

El papel de la Química en la valorización de los residuos plásticos

José Aguado, David P. Serrano, José María Escola, Laura Briones

Resumen: La preocupación por el continuo incremento de residuos plásticos, junto con una legislación cada vez más restrictiva, ha supuesto la búsqueda de nuevas alternativas que permitan recuperar estos residuos más allá de las vías tradicionales, incineración con recuperación energética y reciclado mecánico. Los tratamientos químicos son una alternativa muy prometedora cuyo objetivo no es sólo reducir las tasas de vertido, sino, además, obtener productos útiles para la industria química y como combustibles. En este artículo se pasa revista a las alternativas posibles para la valorización química de los residuos plásticos, incluyendo menciones a los principales procesos industriales existentes.

Palabras clave: Tratamiento químico, residuos plásticos, quimiólisis, termólisis.

Abstract: An ever growing plastic wastes generation together with an increasingly restrictive legislation have caused new treatment alternatives to be investigated, apart from the well known energy-recovery incineration and mechanical recycling processes. Chemical treatments are a promising alternative which allows reducing disposal rates as well as obtaining raw materials for chemical industry or fuels. This paper reviews the different possibilities for chemical valorization of waste plastics, including the main industrial processes.

Keywords: Chemical treatment, plastic wastes, chemolysis, thermolysis.

1. Introducción

Los plásticos, después del acero, son los materiales con mayor volumen de producción a nivel mundial, 230 millones de toneladas en el año 2009. Es fácil imaginar que la cifra de residuos plásticos generada cada año sea también muy elevada. En concreto, en ese año y para el conjunto de la Unión Europea más Noruega y Suiza, se generaron 24,3 millones de toneladas de residuos plásticos.¹ La preocupación por la gestión de estos residuos no sólo se debe a esta elevada cifra, sino a sus características: su baja densidad, que hace que los plásticos supongan el 20% en volumen del total de los residuos sólidos urbanos; y su potencial como materia prima o recurso energético, dado su elevado poder calorífico.

Los esfuerzos por recuperar estos materiales y transformarlos en recursos aprovechables han sido muchos y han estado auspiciados por las legislaciones nacionales y comunitarias. La nueva Directiva Marco de Residuos de 2008² tiene como claro objetivo reducir la generación de residuos y su

impacto sobre la salud y el medio ambiente. Para ello se basa en la jerarquía clásica de cinco principios que deben cumplirse, y que son: *reducir* la generación de residuos; *reutilizar* los objetos o componentes; *reciclar* los materiales; recuperar y valorizar energéticamente los materiales que no puedan ser reciclados; y *vertido* final de los residuos que no puedan someterse a ningún tratamiento de los mencionados. El objetivo es que, para el año 2020 al menos el 50% del papel, metal, plástico y vidrio procedente de residuos domésticos o asimilables a éstos pueda ser recuperado para su reutilización o reciclado.

Otra novedad relevante que recoge esta Directiva es la exclusión de la categoría de reciclado de todos aquellos tratamientos físicos o químicos cuyo producto final vaya a ser empleado como combustible, debiendo considerarse como valorización energética.

Así pues, las posibilidades de gestión de los residuos plásticos son diversas, aunque no todas se aplican en la misma extensión. Del total de residuos plásticos generados en Europa en 2009, 11,2 millones de toneladas, alrededor del 46%, acabaron en vertedero. El resto, un 54%, fueron recuperados de diferentes formas. El reciclado fue el tratamiento escogido para el 22% del total de residuos plásticos. Prácticamente la totalidad de los tratamientos de reciclado corresponden a procesos mecánicos. Por su parte, la valorización energética supuso un 32%.

Aunque las tasas de recuperación mejoran cada año, en España el destino final de los residuos plásticos continúa siendo mayoritariamente el vertedero controlado (aproximadamente un 66%, en 2009), seguido del reciclado mecánico (21%) y la valorización energética (13%).³

Los tratamientos químicos consisten en la transformación de los residuos plásticos en productos de interés, que pueden ser los monómeros de partida o mezclas de hidrocarburos con posibles aplicaciones como combustibles o como materias primas para la industria química. El interés que ha despertado este tipo de tratamientos se debe en parte a las limitaciones que presentan las demás opciones disponibles.



J. Aguado¹

D. P. Serrano^{2,3}

J.M. Escola¹

L. Briones¹

¹ Dpto. Tecnología Química y Ambiental

² Dpto. Tecnología Química y Energética

Universidad Rey Juan Carlos, Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid

³ IMDEA Energía

C-e: jose.aguado@urjc.es

Recibido: 23/12/2010. Aceptado: 10/01/2011.

La imposición legal de reducir las tasas de deposición en vertedero, la imposibilidad para incrementar la capacidad de incineración en muchos países, debido en gran medida al rechazo social, y ciertas limitaciones del reciclado mecánico, entre las que destacan la necesidad de segregar los distintos tipos de polímeros y el reducido número de ciclos de fusión y moldeado que un mismo material puede soportar manteniendo una calidad aceptable,⁴ son algunos de los principales motivos que llevaron a buscar otros procesos alternativos para la valorización de los residuos plásticos. Desde otro punto de vista, el de los productos resultantes, surgen nuevos motivos para desarrollar tratamientos químicos. La creciente necesidad de materias primas para la industria, así como de combustibles, hace necesaria la búsqueda de nuevas fuentes para estos recursos, fuentes que sean accesibles y económicamente competitivas. En este sentido, los residuos plásticos presentan dos grandes ventajas. Por una parte, se generan en elevadas cantidades, y por otra parte son un recurso barato para la industria.

Aunque industrialmente la aplicación de los tratamientos químicos para la valorización de residuos plásticos es aún escasa, su desarrollo se encuentra en una fase avanzada, por lo que es previsible que en un futuro cercano se conviertan en una importante alternativa de gestión de estos residuos.

En los epígrafes siguientes se exponen las diferentes alternativas que se contemplan para el tratamiento químico de residuos plásticos y que se resumen en la Figura 1.

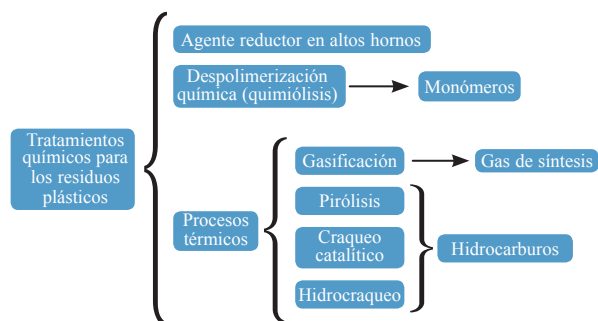


Figura 1. Esquema de los tratamientos químicos existentes para la degradación de plásticos residuales.

2. Uso de residuos plásticos como agentes reductores en altos hornos

Uno de los tratamientos químicos de residuos plásticos más sencillos y que ya se ha implantado a escala industrial es el uso de estos residuos como agentes reductores para la producción de hierro en altos hornos. Los plásticos contienen una relación hidrógeno:carbono superior a la del carbón o el aceite mineral y su gasificación da lugar a un gas de síntesis rico en hidrógeno, que le confiere una mayor capacidad de reducción. La Figura 2 muestra las reacciones de reducción del óxido de hierro cuando se utiliza carbón y cuando se utiliza plástico como agentes reductores. Cuando se emplea plástico, el hidrógeno contribuye a la reacción de reducción, disminuyéndose la cantidad de CO₂ generada en, aproximadamente, un 30% en comparación con la cantidad obtenida empleando coque o carbón.

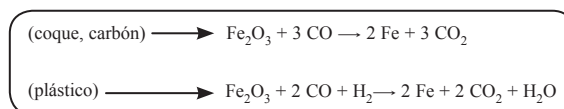


Figura 2. Reacciones de reducción del óxido de hierro utilizando coque o residuos plásticos como reductores.

En Europa, desde el año 2006, la empresa siderúrgica Voestalpine utiliza como agente reductor en sus altos hornos de Linz (Austria) los plásticos residuales que le proporciona la empresa AVE, dedicada a la gestión de residuos municipales e industriales.⁵ Para la producción de una tonelada de metal fundido se requiere el uso de alrededor de 370 kg de coque y unos 90 kg de aceites pesados, que pueden sustituirse parcialmente por residuos plásticos. De esta manera, Voestalpine podría llegar a gestionar hasta 220.000 toneladas de residuos plásticos al año.

En Japón, la empresa Nippon Steel alimenta a sus altos hornos desde el año 2000 con residuos plásticos provenientes de envases y embalajes.⁶ Los residuos plásticos se peletizan, se mezclan con carbón y se introducen en hornos de coquización donde se someten a elevadas temperaturas (1100-1200 °C) sin aporte de oxígeno.⁷ La descomposición térmica de esta mezcla da lugar a hidrocarburos líquidos y gaseosos y coque. El coque se utiliza como agente reductor para la obtención del acero.⁸

Existen otros procesos similares al de Nippon Steel que consiguen coque de buena calidad con diferentes mezclas de plásticos.⁹ Los residuos plásticos también se han empleado en hornos de arco eléctrico con resultados satisfactorios.¹⁰

3. Despolimerización química o quimiólisis

La despolimerización química consiste en la ruptura de las cadenas poliméricas mediante la adición de un reactivo químico, obteniéndose los monómeros originales u oligómeros que se pueden volver a polimerizar, cerrándose así el ciclo, tal como se muestra en la Figura 3.

La quimiólisis incluye procesos como hidrólisis, metanólisis, glicólisis y otros procesos menos comunes como puede ser la aminólisis o la saponificación. Estos procesos sólo son aplicables a los polímeros de condensación y existen procedimientos para reciclar poliuretanos (PU), polietileno tereftalato (PET), poliamidas, polimetilmetacrilato (PMMA), polietileno naftalato (PEN) o polibutileno tereftalato (PBT).¹¹

Los poliuretanos pueden reciclarse mediante hidrólisis en atmósfera inerte a una temperatura de 200-290 °C para obtener una mezcla líquida de polioles y diferentes compuestos aminados. Los polioles pueden recuperarse y volver a polimerizarse, mientras que los compuestos aminados apenas tienen aplicaciones. El tratamiento más habitual para los PU es la glicólisis a temperaturas entre 180-220 °C.¹² Dado que una de las principales aplicaciones de los poliuretanos es la fabricación de asientos de automóviles, las compañías automovilísticas más importantes, como Ford y General Motors vienen reciclando espumas de PU mediante procesos quimiolíticos desde los años 70.

La hidrólisis ácida de poliamidas, utilizando ácido fosfórico como catalizador, permite recuperar la caprolactama

de diferentes tipos de nylon y ha sido empleada por muchas compañías, como BASF, Zimmer AG o Snia. Sin embargo, la imposibilidad de recuperar el ácido adípico y la formación de sales inorgánicas que consumían el catalizador, llevaron a la empresa BASF en los años 90 a diseñar un proceso de hidrólisis en medio básico para el reciclado del nylon 66 con el que se recuperaba tanto la hexametilendiamina como el ácido adípico, pudiendo utilizar ambos compuestos para la síntesis de nuevas poliamidas. La empresa DuPont ha investigado en procesos para el reciclado de nylon 6 y 66 desde 1944, aunque no fue hasta 1991 cuando desarrolló un proceso de amonólisis (aminólisis con amoníaco) en presencia de diferentes fosfatos a escala industrial.¹³

Varios poliésteres pueden despolimerizarse mediante un proceso en dos etapas: una primera de glicólisis seguida de una segunda etapa de aminólisis.¹⁴ El PET, polímero de condensación de mayor consumo mundial, puede despolimerizarse para recuperar sus monómeros constituyentes (etilenglicol y ácido tereftálico) mediante procesos de hidrólisis,¹⁵ metanólisis,¹⁶ glicólisis,¹⁷ aminólisis¹⁸ y saponificación.¹⁹ La Figura 4 muestra algunas de las reacciones posibles de despolimerización química del PET.

A nivel comercial, el proceso UNPET²⁰ es el principal proceso hidrolítico de despolimerización de PET. Utilizando NaOH como catalizador, se consiguen elevados rendimientos en etilenglicol y tereftalato disódico. Se trata de un proceso sencillo y de bajo coste que se comercializa en EEUU a través de la United Resource Recovery Corporation, y en Europa a través de la compañía Bradford, perteneciente al grupo Stephenson. El proceso RECOPEPET,¹³ desarrollado por el Instituto Francés del Petróleo y la compañía Technochim Engineering es un proceso en tres etapas: saponificación a presión atmosférica con recuperación de etilenglicol; purificación de los tereftalatos en soluciones acuosas; y precipitación del ácido tereftálico mediante acidificación. Este proceso permite obtener ácido tereftálico de buena calidad con costes moderados. Una ventaja adicional es el menor consumo de energía que supone frente a otros procesos y la posibilidad de

recuperar sulfato sódico que puede comercializarse. La glicólisis del PET comporta un menor consumo de energía y menores costes que los procesos anteriores. Muchas compañías emplean la glicólisis de PET a escala industrial. Entre ellas Shell, que en 1992 compró a Goodyear el proceso REPETE,²¹ que venía comercializando desde finales de los años 70. En este proceso se emplea etilenglicol para despolimerizar el PET hasta cadenas de 2 a 10 monómeros de longitud que posteriormente se repolimerizan con material virgen en una proporción del 25% de material reciclado.

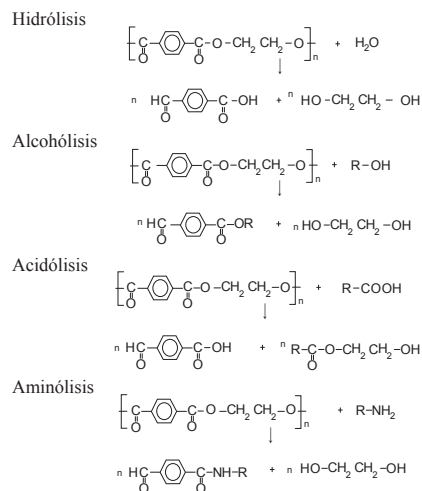


Figura 4. Diferentes reacciones de despolimerización química de PET.

4. Termólisis

Los tratamientos termolíticos degradan los polímeros para dar lugar a mezclas de hidrocarburos que puedan utilizarse como materias primas en la industria química o como combustibles. La Figura 5 muestra un Esquema general de este tipo de procesos, que se comentan a continuación.

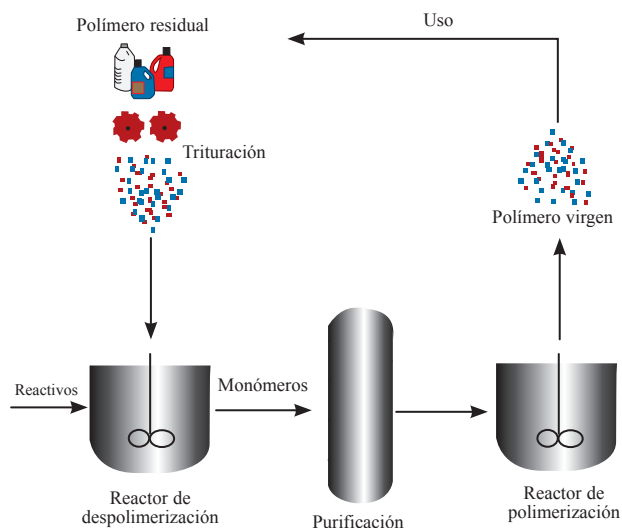


Figura 3. Reciclado de plástico residual mediante quimiólisis para obtener de nuevo polímero virgen.

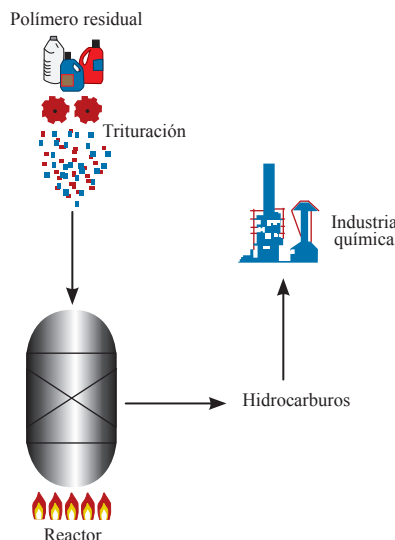


Figura 5. Esquema general de los procesos termolíticos de valorización de plásticos residuales.

4.1 Gasificación

La gasificación consiste en el tratamiento térmico de los materiales a gasificar en presencia de una cantidad controlada de oxígeno y/o vapor de agua, inferior a la estequiométrica, de manera que se produzca una oxidación parcial de los mismos. Es una tecnología madura y ampliamente implementada industrialmente en el caso del carbón y algunas fracciones petrolíferas. El producto de estos tratamientos es gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$), lo que requiere necesariamente acoplar estas tecnologías dentro de un complejo químico que permita el aprovechamiento de dicho producto.

Generalmente, los procesos de gasificación de hidrocarburos o biomasa constan de tres etapas: pirólisis del sólido y formación de hidrocarburos volátiles; craqueo secundario de los compuestos no volátiles formados; y gasificación de los productos obtenidos. La gasificación propiamente dicha de la fracción sólida carbonosa ocurre, a su vez, a través de diferentes reacciones, como se muestra en la Figura 6, teniendo en cuenta que suele emplearse como agente gasificante una mezcla de oxígeno o aire y vapor de agua.

La gasificación es un tratamiento muy versátil y puede aplicarse sin necesidad de una segregación previa de los componentes de los residuos. De esta manera, los proyectos industriales de gasificación suelen emplear diferentes tipos de materias primas (carbón, biomasa, residuos plásticos o aceites minerales) y mezclas de las mismas con el fin de obtener una corriente homogénea de entrada y una calidad predefinida de los productos. Pinto et al.²² estudiaron la co-gasificación de residuos de pino y polietileno. Determinaron que la madera podía sustituirse hasta en un 60% por polietileno (PE), obteniendo, hasta esa proporción, un mayor rendimiento a gases y un producto más rico en H_2 (hasta el 50%) y con menos CO que utilizando sólo la madera. Mastellone et al.²³ han estudiado la co-gasificación de carbón, madera y plásticos residuales, concluyendo que la madera contribuye a la formación de menores cantidades de residuos sólidos, mientras que los plásticos aumentan el poder calorífico del producto obtenido.

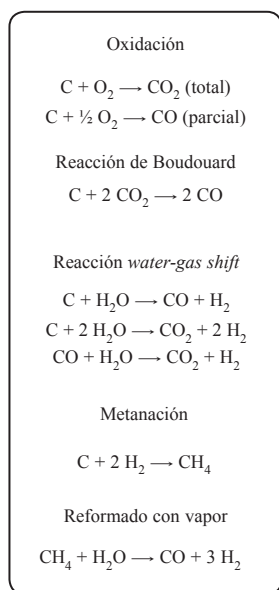


Figura 6. Reacciones asociadas a los procesos de gasificación.

De entre todos los procesos de gasificación existentes a escala industrial en los que intervienen plásticos residuales, el Texaco Gasification Process (TGP) es uno de los de mayor difusión. El TGP es un proceso en dos etapas, una etapa inicial de licuefacción de los productos alimentados seguida de otra posterior de gasificación propiamente dicha. Durante la licuefacción el plástico es parcialmente despolimerizado en condiciones suaves de craqueo térmico, obteniéndose un aceite pesado y una mezcla de gases compuesta por una fracción condensable y otra no condensable. Los gases no condensables se añaden a una corriente de gas natural para utilizarse como combustible en esta etapa de licuefacción. El aceite y el gas condensable se inyectan a la segunda etapa de gasificación. La gasificación se lleva a cabo con oxígeno y vapor de agua a temperaturas entre 1200-1500 °C. Los productos obtenidos se someten a sucesivas etapas de limpieza, recogiendo al final de los mismos un gas de síntesis limpio y seco formado principalmente por CO y H_2 y, en menor medida, por CH_4 , CO_2 y H_2O , así como por algunos gases inertes.²⁴

Otro proceso interesante es el Multi-purpose Gasification Process (MPG) de la compañía alemana SVZ que opera con diferentes materiales residuales, incluidos plásticos, para obtener gas de síntesis y a partir de él metanol y electricidad. Los residuos sólidos se alimentan a dos hornos consecutivos de gasificación de lecho fijo, junto con lignito y aceites pesados residuales. Se inyectan también en contracorriente oxígeno y vapor de agua. Los gases obtenidos en ambas etapas se purifican, obteniéndose un gas de síntesis limpio que se destina principalmente a la producción de metanol (alrededor del 70%) y electricidad (sobre un 20%).^{24a, 25}

Otras tecnologías disponibles para gasificación de residuos plásticos son el proceso Waste Gas Technology UK Limited (WGT) y el proceso Akzo Nobel.²⁶ En el WGT, diferentes corrientes de residuos municipales e industriales se peletizan y alimentan a un reactor cilíndrico donde se gasifican a 700-900 °C para dar lugar a un gas de elevado valor calorífico. Los productos gaseosos se separan de los residuos sólidos carbonosos, que se incineran para producir vapor en una caldera. Por su parte, el proceso Akzo Nobel consta de dos reactores de lecho fluidizado que trabajan a presión atmosférica. El primero de ellos es un reactor de gasificación que transforma los residuos (incluyendo policlorigenuro de vinilo, PVC) a 700-900 °C en productos gaseosos (combustibles y HCl) y alquitrán. La segunda unidad es un reactor donde se produce la combustión de los alquitranes para proporcionar calor al primer reactor. Mediante la circulación de arena entre ambos reactores se consigue la transmisión de calor.

Las investigaciones más recientes se centran en el estudio por separado de la gasificación de cada tipo de polímero y de las condiciones de reacción con el objetivo de maximizar la producción de hidrógeno y mejorar la calidad del gas de síntesis obtenido. En este sentido son destacables los trabajos de Ahmed y Gupta sobre la producción de hidrógeno mediante pirólisis y gasificación de estireno a diferentes temperaturas en el intervalo 700-900 °C.²⁷ y los trabajos de Arena et al. sobre la gasificación de polietileno a 850 °C y el efecto de la extracción continua de los alquitranes para mejorar la cantidad y calidad del gas de síntesis obtenido.²⁸

4.2 Pirólisis o craqueo térmico

La pirólisis o craqueo térmico se basa en la ruptura de las cadenas poliméricas en atmósfera inerte a temperaturas habitualmente comprendidas entre 400-800 °C. Con algunos polímeros de condensación, como PMMA o politetrafluoroetileno (PTFE), o de adición, como el poliestireno (PS), es posible obtener los monómeros originales con un rendimiento superior al 80%. Sin embargo, con la mayoría de los polímeros se obtiene una amplia distribución de productos debido al mecanismo radicalico de la pirólisis térmica.

Los resultados obtenidos por los diferentes autores difieren como resultado del uso de distintos tipos de reactores y condiciones de reacción. Sin embargo, las principales conclusiones son cualitativamente coincidentes. El PS produce elevados rendimientos a productos líquidos, principalmente aromáticos, siendo el estireno y el etilbenceno los mayoritarios, y genera una elevada cantidad de residuo sólido carbonoso, duro y similar al carbón, resultado de la condensación de anillos aromáticos. El PVC genera elevados rendimientos a gases, principalmente por la formación de HCl, y una cantidad destacable de residuos carbonosos. La pirólisis de PET produce también elevadas cantidades de sólidos y gases, principalmente CO y CO₂. Las poliolefinas (PEAD, PEBD y PP) generan menores cantidades de gases y residuos y elevados rendimientos a líquidos y ceras, con ligeras diferencias entre los tres polímeros en función del sistema de reacción.²⁹ Un estudio detallado de la composición de los productos líquidos del craqueo térmico de poliolefinas residuales se encuentra en el trabajo de Soják *et al.*³⁰

Uno de los procesos más conocidos para el craqueo térmico de polímeros residuales es el desarrollado por Kaminsky³¹ y denominado Proceso Hamburgo. Se trata de un proceso en lecho fluidizado de arena con nitrógeno como agente de fluidización.

En lo referente a los procesos industrialmente disponibles para la pirólisis de plásticos residuales, uno de los más importantes es el Polymer Cracking Process desarrollado por la compañía BP. El proceso comienza con un tratamiento previo que incluye trituración y eliminación de los compuestos no plásticos. El alimento así preparado se introduce en un reactor de lecho fluidizado precalentado que opera a 500 °C en ausencia de aire. Los productos de reacción abandonan el reactor junto con el gas de arrastre. El HCl formado en la descomposición del PVC se neutraliza haciendo pasar el gas por un lecho de caliza. Alrededor del 85% en peso del plástico que entra en el proceso se transforma en hidrocarburos líquidos aptos para los procesos de refinería. Se obtiene, además, casi un 15% de gases que se emplean como combustible en el propio proceso. Los materiales sólidos se separan como residuos.^{24a}

4.3 Craqueo catalítico

El craqueo catalítico consiste en promover la degradación de los plásticos mediante un catalizador, normalmente un sólido con propiedades ácidas (zeolitas, sílice-alúminas, etc.). Las ventajas del uso de un catalizador para la obtención de combustibles a partir de residuos plásticos pueden resumirse en los siguientes puntos:³²

- Reduce significativamente las temperaturas y tiempos de reacción. Se obtienen conversiones mayores con temperaturas y tiempos menores en comparación con el craqueo térmico.

- Proporciona un mejor control sobre la distribución de productos en el craqueo de PEBD, PEAD y PP. Mientras la degradación meramente térmica da como resultado un amplio intervalo de productos, la selectividad hacia determinadas fracciones puede incrementarse mediante la utilización de un catalizador adecuado. Por ejemplo, la selectividad a productos en el intervalo de la gasolina (C5-C12) aumenta en gran medida usando catalizadores. Los aceites obtenidos mediante craqueo catalítico contienen, además, menos compuestos lineales y más compuestos ramificados y aromáticos.

No obstante, el empleo de catalizadores directamente en contacto con los residuos plásticos presenta una serie de problemas operativos, como su posible desactivación por coquización³³ o envenenamiento provocado por la presencia de heteroátomos tales como Cl, N, S y diversos metales presentes en los residuos plásticos. Asimismo, la elevada viscosidad de los polímeros plantea problemas operativos en los reactores. Una de las alternativas que se plantean en la actualidad es la utilización de una etapa previa de craqueo térmico seguida de un reformado catalítico de los productos del craqueo térmico.

Son muchos los catalizadores que se han evaluado en la degradación de plásticos. Estos catalizadores suelen ser sólidos con propiedades ácidas, aunque se han utilizado también catalizadores homogéneos³⁴ y alcalinos.

Los primeros catalizadores heterogéneos utilizados para el craqueo de plásticos fueron óxidos amorfos con propiedades ácidas, como la alúmina, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-titania, entre otros,³⁵ y arcillas.³⁶ La escasa fuerza ácida de los materiales amorfos y la ausencia de una estructura ordenada que permita controlar la selectividad hacia productos de mayor valor añadido determinaron el desarrollo de nuevos tipos de catalizadores de mayor actividad y selectividad.

Las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos microporosos, han sido los catalizadores más empleados por su elevada acidez y selectividad de forma.³⁷ Las primeras investigaciones atañen a catalizadores empleados en los procesos de refinería,³⁸ como las zeolitas Y, X, ZSM-5 o mordenita.³⁹ Más recientemente se ha investigado la aplicación de otros tipos de zeolitas, como la zeolita Beta,⁴⁰ y galiosilicatos⁴¹ para obtener mezclas de hidrocarburos ricas en compuestos aromáticos. A modo de ejemplo, la Figura 7 recoge la estructura cristalina de una zeolita Beta y su sistema de canales microporosos.

Debido al gran tamaño que poseen las macromoléculas de plástico, éstas ven restringida su difusión a través del sistema microporoso de las zeolitas (diámetro de poro inferior a 12 Å),

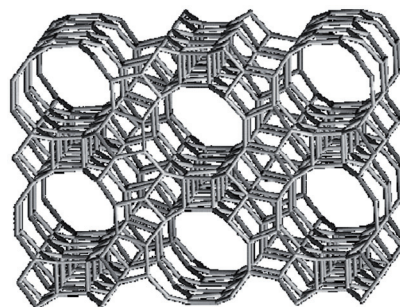


Figura 7. Estructura cristalina de la zeolita β .

de manera que sólo los centros activos situados en la superficie externa del catalizador son accesibles a las mismas, lo que limita la actividad de estos catalizadores.

Para minimizar este problema, se han desarrollado materiales mesoestructurados (tipo MCM-41 o SBA-15), que presentan un sistema ordenado de canales mesoporosos⁴² (ver Figura 8). Estos materiales consiguen elevadas conversiones y elevados rendimientos a hidrocarburos líquidos, en detrimento de los gases, debido a su menor acidez y mayor tamaño de poro, entre 2,5 y 30 nm, según el material. Además, muestran menores selectividades hacia aromáticos y mayores rendimientos a isoparafinas y olefinas. La principal desventaja de estos catalizadores es su moderada acidez, debido a que sus paredes no presentan una estructura cristalina.⁴³

La utilización de zeolitas con cristales de tamaño nanométrico y, por tanto, de elevada superficie externa, solventaría, por un lado, los problemas difusionales que presentan las zeolitas microcristalinas convencionales y, por otro, el problema de moderada acidez encontrado para los materiales mesoestructurados. Las investigaciones con zeolitas nanocristalinas están demostrando que las propiedades texturales mejoradas de estos catalizadores redundan en mayores actividades en la degradación de plásticos.⁴⁴ Estas investigaciones han dado lugar a otra estrategia en la síntesis de catalizadores: la creación de zeolitas que incorporan mesoporos a su estructura microporosa original, obtenidas mediante diferentes procedimientos,⁴⁵ denominadas zeolitas de porosidad jerarquizada.

Kaminsky modificó posteriormente su proceso térmico para sustituir el lecho de arena del reactor por un catalizador de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC).⁴⁶ Este diseño se probó en la degradación de PE y PS a temperaturas entre 450-515 °C y alimentando 1 kg h⁻¹ de polímero al reactor.

A escala industrial, la compañía japonesa Fuji Recycle desarrolló junto con Mobil Oil un proceso que actualmente se lleva a cabo en una planta con capacidad para tratar 5000 toneladas al año de residuos plásticos. Previamente a ser alimentados, los residuos plásticos se trituran y lavan, separándose el PET y el PVC del resto por flotación. La mezcla de poliolefinas resultante se calienta a 250 °C y se alimenta a un reactor de craqueo térmico a 400 °C. Los gases generados se llevan a un reactor catalítico donde se produce su reformado. El catalizador utilizado es zeolita ZSM-5. Los productos están constituidos por un 80% de líquidos (50 % gasolina, 25 % queroseno y 25 % gasóleo), 15 % de gases y un 5 % de residuos sólidos.^{24a}

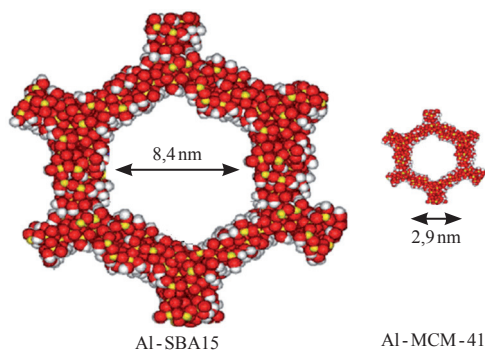


Figura 8. Estructura y comparación del tamaño típico de poro de dos materiales mesoestructurados conteniendo aluminio: SBA-15 y MCM-41.

4.4 Hidrocraqueo

El hidrocraqueo consiste en la degradación de los polímeros mediante calentamiento en atmósfera de hidrógeno a elevadas presiones y en presencia de catalizadores bifuncionales capaces de promover asimismo la hidrogenación de los productos. Es un tratamiento versátil que permite obtener elevados rendimientos a hidrocarburos líquidos operando a temperaturas entre 300-500 °C. Sin embargo, la necesidad de trabajar con hidrógeno a presiones entre 20 y 100 bares encarece de manera notable el proceso.

Los catalizadores de hidrocraqueo han de ser bifuncionales, esto es, deben contar con una fase metálica con función hidrogenante/deshidrogenante y un material ácido con función de craqueo e isomerización, que puede ser cualquiera de los materiales habitualmente utilizados en el craqueo catalítico. La apropiada combinación de ambas funciones da lugar a una variedad de reacciones de reformado (isomerización de parafinas lineales a ramificadas; deshidrociclación de parafinas lineales a naftenos; deshidrogenación de naftenos hacia aromáticos; entre otras), además de la saturación de los dobles enlaces y el craqueo de las moléculas.³⁶

Los catalizadores más habituales son sílice-alúminas o zeolitas impregnadas con metales, que pueden ser, tanto metales nobles, generalmente Pt o Pd, como de transición, siendo los más habituales, en este caso, Ni, Mo, W y Co.

A nivel industrial, el principal proceso de hidrocraqueo de residuos plásticos era el Veba Combi Cracking Process, operado por la compañía alemana Veba Oel AG entre 1993 y 1999. La planta, situada en la localidad alemana de Botrop, procesaba en exclusiva plástico residual de envases y embalajes y tenía una capacidad de 80.000 t/año. La primera etapa del proceso consistía en una despolimerización y deshalogenación del plástico a 350-400 °C. El producto líquido obtenido se dirigía a la siguiente etapa, y la fracción gaseosa se sometía a un lavado para absorber y recuperar el cloro en forma de HCl comercializable. Los líquidos y gases limpios se llevaban a la etapa de hidrogenación a 400-500 °C bajo una presión de 100 bares de hidrógeno en un reactor en fase líquida. Los productos se separaban en dos fracciones y la más pesada (alrededor del 2%), contaminada con metales, cenizas y sales inorgánicas se utilizaba, junto con carbón, para la producción de coque. La fracción más ligera se sometía de nuevo a un reformado con hidrógeno en un reactor de lecho fijo para obtener crudo sintético que, tras los necesarios tratamientos para eliminar H₂S y amoníaco, podía incorporarse a las corrientes de refinería.^{31a}

5. Conclusiones

Los residuos plásticos pueden ser valorizados por diferentes vías. Además de los procesos más tradicionales de incineración con recuperación energética y reciclado mecánico, los tratamientos químicos se han presentado en los últimos años como una alternativa de gran potencial para la valorización de estos residuos. Estos tratamientos presentan una ventaja adicional: la posibilidad de obtener productos de valor añadido, utilizables como materias primas para la industria química o como combustibles en automoción.

Los tratamientos químicos son muy variados y su aplicación depende del tipo de polímero. Los polímeros de condensación, como los poliésteres, poliuretanos y poliamidas,

pueden despolimerizarse mediante la acción de reactivos químicos para obtener los monómeros originales. Esta quimiólisis implica reacciones de hidrólisis, alcoholólisis, aminólisis, etc., en función del reactivo empleado.

Mediante tratamientos térmicos, pueden degradarse los residuos plásticos, generalmente polímeros de adición, como las poliolefinas, para obtener mezclas de hidrocarburos líquidos y gaseosos con diferentes aplicaciones. Existen diferentes procesos: gasificación, pirólisis, craqueo catalítico o hidrocrqueo. En los dos últimos casos, la presencia de un catalizador permite utilizar condiciones de operación más suaves y controlar la distribución de tamaños moleculares de los productos. La selección adecuada del catalizador es, por tanto, un factor fundamental.


Finalmente, los residuos plásticos pueden utilizarse como agentes reductores en altos hornos, sustituyendo parcialmente al coque proveniente de las fuentes tradicionales, como son carbón y aceites minerales, proporcionando un gas más rico en hidrógeno y monóxido de carbono y con mayor poder reductor.

Algunos de estos tratamientos se han desarrollado a nivel industrial, principalmente en Europa y Japón, aunque en menor medida que el reciclado mecánico. Es previsible que en un futuro cercano el importante esfuerzo investigador en este campo de lugar a una mayor presencia de los tratamientos químicos en la valorización de los residuos plásticos.

6. Referencias

1. *Plastics. The Facts, 2010*. APME, **2010**. En www.plasticseurope.org.
2. Directiva Marco de Residuos **2008/98/CEE**, de 19 de Noviembre.
3. *Residuos Plásticos Urbanos, Ficha Técnica*. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Ministerio de Fomento, y Ministerio de Medio Ambiente, **2008**.
4. J. Aguado, D. P. Serrano, *Feedstock recycling of Plastic Wastes* (Ed. J. H. Clark) The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1999**, pp. 19–20.
5. *Plastics convert iron ore to steel*, APME, **2009**. Disponible en www.plasticseurope.org.
6. <http://www.nsc.co.jp/en/eeco/recycle/plastic.html>.
7. K. Kato, S. Nomura, H. Uematsu, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2003**, *5*, 98–101.
8. *Plastic Recycling System*, Nippon Steel Corporation. En <http://www.nsc.co.jp/en/tech/report/pdf/n9221.pdf>.
9. H. G. Liao, G. W. Yu, P. Zhao, Y. B. He, J. J. Cai, B. G. Li, *New process of co-coking of waste plastics and blend coal*. Coke Oven Managers Year Book, **2006**.
10. a) V. Sahajwalla, L. Hong, N. Saha-Chaudhury, *Iron Steel Tech.* **2006**, *3*, 91–96. b) S. Gupta, V. Sahajwalla, J. Word, *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2257–2563. c) M. Asanuma, T. Ariyama, M. Sato, R. Murai, T. Sumigama, *Tetsu-to-Hagane* **1997**, *83*, 617–622.
11. S. M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *Waste Management* **2009**, *29*, 2625–2643.
12. K. M. Zia, H. N. Bhatti, I. A. Bhatti, *React. Funct. Polym.* **2007**, *67*, 675–692.
13. L. Bontoux. *Prospective technological study on materials/chemical-feedstock recycling and energy recovery from municipal plastics waste: Survey of current projects for plastic recycling by chemolysis*. Institute for Prospective Technological Studies, European Commission, Joint Research Centre, **1996**.
14. M. Yamaye, Y. Nago, M. Sasaki, T. Tsuru, K. Mukae, T. Yoshinaga, R. Murayama, C. Tahara, *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 2014–2021.
15. J. Brandrup, M. Bittner, W. Michaeli, G. Menges, *Recycling and Recovery of plastics*. Hanser Publishers, Munich, **1996**, 499–500.
16. Y. Yang, Y. Lu, H. Xiang, Y. Xu, Y. Li, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *75*, 185–191.
17. a) S. R. Shukla, V. Palekar, N. Pingale, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 501–506. b) N. D. Pingale, V. S. Palekar, S. R. Shukla, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115*, 249–254.
18. a) S. R. Shukla, A. M. Harad, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *91*, 1850–1854. b) T. Szychaj, E. Fabrycy, S. Szychaj, M. Kacperski, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2001**, *3*, 24–31.
19. a) R. López-Fonseca, M. P. González-Marcos, J. R. González-Velasco, J. I. Gutiérrez-Ortiz, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2009**, *84*, 92–99. b) R. López-Fonseca, J. R. González-Velasco, J. I. Gutiérrez-Ortiz, *Chem. Eng. J.* **2009**, *146*, 287–296.
20. J. Schwartz Jr., *Process for Recycling Polyesters*, US Patent 5580905, **1996**, United Resource Recovery Corporation.
21. R. E. Richard, W. H. Boon, M. L. Martin-Shultz, E. A. Sisson en *Emerging Technologies in Plastic Recycling, Vol. 513*, (Ed. G. D. Andrews, P. M. Subramanian) American Chemical Society, **1992**, pp. 196–204.
22. F. Pinto, C. Franco, R. N. André, M. Miranda, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, *Fuel* **2002**, *81*, 291–297.
23. M. L. Mastellone, L. Zaccariello, U. Arena, *Fuel* **2010**, *89*, 2991–3000.
24. a) A. Tukker, H. de Goot, L. Simons, S. Wieggersma, *Chemical recycling of plastic wastes: PVC and other resins*. Netherlands Organization for Applied Scientific Research, para la Comisión Europea, **1999**. b) *Texaco Gasification Process*, Agencia de protección medioambiental de los Estados Unidos (EPA), **1995**.
25. W. Liebner, *MPG-Lurgi/SVZ Multi Purpose Gasification, another commercially proven gasification technology*. EPRI/CTG Gasification Technologies Conference, **1998**.
26. S. M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *Prog. Energy Comb. Sci.* **2010**, *36*, 103–129.
27. I. I. Ahmed, A. K. Gupta, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 6253–6264.
28. U. Arena, L. Zaccariello, M. L. Mastellone, *Waste Management* **2009**, *29*, 783–791.
29. a) P. T. Williams, E. A. Williams, *Energy Fuels* **1999**, *13*, 188–196. b) J. Walendziewski, *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1265–1278. c) J. M. Encinar, J. F. González, *Fuel Process. Technol.* **2008**, *89*, 678–686.
30. L. Soják, R. Kubinec, H. Jurdáková, M. Bajus, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 387–399.
31. W. Kaminsky, *Macromol Symp.* **1991**, *48/49*, 381–393.
32. a) A. K. Panda, R. K. Singh, D. K. Mishra, *Renewable Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 233–248. b) J. Walendziewski, M. Steininger, *Catal. Today* **2001**, *65*, 323–330. c) J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escolá, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7982–7992. d) D. W. Park, E. Y. Hwang, J. R. Kim, J. K. Choi, Y. A. Kim, H. C. Woo, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *65*, 193–198. e) S. Y. Lee, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74*, 297–305.
33. a) Y. H. Lin, R. N. Sharrat, A. A. Garfoth, J. Dwyer, *Thermochim. Acta* **1997**, *294*, 45–50. b) A. Marcilla, M. I. Beltrán, F. Hernández, R. Navarro, *Appl. Catal. A* **2004**, *278*, 37–43.
34. a) S. R. Ivanova, E. F. Gumerova, K. S. Minsker, G. E. Zaikov, A. A. Berlin, *Prog. Polym. Sci.* **1990**, *15*, 193–215. b) I. de Marco, B. M. Caballero, A. López, M. F. Laresgoiti, A. Torres, M. J. Chomón, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *85*, 384–391.

35. a) W. B. Ding, W. Tuntawiroon, J. Liang, L. L. Anderson, *Fuel Process. Technol.* **1996**, *49*, 49–63. b) R. Ochoa, H. van Woert, W. H. Lee, R. Subramanian, E. Kugler, P. C. Eklund, *Fuel Process. Technol.* **1996**, *49*, 119–136.
36. G. Manos, I. Y. Yusof, Y. N. Papayannakos, N. H. Gangas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 2220–2225.
37. a) J. Walendziewski, M. Steininger, *Catal. Today* **2001**, *65*, 323–330. b) Y. Sakata, M. A. Uddin, A. Muto, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, *51*, 135–155. c) J. Aguado, D. P. Serrano, G. San Miguel, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 153–161.
38. a) K. Lee, N. Noh, D. Shin, Y. Seo, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *78*, 539–544. b) S. C. Cardona, A. Corma, *Appl. Catal. B* **2000**, *25*, 151–162.
39. a) R. Bagri, P. T. Williams, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, *63*, 29–41. b) A. Marcilla, A. Gómez-Siurana, F. J. Valdés, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *109*, 420–428. c) J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, A. Peral, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *85*, 352–358.
40. a) J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, E. Garagorri, J. A. Fernández, *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *69*, 11–16. b) C-E. Hédoire, C. Louis, A. Davidson, M. Breysse, F. Maugé, M. Vrinat, *J. Catal.* **2003**, *220*, 433–441.
41. a) K. Takuma, Y. Uemichi, A. Ayane, *Appl. Catal. A* **2000**, *192*, 273–280. b) J. Nishino, M. Itoh, H. Fujiyoshi, Y. Uemichi, *Fuel* **2008**, *87*, 3681–3686.
42. a) Z. S. Seddegi, U. Budrthumal, A. A. Al-Arfaj, A. M. Al-Amer, S. A. I. Barri, *Appl. Catal. A* **2002**, *225*, 167–172. b) A. De Stefanis, S. Kaciulis, L. Pandolfi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *99*, 140–148.
43. a) J. Aguado, J. L. Sotelo, D. P. Serrano, J. A. Calles, J. M. Escola, *Energy Fuels* **1997**, *11*, 1225–1231. b) D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, *Appl. Catal. B* **2000**, *25*, 181–189.
44. a) D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, *Studies Surface Sci. Catal.* **2002**, *142A*, 77–84. b) D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *75*, 41–49. c) D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, G. San Miguel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *74*, 370–378.
45. a) A. H. Janssen, A. J. Koster, K. P. de Jong, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1136–1138. b) J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 13062–13065. c) J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, S. Abelló, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3972–3979. d) M. Kustova, K. Egeblad, K. Zhu, C. H. Christensen, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2915–2917. e) D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, A. Peral, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2462–2464.
46. J. Mertinkat, A. Kirsten, M. Predel, W. Kaminsky, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, *49*, 87–95.



Oct 13-17, 2011, Beijing, China

10th International Symposium on Functional π-Electron Systems

Honorary Chair
Daoben Zhu (ICCAS)

Co-chairs
Xi Zhang (Tsinghua Univ.)
Deqing Zhang (ICCAS)

Secretary-General
Zhigang Shuai (Tsinghua Univ.)

Topics:
Design and synthesis of new pi-conjugated molecules and polymers, organic and polymeric semiconducting materials and devices, organic and polymeric photovoltaic and photo-detective materials and devices, organic light-emitting materials for display and lighting application, carbon electronic materials including graphene and carbon nanotubes, conjugated polymers and oligomers in chemo/bio-sensors.

Organized by
Institute of Chemistry, CAS
Tsinghua University

Sponsors
Chinese Academy of Sciences (CAS)
National Natural Science Foundation of China (NSFC)
Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS)
Solvay

Plenary Speakers:
Ben Feringa (The Netherlands)
Richard Friend (UK)
Jeff Moore (USA)
Klaus Müllen (Germany)
Etsuji Nakamura (Japan)
Ben Zhong Tang (China)

Invited Lecturers:
A. Ajayaghosh (India)
John Anthony (USA)
Renar Bäusate (Germany)
Guillaume C. Bazan (USA)
F. W. M. Blom (Netherlands)
Zhihan Bo (China)
Neil Brandt (Canada)
Jean-Luc Brasca (USA)
Yong Cao (China)
Roberto C. Castellano (USA)
Maxwell J. Crossley (Australia)
Chao-Ti Chen (Taiwan)
Steven De Feyter (Belgium)
Yanhou Geng (China)
Georges Hadziioannou (France)
Sander Hecht (Germany)
Shengping Hu (China)
Ganglin Jiang (Japan)
Andreas Kahn (USA)
Norbert Koch (Germany)
Ralf Leo (Germany)
Toni J. W. Lee (Austria)
M. A. Loi (The Netherlands)
Seth R. Marder (USA)
Nazario Martin (Spain)
Yung Woo Park (Korea)
Jian-Pai (China)
Jinghui Qin (China)
John Reynolds (USA)
Thomas Riedl (Germany)
Marc Salix (France)
Paolo Samori (France)
Kirk S. Schanze (USA)
Masaki Shimizu (Japan)
Tomohiko Takata (Japan)
Kazuo Takemura (Japan)

Ho. Hon. (CHINA):
Zhaohui Wang (China)
Jinshao Wu (Singapore)
Frank Würthner (Germany)
Shigehito Yamaguchi (Japan)
Egbert Zojer (Austria)

