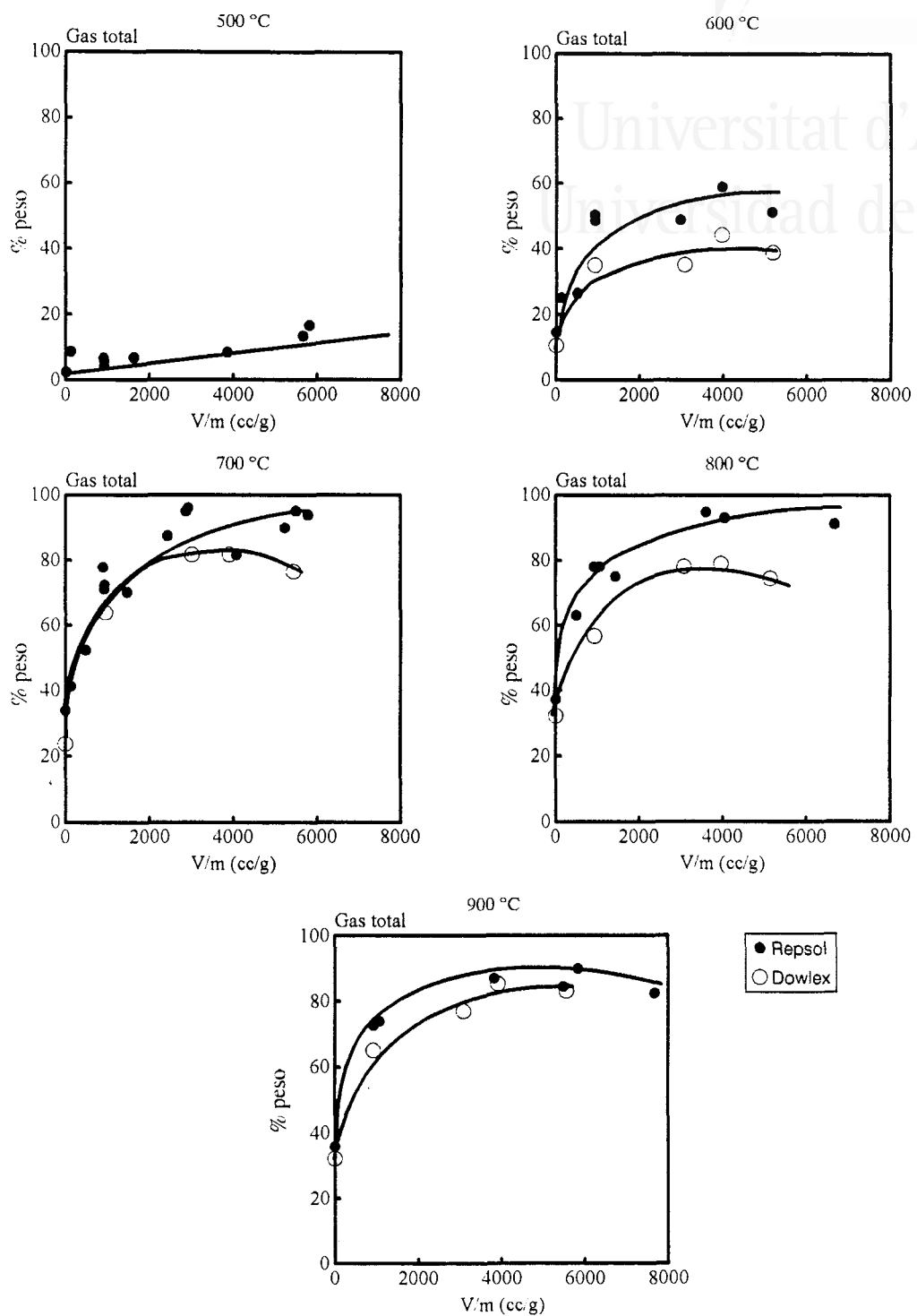


Figura 7.3.1. Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos de gases totales.

PIRÓLISIS DE POLIÉTILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

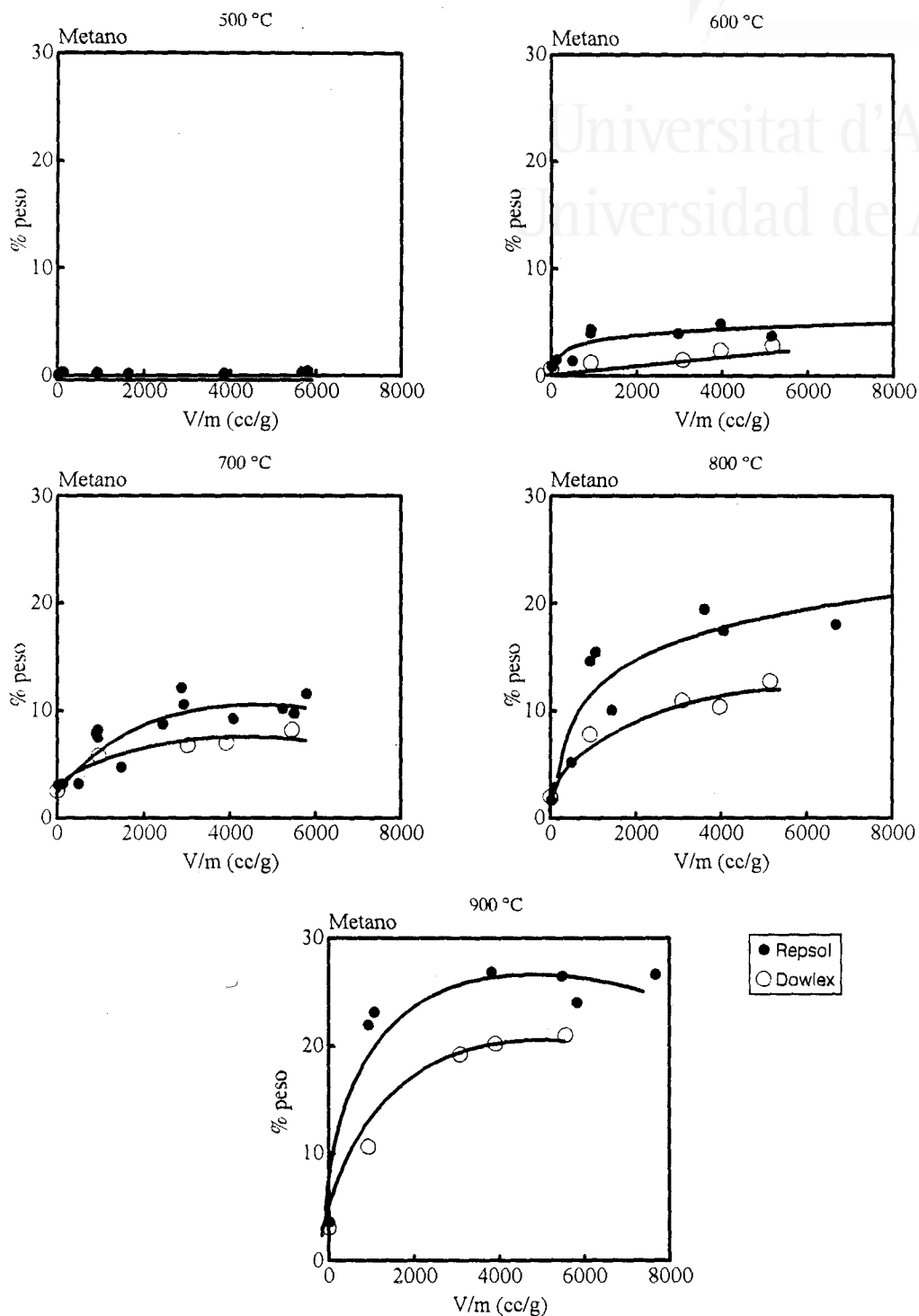


Figura 7.3.2. Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos de metano.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

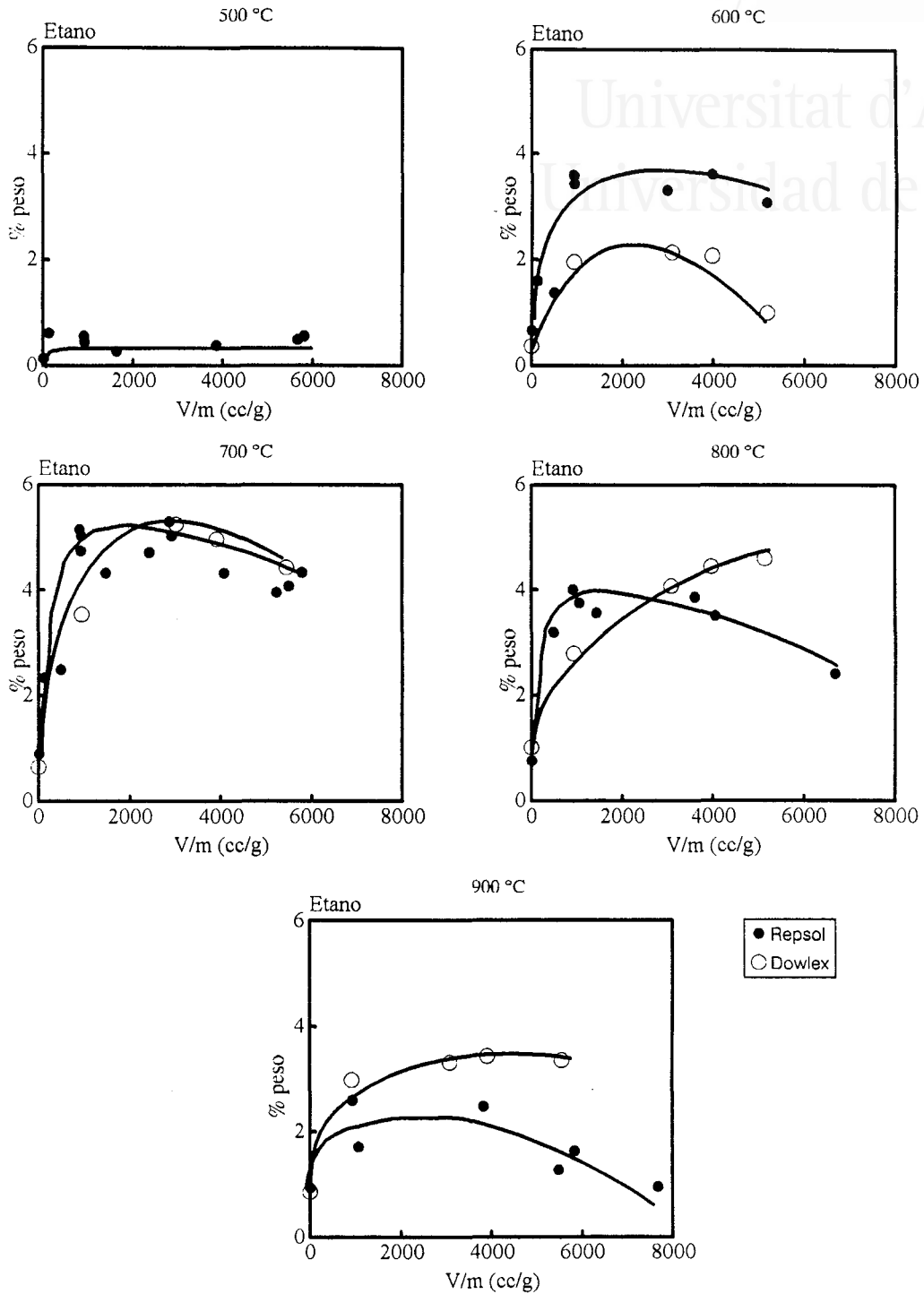


Figura 7.3.3. Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos de etano.

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

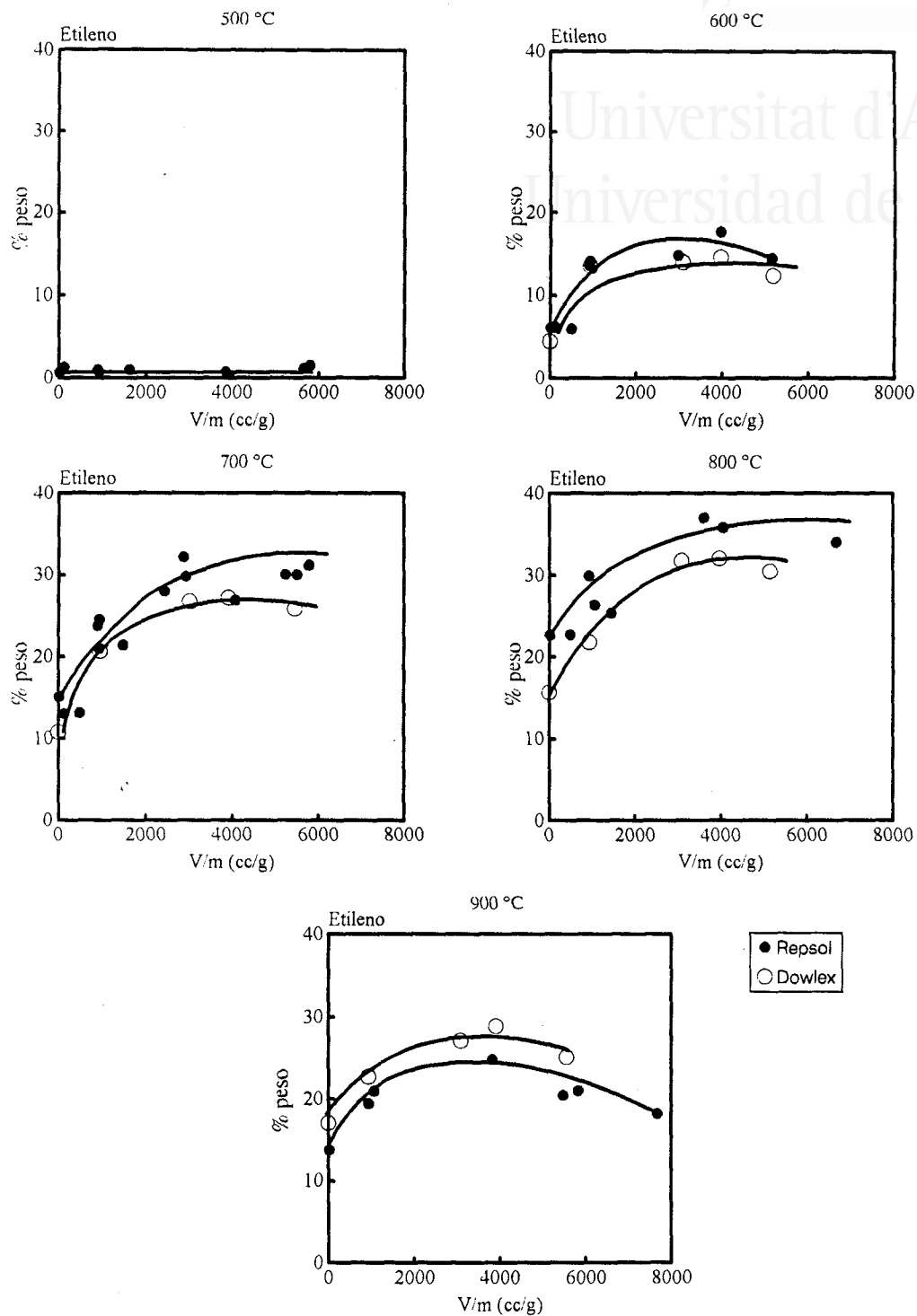


Figura 7.3.4. Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos de etileno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

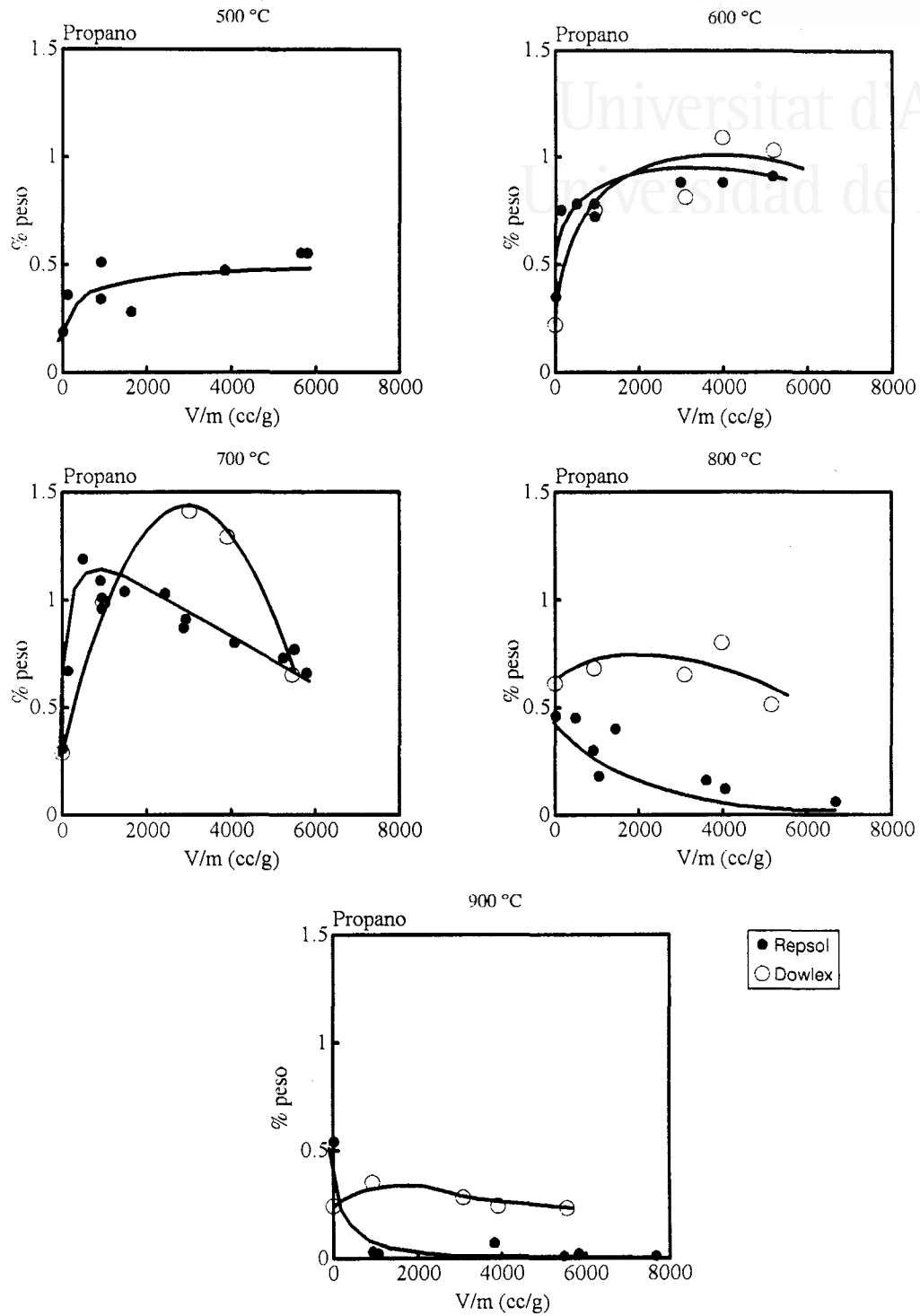


Figura 7.3.5. Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos de propano.

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

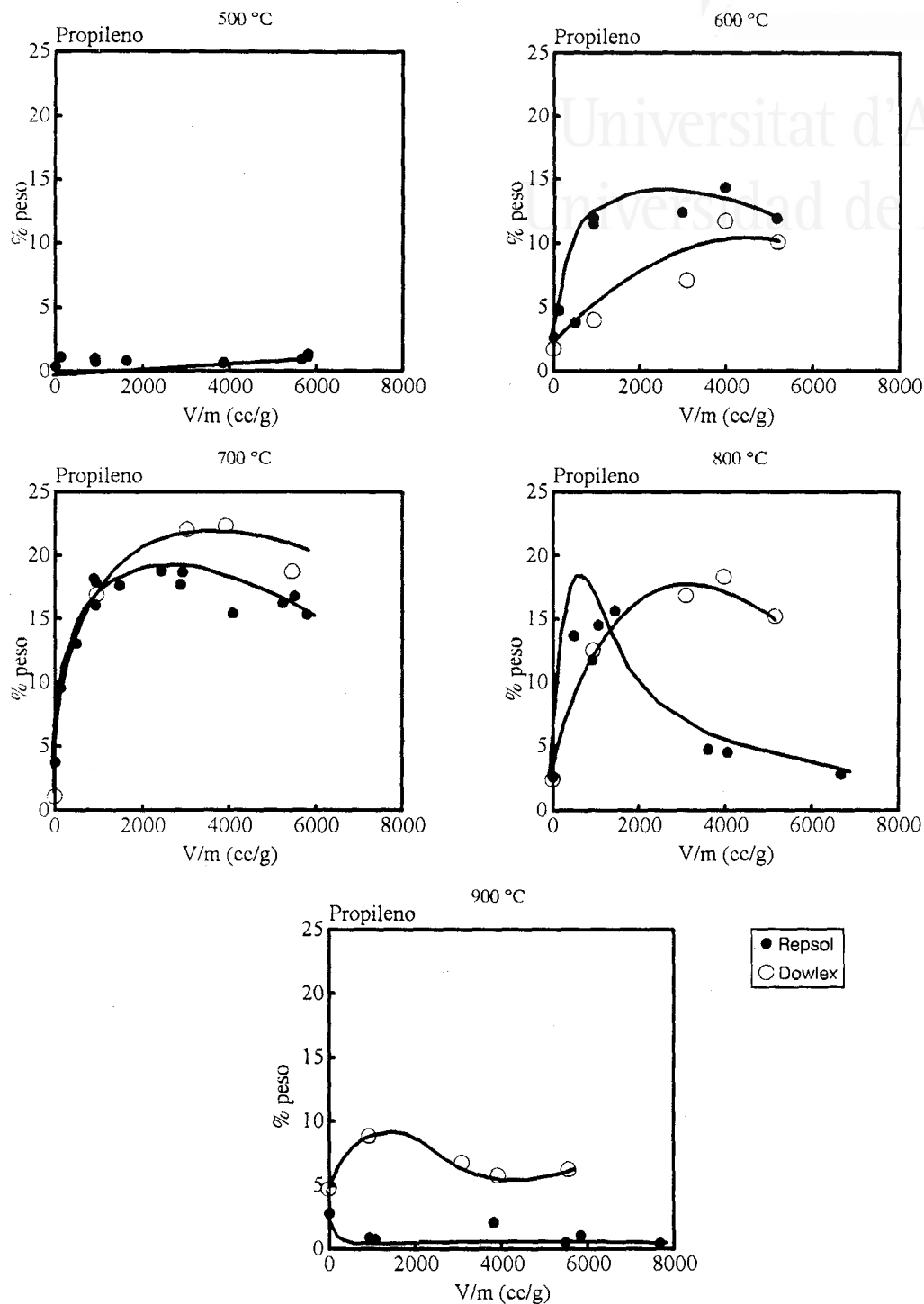


Figura 7.3.7. Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos de propileno.





RESULTADOS Y DISCUSIÓN

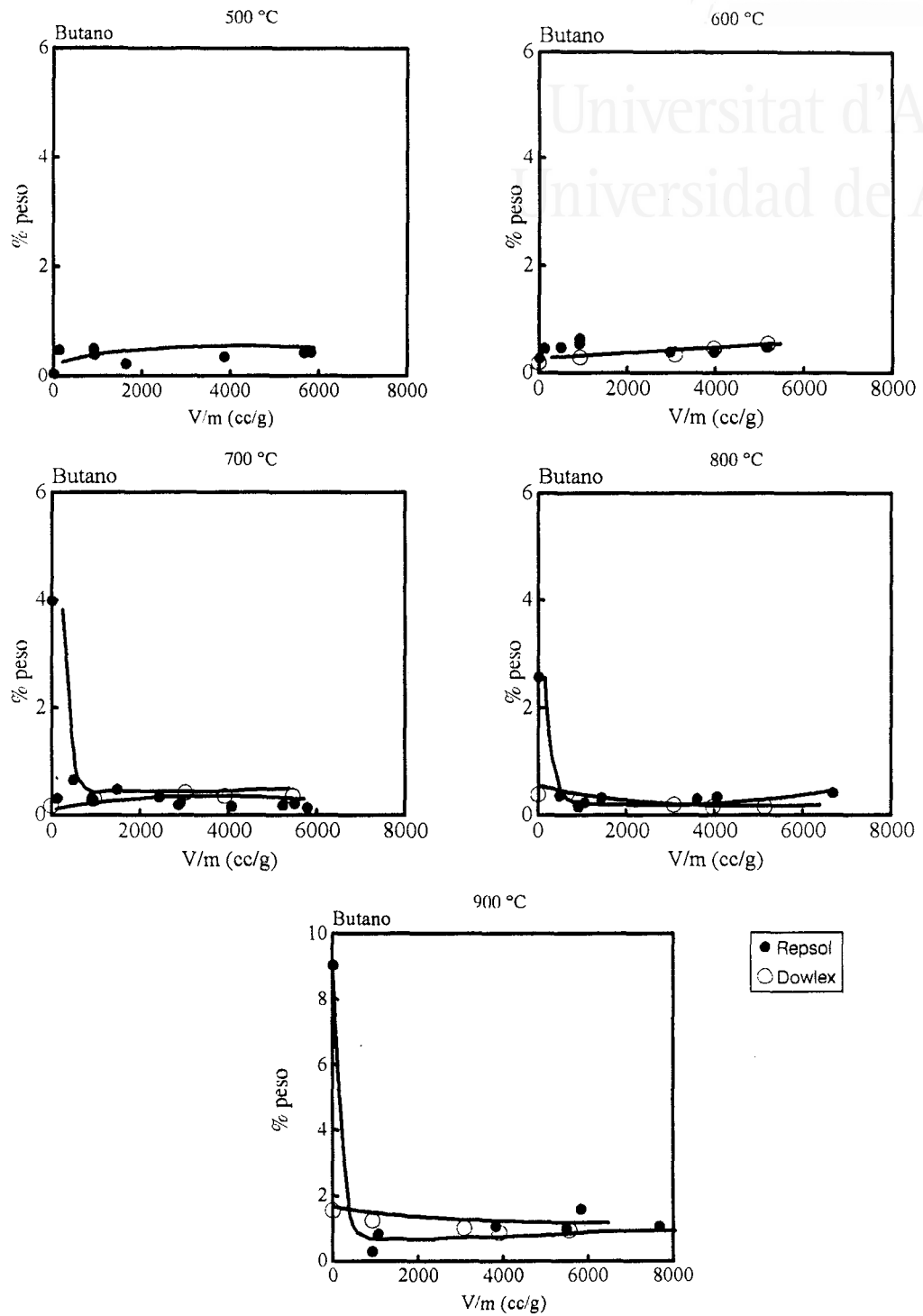


Figura 7.3.7. Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos de butano.

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

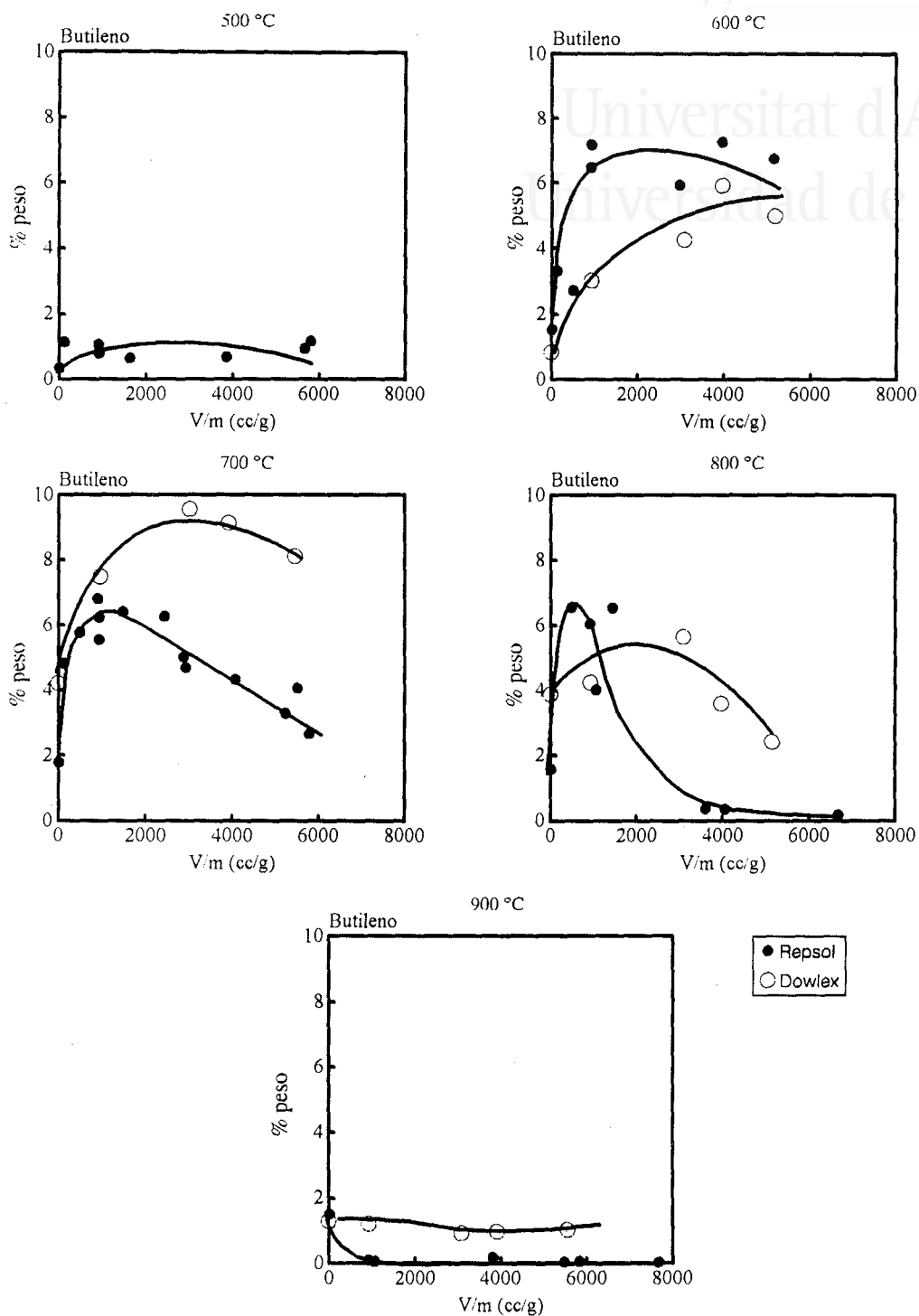


Figura 7.3.8. Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos de butileno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

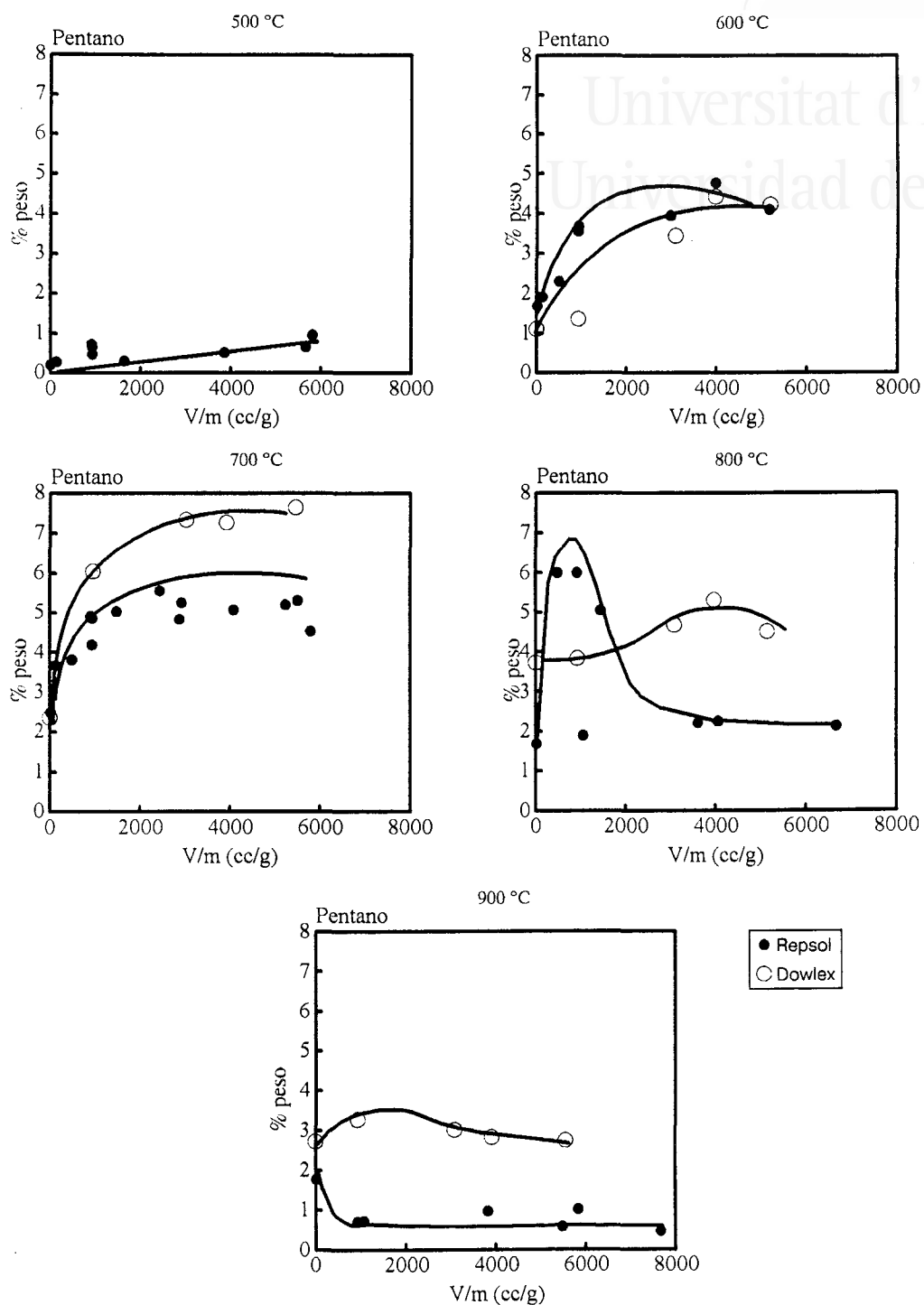


Figura 7.3.9. Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos de pentano.

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

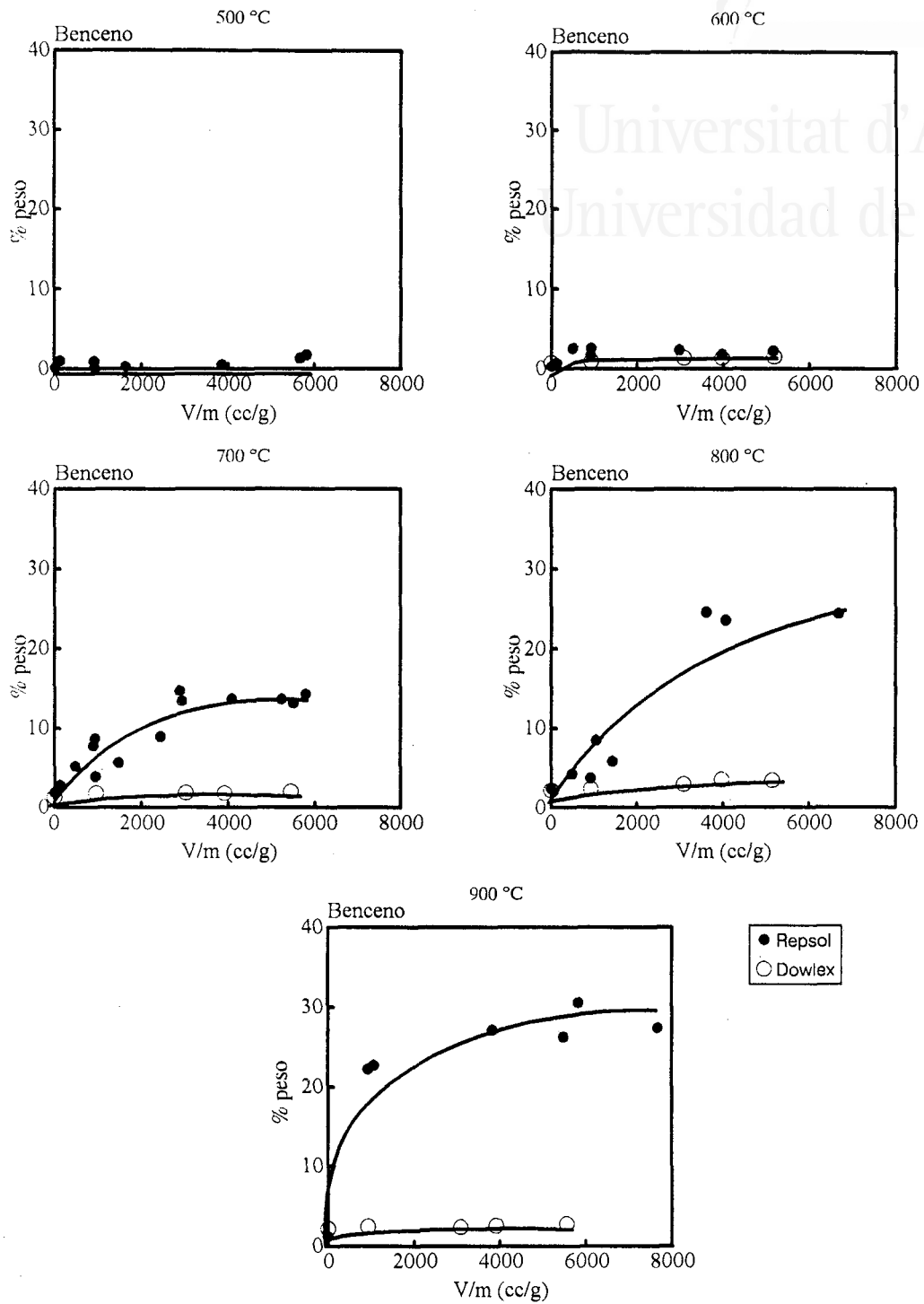


Figura 7.3.10. Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos de benceno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

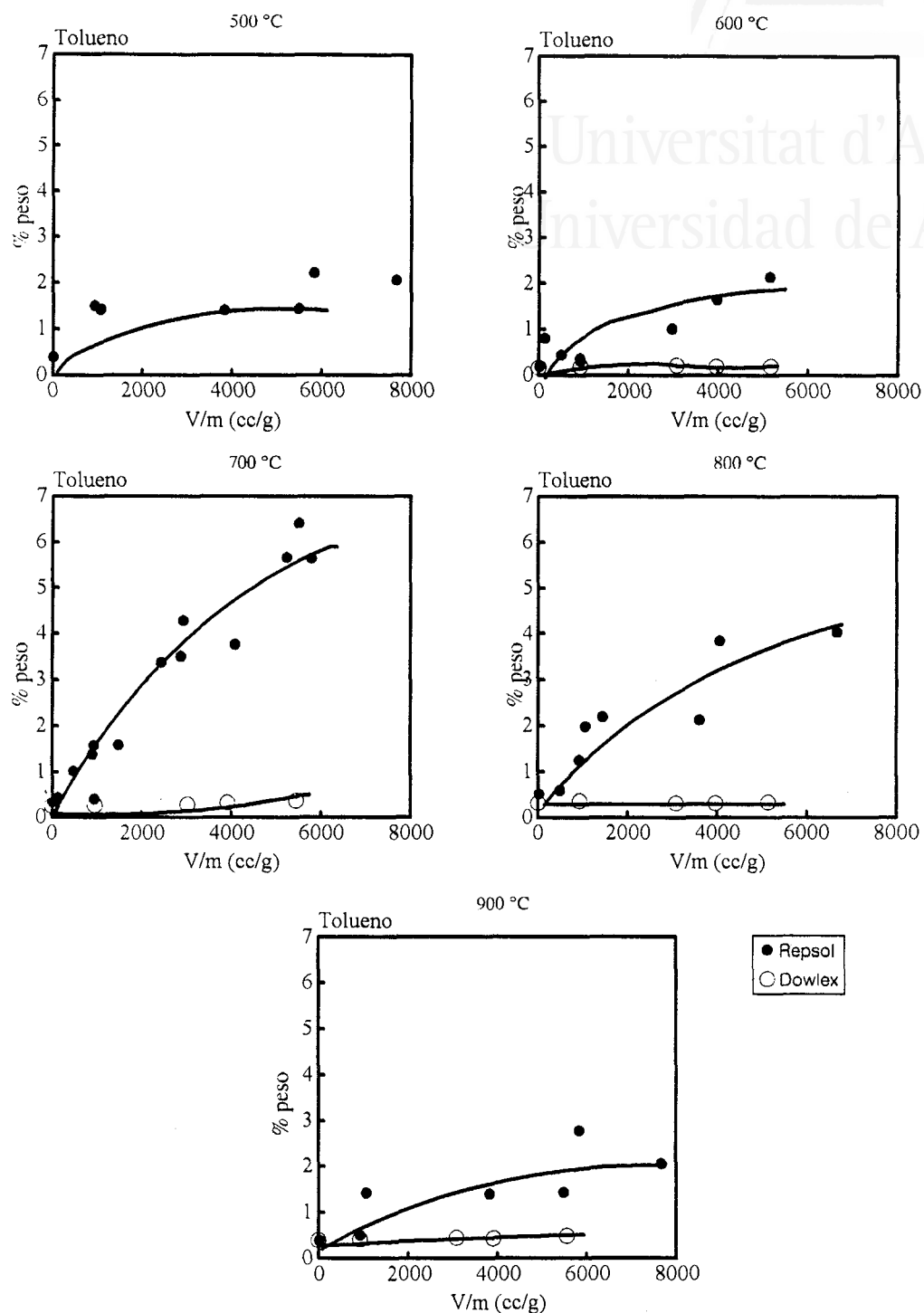


Figura 7.3.11. Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos de tolueno.

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

En las Figuras anteriores se puede apreciar cómo los experimentos realizados a 900 °C con el polietileno de Repsol y todos los realizados con el polietileno de Dowlex, presentan una menor dispersión al representarlos frente al parámetro V/m. Este efecto es debido a que en estos casos sólo se ha variado la cantidad de polietileno descargada, y no la cantidad de arena en el lecho.

En la Tabla 7.3.5 se muestran los rendimientos máximos de cada compuesto, junto con las condiciones experimentales a las que se produce, para ambos tipos de polietileno. Como diferencia más importante en la pirólisis de los dos materiales, es de notar que con el polietileno de Repsol se produce una cantidad mayor de compuestos aromáticos. Este efecto se debe posiblemente al carácter más ramificado de este polietileno.

En los experimentos realizados a 500 °C con el polietileno de Repsol se pone de manifiesto que la mayor parte del producto es un polietileno degradado, obtenido en forma sólida. El peso molecular medio de estas ceras de polietileno (analizado por GPC) es de 300.

A partir de las representaciones citadas, se pueden diferenciar los siguientes grupos de compuestos según su comportamiento con el tiempo de residencia:

a) Compuestos cuyo rendimiento se incrementa notablemente al aumentar el tiempo de residencia de los volátiles en el reactor (valores de V/m altos): metano, benceno y tolueno. El rendimiento máximo los compuestos aromáticos varía en gran medida dependiendo del tipo de polietileno alimentado. La diferencia más importante es que el rendimiento del benceno llega hasta un 30.5 % en el caso del PE de Repsol, y tan sólo es de un 3.5 % en el caso del PE de Dowlex. En cuanto al tolueno los rendimientos máximos son 6.4 % (Repsol) y 0.48 % (Dowlex). Por su parte, el rendimiento máximo de metano es 24 % para el polietileno de Repsol y 21 % para el de Dowlex.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 7.3.5.- Rendimientos máximos de cada compuesto y condiciones experimentales.

	Repsol			Dowlex		
	V/m (cc/g)	T (°C)	% peso	V/m (cc/g)	T (°C)	% peso
<b>Gas total</b>	2874	700	96.45	3918	900	85.33
<b>Metano</b>	5835	900	24.06	5564	900	20.99
<b>Etano</b>	2874	700	5.30	3024	700	5.24
<b>Etileno</b>	3608	800	37.02	3974	800	32.01
<b>Propano</b>	484	700	1.19	3024	700	1.41
<b>Propileno</b>	2436	700	18.77	3918	700	22.33
<b>Acetileno</b>	5835	900	0.24	0	800	0.14
<b>Butileno</b>	3972	600	7.27	3024	700	9.55
<b>Butano</b>	5835	900	1.57	0	900	1.54
<b>Pentano</b>	920	800	6.00	5455	700	7.64
<b>Benceno</b>	5835	900	30.56	3974	900	3.53
<b>Tolueno</b>	5505	700	6.41	5564	900	0.48
<b>Xilenos</b>	5485	900	6.67	5190	600	0.08
<b>Estireno</b>	5835	900	2.56	934	600	0.09

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

b) Compuestos que, en algún momento de su evolución, disminuyen su rendimiento de forma más o menos pronunciada, al aumentar el tiempo de residencia: etano, propano, butano, pentano, etileno, propileno, butileno y pentano. Esta es también la tendencia seguida por los gases totales, cuyas gráficas ponen de manifiesto que, conforme aumenta la temperatura del reactor, es necesario un menor tiempo de residencia para conseguir el rendimiento máximo, si bien a 900 °C el rendimiento total es menor que el obtenido a 800 °C para cualquier tiempo de residencia. Este efecto de disminución de los gases totales no es tan pronunciado cuando se alimenta polietileno de Dowlex.

Un análisis más detallado de los compuestos englobados en el apartado b) permite observar aspectos más concretos de su conducta:

- Olefinas:

- Etileno: Su rendimiento aumenta con el tiempo de residencia entre 500 y 800 °C (desde 0.7 a 37.0 % en el caso del PE de Repsol y desde 4.4 (a 600 °C) a 32.0 % en el caso de PE de Dowlex). A 900 °C y a tiempos de residencia medios presenta un máximo (entorno al 26 % (ambos PE)). Esto indica que la formación de etileno se ve favorecida con las reacciones secundarias de craqueo de ceras, y que a temperaturas altas el etileno también sufre craqueo.

- Propileno: Su rendimiento presenta un máximo (hasta 18.7 % (Repsol) ó 22.3 % (Dowlex)) con el tiempo de residencia a temperaturas entre 500 y 800 °C, denotando que su craqueo es más favorable que el del etileno. A 900 °C el craqueo se produce rápidamente, disminuyendo continuamente su rendimiento.

- Butileno: Su comportamiento es totalmente análogo al del propileno (rendimiento máximo = 7.1 % (Repsol) ó 9.5 % (Dowlex)).



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- Parafinas:

- Etano: Su rendimiento presenta un máximo (de hasta 5.30 % (ambos PE)) con el tiempo de residencia a todas las temperaturas estudiadas.

- Propano: El craqueo de este compuesto se produce a tiempos de residencia y temperaturas menores que la del etano: a 600 °C su rendimiento es prácticamente constante (0.8 % (Repsol) ó 1.0 % (Dowlex)), a 700 °C presenta un máximo a tiempos de residencia pequeños ó medios, y a 800 y 900 °C su disminución es constante.

- Butano: Su comportamiento es similar al del propano, pero su descomposición se produce más rápidamente.

- Pentano: Rendimiento máximo con el tiempo de residencia para temperaturas entre 500 y 800 °C (6.0 % (Repsol) ó 7.6 % (Dowlex)).

Como puede apreciarse en las Figuras anteriores, el comportamiento de cada hidrocarburo con el tiempo de residencia no es exactamente igual para ambos tipos de polietilenos.

Las pequeñas diferencias encontradas pudieran deberse o bien a que la composición del medio afecta a cómo se craquea un determinado compuesto, o bien, lo que parece más probable, los productos analizados sufren craqueos similares, pero a su vez se producen por el craqueo de otras fracciones (que en el polietileno de Repsol conducirían a compuestos aromáticos) produciendo como efecto neto un craqueo aparente menor de los gases procedentes de este material.

- Gases totales:

En el caso del PE de Repsol, el rendimiento en gases totales aumenta rápidamente entre 500 y 800 °C (desde 5.6 a 96.4 %) con el tiempo de residencia, debido al craqueo de los alquitranes, mien-

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

tras que los rendimientos a 900 °C son inferiores a los obtenidos a 800 °C y parece que al aumentar mucho el tiempo de residencia, la cantidad de gases totales disminuye, debido posiblemente a la formación de carbón (craqueo total de los alquitranes y ceras a negro de humo).

En el caso del PE de Dowlex, el rendimiento aumenta constantemente con la temperatura, y sólo a 900 °C y tiempos de residencia altos, parece que el rendimiento comienza a disminuir.

Kaminsky y col. (1985a) obtuvieron rendimientos comparables a los aquí expuestos, si bien el comportamiento de los distintos productos es diferente; encontraron que el metano y el etileno presentan un rendimiento máximo a temperaturas entre 720 y 760 °C, mientras que en el presente trabajo no se ha encontrado un máximo en la producción de metano, y los rendimientos máximos de etileno se obtienen a 800 °C. En cuanto al comportamiento de los productos con el tiempo de residencia de los volátiles, Kaminsky y col. (1985a, 1992b) obtuvieron los mismos resultados que los aquí expuestos en cuanto al metano, propileno y compuestos aromáticos, mientras que el etileno presenta un mínimo. Todas estas diferencias pueden deberse a que los autores trabajaban con un lecho fluidizado de arena en continuo con recirculación de los gases de pirólisis y alimentación en la parte inferior del lecho, diferenciándose mucho de las condiciones del presente trabajo.

Por otra parte Scott y col. (1990) encontraron que las cantidades de metano, etano, etileno y propano aumentan con la temperatura (entre 515 y 790 °C) al pirolizar polietileno de baja densidad (LDPE) en un reactor de lecho fluidizado de arena.

Como se ha comentado, Stammbach y col (1988) encuentran que el residuo sólido aumenta con la temperatura (en el intervalo 720-840 °C) y disminuye la cantidad de gas, lo cual está de acuerdo con lo presentado anteriormente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con todo ello se puede concluir que los rendimientos alcanzados en hidrocarburos son resultado de la suma de reacciones de formación y de craqueo, predominando unas u otras según el compuesto y las condiciones de trabajo.

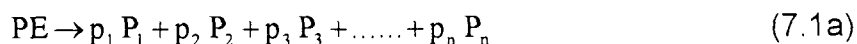
Los rendimientos de los hidrocarburos etano, etileno, propano, pentano, propileno, butano, pentano y butileno pueden ser mayores a tiempos de residencia pequeños y temperaturas no muy altas, cuando su craqueo no provoca una disminución del rendimiento.

De acuerdo con estas consideraciones, se puede concluir que el craqueo de ceras y alquitranes primarios se ve incrementado continuamente al aumentar el tiempo de residencia y/o la temperatura, llegando incluso a producirse el craqueo de hidrocarburos a especies sólidas, como podría ser negro de humo.

### 7.3.3. Correlación de resultados

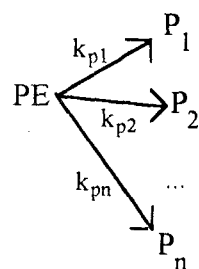
Existen diversas posibilidades de análisis de los resultados de rendimientos obtenidos desde el punto de vista de los posibles mecanismos de formación de los diferentes compuestos. Una forma de hacerlo consiste en la representación de los rendimientos de los diferentes productos obtenidos frente al rendimiento de un producto característico. La idea en la que se basa este tipo de correlación es la siguiente:

Si se admite una reacción del tipo:



o

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO



Universitat d'Alacant  
 Universidad de Alicante  
 (7.1b)

donde  $p_1, p_2, \dots, p_n$  son coeficientes de rendimiento, expresados como kg de producto formado/kg de polietileno convertido y  $P_1, P_2, \dots, P_n$  los productos formados según los esquemas (7.1a) o (7.1b), cuyas cantidades (kg) en las ecuaciones algebraicas se expresan con el mismo símbolo y si  $k_{p1}, k_{p2}, \dots, k_{pn}$  son las constantes cinéticas de cada reacción en paralelo del esquema (7.1b) y se consideran todas de orden igual a la unidad, se puede escribir que:

$$\frac{dP_1}{dt} = -p_1 \frac{dPE}{dt} \quad \text{ó} \quad \frac{dP_1}{dt} = k_{p1} PE \quad (7.2)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = -p_2 \frac{dPE}{dt} \quad \text{ó} \quad \frac{dP_2}{dt} = k_{p2} PE \quad (7.3)$$

y dividiendo (7.2) por (7.3) se deduce que:

$$\frac{dP_1}{dP_2} = \frac{p_1}{p_2} \quad \text{ó} \quad \frac{dP_1}{dP_2} = \frac{k_{p1}}{k_{p2}} \quad (7.4)$$

y, por tanto:

$$P_1 = \frac{p_1}{p_2} P_2 \quad \text{ó} \quad P_1 = \frac{k_{p1}}{k_{p2}} P_2 \quad (7.5)$$

Si los coeficientes de rendimiento en el esquema (7.1a) no varían con la temperatura o las constantes  $k_{p1}, k_{p2}, \dots, k_{pn}$ , en el esquema (7.1b) tienen la misma energía de activación, representando  $P_1$  vs.  $P_2$ , se obtendrá una línea recta de pendiente  $p_1/p_2$  o  $k_{p1}/k_{p2}$ . Esta relación repre-

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

senta el cociente de rendimientos de  $P_1$  y  $P_2$  en ambos esquemas que, de acuerdo con la hipótesis anterior, debería mantenerse constante. Según esto, representando distintos productos frente a uno en concreto, se obtendría una familia de líneas rectas de pendientes diferentes.

Si se toman logaritmos en ambos miembros de la ecuación (7.5) se obtiene:

$$\log P_1 = \log \frac{p_1}{p_2} + \log P_2 \quad (7.6a)$$

$$\log P_1 = \log \frac{k_{p1}}{k_{p2}} + \log P_2 \quad (7.6b)$$

lo que conduciría a una familia de rectas de pendiente 1 y distinta ordenada en el origen.

Puesto que  $p_1/p_2$  o  $k_{p1}/k_{p2}$  representa el cociente de rendimientos en cualquier condición, puede hacerse igual a  $P_{1,\infty}/P_{2,\infty}$  (cociente entre los rendimientos de  $P_1$  y  $P_2$  a tiempo infinito y a la mayor temperatura de operación), con lo que las ecuaciones (7.6a) y (7.6b) se pueden escribir como:

$$\log P_1 = \log \frac{P_{1,\infty}}{P_{2,\infty}} + \log P_2 \quad (7.7)$$

En la ecuación (7.7) el término  $P_{1,\infty}/P_{2,\infty}$  puede ser sustituido por otro cociente cualquiera de rendimientos. No obstante, se puede tomar el rendimiento máximo, que tendrá los errores de determinación mínimos.

De acuerdo con la ec. (7.7), la representación doble logarítmica del rendimiento de un producto frente al de otro puede conducir a los casos siguientes:

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

1. Hay una correlación lineal con pendiente próxima a la unidad y término independiente con valor cercano a la relación entre los rendimientos máximos de los productos que se representan. En este caso, ambos compuestos podrían seguir el mismo mecanismo de formación o, al menos, la misma energía de activación en cuanto a la variación de las correspondientes velocidades de formación con la temperatura, en el mecanismo (7.1b) de reacciones en paralelo.

2. Hay una correlación aparentemente lineal con pendiente distinta a la unidad o término independiente diferente de la relación entre los rendimientos máximos de los productos que se representan. En este caso, la formación de un compuesto estaría favorecida con respecto al otro.

3. No hay correlación entre los dos compuestos. Los mecanismos de formación de ambos compuestos son, claramente, diferentes.

Con el fin de correlacionar los resultados obtenidos en el reactor de lecho fluidizado, se han representado en una serie de gráficas (Figuras 7.3.12 a 7.3.20) los logaritmos de los rendimientos de cada producto frente al rendimiento de metano. En las gráficas se muestran los resultados obtenidos en los experimentos en discontinuo (señalados con una letra d) y los resultados obtenidos en un proceso en continuo (señalados con una letra c), que se presentarán y comentarán en el Capítulo 8 de la Memoria.

Este método ha sido ampliamente usado en la literatura: Funazukuri et al. (1986a, 1986b, 1988), Scott et al. (1985), Font et al. (1990), García et al. (1992), Caballero et al. (1993).

El metano es elegido como compuesto de referencia en pirólisis de productos lignocelulósicos y en el craqueo de sus alquitranes (García, 1993a) por ser el compuesto cuyo mecanismo de formación es conocido, consistiendo, de acuerdo con Diebold (1980), principalmente, en roturas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

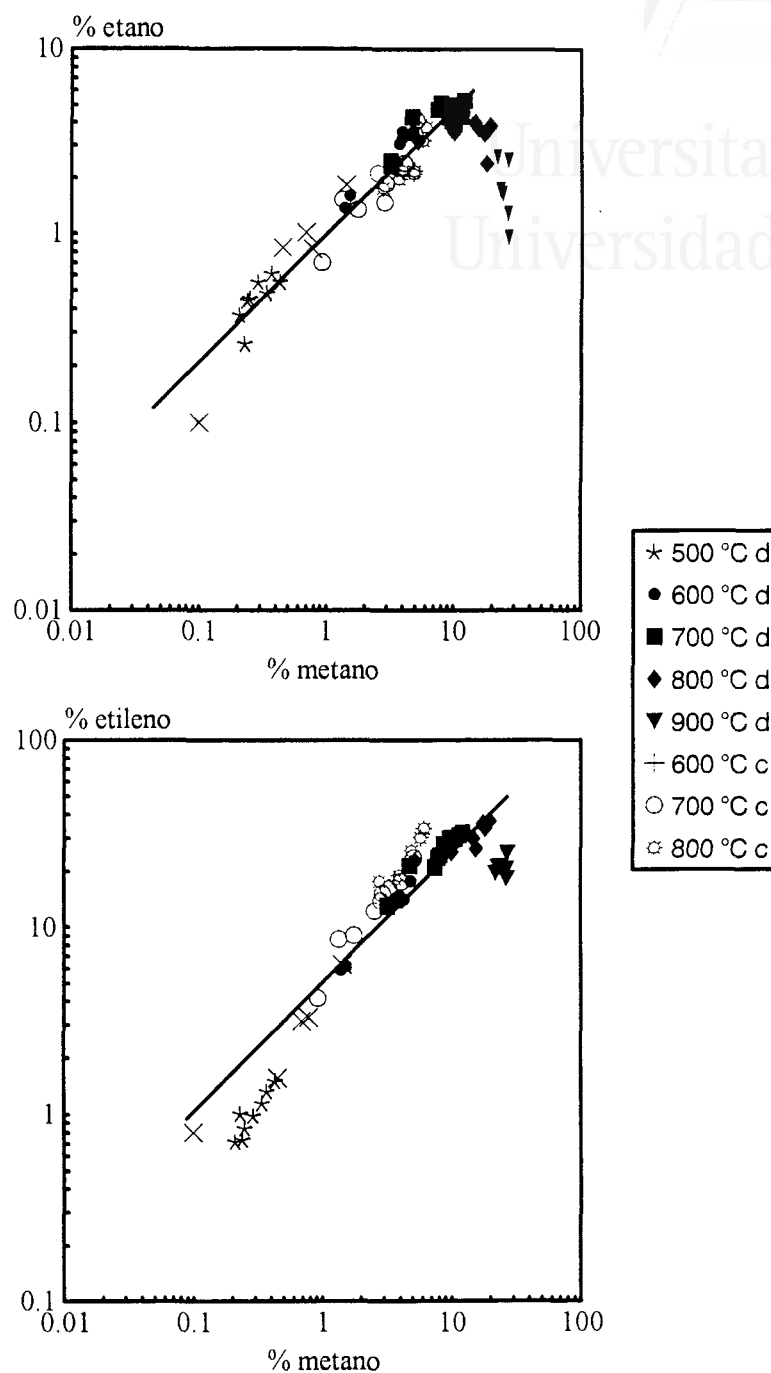


Figura 7.3.12. Correlación frente al metano de los rendimientos obtenidos en el reactor de lecho fluidizado de etano y etileno (PE REPSOL).  
d=reactor discontinuo; c=reactor continuo

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

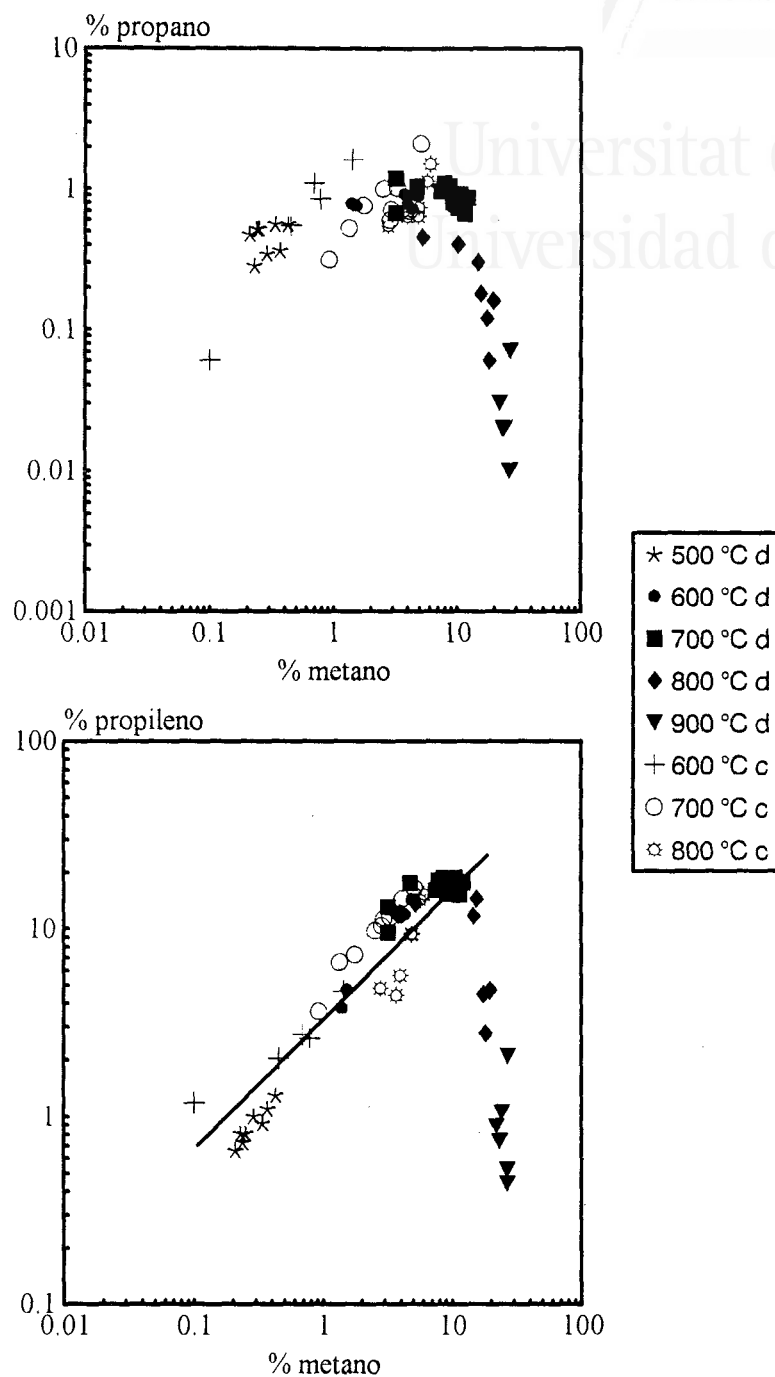


Figura 7.3.13. Correlación frente al metano de los rendimientos obtenidos en el reactor de lecho fluidizado de propano y propileno (PE REPSOL). d=reactor discontinuo; c=reactor continuo



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

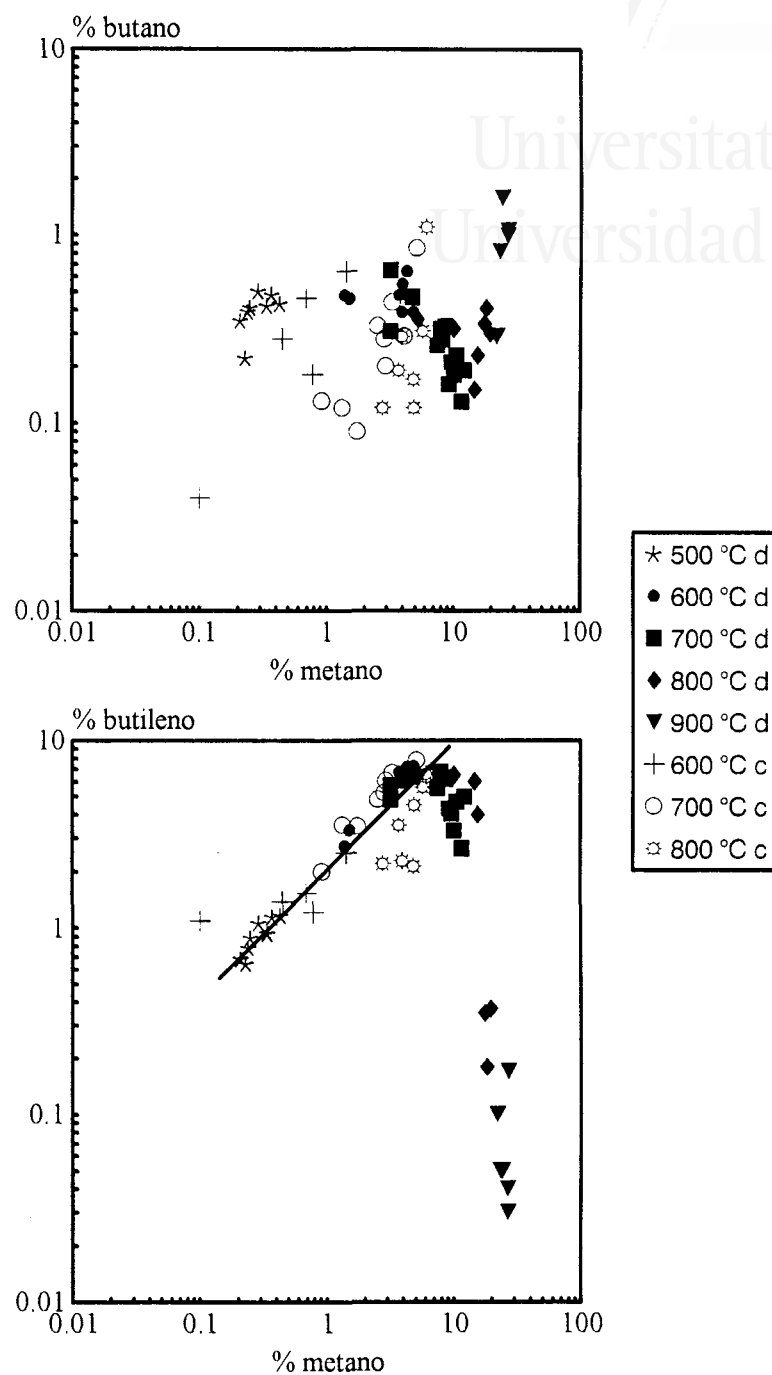


Figura 7.3.14. Correlación frente al metano de los rendimientos obtenidos en el reactor de lecho fluidizado de butano y butileno (PE REPSOL).  
d=reactor discontinuo; c=reactor continuo

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

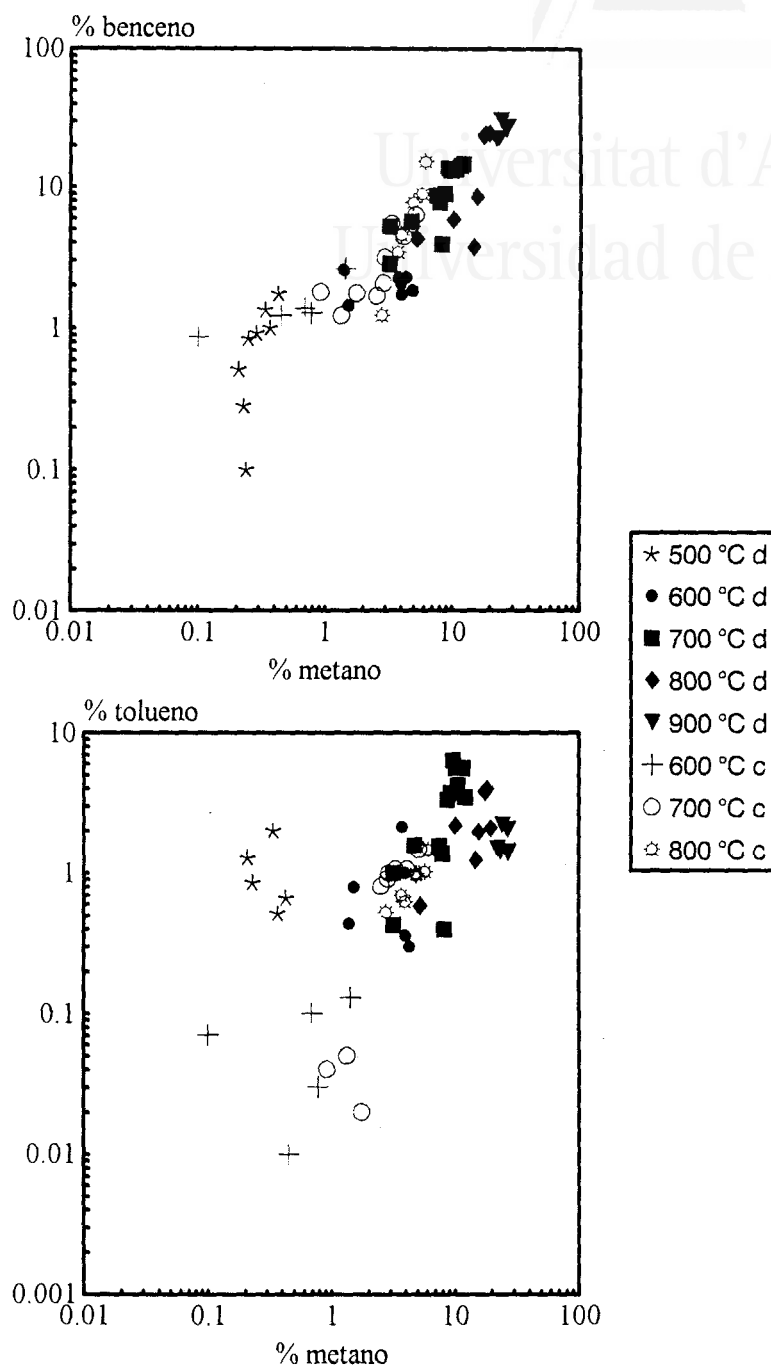


Figura 7.3.15. Correlación frente al metano de los rendimientos obtenidos en el reactor de lecho fluidizado de benceno y tolueno (PE REPSOL). d=reactor discontinuo; c=reactor continuo

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Universitat d'Alacant  
 Universidad de Alicante

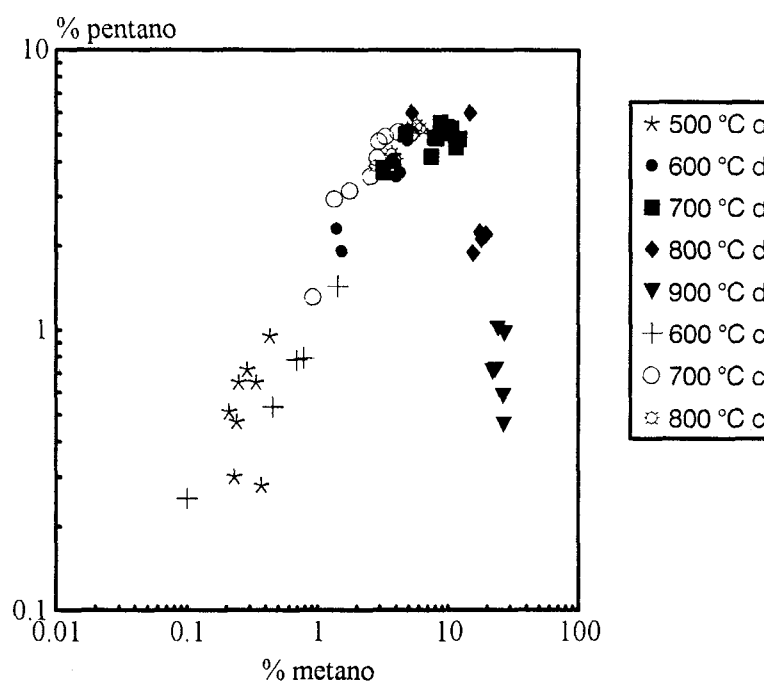


Figura 7.3.16. Correlación frente al metano de los rendimientos obtenidos en el reactor de lecho fluidizado de pentano (PE REPSOL).  
 d=reactor discontinuo; c=reactor continuo

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

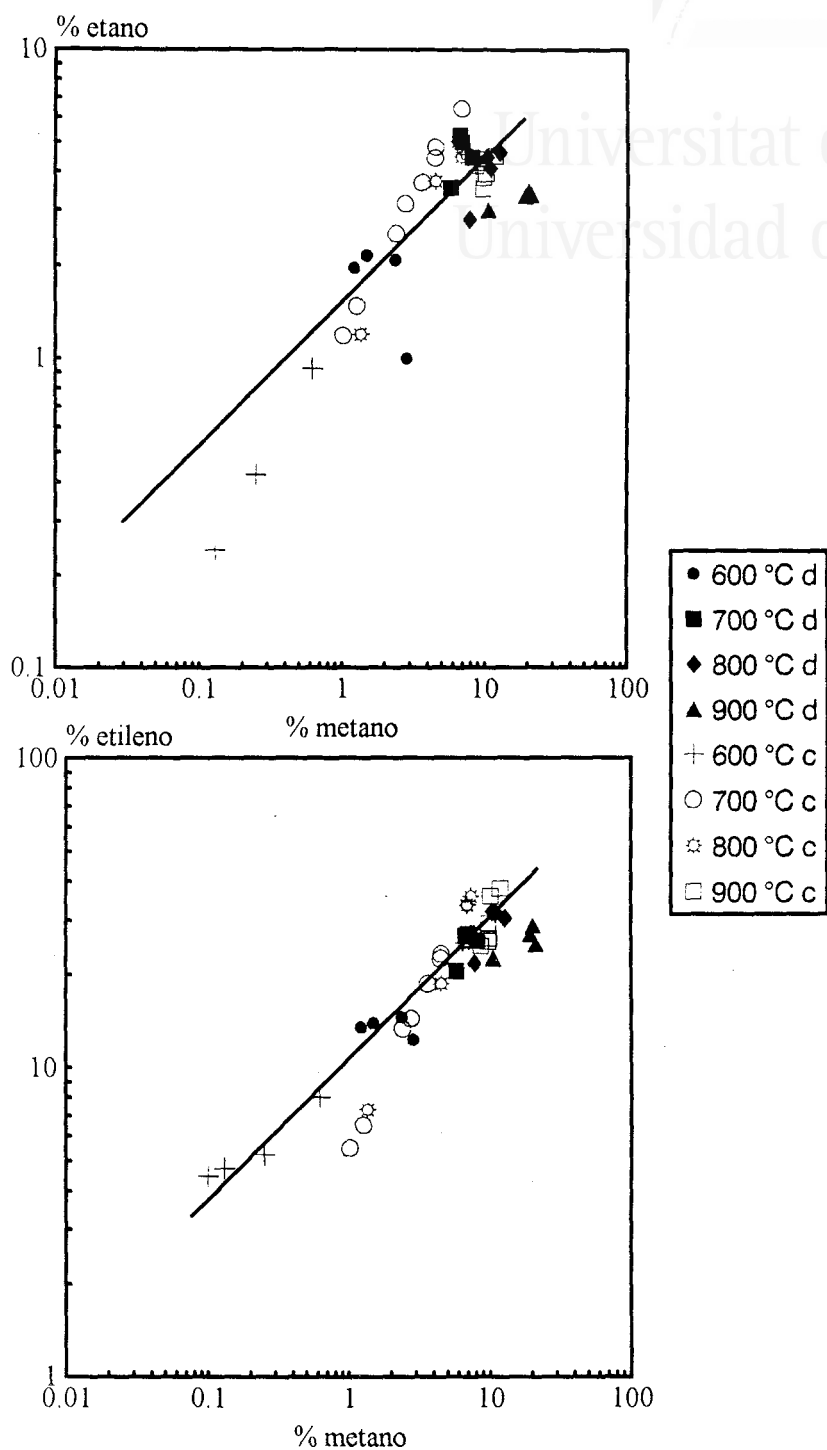


Figura 7.3.17. Correlación frente al metano de los rendimientos obtenidos en el reactor de lecho fluidizado de etano y etileno (PE DOWLEX).  
d=reactor discontinuo; c=reactor continuo

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Universitat d'Alacant  
 Universidad de Alicante

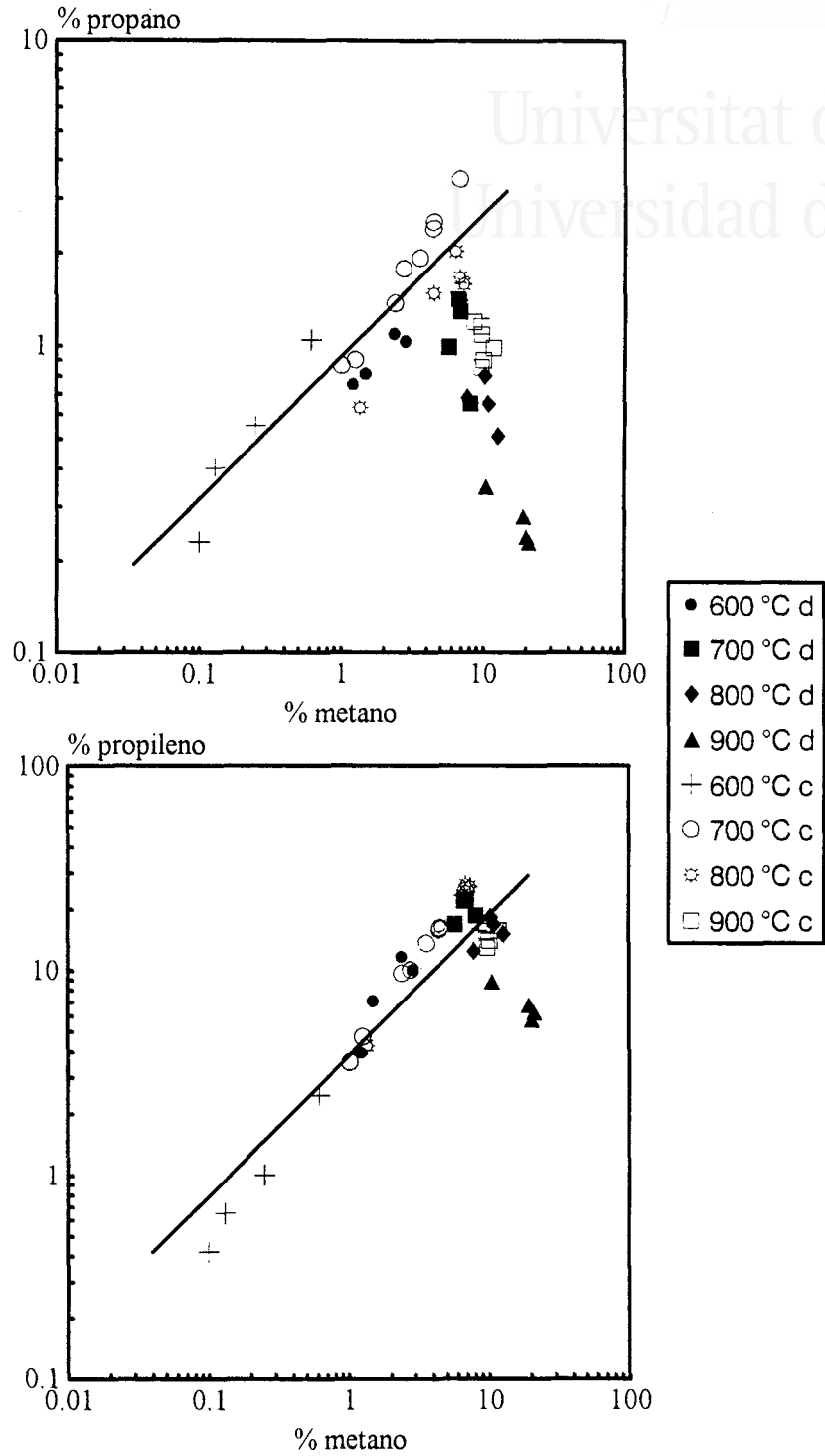


Figura 7.3.18. Correlación frente al metano de los rendimientos obtenidos en el reactor de lecho fluidizado de propano y propileno (PE DOWLEX).  
 d=reactor discontinuo; c=reactor continuo

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

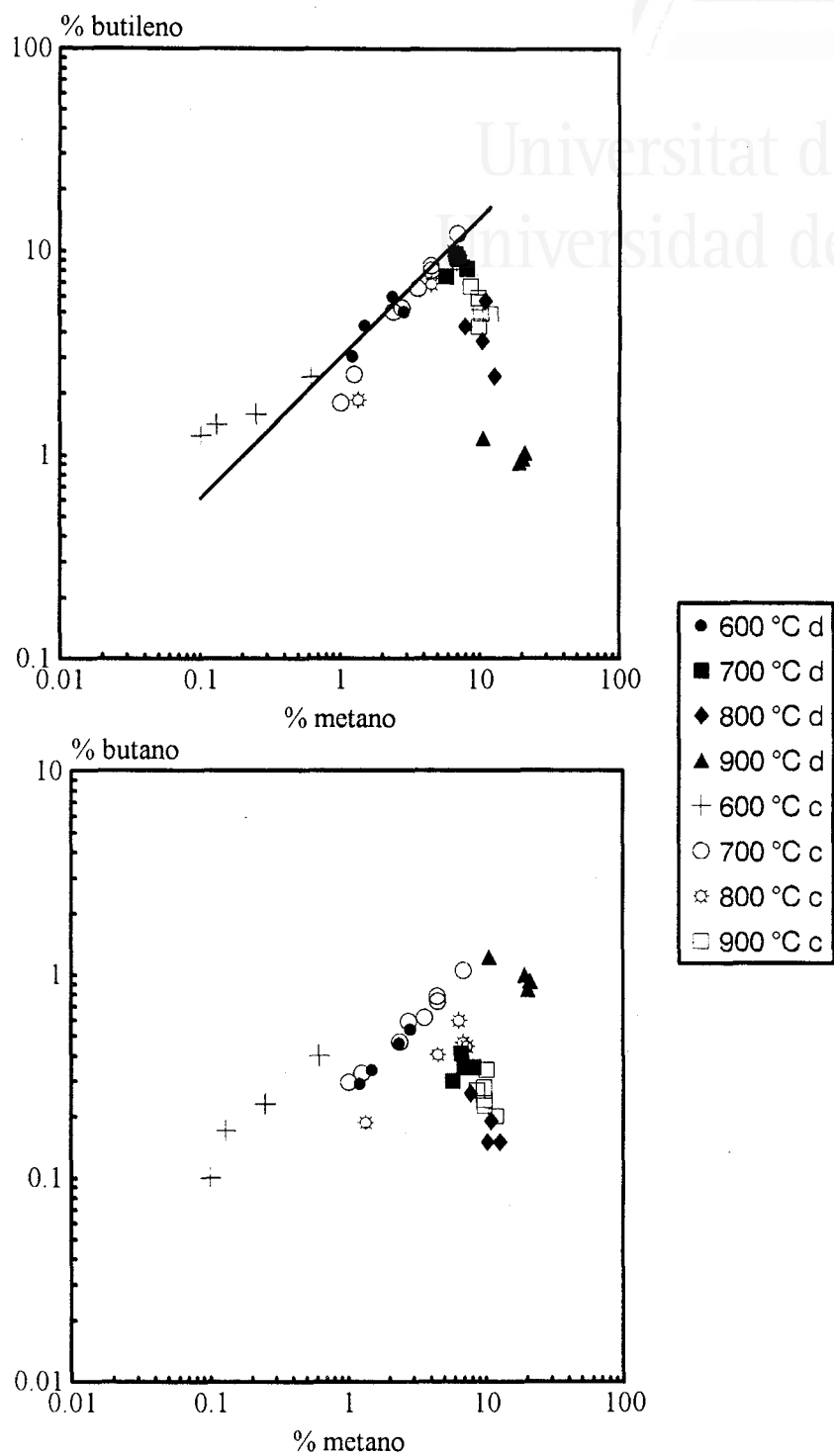


Figura 7.3.19. Correlación frente al metano de los rendimientos obtenidos en el reactor de lecho fluidizado de butano y butileno (PE DOWLEX).  
d=reactor discontinuo; c=reactor continuo

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

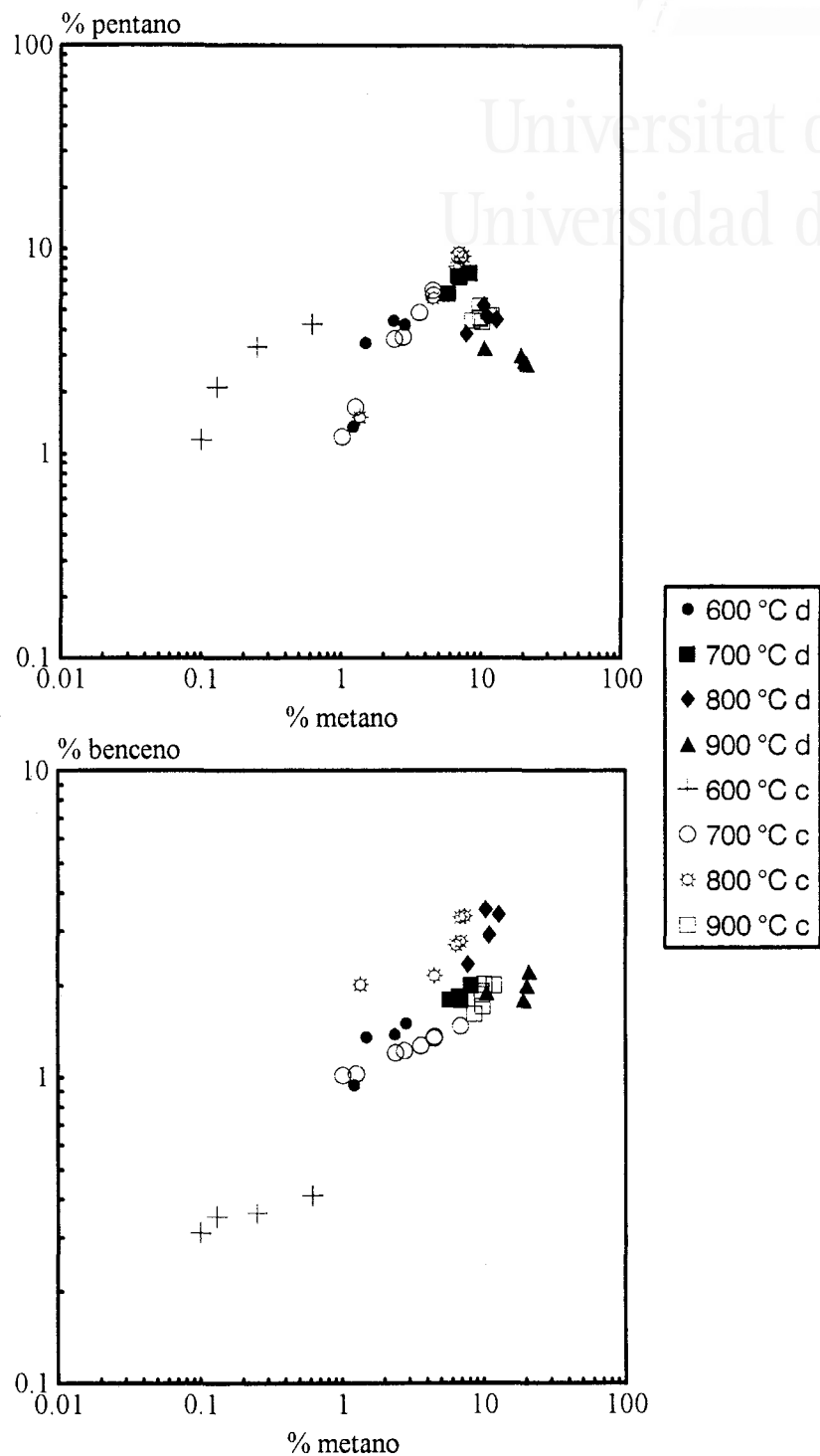


Figura 7.3.20. Correlación frente al metano de los rendimientos obtenidos en el reactor de lecho fluidizado de benceno y pentano (PE DOWLEX).  
d=reactor discontinuo; c=reactor continuo

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTÍNUO

aleatorias que conducen a la formación de radicales libres. Por similitud con los polímeros lignocelulósicos, donde también se forman hidrocarburos en la pirólisis primaria y en el craqueo de los alquitranes, se ha elegido el metano como compuesto de referencia.

Así, a la vista de las Figuras 7.3.12 a 7.3.20, se pueden diferenciar los siguientes comportamientos para los dos tipos de polietilenos:

a) Los rendimientos de etano, etileno, propano, propileno, butileno y pentano presentan, claramente, máximos a altos rendimientos de metano, como consecuencia del craqueo secundario que sufren estos compuestos.

En las representaciones del etano, etileno, propileno, butileno y pentano se presentan rectas de pendiente uno. Como se aprecia, existe una correlación bastante buena de estos compuestos con el metano, dentro de unos intervalos de temperatura (desde 500 a 700 °C en la mayoría de casos). Al aumentar mucho la temperatura se craquean los compuestos indicados, y la producción de metano se ve favorecida, con lo que no existe correlación a temperaturas superiores.

En ningún caso la ordenada en el origen coincide con el logaritmo del cociente de rendimientos.

b) Los rendimientos en benceno y el tolueno aumentan conforme aumenta el rendimiento en metano, si bien, como ya ha sido comentado, los rendimientos de los compuestos aromáticos son mucho mayores en el caso del polietileno de Repsol. El comportamiento del tolueno en el caso del polietileno de Dowlex (rendimiento máximo 0.48 %) no presenta una dependencia clara con el rendimiento de metano.

c) La dispersión de los datos de butano (obtenido con un rendimiento máximo del 1.5 %) no permite sacar conclusiones sobre su formación. Los resultados obtenidos no muestran ninguna dependencia con la formación de CH<sub>4</sub>.



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.3.4. Pirólisis de polietileno procesado.

Se han realizado cinco experimentos con polietileno de Repsol procesado en las condiciones de máxima formación de compuestos gaseosos, y con el mismo tamaño de partícula que en el caso no procesado.

El polietileno procesado proviene de una fábrica de juguetes de la zona. Éste está formado por polietileno (de un 90 a 95 %) y por algún tipo de caucho (5-10 %). No se dispone de más datos en cuanto a su composición.

En la Tabla 7.3.6. se muestran los resultados obtenidos, en comparación con los resultantes de la pirólisis de polietileno puro de Repsol.

Comparando los resultados entre el virgen y el procesado, se puede concluir que las diferencias no son grandes. Sólo los rendimientos de compuestos aromáticos son mayores en el polietileno procesado para temperaturas de 800 °C.

En todos los experimentos, como en el caso del polietileno no procesado, el peso del producto sólido de la descomposición es despreciable, y fue determinado por calcinación de la arena a 900 °C.

Tabla 7.3.6. Comparación de los rendimientos obtenidos en reactor de lecho fluidizado con polietileno puro y procesado.

T (°C)	700		700		800		800		800	
	100	Procesado	300	Procesado	200	Procesado	300	Procesado	300	Procesado
Arena (g)	0,267	0,261	0,384	0,3840	1,015	1,0180	0,486	0,4860	1,502	1,502
PE (g)	5791	5924	3600	3600	1436	1432	2844	2844	920	920
V/m (cc/g)										
Muestra	Repsol	Procesado	Repsol	Procesado	Repsol	Procesado	Repsol	Procesado	Repsol	Procesado
Metano	11,57	7,76	9,90	7,80	16,10	14,51	14,74	14,45	14,63	15,32
Etano	4,33	3,68	4,68	3,54	4,08	3,72	3,71	2,68	4	4,03
Etileno	31,14	35,09	28,34	23,46	30,66	31,55	31,16	29,73	29,89	27,25
Propano	0,66	0,58	0,86	0,62	0,27	0,26	0,28	0,12	0,3	0,27
Propileno	15,35	17,16	17,05	14,66	6,71	6,21	10,17	9,94	11,75	10,13
Acetileno	0,08	0,00	0,01	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0	0,02
Butileno	2,65	3,52	4,51	2,97	0,61	0,81	3,46	3,24	6,04	4,32
Butano	0,13	0,21	0,20	0,09	0,29	0,34	0,31	0,30	0,15	0,27
Pentano	4,53	5,65	5,16	4,19	2,20	2,41	3,63	1,89	6	5,28
Benceno	14,30	12,20	13,58	11,90	12,75	18,67	15,21	18,80	3,72	9,31
Tolueno	5,64	3,30	4,02	5,40	2,33	4,17	2,16	4,45	1,25	4,47
Xilenos	2,15	1,54	1,17	2,06	0,05	1,22	0,02	1,54	0,25	1,64
Estireno	1,31	0,82	0,54	1,72	0,00	1,74	0,02	2,76	0,01	2,11
Total analizado	93,84	91,51	89,98	78,42	76,08	85,62	84,91	89,94	77,99	84,42

## ESTUDIO CINÉTICO



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 7.3.5. Estudio cinético del proceso

En el reactor utilizado para llevar a cabo la pirólisis de polietileno se pueden considerar 2 zonas: a) lecho fluidizado de arena sobre el que se descarga el residuo y donde tienen lugar las reacciones primarias de descomposición del polietileno y b) zona caliente del reactor por encima del lecho fluidizado, donde tienen lugar las reacciones secundarias de los volátiles generados. Por tanto, las reacciones consideradas son:

1. Reacción global primaria de descomposición de polietileno:

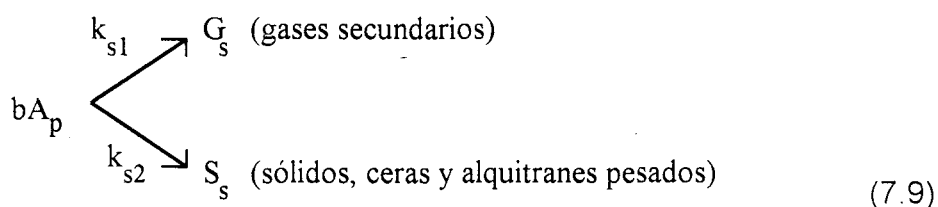


(polietileno)      (gases)      (alquitranes y ceras)

donde a y b son los coeficientes de rendimiento expresados como (kg de producto formado / kg de polietileno reaccionado).

Esta reacción tiene lugar en el lecho de arena cuando la muestra se descarga en el reactor y se mezcla con la arena caliente.

2. Reacción global secundaria de descomposición de los alquitranes y ceras:



Esta reacción tiene lugar en la zona caliente del reactor, entre la parte superior del lecho fluidizado de arena y la cabeza del reactor.

## DESCOMPOSICIÓN DE POLIETILENO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

**7.3.5.1. Modelo matemático**

El planteamiento del modelo cinético, ya desarrollado por Devesa (1990) para la pirólisis de cáscara de almendra, es el siguiente:

Como consecuencia de la reacción primaria que el material, en este caso polietileno, sufre en el lecho de arena caliente, en un pequeño intervalo de tiempo, se genera una pequeña cantidad de volátiles  $\Delta V_1$  que son empujados por el gas portador a través de la zona caliente del reactor, sobre el lecho fluidizado. En esta zona caliente, los volátiles se craquean como consecuencia de las reacciones secundarias y la mezcla se expande. En el siguiente  $\Delta t$ , se genera otro  $\Delta V_2$  que, de nuevo, es empujado por el gas portador hacia la zona superior del reactor. El  $\Delta V_1$  generado anteriormente continúa ascendiendo al ser empujado por la corriente de helio y los nuevos volátiles generados. El proceso continúa hasta que el polietileno se descompone prácticamente por completo y los correspondientes elementos de volumen generados abandonan el reactor.

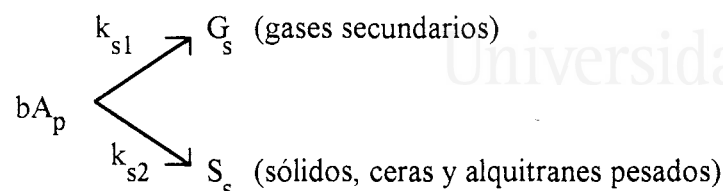
Para desarrollar el modelo matemático, se consideraron los fenómenos tanto cinéticos como de transmisión de calor. Los aspectos tenidos en cuenta han sido:

1. Ley cinética de la descomposición primaria de polietileno. Como ley cinética de la descomposición primaria del polietileno, se han admitido los parámetros obtenidos a partir del equipo TG.

2. Fenómeno de transmisión de calor entre el lecho caliente y la partícula sólida fría. Puesto que es posible que exista una diferencia importante entre la temperatura del lecho y la temperatura del material descargado, se ha incluido en el modelo el coeficiente de transmisión de calor para considerar el fenómeno de aumento gradual de la temperatura de la muestra de polietileno mientras que se está descomponiendo. En el modelo se ha considerado la cantidad de calor necesaria para la pirólisis del material.

## ESTUDIO CINÉTICO

3. Ley cinética de la reacción secundaria de craqueo de alquitranes. Se ha considerado un esquema de dos reacciones de primer orden en paralelo para la descomposición de alquitranes en fase gaseosa:



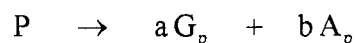
4. Fenómeno de transmisión de calor entre la pared del reactor y los volátiles generados. Se ha introducido un coeficiente de transmisión de corrección para tener en cuenta la posible diferencia de temperatura entre la real y la medida por el termopar en el mismo punto cuando únicamente circula helio.

A continuación se presenta, detalladamente, el modelo cinético utilizado. La correlación de los datos experimentales se presenta en los apartados siguientes.

### **Reacción primaria**

#### *Ley cinética*

De acuerdo con la reacción global propuesta:



donde P,  $G_p$  y  $A_p$  representan en el esquema de reacción al polietileno, gases primarios y alquitranes+ceras, respectivamente. En las expresiones algebraicas P,  $G_p$  y  $A_p$  representan las fracciones másicas del material P (polietileno),  $G_p$  (gases primarios) y  $A_p$  (alquitranes y ceras primarios). Se cumple que:

$$a + b = 1 \quad (7.10)$$

donde

## DESCOMPOSICIÓN DE POLIETILENO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

$$a = G_{p,\infty} \quad (7.11)$$

$$b = A_{p,\infty} \quad (7.12)$$

siendo  $G_{p,\infty}$  y  $A_{p,\infty}$  las fracciones másicas que se pueden formar cuando todo el polietileno ha reaccionado (a tiempo infinito).

Es obvio que:

$$a (P_0 - P) = G_p \quad (7.13)$$

$$b (P_0 - P) = A_p \quad (7.14)$$

de lo que se puede deducir fácilmente que, en cualquier instante:

$$\frac{A_p}{G_p} = \frac{b}{a} \quad (7.15)$$

$$P_0 = 1 = P + G_p + A_p \quad (7.16)$$

$$\frac{dG_p}{dt} = -a \frac{dP}{dt} \quad (7.17)$$

$$\frac{dA_p}{dt} = -b \frac{dP}{dt} \quad (7.18)$$

Teniendo en cuenta todas las relaciones anteriores, la ec. (7.17) se puede escribir como:

$$\frac{dG_p}{dt} = -a \frac{dP}{dt} = -G_{p,\infty} \frac{dP}{dt} \quad (7.19)$$

## ESTUDIO CINÉTICO

Para el volumen de gases desprendidos por la reacción primaria se puede escribir que:

$$\frac{dV_{Gp}}{dt} = -V_{Gp,\infty} \frac{dP}{dt} \quad (7.20)$$

donde  $V_{Gp}$  es el volumen de gas desprendido a una temperatura determinada y  $V_{Gp,\infty}$  es el máximo valor de  $V_{Gp}$  (a tiempo infinito).

Para los alquitranes y ceras desprendidos (en estado gaseoso a las condiciones de operación y en estado líquido a temperatura ambiente) se puede escribir que:

$$\frac{dV_{Ap}}{dt} = -V_{Ap,\infty} \frac{dP}{dt} \quad (7.21)$$

donde  $V_{Ap}$  es el volumen de alquitranes desprendidos y  $V_{Ap,\infty}$  es el máximo valor de  $V_{Ap}$  (a tiempo infinito) a una temperatura determinada.

Si se denomina  $V_{Vp}$  al volumen de volátiles totales (gases + alquitranes y ceras primarios) se puede escribir:

$$V_{Vp} = V_{Gp} + V_{Ap} \quad (7.22)$$

$$V_{Vp,\infty} = V_{Gp,\infty} + V_{Ap,\infty} \quad (7.23)$$

deduciéndose, por tanto que:

$$\frac{dV_{Vp}}{dt} = -V_{Vp,\infty} \frac{dP}{dt} \quad (7.24)$$

La ecuación (7.24) es la incluida en el modelo, que hace referencia a la descomposición primaria del polietileno.

Si se admite que la descomposición del polietileno sigue el modelo propuesto en la sección 5 y según la ecuación global (7.8), se puede escribir:

## DESCOMPOSICIÓN DE POLIETILENO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

$$-\frac{dP}{dt} = -\frac{d(PE + PE^*)}{dt} = k_1 \frac{S}{m_0} \frac{PE}{PE + PE^*} + k_3 \frac{S}{m_0} \frac{PE^*}{PE + PE^*} \quad (7.25)$$

donde P es la fracción másica del polietileno presente en cada instante.

El cálculo de  $dP/dt$  se ha realizado mediante las constantes cinéticas obtenidas en la termobalanza, teniendo en cuenta que la superficie expuesta en este caso no es la misma que la superficie expuesta cuando se realiza un experimento en un platillo de la termobalanza, tal como se comentará en las siguientes secciones.

La variación de la superficie de la partícula con el tiempo es un factor difícil de modelar en el caso de la pirólisis de un material que funde, como es el polietileno, ya que éste, probablemente, funde en el momento de la alimentación en el reactor, incluso antes de llegar a tocar el lecho de arena.

*Transmisión de calor*

Independientemente de la reacción química, se ha considerado el fenómeno del transporte de calor entre el lecho fluidizado y la partícula sólida.

El balance de energía calorífica puede escribirse como:

Salida - Entrada + Acumulación = Generación (J/s)

$$m_v h_v - Q + \frac{d(M h_m)}{dt} = 0 \quad (7.26)$$

$$m_v h_v - Q + M \frac{dh_m}{dt} + h_m \frac{dM}{dt} = 0 \quad (7.27)$$

donde Q es el caudal de calor suministrado por el equipo,  $m_v$  es el caudal másico de salida (masa/tiempo) de volátiles,  $h_v$  es su entalpía específica, M es la masa de muestra no reaccionada y  $h_m$  es su entalpía específica.



## ESTUDIO CINÉTICO



Para un esquema de reacción como:



la entalpía de reacción viene dada por:

$$\Delta H_p = h_v - h_m \quad (7.28)$$

Por otra parte, el balance de materia viene dado por:

Salida - Entrada + Acumulación = Generación (J/s)

$$m_v - 0 + \frac{dM}{dt} = 0 \quad (7.29)$$

por lo que:

$$m_v = -\frac{dM}{dt} \quad (7.30)$$

Teniendo en cuenta (7.27), (7.28) y (7.30):

$$M \frac{dh_m}{dt} - Q + \frac{dM}{dt} (-\Delta H_p) = 0 \quad (7.31)$$

Por otra parte, el caudal de calor  $Q$  se puede calcular mediante la expresión:

$$Q = U_1 S (T_e - T_1) \quad (7.32)$$

donde  $U_1$  es un coeficiente de transmisión de calor que considera los efectos de la resistencia de transmisión de calor externa e interna,  $S$  es el área superficial externa de las partículas,  $T_e$  es la temperatura del lecho de arena,  $T_1$  es la temperatura de la partícula.

La variación de la entalpía específica de la muestra se puede calcular como producto de su calor específico por la variación de temperatura:

## DESCOMPOSICIÓN DE POLIETILENO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

$$M \frac{dh_m}{dt} = MC_p \frac{dT_1}{dt} \quad (7.33)$$

Así, con las ecuaciones (7.31) a (7.33), llegamos a:

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{U_1 S}{MC_p} (T_e - T_1) + \frac{\Delta H_p}{MC_p} \frac{dM}{dt} \quad (7.34)$$

Se considera, por tanto, que la reacción primaria no tiene lugar a la temperatura del lecho ( $T_e$ ), sino a la temperatura que la partícula ha alcanzado en cada momento ( $T_1$ ).

### **Reacción secundaria**

#### *Ley cinética*

Según el planteamiento del modelo, expuesto anteriormente, se considera que, durante un pequeño incremento de tiempo y como consecuencia de la reacción primaria, se generan una cantidad de gases primarios y alquitranes (de volúmenes  $V_{Gp,o}$  y  $V_{Ap,o}$  respectivamente). Estos compuestos son arrastrados por la corriente de helio hacia la zona superior del reactor, donde los alquitranes y ceras van a ser craqueados como consecuencia de la reacción secundaria.

Si se admite que la descomposición de los alquitranes y ceras primarios sigue la ley cinética expresada en la ecuación (7.9), se puede escribir que:

$$\frac{1}{\Delta V_R} \frac{d\Delta A_p}{dt} = -(k_{s1} + k_{s2}) \frac{\Delta A_p}{\Delta V_R} \quad (7.35)$$

donde  $\Delta V_R$  es el elemento de volumen de reacción considerado, que se mueve en sentido ascendente a través del reactor y que contiene: una cantidad constante de gases primarios  $\Delta G_{p,o}$  (ya que el total de gases

## ESTUDIO CINÉTICO

primarios generados no sufre descomposición secundaria), una cantidad de alquitranes  $\Delta A_p$  no craqueados, una cantidad de gases secundarios  $\Delta G_s$  generados como resultado del craqueo de los alquitranes y ceras primarios y una cantidad de He (en función del caudal y el incremento de tiempo considerado). Este elemento de volumen variará como consecuencia de la expansión de los volátiles a lo largo del reactor. Si se conoce la evolución del elemento de volumen con el tiempo, se puede conocer su posición en el reactor y, por tanto, la temperatura de los volátiles en cada momento, ya que, como se ha comentado, aunque el reactor no es isoterma, se dispone del perfil de temperatura en su interior.

Los límites de integración de la ec. (7.35) serán:

$\Delta A_p = \Delta A_{p,0}$  cuando  $\tau = 0$  (el elemento de volumen se ha generado como consecuencia de la reacción primaria)

$\Delta A_p = \Delta A_{p,s}$  cuando  $\tau = \tau_s$  (el elemento de volumen abandona el reactor)

La ec. (7.35) se puede escribir como

$$\frac{d\Delta A_p}{dt} = -(k_{s1} + k_{s2}) \Delta A_p \quad (7.36)$$

Si se expresa la cantidad de alquitranes y ceras primarios no craqueados en función de los alquitranes y ceras generados ( $\Delta A_{p,0}$ ) y del grado de conversión ( $X_s$ ), se obtiene que:

$$\Delta A_p = \Delta A_{p,0} (1 - X_s) \quad (7.37)$$

$$\frac{dX_s}{d\tau} = (k_{s1} + k_{s2}) (1 - X_s) \quad (7.38)$$

La ec. (7.38) define la cinética de la reacción secundaria en función del grado de conversión de los alquitranes y ceras.

## DESCOMPOSICIÓN DE POLIETILENO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

Si se denomina  $\Delta V_{V_2}$  al volumen de volátiles totales (primarios + secundarios) que hay dentro del volumen  $\Delta V_R$  considerado, se puede escribir:

$$\Delta V_{V_2} = \Delta V_{G_{p,0}} + \Delta V_{A_p} + \Delta V_{G_s} \quad (7.39)$$

(no se ha tenido en cuenta el volumen de residuo  $\Delta V_{R_s}$  ya que puede considerarse muy pequeño al estar constituido por sólidos, ceras y alquitranes de peso molecular muy alto).

Si se expresa  $\Delta V_{A_p}$  y  $\Delta V_{G_s}$  en función de datos obtenidos a partir de las reacciones primarias se puede escribir:

$$\Delta V_{A_p} = \frac{\Delta A_p}{\rho_{A_p}} = \frac{\Delta A_{p,0}(1 - X_s)}{\rho_{A_p}} \quad (7.40)$$

siendo  $\rho_{A_p}$  la densidad de los alquitranes primarios.

Para cada intervalo considerado, a cada temperatura se cumple:

$$\Delta V_{G_s} = \frac{\Delta G_s}{\rho_{G_s}} = \frac{\Delta A_{p,0} \cdot X_s \cdot \left( \frac{k_{s1}}{k_{s1} + k_{s2}} \right)}{\rho_{G_s}} \quad (7.41)$$

donde  $\rho_{G_s}$  es la densidad de los gases secundarios y la relación  $k_{s1}/(k_{s1} + k_{s2})$  representa, según el esquema propuesto, kg de gases secundarios formados por cada kg de alquitrán primario generado.

Las ecs. (7.40) y (7.41) se sustituyen en la ec. (7.39) con lo que se obtiene:

$$\Delta V_{V_2} = \Delta V_{G_{p,0}} + \frac{\Delta A_{p,0}(1 - X_s)}{\rho_{A_p}} + \frac{\Delta A_{p,0} \cdot X_s \cdot \left( \frac{k_{s1}}{k_{s1} + k_{s2}} \right)}{\rho_{G_s}} =$$

ESTUDIO CINÉTICO



$$= \Delta V_{G p,0} + \frac{\Delta A_{p,0}}{\rho_{A p}} + X_s \left( -\frac{\Delta A_{p,0}}{\rho_{A p}} + \frac{\Delta A_{p,0} \cdot \left( \frac{k_{s1}}{k_{s1} + k_{s2}} \right)}{\rho_{G s}} \right) \quad (7.42)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\Delta V_{A p,0} = \frac{\Delta A_{p,0}}{\rho_{A p}} \quad (7.43)$$

y que:

$$\Delta V_{G p,0} = \frac{\Delta G_{p,0}}{\rho_{G p}} \quad (7.44)$$

la ec. (7.42) se puede escribir como:

$$\Delta V_{V 2} = (\Delta V_{G p,0} + \Delta V_{A p,0}) \left( 1 + X_s \frac{-\frac{\Delta A_{p,0}}{\rho_{A p}} + \frac{\Delta A_{p,0} \cdot \left( \frac{k_{s1}}{k_{s1} + k_{s2}} \right)}{\rho_{G s}}}{\frac{\Delta G_{p,0}}{\rho_{G p}} + \frac{\Delta A_{p,0}}{\rho_{A p}}} \right) \quad (7.45)$$

Puesto que

$$\Delta V_{V p,0} = \Delta V_{G p,0} + \Delta V_{A p,0} \quad (7.46)$$

y definiendo

## DESCOMPOSICIÓN DE POLIETILENO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

$$\alpha = \frac{-\frac{\Delta A_{p,0}}{\rho_{Ap}} + \frac{\Delta A_{p,0} \cdot \left(\frac{k_{s1}}{k_{s1} + k_{s2}}\right)}{\rho_{Gs}}}{\frac{\Delta G_{p,0}}{\rho_{Gp}} + \frac{\Delta A_{p,0}}{\rho_{Ap}}} \quad (7.47)$$

la ec. (7.45) se puede escribir como:

$$\Delta V_{v,2} = \Delta V_{v,p,0} (1 + \alpha X_s) \quad (7.48)$$

La ec. (7.41) define la expansión de los volátiles totales (primarios + secundarios), como consecuencia del craqueo de los alquitranes y ceras en la reacción secundaria.

Teniendo en cuenta que de acuerdo con la reacción primaria:

$$\Delta G_{p,0} = (a/b) \Delta A_{p,0} \quad (7.49)$$

y conociendo los pesos moleculares medios de alquitranes, gases primarios y gases secundarios ( $M_{Ap}$ ,  $M_{Gp}$ ,  $M_{G2}$  respectivamente), la ec. (7.47) se puede expresar como:

$$\alpha = \frac{-\frac{1}{M_{Ap}} + \left(\frac{k_{s1}}{k_{s1} + k_{s2}}\right) \cdot \frac{1}{M_{G2}}}{\frac{a}{b M_{Gp}} + \frac{1}{M_{Ap}}} \quad (7.50)$$

### *Transmisión de calor*

Independientemente de la reacción química, se ha considerado el fenómeno del transporte de calor entre la pared del reactor y los volátiles producidos. Los alquitranes y ceras son generados a diferentes temperaturas y empujados hacia el exterior a través del reactor y, por tanto, van circulando por zonas a diferentes temperaturas. Se dispone del perfil de

## ESTUDIO CINÉTICO

temperaturas a lo alto del reactor cuando únicamente circula helio. Este perfil de temperaturas es consecuencia del transporte de calor desde las paredes del horno al helio circulante. En presencia de alquitranes y ceras, este perfil puede variar. Para tener en cuenta estos aspectos, se ha considerado un coeficiente de corrección  $H_2$  expresado como:

$$\frac{dT_2}{dt} = H_2(T_R - T_2) \quad (7.51)$$

$$T_R = f(\text{distancia a la superficie del lecho}) \quad (7.52)$$

donde  $T_2$  es la temperatura de un incremento  $\Delta V_{V_2}$  y  $T_R$  es la temperatura del reactor en el punto donde se encuentra el elemento  $\Delta V_{V_2}$  de acuerdo con el perfil de temperaturas medido cuando, únicamente, circula helio.

#### *Esquema del modelo*

Todo lo expuesto en este apartado, se puede resumir en las 5 expresiones que definen el modelo planteado:

1.  $\frac{dV_{V_P}}{dt} = -V_{V_P, \infty} \frac{dP}{dt}$ ; (ec. (7.24)). Corresponde a la ley cinética de formación de los volátiles primarios totales generados (gases y alquitranes+ceras).

2.  $\frac{dX_s}{dt} = (k_{s1} + k_{s2})(1 - X_s)$ ; (ec. (7.38)). Corresponde a la ley cinética de la reacción secundaria de craqueo de alquitranes y ceras en función de su grado de conversión.

3.  $\Delta V_{V_2} = \Delta V_{V_P, 0}(1 + \alpha X_s)$ ; (ec. (7.48)). Corresponde a la expansión de los volátiles totales (primarios + secundarios) como consecuencia del craqueo de alquitranes y ceras en la reacción secundaria.

## DESCOMPOSICIÓN DE POLIETILENO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

$$4. \quad \frac{dT_1}{dt} = \frac{U_1 S}{MC_p} (T_e - T_1) + \frac{\Delta H_p}{MC_p} \frac{dM}{dt}; \text{ (ec. (7.34))}. \text{ Corresponde al}$$

fenómeno de transporte de calor entre el lecho fluidizado y la partícula sólida. Afecta a la temperatura a que se lleva a cabo la reacción primaria ( $T_1$ ).

$$5. \quad \frac{dT_2}{dt} = H_2 (T_R - T_2); \text{ (ec. (7.44))}. \text{ Corresponde al fenómeno de}$$

transporte de calor entre la pared del reactor y los volátiles generados. Afecta a la temperatura a que se lleva a cabo la reacción secundaria ( $T_2$ ).

### 7.3.5.2. Correlación de datos experimentales. Simulación del proceso

Para la simulación de un experimento en el reactor de lecho fluidizado se ha seguido el esquema siguiente (Figura 7.3.21) (Devesa, 1990):

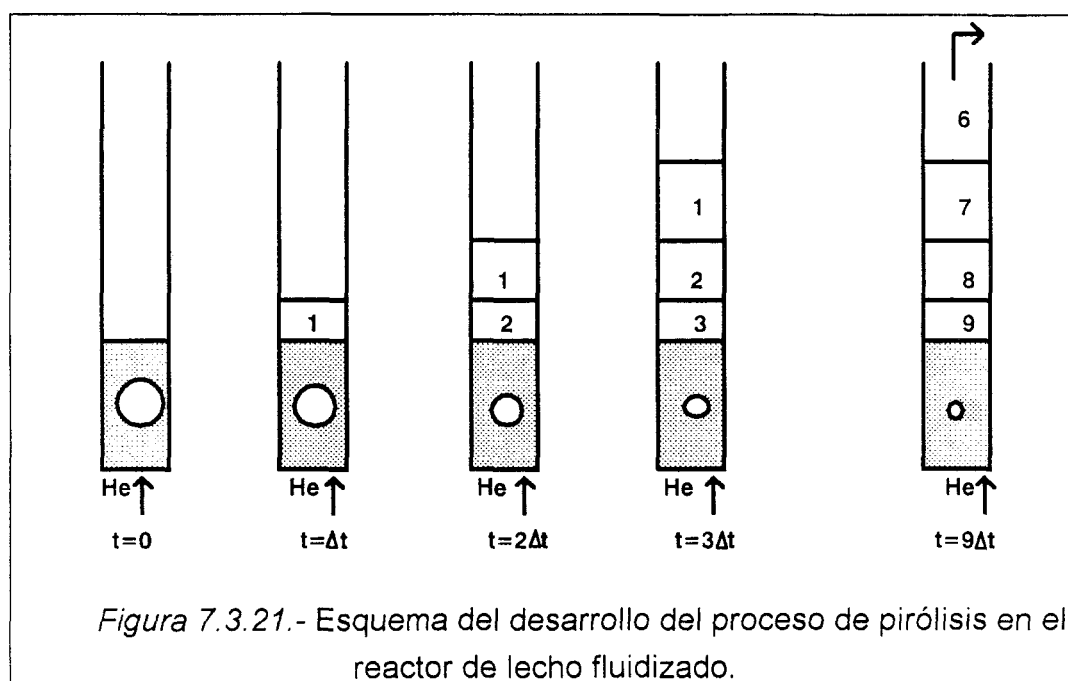
- Cuando  $t = 0$ , una cantidad conocida de polietileno cae en el lecho de arena caliente (situación a). Al cabo del primer intervalo de tiempo  $\Delta t$ , sobre el lecho de arena se ha generado el primer elemento de volumen que consta de un volumen de volátiles primarios determinado por integración de la ec. (7.20) entre  $t = 0$  y  $t = \Delta t$ , y un volumen de helio igual a su caudal multiplicado por  $\Delta t$  (situación b).

- Al cabo de otro intervalo de tiempo  $\Delta t$  ( $t = 2\Delta t$ ), se ha formado un segundo elemento de volumen que consta de un volumen de volátiles primarios determinados, como en el caso anterior, por integración de la ec. (7.20), pero ahora, entre  $t = \Delta t$  y  $t = 2\Delta t$  y la cantidad de helio correspondiente. El primer elemento de volumen sufre una variación del grado de conversión  $X_2$  calculado por la integración de la ec. (7.38) entre  $t = \Delta t$  y  $t = 2\Delta t$  y la expansión del volumen de los volátiles viene dada por la ec. (7.48) (situación c), lo cual permite conocer la posición de los elementos 1 y 2 y, por tanto, su temperatura según (7.51).



## ESTUDIO CINÉTICO

- Para el siguiente intervalo de tiempo  $\Delta t$  ( $t = 3\Delta t$ ), el volumen de volátiles que constituye el nuevo elemento de volumen generado se calcula por integración de la ec. (7.35) entre  $t = 2\Delta t$  y  $t = 3\Delta t$ . El segundo elemento de volumen se expande de acuerdo con la variación del grado de conversión de los alquitranes y ceras (ecs. (7.38) y (7.48)). Ambos elementos, segundo y tercero, empujan hacia la salida del reactor al primer elemento de volumen (situación d). Como en el caso anterior, se puede conocer la posición de los elementos 1, 2 y 3 y, por tanto, su temperatura.



- El proceso se repite para  $N$  valores de  $\Delta t$ , de modo que, para un tiempo  $t=N \times \Delta t$ , la descomposición del polietileno en el lecho de arena haya sido superior al 99 % y todos los volátiles generados hayan salido del reactor. El valor de  $N$  seleccionado ha sido de 150 (se ha comprobado que valores superiores de  $N$  conducen al mismo resultado). Cuando un elemento de volumen sale de la zona caliente del reactor, la conversión de los alquitranes y ceras no sufre ninguna variación. La distancia de cualquier elemento de volumen hasta el lecho de arena se calcula te-

## DESCOMPOSICIÓN DE POLIETILENO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

niendo en cuenta el empuje de los elementos de volumen generados después que él, el caudal de helio y la propia expansión (situación e).

La función objetivo se ha definido como:

$$F.O. = \sum (\text{Rend. experimental} - \text{Rend. calculado})^2$$

siendo los rendimientos los correspondientes a los gases analizados, definidos como se comenta a continuación:

### **Rendimientos experimentales**

El rendimiento de gases analizados se ha calculado mediante la relación:

$$\text{Rend.} = \frac{\text{cantidad de gases analizados}}{\text{cantidad de polietileno}} \quad (7.53)$$

### **Rendimientos calculados según el programa de simulación**

El rendimiento calculado de gases se ha obtenido mediante la relación:

$$\text{Rend} = \sum_{i=1}^N \Delta G_{p,o_i} + \sum_{i=1}^N \Delta A_{p,o_i} \left( \frac{k_{s1}}{k_{s1} + k_{s2}} \right) X_{s_i} \quad (7.54)$$

donde  $\Delta G_{p,o_i}$  y  $\Delta A_{p,o_i}$  son las cantidades (en gramos) de gases y alquitranes primarios generados en el intervalo  $i$  por gramo de polietileno descargado, respectivamente, extendiéndose el sumatorio a los 150 intervalos considerados.

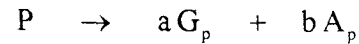
El segundo término de la suma de la ecuación (7.54) representa la cantidad de gases generados a partir de los alquitranes primarios.

## ESTUDIO CINÉTICO



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Según la reacción (7.7):



se tiene que:

$$\Delta A_{p,o_i} = \frac{b}{a} \Delta G_{p,o_i} \quad (7.55)$$

y por tanto:

$$\text{Rend} = \sum_{i=1}^N \Delta G_{p,o_i} + \left( \frac{k_{s1}}{k_{s1} + k_{s2}} \right) \sum_{i=1}^N \frac{b}{a} \Delta G_{p,o_i} X_{s_i} \quad (7.56)$$

Por otra parte, el tiempo medio de residencia se puede definir como:

$$\bar{\tau} = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta V_{Vp,i} \times \tau_i}{V_{Vp}} \quad (7.57)$$

donde  $V_{Vp,i}$  es el volumen de volátiles primarios totales en el intervalo  $i$ , y  $\tau_i$  el tiempo de residencia del elemento de volumen considerado, y:

$$V_{Vp} = \sum_{i=1}^N \Delta V_{Vp,i} \quad (7.58)$$

Las ecs. (7.54) y (7.58) se utilizaron para calcular el valor de la función objetivo. Las variables optimizadas, según el modelo propuesto, fueron:

- Valor del coeficiente  $U_1 S / C_p M_{p0}$ , relacionado con la transmisión de calor que afecta a la reacción primaria.

- Parámetro de ajuste relacionado con la transmisión de calor que afecta a la reacción secundaria ( $H_2$ ).

## DESCOMPOSICIÓN DE POLIETILENO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

- Valores de  $E_{s1}/R$  y  $E_{s2}/R$ , siendo  $E_{s1}$  y  $E_{s2}$  las energías de activación de las dos reacciones secundarias.

- Constantes cinéticas secundarias a 1000 K ( $k_{s1,1000K}$  y  $k_{s2,1000K}$ ) (ya que la interrelación entre los parámetros de ajuste disminuye si, en lugar de ajustar el factor pre-exponencial, el parámetro que se ajusta es la constante cinética a una temperatura fija).

- Valor medio del cociente entre la superficie por la cual la partícula se descompone según la reacción primaria y la masa inicial de una partícula ( $S/M_{p0}$ ).

La entalpía de pirólisis se ha tomado constante e igual a la medida en un equipo Setaram TG-DSC92 (207.2 J/g, ver capítulo 5).

El ajuste se ha efectuado con los 41 datos experimentales obtenidos con el polietileno de Repsol, repartidos en 5 series de temperaturas diferentes (500, 600, 700, 800 y 900 °C) y con los 16 datos experimentales obtenidos con el polietileno de Dowlex a 600-900 °C. El método de optimización elegido ha sido el Simplex Flexible (Himmelblau, 1968). Un listado del programa se presenta en el Apéndice D. Para poder llevar a cabo este trabajo y, teniendo en cuenta todas las expresiones expuestas anteriormente, es necesario considerar, para cada uno de los experimentos los siguientes aspectos:

1. Volumen de los gases primarios y alquitranes primarios generados a la temperatura del lecho de arena. Estos valores fueron estimados a partir de los resultados experimentales del Pyroprobe 1000. La cantidad de alquitranes pesados y ceras es calculada por diferencia. Se ha tomado como peso molecular medio de los alquitranes pesados el valor de 320 kg/kmol, basado en el peso molecular de las ceras obtenidas a 500 °C.

2. Rendimientos finales de gases analizados obtenidos a la salida del reactor.

3. Temperatura del lecho fluidizado de arena.

## ESTUDIO CINÉTICO

4. Perfil de temperatura en la parte superior del reactor.
5. Caudal de gas portador y sección del reactor.
6. Masa descargada de polietileno.
7. Peso molecular medio de los gases analizados obtenidos a la salida del reactor.
8. Peso molecular medio de los gases secundarios, obtenido a partir de los gases totales analizados a la salida del reactor y de los gases primarios obtenidos con el Pyroprobe 1000.
9. Valor de los coeficientes  $a$  y  $b$  de la reacción primaria de descomposición del polietileno calculados como  $G_{1,\infty}$  y  $A_{1,\infty}$ .

Para el programa de cálculo se ha considerado una variación uniforme con la temperatura de los coeficientes  $a$  y  $b$ , así como del peso molecular medio de los gases analizados y de los gases primarios, a partir de los valores medios encontrados en los distintos experimentos. En las Figuras 7.3.22 a 7.3.24 se presentan estas variaciones para los dos tipos de polietilenos. Los pesos moleculares medios de los gases analizados y de los gases primarios disminuyen con la temperatura (en el caso de  $M_{Gs}$  de Dowlex se podría considerar constante), al igual que encuentra Madorsky (1961a).

DESCOMPOSICIÓN DE POLIETILENO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

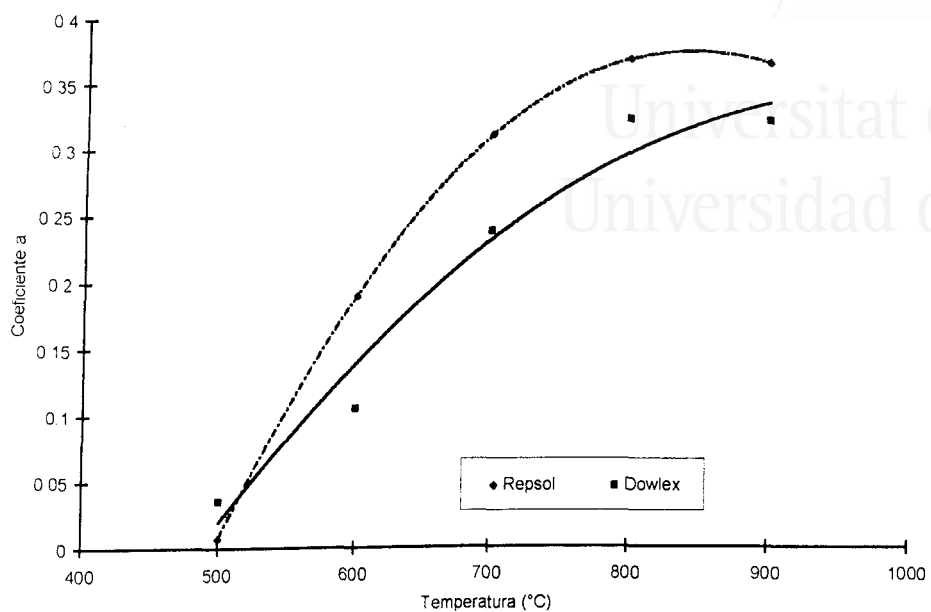


Figura 7.3.22. Variación del coeficiente a con la temperatura.

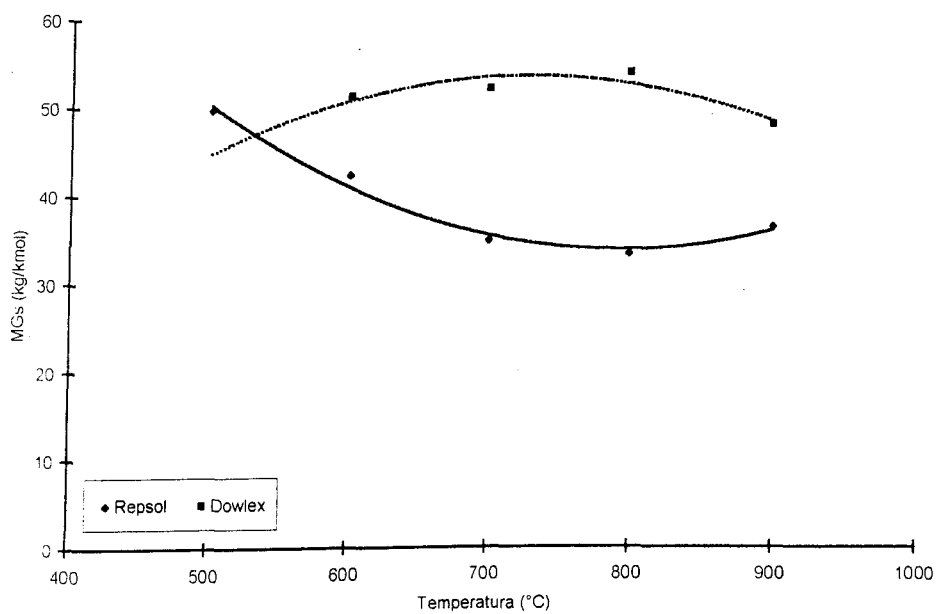


Figura 7.3.23. Variación del peso molecular medio de los gases analizados.

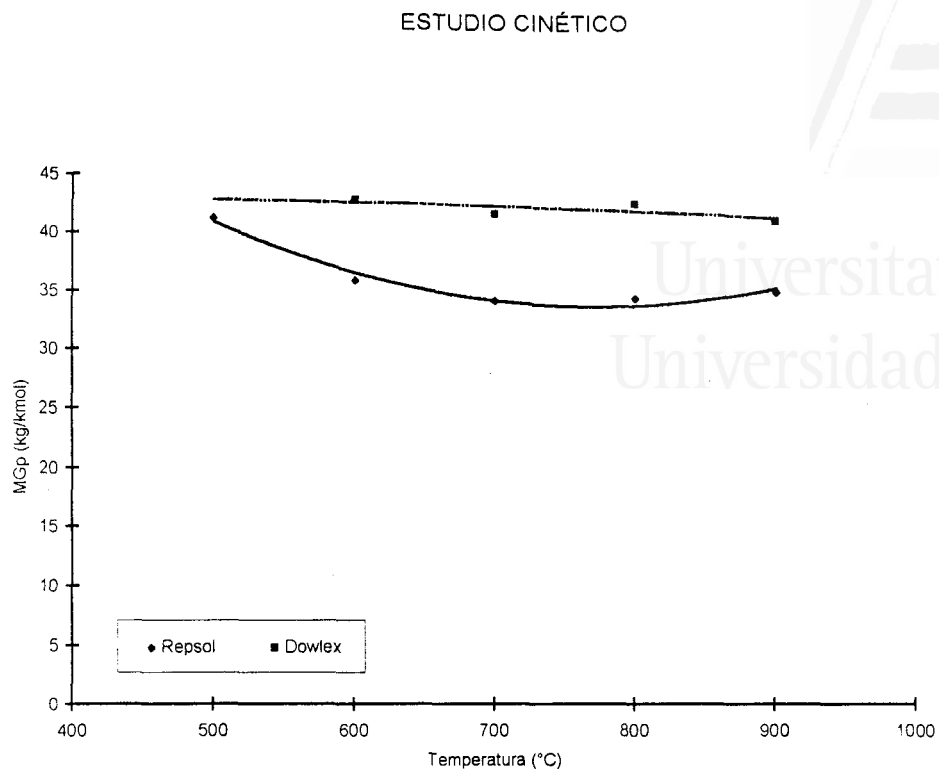


Figura 7.3.24. Variación del peso molecular de los gases primarios con la temperatura.

En el apartado siguiente se presenta y comentan los resultados obtenidos a partir de los ajustes realizados.

### 7.3.5.3. Análisis de los parámetros cinéticos calculados

En la Tabla 7.3.7. se presentan los resultados obtenidos para las variables optimizadas según el modelo propuesto anteriormente. Además de los parámetros optimizados, en la Tabla 7.3.7. se presentan los valores obtenidos para la función objetivo (F.O.) de cada ajuste así como los coeficientes de variación (C.V.) calculados como:

$$C.V. = \frac{\sqrt{\frac{F.O.}{n^{\circ} \text{ de experimentos} - n^{\circ} \text{ de parámetros}}}{\text{Rend}_{\text{exp}}} \times 100 \quad (6.52)$$

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

siendo  $\overline{\text{Rend}}_{\text{exp}}$  el valor medio de los rendimientos experimentales considerados.

Tabla 7.3.7.- Parámetros obtenidos para los ajustes realizados.

	REPSOL	DOWLEX
$S/M_{p0}$ , m <sup>2</sup> /Kg	22.56	17.29
$U_1 S/C_p M_{p0}$ , s <sup>-1</sup>	1.7365	1.2843
$H_2$ , s <sup>-1</sup>	3.79	3.54
$k_{s1,1000K}$ , s <sup>-1</sup>	6.59	9.78
$k_{s2,1000K}$ , s <sup>-1</sup>	3.92	3.59
$E_{s1}/R$ , K	26176	26037
$E_{s2}/R$ , K	28316	25633
F.O.	0.0942	0.0624
C.V., %	8.73	12.48

Para la partícula esférica usada de 5 mm de diámetro con una densidad de 920 Kg/m<sup>3</sup>, el valor del cociente  $S/M_{p0}$  es 1.304 m<sup>2</sup>/Kg, y para una partícula esférica de diámetro 0.252 mm con densidad 935 Kg/m<sup>3</sup>, el cociente vale 26.5 m<sup>2</sup>/Kg. En el modelo, el parámetro obtenido es cercano a 20 m<sup>2</sup>/Kg. La diferencia puede deberse a que las partículas de polietileno se funden antes de descomponerse, y el cociente  $S/M_{p0}$  puede variar. El valor de  $S/M_{p0}$  igual a 20 m<sup>2</sup>/Kg lo proporciona, por ejemplo, un cilindro de de 0.31 mm de diámetro y de espesor, que podría formarse al fundirse el polietileno.

El valor del cociente  $U_1 S/C_p M_{p0}$  (representativo en este modelo de la transmisión de calor durante la reacción primaria) está comprendido entre, 1.7 y 1.2 s<sup>-1</sup>. Con objeto de poder analizar la magnitud de este cociente, se puede calcular el valor del coeficiente global  $U_1$ . Considerando un valor de  $C_p$  de 3762 J/kg°C y el valor de  $S/M_{p0}$  obtenido en el ajuste,



## ESTUDIO CINÉTICO

el valor de  $U_1$  será 289.4 J/s m<sup>2</sup> K, en el caso del PE de Repsol. En el caso del polietileno de Dowlex el coeficiente  $U_1$  será 427.1 J/s m<sup>2</sup> K.

Estos valores son algo mayores que los obtenidos en el equipo experimental con cáscara de almendra ( $U_1 = 64$  J/s m<sup>2</sup> K, Devesa (1990)), y similares a los obtenidos con residuos sólido urbanos ( $U_1 = 112-559$  J/s m<sup>2</sup> K, García (1993a)), donde no se consideraba la entalpía de pirólisis.

El valor de  $H_2$  (factor de corrección de la transmisión de calor a los alquitranes durante la reacción secundaria) es cercano a 3.5 s<sup>-1</sup>. Con este valor de  $H_2$  el programa predice que los alquitranes y ceras provenientes de la pirólisis primaria del polietileno, se calientan a la temperatura del perfil a temperaturas nominales de 500-600 °C, pero no llegan a la temperatura del perfil cuando la temperatura nominal es 700-900 °C. Las diferencias entre la temperatura cuando sólo circula helio y la temperatura cuando circulan alquitranes y/o ceras puede ser importante, si se acepta como válido este valor de  $H_2$ .

La Figura 7.3.25 muestra las constantes cinéticas para distintos materiales a diferentes temperaturas. Los valores representados corresponden a los obtenidos por Antal (1983) para el craqueo de alquitranes de celulosa, Diebold (1985) para pirólisis de madera, Liden et al. (1988) para biomasa, Font et al. (1993) para cáscara de almendra, y las obtenidas en esta Investigación. Como puede observarse en esta figura, las energías de activación del PE de Repsol son similares a las obtenidas por Antal suponiendo dos reacciones paralelas para el craqueo de alquitranes de celulosa. Sin embargo, los intervalos de las constantes cinéticas  $k_{s1}$  y  $k_{s2}$  son cercanas a las obtenidas por Diebold (1985), Liden et al. (1988) y Font et al. (1993), en el intervalo de temperaturas de descomposición. En la Tabla 7.3.8 se dan los valores de las constantes cinéticas.

En la Tabla 7.3.9. se presentan los valores de rendimientos tanto experimentales como calculados por el modelo presentado con los valores de las variables que minimizan las funciones objetivo.

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

Tabla 7.3.8.- Constantes cinéticas de descomposición de alquitranes según varios investigadores.

	ko (s-1)	E (KJ/mol)	T de trabajo (°C)
Antal (1983)	$3.570 \cdot 10^{11}$	204.0	500-750
Diebold et al. (1985)	$1.550 \cdot 10^5$	87.6	650-825
Liden et al. (1988)	$4.280 \cdot 10^6$	107.5	450-600
Boroson et al. (1989)	$9.550 \cdot 10^4$	93.3	600-800
Font et al. (1993)	$4.220 \cdot 10^6$	110.1	705-850
Presente trabajo-ks1 Repsol	$1.538 \cdot 10^{11}$	217.6	500-900
Presente trabajo-ks2 Repsol	$7.776 \cdot 10^{12}$	235.4	500-900
Presente trabajo-ks1 Dowlex	$1.986 \cdot 10^{12}$	216.5	600-900
Presente trabajo-ks2 Dowlex	$4.868 \cdot 10^{11}$	213.1	600-900

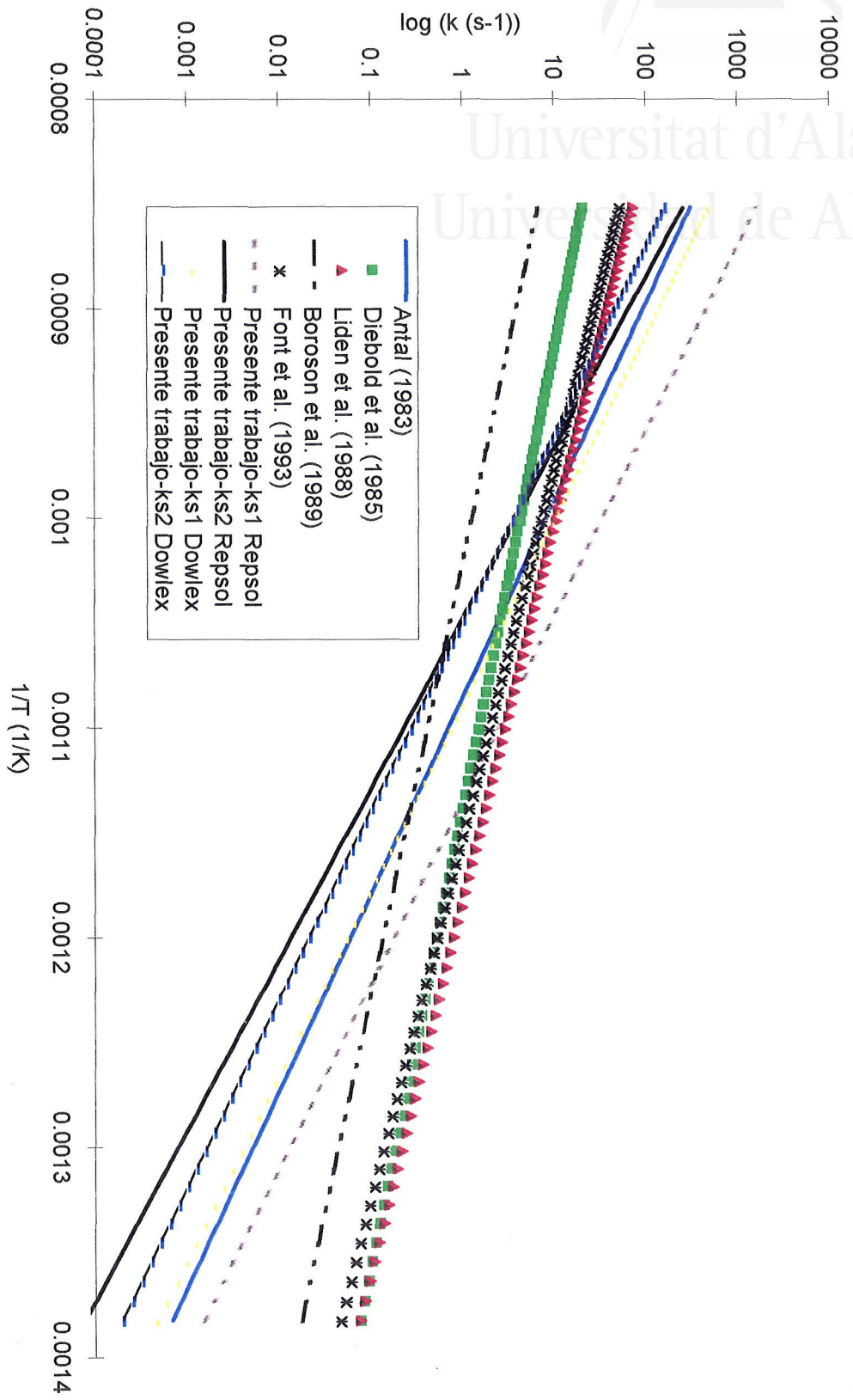


Figura 7.3.25.- Variación de las constantes cinéticas obtenidas por diferentes autores.

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

Tabla 7.3.9. Rendimientos experimentales y calculados.

n	Experimental	Calculado
r1	0.166	0.155
r2	0.057	0.072
r3	0.133	0.127
r4	0.064	0.072
r5	0.044	0.072
r6	0.083	0.072
r7	0.067	0.03
r8	0.083	0.086
r9	0.512	0.604
r10	0.488	0.583
r11	0.589	0.595
r12	0.503	0.498
r13	0.485	0.499
r14	0.264	0.297
r15	0.25	0.23
r16	0.938	0.91
r17	0.873	0.841
r18	0.839	0.873
r19	0.71	0.715
r20	0.96	0.854
r21	0.723	0.716
r22	0.95	0.885
r23	0.899	0.884
r24	0.777	0.709
r25	0.964	0.853
r26	0.527	0.535
r27	0.414	0.368
r28	0.7	0.627
r29	0.948	0.938

n	Experimental	Calculado
r30	0.911	0.957
r31	0.93	0.943
r32	0.78	0.792
r33	0.78	0.764
r34	0.75	0.661
r35	0.642	0.537
r36	0.9	0.95
r37	0.74	0.785
r38	0.825	0.866
r39	0.727	0.754
r40	0.845	0.865
r41	0.87	0.861
d1	0.27	0.353
d2	0.351	0.398
d3	0.442	0.403
d4	0.388	0.408
d5	0.638	0.591
d6	0.816	0.697
d7	0.816	0.71
d8	0.763	0.722
d9	0.566	0.656
d10	0.78	0.797
d11	0.789	0.81
d12	0.743	0.821
d13	0.65	0.714
d14	0.77	0.82
d15	0.853	0.828
d16	0.832	0.836

En la Figura 7.3.26. se han representado los valores de los rendimientos calculados frente a los experimentales observándose una buena concordancia.

ESTUDIO CINÉTICO

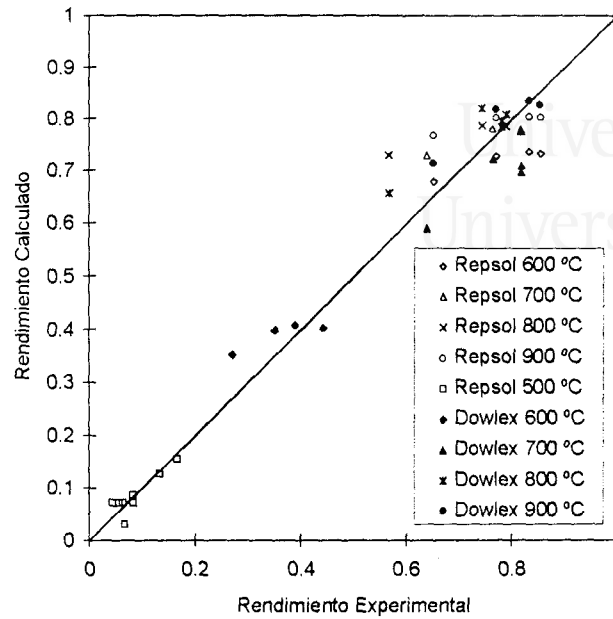


Figura 7.3.26.- Rendimientos experimentales vs. rendimientos calculados

En las Figuras 7.3.27, se representan los rendimientos de gases totales experimentales y calculados frente al tiempo de residencia de los volátiles en el reactor, obtenido según el modelo propuesto. La temperatura a la que se hace referencia en las gráficas, corresponde a la temperatura nominal del lecho, ya que la temperatura en el reactor varía según el punto en el que se mida, de acuerdo con los perfiles de temperatura obtenidos.

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

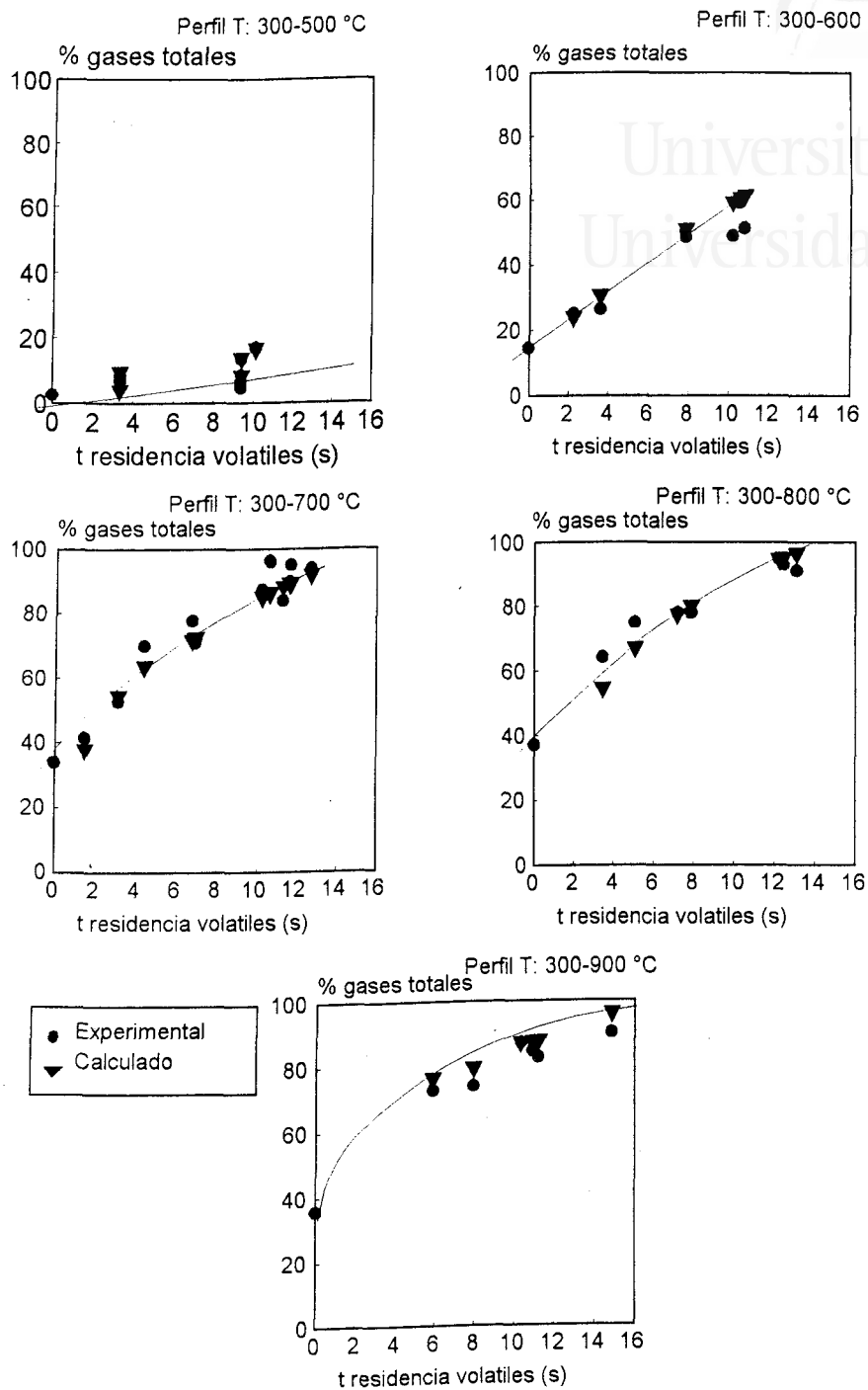


Figura 7.3.27a.- Rendimientos experimentales y calculados frente al tiempo de residencia calculado, junto con los datos obtenidos en Pyroprobe, para el polietileno de Repsol.

ESTUDIO CINÉTICO

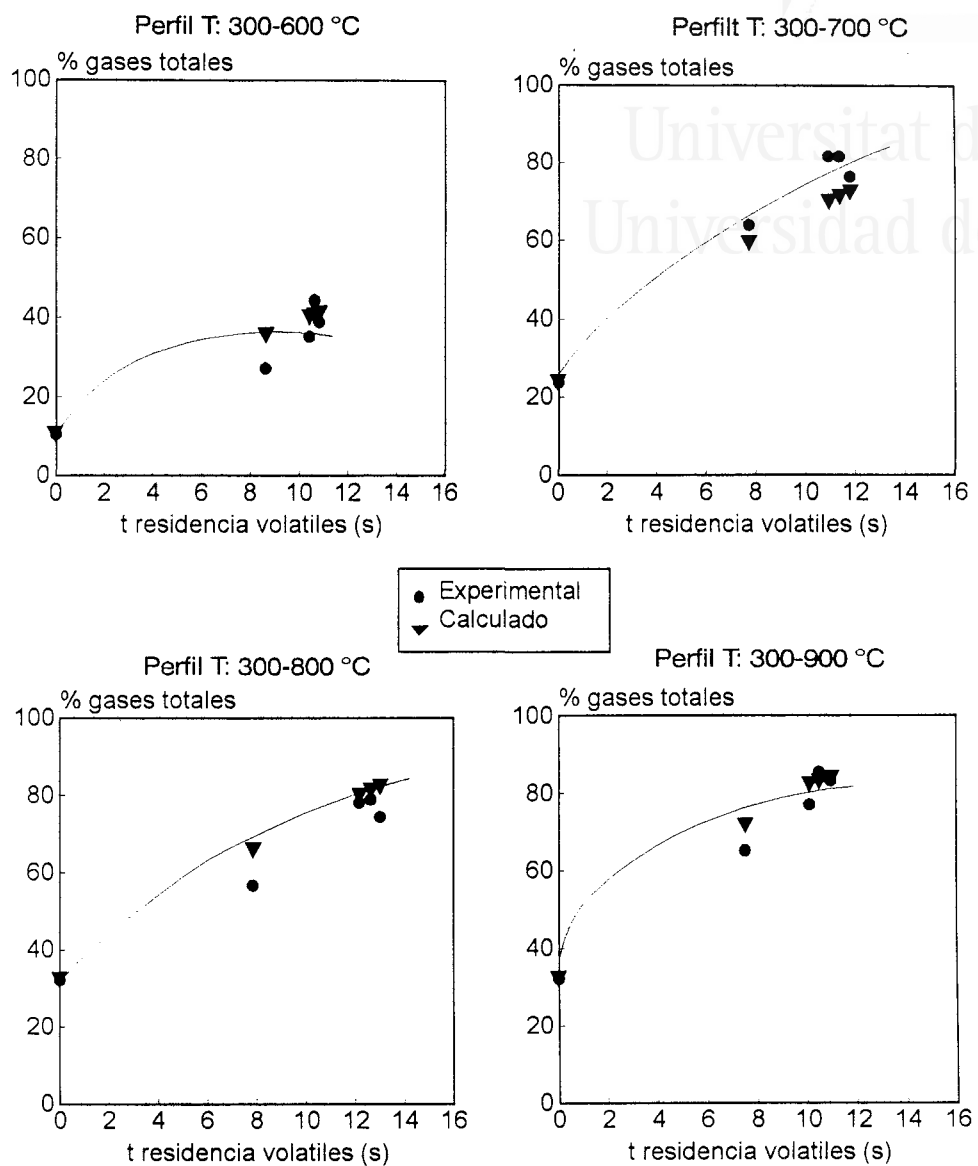


Figura 7.3.27b.- Rendimientos experimentales y calculados frente al tiempo de residencia calculado, junto con los datos obtenidos en Pyroprobe, para el polietileno de Dowlex.

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN DISCONTINUO

Si se comparan estas gráficas con las Figuras 7.3.1. a 7.3.11, se observa cómo el valor  $V/m$  no siempre se correlaciona adecuadamente con el tiempo de residencia. En estas gráficas, los puntos experimentales muestran una dispersión menor que en las Figuras 7.3.1. a 7.3.11. Por otra parte, cabe afirmar que, al existir un perfil de temperatura en el reactor, el tiempo de residencia tampoco representa una magnitud correlacionada directamente con el craqueo de volátiles.

De acuerdo con el modelo propuesto se ha estudiado la variación de la temperatura de la partícula y el grado de conversión de la reacción primaria en función del tiempo de reacción. Así mismo, se ha estudiado la relación entre el caudal del gas de salida (volátiles primarios + gases secundarios + gas portador) y el caudal de helio. En las Figuras 7.3.28 y 7.3.29 se presentan los resultados obtenidos para el experimento número r26 (polietileno de Repsol), en el que  $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 300 g de arena y 1.487 g de polietileno de Repsol. Puede observarse que la descomposición tiene lugar mientras que se eleva la temperatura.

En la Figura 7.3.29 se observa que la producción de gases va aumentando constantemente conforme aumenta la temperatura, hasta que todo el polietileno se ha descompuesto. Esto es debido a que, al suponer que la reacción primaria se produce por medio de una reacción cercana a orden cero, la velocidad de ésta no depende (en el caso de orden cero) de la cantidad de polietileno presente, con lo que la producción de gases aumenta conforme lo hace la constante cinética.

No se han encontrado en bibliografía valores de constantes cinéticas para la descomposición secundaria de los alquitranes formados por pirólisis de polietileno.



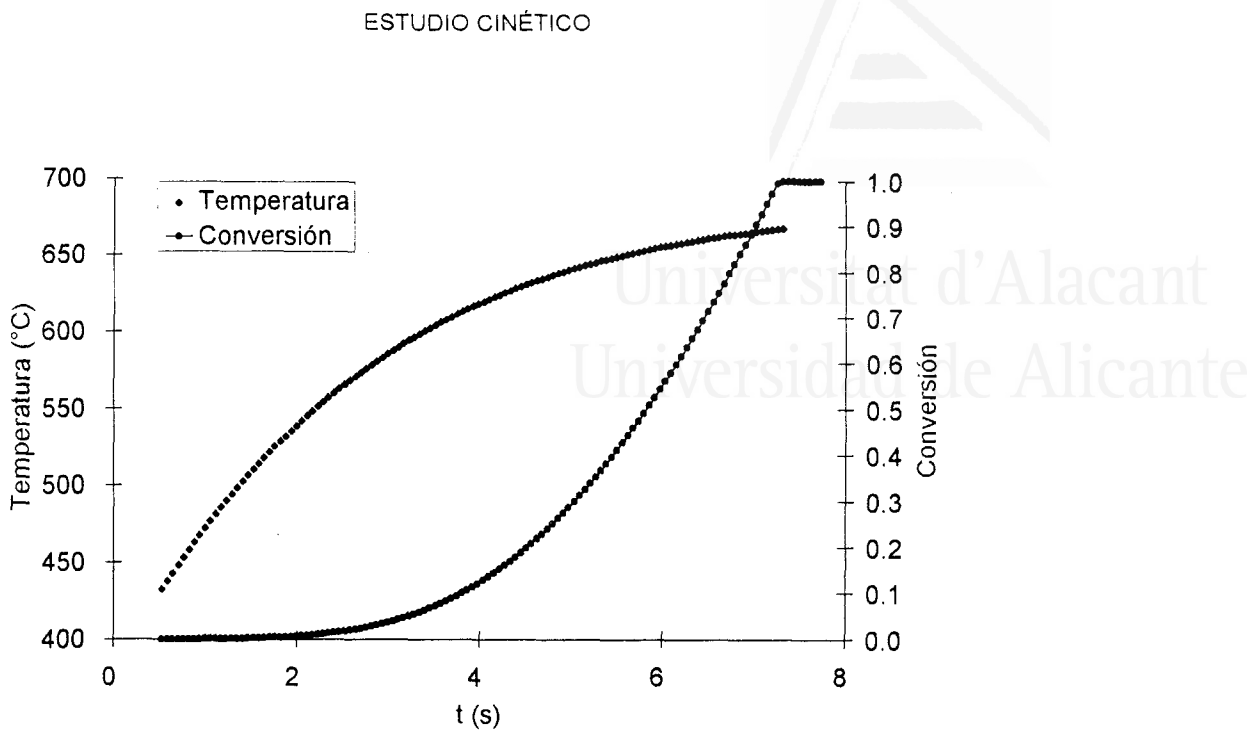


Figura 7.3.28. Variación de la conversión y la temperatura de la partícula con el tiempo de reacción

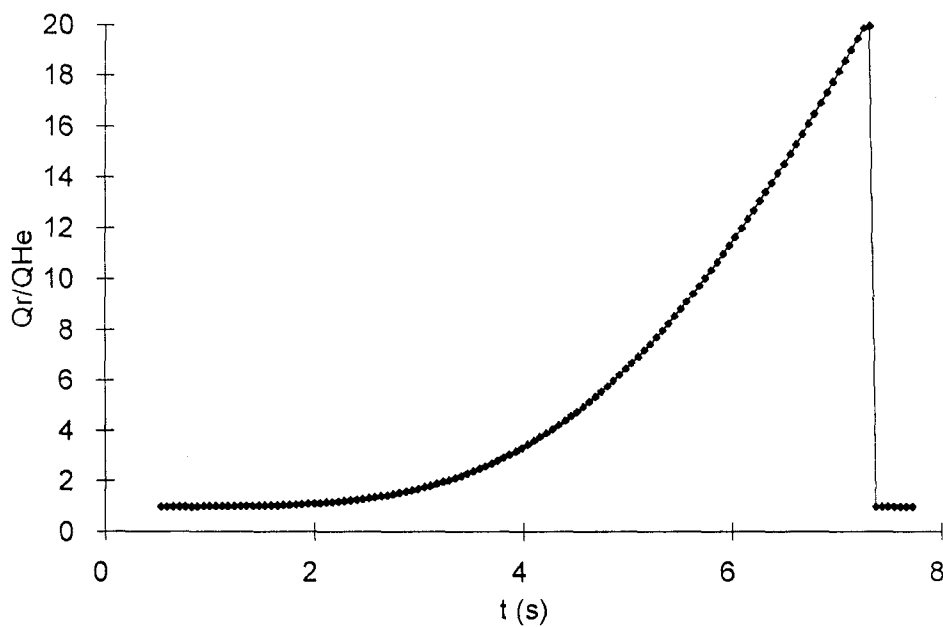


Figura 7.3.29. Variación del caudal de salida del reactor en función del tiempo de reacción.

#### 7.4. CONCLUSIONES

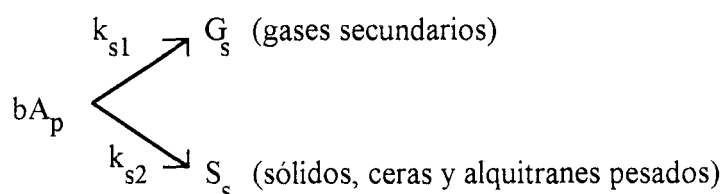
Del estudio desarrollado sobre pirólisis de polietileno en un reactor de lecho fluidizado, cuyos resultados se han presentado en esta sección, se puede deducir las siguientes conclusiones:

1. En un intervalo de temperatura entre 500 y 800 °C el rendimiento máximo de los gases totales se incrementa, llegando hasta el 96 % con el polietileno de Repsol y al 85 % con el polietileno de Dowlex, disminuyendo ligeramente a temperaturas superiores.

2. Mientras que la formación de compuestos como metano, benceno y tolueno, se ve favorecida con tiempos de residencia elevados y temperaturas elevadas, el etano, etileno, propano, propileno, butano, butileno y pentano disminuyen su rendimiento de forma más o menos pronunciada, al aumentar el tiempo de residencia, debido a su craqueo.

3. Se ha comprobado que los resultados experimentales obtenidos en un reactor de lecho fluidizado de arena se pueden explicar en base al modelo desarrollado para la descomposición del polietileno y craqueo de las ceras y los alquitranes primarios, en el que se ha incluido el proceso de reacción química y la transmisión de calor.

La reacción de descomposición de alquitranes tiene lugar según el esquema:



## CONCLUSIONES

Considerando como parámetros cinéticos de la reacción primaria los obtenidos a partir de los experimentos realizados en termobalanza, los parámetros cinéticos obtenidos para las reacciones secundarias son:

	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )	E (KJ/mol)
ks1 Repsol	$1.538 \cdot 10^{11}$	217.6
ks2 Repsol	$7.776 \cdot 10^{12}$	235.4
ks1 Dowlex	$1.986 \cdot 10^{12}$	216.5
ks2 Dowlex	$4.868 \cdot 10^{11}$	213.1

4. De la comparación entre los productos obtenidos en la pirólisis de polietileno de Repsol, y el mismo polietileno procesado (con algo de caucho en su formulación), se puede concluir que las diferencias no son grandes. Sólo los rendimientos de compuestos aromáticos son mayores en el polietileno procesado para temperaturas de 800 °C.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## **8. PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO. OPERACIÓN EN CONTINUO**

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### **8.1. INTRODUCCIÓN. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA**

Después de haber realizado el estudio cinético en el reactor discontinuo, se intentó acoplar el reactor utilizado a un proceso en continuo. Los principales problemas que se presentaron fueron los debidos a que los alquitranes y ceras taponaban la zona de salida del reactor, por lo que se procedió al diseño y construcción de un nuevo reactor que no presentara tales problemas.

En la Figura 8.1.1 se muestra un esquema a escala del reactor construido. La principal diferencia respecto al reactor anterior estriba en la zona de salida, siendo en este nuevo reactor más ancha que la zona de reacción, con el objetivo de evitar que los alquitranes y ceras taponen la salida.

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN UN R.L.F. OPERACIÓN EN CONTINUO



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

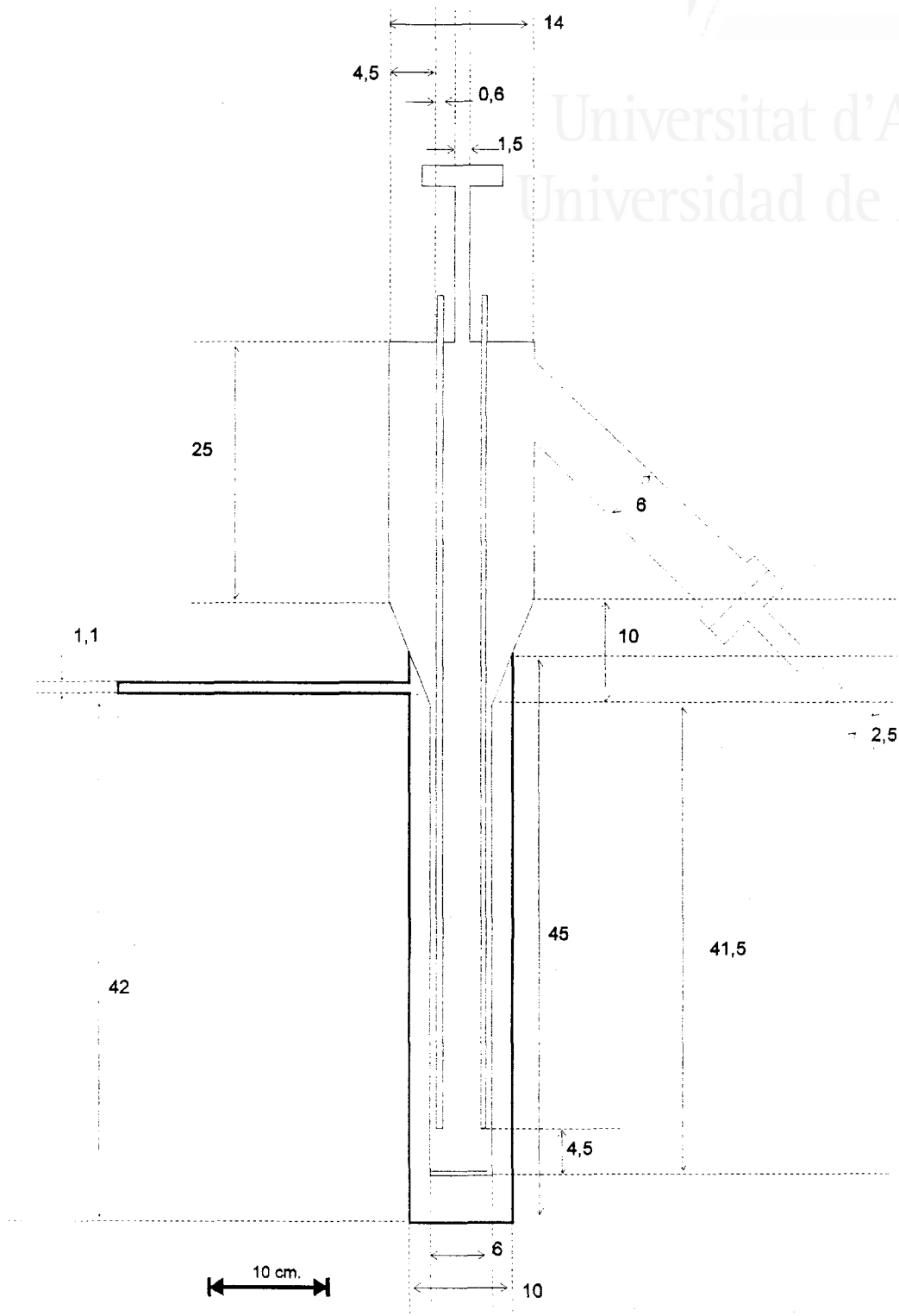


Figura 8.1.1.- Esquema del reactor utilizado para la pirólisis en continuo.

## INTRODUCCIÓN. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

El alimentador continuo que introduce el polietileno por la cabeza del reactor es un tornillo sinfín. Las ecuaciones de diseño del tornillo alimentador se muestran en el apéndice E. El alimentador está acoplado en su parte superior a la tolva de alimentación, que tiene una capacidad de 500 cc.

El polietileno alimentado en todos los experimentos fue de un tamaño de partícula comprendido en el intervalo 0.210-0.105 mm. Para cada tipo de polietileno utilizado se calibró el tornillo sinfín midiendo la cantidad de material que alimenta durante un tiempo determinado. Se encontraron variaciones aleatorias, correspondientes posiblemente a huecos producidos en el tornillo, y se tomó un valor medio de alimento por vuelta de tornillo (0.239g en el caso del PE de Dowlex y 0.199g en el caso del PE de Repsol).

Los hornos eléctricos utilizados han sido los mismos que los descritos para el reactor en discontinuo. En la Figura 8.1.2 se muestra un esquema de la planta de pirólisis en continuo.



Universitat d'Alacant  
 Universidad de Alicante

- |                         |                            |  |
|-------------------------|----------------------------|--|
| 1- Botella de Helio     | 8- Entrada gas             | 17- Depósitos                              |
| 2- Manorreductor        | 9- Tornillo alimentador    | 18- Condensador con hielo-sal              |
| 3- Válvula de aguja     | 10, 11- Registradores      | 19- Condensador con N <sub>2</sub> líquido |
| 4- Termómetro           | 12,13- Termopares          | 20- Válvula de tres vías                   |
| 5- Orificio medidor     | 14-Horno                   | 21- Toma de muestra                        |
| 6- Tomas de presión     | 15- Salida gases pirólisis | 22- Salida al exterior                     |
| 7- Entrada gas de purga | 16- Condensador con agua.  |  |

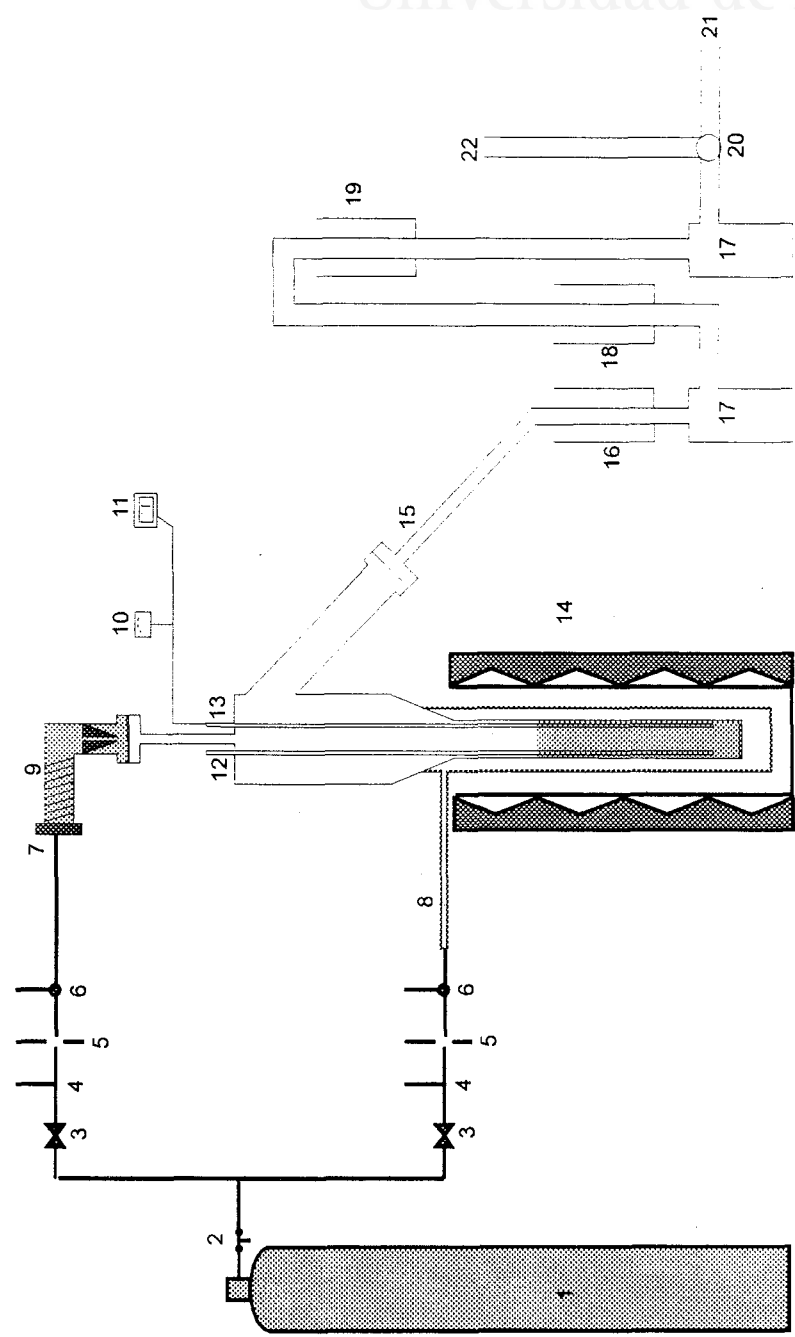


Figura 8.1.2.- Esquema de la planta de pirólisis en continuo de polietileno.



## INTRODUCCIÓN. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

Se diseñó un circuito de condensación de gases en el que, por medio de enfriamientos con agua, hielo + sal y nitrógeno líquido, quedan retenidos los alquitranes y ceras procedentes de la pirólisis.

El caudal de gases a la salida del reactor se mide controlando el tiempo de llenado de un tubo de plástico de diámetro conocido. Los gases obtenidos en la pirólisis se llevan a una pequeña bolsa de teflón, con capacidad de 180 ml, para su análisis posterior en el cromatógrafo utilizado en la pirólisis en discontinuo. Si se utilizan medidores instantáneos tanto de carga como de velocidad se perturba el sistema debido a la pérdida de presión que éstos producen. Se intentó medir el caudal de salida con un venturímetro, que se obstruyó al primer intento.

Los objetivos propuestos para este estudio son los siguientes:

1. Identificación de los compuestos gaseosos mayoritarios obtenidos por la pirólisis en continuo de polietileno en un sistema de lecho fluidizado.
2. Estudio de la influencia de la temperatura y tiempo de residencia de los volátiles en el reactor sobre los rendimientos de los productos gaseosos de pirólisis de polietileno en un lecho fluidizado. El intervalo de temperaturas considerado ha sido de 600-900 °C.
3. Comparación de los resultados obtenidos anteriormente en discontinuo con los obtenidos en el sistema en continuo.
4. Comparación del comportamiento de dos tipos de polietileno.

## 8.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han realizado 21 experimentos con el polietileno de Repsol a temperaturas entre 600 y 800 °C, y 24 experimentos con el polietileno de Dowlex a temperaturas entre 600 y 900 °C, en los que se variaba el caudal de polietileno alimentado, con el objetivo de estudiar la composición del gas de salida en función del caudal de alimentación (directamente relacionada con el tiempo de residencia). La cantidad de arena en el lecho ha sido de 890 gr. en todos los experimentos. Si la cantidad de arena es mayor, como se verá más adelante, el tiempo de residencia de los volátiles es demasiado corto y no se podría realizar el estudio que se pretende; si la cantidad de arena es menor, el polietileno alimentado es capaz de enfriar el lecho, y se ha encontrado en algunos experimentos (al abrir el reactor y vaciarlo) restos de polietileno, aparentemente no pirolizados y fundidos, mezclados con la arena del lecho.

En la puesta en marcha del reactor se seleccionó como caudal de inerte el correspondiente a tres veces el mínimo de fluidización a la temperatura de operación (al igual que en los experimentos en discontinuo). Se comprobó, en frío y en un tubo de vidrio, que un caudal menor no permitía el rápido mezclado de las pequeñas partículas de plástico con el lecho de arena, y que un caudal mayor (entre 5 y 6 veces la velocidad mínima de fluidización, con formación de grandes burbujas y slugs ocasionales en el lecho) impedía que éstas cayeran al lecho, pues eran arrastradas por el inerte.

En las Tablas 8.2.1 y 8.2.2 se presentan los resultados para los dos tipos de polietileno utilizados, junto con los rendimientos correspondientes obtenidos en Pyroprobe 1000. Asimismo, en las Figuras 8.2.1 a 8.2.5 se presenta la variación del rendimiento de los distintos compuestos con el caudal de alimentación para cada temperatura y para los dos tipos de polietileno.

Tabla 8.2.1a. - Pirólisis de polietileno de Repsol en un lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal=600 °C. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	g PE /min	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Acetileno
rc1	0.797	1.43	1.84	6.32	1.61	4.66	0.00
rc2	2.171	0.69	1.01	3.15	1.09	2.74	0.00
rc3	2.613	0.78	0.83	3.29	0.84	2.61	0.00
rc4	3.084	0.45	0.84	1.57	0.54	2.04	0.00
rc5	4.035	0.10	0.10	0.80	0.06	1.18	0.01
Pyrop	-	0.87	0.66	6.08	0.35	2.65	0.00

n	Butilenos	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xileno+Estir.	Total
rc1	2.49	0.64	1.43	2.60	0.13	0.03	23.18
rc2	1.53	0.46	0.78	1.37	0.10	0.02	12.94
rc3	1.21	0.18	0.79	1.27	0.03	0.05	11.88
rc4	1.38	0.28	0.53	1.22	0.01	0.04	8.90
rc5	1.09	0.04	0.25	0.86	0.07	0.02	4.58
Pyrop	1.53	0.28	1.68	0.29	0.19	0.04	14.62



Universitat d'Alacant  
 Universitat d'Alacant

Tabla 8.2.1b.- Pirólisis de polietileno de Repsol en un lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal=700 °C. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	g PE/min	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Acetileno
rc6	0.797	5.13	4.11	23.39	2.09	16.55	0.00
rc7	1.480	3.30	2.44	16.02	1.00	11.52	0.01
rc8	1.532	4.11	2.40	17.49	0.69	14.35	0.01
rc9	1.695	2.94	1.86	15.19	0.70	11.18	0.00
rc10	2.544	2.86	1.46	13.84	0.59	10.34	0.03
rc11	2.557	2.54	2.11	12.19	0.99	9.73	0.00
rc12	3.243	1.76	1.34	9.02	0.75	7.26	0.00
rc13	4.792	1.34	1.52	8.60	0.52	6.63	0.00
rc14	7.074	0.92	0.70	4.16	0.31	3.63	0.00
Pyrop	-	3.10	0.89	15.11	0.31	3.75	0.03

n	Butilenos	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xileno+Estir.	Total
rc6	7.82	0.85	5.04	6.27	1.48	0.58	73.21
rc7	6.69	0.44	4.92	5.44	1.07	0.44	53.29
rc8	6.55	0.29	5.10	4.4	1.07	0.39	56.85
rc9	6.06	0.20	4.72	3.11	1	0.42	47.38
rc10	5.24	0.28	4.12	2.05	0.91	0.24	41.96
rc11	4.83	0.33	3.54	1.68	0.81	0.05	38.80
rc12	3.47	0.09	3.14	1.75	0.02	0.08	28.68
rc13	3.52	0.12	2.93	1.22	0.05	0.05	26.50
rc14	1.99	0.13	1.31	1.78	0.04	0.01	14.98
Pyrop	1.77	3.98	2.49	1.88	0.33	0.21	33.85



Tabla 8.2.1c.- Pirólisis de polietileno de Repsol en un lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal=800 °C. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	g PE/min	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Acetileno
rc15	0.718	6.11	3.79	33.68	1.51	15.33	0.05
rc16	1.233	5.74	3.2	30.21	1.13	14.33	0.03
rc17	1.446	4.9	2.18	25.66	0.73	9.43	0.19
rc18	2.480	4.85	2.11	22.37	0.63	9.31	0.10
rc19	2.683	3.95	2.18	18.95	0.63	5.65	0.18
rc20	3.518	3.7	1.97	18.09	0.69	4.44	0.05
rc21	4.405	2.78	1.76	17.68	0.54	4.83	0.09
Pyrop	-	1.67	0.76	22.65	0.46	2.59	0.04

n	Butilenos	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xileno+Estir.	Total
rc15	6.61	1.10	5.28	15.24	1.47	1.7	91.87
rc16	5.62	0.31	5.4	8.90	1.03	1.4	77.30
rc17	4.51	0.12	5.24	7.74	1.00	0.5	62.20
rc18	2.13	0.17	5.08	5.19	0.97	0.4	53.31
rc19	2.27	0.29	4.1	4.53	0.63	0.02	43.38
rc20	3.52	0.19	4.27	3.42	0.7	0.05	41.09
rc21	2.2	0.12	3.87	1.23	0.53	0.07	35.70
Pyrop	1.58	2.57	1.68	2.34	0.51	0.39	37.23

Tabla 8.2.2a. - Pirólisis de polietileno de Dowlax en un lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal=600 °C. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	g PE/min	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Acetileno
dc1	8.647	0.10	0.17	4.44	0.23	0.42	0.00
dc2	5.339	0.13	0.24	4.70	0.40	0.65	0.00
dc3	4.217	0.25	0.42	5.21	0.55	1.00	0.00
dc4	1.913	0.62	0.92	8.00	1.04	2.45	0.01
Pyrop	-	0.69	0.36	4.42	0.22	1.73	0.07

n	Butilenos	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xileno+Estir.	Total
dc1	1.23	0.10	1.16	0.31	0.00	0.00	8.16
dc2	1.40	0.17	2.10	0.35	0.02	0.00	10.16
dc3	1.57	0.23	3.29	0.36	0.00	0.00	12.88
dc4	2.38	0.40	4.25	0.41	0.02	0.07	20.57
Pyrop	0.83	0.19	1.10	0.72	0.16	0.03	10.52



Universitat d'Alacant  
 Universitat de Alicante



Universitat d'Alacant  
de Alicante

Tabla 8.2.2b. - Pirólisis de polietileno de Dowlex en un lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal=700 °C. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	g PE/min	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Acetileno
dc5	9.448	1.02	1.18	5.47	0.86	3.57	0.00
dc6	7.312	1.27	1.47	6.50	0.90	4.72	0.00
dc7	3.853	2.78	3.12	14.40	1.77	10.06	0.01
dc8	3.536	2.41	2.50	13.35	1.37	9.68	0.01
dc9	1.800	3.63	3.66	18.69	1.92	13.62	0.00
dc10	1.613	4.53	4.78	23.28	2.51	16.21	0.00
dc11	1.247	4.49	4.40	22.52	2.39	15.94	0.01
dc12	0.806	6.94	6.39	26.05	3.47	24.49	0.02
Pyrop	-	2.54	0.64	10.75	0.29	1.09	0.08

n	Butilenos	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xileno+Estir.	Total
dc5	1.78	0.29	1.20	1.01	0.03	0.02	16.43
dc6	2.45	0.33	1.68	1.02	0.02	0.00	20.36
dc7	5.19	0.59	3.68	1.22	0.14	0.09	43.05
dc8	4.98	0.47	3.59	1.20	0.18	0.08	39.82
dc9	6.48	0.62	4.84	1.27	0.26	0.06	55.05
dc10	7.95	0.74	5.89	1.35	0.28	0.05	67.57
dc11	8.37	0.78	6.23	1.34	0.27	0.10	66.84
dc12	12.06	1.05	9.18	1.47	0.46	0.05	91.63
Pyrop	4.19	0.17	2.35	1.3	0.25	0.00	23.65

Tabla 8.2.2c.- Pirólisis de polietileno de Dowlex en un lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal=800 °C. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	g PE/min	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Acetileno
dc13	8.647	1.36	1.19	7.32	0.63	4.28	0.01
dc14	6.837	4.52	3.70	18.74	1.48	16.52	0.05
dc15	4.003	6.45	5.00	25.34	2.02	23.31	0.08
dc16	2.121	6.94	4.72	33.62	1.66	24.48	0.09
dc17	1.330	6.87	4.44	33.42	1.40	26.27	0.17
dc18	1.317	7.37	4.54	35.75	1.58	25.76	0.02
Pyrop	-	1.97	1.01	15.61	0.61	2.41	0.14

n	Butilenos	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xileno+Estir.	Total
dc13	1.85	0.19	1.50	2.01	0.01	0.00	20.35
dc14	6.83	0.40	5.74	2.15	0.01	0.09	60.23
dc15	9.98	0.60	8.16	2.71	0.34	0.05	84.04
dc16	9.63	0.46	8.23	2.78	0.59	0.09	93.29
dc17	8.57	0.42	9.58	3.32	0.63	0.08	95.17
dc18	8.90	0.45	9.17	3.36	0.65	0.10	97.65
Pyrop	3.87	0.38	3.72	2.15	0.31	0.00	32.18



Universitat d'Alacant  
de Alicante





Universitat d'Alacant  
 Universitat de Alicante

Tabla 8.2.2d.- Pirólisis de polietileno de Dowlex en un lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal=900 °C. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	g PE/min	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Acetileno
dc19	2.503	8.69	4.17	24.84	1.19	17.16	0.21
dc20	1.705	9.89	4.38	26.26	1.09	16.95	0.20
dc21	1.676	9.80	3.49	25.69	1.15	15.61	0.17
dc22	1.584	9.85	3.80	29.29	0.85	13.00	0.16
dc23	0.930	10.22	3.92	35.89	0.90	14.04	0.18
dc24	0.909	11.94	4.47	37.94	0.98	15.73	0.17
Pyrop	-	3.03	0.85	17.02	0.24	4.72	0.04

n	Butilenos	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	X+E	Total
dc19	6.67	0.27	4.44	1.61	0.10	0.05	69.40
dc20	5.58	0.23	4.59	1.71	0.09	0.05	71.02
dc21	5.86	0.28	5.25	1.86	0.11	0.11	69.38
dc22	4.22	0.24	4.53	1.91	0.08	0.03	67.96
dc23	4.90	0.34	4.39	2.01	0.10	0.06	76.95
dc24	4.85	0.20	4.70	2.00	0.13	0.00	83.11
Pyrop	1.28	1.54	2.71	2.16	0.39	0.00	32.06

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN CONTINUO

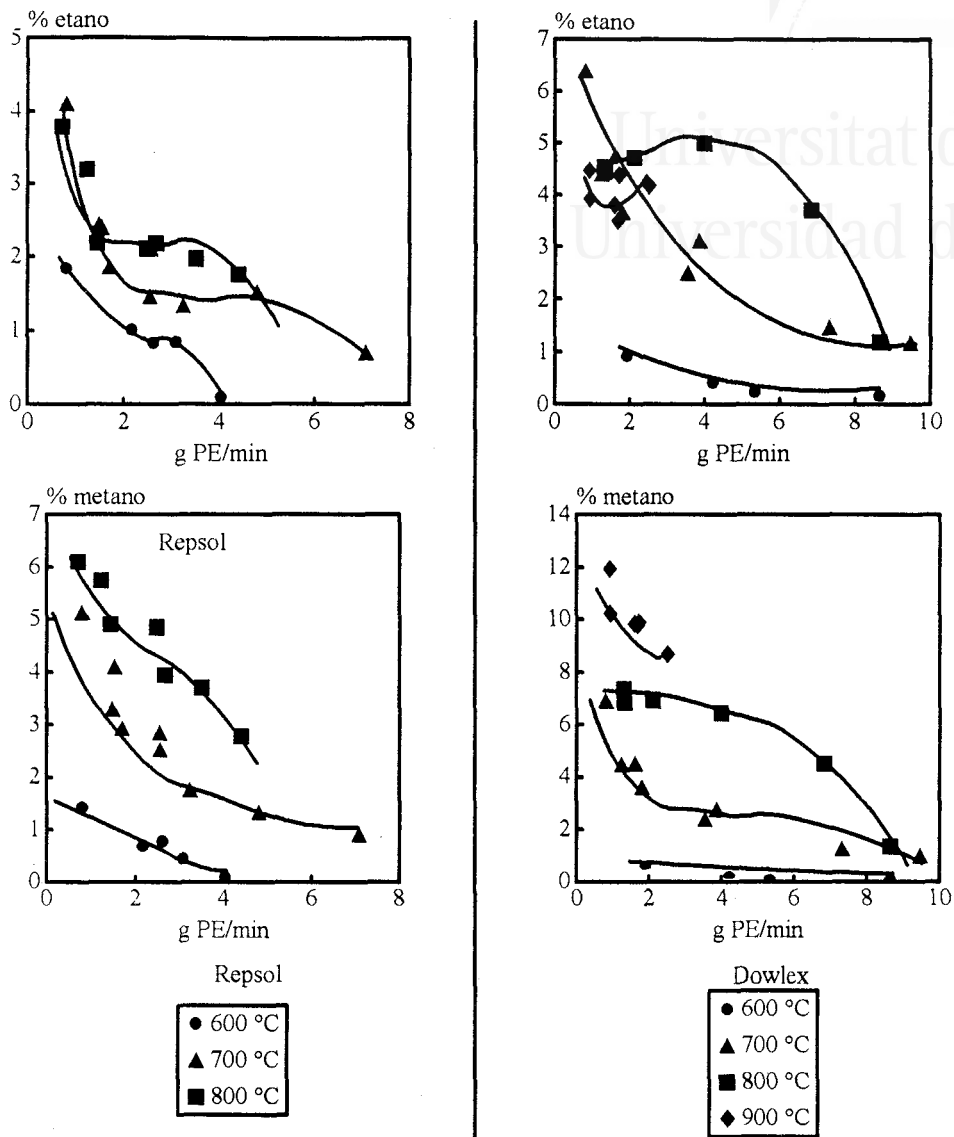


Figura 8.2.1.- Rendimiento de etano y metano en función del caudal alimentado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

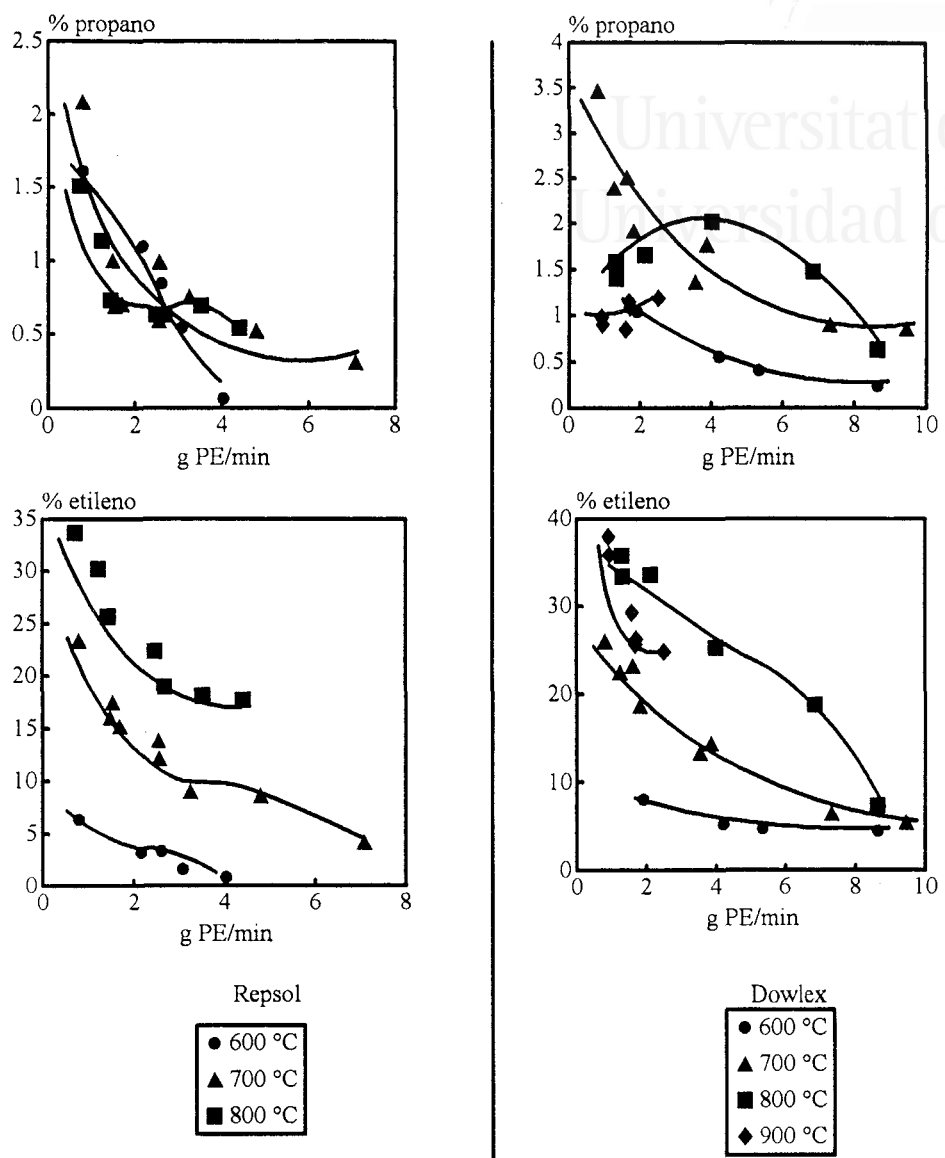


Figura 8.2.2.- Rendimiento de propano y etileno en función del caudal alimentado.

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN CONTINUO

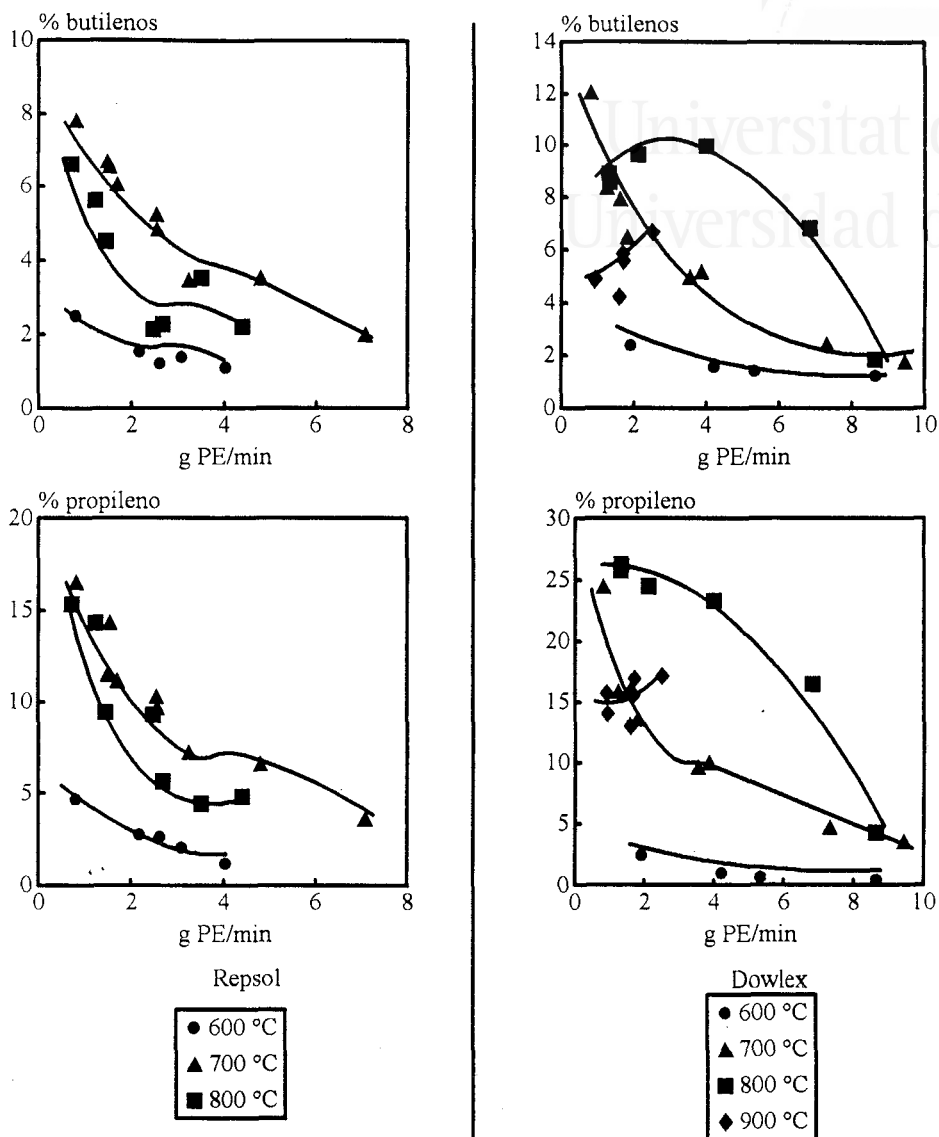


Figura 8.2.3.- Rendimiento de butileno y propileno en función del caudal alimentado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

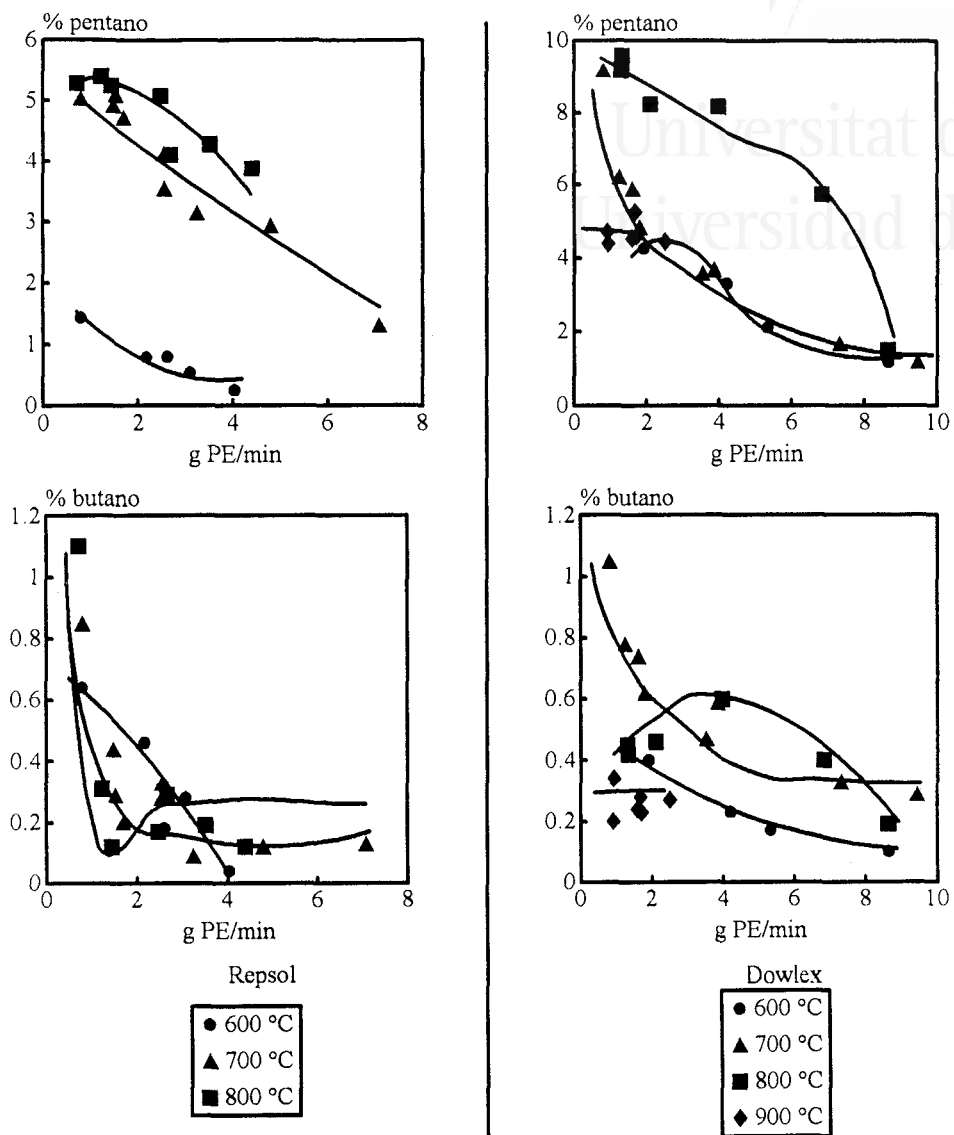


Figura 8.2.4.- Rendimiento de butano y pentano en función del caudal alimentado.

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN CONTINUO

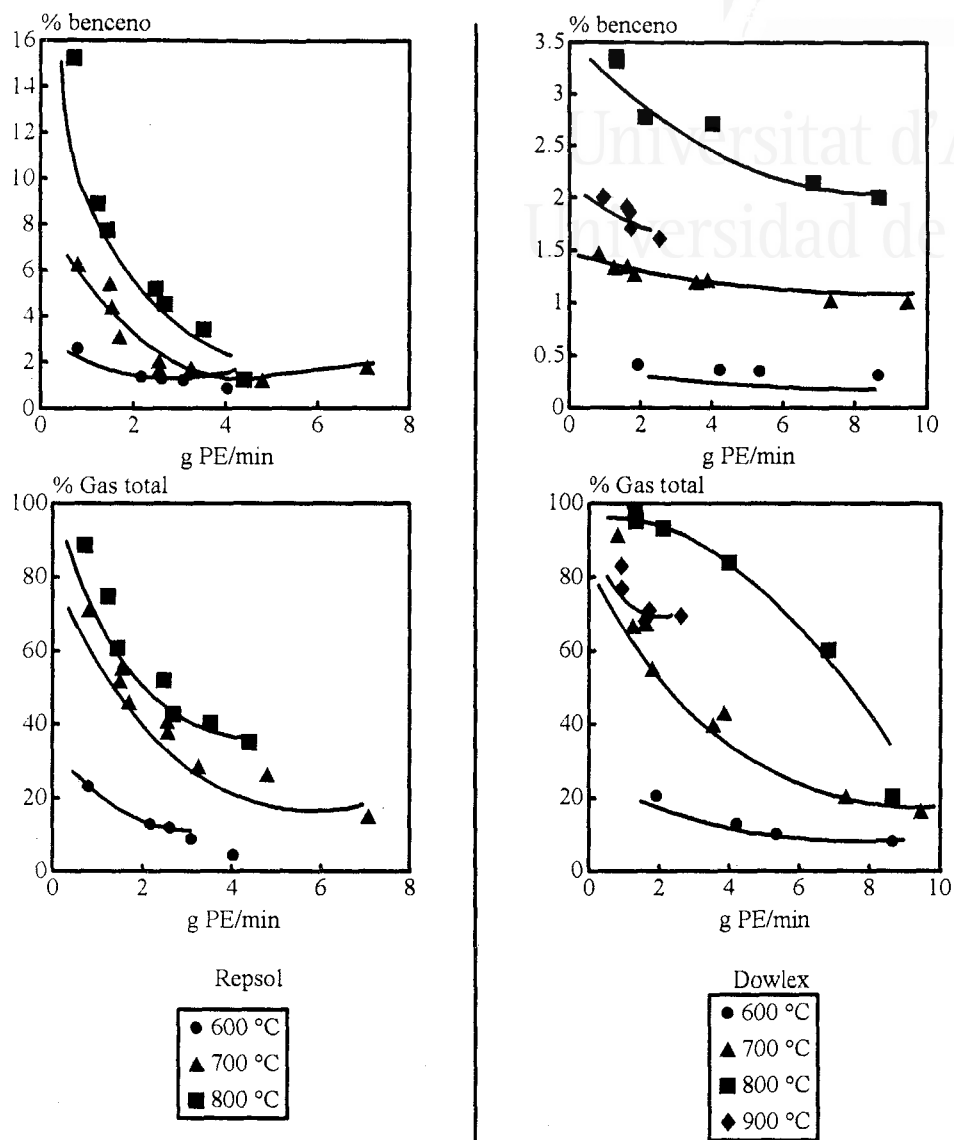


Figura 8.2.5.- Rendimiento de benceno y gas total en función del caudal alimentado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De las Tablas y Figuras anteriores se puede deducir lo siguiente para ambos tipos de polietilenos:

-El comportamiento de los compuestos individuales es el esperable teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la pirólisis en discontinuo, y que el tiempo de residencia aumenta al disminuir la cantidad de polietileno alimentada por minuto.

-Los rendimientos globales de los experimentos realizados a caudales de alimentación altos, pueden llegar a ser incluso menores que los obtenidos en el equipo analítico Pyroprobe 1000, indicando que el proceso de pirólisis primaria+craqueo de alquitranes y ceras se está produciendo en condiciones distintas a las nominales. Asimismo los rendimientos de cada compuesto a alimentaciones altas no se corresponden a los obtenidos en Pyroprobe.

-En general, los rendimientos de etileno son mayores que en discontinuo, y los de benceno y compuestos aromáticos son menores.

Las Figuras 7.3.12 a 7.3.20 (Capítulo anterior) presentan los logaritmos de los rendimientos obtenidos de cada compuesto frente al logaritmo del rendimiento de metano, junto a los datos correspondientes a la pirólisis en discontinuo. Teniendo en cuenta las tablas anteriores, se aprecia en estas figuras cómo los rendimientos obtenidos en continuo se asemejan más a los obtenidos en discontinuo conforme disminuye el caudal de alimentación.

Estos fenómenos podrían indicar que la pirólisis no está teniendo lugar a la temperatura a la que tiene lugar en discontinuo, y que esto se ve en algún modo influenciado por el caudal de alimentación.

Un primer factor a tener en cuenta podría ser que los termopares que controlan y miden la temperatura utilizados en el proceso por cargas no son los mismos que los utilizado en el proceso continuo.

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN CONTINUO

Este fenómeno se descartó al registrar con los dos termopares utilizados un experimento de calentamiento del horno, cuyos resultados se muestran en la Figura 8.2.11.

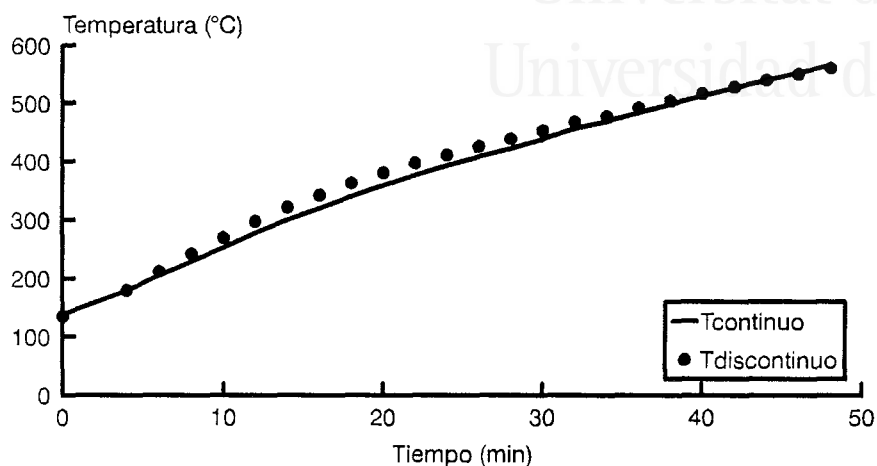


Figura 8.2.11.- Control de la temperatura por los dos termopares utilizados (Tcontinuo- temperatura registrada por el termopar utilizado en los experimentos en continuo, Tdiscontinuo- temperatura termopar discontinuo)

Otro factor a considerar sería que el perfil de temperaturas en la zona superior del reactor variase al cambiar el caudal de alimentación. Este fenómeno también se descartó al medir los perfiles de temperatura sin alimentar y durante dos experimentos distintos, y ver que el perfil se mantiene dentro de un margen, como se puede ver en la Figura 8.2.12.



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

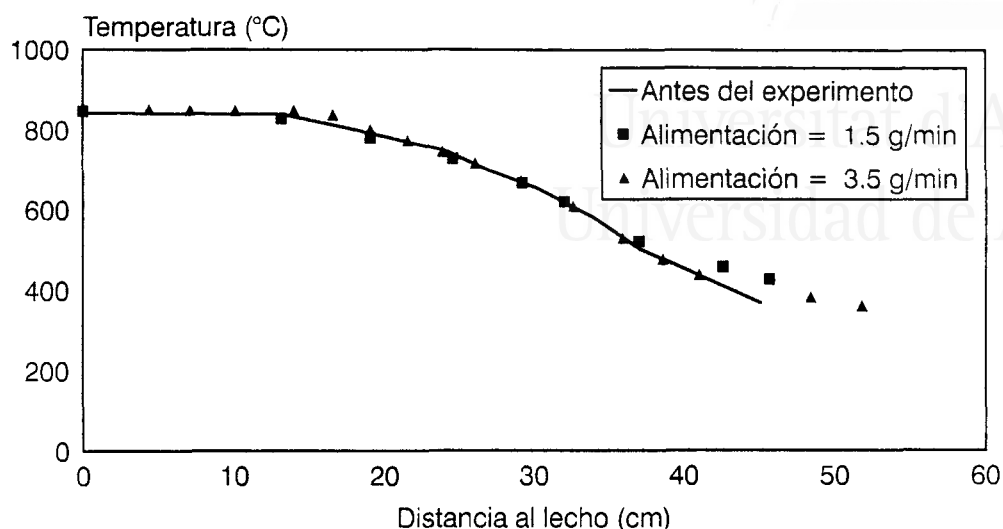


Figura 8.2.12.- Perfil de temperatura en distintos experimentos.

Todos estos fenómenos ponen de manifiesto que la pirólisis primaria se está produciendo a una temperatura sensiblemente distinta a la nominal, y que este cambio es menor conforme disminuye el caudal de alimentación. Este efecto puede ser debido a la mezcla no completa de las partículas de polietileno fundido con la arena. Esta conclusión se ve reforzada por el hecho, comentado anteriormente, de que se obtienen restos de polietileno fundido no pirolizado y mezclado con arena si se disminuye la velocidad del gas inerte. Así, la pirólisis primaria está teniendo lugar a temperatura menor que la nominal, y los volátiles producidos se están craqueando a la temperatura medida por el perfil. La temperatura de pirólisis primaria se acerca más a la temperatura nominal conforme disminuye el caudal alimentado.

A parte de las diferencias en los rendimientos totales, se puede apreciar en las tablas anteriores cómo el rendimiento primario (en Pyroprobe) de cada compuesto es distinto del obtenido en el reactor a tiempos de residencia cortos. Por ejemplo, el rendimiento de etileno es mayor y el de benceno menor en los experimentos en continuo. Este fenómeno podría explicarse en base a que la reacción primaria se está produciendo a una temperatura menor que la nominal, y la composición del gas esta-

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN CONTINUO

cionaria es el resultado del craqueo a una misma temperatura 'secundaria' de volátiles producidos a distintas temperaturas 'primarias'. Así, los volátiles producidos a distintas temperaturas deben de producir distintos rendimientos de los gases individuales.

Para confirmar esta hipótesis se programaron una serie de experimentos en un reactor tipo "semi-continuo de flujo laminar" conectado al equipo Pyroprobe 1000, cuyos resultados se muestran en la siguiente sección. Este estudio se ha realizado únicamente con el polietileno de Repsol, donde las diferencias son más significativas y los rendimientos de etileno y benceno son elevados.

## CRAQUEO DE VOLÁTILES PRODUCIDOS A DISTINTA TEMPERATURA PRIMARIA

### 8.3. CRAQUEO DE VOLÁTILES PRODUCIDOS A DISTINTA TEMPERATURA PRIMARIA

#### 8.3.1. Equipo experimental

Al estudiar las reacciones primarias de pirólisis se modificó la temperatura de pirólisis primaria en un equipo analítico Pyroprobe 1000 (Capítulo 6). Caballero (1995) estudió la influencia de la temperatura de una cámara secundaria de craqueo sobre el comportamiento de los gases primarios generados a una misma temperatura a partir de lignina. Sin embargo, no se conoce la influencia de la temperatura de generación (y por tanto composición de los gases primarios) en el craqueo posterior a una determinada temperatura; por ello, se decidió realizar el estudio siguiente, con objeto de explicar el diferente comportamiento observado en el reactor en continuo.

Para llevar a cabo el estudio de las reacciones secundarias de pirólisis se utilizó un reactor del tipo "semi-continuo de flujo laminar" conectado en serie con el equipo Pyroprobe 1000 diseñado anteriormente en el Departamento (Caballero, 1995), lo que permite la introducción directa de los alquitranes generados en la reacción primaria en el reactor, para su craqueo, y la entrada de los gases procedentes de la reacción secundaria directamente a un cromatógrafo de gases. El equipo consta de las siguientes partes:

- a) Equipo Pyroprobe 1000
- b) Reactor secundario.
- c) Horno eléctrico.
- d) Cromatógrafo
- e) Sistemas de recogida de datos.

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN CONTINUO

A continuación se detalla cada uno de los sistemas.

**a) Equipo Pyroprobe 1000**

El Equipo Pyroprobe 1000 ha sido descrito en el Capítulo 5.

**b) Reactor**

El reactor utilizado fue construido en acero refractario, y consta básicamente de tres partes como se muestra en la Figura 8.3.1.

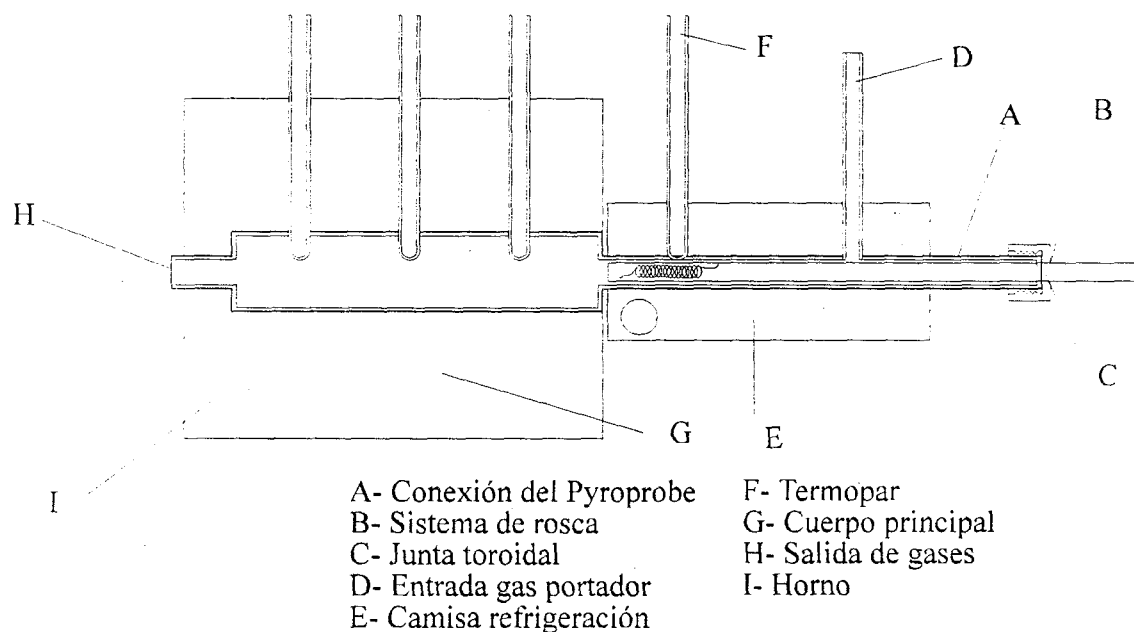


Figura 8.3.1.- Esquema del reactor secundario utilizado.

- 1) Adaptador de entrada a la sonda del Pyroprobe y entrada de gas portador.
- 2) Cuerpo principal del reactor -zona de reacción-.

## CRAQUEO DE VOLÁTILES PRODUCIDOS A DISTINTA TEMPERATURA PRIMARIA

3) Zona de salida de gases y conexión con el inyector del cromatógrafo.

La zona de adaptación con el Pyroprobe (A) consta de un tubo fino de 6 mm de diámetro interno y 15 cm de longitud, de tal manera que queda muy poco espacio libre entre las paredes del reactor y las sonda del Pyroprobe. El cierre de la conexión entre el Pyroprobe y el reactor se realiza mediante un sistema de rosca (B) en el que se ha introducido una junta toroidal de silicona (C). Dicho sistema permite mantener la sonda del Pyroprobe con la muestra en el extremo exterior del tubo de conexión (y por lo tanto prácticamente a temperatura ambiente), mientras se estabiliza el cromatógrafo, se alcanza un perfil de temperaturas estacionario, y se purga el aire que haya podido entrar en el sistema como consecuencia de la introducción de la muestra.

La entrada de gas portador al reactor se realiza a través del conducto (D) (de 1.5 mm de diámetro) por la parte más alejada del horno. Como gas portador se utilizó helio, desviando la entrada de gas al cromatógrafo de gases y obligándolo a atravesar todo el sistema antes de entrar de nuevo al cromatógrafo. Esto permite utilizar el sistema de control de flujo del propio cromatógrafo sin necesidad de equipos adicionales.

Puesto que la reacción primaria se produce justo en la entrada a la zona principal al reactor, se ha introducido también una camisa (E) que permite la refrigeración con agua o aire de la zona donde se van a producir las reacciones primarias de pirólisis, y un termopar (F) tipo K (cromel-alumel) para controlar la temperatura en dicha zona.

El cuerpo principal del reactor (G) es un tubo cilíndrico de 15 mm de diámetro interno y 155 mm de longitud. En la parte superior se sitúan tres termopares tipo K equiespaciados a lo largo de todo el reactor. Entre el cuerpo principal del reactor (G) y la zona de reacción primaria (A) hay colocada una rejilla.

La zona de salida de gases (H) es simplemente un estrechamiento brusco del reactor, justo donde termina la zona calefactada, para conec-

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN CONTINUO

tar con una conducción de 1.5 mm de diámetro interno que lleva los gases, arrastrados por el portador, directamente a la entrada del inyector del cromatógrafo.

### **c) Horno eléctrico**

El cuerpo principal del reactor está totalmente cubierto por un horno eléctrico (I), (170 x 340 x 340 mm) que se puede separar en dos mitades, y diseñado especialmente para encajar en el cuerpo principal del reactor. El horno permite alcanzar temperaturas de hasta 1000°C. La potencia del horno se regula a través de un controlador Philips de temperatura KS 4290. El termopar de control está situado dentro del horno, lo más cerca posible de la resistencia. Este hecho dificulta la selección de una determinada temperatura dentro del reactor. No obstante dado que entre el reactor y la resistencia hay una importante diferencia de temperaturas, es importante mantener en todo momento un control riguroso sobre la temperatura que alcanza la resistencia del horno, para evitar que se supere la máxima temperatura (unos 1100°C) que es capaz de soportar.

### **d) Cromatógrafo de gases**

Las condiciones cromatográficas fueron las mismas que las utilizadas para los diferentes apartados de esta Investigación. La entrada de gases al inyector del cromatógrafo se produce a través de una pequeña aguja capilar conectada con la salida del reactor. Cabe destacar únicamente el ensanchamiento de los picos cromatográficos como consecuencia de la dispersión dentro del reactor.

### **e) Sistemas de recogida de datos**

Los cromatogramas resultantes se recogen en un registrador Shimadzu C-R6A Chromatopac el cual está a su vez conectado con un orde-

## CRAQUEO DE VOLÁTILES PRODUCIDOS A DISTINTA TEMPERATURA PRIMARIA

nador PC. Los termopares -todos ellos tipo K (cromel-alumel)- están conectados a un registrador con 4 canales de entrada modelo SP25 de la casa Digitron Instruments, lo que permite un registro continuo de temperaturas de todos los termopares y por lo tanto asegurar que se ha alcanzado un perfil estacionario de temperaturas.

### 8.3.2. Procedimiento experimental

A continuación se describe el desarrollo de un experimento en el sistema Pyroprobe-reactor secundario-cromatógrafo.

En primer lugar se deben elegir las condiciones a las que se va a producir la reacción primaria. Se han elegido temperaturas entre 500 y 800 °C, 20 segundos de tiempo nominal de pirólisis, y 20°C/ms de velocidad de calefacción nominal.

La cantidad de muestra utilizada fue de 1 mg aproximadamente, para todos los experimentos, de polietileno de Repsol. La muestra se introduce dentro del tubo de cuarzo y éste a su vez dentro de la espira de platino en la sonda del Pyroprobe 1000, de forma totalmente análoga a lo expuesto para el estudio de las reacciones primarias. La sonda del Pyroprobe se introduce en el reactor secundario pero manteniéndola en el extremo más exterior del tubo de conexión Pyroprobe-reactor para evitar que se produzca ningún tipo de reacción, y refrigerando con agua para evitar que el material funda.

Previamente se han seleccionado las condiciones cromatográficas y la temperatura nominal del horno, que se eligió 750 °C, temperatura a la que, con tiempos de residencia de unos 50 segundos (Caballero, 1995), se consigue el craqueo total de los alquitranes y ceras, según lo expuesto en el apartado 7.3.5. Posteriormente se introduce la sonda del Pyroprobe hasta el fondo del tubo de conexión y se procede a la pirólisis. La sonda ha de estar en la zona inicial del reactor, donde la temperatura es elevada, para evitar la condensación de ceras y alquitranes en la zona donde se produce la pirólisis.

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN CONTINUO

Los gases primarios son arrastrados por el gas portador a lo largo de todo el reactor secundario, donde se craquean, y de ahí pasan directamente al cromatógrafo de gases para su análisis.

Para asegurar la reproducibilidad de los resultados, cada experimento fue repetido al menos dos veces, utilizándose como dato final la media de los diferentes experimentos.

### 8.3.3. Resultados

En la Tabla 8.3.1 se muestran los resultados obtenidos para las cuatro temperaturas primarias estudiadas, junto con los datos obtenidos en Pyroprobe 1000 sin el reactor secundario. También se muestran las diferencias de los rendimientos.

El rendimiento en gases totales obtenido cuando se acopla el reactor secundario a 750 °C no es del 100 %, posiblemente debido a pequeñas pérdidas en forma de alquitranes o ceras retenidos o no pirolizados, o a compuestos no analizados.

Se muestra asimismo la diferencia entre los rendimientos obtenidos en la reacción primaria y la reacción primaria+secundaria.

En las Figuras 8.3.1 y 8.3.2 se presenta la variación de los rendimientos de cada compuesto con la temperatura primaria. Como se puede apreciar, las diferencias son bastante importantes, como cabría esperar, y el rendimiento en etileno, en general, disminuye al aumentar la temperatura a la que se llevan a cabo las reacciones primarias, aumentando el rendimiento de benceno.



Tabla 8.3.1.- Pirólisis de polietileno de Repsol en Pyroprobe y con reactor secundario.

T	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Acetileno	Butileno	Butano	Pentano	Benceno	Total
Reactor secundario a 750 °C:											
500	2.00	0.77	27.29	0.36	6.36	0.03	3.40	0.30	7.30	37.25	85.07
600	3.43	1.27	21.55	0.85	6.87	0.14	2.49	0.40	7.26	44.55	88.81
700	5.09	1.63	19.06	0.87	5.79	0.02	2.00	0.50	6.36	45.34	86.66
800	3.78	0.72	22.73	0.23	7.83	0.01	3.74	0.16	8.72	41.94	89.85
Pyroprobe 1000 sin reactor secundario:											
500	0.09	0.13	0.64	0.19	0.37	0.00	0.35	0.04	0.21	0.09	2.12
600	0.87	0.66	6.08	0.35	2.65	0.00	1.53	0.28	1.68	0.29	14.39
700	3.10	0.89	15.11	0.31	3.75	0.03	1.77	3.98	2.49	1.88	33.30
800	1.67	0.76	22.65	0.46	2.59	0.04	1.58	2.57	1.68	2.34	36.33
Diferencia rendimientos [(primaria+secundaria)-primaria]:											
500	1.91	0.63	26.65	0.17	6.00	0.03	3.05	0.27	7.09	37.16	82.95
600	2.56	0.62	15.47	0.51	4.23	0.14	0.95	0.12	5.58	44.25	74.42
700	1.99	0.74	3.95	0.56	2.04	0.00	0.23	-3.48	3.87	43.46	53.37
800	2.12	-0.05	0.08	-0.23	5.24	-0.03	2.16	-2.41	7.04	39.60	53.52

PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN CONTINUO

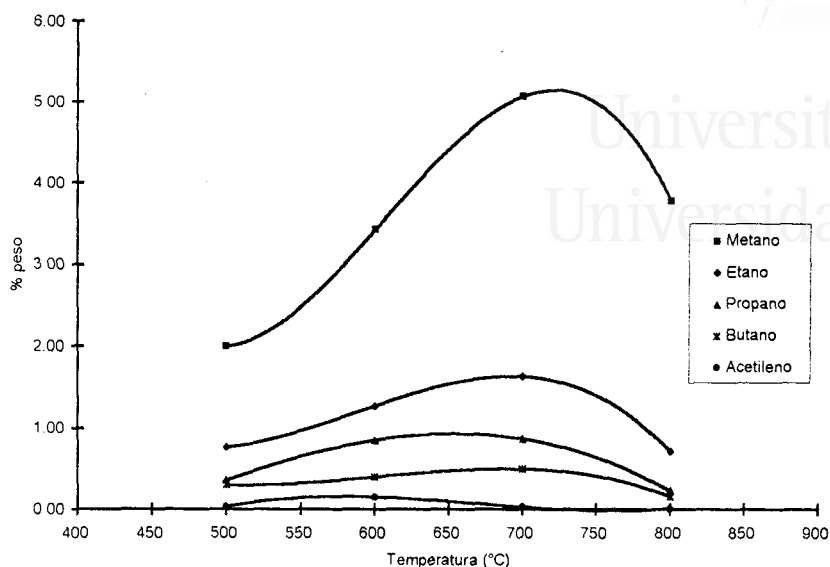


Figura 8.3.2a.- Composición del gas de pirólisis en función de la temperatura primaria. Temperatura nominal en reactor secundario=750 °C.  
Metano, etano, propano, acetileno y butano.

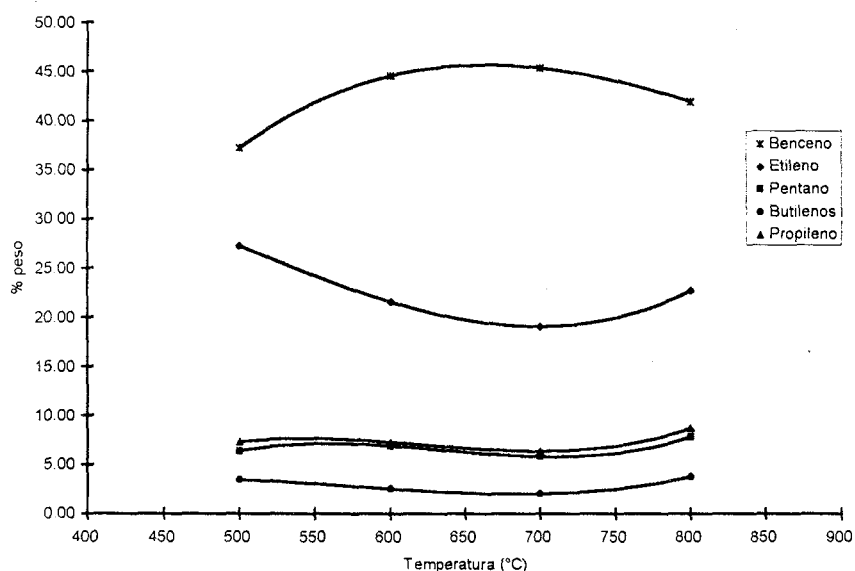


Figura 8.3.2b.- Composición del gas de pirólisis en función de la temperatura primaria. Temperatura nominal en reactor secundario=750 °C.  
Etileno, propileno, butilenos, pentano y benceno.

## CRAQUEO DE VOLÁTILES PRODUCIDOS A DISTINTA TEMPERATURA PRIMARIA

Los comportamientos de los distintos compuestos se pueden observar en las figuras y tablas correspondientes.

Como se ha comentado, en general, los rendimientos de etileno obtenidos en el reactor de lecho fluidizado en continuo son ligeramente mayores que los esperados, a todas las temperaturas. El efecto contrario se observa con el benceno. Según las gráficas y tablas anteriores se puede suponer que el etileno y el benceno (en general, todos los gases) se están produciendo en el reactor continuo a partir de alquitranes y ceras generados a menor temperatura, con lo que, por una parte, se producirá más etileno, y por otra, se producirá menos benceno.

Este hecho se pone de manifiesto claramente en la Tabla 8.3.1, donde se muestran las diferencias entre el rendimiento (primario+secundario) y el rendimiento primario, es decir, el rendimiento proveniente de la reacción secundaria: los alquitranes producidos a 500 °C pueden aumentar el rendimiento en etileno un 26 % aproximadamente, y el de benceno un 37 %, mientras que los alquitranes producidos a 700 °C contribuyen con un 3.7 % de etileno y un 43 % de benceno.

Según los datos aportados, la temperatura de generación de los alquitranes y ceras ha de disminuir al aumentar el caudal de alimentación.

No se ha realizado un estudio cinético de la pirólisis en continuo por no tener suficientes datos y no existir seguridad en cuanto a la temperatura a la que se produce la pirólisis, que, como se ha expuesto, es función del caudal de alimentación. Esta temperatura dependerá asimismo del carácter endotérmico de la pirólisis, de la potencia suministrada por los hornos, de la transmisión de calor, ... Por otra parte, la descomposición de los alquitranes y ceras generados, como se ha visto, es función, como cabría esperar, de la temperatura a la que se han generado.

## PIRÓLISIS DE POLIETILENO EN R.L.F. OPERACIÓN EN CONTINUO

En discontinuo se realizó este estudio puesto que se consideró un sólo parámetro de ajuste para el calentamiento del sólido a pirolizar. Asimismo se supuso que la temperatura de pirólisis primaria no depende de la cantidad de polietileno descargada (al ser pequeña, entre 0.2 y 3 g), y se supuso que todos los alquitranes y ceras se descomponen de la misma forma y en la misma extensión.

### 8.4. COMPARACIÓN CON LA BIBLIOGRAFÍA

Kaminsky (1992b) optimiza el caudal de gas fluidizante y el caudal de alimentación con el objetivo de maximizar la producción de etileno a 750 °C, en la pirólisis en continuo de polietileno en reactor de lecho fluidizado (escala planta piloto) y usando como gas fluidizante el gas de pirólisis.

Este óptimo es cercano al 30 % y es obtenido tanto a alimentaciones bajas ( $\approx 50$  g/min) como a altas ( $\approx 360$  g/min), obteniendo menos rendimiento a alimentaciones intermedias. El mismo efecto encuentra en cuanto al caudal de gas fluidizante: si éste es bajo ( $\approx 24$  Nm<sup>3</sup>/h) o si es alto ( $\approx 40$  Nm<sup>3</sup>/h) el rendimiento en etileno es alto, pero no a caudales intermedios.

En la Tabla 8.4.1. se reproducen los resultados obtenidos por Kaminsky (1992b) variando la temperatura y alimentación.

## COMPARACIÓN CON BIBLIOGRAFÍA



Tabla 8.4.1.- Pirólisis de polietileno en función de temperatura y alimentación (Kaminsky, 1992b).

	Temperatura (°C)			
	720	780	720	780
Alimentación (g/min)	153	153	320	320
Metano (% peso)	23.2	22.0	19.9	25.7
Etileno (% peso)	26.2	28.0	26.4	17.0
Propileno (% peso)	5.3	1.0	11.3	1.2
Benceno (% peso)	16.9	23.0	14.3	16.5

En todo caso, los rendimientos aquí obtenidos son cercanos, o incluso ligeramente superiores, a los obtenidos por este investigador, pero se trabaja a caudales de alimentación menores.

No se ha encontrado en bibliografía ninguna otra referencia que estudie la pirólisis en continuo de polietileno en lecho fluidizado.



## 8.5. CONCLUSIONES

Del estudio realizado en planta de pirólisis en continuo de polietileno y del realizado en un reactor secundario acoplado a Pyroprobe 1000 se pueden deducir la siguientes conclusiones:

1. La diferencia más importante entre la pirólisis de polietileno de Dowlex y de Repsol es que el primero proporciona una menor cantidad de compuestos aromáticos.

2. Los rendimientos de los productos resultantes de la pirólisis en continuo son similares a los obtenidos en el proceso en discontinuo, si bien cuando el caudal de alimentación es alta, el rendimiento total puede ser menor que el obtenido en pirólisis primaria y el de cada compuesto individual no coincide con el rendimiento primario.

3. La pirólisis primaria tiene lugar a una temperatura menor que la programada, y es tanto menor cuanto mayor es el caudal de alimentación.

4. Los alquitranes y ceras obtenidos a distintas temperaturas primarias se descomponen de forma diferente en productos distintos, aumentando la cantidad de etileno y disminuyendo la cantidad de benceno conforme aumenta la temperatura de pirólisis secundaria.



## **9. PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS USADOS EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO**

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### **9.1. INTRODUCCIÓN: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y OBJETIVOS**

El reciclado de residuos de plásticos y caucho está siendo cada día más importante, en cuanto que el vertido y la combustión son menos económicos, y la aceptación de éstos está decreciendo (Kaminsky, 1992; Gray et al., 1985). Por otra parte, la mayoría de los plásticos se fabrican a partir del petróleo y tienen un gran potencial como fuentes de hidrocarburos. Aparte del reciclado directo de homopolímeros, la pirólisis de plásticos mezclados o contaminados está siendo una vía interesante del reciclado de polímeros (Bevis, 1982).

La producción mundial de neumáticos está aumentando continuamente, y se estima que es alrededor de 1.97 millones de toneladas en la comunidad europea en 1990, y 2.8 millones de toneladas en los Estados Unidos en 1992 (Schnecko, 1994).

La investigación en la pirólisis de caucho natural comenzó en los años 20. Los trabajos iniciales fueron llevados a cabo con el objetivo de regenerar el monómero del caucho natural, el isopreno. El efecto de la presión fue estudiado por Standinger y Fritschi (1922), quienes mostraron

## PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

que la destilación a 275-350°C y a 0.1 mm Hg produce un 63.5 % de una fase líquida, la mitad de la cual consiste en isopreno y su dímero dipenteno.

Standinger y Geiger (1946) destilaron caucho en una atmósfera inerte a 1 atm. Así consiguieron aumentar el peso de la fase líquida, compuesta principalmente por dímeros de isopreno como limoneno y otros terpenos monocíclicos. Los autores también encuentran ciclohexadieno y metil-ciclohexadieno en la fase líquida.

Kato y Someshima (1935) pirolizaron una disolución de caucho en aceites pesados (T=310-390 °C, P=20-500 atm). Los productos de reacción consistieron principalmente en aceite craqueado, bitumen, carbón y gas.

Desde entonces, la investigación se ha dividido en varias áreas nuevas, en un intento de descubrir nuevas vías para convertir el caucho en un líquido combustible y en fuel. Un método es la aromatización de los productos generados por pirólisis primaria. Oro, Han y Zlatkis (1967) pirolizaron isopreno a temperaturas entre 300 y 1000 °C. La influencia de la temperatura en la composición del producto de reacción es muy importante. Mientras que los componentes alifáticos predominan en la fase líquida a temperaturas bajas, a mayores temperaturas los productos de reacción son principalmente aromáticos y consisten principalmente en naftaleno, metilnaftalenos, xilenos y trimetilbencenos, junto con tolueno. La pirólisis produce el máximo rendimiento de compuestos aromáticos a temperaturas entre 700 y 800 °C.

Hasta 1974 el interés en la fase sólida resultante de la pirólisis no fue muy grande. La mayoría de los estudios posteriores se centran en la recogida de esa fase con vista a usarla en el tratamiento de aguas residuales una vez activada. Este aspecto fue puesto de relieve por Tanaka y Gomyo (1972), Jo y Yoda (1973), Songa (1974), Ishibashi et al. (1973), Kudo (1973) y Merchant y Petrich (1992, 1993).

Un gran número de métodos de pirólisis han sido o están siendo de-



## INTRODUCCIÓN

sarrollados a escala piloto o industrial (Cypres y Bettems, 1989).

En muchos procesos comerciales o planta piloto de pirólisis de neumáticos, los gases han sido usados para calentar el reactor, valores de poder calorífico entre 34.6 y 40.0 MJ/m<sup>3</sup> han sido encontrados (Collin et al., 1978; Kaminsky et al., 1979).

Algunos autores han puesto de manifiesto la importancia del tiempo de residencia en la pirólisis de neumáticos. Por ejemplo, Cypres y Bettems (1989), pirolizando neumáticos enteros en un horno de pirólisis con craqueo posterior, detectaron un aumento en la producción de naftaleno conforme aumenta el tiempo de residencia, junto con un decrecimiento en la fase líquida y un aumento en benceno.

La temperatura es, sin duda, la variable más estudiada. La máxima producción de fracción líquida, por ejemplo, se consigue a 415 °C (con un 56.6 % en peso) según Roy y Unsworth (1989) usando un reactor a vacío, a 600 °C (40.0 %) según Kaminsky y Sinn (1980a) en un reactor de lecho fluidizado, y a 850°C (32.5 %) según Williams et al. (1993a) en un reactor discontinuo. Por otra parte, la fracción máxima de aceites es 58.8 % para Williams et al. (1990), 53.0 % para Kawakami et al. (1980) y 23 % para Collin (1980).

Kaminsky y Sinn (1980a) encontraron un aumento en la producción de metano, hidrógeno y otros hidrocarburos gaseosos cuando aumenta la temperatura entre 640 y 840 °C.

De acuerdo con Williams et al. (1993a), en una unidad de pirólisis discontinua de neumáticos enteros, la cantidad de hidrógeno en los líquidos disminuye si aumenta la temperatura, y aumenta en la fase líquida según Kaminsky (1985b). La cantidad de metano y benceno aumentan igualmente en la fase gaseosa (Kaminsky, 1980b).

La fracción sólida (char) decrece conforme aumenta la temperatura entre 300 y 720 °C (Williams et al., 1993b). A temperaturas bajas (por debajo de 500 °C), se produce fase líquida, pero no mucho gas. A mayor

temperatura se producen más aromáticos ligeros y mayores cantidades de gas.

No se han encontrado investigaciones que presenten un análisis exhaustivo de la influencia de las diferentes condiciones de operación en los rendimientos de los compuestos más importantes formados.

En este capítulo se estudia la producción de gas a partir de neumáticos usados y troceados por pirólisis en un reactor de lecho fluidizado, donde tienen lugar las reacciones primarias y secundarias. Los resultados se comparan con los obtenidos en un equipo analítico Pyroprobe 1000, donde, como se comentó en el Capítulo 6, el tiempo de residencia de los volátiles en la zona caliente es muy pequeño, y por lo tanto, las reacciones secundarias tienen lugar en poca extensión (García et al., 1992; Conesa et al., 1994a, 1994b, 1996).

Los siguientes aspectos son considerados en este apartado:

- Influencia de la temperatura de pirólisis en los rendimientos de los compuestos obtenidos por pirólisis de neumáticos.
- Influencia del tiempo de residencia de los volátiles en la zona caliente del reactor en los rendimientos de los compuestos obtenidos a partir de la pirólisis de neumáticos.
- Análisis y discusión de la correlación de los diferentes rendimientos de productos.
- Comparación de los resultados con los obtenidos en el equipo Pyroprobe 1000.

## MATERIALES Y EQUIPO EXPERIMENTAL



Universitat d'Alacant  
 Universitat de Alicante

## 9.2 MATERIALES Y EQUIPO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental y los equipos utilizados han sido descritos previamente en los capítulos 6 y 7 para el estudio de los productos obtenidos por pirólisis de polietileno.

Las temperaturas a las que se ha realizado la pirólisis son 600, 700, 800 y 900 °C. Para el reactor de lecho fluidizado se eligieron las mismas condiciones de fluidización que para la pirólisis de polietileno, es decir, unas tres veces la velocidad mínima de fluidización a la temperatura nominal.

El neumático original (DUNLOP SP LE MANS 165/60R14 75H) fue troceado en piezas pequeñas de un diámetro medio de 5 mm. El análisis elemental del neumático fue llevado a cabo en un Instrumento Carlo Erba, modelo CHNS-O EA110. La temperatura del horno fue 1020 °C, llevando a cabo la combustión con oxígeno puro. El standard usado fue sulfanilamida y el peso de la muestra fue de 2 mg. Los resultados se muestran en la Tabla 9.2.1.

Tabla 9.2.1.- Análisis elemental del neumático usado en este trabajo.

	% peso
C	83.55
H	7.81
N	0.39
S	1.48
O (por diferencia)	6.77
Ceniza	8.23

**Composición del gas:** Los compuestos gaseosos obtenidos fueron identificados y cuantificados con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14A usando dos detectores (TCD y FID) y cuatro columnas: a) Columna de Alúmina (2m × 1/8") para analizar metano, etano, etileno, propano, propileno, butano, butileno, 1,3-butadieno, pentano y benceno (detector FID); b) Columna Petrocol<sup>TM</sup>MA (20" × 1/8") para tolueno y xile-

## PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

nos+estireno (detector FID); c) Columna Porapak R (2m × 1/8") para H<sub>2</sub>S (detector TCD); y d) Columna Carbosieve SII (4m × 1/8") para H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> (detector TCD). Mas detalles en cuanto al método de análisis se encuentran en el Apéndice A.

**Composición del aceite:** Los aceites o alquitranes obtenidos fueron fraccionados en diferentes tipos de compuestos por medio de cromatografía líquida en columna. Se utilizaron columnas rellenas de sílice con el absorbente RP18, precalentadas durante dos horas a 90 °C. La columna fue secuencialmente eluida con pentano, benceno, acetato de etilo y metanol para producir las fracciones alifática, aromática, oxigenada y polar, respectivamente, usando el método desarrollado por Williams et al. (1994a). Cada fracción fue secada con nitrógeno y pesada para determinar la composición.

El intervalo de peso molecular de los alquitranes se determinó por Cromatografía de exclusión. El sistema usa tetrahidrofurano como fase móvil, una mini-columna mantenida a 0°C para minimizar interacciones disolvente-soluto y mejorar la eficiencia, y un sistema de detección dual que incorpora un detector de índice de refracción sensible a todos los hidrocarburos y un detector de ultravioleta a 254 nm sensible a los compuestos aromáticos. El sistema se calibra con estándares de poliestireno. El intervalo del sistema es desde una masa nominal de 50 hasta 10000.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## 9.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 9.3.1. Experimentos realizados en Pyroprobe 1000

Se realizaron varios experimentos en el equipo analítico Pyroprobe 1000 con el objetivo de determinar los rendimientos de los productos primarios de pirólisis.

Las condiciones usadas fueron: velocidad de calefacción nominal: 20000 °C/s; tiempo de pirólisis: 20 s; temperatura de pirólisis: 600, 700, 800 y 900 °C; temperatura de la interfase: 200 °C; masa de muestra: 0.5 a 1.0 mg. En la Tabla 9.3.1 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 9.3.1.- Rendimientos (% peso muestra seca) de los compuestos gaseosos obtenidos en Pyroprobe 1000.

T	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Acetileno
600 °C	0.05	0.02	0.04	0.05	0.03	0.00
700 °C	0.15	0.08	0.21	0.05	0.2	0.01
800 °C	0.17	0.23	0.11	0.04	0.45	0.01
900 °C	0.19	0.10	0.18	0.02	0.02	0.02

T	Butileno	Butano	Pentano	Benceno	Tolueno	Xil.+Estir.
600 °C	0.33	0.00	0.11	0.00	0.11	0.02
700 °C	0.89	0.02	0.13	0.07	0.15	0.27
800 °C	1.41	0.05	0.11	0.23	0.19	0.73
900 °C	2.80	0.03	0.15	0.56	0.20	0.12

T	Hidrógeno	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	Butadieno	Gas total
600 °C	0.00	0.33	0.73	0.02	5.28	7.12
700 °C	0.01	0.45	0.90	0.05	3.71	7.35
800 °C	0.02	0.51	1.21	0.01	1.15	6.63
900 °C	0.05	0.62	1.25	0.00	1.24	7.55

### **9.3.2 Influencia de la temperatura y el tiempo de residencia en los rendimientos de los productos de la pirólisis de neumáticos**

Con el objetivo de estudiar los rendimientos máximos de gases que pueden obtenerse a partir de la pirólisis de neumáticos, se realizaron 58 experimentos a cuatro temperaturas (600, 700, 800 y 900 °C) en el reactor de lecho fluidizado. Los rendimientos de metano, etano, etileno, propano, propileno, acetileno, butano, butilenos, pentano, 1,3-butadieno, benceno, tolueno y xilenos + estireno fueron determinados en cada experimento. Los rendimientos de hidrógeno, CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S se analizaron en experimentos seleccionados.

En cada experimento se modificó la altura del lecho (o la cantidad de arena en el reactor) y la cantidad de muestra descargada. De esta forma se modifican los valores de "V" (de la parte superior libre del reactor) y "m" (cantidad de neumático descargada). El peso de neumático descargado varía entre 0.2 y 5 gramos.

En la Tabla 9.3.2 se muestran los resultados obtenidos en cada experimento.

Las Figuras 9.3.1 a 9.3.5 muestran la variación del rendimiento de algunos de los compuestos analizados frente a la relación V/m a las cuatro temperaturas nominales.

En estos gráficos, al igual que en los mostrados anteriormente para el polietileno, las reacciones primarias están representadas en V/m=0 según los resultados obtenidos en Pyroprobe 1000.

*Tabla 9.3.2a.* - Pirólisis de neumáticos en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 600 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 600-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Arena (g)	Muestra (g)	V/m (cc/g)	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Acetileno	Butileno	Butano
n1	920	1.9840	491	1.38	0.79	1.62	0.31	1.66	0.02	4.44	0.05
n2	200	0.7290	1999	1.31	0.66	2.00	0.25	1.80	0.04	2.71	0.06
n3	200	1.4570	1000	1.25	0.79	1.14	0.28	1.51	0.03	2.23	0.07
n4	200	0.2610	5585	1.70	0.62	2.31	0.17	2.04	0.06	3.98	0.03
n5	200	0.4880	2987	2.00	0.78	2.51	0.21	2.20	0.06	3.81	0.04
n6	200	0.3620	4027	2.61	0.88	3.29	0.23	2.38	0.08	4.89	0.02
n7	200	0.9740	1497	1.61	0.80	2.04	0.24	1.90	0.04	3.97	0.09
n8	200	0.7490	1946	2.29	0.87	2.74	0.27	1.75	0.04	4.73	0.10
n9	950	0.6980	1339	1.45	0.78	1.24	0.34	1.32	0.02	2.39	0.06
n10	950	4.5090	207	1.07	0.66	1.19	0.26	1.20	0.03	2.57	0.10
n11	950	2.5730	363	1.24	0.71	1.47	0.26	1.43	0.04	3.24	0.10
n12	950	2.1340	438	1.05	0.19	1.20	0.19	1.41	0.01	2.25	0.03
n13	200	2.2200	657	1.63	0.77	1.78	0.23	1.73	0.03	3.45	0.10
n14	200	3.2130	454	1.30	0.90	2.10	0.36	1.55	0.04	4.07	0.13
n15	300	0.2360	5895	1.61	0.63	2.33	0.16	1.89	0.07	2.41	0.06
n16	950	2.2780	410	1.32	0.64	1.60	0.20	1.46	0.03	2.89	0.08
n17	950	1.7300	540	0.86	0.46	0.98	0.16	0.97	0.02	2.29	0.08

Tabla 9.3.2a(cont.) - Pirólisis de neumáticos en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 600 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 600-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Pentano	Benceno	Tolueno	Xil.+Estir	Hidrogeno	CO	CO2	H2S	Butadieno	Total
n1	1.16	1.37	2.51	3.77	nd	nd	nd	nd	3.00	22.08
n2	1.03	2.03	3.52	4.34	nd	nd	nd	nd	3.22	22.97
n3	1.02	1.42	2.86	3.09	0.04	0.91	2.55	0.30	3.26	22.75
n4	1.37	3.11	2.98	4.25	nd	nd	nd	nd	2.15	24.77
n5	1.29	1.57	3.18	4.95	nd	nd	nd	nd	3.15	25.75
n6	1.58	2.11	3.21	3.49	0.05	1.01	2.69	0.60	2.32	31.44
n7	1.17	1.09	2.21	2.6	nd	nd	nd	nd	2.25	20.01
n8	1.46	1.71	3.53	4.41	0.05	0.9	2.66	0.50	2.95	30.96
n9	0.61	0.88	2.95	3.88	nd	nd	nd	nd	2.69	18.61
n10	0.67	0.76	1.84	1.95	0.02	0.71	1.7	0.15	2.35	17.23
n11	0.94	1.01	2.47	3.50	nd	nd	nd	nd	2.12	18.53
n12	0.54	1.18	2.38	2.99	nd	nd	nd	nd	5.18	18.60
n13	0.81	1.18	1.67	1.55	nd	nd	nd	nd	4.24	19.17
n14	1.00	1.41	2.40	2.77	nd	nd	nd	nd	4.29	22.32
n15	1.26	3.42	3.59	4.68	0.09	1.02	2.49	0.79	2.56	29.06
n16	0.81	1.03	2.32	1.67	nd	nd	nd	nd	3.01	17.06
n17	0.58	0.58	2.29	1.53	nd	nd	nd	nd	2.64	13.44

nd = no determinado



**Tabla 9.3.2b.** - Pirólisis de neumáticos en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 700 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 700-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Arena (g)	Muestra (g)	V/m (cc/g)	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Acetileno	Butileno	Butano
n18	200	0.5140	2836	4.35	0.87	5.02	0.12	2.82	0.03	1.88	0.09
n19	200	0.5860	2487	4.21	0.79	4.72	0.12	2.63	0.02	2.01	0.07
n20	950	0.6780	1379	3.7	1.05	3.86	0.22	2.91	0.04	2.51	0.07
n21	950	2.0680	452	1.04	0.6	1.35	0.09	1.25	0.01	1.43	0.04
n22	950	4.9250	190	1.69	0.61	1.61	0.15	1.46	0.01	1.94	0.04
n23	950	4.3800	213	1.58	0.58	1.51	0.15	1.41	0.01	1.90	0.05
n24	950	3.2350	289	1.66	0.66	1.64	0.18	1.56	0.02	2.37	0.05
n25	950	1.7980	520	2.33	0.70	2.12	0.15	1.79	0.01	2.11	0.04
n26	1135	2.1660	331	1.52	0.5	1.58	0.12	1.33	0.01	1.66	0.04
n27	1135	5.9280	121	1.35	0.53	1.34	0.16	1.30	0.01	1.98	0.05
n28	1135	4.5520	158	1.96	0.72	1.9	0.18	1.75	0.02	2.41	0.05
n29	1135	0.5430	1322	3.64	0.97	3.99	0.17	2.72	0.03	2.41	0.07
n30	300	0.2450	5678	4.36	0.61	4.40	0.10	2.24	0.01	1.74	0.08
n31	300	0.4590	3031	3.9	0.83	4.25	0.12	2.42	0.02	1.69	0.08
n32	300	0.2280	6102	3.96	0.74	4.30	0.13	2.60	0.01	1.93	0.11
n33	300	0.3470	4009	4.16	0.74	4.45	0.11	2.47	0.02	2.18	0.08
n34	300	0.2580	5392	4.96	0.79	5.47	0.11	2.78	0.02	1.84	0.09

**Tabla 9.3.2b(cont).** - Pirólisis de neumáticos en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 700 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 700-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Pentano	Benceno	Tolueno	Xil.+Estir	Hidrogeno	CO	CO2	H2S	Butadieno	Total
n18	1.41	6.63	3.72	6.27	nd	nd	nd	nd	1.40	34.61
n19	1.34	5.64	4.51	6.86	nd	nd	nd	nd	1.30	34.22
n20	1.03	4.98	3.65	8.18	0.08	1.00	1.02	0.30	1.60	36.20
n21	0.51	0.86	3.45	2.39	nd	nd	nd	nd	1.70	14.72
n22	0.65	1.34	3.47	2.51	nd	nd	nd	nd	1.66	17.14
n23	0.51	1.36	2.72	1.90	nd	nd	nd	nd	1.45	15.13
n24	0.61	1.47	3.17	2.56	nd	nd	nd	nd	2.08	18.03
n25	0.66	2.18	3.23	4.09	nd	nd	nd	nd	1.48	20.89
n26	0.57	1.42	3.19	3.44	nd	nd	nd	nd	1.40	16.78
n27	0.53	1.02	2.47	1.52	nd	nd	nd	nd	2.33	14.59
n28	0.63	1.60	4.05	4.54	0.07	0.79	1.21	0.14	3.78	25.80
n29	0.98	5.59	3.51	8.06	nd	nd	nd	nd	1.50	33.64
n30	1.29	5.98	3.32	6.01	0.11	1.05	2.63	0.60	1.74	36.27
n31	1.16	6.25	4.36	6.34	0.07	1.06	1.15	0.71	1.25	35.66
n32	1.59	5.68	3.53	7.32	0.14	1.02	2.20	0.50	1.30	37.06
n33	1.19	5.18	3.12	6.58	0.10	0.95	1.80	0.81	1.39	35.33
n34	1.51	6.58	3.25	7.36	nd	nd	nd	nd	1.42	36.18

nd = no determinado

*Tabla 9.3.2c.* - Pirólisis de neumáticos en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 800 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 800-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Arena (g)	Muestra (g)	V/m (cc/g)	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Acetileno	Butileno	Butano
n35	1135	2.8070	256	3.49	0.66	3.27	0.08	1.77	0.03	1.09	0.05
n36	1135	5.2240	137	3.87	0.81	3.06	0.07	1.66	0.03	1.02	0.02
n37	1135	0.3910	1836	4.99	0.39	5.35	0.03	0.97	0.02	0.36	0.15
n38	1135	1.3060	550	4.57	0.70	4.26	0.08	1.84	0.03	1.02	0.11
n39	1135	0.4160	1725	5.77	0.56	5.36	0.05	1.55	0.02	0.71	0.17
n40	1135	2.3770	302	3.68	0.66	3.42	0.07	1.59	0.02	0.96	0.04
n41	1135	0.7160	1002	5.10	0.65	5.82	0.07	2.07	0.03	0.78	0.18
n42	300	0.2440	5701	6.21	0.36	6.44	0.01	0.73	0.03	0.10	0.27
n43	300	0.4400	3162	5.61	0.36	5.49	0.01	0.63	0.02	0.09	0.17
n44	300	0.2370	5870	6.15	0.36	6.12	0.02	0.88	0.02	0.18	0.25
n45	300	0.3420	4068	6.11	0.39	5.84	0.01	0.74	0.02	0.12	0.17
n46	300	0.5440	2557	6.20	0.40	6.14	0.01	0.5	0.01	0.04	0.15

*Tabla 9.3.2c(cont).* - Pirólisis de neumáticos en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 800 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 800-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Pentano	Benceno	Tolueno	Xil.+Estir.	Hidrogeno	CO	CO2	H2S	Butadieno	Total
n35	1.26	4.02	2.65	2.30	0.13	0.55	1.54	0.50	1.04	24.43
n36	0.48	3.73	1.25	3.41	nd	nd	nd	nd	0.6	20.01
n37	0.46	5.65	5.01	3.42	nd	nd	nd	nd	0.6	27.40
n38	0.76	4.18	5.04	4.23	nd	nd	nd	nd	0.71	27.53
n39	0.73	4.70	5.67	4.56	nd	nd	nd	nd	0.48	30.33
n40	0.59	3.27	3.86	2.82	nd	nd	nd	nd	0.59	21.57
n41	1.11	5.93	4.25	3.09	0.20	1.00	1.60	0.39	0.6	32.87
n42	0.43	6.90	4.35	3.73	0.53	1.20	3.25	0.34	0.06	34.94
n43	0.29	5.74	4.95	4.86	nd	nd	nd	nd	0.07	28.29
n44	0.57	5.36	4.21	3.12	0.50	1.08	3.32	0.10	0.03	32.27
n45	0.38	6.76	5.04	3.20	0.30	0.95	3.60	0.64	0.06	34.33
n46	0.23	5.90	4.23	4.25	0.29	1.25	3.37	0.74	0.31	34.02

nd = no determinado

Tabla 9.3.2d. - Pirólisis de neumáticos en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 900 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 900-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Arena (g)	Muestra (g)	V/m (cc/g)	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Acetileno	Butileno	Butano
n47	300	1.3060	1065	4.97	0.19	2.36	0.00	0.04	0.00	0.00	0.15
n48	300	0.6850	2031	6.14	0.18	2.90	0.00	0.05	0.00	0.00	0.20
n49	300	0.4730	2941	6.00	0.15	3.45	0.00	0.05	0.00	0.00	0.20
n50	300	0.3540	3930	6.98	0.11	3.64	0.00	0.04	0.00	0.00	0.31
n51	300	0.2705	5143	7.12	0.09	3.75	0.00	0.04	0.00	0.00	0.32
n52	300	0.2210	6295	7.57	0.12	4.43	0.00	0.04	0.00	0.00	0.46
n53	300	0.2349	5922	7.64	0.13	4.25	0.00	0.03	0.00	0.01	0.37
n54	300	4.9150	283	3.14	0.12	1.49	0.00	0.03	0.00	0.00	0.09

**Tabla 9.3.2d(cont).** - Pirólisis de neumáticos en un reactor de lecho fluidizado de arena. Temperatura nominal del lecho= 900 °C. Variación de la temperatura en la parte donde tiene lugar el craqueo de ceras y alquitranes: 900-300 °C. Efecto del grado de craqueo de los volátiles primarios sobre los rendimientos obtenidos. Rendimientos expresados en tanto por ciento en peso.

n	Pentano	Benceno	Tolueno	Xil.+Estir	Hidrogeno	CO	CO2	H2S	Butadieno	Total
n47	0.04	6.01	3.10	0.18	0.50	1.29	2.20	0.81	0.07	21.91
n48	0.04	6.60	3.90	0.24	nd	nd	nd	nd	0.03	20.28
n49	0.05	7.08	3.00	0.19	0.63	1.41	2.77	0.80	0.01	25.79
n50	0.05	7.69	3.30	0.28	nd	nd	nd	nd	0.02	22.42
n51	0.05	8.53	3.90	0.35	0.65	1.65	2.30	0.51	0.01	29.27
n52	0.06	8.73	5.00	0.41	0.67	1.21	3.20	0.54	0.03	32.47
n53	0.05	8.68	4.80	0.37	0.74	1.48	2.85	0.34	0.01	31.75
n54	0.03	3.30	2.30	0.13	0.40	0.79	1.09	0.50	0.85	14.26

nd = no determinado

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

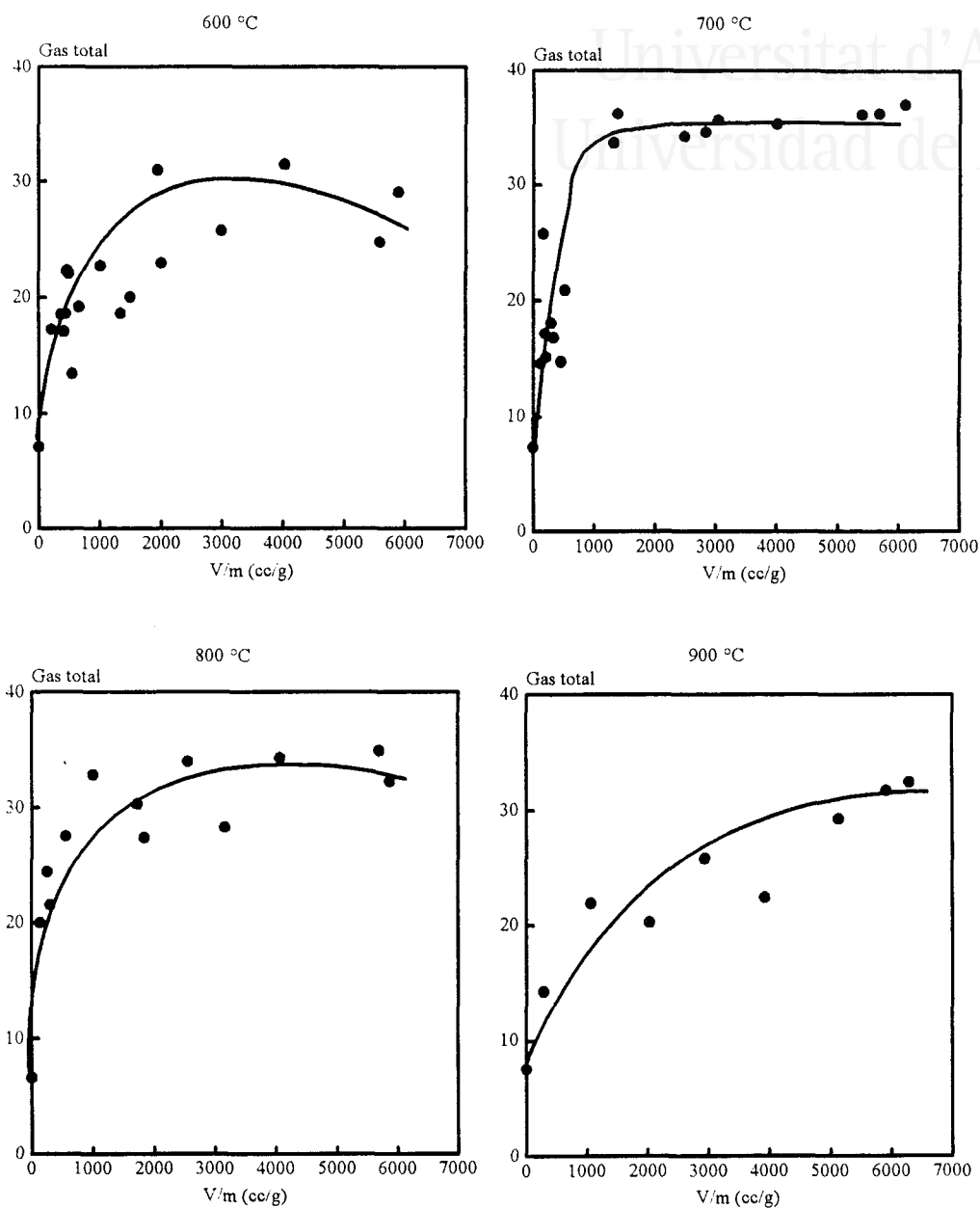


Figura 9.3.1.- Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos en gases totales.

PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

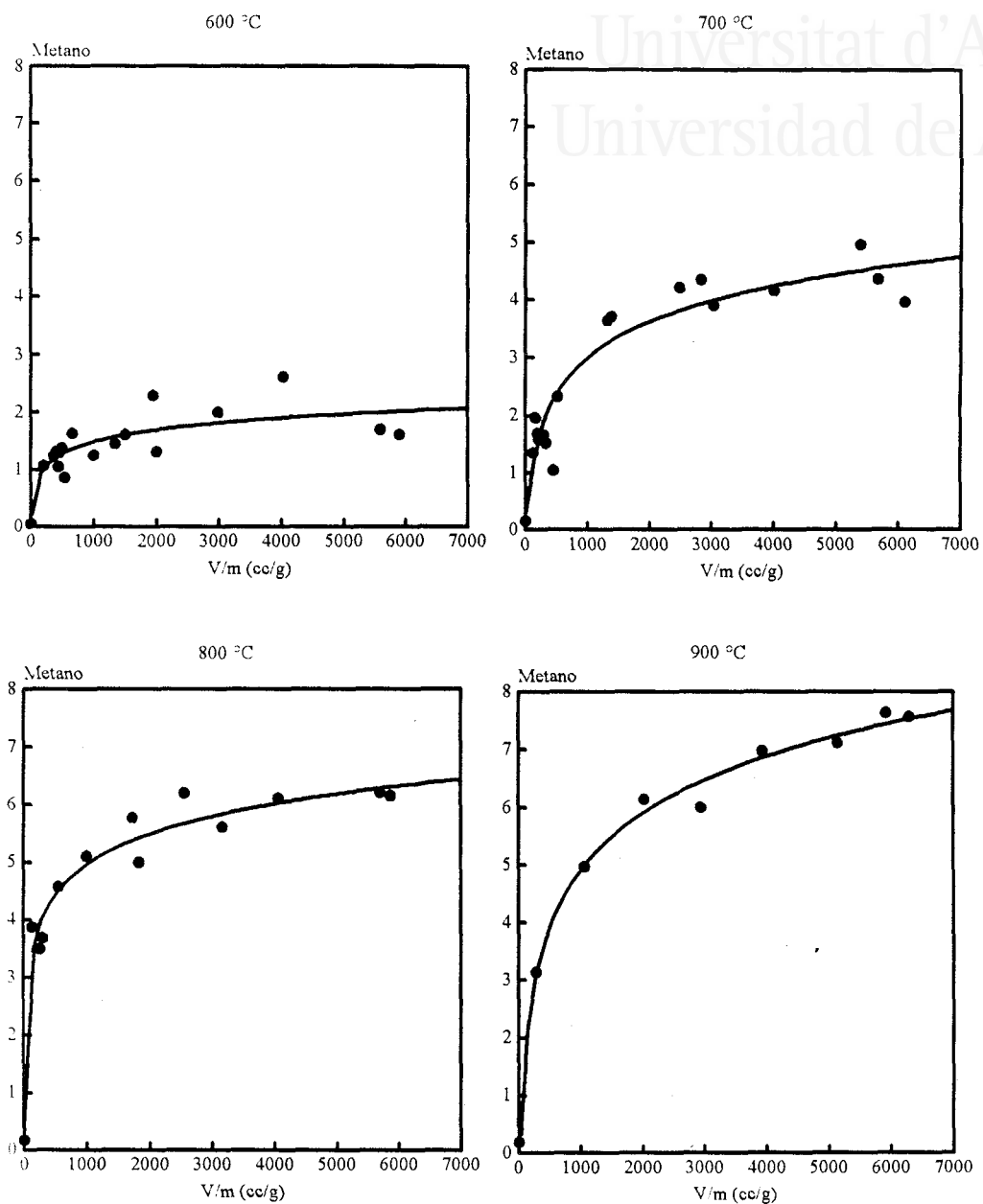


Figura 9.3.2.- Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos en metano.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

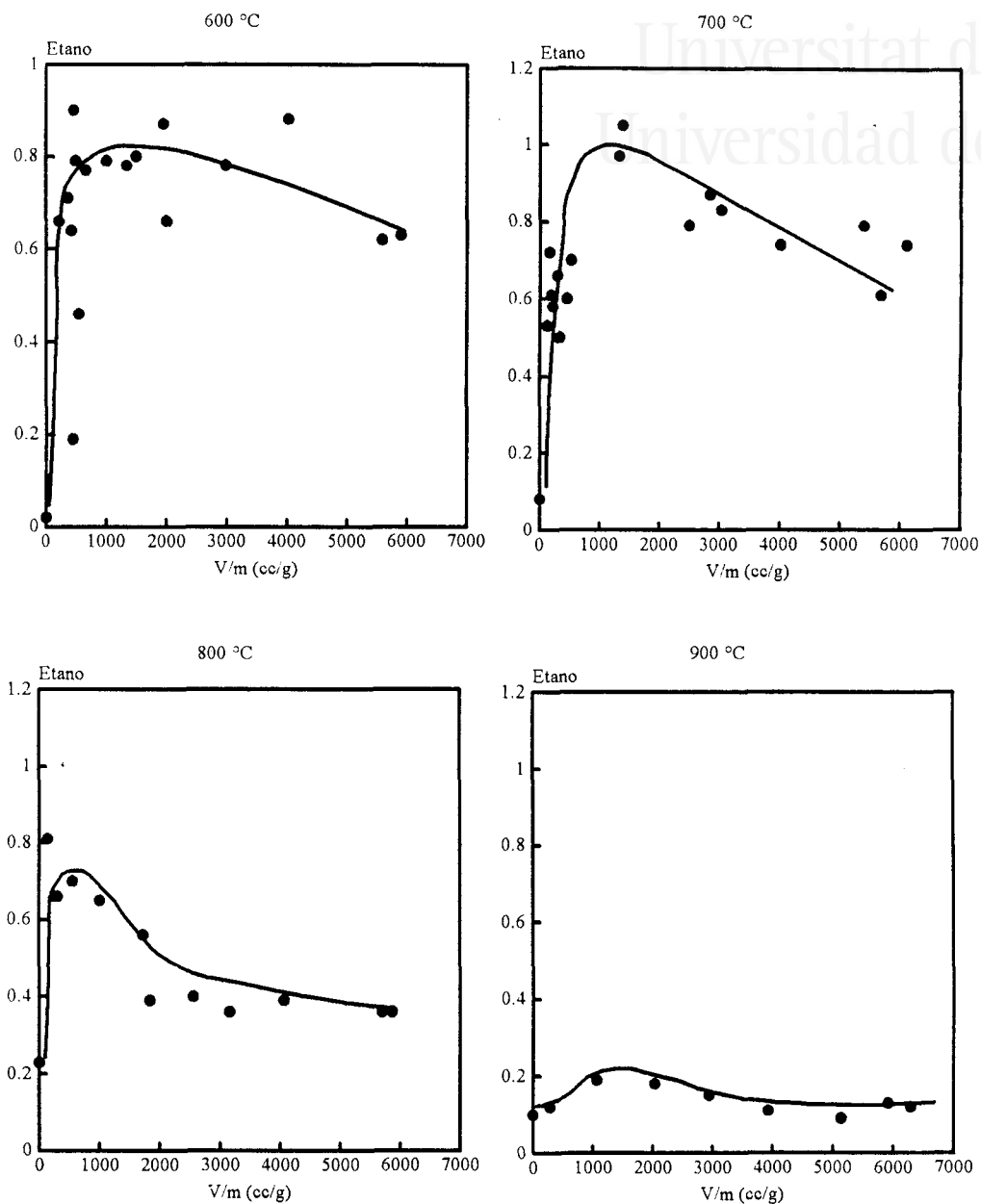


Figura 9.3.3.- Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos en etano.

PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

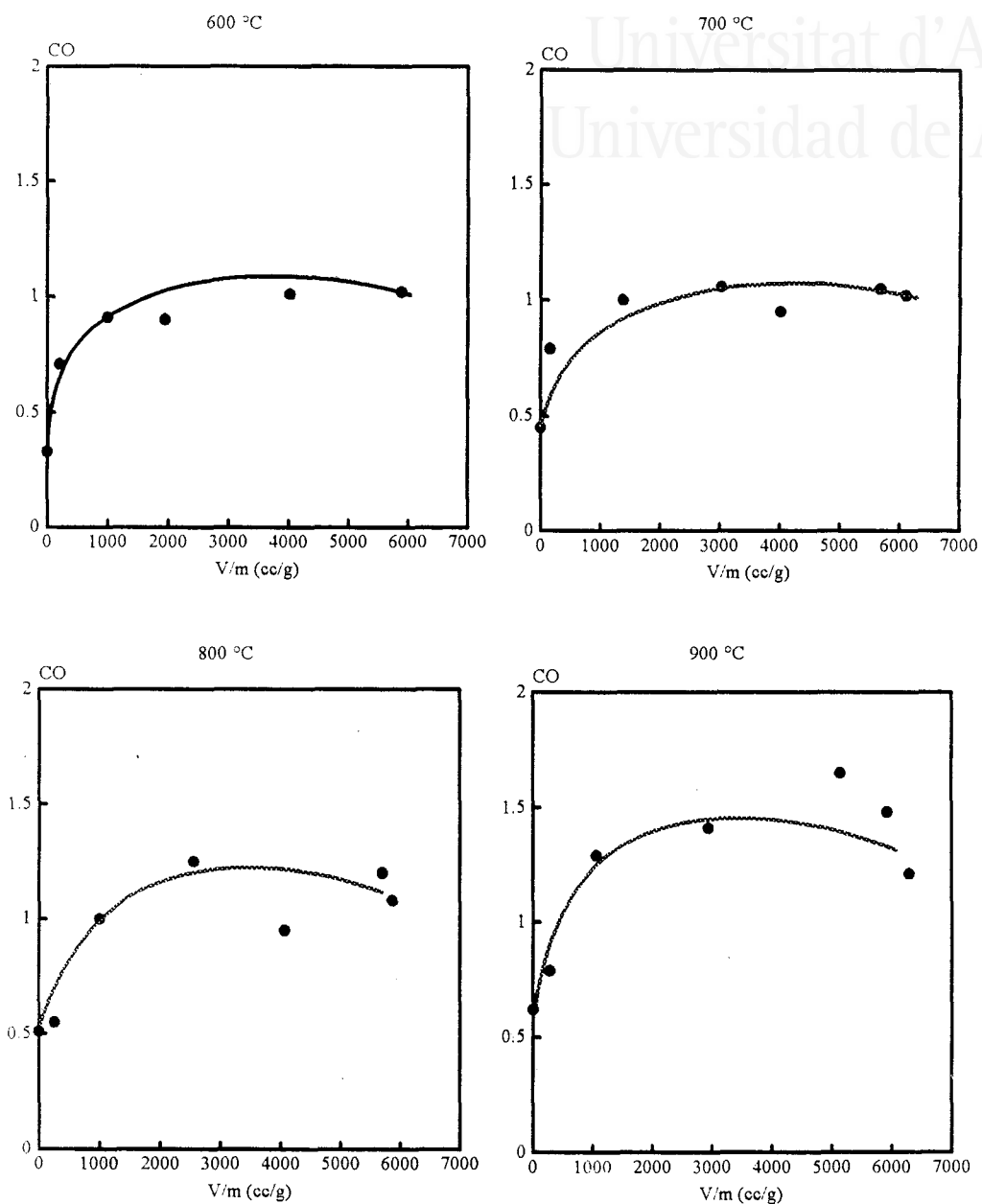


Figura 9.3.4.- Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos en CO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

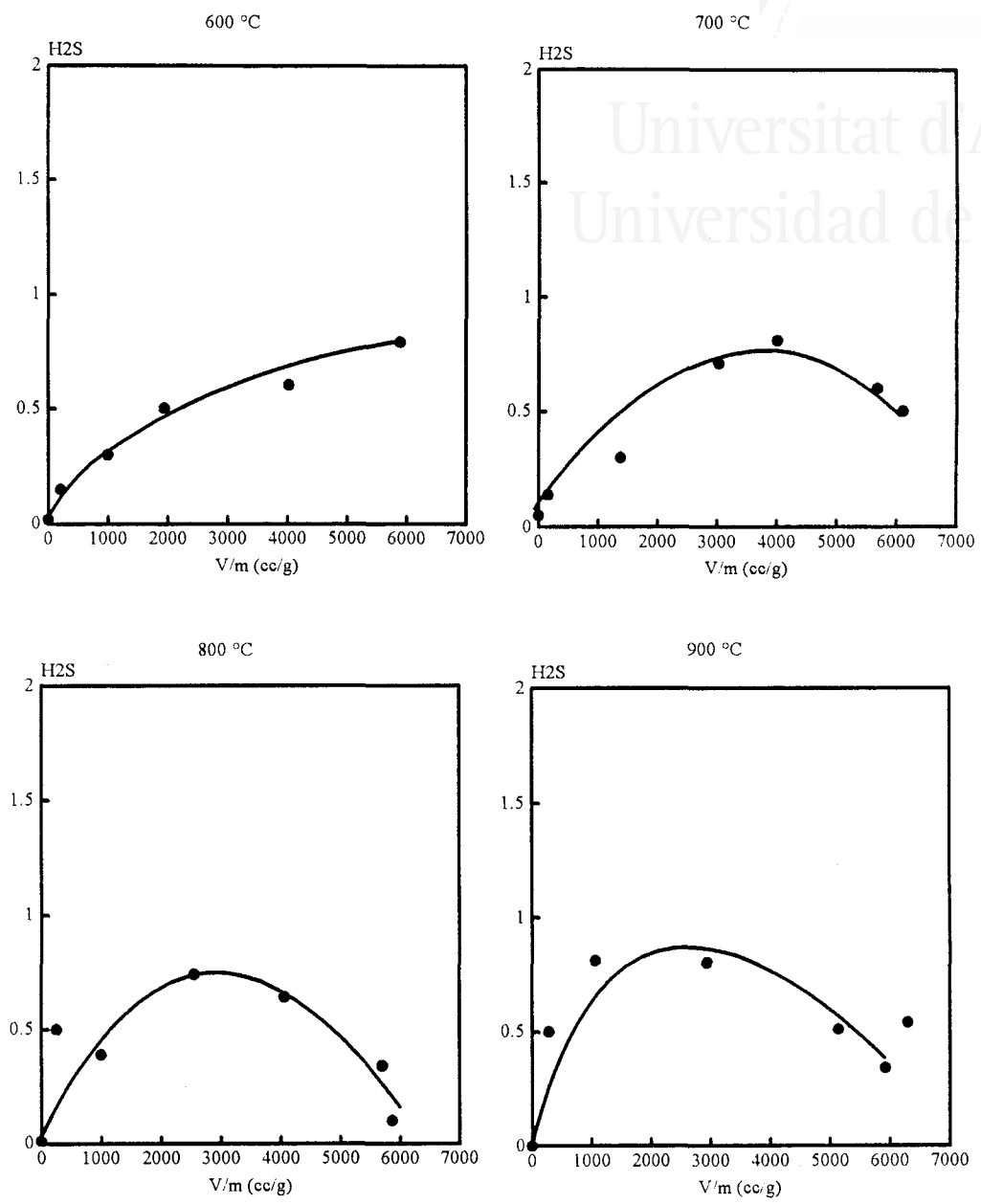


Figura 9.3.5.- Efecto del tiempo de permanencia de los gases en el reactor sobre los rendimientos en H<sub>2</sub>S.

## PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

La extrapolación de los resultados obtenidos en el lecho fluidizado cuando  $V/m=0$  muestra una buena concordancia con los resultados en Pyroprobe 1000.

La Tabla 9.3.3 muestra los rendimientos máximos de cada compuesto, junto con las condiciones experimentales a las que se obtiene.

Teniendo en cuenta la dispersión de los resultados, debido en parte a la heterogeneidad del material, los siguientes comportamientos de los gases en función del tiempo de residencia pueden ser deducidos:

a) Compuestos cuyo rendimiento aumenta claramente con el tiempo de residencia de los volátiles en el reactor: metano, benceno, xilenos+estireno e hidrógeno. La Figura 9.3.2 muestra los datos de metano. Variaciones similares pueden observarse con los demás compuestos.

b) En el caso del CO y CO<sub>2</sub> existe un ligero incremento del rendimiento entre la reacción primaria y la secundaria. La Figura 9.3.4 muestra la variación en el caso del CO.

c) Compuestos cuyos rendimientos tienen un máximo a un determinado  $V/m$ : etano, etileno, propileno, propano, butano, butileno, pentano, acetileno, 1,3-butadieno y H<sub>2</sub>S. El rendimiento total de gas sigue el mismo comportamiento: en el intervalo 600-800 °C, cuando se aumenta la temperatura nominal del lecho, menor tiempo de residencia se requiere para obtener el máximo rendimiento. Sin embargo, a 900 °C la cantidad total de gas es menor que la obtenida a 800 °C a cualquier tiempo de residencia, mostrando la presencia del craqueo de los alquitranes a carbón. Las Figuras 9.3.1, 9.3.3 y 9.3.5 muestran los datos correspondientes a gases totales, etano y H<sub>2</sub>S respectivamente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 9.3.3.- Rendimiento máximo de cada compuesto.

	T (°C)	Arena (g)	Muestra (g)	Rendim. (%)
Metano	900	300	0.2349	7.64
Etano	700	950	0.6780	1.05
Etileno	800	300	0.2440	6.44
Propano	600	200	3.2130	0.36
Propileno	700	950	0.6780	2.91
Acetileno	600	200	0.3620	0.08
Butileno	600	200	0.3620	4.89
Butano	900	300	0.2210	0.46
Pentano	700	300	0.2280	1.59
Benceno	900	300	0.2210	8.73
Tolueno	800	1135	0.4160	5.67
Xil. + Estir.	700	950	0.6780	8.18
Hidrógeno	900	300	0.2349	0.74
CO	900	300	0.2705	1.65
CO <sub>2</sub>	800	300	0.3420	3.6
H <sub>2</sub> S	700	300	0.3470	0.81
1,3- Butadieno	600	Pyroprobe		5.28
Gas total	700	300	0.2280	37.06

Como vemos, estos comportamientos están de acuerdo con los observados para la pirólisis de polietileno.

Roy y Unsworth (1989), Douglas et al. (1974) y Kaminsky y Sinn (1980a) también han mostrado que la fase gas está formada

## PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

principalmente por hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrocarburos que incluyen metano, etano, propano, propileno, butileno, butadieno y butano. El butadieno se deriva de la ruptura del polímero butadieno-estireno usado en la manufactura de los neumáticos. Dodds et al. (1983) han mostrado que los cauchos usados en la manufactura de los neumáticos están caracterizados por dobles enlaces carbono-carbono en la molécula de caucho. Esto sirve para producir radicales libres altamente reactivos, los cuales tienden a ser sub-cadenas de la molécula de caucho original. Esto explica la presencia de estireno, butadieno y alquenos en los productos de pirólisis. La formación de compuestos aromáticos y poliaromáticos como benceno, tolueno, naftaleno y fenantreno puede esperarse por medio de reacciones del estireno (Williams et al., 1990). Cypres y Bettens (1989) han sugerido que el hidrógeno y el etano se derivan de reacciones secundarias de aromatización.

### 9.3.3. Fracciones líquida y sólida

Los resultados del fraccionamiento de la fracción líquida obtenida en un experimento a 700 °C (y  $V/m=950$  cc/g) se muestra en la Tabla 9.3.4 (de acuerdo con el método desarrollado por Williams et al. (1994aa, 1994b)). El poder calorífico de la muestra líquida fue 41600 J/g, y el peso molecular medio fue de 106 (analizado por Cromatografía de exclusión). El fraccionamiento del aceite pirolítico obtenido por Williams et al. (1993, 1994b) (aproximadamente 63 % fracción de pentano, 30 % benceno y 9 % acetato de etilo) muestra mayores cantidades de compuestos alifáticos que en nuestro caso.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



*Tabla 9.3.4.- Fraccionamiento por tipo de compuesto del aceite pirolítico obtenido de la pirólisis de neumáticos (% en peso soluble en cada disolvente).*

Pentano	Benceno	Acetato de Etilo	Metanol
39.5	19.1	21.3	20.1

La fracción sólida aumenta a mayores temperaturas, como se muestra en la Tabla 9.3.5, estando de acuerdo con los resultados de Williams et al. (1993b). Algunas propiedades de este carbón se muestran en la Tabla 9.3.6.

El poder calorífico de este carbón fue de 26973 J/g, similar al obtenido por Wolfson (1969) (30000 J/g) y por Kim et al. (1994) (25330 J/g).

*Tabla 9.3.5.- Fracción sólida (% en peso) obtenida a cada temperatura (diferentes tiempos de residencia juntos)*

Temperatura /°C	% peso
600	20.4
700	21.6
800	29.1
900	32.5

## PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

Tabla 9.3.6.- Propiedades del carbón obtenido a 700 °C.

Poder calorífico (J/g)		26973
Análisis elemental (%)	C	94.32
	H	1.07
	N	0.97
	O*	2.10
	S	1.54

\* Por diferencia

**9.3.4. Correlación de resultados**

Con el objetivo de correlacionar los resultados obtenidos por pirólisis de neumáticos troceados en el reactor de lecho fluidizado, se han representado los logaritmos de los rendimientos correspondientes a cada producto obtenido frente al rendimiento del metano. La Figura 9.3.6 muestra algunos casos.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

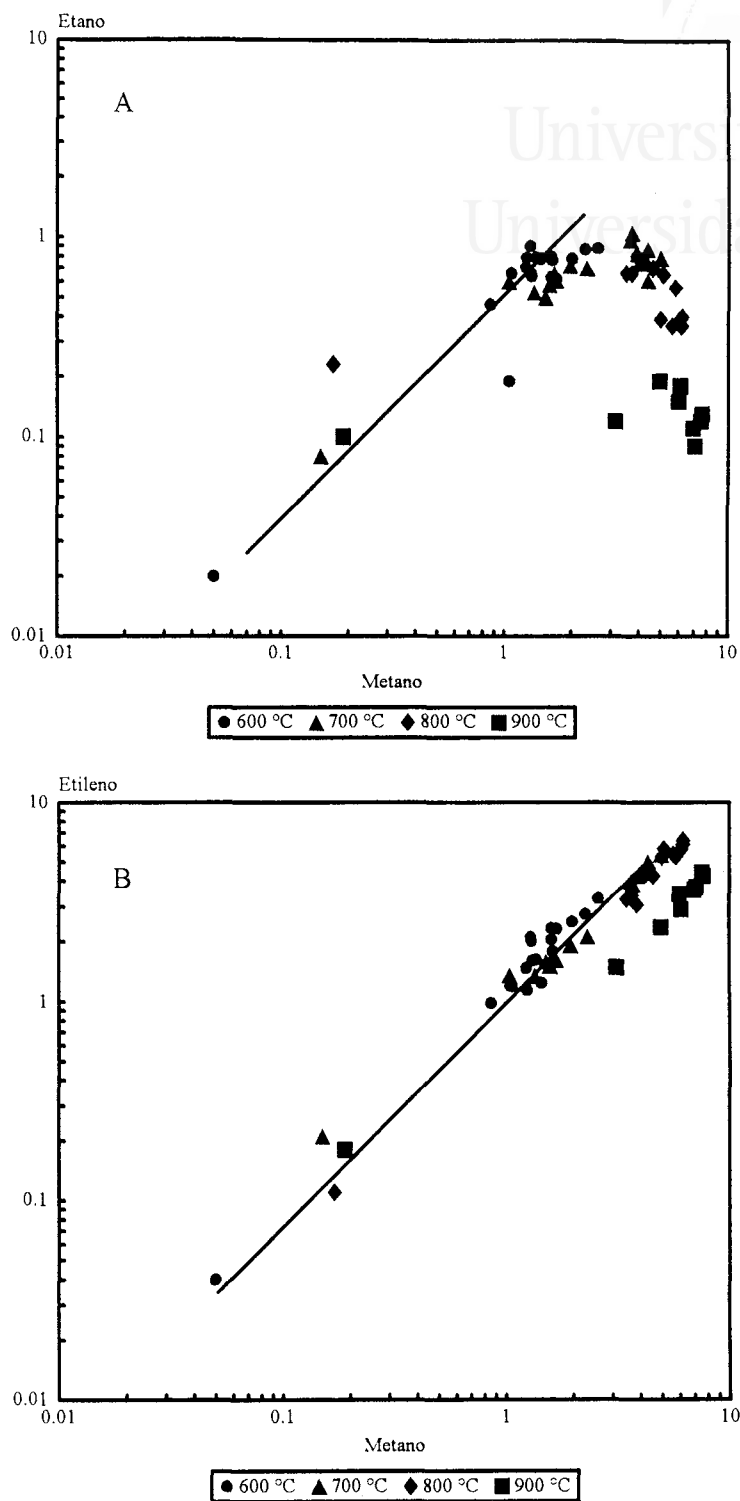


Figura 9.3.6.- Correlación frente a metano de los rendimientos de etano y etileno.

PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

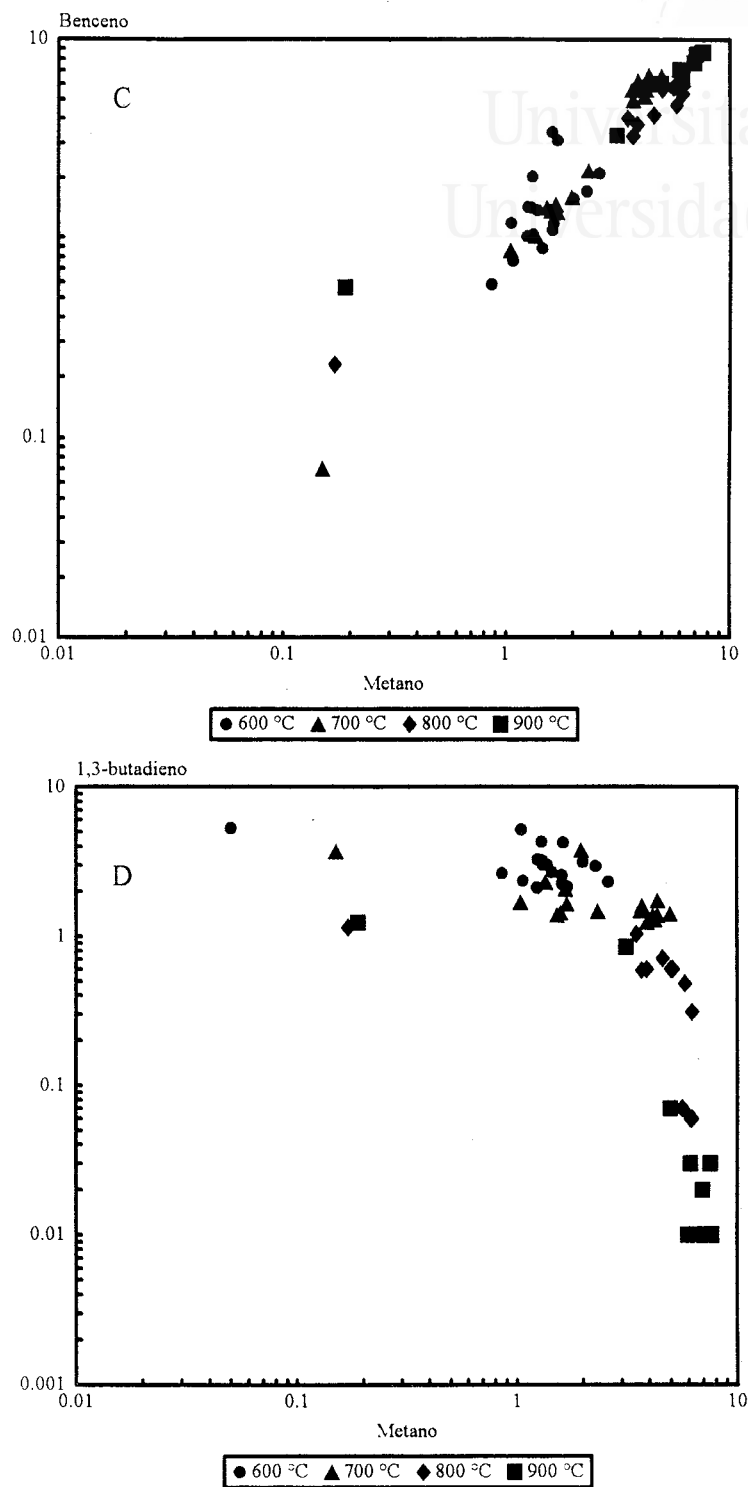


Figura 9.3.6 (cont).- Correlación frente a metano de los rendimientos de benceno y 1,3-butadieno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

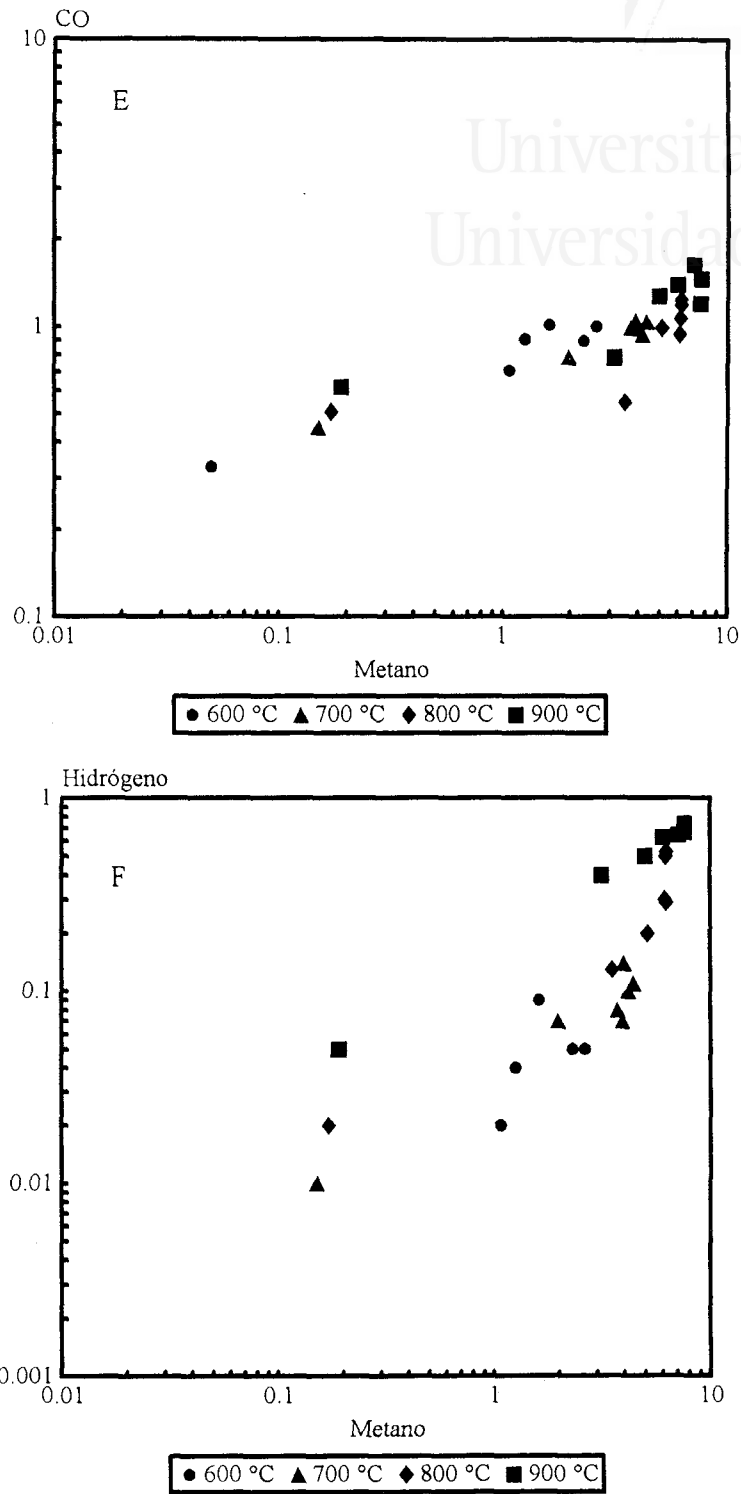


Figura 9.3.6 (cont).- Correlación frente a metano de los rendimientos de CO e hidrógeno.

## PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

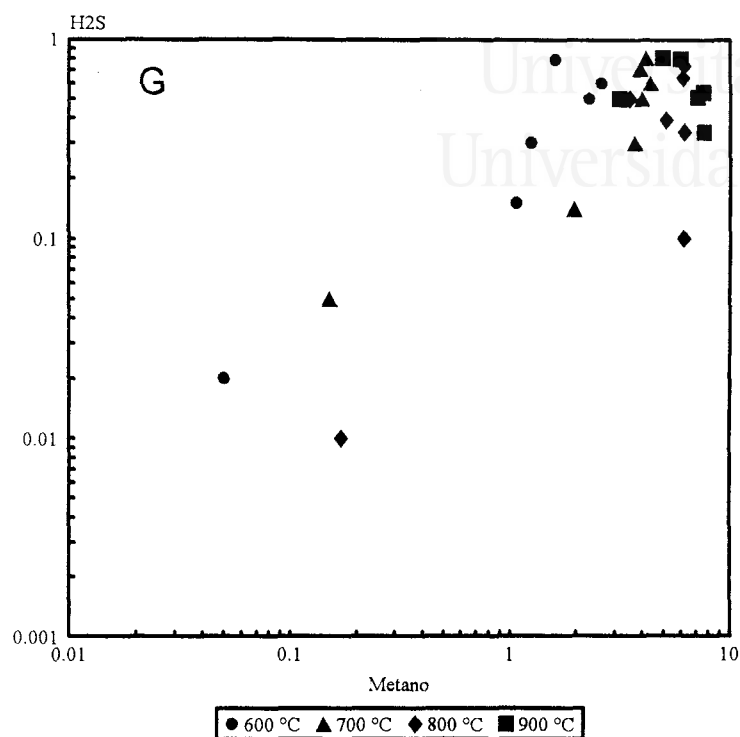


Figura 9.3.6 (cont).- Correlación frente a metano de los rendimientos de sulfuro de hidrógeno.

Si se toma como indicador de la extensión de las reacciones pirolíticas el rendimiento de metano, se pueden deducir diferentes comportamientos a partir de estas representaciones:

- Los rendimientos de etano, propano, propileno, butileno y pentano muestran máximos a temperaturas cercanas a 700 °C, como consecuencia del craqueo secundario sufrido por estos compuestos. A 800 °C el craqueo de éstos tiene lugar, con un aumento en la producción de metano. La Figura 9.3.6a muestra los datos para el etano. En el caso del etileno, el craqueo se produce sólo a 900 °C (Figura 9.3.6b).

- Los rendimientos de compuestos aromáticos, representados por el benceno en la Figura 9.3.6c, aumentan si el rendimiento de metano au-

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



menta.

- El 1,3-butadieno puede ser craqueado o puede sufrir reacciones de aromatización, de forma que desaparece muy rápidamente en comparación con los demás hidrocarburos (Figura 9.3.6d)

- Los rendimientos de óxidos de carbono se muestran aproximadamente constantes. La Figura 9.3.6e muestra los datos de CO.

- Los coeficientes de correlación de los logaritmos de los rendimientos de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno frente al logaritmo del rendimiento de metano son 0.74671 y 0.07455, respectivamente (Figuras 9.3.6f y 9.3.6g respectivamente), por lo que el hidrógeno se correlaciona mejor que el sulfuro de hidrógeno frente al metano.

El comportamiento de estos compuestos es similar al encontrado para el polietileno y el encontrado pirolizando cáscara de almendra por Font et al. (1988), y pirolizando residuos sólidos urbanos por García et al. (1995). En ambos casos el rendimiento de hidrógeno aumenta al aumentar el rendimiento de metano, y el rendimiento de los óxidos de carbono es prácticamente constante.



#### 9.4. CONCLUSIONES

A partir del estudio de la pirólisis, en reactor de lecho fluidizado de arena, de neumáticos troceados, pueden deducirse las siguientes conclusiones:

1.- El rendimiento de gas total obtenido aumenta en el intervalo 600-800 °C desde 6.3 a 37.1 %. A mayores temperaturas, el rendimiento en gas total disminuye ligeramente.

2.- La formación de metano, hidrógeno, benceno y tolueno está favorecida por altos tiempos de residencia, pero etano, etileno, propano, propileno, butano, butileno, acetileno, 1,3-butadieno y pentano sufren craqueo en diferente extensión a altos tiempos de residencia y/o temperaturas.

3.- El rendimiento máximo de gas total obtenido a 800 °C a partir de la pirólisis de neumáticos ha sido 34.3 % con la siguiente composición: metano 6,11%, etano 0,39 %, etileno 5,84 %, propano 0,01 %, propileno 0,74 %, acetileno 0,02 %, butileno 0,12 %, butano 0,17 %, pentano 0,38 %, benceno 6,76 %, tolueno 5,04 %, xilenos+estireno 3 2 %, hidrogeno 0,3 %, CO 0,95 %, CO<sub>2</sub> 3,6 %, H<sub>2</sub>S 0,64 %, 1,3-butadieno 0,06 %.

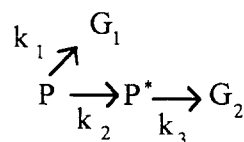


## 10. CONCLUSIONES GENERALES

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

De los resultados presentados previamente referentes a la pirólisis de polietileno, se puede deducir que:

1. La velocidad de pérdida de peso frente al tiempo en experimentos en termobalanza del polietileno de Repsol puede explicarse adecuadamente por medio de un esquema de reacción dado por:



en el que las reacciones 1 y 3 son superficiales, mientras que la reacción 2 se da en toda la masa del polietileno fundido.

Las constantes cinéticas calculadas a partir de experimentos dinámicos entre 5 y 100 °C/min son:

$$k_{01} = 4.852 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kg}$$

$$E_1 = 185.0 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{02} = 2.673 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$E_2 = 271.1 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{03} = 2.319 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kg}$$

$$E_3 = 221.5 \text{ kJ/mol}$$

## CONCLUSIONES GENERALES

donde la superficie corresponde a la expuesta a la atmósfera que rodea la muestra.

Si se consideran los experimentos isotermos y los dinámicos, los valores de las constantes cinéticas obtenidos son:

$$k_{01} = 4.732 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kg} \quad E_1 = 214.2 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{02} = 1.607 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad E_2 = 238.9 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{03} = 1.160 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kg} \quad E_3 = 200.0 \text{ kJ/mol}$$

2. El carácter endotérmico de la reacción de pirólisis del polietileno puede ser importante en el análisis cinético.

3. La descomposición del polietileno entre 500 y 900 °C es total en el equipo Pyroprobe 1000, ya que no se ha encontrado residuo carbonoso ni material sin descomponer una vez realizada la pirólisis.

4. Los rendimientos obtenidos de cada compuesto y de los gases totales son similares para los dos tipos de polietileno estudiados en Pyroprobe 1000, si bien el rendimiento total obtenido con el polietileno de Dowlex es ligeramente menor que el obtenido con el polietileno de Repsol a cualquier temperatura.

5. En un intervalo de temperatura entre 500 y 800 °C el rendimiento máximo de los gases totales se incrementa al pirolizar polietileno en reactor de lecho fluidizado, llegando hasta el 96 % con el polietileno de Repsol y al 85 % con el polietileno de Dowlex, disminuyendo ligeramente a temperaturas superiores.

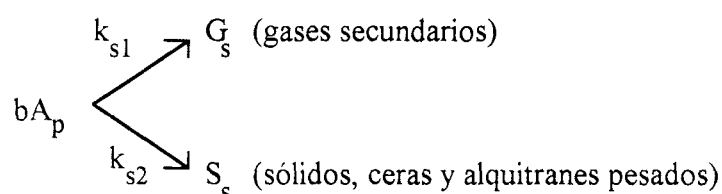
6. Mientras que la formación de compuestos como metano, benceno y tolueno, se ve favorecida con tiempos de residencia elevados y temperaturas elevadas, el etano, etileno, propano, propileno, butano, butileno y pentano disminuyen su rendimiento de forma más o menos pronunciada, al aumentar el tiempo de residencia, debido a su craqueo.



## CONCLUSIONES GENERALES

7. Se ha comprobado que los resultados experimentales obtenidos en un reactor de lecho fluidizado de arena se pueden explicar en base al modelo desarrollado para la descomposición del polietileno y craqueo de las ceras y los alquitranes primarios, en el que se ha incluido el proceso de reacción química y la transmisión de calor.

La reacción de descomposición de alquitranes tiene lugar según el esquema:



Considerando como parámetros cinéticos de la reacción primaria los obtenidos a partir de los experimentos realizados en termobalanza, los parámetros cinéticos obtenidos para las reacciones secundarias son:

	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )	E (KJ/mol)
ks1 Repsol	$1.538 \cdot 10^{11}$	217.6
ks2 Repsol	$7.776 \cdot 10^{12}$	235.4
ks1 Dowlex	$1.986 \cdot 10^{12}$	216.5
ks2 Dowlex	$4.868 \cdot 10^{11}$	213.1

8. De la comparación entre los productos obtenidos en la pirólisis de polietileno de Repsol, y el mismo polietileno procesado (con algo de caucho en su formulación), se puede concluir que las diferencias no son grandes. Sólo los rendimientos de compuestos aromáticos son mayores en el polietileno procesado para temperaturas de 800 °C.

9. La diferencia más importante entre la pirólisis de polietileno de Dowlex y de Repsol es que el primero proporciona una menor cantidad de compuestos aromáticos.

## CONCLUSIONES GENERALES

10. Los rendimientos de los productos resultantes de la pirólisis de polietileno en continuo son similares a los obtenidos en el proceso en discontinuo, si bien cuando el caudal de alimentación es alta, el rendimiento total puede ser menor que el obtenido en pirólisis primaria y el de cada compuesto individual no coincide con el rendimiento primario.

11. La pirólisis primaria tiene lugar a una temperatura menor que la programada cuando se trabaja en continuo en el equipo del que se dispone, y es tanto menor cuanto mayor es el caudal de alimentación.

12. Los alquitranes y ceras obtenidos a partir del polietileno de Repsol a distintas temperaturas primarias se descomponen de forma diferente en productos distintos. A menor temperatura se forman alquitranes que proporcionan más cantidad de etileno y menos de benceno que los alquitranes formados a mayor temperatura.

En cuanto a la pirólisis de neumáticos, se puede deducir que:

13. El rendimiento de gas total obtenido por pirólisis de neumáticos troceados en un reactor de lecho fluidizado aumenta en el rango 600-800 °C desde 6.3 a 37.1 %. A mayores temperaturas, el rendimiento en gas total disminuye ligeramente.

14. En la pirólisis de neumáticos, la formación de metano, hidrógeno, benceno y tolueno está favorecida por altos tiempos de residencia, pero etano, etileno, propano, propileno, butano, butileno, acetileno, 1,3-butadieno y pentano sufren craqueo en diferente extensión a altos tiempos de residencia y/o temperaturas.

15. El rendimiento máximo de gas total obtenido a 800 °C a partir de la pirólisis de neumáticos ha sido 34.3 % con la siguiente composición: metano 6,11%, etano 0,39 %, etileno 5,84 %, propano 0,01 %, propileno 0,74 %, acetileno 0,02 %, butileno 0,12 %, butano 0,17 %, pentano 0,38 %, benceno 6,76 %, tolueno 5,04 %, xilenos+estireno 3 2 %, hidrogeno 0,3 %, CO 0,95 %, CO<sub>2</sub> 3,6 %, H<sub>2</sub>S 0,64 %, 1,3-butadieno 0,06 %.



## APÉNDICES

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### A. ANÁLISIS DE LOS GASES POR CROMATOGRAFÍA

#### A.1. Análisis cualitativo

Los productos gaseosos obtenidos, son identificados por cromatografía de gases con un cromatógrafo Shimadzu GC-14A, provisto de un detector de ionización de llama y otro detector de conductividad térmica, que se controla mediante un integrador-registrador Shimadzu C-R6A.

Se usan para ello cuatro columnas de acero inoxidable. Una primera de Alúmina F-1 (60-80 mesh) de 2m × 1/8" (CHEMICONTROL), mediante la que se detecta la presencia de metano, etano, etileno, propano, propileno, acetileno, butilenos, butano, pentano y benceno con el detector de ionización de llama (FID). La segunda columna utilizada es de Petrocol<sup>TM</sup> A de 20" × 1/8" (SUPELCO), con la que se analizan compuestos de mayor peso molecular, tales como tolueno, estireno y xilenos, también con el FID. Los óxidos de carbono e hidrógeno se analizan con el detector de conductividad térmica (TCD) y la columna Carbo-

## APÉNDICES

sieve S11 (4m × 1/8") y el sulfuro de hidrógeno con una Porapak R (2m × 1/8") y TCD.

Para la columna de Alúmina las condiciones cromatográficas seleccionadas para la separación de los diferentes compuestos fueron:

Temperatura inyector	120 °C
Temperatura detector	230 °C
Temperatura inicial de la columna	35 °C
Tiempo a la temperatura anterior	3 minutos
Velocidad de calefacción	8 °C/ minuto
Temperatura final de la columna	180 °C
Tiempo a la temperatura final	15 minutos
Flujo de gas portador (Helio)	45 ml/min

En la Figura A.1 se muestra un cromatograma representativo de este tipo de análisis, junto con los tiempos de retención de cada compuesto (en min).

Con estos parámetros se procedió al calibrado por el método del factor de respuesta, obteniéndose los siguientes tiempos de retención, factores de respuesta, desviaciones típicas y coeficientes de variación (CV):

ANÁLISIS DE GASES POR CROMATOGRAFÍA

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Factor de respuesta (g/área)	Desviación típica $\sigma_{n-1}$	CV (%)
Metano	0.3	$9.2690 \cdot 10^{-12}$	$6.3956 \cdot 10^{-13}$	6.9
Etano	1.1	$9.6320 \cdot 10^{-12}$	$5.3939 \cdot 10^{-13}$	5.6
Etileno	2.8	$9.4100 \cdot 10^{-12}$	$6.3988 \cdot 10^{-13}$	6.8
Propano	5.3	$1.0010 \cdot 10^{-11}$	$6.4074 \cdot 10^{-13}$	6.4
Propileno	9.5	$1.0630 \cdot 10^{-11}$	$6.7599 \cdot 10^{-13}$	6.3
Butano	10.8	$1.0122 \cdot 10^{-11}$	$6.8829 \cdot 10^{-13}$	6.8
Acetileno	11.4	$8.8940 \cdot 10^{-12}$	$5.3364 \cdot 10^{-13}$	6.0
Butilenos	14.9-15.4	$1.1770 \cdot 10^{-11}$	$8.0036 \cdot 10^{-13}$	6.8
Pentano	17.6	$1.1933 \cdot 10^{-11}$	$1.16943 \cdot 10^{-12}$	9.8
1,3-butadieno	19.3	$2.473 \cdot 10^{-11}$	$1.3856 \cdot 10^{-12}$	5.6
Benceno	31.5	$1.6407 \cdot 10^{-11}$	$1.2797 \cdot 10^{-12}$	6.8

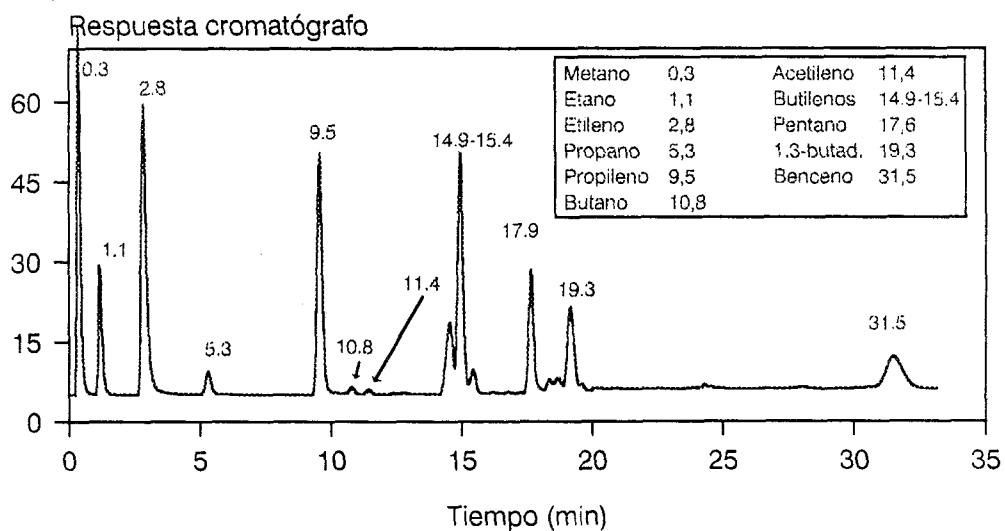


Figura A.1.- Cromatograma tipo para la columna Alúmina F-1.

## APÉNDICES



Para la columna Petrocol A se eligieron las siguientes condiciones:

Temperatura inyector 200 °C

Temperatura detector 200 °C

Temperatura inicial de la columna 25 °C

Tiempo a la temperatura anterior 10 minutos

Flujo de gas portador (Helio) 18 ml/min

En la Figura A.2. se muestra un cromatograma obtenido con esta columna.

Los parámetros obtenidos para esta columna son:

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Factor de respuesta (g/área)	Desviación típica $\sigma_{n-1}$	CV (%)
Tolueno	1.8	$2.473 \cdot 10^{-11}$	$2.3988 \cdot 10^{-12}$	9.7
Xilenos	4.4	$1.081 \cdot 10^{-10}$	$9.7290 \cdot 10^{-12}$	9.0
Estireno	5.3	$3.144 \cdot 10^{-10}$	$2.7981 \cdot 10^{-12}$	8.9



## APÉNDICES

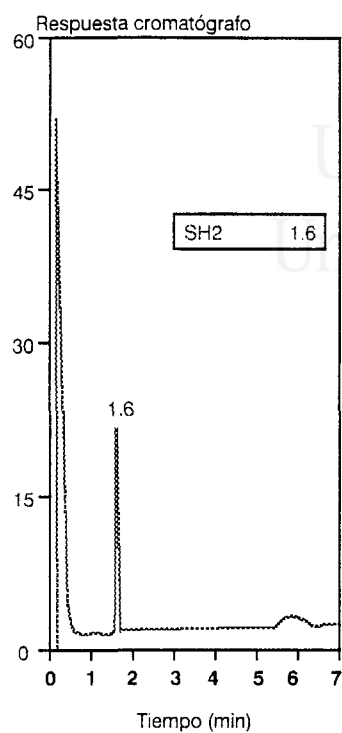


Figura A.3.- Cromatograma tipo para la columna Porapack R.

Para la columna Carbosieve SII se eligieron las condiciones:

Temperatura inyector 120 °C

Temperatura detector 200 °C

Temperatura inicial de la columna 30 °C

Tiempo a la temperatura anterior 8 minutos

Velocidad de calentamiento 6 °C/min

Temperatura final de la columna 150 °C

Tiempo a la temperatura anterior 30 minutos

Flujo de gas portador (Helio) 32 ml/min

Los tiempos de retención, factores de respuesta, desviaciones típicas y coeficientes de variación de CO, CO<sub>2</sub> e hidrógeno se muestran en la tabla siguiente.



## ANÁLISIS DE GASES POR CROMATOGRAFÍA

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Factor de respuesta (g/área)	Desviación típica $\sigma_{n-1}$	CV (%)
CO	7.2	$9.243 \cdot 10^{-10}$	$4.370 \cdot 10^{-11}$	5.0
CO <sub>2</sub>	25.3	$1.545 \cdot 10^{-9}$	$3.301 \cdot 10^{-11}$	2.0
Hidrógeno	0.4	$6.639 \cdot 10^{-10}$	$5.975 \cdot 10^{-11}$	9.0

En la Figura A.4. se muestra un cromatograma obtenido con esta columna.

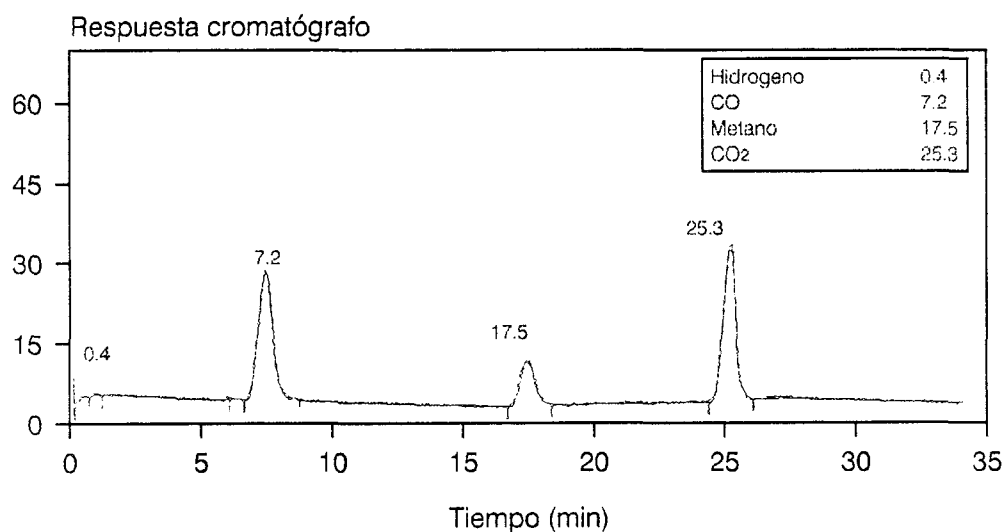


Figura A.4.- Cromatograma tipo para la columna Carbosieve SII.

La cuantificación del metano, cuya determinación es posible por medio de los dos detectores, se ha llevado a cabo con el detector de FID, dado que el TCD es siempre menos sensible.

## APÉNDICES



### B. EQUIPO EXPERIMENTAL: REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

#### **B1. Perfiles de temperatura sobre el lecho de arena en el Reactor de Lecho Fluidizado**

En el reactor de lecho fluidizado usado, como consecuencia de la disipación de calor, se producen gradientes de temperatura por encima del lecho que pueden afectar al desarrollo de las reacciones secundarias de craqueo de volátiles.

Para el programa de cálculo se usaron ajustes medios de los perfiles para los experimentos realizados en las mismas condiciones de temperatura y cantidad de arena en el lecho. A continuación, se presentan las ecuaciones polinómicas resultantes, junto con la cantidad de arena y temperatura correspondiente ( $d$ =distancia al lecho, m;  $T$ , temperatura del perfil, °C).

## ANÁLISIS DE GASES POR CROMATOGRAFÍA

Tabla B.1.- Perfiles de temperatura sobre el lecho de arena (d en m., T en °C). Reactor usado en discontinuo.

		Ecuación del perfil: $T = A + B d + C d^2 + D d^3$			
Arena (gr)	T (°C)	A (°C)	B (°C/m)	C (°C/m <sup>2</sup> )	D (°C/m <sup>3</sup> )
100	500	504.642	-5711.56	1475.33	-150.161
300	500	507.74	-6387.69	1380.15	-336.35
1500	500	523.545	-2810.42	377.1	-2134.93
100	600	591.9	60.7	-167.5	-3206.5
300	600	596.651	1236.27	-3580.26	442.353
1500	600	593.81	-63717.4	3146.64	-1017.79
100	700	694.492	-2442.28	-1096.37	158.677
300	700	700.894	2248.07	-3653.92	242.497
1500	700	695.373	-141886	31322.6	-3539.85
100	800	790.3	259.6	-2762.5	-1246.7
300	800	784.233	-7876.12	-1081.94	171.065
1500	800	757.83	-25335	6868.03	-3934.66
100	900	858.498	-6317.99	-791.985	215.853
300	900	870.999	3487.08	-4565.71	291.844

## APÉNDICES

*Tabla B.2.-* Perfiles de temperatura sobre el lecho de arena (d en m., T en °C). Reactor usado en continuo.

Arena (gr)	T (°C)	Perfil: $T(^{\circ}\text{C}) = A + Bd + Cd^2 + Dd^3 + Ed^4$				
		A (°C)	B (°C/m)	C (°C/m <sup>2</sup> )	D (°C/m <sup>3</sup> )	E (°C/m <sup>4</sup> )
490	600	668.046	-831.848	-9649.03	32441.6	-26876.6
890	600	601.567	-424.528	-5289.18	8830.66	0
490	700	743.334	-884.462	-4393.02	7252.3	0
840	700	722.044	-805.841	-8345.35	29975.8	-26782.9
890	700	705.432	-378.25	-4587.2	7775.55	0
100	800	773.555	530.811	-1382.18	-7197.45	9385.28
490	800	849.348	-802.665	-5474.16	8304.4	0
890	800	831.72	-1847.29	18.3223	3009.09	0
100	850	855.461	-232.568	3371.34	-19273.5	18647.5
100	900	925.118	23.1152	-4482.04	4575.71	0
490	900	943.443	-510.835	-5911	7839.09	0
840	900	871.912	-1151.06	-4215.33	8258.78	0

## B2. Cálculo de la Velocidad Mínima de Fluidización

### B2.1. Cálculo Teórico

Para el cálculo teórico de la velocidad mínima de fluidización de un lecho de arena inmerso en una corriente de helio, se ha utilizado la ecuación propuesta por Ergun (Kunii y Levenspiel, 1977). A continuación se presentan los datos necesarios y las expresiones utilizadas:



Ecuación de Ergun:

$$(\rho_a - \rho_g) \cdot g = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\phi_a^2 \cdot \varepsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\mu_g}{d_a^2} \cdot u_{min} + 1.75 \cdot \frac{1}{\phi_a \cdot \varepsilon_{mf}^3} \cdot \rho_g \cdot \frac{u_{min}^2}{d_a} \quad (B.1)$$

donde:

$\rho_a$  = densidad de la arena (2400 kg/m<sup>3</sup>)

$\rho_g$  = densidad del helio (kg/m<sup>3</sup>)

$g$  = aceleración de la gravedad ( 9.8 m/s<sup>2</sup>)

$\varepsilon_{mf}$  = porosidad del lecho a la velocidad mínima de fluidización  
(valor experimental: 0.471)

$\phi_a$  = factor de esfericidad de la arena (0.86, valor según Kunii y Levenspiel, (1977))

$\mu_g$  = viscosidad del helio (Dp)

$d_a$  = diámetro medio de las partículas de arena (0.158 · 10<sup>-3</sup> m)

$u_{min}$  = velocidad mínima de fluidización (m/s)

La densidad y viscosidad del helio, parámetros dependientes de la temperatura de trabajo, se han calculado del modo siguiente:

- densidad (según la ecuación de los gases perfectos):

$$\rho_g = \frac{P \cdot PM_g}{0.082 \cdot T_e} \quad (B.2)$$

siendo:

$P$  = presión de trabajo (1 atm)

$PM_g$  = peso molecular del helio (4 g/mol)

## APÉNDICES

$T_e$  = temperatura del lecho (K)

- viscosidad (según las expresiones recogidas por Reid y col. (1967)):

$$\mu_g = 26.69 \cdot \frac{\sqrt{PM_g \cdot T_e}}{\sigma_{He} \cdot \Omega_v} \quad (\mu P) \quad (B.3)$$

donde:

$\sigma_{He}$  = diámetro de la esfera (2.551 Å)

$\Omega_v$  = integral de colisión definida como

$$\Omega_v = \frac{1.16145}{(T^*)^{0.14874}} + \frac{0.52487}{e^{0.77320 \cdot T^*}} + \frac{2.16178}{e^{2.43787 \cdot T^*}} \quad (B.4)$$

$$\text{donde } T^* = \frac{T_e}{10.22} \quad (B.5)$$

Sustituyendo en  $T_e$  los valores de 773, 873, 973, 1073 y 1123 K y a partir de todas las expresiones expuestas en este apartado, puede calcularse la velocidad mínima de fluidización teórica de la arena a las cinco temperaturas de trabajo.

## B2.2. Cálculo Experimental

La velocidad mínima de fluidización de la arena a 700 °C también se calculó experimentalmente en el reactor utilizado en el proceso en discontinuo. A continuación se presentan la tabla de valores obtenidos durante el experimento:

Diámetro medio de la partícula de arena =  $0.158 \cdot 10^{-3}$  m

Sección del lecho =  $3.739$  m<sup>2</sup>

## ANÁLISIS DE GASES POR CROMATOGRAFÍA



Masa de arena = 300 g

Presión atmosférica = 756.1 mmHg

Temperatura preorificio = 296 K

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Tabla B.2. Fluidización de arena en el reactor a 700 °C

$\Delta h$ (cm. H <sub>2</sub> O)	$\Delta h$ (mm Hg)	$\Delta P_c$ (cm. H <sub>2</sub> O)	$u$ (m/s)	$\Delta P_{exp}/\Delta P_{teo}$
0.5	3	4.9	0.0055	0.5292
1.3	6	8	0.0097	0.8327
2.1	7	8	0.0129	0.7595
3.7	9	8	0.0181	0.6332
4.7	10	8.6	0.0208	0.6385
6.5	12	9.6	0.0252	0.6475
7.7	13	10.3	0.0279	0.6630
8.9	15	11	0.0304	0.6811
10.6	17	11.5	0.0338	0.6490
13.2	20	12.5	0.0385	0.6374

## APÉNDICES

Tabla B.2 (cont.). Fluidización de arena en el reactor a 700 °C

$\Delta h$ (cm. H <sub>2</sub> O)	$\Delta h$ (mm Hg)	$\Delta P_c$ (cm. H <sub>2</sub> O)	$u$ (m/s)	$\Delta P_{exp}/\Delta P_{teo}$
15	23	13.4	0.0416	0.6593
18	27	14.4	0.0464	0.6390
23.9	33	16.2	0.0550	0.5965
28.1	37	17.5	0.0606	0.5793
22.8	32	16	0.0535	0.6201
18.6	28	14.5	0.0473	0.6228
14.5	23	13	0.0407	0.6332
9.6	18	11.2	0.0319	0.6653
5.8	13	9.5	0.0236	0.6787
4.2	10	8.5	0.0195	0.6605
3.8	10	8	0.0184	0.6257
2.9	8	7.5	0.0156	0.6306
2.5	8	7	0.0143	0.5992
1.8	7	7	0.0118	0.6591
1.2	5	6.1	0.0093	0.6023
0.7	4	4.6	0.0067	0.4666
0.4	2	2.8	0.0048	0.2769

## C. MODELO DE AJUSTE DE LOS DATOS OBTENIDOS EN LA TERMOBALANZA

A continuación se ofrece el listado del programa de ajuste de los datos obtenidos en termobalanza. Las instrucciones señaladas en cursiva.



## MODELO DE AJUSTE DE LOS DATOS OBTENIDOS EN TERMOBALANZA

corresponden al método de optimización Simplex utilizado en todos los modelos de ajuste. El cálculo de la función objetivo (instrucciones 1390 en adelante) se ha desarrollado para cada caso concreto según los modelos considerados. Se presenta el programa que ajusta los datos isoterms y dinámicos.

```

CLS
ON KEY(9) GOSUB 1830
KEY(9) ON
ON KEY(1) GOSUB 1930
KEY(1) ON

REM *****LECTURA DE DATOS*****
DIM MASAIN(10),SUPE(10)
I=1 :OPEN "A:\ISOTER.MOV410PPVR2.TG" FOR INPUT AS #I: MASAIN(I) =12.885
I=2 :OPEN "A:\ISOTER.MOV420PPV.TG" FOR INPUT AS #I: MASAIN(I) =13.185
I=3 :OPEN "A:\ISOTER.MOV410PV5.TG" FOR INPUT AS #I: MASAIN(I) =5.704
I=4 :OPEN "A:\ISOTER.MOV420PV5.TG" FOR INPUT AS #I: MASAIN(I) =5.459
I=5 :OPEN "A:\DINAM.ICOVTS5.PRN" FOR INPUT AS #I: MASAIN(I) =4.839
I=6 :OPEN "A:\DINAM.ICOVTS25.PRN" FOR INPUT AS #I: MASAIN(I) =4.507
I=7 :OPEN "A:\DINAM.ICOVTS50.PRN" FOR INPUT AS #I: MASAIN(I) =5.765
I=8 :OPEN "A:\DINAM.ICOVTS100.PRN" FOR INPUT AS #I: MASAIN(I) =5.231
FOR I=1 TO 4:SUPE(I)=0.2164:NEXT I
FOR I=5 TO 8:SUPE(I)=0.2640:NEXT I:REM CM2
NUMEROFICH = I
NUMP = 500

DIM T(NUMEROFICH, 800), X(NUMEROFICH, 800), DX(NUMEROFICH, 800),
D(NUMEROFICH, 800)
FOR FICHERO = 1 TO NUMEROFICH
  WHILE NOT EOF(FICHERO)
    INPUT #FICHERO, D(FICHERO, N(FICHERO)), T(FICHERO, N(FICHERO)), X(FICHERO,
N(FICHERO))
    INPUT #FICHERO, X(FICHERO, N(FICHERO)), T(FICHERO, N(FICHERO)), D,D(FICHERO,
N(FICHERO))
    N(FICHERO) = N(FICHERO) + 1
  50 WEND
NEXT FICHERO

CLOSE
FOR FICHERO = 1 TO NUMEROFICH: FOR CO = 1 TO N(FICHERO): D(FICHERO, CO)
= D(FICHERO, CO) + 273.15: NEXT CO: NEXT FICHERO
PTO = 0: TOT = 0
FOR FICHERO = 1 TO NUMEROFICH
  FOR CO = 2 TO N(FICHERO)
    DX(FICHERO, CO) = (X(FICHERO, CO) - X(FICHERO, CO - 1)) / (T(FICHERO, CO) -
T(FICHERO, CO - 1))

```

## APÉNDICES

```

IF -DX(FICHERO, CO) >= BETA(FICHERO) THEN BETA(FICHERO) = -DX(FICHERO, CO)
TOT = TOT + X(FICHERO, CO)
PTO = PTO + 1
NEXT CO
NEXT FICHERO
MEDIO=TOT/PTO
FOR FICHERO = 1 TO NUMEROFICH
IT(FICHERO) = (T(FICHERO, 3) - T(FICHERO, 2)) / 1
IF N(FICHERO) > N THEN N = N(FICHERO)
NEXT FICHERO

```

```

DIM W(NUMEROFICH, N), INCW(NUMEROFICH, N), TE(NUMEROFICH, N)
DIM A1(NUMEROFICH,N), A2(NUMEROFICH,N)
  N1 = 6:REM NUMERO DE PARAMETROS
  DIM S(N1 + 2), C(1, N1 + 2), P(N1 + 2, N1 + 2)
  FOR I = 1 TO N1:READ P(1, I):NEXT I
  FOR I = 1 TO N1 + 1: FOR J = 1 TO N1: P(I, J) = P(1, J): NEXT J: NEXT I
  FOR I = 1 TO N1: P(I, I) = 1.1 * P(1, I): NEXT I
  FOR FICHERO = 1 TO NUMEROFICH: DX(FICHERO, 1) = 0: NEXT FICHERO

```

```

REM *****SIMPLEX*****

```

```

  N2 = 0
  N8 = 1
  N9 = 1: M1 = 2: M2 = .5
  S9 = N1 - 2
  GOSUB 1210
340 REM BUSCA LA MENOR FUNCION OBJETIVO=M3
350 M3 = S(1)
  M4 = 1
  FOR I = 1 TO N1 - 1
  IF S(I) > M3 THEN GOTO 410
  M3 = S(I)
  M4 = I
410 NEXT I
  PRINT M3
  IF M3 < N2 THEN GOTO 1830
440 REM BUSCA LA MAYOR FUNCION OBJETIVO=M5
  M5 = S(1)
  M6 = 1
  FOR I = 1 TO N1 + 1
  PRINT S(I), I
  IF S(I) < M5 THEN GOTO 560
  M5 = S(I)
  M6 = I
  M7 = I
  FOR J = 1 TO N1
    P(S9, J) = P(M6, J)
  NEXT J
560 NEXT I
  PRINT M4, M6, "EL MINIMO NO LO ENCUENTRO", M3, M5, "CV="; (M3 / (PTO - 6)) ^ (1
2) * 100 :MEDIO
  REM BUSCA LA SEGUNDA FUNCION OBJETIVO

```

## MODELO DE AJUSTE DE LOS DATOS OBTENIDOS EN TERMOBALANZA



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

```

IF M6 <> 1 THEN GOTO 620
S5 = S(2)
GOTO 640
620 S5 = S(1)
S6 = 1
640 FOR IA = 1 TO N1 - 1
  IF IA = M6 THEN GOTO 680
  IF S(IA) < S5 THEN GOTO 680
  S5 = S(IA)
680 S6 = IA
  NEXT IA
R9 = M5 - M3
IF R9 < R1 THEN GOTO 1830
GOSUB 1280
REM REFLEXIeN
FOR N7 = 1 TO N1
  P(M6, N7) = (1 + N9) * C(1, N7) - N9 * P(M6, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
NEXT N7
PRINT "R E F L E X I O N"
GOSUB 1390
IF S(M6) < M3 THEN GOTO 1040
IF S(M6) > S5 THEN GOTO 820
GOTO 440
820 IF S(M6) > M5 THEN GOTO 840
GOTO 870
840 FOR I = 1 TO N1
  P(M6, I) = P(S9, I)
NEXT I
870 REM CONTRACCIeN
FOR N7 = 1 TO N1
  P(M6, N7) = M2 * P(M6, N7) + (1 - M2) * C(1, N7): P(M6, N7) = ABS(P(M6, N7))
NEXT N7
GOSUB 1390
IF S(M6) >= M5 THEN GOTO 950
PRINT "C O N T R A C C I O N", M3, M5, M4, M6
GOTO 340
950 FOR N6 = 1 TO N1 + 1
  FOR N7 = 1 TO N1
    IF N6 = M4 THEN 1000
    P(N6, N7) = .5 * (P(N6, N7) + P(M4, N7))
  NEXT N7
1000 NEXT N6
GOSUB 1210
PRINT "C A M B I O T O D O"
GOTO 350
1040 REM EXTENSIeN
PRINT "S(M6) = ", S(M6), M3
FOR N7 = 1 TO N1
  P(M6, N7) = M1 * P(M6, N7) + (1 - M1) * C(1, N7): P(S9, N7) = P(M6, N7): P(M6, N7) =
ABS(P(M6, N7))
NEXT N7
M3 = S(M6)

```

## APÉNDICES



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

```

M4 = M6
GOSUB 1390
IF S(M6) > M3 THEN GOTO 1150
M3 = S(M6)
GOTO 440
1150 FOR N7 = 1 TO N1
  P(M6, N7) = (P(S9, N7) - (1 - M1) * C(1, N7)) / M1
NEXT N7
PRINT M3, "ES AUN LA MENOR"
S(M6) = M3
GOTO 440
1210 REM AJUSTE
  FOR N6 = 1 TO N1 - 1
    M6 = N6
    GOSUB 1390
    S(N6) = S(M6)
  NEXT N6
  RETURN
1280 REM CALCULO DEL CENTROIDE
  FOR I = 1 TO N1
    C(1, I) = 0
  NEXT I
  FOR Q2 = 1 TO N1
    FOR Q1 = 1 TO N1 - 1
      IF Q1 = M6 THEN 1360
      C(1, Q2) = C(1, Q2) + ABS(P(Q1, Q2)) / N1
    NEXT Q1
  NEXT Q2
  RETURN
1390 REM CALCULA LA FUNCION OBJETIVO EN EL VERTICE CAMBIADO
  S(M6) = 0
  DEF FNU (T, A)
    IF A <= 0 THEN A=0:U=0:GOTO FU
    U = -KC1*(A/(A+R)) - KC2 * ABS(A)
  FU:
  FNU = U
  END DEF
  DEF FNV (T, A, R)
    IF R <= 0 THEN R=0:V=KC2*ABS(A):GOTO SIL
    V = KC2 * A - KC3*(R/(A+R))
  SIL:
    IF A=0 AND R=0 THEN V=0
  FNV = V
  END DEF
FOR FICHERO = 1 TO NUMEROFICH
  FO=0
  TE = D(FICHERO, 1)
  W = X(FICHERO, 1): A = X(FICHERO, 1): R = 0: T = T(FICHERO, 1)

```

## MODELO DE AJUSTE DE LOS DATOS OBTENIDOS EN TERMOBALANZA

```

W(FICHERO, 1) = X(FICHERO, 1)
ON ERROR GOTO 1940
FOR II = 2 TO N(FICHERO) - 1
1480 GOSUB 1860
  K1 = IT(FICHERO) * FNU(T, A)
  Q1 = IT(FICHERO) * FNV(T, A, R)
  T = T + IT(FICHERO) / 2: GOSUB 1860
  K2 = IT(FICHERO) * FNU(T, A + K1 / 2)
  Q2 = IT(FICHERO) * FNV(T, A + K1 / 2, R + Q1 / 2)
  K3 = IT(FICHERO) * FNU(T, A + K2 / 2)
  Q3 = IT(FICHERO) * FNV(T, A + K2 / 2, R + Q2 / 2)
  T = T + IT(FICHERO) / 2: GOSUB 1860
  K4 = IT(FICHERO) * FNU(T, A + K3)
  Q4 = IT(FICHERO) * FNV(T, A + K3, R + Q3)
  INCA = (K1 + 2 * K2 + 2 * K3 + K4) / 6
  IF INCA > 0 THEN INCA = 0
  INR = (Q1 + 2 * Q2 + 2 * Q3 + Q4) / 6
  TE = TH: REM NO CONSIDERO TRANSMISION CALOR
  A = A + INCA: R = R + INR
  IF A <= 0 THEN A = 0
  IF R <= 0 THEN R = 0
  W = R + A
  A1(FICHERO, II) = A
  A2(FICHERO, II) = R
  IF W < 0 THEN W = 0
  IF W > W(FICHERO, 1) THEN W = W(FICHERO, 1)
  IF T < T(FICHERO, II) THEN 1480
  TE(FICHERO, II) = TE

  W(FICHERO, II) = W: INCW(FICHERO, II) = FNU(T, A) + FNV(T, A, R)
  IF DX(FICHERO, II) = 0 THEN 1710

(X(FICHERO, II) - W(FICHERO, II)) ^ 2

1700 S(M6) = S(M6) + (X(FICHERO, II) - W(FICHERO, II)) ^ 2: REM
(DX(FICHERO, II) - INCW(FICHERO, II)) ^ 2 / BETA(FICHERO) ^ 2
1710 NEXT II
PRINT S(M6)
NEXT FICHERO
FOR GG = 1 TO N1: PRINT "P"; GG; "= "; P(M6, GG): NEXT GG: PRINT
"FO=="; S(M6); "!-"
IF PPP = 1 THEN 1750
RETURN
1750 OPEN "C:\TB\3RISDIN.TG" FOR OUTPUT AS #2
WRITE #2, "T", "XCALC", "XEXP", "DXEXP", "DXCALC", "TEMP"
FOR FICHERO = 1 TO NUMEROFICH
PRINT FICHERO
FOR III = 2 TO N(FICHERO) - 1 STEP 5
WRITE #2, T(FICHERO, III), W(FICHERO, III), X(FICHERO, III),
INCW(FICHERO, III), DX(FICHERO, III),
A1(FICHERO, III), A2(FICHERO, III), TE(FICHERO, III)
NEXT III

```

APÉNDICES



Universitat d'Alacant  
 Universidad de Alicante

NEXT FICHERO

```

FOR Y = 1 TO N1: WRITE #2, P(M6, Y): NEXT Y: WRITE #2, S(M6)
CLOSE
END
1830 PPP = 1: FOR I = 1 TO N1: P(M6, I) = P(M4, I): PRINT P(M4, I), S(M4): NEXT I: GOTO
1390

REM DATA VALORES DE PRUEBA
DATA 4220,1388,139645,22896,28316,23942

1860 TH = (D(FICHERO, II + 1) - D(FICHERO, II)) / (T(FICHERO, II + 1) - T(FICHERO, II))
* (T(FICHERO, II) - T) + D(FICHERO, II)
TE=TH
KC1 = P(M6, 1)*EXP(-P(M6,4) * (1 / TE - .001))
IF P(M6, 4) >= 430000 THEN KC2 = P(M6, 3): GOTO 1880
KC2 = P(M6, 2) * EXP(-P(M6,5) * (1 / TE - .001))
1880 KC3 = P(M6, 3) * EXP(-P(M6,6) * (1 / TE - .001))

FACTOR=SUPE(FICHERO)/MASAIN(FICHERO)
KC1=KC1*FACTOR
KC3=KC3*FACTOR
1920 RETURN
1930 PRINT : PRINT "STOP": STOP: RETURN
1940 PRINT S(M6), M6: S(M6) = 10000
RESUME 1710
1980 RESUME 1920
    
```

## MODELO DE AJUSTE DE LOS DATOS OBTENIDOS EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

## D. MODELO DE AJUSTE DE LOS DATOS OBTENIDOS EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

Se presenta, a continuación, el programa utilizado para ajustar los datos experimentales obtenidos en el reactor de lecho fluidizado. Se ha omitido el núcleo del simplex, mostrado anteriormente. Se ha seleccionado, como muestra, el programa donde el cálculo de la función objetivo se realiza con los datos obtenidos con el polietileno de Repsol. El cálculo de la función objetivo se muestra en cursiva.

```

CLS
ON KEY(1) GOSUB 3180
KEY(1) ON
ON KEY(9) GOSUB 2880
KEY(9) ON
DIM XX(310), VOT(60), XA(60), VO(310), TR(60), CP(20), P(30, 30), SUMV(310)
DIM QV(310), T1(310), G1V(310), GASES(50), GAS(310)
DIM XC(60), DX(310), S(310), PMS(60), MG2(60), V2(60), ALFA(360), SE(55, 15)
DIM TAU(310), T(310), V(310), TP(310), TRV(310), PE(55, 10)
DIM C(12, 12), INCT(310), PORA(5), PAL(5), LQ(310), TT(310)
DIM CONVPRIM(302), DK(302)
REM "SE(M,14)=MASA PE (GR);SE(M,15)=VOLUMEN REACTOR LIBRE (M3)"
REM "PMS=PESO MOLECULAR MEDIO DE LOS GASES ANALIZADOS"
OPEN "A:DATOS1.DAT" FOR INPUT AS #1
FOR I = 1 TO 5
INPUT #1, PAL(I), PORA(I)
NEXT I
FOR M = 1 TO 41
INPUT #1, VOT(M), SE(M, 14), SE(M, 15)
INPUT #1, PMS(M)
NEXT M
CLOSE
REM "NUMERO DE DATOS (ND)"
READ ND
REM "PE(M,1)=REND.TOTAL REACTOR(%)(G GASES SECUND./G MUESTRA RSU)
REM "PE(M,2)=DR(M)(DISTANCIA ARENA-TOPE DEL REACTOR)
REM "PE(M,3)=COEFICIENTE DE X3;PE(M,4)=COEFICIENTE DE X2
REM "PE(M,5)=COEFICIENTE DE X;PE(M,6)=COEFICIENTE INDEPENDIENTE
(COEF.PERFIL TEMP.)"
REM "PE(M,7)=TEMPERATURA DEL LECHO DE ARENA (K)"
OPEN "A:COPERFIL.PRN" FOR INPUT AS #1
FOR M = 1 TO 41
FOR N = 1 TO 7
INPUT #1, PE(M, N)
NEXT N
NEXT M

```

APÉNDICES

```

CLOSE
N1 = 7: REM NUMERO DE PARAMETROS
FOR M = 1 TO 41: PE(M, 6) = PE(M, 6) + 273.15: NEXT M
FOR I = 1 TO N1
  REM "P(I,1):CONSTANTE*H;P(I,2):(K2)1000 K;P(I,3):E2/R;P(I,4):E/B;P(I,5)=HGAS"
  READ P(1, I)
NEXT I
FOR I = 1 TO N1 + 1: FOR J = 1 TO N1: P(I, J) = P(1, J): NEXT J: NEXT I
FOR I = 1 TO N1: P(I, I) = .7 * P(1, I): NEXT I
REM "CAUDAL DE HELIO (M3/S), SECCION DEL REACTOR (M2)",
  READ QN, SR
COEF = 100

```

\*\*\*\*PROGRAMA SIMPLEX\*\*\*\*

1690 REM CALCULA LA FUNCION OBJETIVO EN EL VERTICE CAMBIADO

```

FOR PARAM = 1 TO N1: PAR(PARAM) = P(29, PARAM): NEXT PARAM
DEF FNPMS (T) = 71.9799 - .050849 * T

```

DEF FNCOA (T1)

```

  COA = -1.82457 + .00520257# * (T1) - 3.07712E-06 * (T1) ^ 2
  IF COA <= 0 THEN COA = 0
  FNCOA = COA

```

END DEF

```

DEF FNMG1 (T1) = 181.297 - .551577 * T1 + .000681248# * T1 ^ 2 - 2.76874E-07 * T1 ^ 3
DEF FNMG2 (T1) = 86.9461 - .0745896 * T1

```

DEF FNAL (T1, T2, DK)

```

  COAB = FNCOA(T1) / (1 - FNCOA(T1))
  AL = (-(1 / 320) + (DK / FNMG2(T2))) / ((COAB / FNMG1(T1)) + (1 / 320))
  FNAL = AL

```

END DEF

```

DEF FNVOTK (T1) = (T1 * .000082 * ((FNCOA(T1 - 273) / FNMG1(T1 - 273)) + ((1 -
  FNCOA(T1 - 273) / 320))) * SE(K, 14)

```

SUMA = 0

VUELTA = VUELTA + 1

PAR(2) = PAR(2) / EXP(-PAR(3) / 1000)

PAR(5) = PAR(5) / EXP(-PAR(6) / 1000)

S(29) = 0: S(M6) = 0

ERASE GAS, XX, T1, TT, ALFA, VO, XC

FOR K = 1 TO ND

2005 SUPERJ = 0

PEK7 = PE(K, 7)

P = 1: PE = 0

CONVPRM = 1

.XA(K) = 0: REM GRADO DE CONVERSION MEDIO DE LOS ALQUITRANES

VR = SE(K, 15): REM VOLUMEN DE REACTOR LIBRE (M3)



## MODELO DE AJUSTE DE LOS DATOS OBTENIDOS EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

```

TR(K) = 0: REM TIEMPO DE RESIDENCIA DE LOS GASES COMO
PRIMARIOS-SECUNDARIOS
TRV(K) = 0: REM TIEMPO RESIDENCIA VOLATILES
FOR I = 1 TO 151: REM INTERVALOS DE DIVISION DEL REACTOR
TP(I) = TIEMPIN: REM TIEMPO DE GENERACION DE CADA INTERVALO
VO(I) = 0: REM VOLATILES PRIMARIOS GENERADOS EN INCT
DX(I) = 0: REM DISTANCIA INTERVALO-LECHO
REM T1=TEMPERATURA DE LA PARTICULA EN CADA MOMENTO

IF PE(K,7) = 773 THEN INCT(I) = COEF * 5.12E-03 / PAR(1)
IF PE(K,7) = 873 THEN INCT(I) = COEF * 5.12E-04 / PAR(1)
IF PE(K,7) = 973 THEN INCT(I) = COEF * 8.42139E-06 / PAR(1)
IF PE(K,7) = 1073 THEN INCT(I) = COEF * 3.10943E-06 / PAR(1)
IF PE(K,7) = 1173 THEN INCT(I) = COEF * 2.699165E-06 / PAR(1)
T1 = 550
T573 = T1
XX(I) = 0: REM CONVERSION SECUNDARIA
TAU(I) = 0: REM TIEMPO DE RESIDENCIA DE CADA ELEMENTO DE
VOLUMEN
NEXT I
T = (1 / PAR(1)) * LOG((PEK7 - 298) / (PEK7 - T573))
TIEMPIN = T
N = 0
G1 = 0: REM SUMA DE LOS VOLATILES GENERADOS
2220 N = N + 1
REM SUPERJ INDICA SI LA REACCION PRIMARIA HA ACABADO: REM I=SI
INCT = INCT(N)
T = T + INCT: TP(N) = T
IF SUPERJ <> 0 THEN VO(N) = 0: GOTO 2390: REM GAS(N) = 0: T1(N) =
T1(SUPERJ - 1): GOTO 2390
2270 IF CONVPRIM < 0.001 THEN VO(N) = 0: SUPERJ = N: GAS(N) = 0: T1(N) =
T1(SUPERJ - 1): GOTO 2390
2275 CONTROL = (PAR(1) * INCT / (1 - G1 / FNVOTK(T1)))
IF CONTROL > 900 THEN T1 = PEK7: GOTO 2290: REM MIO
2280 T1 = PEK7 + ((T1 - PEK7) * EXP(-PAR(1) * INCT / (1 - (G1 / FNVOTK(T1))))))
REM T1=TEMPERATURA DE LA PARTICULA CORREGIDA CON EL COEFICIENTE
2290 TT(N) = T1: REM TEMPERATURA DE LOS GASES GENERADOS
IF T1 < T573 THEN T1=T573:GOTO 2220
T1(N) = T1
G1V(N) = G1 / VOT(K): REM RELACION GAS/GAS MAXIMO
IF T1 < T573 THEN T1=T573:GOTO 2220
K1 = 2.128E+14 * PAR(7) * EXP(-20588 / T1(N)): REM CONSTANTES EN SEG-1
K2 = 2.83E+13 * EXP(-28219 / T1(N))
K3 = 1.729E+15 * PAR(7) * EXP(-23555 / T1(N))
INCP = -K1 * P * INCT / CONVPRIM - K2 * P * INCT
INCPE = K2 * P * INCT - K3 * PE * INCT / CONVPRIM
INCCONVPRIM = INCP + INCPE
P = P + INCP
PE = PE - INCPE: REM PE=ESPECIE INTERMEDIA
CONVPRIM = CONVPRIM + INCCONVPRIM
IF P < 0 THEN P = 0
IF PE < 0 THEN PE = 0

```

## APÉNDICES

```

IF CONVPRIM < 0 THEN CONVPRIM = 0
IF CONVPRIM < .001 THEN VO(N) = 0: GAS(N) = 0: SUPERJ = N: GOTO 2390
VO(N) = -INCCONVPRIM * FNVOTK(T1): REM INCREMENTO DE VOLATILES EN
      REACCION PRIMARIA EN M3 PARA TODO EL PESO DE POLIETILENO
GAS(N) = -INCCONVPRIM * FNCOA(T1 - 273): REM INCREMENTO DE
CONVERSIN  DE GASES PRIMARIOS EN CONVPRIM GASES/CONVPRIM
POLIETILENO
2390 G1 = G1 + VO(N)
IF SUPERJ = 0 AND N > 149 THEN COEF = COEF * 1.5: PRINT COEF,
"*1.5": GOTO 2005
IF SUPERJ < 100 AND SUPERJ <> 0 THEN COEF = COEF / 1.1: PRINT COEF,
"/1.1": GOTO 2005
CONVPRIM(N) = CONVPRIM
  XX(N) = 0
  TP(N) = T
  DX(N) = ((VO(N) + QN * INCT) / SR) * T1 / PEK7
REM COMIENZA LA REACCION SECUNDARIA
  IF N = 1 THEN GOTO 2220
2440 FOR I = N - 1 TO 1 STEP -1
  IF DX(149) > PE(K, 2) THEN 2650
  2460 T(I) = PE(K, 3) * DX(I) ^ 3 + PE(K, 4) * DX(I) ^ 2 + PE(K, 5) * DX(I) +
      PE(K, 6)
      REM T(I)=TEMPERATURA QUE DA EL PERFIL
  2470 MPP = ABS(PAR(4) * INCT)
  2480 IF MPP < 30 GOTO 2510
  2490 TT(I) = T(I)
  2500 GOTO 2410
  2510 IF T(I) < T573 THEN T(I) = T573: TT(I) = T573: GOTO 2410
  2520 TT(I) = T(I) - (T(I) - TT(I)) * EXP(-MPP)
  REM TT(I)=TEMPERATURA CORREGIDA CON COEFICIENTE DE
  TRANSMISION DE CALOR
  2410 IF T(I) < T573 OR TT(I) < T573 THEN TT(I) = T573: T(I) = T573
  2540 KSEC1 = PAR(2) * EXP(-PAR(3) / TT(I)) * INCT
      KSEC2 = PAR(5) * EXP(-PAR(6) / TT(I)) * INCT
      MP = KSEC1 + KSEC2
      DK = KSEC1 / MP
      DK(I) = DK
  2550 IF MP < 30 GOTO 2580
  2560 XX(I) = 1
  2570 GOTO 2600
  2580 REM ON ERROR GOTO 3190
      XX(I) = 1 - ((1 - XX(I)) * EXP(-MP))
  2600 V(I) = VO(I) * (1 + XX(I) * DK * FNAL(T1 - 273, TT(I) - 273, DK))
      DX(I) = DX(I + 1) + (((V(I) + QN * INCT) / SR)) * TT(I) / PEK7
      IF DX(I) > PE(K, 2) THEN 2640
      TAU(I) = T
  NEXT I
2640 IF N = 150 THEN : T = T + INCT: DX(150) = DX(150) - QN * INCT(150) * SR *
      TT(149) / PEK7: GOTO
2650 IF N > 150 THEN 2730
  SUMV = 0
  FOR I = 1 TO N

```

MODELO DE AJUSTE DE LOS DATOS OBTENIDOS EN EL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

```

SUMV = SUMV + V(I)
NEXT I
SUMV(N) = SUMV
SUMV(0) = 0
QV(N) = (QN - ((SUMV(N) - SUMV(N - 1)) / INCT(N))) / (QN)
GOTO 2220
2730 XA(K) = 0
IF SUPERJ = 0 THEN SUPERJ = N
FOR J = 1 TO N
IF TAU(J) = 0 THEN TAU(J) = TP(J)
XA(K) = XA(K) + (VO(J) * XX(J)) / G1: IF XA(K) >= 1 THEN XA(K) = 1
TR(K) = TR(K) + (VO(J) * TAU(J)) / G1
TRV(K) = TRV(K) + (VO(J) * (TAU(J) - TP(J)) / G1)
IF J >= SUPERJ THEN T1(J) = T1(SUPERJ - 1): TT(J) = TT(SUPERJ - 1)
MGP = GAS(J): REM * 1000 * FNMGI(T1(J) - 273) / ((T1(J)) * .082)
COA = FNCOA(T1(J) - 273)
COB = 1 - COA
XC(K) = XC(K) + (MGP * (1 + DK(J) * COB * XX(J) / COA))
NEXT J
S(29) = S(29) + ((PE(K, 1) / 100) - XC(K)) ^ 2: S(M6) = S(29)
PRINT USING "###.### "; XC(K); PE(K, 1) / 100; XA(K); TIEMPIN; : PRINT K; :
PRINT USING "###.##"; T1; : PRINT COEF
2830 NEXT K
PAR(2) = PAR(2) * EXP(-PAR(3) / 1000)
PAR(5) = PAR(5) * EXP(-PAR(6) / 1000)
2840 IF FIN = 1 THEN 2890
FOR PAN = 1 TO N1: PRINT "P"; PAN; "= "; PAR(PAN): NEXT PAN: PRINT "F:O===";
S(29), "(": VUELTA; ")"
RETURN
2880 FIN = 1: FOR I = 1 TO N1: P(29, I) = P(M4, I): NEXT I: GOTO 1690
2890 OPEN "C:SOLUCION.PRN" FOR OUTPUT AS #1
FOR I = 1 TO N1
PRINT #1, PAR(I)
NEXT I
PRINT #1, "TR", "TRV", "XEXP", "XC", "XA", "VM"
PRINT #1, S(29), COEF
FOR J = 1 TO ND
PRINT #1, TR(J), TRV(J), (PE(J, 1) / 100), XC(J), XA(J), SE(J, 15) / SE(J, 14)
NEXT J
CLOSE
END

DATA 41
REM PARAMETROS DE PRUEBA
DATA 8.29E-002, 11.169, 23754.51, 2.33, 3.09, 28428.1, .833
REM CAUDAL DE HELIO, SECCION DEL REACTOR
DATA 1.41268E-4, 3.693E-3
3180 STOP: RETURN
3190 PRINT XX(I): S(29) = 1E+08: S(M6) = 1E+08: RESUME 2840

```



## E. DISEÑO DEL ALIMENTADOR SINFIN

Como alimentador se eligió un tornillo sinfin macizo. Para su diseño se tomó una alimentación máxima de 50 g/min (72 Kg/día).

Para realizar el diseño de un sinfín macizo, pueden utilizarse las siguientes expresiones (Gogos, 1979), cuya nomenclatura puede observarse en la Figura E.1:

$$Q_v = v_{axial} \left[ \frac{\pi}{4} (D_b^2 - D_s^2) - \frac{eH}{\text{sen } \theta} \right]$$

$$v_{axial} = 2 \pi^2 D_s \omega \text{tg } \theta$$

donde  $Q_v$  es la alimentación (litros/s) de sólido y  $v_{axial}$  es la velocidad axial del sinfín (m/s).

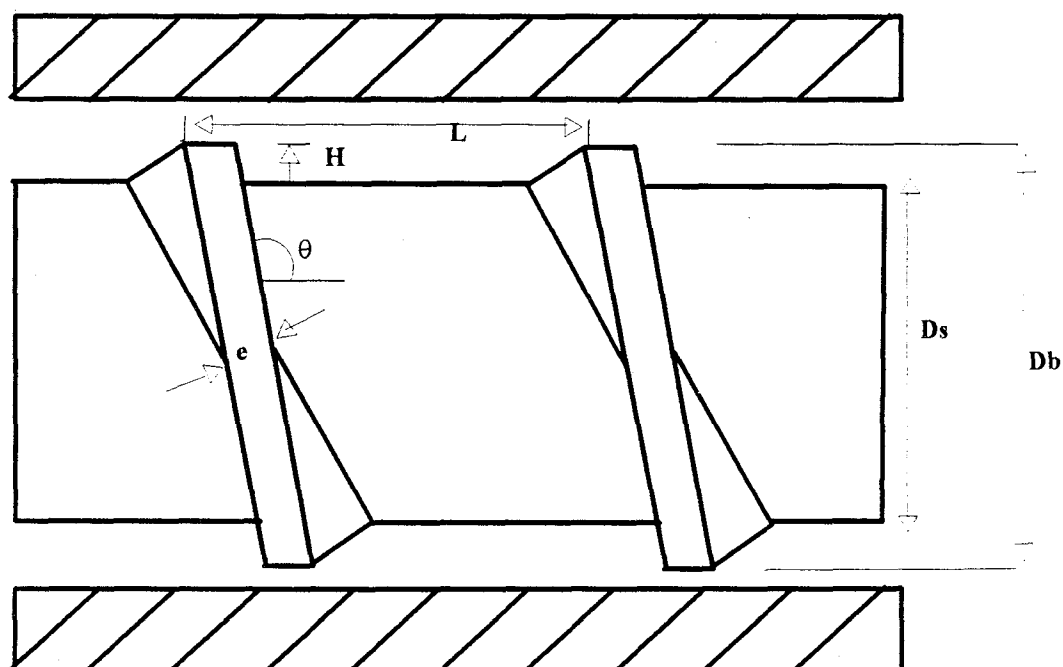


Figura E.1.- Variables de diseño en un tornillo sinfín.

## DISEÑO DEL ALIMENTADOR

Después de distintos cálculos realizados sobre las posibles dimensiones del tornillo a las que les corresponda una velocidad angular razonable, se decidió:  $D_b = 5$  cm,  $D_s = 3$  cm,  $H = 1$  cm,  $L = 1.6$  cm,  $e = 0.7$  cm y  $\theta = 10^\circ$ .



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## NOMENCLATURA

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

$\alpha$  = factor de expansión de los gases

$A$  = área de transferencia de calor ( $m^2$ )

$a$  = coeficiente de rendimiento (kg de producto formado / kg de polietileno descompuesto)

$A_1$  = cantidad de alquitranes y ceras formadas en termobalanza a tiempo  $t$  (g)

$A_p$  = cantidad de alquitranes y ceras formados en la pirólisis primaria del polietileno en el reactor de lecho fluidizado (g)

$A_{p,\infty}$  = fracción másica de alquitranes primarios a tiempo infinito

$\Delta A_{p,o i}$  = cantidad de alquitranes primarios generados en el intervalo  $i$  por gramo de polietileno descompuesto (g alquitranes/g PE)

$\Delta A_p$  = fracción másica de alquitranes no craqueados después de un tiempo de residencia  $\tau$  en la zona caliente del reactor

$\Delta A_{p,o}$  = fracción másica de alquitranes generados en un  $\Delta t$

NOMENCLATURA

$b$  = coeficiente de rendimiento (kg de producto formado / kg de polietileno descompuesto)

$\beta$  = velocidad de calefacción ( $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ) o ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

$C$  = flujo de calor adicional de la termobalanza (J/s)

$C_p$  = calor específico de una partícula de polietileno (kJ/kg K)

$C_{pg}$  = calor específico del gas (J/kg K)

$CV$  = coeficiente de variación (%)

$d_a$  = diámetro medio de las partículas de arena (m)

$d_p$  = diámetro medio de los pellets de residuos sólidos urbanos descargados sobre el lecho (m)

$E_1, E_2, E_3$  = energías de activación de la reacción primaria (kJ/mol)

$E_{s1}, E_{s2}$  = energías de activación de las constantes cinéticas de descomposición de los alquitranes en el reactor de lecho fluidizado (kJ/mol)

$\varepsilon_{mf}$  = porosidad del lecho a la velocidad mínima de fluidización

F.O. = función objetivo del ajuste Simplex

$G_1$  = cantidad de gases formados en termobalanza a tiempo  $t$  (g)

$G_p$  = cantidad de gases formados en la pirólisis primaria del polietileno en el reactor de lecho fluidizado (g)

$G_{p,\infty}$  = fracción másica de gases primarios a tiempo infinito

$G_s$  = gases formados a partir de la descomposición de los alquitranes en el reactor de lecho fluidizado (g)



## NOMENCLATURA

$\Delta G_{p,o i}$  = cantidad de gases primarios generados en el intervalo  $i$  por gramo de polietileno descompuesto (g gases/g PE)

$\Delta G_{p,o}$  = fracción másica de gases primarios generados en un  $\Delta t$

$h_m$  = entalpía específica del polietileno no reaccionado (kJ/kg)

$h_v$  = entalpía específica de los volátiles (kJ/kg)

$H_2$  = parámetro de corrección a la transmisión de calor durante la reacción secundaria ( $s^{-1}$ )

$\Delta H_p$  = entalpía de pirólisis (J/kg)

$k_{01}, k_{02}, k_{03}$  = factores preexponenciales de las constantes cinéticas de la reacción primaria ( $s^{-1}$ )

$k_1, k_2, k_3$  = constantes cinéticas de la reacción primaria ( $s^{-1}$ )

$k_g$  = conductividad del helio (J/smK)

$k_{p1}, \dots, k_{pn}$  = constantes cinéticas de las reacciones de formación de los productos de pirólisis ( $s^{-1}$ )

$k_{s1}, k_{s2}$  = constantes cinéticas de la descomposición de alquitranes ( $s^{-1}$ )

$k_{s10}, k_{s20}$  = factores preexponenciales de las constantes cinéticas de descomposición de los alquitranes en el reactor de lecho fluidizado ( $s^{-1}$ )

$m_0$  = peso inicial de polietileno (gr)

$m_v$  = caudal másico de salida de volátiles (kg/s)

$M_{Ap}$  = peso molecular medio de los alquitranes primarios (kg/kmol)

$M_{Gp}$  = peso molecular medio de los gases primarios (kg/kmol)

$M_{Gs}$  = peso molecular medio de los gases secundarios (kg/kmol)

NOMENCLATURA

$M_p$  = valor medio de la masa de cada uno de los pellets descargados sobre el lecho fluidizado (kg)

$M_{p,0}$  = valor medio de la masa inicial de cada uno de los pellets descargados sobre el lecho fluidizado (kg)

$M_t$  = masa total de polietileno descargada sobre el lecho fluidizado (kg)

$\mu_g$  = viscosidad del helio (kg/sm)

$N$  = número de intervalos de tiempo considerados en la simulación del proceso de descomposición en un reactor de lecho fluidizado

$Nu$  = número de Nusselt

$P$  = fracción másica de la especie  $P$  de los esquemas de reacción

$P^*$  = fracción másica de la especie  $P^*$  de los esquemas de reacción

$P_{1,\infty}, \dots, P_{n,\infty}$  = masa, a tiempo infinito, de productos formados en un proceso de pirólisis (kg)

$p_1, p_2, p_3, p_n$  = coeficientes de rendimiento (kg de producto formado / kg de polietileno descompuesto)

$P_1, P_2, P_3, P_n$  = masa de productos formados en un proceso de pirólisis (kg)

$PE$  = masa de polietileno que sufre descomposición en el reactor de lecho fluidizado (g)

$PM$  = peso molecular medio de los gases analizados generados en el reactor de lecho fluidizado (kg/kmol)

$PM_g$  = peso molecular del helio (kg/kmol)

$Pr$  = número de Prandtl

$Q$  = flujo de calor aportado para la pirólisis de la polietileno (J/s)

## NOMENCLATURA

$Q_{He}$  = caudal de helio que atraviesa el reactor ( $m^3/s$ )

$Q_r$  = caudal de gas que sale del reactor ( $m^3/s$ )

$R$  = constante universal de los gases ( $kJ/mol K$ )

$\overline{Rend}_{exp}$  = valor medio de los rendimientos experimentales obtenidos en el reactor de lecho fluidizado

$Re_p$  = número de Reynolds para los pellets de polietileno

$r_p$  = radio medio de los pellets de polietileno descargados sobre el lecho (m)

$r_{pE}$  = velocidad de reacción ( $s^{-1}$ )

$R_r$  = radio interno del reactor de lecho fluidizado (m)

$\rho_a$  = densidad de la arena ( $kg/m^3$ )

$\rho_g$  = densidad del helio ( $kg/m^3$ )

$\rho_{Gs}$  = densidad de los gases secundarios ( $kg/m^3$ )

$\rho_{Gp}$  = densidad de los gases primarios ( $kg/m^3$ )

$\rho_{Ap}$  = densidad de los alquitranes ( $kg/m^3$ )

$\phi_a$  = factor de esfericidad de la arena

$S$  = superficie de la muestra expuesta a la reacción ( $m^2$ )

$S_s$  = sólidos formados a partir de la descomposición de los alquitranes en el reactor de lecho fluidizado (g)

$\overline{\tau}$  = tiempo de residencia medio de los volátiles en el reactor (s)

$\tau$  = tiempo de residencia de los volátiles en el reactor (s)

NOMENCLATURA

- $\tau_S$  = tiempo de residencia total de los volátiles en el reactor (s)
- $T$  = temperatura media de la muestra (K)
- $t$  = tiempo de reacción (s)
- $T_1$  = temperatura de la partícula en el reactor de lecho fluidizado (K)
- $T_2$  = temperatura de cada intervalo de división del reactor (K)
- $T_e$  = temperatura del lecho de arena en el reactor de lecho fluidizado (K)
- $T_{int}$  = temperatura de la interfase del equipo Pyroprobe 1000 (K)
- $T_m$  = temperatura en el rango del proceso de descomposición (K)
- $T_n$  = temperatura nominal (K)
- $T_{\bar{n}}$  = temperatura nominal programada (K)
- $t_n$  = tiempo nominal de pirólisis programado (s)
- $T_o$  = temperatura inicial programada en TG (K)
- $T_R$  = temperatura del reactor, según el perfil de temperatura medido, en el punto donde se encuentra el elemento  $\Delta V_R$  (K)
- $T_t$  = temperatura leída por el termopar situado en la parte inferior del platillo donde se coloca la muestra en la termobalanza ( $^{\circ}\text{C}$ )
- $U_1$  = coeficiente de transmisión de calor entre el lecho fluidizado y la partícula sólida ( $\text{J}/\text{sm}^2\text{K}$ )
- $u_{min}$  = velocidad mínima de fluidización de la arena (m/s)
- $V/m$  = relación entre el volumen de reactor libre y masa de polietileno descargada (cc/g)

NOMENCLATURA



Universitat d'Alacant  
 Universidad de Alicante

$V_{Ap}$  = volumen desprendido de alquitranes ( $m^3$ )

$V_{Ap,\infty}$  = volumen máximo de alquitranes a una temperatura determinada ( $m^3$ )

$v_g$  = velocidad del helio en el reactor (m/s)

$V_{Gp}$  = volumen de gases desprendidos a una temperatura determinada ( $m^3$ )

$V_{Gp,\infty}$  = volumen máximo de gases desprendidos a una temperatura determinada ( $m^3$ )

$V_{vp}$  = volumen de volátiles totales primarios (gases + alquitranes) ( $m^3$ )

$V_{vp,\infty}$  = volumen máximo de volátiles totales primarios (gases + alquitranes) a una temperatura determinada ( $m^3$ )

$\Delta V_{p,i}$  = cantidad de volátiles primarios totales en el intervalo  $i$  ( $m^3$ )

$\Delta V_{Ap}$  = volumen de alquitranes no craqueados contenido en un  $\Delta V_R$

$\Delta V_{Ap,0}$  = volumen de alquitranes primarios generados en un  $\Delta t$  ( $m^3$ )

$\Delta V_{Gp,0}$  = volumen de gases primarios generados en un  $\Delta t$  ( $m^3$ )

$\Delta V_{Gs}$  = volumen de gases secundarios contenido en un  $\Delta V_R$  ( $m^3$ )

$\Delta V_R$  = elemento de volumen de reacción generado sobre el lecho de arena en un  $\Delta t$  ( $m^3$ )

$\Delta V_{V2}$  = volumen de volátiles totales (primarios + secundarios) que hay en un  $\Delta V_R$  ( $m^3$ )

$w$  = fracción másica de polietileno sin descomponer

$X_S$  = grado de conversión de los alquitranes



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## BIBLIOGRAFIA

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### A. BIBLIOGRAFÍA CITADA

AGRAWAL, R.K.; *Compositional Analysis of Solid Waste and Refuse Derived Fuels by Thermogravimetry, Compositional Analysis by Thermogravimetry*, ASTM STP 997, C.M. Earnest, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 259-271, 1988

AHLSTROM, D.H.; LIEBMAN, S.A.; *Determination of Branching in Polyethylene and PVC using Pyrolysis Gas Chromatography*, J. Polym. Sci.: Polimer Chemistry Edition, 14, 2479-2496, 1976

AMPE (Asociación de Manufactureros de Plásticos en Europa), *Perspectivas sobre el reciclado de plásticos. Consumo y reciclado de plásticos en Europa occidental durante el periodo 1989-1991*, Revista de plásticos modernos, 457, 47-53, 1994

ANTAL, M.J. Jr; FRIEDMAN, H.L.; ROGERS, F.E.; *Kinetics of Cellulose Pyrolysis in Nitrogen and Steam*; Combustion Sci. And Technology, Vol. 21, Pp. 141-152, 1980

ANTAL, M.J. Jr.; *Effects of Reactor Severity on the Gas-Phase Pyrolysis of Cellulose- and Kraft Lignin-Derived Volatile Matter*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22(2), 366-375, 1983

BIBLIOGRAFÍA

- ANTAL, M.J. Jr.; MOK, H.L.; ROY, J.C.; T-RAISSI, A.; *Pyrolytic Sources of Hydrocarbons from Biomass*, J. Anal. Appl. Pyrol., 8, 291-303, 1985
- AROGUZ, A.Z.; ONSAN Z.I.; *Pyrolysis of Solid Waste Materials*, Chim. Acta Turc, 15(3), 415-429, 1987
- AVNI, E.; COUGHLIN, R.W.; *Kinetic Analysis Of Lignin Pyrolysis Using Non-Isothermal TGA Data*; Thermochemica Acta 90, 157-167, 1985
- BEAUMONT, O.; SCHWOB, Y.; *Influence of Physical and Chemical Parameters on Wood Pyrolysis*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 637-641, 1984
- BERHNISH, J.; ZIMMERMANN, H.; *Proof on the Kinetic Mechanism of PVC using Thermal Analysis*, Journal of Thermal Analysis, 33, 191-196, 1988
- BEVIS, M.; *Secondary Recycling of Plastics*, Materials in Engineering, 3, 344-349, 1982
- BOROSON, M.L.; HOWARD; LONGWELL, J.P.; PETERS, W.A.; *Product Yields and Kinetics from the Vapor Phase Cracking of Wood Pyrolysis Tars*, AIChE J., 35(1), 103-110, 1989a
- BRAZIER, D.W.; NICKEL, G.H.; *Thermoanalytical Methods in Vulcanizate Analysis. II. Derivative Thermogravimetric Analysis*, Rubber Chem. Technol. 48, 661-677, 1975
- BUCHNER, N.; WEISSER, H.; BANER, A.L.; *Food Packaging en Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A11, p. 590, 1990
- CABALLERO, J.A.; *Pirólisis de Lignina en un Equipo Analítico Pyroprobe 1000*, Tesis de Licenciatura, Universidad de Alicante, 1992
- CABALLERO, J.A.; FONT, R.; MARCILLA, A.; GARCÍA, A.N.; *Flash Pyrolysis of Klason Lignin in a Pyroprobe 1000*, J. Anal. Appl. Pyrol., 27, 221-244, 1993a
- CABALLERO, J.A.; FONT, R.; MARCILLA, A.; GARCÍA, A.N.; *Flash Pyrolysis of Klason Lignin in a Pyroprobe 1000*, 6º Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química, Barcelona, 1993b



BIBLIOGRAFÍA

- CABALLERO, J.A.; MARCILLA, A.; FONT, R.; CONESA, J.A.; *A New Model for Thermal Decomposition of Heterogeneous Materials*, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (3) 806-812, 1995
- CABALLERO, J.A.; *Estudio cinético de las reacciones primarias de pirólisis de lignina. Diseño de un reactor para el estudio de las reacciones secundarias*, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Julio 1995
- CARRASCO, F.; COSTA, J.; *Modelo cinético de la descomposición térmica del poliestireno*, Ingeniería Química, P121-129, Octubre 1989
- CHAMBERS, C.; LARSEN, J.W.; LI, W.; WIESEN, B.; *Polymer Waste Reclamation by Pyrolysis in Molten Salts*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 648-654, 1988
- CHAPARRO, M.; J. JIMENEZ, M.; VAZQUEZ, J.A.; *Pirólisis de desperdicios sólidos Municipales*, Ing. Quim., 21(243), 215-18, 1989
- CHEN, D.; GAO, X.; DOLLIMORE, D.; *A Generalized form of the Kissinger Equation*, Thermochim. Acta, 215, 109-117, 1993
- COLLIN, G.; *Pyrolytic recovery of raw materials from special wastes*, in 'Thermal conversion of solid wastes and biomass' (Eds. Jones, J.L. and Radding, S.B.), ACS Symposium Series 130. American Chemical Society Publishers, Washinton DC, 1980
- COLLIN, G., GRIGOLEIT, G. ;BRACKER, G.P., Chem. Eng. Tech. 50(11) 836, 1978
- CONESA, J.A.; *Estudio Cinético de la Pirólisis de Polietileno*, Tesis de Licenciatura, Universidad de Alicante, Febrero 1994
- CONESA, J.A.; CABALLERO, J.A.; MARCILLA, A.; FONT, R.; *Analysis of Different Kinetic Models in the Dynamic Cellulose Pyrolysis*, Thermochim. Acta 254, 175-192, 1995a
- CONESA, J.A.; MARCILLA, A.; FONT, R.; CABALLERO, J.A.; *Thermogravimetric Studies on the Thermal Decomposition of Polyethylene*, Aceptado para publicación (19/7/95) en J. Anal. Appl. Pyrol., 1995b

BIBLIOGRAFÍA

- CONESA, J.A.; MARCILLA, A.; FONT, R.; *Kinetic Model of the Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor*, J. Anal. Appl. Pyrol. 30, 101-120, 1994a
- CONESA, J.A.; FONT, R.; MARCILLA, A.; GARCIA, A.N.; *Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor*, Energy & Fuels 8 (6), 1238-1246, 1994b
- CONESA, J.A.; FONT, R.; MARCILLA, A.; *Gas from the Pyrolysis of Scrap Tyres in a Fluidized Bed Reactor*, Energy & Fuels, En-Feb 1996
- CONNOR, M.A.; *Pyrolysis of Wastes- Has it Future in Australia?*, 8th. Australian Chemical Engineering Conference at Melbourne, August 24-27, 1980
- CORTE, P.; HERAULT, S.; CASTILLO, S.; TRAVERSE, P.; *High-Temperature Gasification of Carbonaceous Materials by Flash Pyrolysis: Thermal Aspects*, Fuel, 66, 1107-1114, 1987
- COZZANI, V.; PETARCA, L.; TOGNOTTI, L.; *Devolatilization and Pyrolysis of Refuse Derived Fuels: Characterization and Kinetic Modelling by a Thermogravimetric and Calorimetric Approach*, Fuel 74(6) 903-912, 1995
- CURLEE, T.R.; DAS, S.; *Plastic Wastes. Management, Control, Recycling and Disposal*, U.S. Environmental Protection Agency, Pollution Technology Review nº 201, 1991
- CURTIS, L.J.; MILLER, D.J.; *Transport Model with Radiative Heat Transfer for Rapid Cellulose Pyrolysis*, Ind. Eng. Chem. Res, 27(10), 1775-1783, 1986
- CYPRES, R.; BETTEMS, B.; *Production of benzoles and active carbon form waste rubber and plastic materials by means of pyrolysis with simultaneous post-cracking*, in 'Pyrolysis and Gasification' (Eds. G. L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A. V. Bridgwater), Elsevier Applied Science, London, UK, p 209, 1989
- DERMER, O.C.; CRYNES, B. L.; *Nonpetroleum Feedstocks, Pyrolysis: Theory And Industrial Practice*, Academic, New York, 365-75, 1983

BIBLIOGRAFÍA

- DEVESA, J.; *Producción de Gases por Pirólisis de Cáscara de Almendra a Elevadas Temperaturas*, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1990
- DIEBOLD, J.; *The Cracking Kinetics of Depolymerized Biomass Vapors in a Continuous Tubular Reactor*, Tesis Doctoral, School of Mines, Golden, CO, 1985
- DODDS, J.; DOMENICO, W.F.; EVANS, D.R.; FISH, L.W.; LASSAHN, P.L.; TOTH, W.J.; 'Scrap tyres: a resource and technology evaluation of tyre pyrolysis and other selected alternative technologies', US Dept. of Energy Report EGG-2241, 1983
- DOOLAN, K.R.; MACKIE, J.C.; TYLER, R.J.; *Coal Flash Pyrolysis: Secondary Cracking of Tar Vapours in the Range 870-2000 K*, Fuel, 66, 572-578, 1987
- DOUGLAS, E.; WEBB, M.; DABORN, G.R., 'Symposium on Treatment and Recycling of Solid Wastes', Institute of Solid Wastes Management, Manchester UK, 1974
- DRAIN, K. F.; MURPHY, W. R.; OTTERBURN, M.S.; *Polymer Waste-Resource Recovery*, Conserv. Recycling, 4(4), 201-18, 1981
- FONT, R.; MARCILLA, A.; VERDÚ, E.; DEVESA, J.; *Fluidized-Bed Flash Pyrolysis of Almond Shells. Temperature Influence and Catalyst Screening*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25(3), 491-496, 1986
- FONT, R.; MARCILLA, A.; VERDÚ, E.; DEVESA, J.; *Gaseous Hydrocarbons from Flash Pyrolysis of Almond Shells*, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1143-1149, 1988
- FONT, R.; MARCILLA, A.; VERDÚ, E.; DEVESA, J.; *Kinetics of Pyrolysis of Almond Shells Impregnated with  $\text{CoCl}_2$  in a Fluidized Bed Reactor and in a Pyroprobe 100*, Ind. Eng. Chem. Res. 29(9), 1846-1855, 1990a
- FONT, R.; MARCILLA, A.; VERDÚ, E.; DEVESA, J.; *Catalytic Pyrolysis of Almond Shells: Influence of Temperature and  $\text{CoCl}_2$  to Almond Shells Ratio*, Can. J. Chem. Eng., 68, 312-318, 1990b
- FONT, R.; MARCILLA, A.; VERDÚ, E.; DEVESA, J.; *Thermogravimetric Kinetic Study of the Pyrolysis of Almond*

BIBLIOGRAFÍA

- Shells and Almond Shells Impregnated with  $\text{CoCl}_2$* , J. Anal. Appl. Pyrol., 21, 249-264, 1991
- FONT, R.; MARCILLA, A.; VERDÚ, E.; DEVESA, J.; *Gas Production by Almond Shells Pyrolysis at High Temperatures*, J. Anal. Appl. Pyrol., 27, 221, 1993a
- FONT, R.; MARCILLA, A.; VERDÚ, E.; DEVESA, J.; *Kinetic Study of the Flash Pyrolysis of Almond Shells in a Fluidized Bed Reactor at High Temperatures*, J. Anal. Appl. Pyrol., 27, 245-273, 1993b
- FONT, R.; MARCILLA, A.; GARCÍA, A.N.; CABALLERO, J.A.; CONESA, J.A.; *Comparison between the pyrolysis products from different organic wastes at high temperatures*, J. Anal. Appl. Pyrol. 32, 41-49, 1995a
- FONT, R.; MARCILLA, A.; GARCÍA, A.N.; CABALLERO, J.A.; CONESA, J.A.; *Kinetic models for the thermal degradation of heterogeneous materials*, J. Anal. Appl. Pyrol. 32, 29-39, 1995b
- FUNAZUKURI, T.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P.L.; *Product Yield Correlations for Cellulose Flash Pyrolysis*; J. of Analytical and Appl. Pyrolysis, 13, 103-122, 1988
- FUNAZUKURI, T.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P. L.; *Correlation of Volatile Products from Fast Cellulose Pyrolysis*; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 25, 172-181, 1986a
- FUNAZUKURI, T.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON P.L.; *Product Distribution in Pyrolysis of Cellulose in a Microfluidized Bed*; J. of Analytical and Appl. Pyrolysis, 9, 139-158, 1986b
- GARCÍA, A.N; *Flash Pyrolysis of Municipal Solid Waste in a Fluidized Bed Reactor*, 6º Congreso Internacional de Ingeniería Química, Barcelona, 1993b
- GARCÍA, A.N.; *Reacciones de Pirólisis de Residuos Sólidos Urbanos en un Equipo Analítico Pyroprobe 1000*, Tesis de Licenciatura, Universidad de Alicante, 1991
- GARCÍA, A.N.; FONT, R.; MARCILLA, A.; *Kinetic Studies of the Primary Pyrolysis of Municipal Solid Waste in a Pyroprobe 1000*, J. Anal. Appl. Pyrol., 23, 99-119, 1992

BIBLIOGRAFÍA

- GARCÍA, A.N.; *Estudio Termoquímico y Cinético de la Pirólisis de Residuos Sólidos Urbanos*, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1993a
- GARCIA, A.N., FONT, R., MARCILLA, A.; *The pyrolysis of Municipal Solid Wastes in a Fluidized Bed Reactor*, Energy & Fuels, 9, 648-658, 1995
- GOGOS, T.; *Principles of Polymer Processing*, Willey, 1979
- GRASSI, G.; *The European Energy from Biomass Programe, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Elsevier Appl. Sci., 1-10, 1991
- GRAY, M.R.; CORCORAN, W.H.; GAVALAS, G.R.; *Pyrolysis of a Wood-Derived Material. Effects of Moisture and Ash Content*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 646-651, 1985
- HEGBERG, B.A.; HALLENBECK, W.H.; BRENNIMAN, G.R.; *Plastics Recycling Rates, Resources, Conservation and Recycling*, 9, 89-107, 1993
- HELT, J.E.; AGRAWAL, R.K.; *Liquids From Municipal Solid Waste*, Acs Symp. Ser. (Pyrolysis Oils Biomass), 376, 79-91, 1988
- HELT, J.E.; HENRY, J.F.; YOUNG, J.E.; *Pyrolysis of MSW: The Current AND/DOE Program*, Energy Munic. Waste Res., 59-65, 1984
- HELT, J.E.; MALLYA, N.; *Pyrolysis Experiments with MSW Components*, Presented At The 23rd Intersociety Energy Conversion Engineering Conf. Denver, Co., July 31-Aug. 5, 1988
- HIMMELBLAU, D.M.; *Process Analysis Statistical Methods*, Ed. John Willey & Sons, New York, 1968
- IGARASHI, M.; HAYAFUNE, Y.; SUGAMIYA, R.; NAKAGAWA, Y.; MAKISHIMA, K.; *Pyrolysis of MSW in Japan*, J. of Energy Resources Technology, 106, 377-382, 1984
- IRWIN, W.J.; *Analytical Pyrolysis- an Overview*, J. Anal. Appl. Pyr., 1, 3-25, 1979
- ISHIBASHI; NODA; TERADA; *Japan Kokai 7545, 799 (Cl. COIB, B0ID)*, 24 Apr. 1975, Appli. 7396, 413, 27 Aug. 1973.

BIBLIOGRAFÍA

- JELLINEK, H.H.G.; J. Polym. Sci., 4, 13-18, 1949
- JO; YODA; (Nippon Zeon Co, Ltd). Japan Kokai 74, 102, S9S (Cl. 14 E 331, I, 12(9) F2, 91 C 91), 17 Sep. 1974, Appli. 73 14, 588, 05 Feb.1973.
- KAMINSKY, W.; SINN, H.; DÖRING, J.; JANNING, J.; TIMMAN, H.; *Raw Material Recovery From Scrap Tires And Plastic Waste By Pyrolysis*, Recycling Berlin`79, Vol 1, E. Freitag, pp 681-85, 1979a
- KAMINSKY, W.; JANNING; SINN, H.; *Pyrolysis- A Path For The Future?*, European Rubber J., May 1979b
- KAMINSKY, W.; SINN, H.; *Pyrolysis of plastic waste and scrap tyres in an fluidised bed process*, in 'Thermal conversion of solid wastes and biomass' (Eds. Jones, J.L. and Radding, S.B.), ACS Symposium Series130. American Chemical Society Publishers, Washinton DC, (1980a)
- KAMINSKY, W.; *Pyrolysis of Plastic Waste And Scrap Tyres in A Fluid Bed Reactor*, Resource Recovery And Conservation, 5, 205, 1980b
- KAMINSKY, W.; SINN, H.; TIMMANN, H., *Industrial Pyrolysis in A Fluidized Bed*, Recycl. Int.: Recovery Energy Mater. Residues Waste (Contrib.-Int. Recycl. Congr. (Irc)), 508-13, 1982
- KAMINSKY, W.; KUMMER, A.; PROSH, U.; SINN, H.; STEINSTRASSER, F.; *Pyrolysis of Plastics Wastes On The Fluidized Bed*, (Ri.Plastic Waste And Scrap Tyres), 1983
- KAMINSKY, W.; SINN, H.; STILLER, C.; *Recycling of Poliesters By Pyrolysis*, Chem.-Ing.-Tech., 57(9), 778-9, 1985a
- KAMINSKY, W.; *Thermal Recycling of Polymers*, J. Anal. Appl. Pyr., 8, 439, 1985b
- KAMINSKY, W.; KUMMER. A. B.; *Fluidized Bed Pyrolysis of Digested Sewage Sludge*, J. Anal. Appl. Pyr., 16, 27-35, 1989
- KAMINSKY, W.; *Pyrolyse Von Elastomeren Und Gummi Zur Wertstoffrückgewinnung (Pyrolysis of Elastomers And Rubber For Valuable Substance Recycling)*, Sonderbruck Ans Kautschuck+Gummi, Heft 9/91, Stein 846-51, 1991a

BIBLIOGRAFÍA

- KAMINSKY, W.; FRANK, J.; *Monomer Recovery of Poly(Methyl Metacrylate) (PMMA)*, J. Anal. Appl. Pyr., 19, 311-18, 1991b
- KAMINSKY, W.; *Possibilities And Limits of Pyrolysis*, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 57, 145-60, 1992a
- KAMINSKY, W.; ROESSLER, H.; *Olefins From Wastes*, Chemtech, 22(2), 108-13, 1992b
- KATO; SOMESHIMA, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 38, 596 (1935)
- KAUFËR, H.; en Thomé-Kozmiensky (ed.), *Recycling von Abfällen*, EF-PRESS, Berlin 1989, 203
- KAWAKAMI, S.; INOUE, K.; TANAKA, H.; SAKAI, T.; *Pyrolysis process for scrap tyres*, in 'Thermal conversion of solid wastes and biomass' (Eds. Jones, J.L. and Radding, S.B.), ACS Symposium Series 130. American Chemical Society Publishers, Washinton DC, 1980
- KEATTCH, C.J.; DOLLIMORE, D.; *An Introduction to Thermogravimetry*, Ed. Heyden & Son, London, 1975
- KIM, J.R.; LEE, J.S.; KIM, S.D.; *Destructive distillation of scrap tyres*, Energy, 19 (8) 845-854 (1994)
- KISSINGER, H.E.; *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, Anal. Chem., 29, 1702-1706, 1957
- KOGA, N.; SESTÁK, J.; MÁLEK, J.; *Distortion of the Arrhenius parameters by the inappropriate kinetic model function*, Thermochemica Acta, 188, 333-336, 1991
- KUDO; Japan Kokai 7575, 593 (Cl. COIB, BOID), 20 Jan. 1975, Appli. 73 126, 013, 09 Nov. 1973.
- KUESTER, J.L.; *Fluidized Bed Pyrolysis to Gases Containing Olefins*; Actas del Specialist' Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass; U.S. Government Printing office: Washington, DC, 253-270, 1980
- KUNII, D.; LEVENSPIEL, O.; *Fluidization Engineering*, Ed. Robert E. Krieger Publising Company, New York, 1977
- LAGUNA, O.; *Reciclado*, Revista de plásticos modernos, 427, 65-67, 1992

BIBLIOGRAFÍA

- LAGUNA, O., *Recuperacion de Plásticos*, Revista de Plásticos Modernos, 48(342), 665-73, 1984
- LEDE, J.; PANAGOPOULOS, J.; VILLERMAUX, J.; *Experimental Measurement of Ablation Rate of Wood Pieces Undergoing Fast Pyrolysis by Contact with a Heated Wall*, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep., 28(5), 383, 1983
- LEU, J.C.; *Modeling of the Pyrolysis and Ignition of Wood*, Tesis Doctoral, Universidad de Oklahoma, Morman, OK, 1975
- LIDEN, A.G.; BERRUTI, F.; SCOTT, D.S.; *A Kinetic Model for the Production of Liquids from the Flash Pyrolysis of Biomass*; Chem. Eng. Comm. Vol. 65, Pp. 207-221, 1988
- LUENGO, C.A.; CENCIG, M.O.; *Biomass Pyrolysis in Brazil: Status Report*, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, Elsevier Appl. Sci., 299-310, 1991
- MADDEVER, W.J.; CHAPMAN, G.M.; *Making Plastics Biodegradable Using Modified Starch Additions*, Proceedings of the Symposium on Degradable Plastics (Washington, June 1987). The Society of the Plastics Industry, Inc., Washington DC. p. 41
- MADORSKY, S.L.; J. Research Nat'l. Bur. Standars, 62, 219, 1959
- MADORSKY, S.L.; STRAUS, S.; Soc. Chem. Ind; Monogr. nº 13, 60, 1961a
- MADORSKY, S.L.; Soc. Plastics. Engrs. J., 17, 665, 1961b
- MÁLEK, J.; *The Kinetic Analysis of Non-isothermal Data*; Thermochemica Acta, 200, 257-269, 1992
- MANIATIS, K.; BUEKENS, A.; *Fast Pyrolysis of Biomass*, Res. Thermochem. Biomass Convers., 1988
- MATTHEWS, V.; *Overview of Plastic Recycling in Europe*, European Centre for Plastics in the Environment, Bruselas, 1992
- MAURER, J.J.; *Advances in Thermogravimetric Analyses of Elastomers Systems*; J. Macromol. Sci.-Chem., A8(1), 73-82, 1974



BIBLIOGRAFÍA

- MENDIS, M.S.; *Biomass Gasification: Past Experiments And Future Prospects in Developing Countries*, Pyrolysis and Gasification, Elsevier Appl. Sci., 111-128, 1989
- MERCHANT, A.A., PETRICH, M.A., *AIChE J.*, 39(8) 1370, 1993
- MERCHANT, A.A., PETRICH, M.A., *Chem. Eng. Com.* 118, 251-263, 1992
- MISHRA, S.C.; PANT, J.; PANT, G.C.; DUTTA, P.K.; DURPAGAL, U.C.; *Studies On The Thermal Decomposition Kinetics Of Polyvinyl Nitrate*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics; 20, 91-95, 1995
- MOK, W.S.-L.; ANTAL, M.J. Jr.; *Effects of Pressure on Biomass Pyrolysis. II. Heats of Reaction of Cellulose Pyrolysis*, *Thermochim. Acta*, 68, 165-186, 1983
- MONTALVO, C.; MARTINEZ, M.; *Eliminación de RSU por medio de Pirólisis*, *Quim. Ind.*, 26 (6), 439-449, 1980
- MORROW, D.R.; AMINI, M.A.; ADAMS, JOHN C.; *Overview of Plastic Recycling*, *Tappi J.*, 70(12), 138-43, 1987
- NEDLER, J.A.; MEAD, R.; *Comp. J.* 7, 308, 1965
- NIESSEN, W.R.; *Combustion and Incineration Processes*, Marcel Dekker, New York, 1978
- OAKES, W.G.; RICHARDS, R.B.; *J. Chem. Soc. London*, 2929 (1949)
- ORO; HAN; ZLTKIS; *Anal. Chemist.*, 39, 27 (1967)
- PISKORZ, J.; SCOTT, D.; WESTERBERG, I.; *Flash Pyrolysis of Sewage Sludge*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25(1), 265-270, 1986
- POTTS, J.E.; *Aspects of Degradable and Stable Polymers*, in H.H.G. Jellinek, ed., Elsevier, Chapt. 14, p. 636, 1978
- RAMAN, P.; WALAWENDER, W.P.; FAN, L.T.; HOWEL, J.A.; *Thermogravimetric Analysis of Biomass. Devolatilization Studies on Feedlot Manure*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20(4), 630-636, 1981

BIBLIOGRAFÍA

- RICE, F.O.; RICE, K.K.; *The Alifatic Free Radicals*, John Hopkins Press; Baltimore, Md., 1936
- RODRIGUEZ, R.; MAGNE, P.; DEGLISE, X.; *Sugar Cane Bagasse as a Feedstock for a Industrial Fast Pyrolysis Process under Development*, J. Anal. Appl. Pyrol., 12, 301-318, 1987
- ROY, C.; UNSWORTH, J.; *Pilot plant demonstration on used tyre vacuum pyrolysis*, in 'Pyrolysis and Gasification' (Eds. G. L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A. V. Bridgwater), Elsevier Applied Science, London, UK, 1989
- SANNER, W. S.; ORTUGLIO, C.; WALTERS, J. G.; WOLASON, D. E.; *Conversion of Municipal And Industrial Refuse Into Useful Materials By Pyrolysis*, U. S. Dept. of The Interior, Bureau of Mines, 1970
- SCHNECKO, H.; *Rubber Recycling*, Kautschuk Gummi Kunststoffe 47 Jahrgang, Nr. 12/94, p885-890, 1994
- SCHOETERS, J. G. E.; BUEKENS, A. G., *Pyrolysis of Plastics in A Steam Fluidized Bed*, Recycling Berlin`79, Vol 1, E. Freitag, pp 674-80, 1979
- SCOTT, D.S.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 581, 1985
- SCOTT, D.S.; CZERNIC, S.R.; *Fast Pyrolysis of Plastic Wastes*, Energy and Fuels, 4, 407-411, 1990
- SCOTT, D.S.; PISKORZ, J.; *The Flash Pyrolysis of Aspen-Poplar Wood*, Can. J. Chem. Eng., 60, 666-674, 1982
- SCOTT, D.S.; PISKORZ, J.; *The Continuous Flash Pyrolysis of Biomass*, Can. J. Chem. Eng., 62, 404-412, 1984
- SEGURA, A., *Plásticos, residuos y posibles vías de tratamiento*, Quimica e Industria, 30(2), 85-7, 1984
- SERIO, M.A.; PETERS, W.A.; HOWARD, J.B.; *Kinetics of Vapor-Phase Secondary Reactions of Prompt Coal Pyrolysis Tars*, Ind. Eng. Chem. Res., 26(9), 1831-1838, 1987
- SIMHA, R.L.; WALL, L.A.; BLATZ, P.J.; *J. Chem. Phys.*, 29, 894, 1958

BIBLIOGRAFÍA

- SINN, H.; Chem. Ing. Tech., 46, 579, 1974
- SIRCAR, A.K.; LAMOND, T.G.; *Identification of Elastomers in Tire Sections by Total Thermal Analysis. I. Tread and Black Sidewall*, Rubber Chem. Technol. 48, 301-309, 1975
- SOLANTAUSTA, Y.; SIPILÄ, K.; *Emissions from Incinerators*, 8th Annual Symposium Los Angeles Forum on Solid Waste Management, Long Beach, Mayo, 1978
- SONGA; Ger. Offen., 2, 328, 400 (Cl. c 01b) 20 Jan. 1974
- STAMMBACH, M.R.; HAGENBUCHER, R.; KRAAZ, B.; RICHARZ, W.; *Pyrolysis of Sewage Sludge And Plastics in a Fluidized Bed Reactor*, Chimia, 42(7/8), 252, 1988
- STAMMBACH, M.R.; HAGENBUCHER, R.; KRAAZ, B.; RICHARZ, W.; *Pyrolysis of Sewage Sludge in a Fluidized Bed*, Energy Fuels, 3(2), 255-259, 1989
- STANDINGER; FRITSCHI, Helv. Chim. Acta, 5, 758, 1922
- STANDINGER; GEIGER, Helv. Chim. Acta, 9, 549, 1946
- STAUDINGER, H.; BRUNNER, M.B.; FREY, K.; GARBSCH, P.; SINGER R.; WHERLI, S.; Ann., 468, 1, 1935
- STEIN, R.S.; *Polymer Recycling: Opportunities and Limitations*, Proceedings of the National Academy Sciences, 1992
- TANATA; GOMYO; Japan, Kokai 7438, 895 (Cl. 14 E 331, 13(9) F2) 11 Apr. 1974, Appli. 7281, 419, 16 Aug. 1972
- TESORO, G.; *Polymers and the Environment*, Polymer News, 15, 282-285, 1990
- TESORO, G.; *Recycling of Synthetic Polymers for Energy Conservation- the State of the Art*, Polymer News, 12, 265-268, 1987
- TIMMAN H.; *Optimierende Reaktionsführung bei der Pyrolyse von Polyethylen in der Wirbelschicht*, PhD Thesis, Universität Hamburg, 1979
- TRAN, D.Q.; RAI, C.; *Pyrolytic Gasification of Bark*, AIChE. Symp. Ser., 75(184), 41-49, 1979

BIBLIOGRAFÍA

- TSUCHIMA, Y.; SUMI, K.; J. Polym. Sci B, 6, 356, 1968
- TSUGE, S.; SUGIMURA, Y.; NAGAYA, T.; *Structural Characterization of Polyolefins by Pyrolysis-Hydrogenation Glass Capillary Gas Chromatography*, J. Anal. Appl. Pyr., 1, 221-229, 1980
- TULBURE, R.; POPA, D.; SAVU, C.; *Studii Privind Piroლაზა Incaltamintei Uzate in Vederea Valorificarii ei Suoerioare*, Industria Usoara, 29(12), 535-545, 1982
- TYLER, R.J.; *Flash Pyrolysis of Coals. Devolatilization of Bituminous Coals in a Small Fluidized-Bed Reactor*, Fuel, 59, 218-226, 1980
- UPARIVONG, S.; TANEDA, K.; NISHIYAMA, Y.; *Kinetic Inspections of Pyrolysis of Wood Using Numerical Integration*; Mokuzai Gakkaishi 40(8) 860-867, 1994
- URBAN, D.L.; ANTAL, M.J. Jr.; *Study of The Kinetics of Sewage Sludge Pyrolysis Using DSC And TGA*, Fuel, 61, 799-806, 1982
- VARHEGY, G.; ANTAL, M.J. Jr.; SZEKELY, T.; SZABO, P.; *Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose, and Sugar Cane Bagasse*, Energy & Fuels, 3(3), 329-335, 1989
- VERDÚ, E.; *Pirólisis de Cáscara de Almendra*, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1988
- VIAN, A.; *Curso de introducción a la Química Industrial*, Alhambra, Madrid, 1976
- WALL, L.A.; MADORSKY, S.L.; BROWN, D.W.; STRAUS, S.; SIMHA, R.; *The Depolymerization Of Polymethylene And Polyethylene*; J. Am. Chem. Soc., 76, 3430, 1954
- WALL, L.A.; BROWN, D.W.; HART, V.E.; J.Polymer Sci., 15, 157, 1955
- WAMPLER, T.P.; LEVY, E.J.; *Effects of Slow Heating Rates On Products of Polyethylene Pyrolysis*, Analyst, 111, 1065-67, 1986
- WENDLANT, W.W.; *Thermal Analysis*, Chemical Analysis Vol. 19, Ed. John Willey & Sons, New York, 1986
- WHITELEY, K.S. "Polyolefins", en Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A21, pág 487, 1992

BIBLIOGRAFÍA

- WILLIAMS, E.A.; NAZZAL, J.; NUGRANAD, N.; WILLIAMS, P.T.; *Thermogravimetric Analysis of Biomass*; Renewable Energy, 5(III) 2073-2075, 1994c
- WILLIAMS, P.T.; BESLER, S. TAYLOR, D.T.; *The Pyrolysis of Scrap Automotive Tyres. The Influence of Temperature and Heating Rate On Product Composition*; Fuel, 69,1474-1482, 1990
- WILLIAMS, P.T.; BESLER, S.; TAYLOR, D.T.; *The fuel properties of pyrolytic oils derived form the batch pyrolysis of tyre waste*, in 'Waste: Handlinf, Processing and Recycling, paper presented at a Seminar organized by the Environmental Engineering Group of the Institution of Mechanical Engineers, and held at the Institution of Mechanical Engineers on 27 April 1993a.
- WILLIAMS, P.T.; BESLER, S.; TAYLOR, D.P.; *The batch pyrolysis of tyre waste- fuel properties of the derived pyrolytic oil and overall plant economics*, Proc. Instn. Mech. Engrs. Vol 207, 1993b
- WILLIAMS, P.T.; HORNE, P.A.; WILLIAMS, E.A.; BOTTRILL, R.; *Chemical characterisation of biomass derived pyrolytic oils*, Renewable Energy, 5 (III) 2069-2072, 1994a
- WILLIAMS, P.T.; TAYLOR, D.P.; J.; *The molecular weight range of pyrolytic oils derived from tyre waste*, Anal. Appl. Pyrol., 29, 111, 1994b
- WOESBS-GOSCH V.; *Dissertation*, University Hamburg 1989
- WOLFSON, D.E.; BECKMAN, J.A.; WALTERS, J.G., BENNET, D.J., US Department of Interior. Bureau of Mines Report of Investigations 7302, 1969
- YANG, J.; KALIAGUINE, S.; ROY, C.; *Improved Quantitative Determination of Elastomers in Tire Rubber by Kinetic Simulation of DTG curves*, Rubber Chemistry and Technology, 66 (2) 213-229, 1993

BIBLIOGRAFÍA

B. BIBLIOGRAFÍA ADICIONAL

**b1) Pirólisis en general, cinética, diseño de reactores:**

- AGRAWAL, R.K.; SIVASUBRAMANIAN, M. S.; *Integral Approximations for Nonisothermal Kinetics*, AIChE J., 33(7), 1212-14, 1987
- ALBRIGHT, L.F.; CRYNES, B.L.; CORCORAN, W.H.; *Pyrolysis Theory and Industrial Practice*; Academic, New York, 1983
- ALEXANDER, M.; *Microbial Ecology*, Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, Chapt. 16, p. 415, 1971
- AROGUZ, A.Z.; ONSAN, Z.I.; *Pyrolysis of Solid Waste Materials*; *Chimica Acta Turcina* 15 (1987)
- AZNAR, M.P.; GRACIA-GORRIA, F.A.; CORELLA, J.; *La velocidad mínima de fluidización y de completa fluidización de mezclas de residuos agrarios y forestales con un segundo sólido fluidizante. I: Datos preliminares y resultados con mezclas arena-serrín*; *Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química*, Vol.84, 379-385, (1988)
- AZNAR, M.P.; GRACIA-GORRIA, F.A.; CORELLA, J.; *La velocidad mínima de fluidización y de completa fluidización de mezclas de residuos agrarios y forestales con un segundo sólido fluidizante II. Resultados experimentales para muy diferentes mezclas*; *Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química*, Vol. 84, 386-394, (1988)
- BAKER, R.R.; *Kinetic Parameters from the Non-Isothermal Decomposition of a Multi-Component Solid*; *Thermochemica Acta* 23 (1978) 201-212
- BAROOAH, J.N.; LONG, V.D.; *Rates of Thermal Decomposition of Some Carbonaceous Materials in a Fluidized Bed*; *Fuel* 55 (1976) 116-120
- BECK, M.W.; BROWN, M.E.; *Kinetic Analysis of Simulated DTA Responses*; *Thermochemica Acta*, 164 (1990) 379-393

BIBLIOGRAFÍA

- BERRUTI, F.; LIDEN, A.G.; SCOTT, D.S.; *Measuring and Modelling Residence Time Distribution of Low Density Solids in a Fluidized Bed Reactor of Sand Particles*; Chem. Eng Sci. 43 (1988) 739-748
- BORGWARDT, R.H.; *Calcination Kinetics and Surface Area of Dispersed Limestoned Particles*; AIChE J., Vol. 31, No.1, 1985.
- CARRASCO, F.; *The Evaluation of Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data: Comparison between Established Methods and the General Analytical Equation*; Thermochemica Acta, 213 (1993) 115-134
- CEIPIDOR, U.B.; BUCCI, R.; MAGRI, A.D.; *Using Thermoanalytical Data. Part 2. The Dependence of Kinetic Data Available from Thermogravimetry on Sample and Instrument Parameters: A Method for Calculating True Kinetic Parameters*; Thermochemica Acta, 161 (1990) 37-49
- CHEN, D.; GAO, X.; DOLLIMORE, D.; *The Application of Non-Isothermal Methods of Kinetic Analysis to the Decomposition of Calcium Hydroxide*; Thermochemica Acta, 215 (1993) 65-82
- DELVOSALLE, C.; VANDERSCHUREN; *Gas-to-Particle and Particle-to-Particle Heat Transfer in Fluidized Beds of Large Particles*; Chem. Eng Sci. 40 (1985) 769-779
- DIEBOLD, J.; *Development of Pyrolysis Reactor Concepts in The USA*; Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation. Edited By Bridgwater, a.V. and Grassi, G. 1991
- ESSENHIGH, R.H.; *An Integration Path for the Carbon-Oxygen Reaction with Internal Reaction*; 22Nd Symposium On Combustion/ The Combustion Institute, 1988, Pp89-96
- ESSENHIGH, R.H.; *Rate Equations for the Carbon-Oxygen Reaction: An Evaluation of the Langmuir Adsorption Isotherm at Atmospheric Pressure*; Energy & Fuels, 5(1), 41, 1991
- ESSENHIGH, R.S.; *Influence of Initial Density on the Reaction Mode of Porous Carbon Particles*; Combustion and Flame, 99, 269-179 (1994)

BIBLIOGRAFÍA

- FAGLEY, J.C.; *Simulation of Transport in Laminar, Tubular Reactors and Application to Ethane Pyrolysis*; Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 58-69
- FELDMANN, H.F.; *Conversion of Forest Residues to a Methane-Rich Gas*; Symposium Energy From Biomass and Wastes. Washington, D.C., 1978
- FLYNN, J. H.; *The Effect of Heating Rate Upon The Coupling of Complex Reaction. I. Independent and Competitive Reactions*, Thermochem. Acta, 37 (2), 255-38, 1980
- FLYNN, J. H., *Degradation Kinetics Applied to Lifetime Prediction of Polymers*, Polym. Engineering & Sci., 20(10), 675-7, 1980
- GAO, X.; CHEN, D.; DOLLIMORE, D.; *The Effect of the Reaction Heat on Kinetic Analysis by TG under a Rising Temperature Program. Part 2*; Thermochemica Acta, 215 (1993) 83-95
- GAVALAS, G.R.; *Coal Pyrolysis*, Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam, 1982, Cap. 6, p 112
- GAYUBO, A.G.; ARANDES, J.M.; AGUAYO, a.T.; OLAZAR, M.; BILBAO, J.; *Contributions to The Calculation of Coke Deactivation Kinetics. A Comparison of Methods*; The Chemical Engineering J., 55, 125, 1994
- GIBBINS, J.R.; MAN, C.K.; PENDLEBURY, K.J.; *Determination of Rapid Heating Volatile Matter Contents as a Routine Test*; 1St International Conference On Combustion Technologies For a Clean Environment, Vilamoura, Portugal, 3-6 September 1991
- GIBBINS, J.R.; KING, R.a.V.; WOOD, R.J.; KANDIYOTI, R.; *Variable Heating Rate Wire Mesh Pyrolysis Apparatus*; Rev. Sci. Instrum. 60(6) 1129, 1989
- GRAHAM, R.G.; FREEL, B.a.; OVEREND, R.P.; MOK, L.K.; BERGOUGNOU, M.a.; *The Ultra-Rapid Fluidized Reactor: Application to Determinate the Kinetics of the Fast Pyrolysis (Ultrapyrolysis) of Cellulose*; 5Th Engineering Foundation Conference of Fluidization, 1986, Helsingor, Denmark
- GRAHAM, R.G.; FREEL, B.a.; HUFFMAN, D.R.; *Applications of Rapid Thermal Processing of Biomass*; Presented At The



BIBLIOGRAFÍA

- "Advances in Thermochemical Biomass Conversion" Conference  
1992, Interlaken, Switzerland
- GRAHAM, R.G.; BERGOUGNOU, M.a.; *Flash Pyrolysis of Biomass*;  
J. of Analytical and Appl. Pyrolysis, 6(1984) 95-135
- HOUMINER, Y.; PATAI, S.; *Pyrolytic Reactions of Carbohydrates.  
Part III. Thermal Decomposition of D-Glucose in The Presence of  
Additives*; Israel J. of Chemistry, 7 (1969) 525-534
- HOUMINER, Y.; HOZ, S.; PATAI, S.; *Pyrolytic Reactions of  
Carbohydrates, Part VIII. The Decomposition of D-Glucose  
Labelled with <sup>14</sup>C at Diferent Positions, Catalyzed by Various  
Additives*; Israel J. of Chemistry 7 (1969) 821-825
- KIEFEFER, L.A.; BONIVARDI, A.L.; *Kinetic Analysis Using Two Non-  
Isothermal Experiments. Comparison among Integral Simple  
Methods to Determine Kinetic Reaction Parameters*;  
Thermochimica Acta, 171 (1990) 67-76
- KIEL, J.H.A.; PRINS, W.; SWAAIJ, P.M.V.; *Mass Transfer Between  
Gas and Particles in a Gas-Solid Trickle Flow Reactor*; Chem. Eng  
Sci. 48 (1993) 117-125
- KIM, E.H.; PARK, J.J.; PARK J.H.; CHANG, I.S.; CHOI, C.S.; *A New  
Master Plot Using the Differential Method in Kinetic Analysis of  
Non Isothermal TG Data*; Thermochimica Acta 196 (1992) 495-  
502
- KINCANNON, D.L.; KINCANNON, D.F.; HUGHES, W.L.; *Aqueous  
Pyrolysis of Industrial Wastes*; 41st Annual Purdue Industrial  
Waste Conference Purdue University 1986
- KOYAMA, H.; DRANOFF, J.S.; *Modeling the Thermal Cracking of  
Ethane and Propane in a Non-isothermal Vertical Pneumatic  
Transport Reactor*; Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 2265-2272
- LANA, J.; GARCIA, P.; BILBAO, R.; *Desarrollo de un gasificador de  
biomasa con aire*; Conferencia Sobre Planificacion, Ahorro y  
Alternativas Energeticas. Zaragoza
- LEE, T.V.; BECK, S.R.; *A New Integral Approximation Formula for  
Kinetic Analysis of Nonisothermal TGA Data*; AIChE J., Vol. 30,  
No.3, 1984, 517-519.

BIBLIOGRAFÍA

- LEVINE, A.D.; BAIN, M.E.; BIENLIEN, K.D., *Characterization and Extraction of Metals From Waste Residues*; 4Th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1990
- LEVY, E.J.; WALKER, J.Q.; *The Model Molecular Thermometer: a Standardization Method for Pyrolysis Gas Chromatography*; J. of Chromatographic Sci., Vol. 22, 1984, 49-55
- LIDEN, A.G.; BERRUTI, F.; SCOTT, D.S.; *A Kinetic Model for the Production of Liquids from the Flash Pyrolysis of Biomass*; Chem. Eng. Comm. 1988, Vol. 65, Pp. 207-221
- LILIEDAHL, T.; SJOSTROM, K.; WIKTORSSON, L.P.; *Analysis Method of Pyrolysis Kinetics using Modern Signal Processing Techniques*; AIChE J. 1991, 37, 1415-1419
- MALLISON, R.G.; BRAUN, R.L.; WESTBROOK, C.K.; BURNHAM, a.K.; *Detailed Chemical Kinetics Study of The Role of Pressure in Butane Pyrolysis*; Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 37-45
- McGOWIN, C.R.; *Municipal Solid Waste as a Utility Fuel*; Cep March 1985
- MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA, *La Biomasa como fuente de Energía*, Depto. Investigación y Nuevas Fuentes, Mayo, 1981
- MOLERUS, O.; *Arguments On Heat Transfer in Gas Fluidized Beds*; Chem. Eng Sci. 48 (1993) 761-770
- MONTALVO, C.; MARTINEZ-MERINO, M.; *Eliminacion de residuos solidos urbanos por medio de pirolisis*; Quimica e Industria, 26 (6) 1980
- MONTES, M.; *La Biomasa como fuente de Energia*; Ing. Quim. 1985, 17(197)
- MURTHY, M.S.; HARISH, B.R.; RAJANANDAM, K.S.; AJOY PAVAN KUMAR, K.Y.; *Investigation On The Kinetics of Thermal Decomposition of Calcium Carbonate*; Chemical Engineering Sci. 49(13) (1994) 2198-2205
- NARAYAN, R.; *Compatibilization of Lignocellulosics with Plastics*; 200Th National Meeting of The American Chemical Society, Washington D.C., August 26-31, 1990

BIBLIOGRAFÍA

- NILSSON, L.; *Influence of Solid Dispersion on the Heat Transfer Process in a Longitudinal-Flow Fluidized Bed*; Chem. Eng Sci. 43 (1988) 3217-3223
- PHILLIPS, T.A.; *An Economic Evaluation of a Process to Separate Raw Urban Refuse Into Its Metal, Mineral, and Energy Components*; Bureau of Mines Information Circular/1977
- RANZI, E.; SORAGO, A.; GAFFURI, P.; PENNATI, G.; FAVARELLI, T.; *A Wide Range Modelling Study of Methane Oxidation*; Comb. Sci. and Tech. 96, 279-325 (1994)
- RANZI, E.; SOGARO, a.; GAFFURI, P.; PENNATI, G.; WESTBROOK, C.K.; PITZ, W.J.; *A New Comprehensive Reaction Mechanism for Combustion of Hydrocarbon Fuels*; Combustion and Flame 99 (1994) 201-211
- RESA, J.M.; CEPEDA, Y.E.; *Estudios previos al diseño de una planta de tratamientos de Residuos Sólidos Urbanos*; Ingeniería Química, Marzo 1990
- RICKY, W.; KELBON, M.; KRIEGER-BROCKETT, B.; *Single-Particle Biomass Pyrolysis: Correlations of Reaction Products with Process Conditions*; Ind. Eng. Chem. Res. 1988, 27, 2261-2275
- RODRIGUEZ, J.; GARCIA, F.; CORDERO, T.; *Posibilidades de aprovechamiento de los residuos lignocelulosicos*; Ingeniería Química (1982) 191-197
- RODRIGUEZ, J.J.; GARCIA, F.; CORDERO, T.; *La pirólisis como vía de aprovechamiento de los residuos lignocelulosicos*; Ingeniería Química, (1989) 141-147
- ROY, C.; CHORNET, E.; *Pyrolysis under Reduced Pressure as a Simple Technology For Biomass Conversion*; 2Nd. World Congress of Chemical Engineering. Montreal, 1981
- ROY, C.; DE CAUMIA, B.; BLANCHETTE, D. y KALIAGUINE, S.; *Development of a Biomass Vacuum Pyrolysis Process for the Production of Liquid Fuels and Chemicals*; Symposium Energy from Biomass and Wastes IX. Lake Buena Vista, Florida, 1985.
- SCHMICH, P.H.; EDERER, H.J.; EBERT, K.H.; *Detection and Identification of Free Radicals in Hydrocarbon Pyrolysis by An Iodine Trapping Method*; Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 29-37

BIBLIOGRAFÍA

- SCHOETERS, J.; MANIATIS, K. y BUEKENS, A.; *Fuel Gas from Agricultural Residues in a Fluidised Reactor*; 2Nd. World Congress of Chemical Engineering. Montreal, 1981
- SCOTT, D.; PISKORZ, J.; BERGOUGNOU, M.A.; GRAHAM, R.; OVEREND, R.P.; *The Role of Temperature in the Fast Pyrolysis of Cellulose and Wood*; Ind. Eng.Chem.Res. 27 (1988) 8-15
- SCOTT, D.; PISKORZ, J.; *The Continuous Flash Pyrolysis of Biomass*; The Canadian J. of Chemical Engineering 62 (1984) 40-412
- SCOTT, D.S.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D.; *Liquid Products from the Continuous Flash Pyrolysis of Biomass*; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24, 581-588, 1985
- SCOTT, D.S.; PISKORZ, J.; BERGOUGNOU, M.a.; GRAHAM, R.; OVEREND, R.P.; *The Role of Temperature in the Fast Pyrolysis of Cellulose and Wood*; Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27, 8-15
- SCOTT, D.S.; PISKORZ, J.; *Application of Fluid Bed Reactors to The Pyrolysis of Waste Solids*; Ponencia Congreso De Zaragoza
- SIMMONS, G.M.; GENTRY, M.; *Particle Size Limitations Due to Heat Transfer in Determining Pyrolysis Kinetics of Biomass*; J. Anal. Appl. Pyrol., 10 (1986) 117-127
- SMITH, C.M.; SAVAGE, P.E.; *Reaction of Polycyclic Alkylaromatics: Pyrolysis of Methylanthracenes*; AIChE J. 39(8) 1355, 1993
- STOCKER, R.K.; ENG, J.H.; BEHIE, L.A.; *Ultrapyrolysis of Propane in a Spouted-Bed Reactor with a Draft Tube*; AIChE J., 35(10) 1617-1624 (1989)
- SUH, I.S.; DECKWER, W.D.; *Unified Correlation of Heat Transfer Coefficients in Three-Phase Fluidized Beds*; Che. Eng Sci. 44 (1989) 1455-1458
- SUNDARAM, K.M.; FROMENT, G.F.; *Modelling of Thermal Cracking Kinetics. Radical Mechanisms For The Pyrolysis of Simple Paraffins, Olefins and Their Mixtures*; Ind. Eng. Chem. Fundam. 17(3), 174 (1978)
- TANEDA, K.; NISHIYAMA, Y.; UPARIVONG, S.; *An Evaluation of Kinetic Parameters By Derivative Thermogravimetry and Its*

BIBLIOGRAFÍA

- Application to Wood and Other Bioresources*; Mokuzai Gakkaishi 41 (1995) 414-424
- TESORO, G.; *The Challenge of Tertiary Recycling*, Regional Technical Conference-S.P.E. Essington Pa, March 9-10, 1988
- THURNER, F.; MANN, U.; *Kinetic Investigation of Wood Pyrolysis*; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1981, 20, 462-488
- TSANG, W.; *Chemical Kinetic Database for Hydrocarbon Pyrolysis*; Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31 3-8
- URBANOVICI, E.; SEGAL, E.; *An Integral Method to Evaluate the Non-Isothermal Kinetic Parameters*; Thermochemica Acta 153 (1989) 257-262
- URBANOVICI, E.; SEGAL, E.; *Is Classical Non-Isothermal Kinetics with Constant Heating Rate Actually Non-Isothermal Kinetics with Quasi-Constant Heating Rate?*; Thermochemica Acta, 159 (1990) 369-372
- VYAZOVKIN, S.; *Alternative Description Process Kinetics*; Thermochemica Acta, 211 (1992) 181-187
- VYAZOVKIN, S.V.; LESNIKOVICH, A.I.; *Error in Determining Activation Energy Caused by the Wrong Choice of Process Model*; Thermochemica Acta, 165 (1990) 11-15
- VYAZOVKIN, S.V.; LESNIKOVICH, A.I.; *The Influence of Errors of Arrhenius Parameter Calculation on the Exactness of the Solution of the Direct Kinetic Problem*; Thermochemica Acta, 182 (1991) 133-142
- WANG, Y.; KINOSHITA, C.M.; *Kinetic Model of Biomass Gasification*; Solar Energy 51(1) 19-25, 1993
- WIJNGAARDEN, R.J.; WESTERTERP, K.R.; *A Heterogeneous Model for Heat Transfer in Packed Beds*; Chem. Eng Sci. 49 (1993) 1273-1280
- WILLIAMS, P.T.; HORNE, P.A.; *The Role of Metal Salts in The Pyrolysis of Biomass*; Renewable Energy 4 (1994) 1-13
- ZIOLKOWSKI, D.; MICHALSKI, J.; *Onset of Fluidization of Fines in an Organized System within Voids of Packings Formed of Spherical Elements*; Chem. Eng Sci. 47 (1992) 4007-4016

BIBLIOGRAFÍA

**b2) Residuos sólidos urbanos, biomasa en general, madera:**

- AGRA, B.I.; SOEHENDRO, B.; *Pyrolysis of Municipal Waste, Energy Recovery and Utilization of Solid Waste*, 1982
- AGRAWAL, R.K.; *Compositional Analysis of Solid Waste and Refuse Derived Fuels by Thermogravimetry; Compositional Analysis By Thermogravimetry*, Astm Stp 997, C.M. Earnest, Ed., American Society For Testing And Materials, Philadelphia, 1988, 259-271
- AGRAWAL, R.K.; *On the Use of the Arrhenius Equation to Describe Cellulose and Wood Pyrolysis; Thermochemica Acta* 91 (1985) 343-349
- ALOYS D. POUWELS, ANNEKE TOM, GERT B. EIJKEL AND JAAP J. BOON; *Characterization of Beech Wood and its Holocellulose and Xylan Fractions By Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry; J. of Analytical And Appl. Pyrolysis*, 11 (1987) 417-436
- ALVES, S.S.; FIGUEIREDO, J.L.; *Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials by Multistage Isothermal Thermogravimetry*, J. Anal. Appl. Pyrol.; 11, 123-134, 1988
- ANTAL, M.J.; HOFMANN, L.; MOREIRA, J.R.; BROWN, C.T.; STEENBLIK, R.; *Design and Operation of a Solar Fired Biomass Flash Pyrolysis Reactor; Solar Energy*, Vol.30, No.4, Pp.299-312, 1983
- ANTAL, M.J. Jr.; *A Review of the Vapor Phase Pyrolysis of Biomass Derived Volatile Matter; Fundamental of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Appl. Sci. Publishers
- ANTAL, M.J., Jr.; *Biomass Conversion to Methane; Methane: Fuel For The Future*. Edited By Patrick McGeer And Enoch Durbin ( Plenum Publishing Corporation, 1982)
- ANTAL, M.J.Jr.; *Mathematical Modelling of Biomass Pyrolysis Phenomena; Fuel*, 1985, Vol.64, 1483-1486
- BAKER, E.G.; MUDGE, L.K. y BROWN, M.D.; *Steam Gasification of Biomass with Nickel Secondary Catalysts; Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 1335-1339

BIBLIOGRAFÍA

- BECK, S.R. y WANG, M.J.; *Wood Gasification in a Fluidized Bed*; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1980, 19, 312-317
- BILBAO, R.; MILLERA, A.; ARAUZO, J.; *Product Distribution in the Flash Pyrolysis of Lignocellulosic Materials in a Fluidized Bed*; Fuel, 67 (1988) 1586-1588
- BILBAO, R.; MILLERA, A.; MURILLO, M.B.; *Temperature Profiles and Weight Loss in the Thermal Decomposition of Large Spherical Wood Particles*; Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1811, 1993
- BILBAO, R. y FERNANDEZ, F.; *Gasificación de biomásas. Tipos de gasificadores, aplicaciones y acondicionamiento de los gases obtenidos*; Ingeniería Química- Junio, 1987
- BODLE, W.W. y WRIGHT, K.A.; *Hydropyrolysis of Biomass and Related Materials for the Production of Liquids*; Symposium Energy from Biomass and Wastes VI. Lake Buena Vista, Florida, 1982
- BOHN, M.S. y BENHAM, CH.B.; *Biomass Pyrolysis with an Entrained Flow Reactor*; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1984, 23, 355-363
- BRIDGWATER, A.V.; BRIDGE, S.A.; *A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies*, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, Elsevier Appl. Sci., 11-92, 1991
- CHEN, G.; SJOSTROM, K.; BJORNBO, E.; *Pyrolysis/Gasification of Wood in a Pressurized Fluidized Bed Reactor*; Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 2764-2768
- CORDERO, T.; GARCIA, F.; RODRIGUEZ, J.J.; *A Kinetic Study of Holm Oak Wood Pyrolysis from Dinamic and Isothermal TG Experiments*, Thermochim. Acta, 149, 225-237, 1989
- CORDERO, T.; RODRIGUEZ-MAROTO, J.M.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; RODRIGUEZ, J.J.; *On the Kinetics of Thermal Decomposition of Wood and Wood Componentes*, Thermochim. Acta, 164, 135-144, 1990
- CORDERO, T.; RODRIGUEZ-MAROTO, J.M.; GARCIA, F.; RODRIGUEZ, J.J.; *Thermal Decomposition of Wood in Oxidizing Atmosphere. A Kinetic Study from Non-isothermal TG Experiments*, Thermochim. Acta, 191, 161-178, 1991

BIBLIOGRAFÍA

- DUBOIS, P.; RENARD, J.C.; DIVRY, a. y HELARY, J.L.; *Pressurized Wood Gasification with Oxygen or Electrical Heating*; Symposium Energy From Biomass and Wastes VI. Lake Buena Vista, Florida, 1982
- EAGER, R.L.; MATHEWS, J.F.; PEPPER, J.M. y ZOHD, H.; *Studies of the Products Resulting from the Conversion of Aspen Poplar to an Oil*; Can. J. Chem., 59, 1981, 2191-2198
- EKWENCHI, M.M.; ARAKA, B.E. y EKPENYONG, K.; *Moderately High Temperature Pyrolysis of Lignocellulose Under Vacuum Conditions*; Ind. Eng. Chem. Res. 1988, 27, 2169-2174
- ERSAHAN, H.; *Products from Flash Pyrolysis of a Turkish Lignite in a Free-Fall Reactor Under Vacuum*; Fuel Sci. and Technology Int'L 12 (11&12), 1475-1493 (1994)
- ERSAHAN, H.; *Desulphuration of a Turkish Lignite by Pyrolysis: Comparison of Slow and Flash Pyrolysis.*; Fuel Sci. and Technology Int'L 12(8) (1994) 1051-1065
- FELDMANN, H.F.; CHOI, P.S.; CONKLE, H.N. y CHAUHAN, S.P.; *Thermochemical Gasification of Woody Biomass*; ACS Symposium Series, 144, Biomass as a Nonfossil Fuel Source, 1979
- FIGUEIREDO, J.L.; VALENZUELA, C.; BERNALTE, a.; ENCINAR, J.M.; *Pyrolysis of Holm-Oak Wood: Influence of Temperature and Particle Size*; Fuel 68(8) 1012, 1989
- FINDLEY, M.E. y FLANIGAN, V.J.; *Wood Gasification in a Large Fluidized Bed Reactor*; 2Nd World Congress of Chemical Engineering. Montreal, 1981
- HASTAOGLU, M.A.; BERRUTI, F.; *A Gas-Solid Reaction Model for Flash Wood Pyrolysis*; Fuel, 1989, Vol.68, 1408-1415
- HORNE, P.A.; WILLIAMS, P.T.; *Premium Quality Fuels and Chemicals from the Fluidized Bed Pyrolysis of Biomass with Zeolite Catalyst Upgrading*; Renewable Energy, 5(II) 810-812, 1994
- JONES, J.L.; PHILLIPS, R.C.; TAKAOKA, S; *Pyrolysis, Thermal Gasification and Liquefaction of Solid Wastes and Residues*; 8Th



BIBLIOGRAFÍA

- Biennial National Waste Processing Conference, Chicago, Illinois (May 1978)
- KAVINIAN, H.R.; YESAVAGE, V.F.; DICKSON, P.F.; PETERS, R.W.; *Kinetic Simulation Model for Steam Pyrolysis of Shale Oil Feedstock*; Ind. Eng. Chem. Res., 29, 527-534 (1990)
- KESSIRA, L.; RICARD, A.; *Thermal Behaviour of Ungrafted and Grafted Bagasse and Wood Pulps*; J. of Appl. Polymer Sci., 49, 1603-1614 (1993)
- KHULBE, K.C.; MANN, R.S.; LAMARCHE, a.M.; LAMARCHE, G.; MACPHEE, J.a.; *Thermal Decomposition of Athabasca Tar Sand and Bitumen*; Fuel Processing Technology 35 (1993) 303-316
- KNIGHT, J.A.; GORTON, C.W.; KOVAC, R.J.; *Oil Production By Entrained Flow Pyrolysis of Biomass*; Biomass 6, 69-79 (1984)
- KURODA, K.; YAMAGUCHI, A.; SAKAI, K.; *Analysis of Sugi Wood and its Lignin Preparations by Pyrolysis Gas Chromatography.*; Mozukai Gakkaishi 40 (1994) 987-995
- LEDE, J.; LI, H. Z.; VILLERMAUX J.; *Pyrolysis of Biomass. Evidence For a Fusionlike Phenomenon*; ACS Symposium Series 376. Soltes, E. J. Y Milne, T.a. Editores.
- LEDE, J.; LI, H. Z.; VILLERMAUX, J.; MARTIN H.; *Fusion-Like Behaviour of Wood Pyrolysis*; J. of Analytical and Appl. Pyrolysis, 10 (1987) 291-308
- LEDE, J.; PANAGOPOULOS, J.; LI, H.Z.; VILLERMAUX, J.; *Fast Pyrolysis of Wood: Direct Measurement and Study of Ablation Rate*; Fuel, 1985, Vol.64, 1514-1520
- LIN, C.L.; DEO, M.D.; HANSON, F.V.; OBLAD, a.G.; *Kinetics of Tar Sand Pyrolysis Using a Distribution of Activation Energy Model*; AIChE J. 36 (1990) 1585-1588
- MATHUR, V.K.; CAUGHEY, R.A.; *Fuel Gas from Wood Waste*; Energy Communications, 5(2), 129-150 (1979)
- MUDGE, L.K.; BAKER, E.G.; MITCHELL, D.H. y BROWN, M.D.; *Catalytic Steam Gasification of Biomass For Methanol and Methane Production*; Listnal of Solar Energy Engineering, 107, 1985, 88-92

BIBLIOGRAFÍA

- MUDGE, L.K.; ROBERTUS, R.J.; SEALOCK, L.J., Jr.; MITCHELL, D.H. y WEBER, S.L.; *Investigation of Gasification of Biomass in The Presence of Catalysts*; 10Th Biomass Thermoconversion Contractors Meeting. Berkeley, California, 1980
- MUDGE, L.K. y ROHRMANN, C.A.; *Gasification of Solid Waste Fuels in a Fixed-Bed Gasifier*; ACS Symposium Series, 76, Solid Wastes and Residues, 1978
- MUKHERJEE, J.; SAROFIM, A.F.; LONGWELL, J.P.; *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from The High Temperature Pyrolysis of Pyrene*; Combustion and Flame 96 (1994) 191-200
- MUÑOZ-FERNANDEZ, E.; *Aprovechamiento por Incineración de Residuos Urbanos, Industriales y Forestales*; Ingeniería Química-Junio 1985
- NUNN, T.R.; HOWARD, J.B.; LONGWELL, J.P.; PETERS, W.A.; *Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Sweet Gum Hardwood*; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985, 24, 836-844
- NUNN, T.R.; HOWARD, J.B.; LONGWELL, J.P.; PETERS, W.A.; *Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Milled Wood Lignin*; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985, 24, 844-852
- OHTAMI, H.; NAGAYA, T.; SUGIMURA, Y.; TSUGE, S., *Studies On Thermal Degradation of Aliphatic Polyamides By Pyrolysis-Glass Capillary Gas Chromatography*, J. Anal. Appl. Pyr., 4, 117-131, 1982
- PEDERSEN, K.; *Catalytic Hydrocracking of Tar from Gasification of Straw*; Advance in Thermochemical Biomass Conversion, Interlaken, May 1992
- RAMIAH, M.V.; *Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin*; J. of Appl. Polymer Sci. 14 (1970) 1323-1337
- RENSFELT, E.; EKSTROM, C.; *Fuel Gas from Municipal Waste in an Integrated Circulating Fluid Bed Gasification/Gas-Cleaning Process*; Energy From Biomass and Wastes Xii, New Orleans, February 15-19, 1988

BIBLIOGRAFÍA

- RENSFELT, E.; BLOMKVIST, G.; EKSTRÖM, C.; ENGSTRÖM, S.; ESPENÅS, B-G y LIINANKI, L.; *Basic Gasification Studies for Development of Biomass Medium-BTU Gasification Processes*; Symposium Energy from Biomass and Wastes. Washington, D.C., 1978
- ROLIN, A.; RICHARD, C.; MASSON, D.; DEGLISE, X.; *Catalytic Conversion of Biomass by Fast Pyrolysis*; J. Anal. Appl. Pyrol., 5 (1983) 151-166
- ROSS, R.A.; FONG, P.; *Catalytic Conversion of Wood Barks to Fuel Gases*; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1981, 20, 197-203
- ROVATTI, M.; CONVERTI, A.; BISI, M.; FERRAIOLO, G.; *Pyrolysis of Refuse Derived Fuel: Kinetic Modelling from Product Composition*; J. of Hazardous Materials, 36, 19-33, 1994
- ROY, C.; CHORNET, E. y MENARD, H.; *Saccharification de la Biomasse par Pyrolyse a Pression Reduite et Hidrolyse du Pyroliqueux*; Seminario Francia-Quebec-USA. Montreal, 1981
- SAASTAMOINEN, J.; AHO, M.; *The Simultaneous Drying and Pyrolysis of Single Wood Particles and Pellets Made of Peat*; 1984 International Symposium on Alternative Fuels and Hazardous Wastes, Tulsa, Oklahoma
- SAMOLADA, M.C.; VASALOS, I.A.; *A Kinetic Approach to The Flash Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed Reactor*; Fuel, 1991, Vol 70 883-889
- SCHALEGER, L.L.; FIGUEROA, C. y DAVIS, H.G.; *Direct Liquefaction of Biomass: Results from Operation of Continuous Bench-Scale Unit in Liquefaction of Water Slurries of Douglas Fir Wood*; Biotechnol. Bioeng. Symp., 12, 3-14 (1982)
- SHAFIZADEH, F.; *Introduction to Pyrolysis of Biomass*; J. Anal. Appl. Pyrolysis 1982, 3(4), 283-305
- SHAFIZADEH, F.; MCGINNIS, G.D.; *Chemical Composition and Thermal Analysis of Cottonwood*; Carbohyd. Res., 16 (1971) 273-277
- SNYDER, N. W.; *Pyrolysis of MSW to Fuels and Chemicals*, Sixty-Ninth Annual Meeting, American Institute of Chemical Engineers, Chicago, Nov. 30, 1976

BIBLIOGRAFÍA

- SNYDER, N.W.; BREHANY, J.J.; MITCHELL, R.E.; *Fast Solid Waste Energy Conversion System*; 1st International Conference Conversion of Refuse to Energy, Montreaux, Switzerland, November 3-5, 1975
- STEINBERG, M.; FALLON, P.T.; SUNDARAM, M.S.; *Flash Pyrolysis of Biomass with Reactive and Non Reactive Gases*; Informal Report
- TANAKA, M.; *Reduction of The Resource Recovery from Municipal Solid Waste in Japan*; Waste Management and Research 10 (1992) 453-459
- TANAKA, Y.; YAMAGUCHI, T.; YAMASAKI, K.; UENO, a. y KOTERA, Y.; *Catalyst For Steam Gasification of Wood to Methanol Synthesis Gas*; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1984, 23, 225-229
- VALENZUELA, C.; BERNALTE, A.; GOMEZ SERRANO, V.; PEREZ HORNERO, J.M.; *Conversion termoquímica de serrín de madera de encina*; Química e Industria, Vol. 32. Num.1. 1986
- WILLIAMS, P.T.; BESLER, S.; *The Pyrolysis of Rice Husks: The Influence of Temperature and Heating Rate on Product Composition*; 6Th European Conference on Biomass; Athens April 22-26, 1991
- WILLIAMS, P.T.; BESLER, S.; *The Pyrolysis of Rice Husks in a Thermogravimetric Analyser and Static Batch Reactor*; Fuel, 72 (1993) 151-159
- WILLIAMS, P.T.; BESLER, S.; *The Pyrolysis of Municipal Solid Waste*; J. of The Institute of Energy, December 65 (1992) 192-200
- WILLIAMS, R.O. y GOSS, J.R.; *An Assessment of The Gasification Characteristics of Some Agricultural and Forest Industry Residues Using a Laboratory Gasifier*; Resource Recovery and Conservation, 3 (1979) 317-329

BIBLIOGRAFÍA

**b3) Celulosa:**

- AGRAWAL, R.K.; *Kinetics of Reactions Involved in Pyrolysis of Cellulose I. The Three Reaction Model*; The Canadian J. of Chemical Engineering, 66, 1988, 403-412
- AGRAWAL, R.K.; *Compensation Effect in the Pyrolysis of Cellulosic Materials*; Thermochimica Acta 90 (1985) 347-351
- AGRAWAL, R.K.; *Kinetics of Reactions Involved in Pyrolysis of Cellulose II. The Modified Kilzer-Broido Model*; The Canadian J. of Chemical Engineering 66, 1988, 413-418
- ALGER, R.; *Pyrolysis and Combustion of Cellulosic Materials*; National Bureau of Standards Special Publication 357, Proceedings of The 4Th Materials Research Symposium 1970, Gaithersburg
- ALVES, S.S.; FIGUEIREDO, J.L.; *Interpreting Isothermal Thermogravimetric Data of Complex Reactions: Applications to Cellulose Pyrolysis at Low Temperatures*; J. of Analytical And Appl. Pyrolysis, 15 (1989) 347-355
- ALVES, S.S.; FIGUEIREDO, J.L.; *Kinetics of Cellulose Pyrolysis Modelled by Three Consecutive First-Order Reactions*; J. of Analytical And Appl. Pyrolysis, 17 (1989) 37-46
- ARSENEAU, D.F.; *Competitive Reactions in the thermal Decomposition of Cellulose*; Canadian J. of Chemistry, 49, 632-638, 1971
- AZNAR, M.P.; CORELLA, J.; DELGADO, J.; LAHOZ, J.; *Improved Steam Gasification of Lignocellulosic Residues in a Fluidized Bed with Commercial Steam Reforming Catalysts*; Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1-10
- BALCI, S.; DOGU, T.; YUCEL, H.; *Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials*; Ind. Eng. Chem. Res 32 (1993) 2535-2579
- BILBAO, R.; ARAUZO, J.; MILLERA, A.; *Kinetics of Thermal Decomposition of Cellulose. Part I. Influence of Experimental Conditions*, Thermochim. Acta, 120, 121-131, 1987a

BIBLIOGRAFÍA

- BILBAO, R.; ARAUZO, J.; MILLERA, A.; *Kinetics of Thermal Decomposition of Cellulose. Part II. Temperature Differences between Gas and Solid at High Heating Rates*, *Thermochim. Acta*, 120, 133-141, 1987b
- BRADBURY, A.G.W.; SAKAL, Y.; SHAFIZADEH, F.; *A Kinetic Model for Pyrolysis of Cellulose*; *J. of Appl. Polimers Sci.* 23 (1979) 3271-3280
- CARRASCO, J.E.; MARTINEZ, J.M.; PEREZ, J.; MOLINA, A.; *La hidrolisis acida como tecnologia para el fraccionamiento de la biomasa lignocelulosica*; *Ingenieria Quimica*, Enero 1992, 261-268
- CHATERJEE, P.K.; CONRAD, C.M.; *Kinetics of the Pyrolysis of Cotton Cellulose*; *Textile Research J.* 36(6) (1966) 487-493
- CHORNET, E.; ROY, C.; *Compensation Effect in the Thermal Decomposition of Cellulosic Materials*; *Thermochimica Acta* 35 (1980) 389-393
- DE JENGA; CHINE I.; ANTAL, M.J. Jr; JONES, M. Jr.; *Yields and Composition of Sirups Resulting From The Flash Pyrolysis of Cellulosic Materials Using Radiant Energy*; *J. of Appl. Polymer Sci.*, Vol.27, 4313-4322 (1982)
- DI BLASI, C.; *Numerical Simulation of Cellulose Pyrolysis*; *Biomass and Bioenergy* 7 (1994) 87-98
- DIEBOLD, J.; *Research Into The Pyrolysis of Cellulose, Lignin, and Birch Wood Flour in the China Lake Entrained-Flow Reactor*; *Solar Energy Research Institute*, 1980
- DIEBOLD, J.P.; *A Unified Global Model for the Pyrolysis of Cellulose*; *Biomass and Bioenergy* 7 (1994) 75-85
- HAJALIGOL, M.R.; HOWARD, J.B.; LONGWELL, J.P.; PETERS, W.A.; *Product Compositions and Kinetics for Rapid Pyrolysis of Cellulose*; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1982, 21, 457-465
- HAJALIGOL, M.R.; HOWARD, J.B.; PETERS, W.a.; *An Experimental and Modelling Study of Pressure Effects on Tar Release By Rapid Pyrolysis of Cellulose Sheets in a Screen Heater*; *Combustion and Flame* 95 (1993) 47-60

BIBLIOGRAFÍA

- HOVELAND, D.A.; WALAWENDER, W.P. y FAN, L.T.; *Steam Gasification of Pure Cellulose. 2. Elevated Freeboard Temperature*; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985, 24, 818-821
- HSU, C.C.; HIXSON, A.N.; *C1 to C4 Oxygenated Compounds By Promoted Pyrolysis of Cellulose*; Ind. Eng. Chem. Prod Res. Dev., 20 (1981) 100-114
- JEGERS, H.E.; KLEIN, M.T.; *Primary and Secondary Lignin Pyrolysis Reaction Pathways*; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985, 24, 173-183
- KATO, K.; TAKAHASHI, N.; *Pyrolysis of Cellulose. Part II. Thermogravimetric Analyses and Determination of Carbonil and Carboxyl Groups in Pyrocellulose*; Agr. Biol. Chem. 31 (1967) 519-524
- KAUR, B.; JAIN, R.K.; GUR, I.S.; BHATNAGAR, H.L.; SCHULTEN, H.R.; *Thermal Stability of Phosphorylated Cellulose Modified with Various Transition Metals*; J. of Analytical and Appl. Pyrolysis, 9 (1986) 173-206
- KOJIMA, E.; MIAO, Y.; YOSHIZAKI, S.; *Pyrolysis of Cellulose Particles in a Fluidized Bed*; J. of Chemical Engineering of Japan 1990, 8-14
- KOTHARI, V.; ANTAL, M.J. Jr.; *Numerical Studies of The Flash Pyrolysis of Cellulose*; Fuel, 1985, Vol.64, 1487-1494.
- KOUKLOS, E.G. y VALKANAS, G.N.; *Process for Chemical Separation of the Three Main Components of Lignocellulosic Biomass*; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1982, 21, 309-314
- LIPSKA, A.E.; WODLEY, F.A.; *Isothermal Pyrolysis of Cellulose: Kinetics and Gas Chromatographic Mass Spectrometric Analysis of The Degradation Products*; J. Appl. Polym. Sci., 13, 851-865 (1969)
- MILOSAVIJEVIC, I.; SUUBERG, E.M.; *Cellulose Thermal Decomposition Kinetics: Global Mass Loss Kinetics*; Ind. Eng. Chem. Res., 34, 1081-1091, 1995

BIBLIOGRAFÍA

- PISKORZ, J.; RADLEIN, D.; SCOTT, D.S.; *On the Mechanism of the Rapid Pyrolysis of Cellulose*; J. Anal. Appl. Pyrol., 9 (1986) 121-137
- RICHARDS, G.N.; *Glycolaldehyde from Pyrolysis of Cellulose*; J. of Analytical and Appl. Pyrolysis, 10 (1987) 251-255
- SHAFIZADEH, F.; *Industrial Pyrolysis of Cellulosic Materials*; Appl. Polymer Symposium No.28, 153-174 (1975)
- SHAFIZADEH, F.; *Saccharification of Lignocellulosic Materials*; J. Pure and Appl. Chem., Vol. 55, No.4 (1983) 705
- SHAFIZADEH, F.; PHILPOT, C.W.; OSTOJIC, N.; *Thermal Analysis of 1,6-Anhydro-B-D-Glucopyranose*; Carbohydrate Research 16 (1971) 279-287
- SHAFIZADEH, F.; COCHRAN, T.G.; SAKAI, Y.; *Application of Pyrolytic Methods for the Saccharification of Cellulose*; a. I. Chem. E. Symp. Ser. 184, 75 (1979)
- SIMMONS, G.M.; GENTRY, M.; *Kinetic Formation of CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and Light Hydrocarbon Gases from Cellulose Pyrolysis*; J. Anal. Appl. Pyrol., 10 (1986) 129-138
- VARHEGYI, G.; ANTAL, M.J. Jr.; *Simultaneous Thermogravimetric-Mass Spectrometric Studies of the Thermal Decomposition of Biopolymers. 1. Avicel Cellulose in the Presence and Absence of Catalysts*; Energy & Fuels, 1988, 2, 267-272
- VARHEGYI, G.; ANTAL, J.A., Jr.; *Simultaneous Thermogravimetric-Mass Spectrometric Studies of The Thermal Decomposition of Biopolymers. 2. Sugar Cane Bagasse in The Presence and Absence of Catalysts*; Energy & Fuels, 1988, 2, 273-277
- VARHEGYI, G.; JAKAB, E.; *Is The Broido-Shafizadeh Model For Cellulose Pyrolysis True?*; Energy & Fuels, 8(6) 1345, 1994
- VARHEGYI, G.; SZABO, P.; MOK, W.S.; ANTAL, M.J.JR; *Kinetics of The Thermal Decomposition of Cellulose in Sealed Vessels at Elevated Pressures. Effects of The Presence of Water On The Reaction Mechanism.*; J. Anal. Appl. Pyrol. 26 (1993) 159-174
- WALTON, T.E. y PAUDLER, W.W.; *Conversion of Cellulose to Hydrocarbons*; Fuel, 1981, 60, 650-654



BIBLIOGRAFÍA

WYMAN, C.E.; RICHARD, L.B.; HINMAN, N.D.; STEVENS, D.J.; *Ethanol and Methanol from Cellulosic Biomass*; Renewable Energy, Sources For Fuel and Electricity; Island Press, Cap 21 (1993) 865-923

**b4) Lignina:**

IATRIDIS, B.; GAVALAS, G.R.; *Pyrolysis of Precipitated Kraft Lignin*; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 18 (1979) 127-130

KLEIN, M.T. y VIRK, P.S.; *Model Pathways in Lignin Thermolysis. 1. Phenethyl Phenyl Ether*; Ind. Eng. Chem. Fundam. 1983, 22, 35-45

MCDERMOTT, J.B.; KLEIN, M.T.; *Chemical Modeling in the Deduction of Process Concepts: a Proposed Novel Process for Lignin Liquefaction*; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 25 (1988) 885-889

SADA, E.; KUMAZAWA, H.; KUDSY, M.; *Pyrolysis of Lignins in Molten Salt Media*; Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 612-616

SHALLOTTAI, P.; KWACK, E.Y.; LAWSON, D.; *Lignin Analyzer Based On Pyrolysis-Mass Spectrometry of Pulp in Hydrogen Or Helium*; Reprinted from Review of Scientific Instruments (a Publication of The American Institute of Physics) 61 (1990) 1958-1965

YASUDA, S.; HIRANO, J.; *Chemical Structures of Sulfuric Acid Lignin XI. Physical and Chemical Properties of Beech Sulfuric Acid Lignin*; Mokuzai Gakkaishi 36 (1990) 454-459

**b5) Lodos:**

ARAI, N.; HASATANI, M. y SUGIYAMA, S.; *Mechanism of Combustion in a Nitrogen-Oxygen Atmosphere of the Char Produced by the Pyrolysis of Surplus Activated Sludge*; International Chemical Engineering, 23, 1983, 99-104

KONAR, S.K.; BOOCOOCK, D.G.B.; MAO, V.; LIU, J.; *Fuels and Chemicals from Sewage Sludge. 3. Hydrocarbon Liquids from The*

BIBLIOGRAFÍA

*Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipids Over Activated Alumina*; Fuel 73(5) 642, 1994

**b6) Plásticos:**

BARLOW A.; LEHRLE R.S.; ROBB J.C.; SUNDERLAND D.; Polymer 8, 537, 1967

BASTA, N.; STADIG, W.; SHORT, H.; *Plastics Recycling: A Revival*, Chem. Engng., June 25, 22-6, 1984

BHATIA, J.; ROSSI, R.A.; *Pyrolysis Process Converts Waste Polymers to Fuel Oils*, Chem. Engng., October 4, 1982, p58

GRASIE N.; *Chemistry of High Polymer Degradation Processes*, Butterworks, London, 1956

GRAY, T.A.; DIMITRI, J.; *Resource Utilization Alternatives for Scrap Tyres*; 32nd Industrial Waste Conference, May 1977, Purdue Univ., West Lafayette, Indiana

HAWKINS, W.L.; *Polymer Degradation and Stabilization*; Springer; Berlin, 1984

KOO, J.K.; KIM, S.W.; *Reaction Kinetic Model for Optimal Pyrolysis of Plastic Waste Mixtures*, Waste Management & Research, 11, 515-529, 1993

LATTIMER, R.P.; KROENKE, W.J.; *The Formation of Volatile Pyrolyzates from PVC*, J. of Appl. Polymer Sci., 25, 101-110, 1980

LIEBMAN, S. A.; AHLSTROM, D. H.; FOLTZ, C. R., *Thermal Degradation Studies of PVC With Time-Resolved PGC And Derivative TGA*, J. Poly. Sci. Poly. Chem. Ed., 16, 3139, 1978

MILGROM, J.; *The Present State of Recycling of Thermoplastics- and Future Trends*, P.R.I. Conf., Reclaim, recycling and reuse of polymers and plastics, Paper 12, pp. 1-13, June 1975

RAZGA, J.; PETRANEC, J., *Thermal Degradation of Poly-2-Hydroxyethylmetacrylate By PGC*, Europ. Polym. J., 11, 805, 1975