



TESIS DOCTORAL

Estudio de la eliminación de cloro en aceites de pirólisis de residuos plásticos

Autor

Aitor Romero Verdugo

Directores

**David P. Serrano Granados
Juan M. Moreno Rodríguez**

Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales:
Química, Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales

Escuela Internacional de Doctorado

2024

©2024 Aitor Romero Verdugo
Algunos derechos reservados
Este documento se distribuye bajo la licencia
"Atribución 4.0 Internacional" de Creative Commons,
disponible en <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.es>

*“Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto
y pensar lo que nadie más ha pensado”*

Albert Szent-Györgyi

AGRADECIMIENTOS

¡Por fin estás aquí! He pensado tantas veces en sentarme a escribir este momento que no me creo que ya haya llegado. Recuerdo todos esos días en los que parecía que nada salía, que sentía que el trabajo realizado no tenía valor y que no veía el momento de acabar. Sin embargo, siempre he tenido el apoyo de muchas personas por las que, gracias a todas ellas, conseguí continuar y llegar hasta aquí.

En primer lugar, quisiera agradecer a la Comunidad de Madrid por la financiación para llevar a cabo esta Tesis Doctoral a través del programa de Doctorado Industrial, así como a IMDEA Energía y a Repsol por permitirme el desarrollo de la misma en sus instalaciones. De esta forma, me gustaría expresar mi profunda gratitud a mis directores de Tesis, David y Juan Miguel, por acompañarme en este camino, que no ha sido fácil. Tengo claro que sin vuestro apoyo y paciencia durante todos estos años nada de esto hubiera sido posible. Gracias por ser los primeros en confiar en mí y por animarme en los momentos más complicados. También quería agradecer a Patricia por la ayuda que me ha aportado siempre que lo he necesitado. A Inés, por estar siempre disponible e involucrarse como la que más cuando requeríamos su colaboración, sin dudarle ni un momento. Y, por supuesto, a Rebeca, porque no he podido tener mejor mentora. Gracias por enseñarme tanto y hacerme crecer profesionalmente. Es un placer seguir trabajando a tu lado.

A mis compañeros de trabajo, tanto en IMDEA como en Repsol. A Lidia, por todo tu apoyo inicial, que nunca se me olvidará. A Carlos, por comenzar y terminar esta aventura contigo, peleando juntos. A Marta, porque siempre estabas ahí para alegrarme los días y por cada favor que me has hecho. A Alessia, por todos los momentos de desesperación que vivíamos juntos en el laboratorio pero que, contigo, se llevaban mejor. A Mercedes, Héctor, Jenni y Lidia, por cada vez que me habéis echado una mano, que quizás hayan sido demasiadas. Y a muchos y muchas más, que con su ayuda y con sus risas, siempre me han aportado: Ari, Mauri, Nacho, Sheyla, Blanca, Laura, Curro, Silvia, Adri, Amir, Julio, Álvaro. Gracias, de verdad, porque a vuestro lado, todo se lleva mucho mejor.

A mis amigas y amigos, que constituyen una parte muy importante en mi vida. Rubenario, sabéis que para mí significáis más que una amistad. Gracias por estar siempre, por darme aliento cuando más lo he necesitado, por llenarme de risas y por ser mi apoyo incondicional. Lucia, por ser mi máquina de felicidad y cargarme la batería de energía. Glinli, por todos tus consejos y no fallarme en ningún momento. Tania, por aparecer siempre en el momento oportuno. Rubén, por preocuparte siempre, incluso de más, pero nunca abandonarme. Desi, mi incondicional, seguiremos caminando juntos de la mano y celebrando nuestros logros. A María, porque desde el principio fuiste mi ejemplo y no he podido tener mejor referencia. A Ana, por cada locura y momentos especiales a tu lado. A Álex, por volvernos a unir y llenar todo de risas. A mis chicas QOs, porque con vosotras empezó todo y hoy seguimos estando unidos. A Moha, por cuidarme siempre como el hermano pequeño. A Ainara, porque no sólo eres familia, eres también apoyo y alegría. A Rafa, por ser mi chute de energía final y convertirte en

mi cobijo. Esto podría ser interminable, porque tengo la suerte de tener mucha gente a mi lado que confía en mí. Os quiero mucho, de verdad.

A mi familia. Aquí es imposible dar ni la mitad de los nombres. Es un orgullo pertenecer a vosotros. Sois apoyo, cariño y confianza. Está claro que parte de mis logros son fruto de haberos tenido siempre y permanecer tan unidos. Gracias de corazón. Hermanos, porque siempre habéis creído en mí y me habéis acompañado en cada avance. Tía Marimar, porque la distancia nunca ha sido un impedimento para seguir sintiéndote conmigo. Papá, por ser ejemplo de trabajo, constancia y esfuerzo. Todo ello me ha permitido dedicarme siempre a lo que he querido y conseguir mis metas con mayor facilidad. Mamá, por hacer hogar, por estar siempre y por ser mi máxima protección. No sé cómo ni cuándo podré agradecerte todo. Eres increíble. Abuela, porque eres esa sonrisa que, incluso sin hablarme, me llena el corazón. ¡Qué bonito vivir a tu lado!

Por último, esto va por ti, abuelo. Sé que este era uno de tus deseos y hoy estás sonriendo. Pase el tiempo que pase, yo seguiré dedicándote cada uno de mis logros.

TRABAJOS CIENTÍFICOS DESARROLLADOS EN LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

Artículos publicados en revistas científicas:

- **A. Romero**, I. Moreno, L. Escudero, R. Yuste, P. Pizarro, J.M. Moreno, D.P. Serrano. Dechlorination of a real plastic waste pyrolysis oil by adsorption with zeolites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, vol. 12, no 3, p. 112638.

ÍNDICE

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. Contexto actual	11
1.2. Polímeros	15
1.3. Materiales plásticos.....	16
1.3.1. Impacto de los plásticos en los océanos.....	21
1.4. Residuos sólidos urbanos	23
1.4.1. Tratamiento de los RSU	25
1.5. Residuos plásticos	26
1.6. Conversión química de residuos plásticos.....	32
1.6.1. Solvólisis	33
1.6.2. Gasificación.....	33
1.6.3. Pirólisis	35
1.6.4. Comparación pirólisis vs. gasificación.....	38
1.7. Problemática de los compuestos clorados.....	38
1.7.1. Procedencia y tipos de cloruros	38
1.7.2. Gestión del cloro en las refinerías.....	41
1.7.3. Tecnologías de purificación de aceites de pirólisis	44
2. OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN	53
3. ELIMINACIÓN DE CLORO MEDIANTE PIRÓLISIS CATALÍTICA	57
3.1. Introducción.....	59
3.2. Materiales y procedimiento experimental.....	62
3.2.1. Combustible Sólido Recuperado	62
3.2.2. Catalizadores	63
3.2.3. Técnicas analíticas	63
3.2.4. Procedimiento experimental.....	65
3.3. Resultados y discusión	68
3.3.1. Caracterización del residuo CSR	68
3.3.2. Propiedades de los catalizadores	73
3.3.3. Pirólisis térmica	75

3.3.4.	Pirólisis catalítica.....	79
3.4.	Conclusiones.....	86
3.5.	Anexos	87
3.5.1.	Balances de materia.....	87
4.	ELIMINACIÓN DE CLORO MEDIANTE EXTRACCIÓN.....	89
4.1.	Introducción.....	91
4.2.	Materiales y procedimiento experimental.....	93
4.2.1.	Aceites de pirólisis.....	93
4.2.2.	Disolventes.....	93
4.2.3.	Técnicas analíticas.....	94
4.2.4.	Procedimiento experimental.....	95
4.3.	Resultados y discusión	100
4.3.1.	Caracterización de los aceites de pirólisis	100
4.3.2.	Evaluación de diferentes disolventes	107
4.3.3.	Evaluación de las fracciones del aceite de pirólisis	111
4.3.4.	Estudio de la influencia de la concentración del disolvente	114
4.3.5.	Estudio del efecto de la relación agua / aceite de pirólisis.....	118
4.3.6.	Estudio de la configuración del proceso.....	119
4.3.7.	Pruebas con diferentes aceites de pirólisis	122
4.3.8.	Escalado a planta piloto del proceso en contracorriente.....	127
4.3.9.	Comparación de diferentes procesos de extracción	132
4.4.	Conclusiones.....	133
5.	ELIMINACIÓN DE CLORO MEDIANTE ADSORCIÓN.....	137
5.1.	Introducción.....	139
5.2.	Materiales y procedimiento experimental.....	141
5.2.1.	Aceites de pirólisis.....	141
5.2.2.	Adsorbentes de cloro basados en zeolitas.....	141
5.2.3.	Compuestos modelo	142
5.2.4.	Técnicas analíticas.....	142
5.2.5.	Procedimiento experimental.....	145
5.3.	Resultados y discusión	147
5.3.1.	Caracterización del aceite de pirólisis	147
5.3.2.	Propiedades de los adsorbentes.....	148
5.3.3.	Evaluación de retención de cloro con zeolitas sódicas	154

5.3.4.	Comparación con trampas comerciales	163
5.3.5.	Efecto de la generación de mesoporos en la zeolita 13X	164
5.3.6.	Adsorción de cloro con compuestos modelo.....	165
5.4.	Conclusiones.....	167
6.	CONCLUSIONES GENERALES.....	169
6.1.	Conclusiones generales	171
6.2.	Recomendaciones y trabajo futuro.....	173
7.	BIBLIOGRAFÍA	175
8.	LISTA DE FIGURAS.....	193
9.	LISTA DE TABLAS	199

RESUMEN



La presente Tesis Doctoral se ha desarrollado como colaboración entre la Unidad de Procesos Termoquímicos de IMDEA Energía y la Unidad de Transformación Industrial del área de Tecnología de Repsol. Asimismo, el trabajo científico realizado ha formado parte del proyecto RESUCAP: “De **R**esiduos **S**ólidos **U**rbanos a **C**ombustibles **A**vanzados y **P**olímeros”, IND2018/AMB-9594, dentro de la Convocatoria de Doctorados Industriales de 2018 financiada por la Comunidad de Madrid.

El creciente volumen de residuos generados donde los plásticos tienen un papel relevante es una de las preocupaciones medioambientales y de salud más relevantes a nivel mundial. Los métodos tradicionales de gestión de este tipo de residuos, como envío a vertederos o incineración, presentan serios inconvenientes debido a la baja degradabilidad de los plásticos cuando son depositados y/o a la emisión de compuestos nocivos (metales pesados, dioxinas, furanos, gases ácidos y partículas) a la atmósfera durante su combustión.

En la actualidad, el 80 % de las basuras marinas son plásticos, contabilizando desde las aguas superficiales hasta los sedimentos de las profundidades marinas. La mayoría de estos plásticos pertenecen a la categoría de plásticos de un solo uso. Estos residuos se descomponen en pequeñas partículas llamadas microplásticos y son ingeridos por especies marinas. Así, la transferencia de contaminantes procedentes del mar a humanos a través del consumo alimenticio se ha identificado como un peligro para la salud.

Con el objetivo de revertir esta problemática, la Unión Europea aprobó en enero de 2018 su primera Estrategia Europea para el Plástico en una Economía Circular. De esta forma, la Comisión Europea planteó que para el año 2030 todos los envases de plástico que circulen por el mercado europeo sean reutilizables o reciclables. Además, en 2019, se lanzó la Directiva Europea sobre plásticos de un solo uso, limitando la generación de este tipo de productos.

Previamente, en el año 2016, Repsol aprobó su Estrategia de Economía Circular con la finalidad de promover la optimización de recursos y reducir el consumo de materias primas mediante la reutilización de residuos. Con ello, se pretende disminuir las emisiones de CO₂ en los procesos productivos, reduciendo la huella de carbono de los productos finales. Con este propósito, Repsol anunció en la 25ª Conferencia de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático, en octubre de 2019, su reto como compañía de cero emisiones netas en el horizonte de 2050, fijando compromisos intermedios de descarbonización.

Esta nueva estrategia conlleva la apuesta de la compañía en invertir en tecnologías de revalorización de residuos. Entre ellas, destaca el tratamiento de residuos mediante pirólisis. Este proceso consiste en una descomposición térmica del plástico en una atmósfera inerte a temperaturas moderadas (300 – 600 °C), lo que conduce a la generación de tres productos principales: gases no condensables, un residuo sólido denominado char y un líquido o aceite de pirólisis, que puede utilizarse como sustitutivo de las fracciones derivadas del crudo de petróleo. Las condiciones del

proceso determinan los rendimientos a cada una de las fracciones, así como la calidad de las mismas.

El aceite de pirólisis presenta un alto potencial tanto para la producción de combustibles avanzados como para la síntesis de compuestos químicos o polímeros. La materia prima utilizada para la generación de este producto es clave respecto de la posible presencia de contaminantes en el mismo. Generalmente, esta fracción necesita ser tratada previo a su uso en los procesos posteriores de la industria petroquímica. Algunas de las fuentes principales de impurezas indeseables en los procesos posteriores son: aditivos utilizados en la producción de plásticos (antioxidantes, retardantes de llama, estabilizadores UV), que presentan heteroelementos como el bromo, agentes plastificantes con cloro, materiales plásticos en cuya estructura contienen nitrógeno como las poliamidas o cloro como el PVC, o contaminación de sales en el transporte del residuo o en su proceso de separación. Así, la reducción de halógenos constituye uno de los retos más importantes para la valorización de aceites de pirólisis.

Varios problemas de corrosión y ensuciamiento en las refinerías se atribuyen a la presencia de cloruros en sus procesos productivos. La unidad de desalación normalmente es la primera línea de defensa que tienen las refinerías para eliminar este tipo de compuestos en las cargas minerales que se alimentan a los complejos industriales. Pese a ello, en ocasiones, los compuestos clorados consiguen alcanzar unidades de hidrogenación, donde forman HCl. De este modo, el HCl puede provocar problemas de taponamientos debido a la precipitación de sales de amonio (NH_4Cl), formadas por la combinación de HCl, NH_3 y agua. Una de las soluciones que se llevan a cabo en las refinerías es la inyección de agua en la corriente gaseosa a la salida de los reactores de hidrot ratamiento. Asimismo, los compuestos clorados tampoco pueden estar presentes en la composición final de monómeros como el etileno, donde se necesitan purezas del 99.9% para producción de plásticos. Por ello, el uso de nuevas alimentaciones con posibles cloruros orgánicos, como son los aceites de pirólisis, requiere de nuevos desarrollos de control y estudios de corrosión en las unidades existentes de la industria petroquímica.

En este contexto, la presente Tesis Doctoral se basa en la búsqueda de tratamientos efectivos de reducción de cloro en aceites de pirólisis de residuos plásticos o CSR. Para ello, se ha estudiado tanto la pirólisis térmica y catalítica de residuos CSR, como los procesos de extracción líquido-líquido y adsorción de cloro en aceites de pirólisis de residuos plásticos. Esta metodología ha permitido evaluar tecnologías de mejora de la calidad de los aceites que pueden tener lugar tanto "in situ" en el propio proceso de pirólisis como "ex situ" mediante la aplicación de otros tratamientos posteriores. De esta forma, el presente trabajo se ha dividido en tres capítulos diferenciados que abordan los temas anteriormente indicados. A continuación, se detallan las principales actividades realizadas en cada uno de ellos, así como los resultados más relevantes y las conclusiones extraídas.

A) Eliminación de cloro mediante pirólisis catalítica

La materia prima utilizada en este apartado corresponde con una muestra de CSR de Recicladados Palancia Belcaire, S.L., de la planta de RSU de Algimia de Alfara, Valencia. Este residuo fue suministrado por la empresa Tetma para el desarrollo de esta actividad. Se compone principalmente por fracciones de los RSU que poseen un alto poder calorífico, con un contenido elevado en C e H (> 70 %), constituyendo una materia prima interesante para el proceso de pirólisis. Sin embargo, presenta impurezas e impropios que proporcionan al residuo contaminantes halogenados, generalmente cloro, lo que empeora la calidad de los productos obtenidos. Para llevar a cabo los ensayos experimentales, el residuo fue triturado y tamizado a un tamaño de entre 1 – 2 mm. El contenido en cloro de esta fracción fue muy heterogéneo, con una concentración de 0.93 ± 0.31 %.

Los ensayos de pirólisis se realizaron con cargas de 5 gramos de esta fracción del residuo CSR. La configuración experimental presenta dos zonas diferenciadas, que constituyen la sección térmica y la catalítica del proceso de pirólisis. Durante la reacción, se empleó un caudal de N₂ de 100 Nml/min como gas inerte para evitar elevados tiempos de residencia de los compuestos volátiles en el interior del reactor.

En primer lugar, se evaluó el efecto de la temperatura en el proceso de pirólisis térmica del residuo CSR, realizando ensayos cada 50 °C entre 300 y 600 °C. Los resultados obtenidos mostraron que, a partir de los 450 °C de temperatura de reacción, la cantidad de compuestos volátiles y de residuo sólido permanecía constante. Al aumentar la temperatura (> 550 °C), se produce un mayor craqueo, generando más gases y reduciendo la cantidad de compuestos condensables, producto de interés en este trabajo. Además, se observó que el aceite producido presentaba un contenido en cloro menor a 550 °C que a 500 °C. Por ello, se determinó que la temperatura óptima de trabajo en la sección de pirólisis térmica era de 550 °C.

Con respecto a la pirólisis catalítica, se realizaron pruebas con varios materiales: diferentes tipos de zeolitas (13X, 4A, Y ultraestable y ZSM-5) y la arcilla atapulgita. En este caso, la temperatura de operación en la sección catalítica se fijó en 450 °C, utilizando una relación catalizador / carga = 0.5. Tras esta evaluación, se concluyó que, generalmente, el uso de catalizadores en el proceso de pirólisis de CSR disminuye el rendimiento en productos condensados. Esto es debido a la cantidad de hidrocarburos que se depositan en el catalizador (coque). Sin embargo, las condiciones de operación son menos severas (450 °C en la sección catalítica vs. 550 °C en la sección térmica) y la calidad de los compuestos condensados en cuanto a contenido en cloro es mejor (65 – 733 ppm pirólisis catalítica vs. 4183 ppm pirólisis térmica).

B) Eliminación de cloro mediante extracción

Para evaluar el proceso de extracción líquido-líquido con el objetivo de reducir el contenido en cloro en aceites de pirólisis de residuos plásticos, se utilizaron varios disolventes de distinta naturaleza (agua, ácido acético, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido fosfórico, hidróxido de potasio, bicarbonato sódico e hidróxido de sodio).

Se ha estudiado esta opción de tratamiento en aceites de pirólisis con diferentes calidades. Todos ellos procedieron de procesos industriales de pirólisis térmica, a partir de la fracción de residuos plásticos de los RSU.

Generalmente, los ensayos se realizaron a escala de laboratorio, mediante embudos decantadores en condiciones atmosféricas. Además de la evaluación de diferentes disolventes y aceites de pirólisis, se analizó la influencia del pH, el efecto de la relación agua / aceite de pirólisis y el tipo de sistema de extracción (serie o contracorriente).

Estas pruebas indicaron que, para mejorar la capacidad de extracción de cloro del agua, habría que utilizar disolventes con un pH o muy básico (> 12.3) o muy ácido (< 1.5). Así, el efecto de una mayor concentración de iones en la disolución, como pueden ser el sodio en disoluciones básicas y acetatos en disoluciones ácidas, aumenta la capacidad de extracción de cloro del disolvente.

Para incrementar el porcentaje de reducción de cloro mediante el uso de agua, se debería trabajar con un sistema de extracciones en serie. Esto simplifica el proceso al poder utilizar agua como disolvente, pero aumenta el consumo y la relación disolvente / carga.

Por otra parte, se realizó un estudio al aceite de pirólisis fraccionado en sus cortes nafta y diésel. Se observó que las especies de cloro de cadena larga son las más difíciles de eliminar mediante un proceso de extracción con disoluciones acuosas. Sin embargo, el cloro en estas moléculas representa un bajo porcentaje del cloro total presente en el aceite.

Tras los resultados obtenidos en el laboratorio, se escaló el proceso de extracción líquido-líquido en contracorriente a una columna operando en continuo (altura total 2.9 m, diámetro interno 33 mm). El caudal de alimentación global de la columna fue de 2500 g/h. En este caso, se evaluó el efecto de la relación agua / aceite de pirólisis, con dos alimentaciones diferentes. Así, se confirmaron los resultados obtenidos a escala laboratorio, con valores similares a los alcanzados en una etapa de extracción en discontinuo.

La evaluación de distintos aceites de pirólisis ha revelado que las características de cada carga tienen un efecto muy importante en la extracción de cloro. Los parámetros que más influyen son: la concentración total de cloro, el tipo de cloro presente en el aceite de pirólisis y el contenido en parafinas, que dificulta el proceso de extracción.

C) Eliminación de cloro mediante adsorción

En este apartado se estudió el proceso de adsorción de los compuestos de cloro en un aceite de pirólisis de residuos plásticos como alternativa de pretratamiento a las unidades de los complejos petroquímicos. Se trata de un proceso sencillo y de bajo coste debido a que no requiere el uso de ningún tipo de reactivo químico o condiciones severas de operación. Generalmente, se hace pasar una corriente de hidrocarburo líquido a través de un lecho adsorbente en el cual el cloro es retenido. Estos ensayos

se realizaron a escala de laboratorio (volumen del lecho de 5 cm³), con un caudal de aceite de pirólisis de 25 ml/h.

El aceite de pirólisis utilizado en este caso corresponde con una de las alimentaciones evaluadas en el capítulo anterior de *Eliminación de cloro mediante extracción*. Por otra parte, los materiales estudiados corresponden con zeolitas (13X, 4A, Y y dos trampas de cloro comerciales), algunas de ellas analizadas también en el capítulo de *Extracción de cloro mediante pirólisis catalítica*.

Los ensayos indicaron que un proceso de deshidratación previa del material mejora de forma significativa su capacidad de retención de cloro. Además, aumentar la temperatura de operación hasta aproximadamente 150 °C también es favorable.

Entre los materiales utilizados, la zeolita 13X mostró los mejores resultados. Sin embargo, se observó que la saturación del material tenía lugar a tiempos muy bajos de operación, reduciendo su capacidad de retención a la mitad en menos de 6 horas.

Tras llevar a cabo diferentes procesos de regeneración del adsorbente, se concluyó que la zeolita 13X se podría regenerar mediante combustión en aire a 600 °C. Las diferencias en las propiedades entre el material regenerado y fresco fueron mínimas, obteniendo buenos resultados en cuanto a retención de cloro tras la regeneración. Esto convierte el proceso de adsorción con materiales basados en zeolitas en una alternativa más competitiva para aplicaciones de decloración de aceites de pirólisis que la extracción con disolventes.

La modificación de la estructura interna de la zeolita 13X para generar mesoporos mediante tratamientos con disoluciones de NH₄NO₃ no favoreció la capacidad de retención de compuestos clorados de la zeolita. Sin embargo, mediante el uso de NaOH para la generación de mesoporos se observó que la eliminación de cloro de la zeolita 13X aumentaba. Esto puede deberse a un incremento en la presencia de cationes Na⁺ al utilizar NaOH como medio de tratamiento.

Por todo ello, se puede concluir que la eliminación de cloro mediante adsorción está influenciada por una combinación de factores, entre los que se incluye tanto el tamaño de poros como la cantidad de Al o cationes Na⁺ presentes en la zeolita.

Por último, el trabajo realizado con los compuestos modelo que contienen cloro (1,8-diclorooctano y clorobenceno) evidenció que la capacidad de retención de la zeolita 13X depende de la naturaleza del compuesto en el que el cloro se encuentre presente. Además, tanto la eliminación del contenido en humedad de la zeolita 13X como el incremento de la temperatura del proceso de adsorción mejoran de manera muy significativa su capacidad de retención de compuestos organoclorados.

1. INTRODUCCIÓN



El desarrollo del presente Doctorado Industrial forma parte de un proyecto de colaboración entre la Unidad de Procesos Termoquímicos de IMDEA Energía y la Unidad de Transformación Industrial del área de Tecnología de Repsol. Ambas organizaciones han permitido al Doctorando hacer uso de las instalaciones y de los medios necesarios para llevar a cabo las actividades descritas a continuación en la presente Tesis Doctoral.

1.1. Contexto actual

El proceso de urbanización y desarrollo económico que está teniendo lugar a nivel mundial lleva consigo la generación de una mayor cantidad de residuos sólidos urbanos¹⁻³. Hoy en día, la población mundial está creciendo a una media de 1.05 % anualmente y se espera superar el valor de 10 mil millones de personas en el año 2057⁴. La evolución de las ciudades pequeñas y medianas de los países en vías de desarrollo es el principal factor de este incremento poblacional⁵. Además, estas nuevas áreas también albergan millones de nuevos consumidores⁶. Como consecuencia, aumenta la necesidad de más recursos para producir esos nuevos bienes, derivando en una mayor cantidad de residuos producidos⁷.

La producción de residuos sólidos está relacionada de forma inevitable con la actividad humana. Su gestión y manejo impacta directamente en la salud de las personas y en el medio que les rodea⁷. Mundialmente se generan alrededor de 2010 millones de toneladas de residuos sólidos urbanos al año, de los cuales el 33 % no se recupera para otros usos alternativos a su fin como desecho. Estos valores evidencian la necesidad de estrategias para abordar la tasa creciente de generación de este tipo de residuos⁸⁻¹⁰.

La gestión de los residuos sólidos urbanos requiere de muchas etapas, con el siguiente orden: recogida, clasificación, almacenamiento, transporte, procesamiento y deposición final. En todo este proceso se tienen en cuenta una serie de principios técnicos rectores de carácter medioambiental, de salud y económico que deciden el destino final del residuo¹¹. Existen otros muchos factores que pueden influir en la gestión de los residuos sólidos urbanos, entre los que se incluyen: procedencia del residuo, factores políticos, sociales y culturales, entre otros¹².

Por todo ello, la reducción de residuos, reciclado, saneamiento y cierre de vertederos contaminados, mejora en la recuperación de gases de vertederos, compostaje y valorización energética son algunas de las alternativas que se presentan para solucionar el problema de la acumulación de residuos¹³. Gracias a ellas, se podrían recuperar recursos de materiales descartados para su reutilización, reduciendo la cantidad de consumo de materias primas y, con ello, las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y el volumen de productos desechados¹⁴⁻¹⁷.

La legislación y regulación de los gobiernos con respecto a la generación de residuos sólidos urbanos difieren entre países. Todos ellos son responsables de poder gestionar estos residuos de manera respetuosa, tanto con el medioambiente como con

la salud humana. Para ello, se centran en prever, atenuar y evitar los impactos nocivos debido a su gestión. Sin embargo, dado que la sostenibilidad en la gestión de residuos se ha convertido en una cuestión de importancia a nivel mundial, se han incluido otros conceptos como la reducción de residuos, tanto en el productor como en el consumidor, y el desarrollo de métodos sostenibles de producción y consumo¹⁸.

Para hacer frente a la problemática de los residuos plásticos, Europa está avanzando desde una Economía Lineal hacia una Economía Circular. De esta forma, se cambia el modelo en el cual se extrae, produce, consume y desecha, por una producción y un consumo más sostenible. Así, las materias primas se mantienen más tiempo en los ciclos productivos y pueden aprovecharse de forma recurrente, procurando con ello generar muchos menos residuos.

En enero de 2018, la Unión Europea aprobó su primera estrategia sobre plásticos con el fin de caminar hacia una economía más circular. Esta estrategia establece las bases para una nueva economía del plástico en la que el diseño y la producción de plásticos y productos de plástico respeten plenamente las necesidades de reutilización, reparación y reciclado, así como el desarrollo y la promoción de materiales más sostenibles. De este modo, se logrará un mayor valor añadido y prosperidad en Europa y se impulsará la innovación, reduciendo la contaminación por plásticos y su impacto adverso en nuestras vidas y en el medio ambiente¹⁹. A través de esta estrategia, la Comisión Europea plantea que para 2030, todos los envases de plástico que circulen por el mercado europeo sean reutilizables o reciclables.

En julio de 2019 entró en vigor la Directiva Europea sobre plásticos de un solo uso. El principal problema de este tipo de productos es que, en muchas ocasiones, se acaban acumulando en los mares, océanos y playas. Al utilizarse solo una vez o durante poco tiempo antes de desecharse, es más probable que estos productos vayan a parar a nuestros mares que en el caso de sus alternativas reutilizables. Así, mediante esta Directiva, se aprobaron una serie de medidas clave que los Estados miembro debían adoptar en un plazo máximo de dos años. El objetivo era impedir que se introdujeran en el mercado productos de plástico de un solo uso cuando existiesen alternativas sostenibles, fácilmente disponibles y asequibles. Además, los Estados miembros de la UE debían adoptar medidas para reducir el consumo de determinados plásticos de un solo uso para los que no se disponía de alternativas (por ejemplo, vasos para bebidas y recipientes para alimentos preparados destinados al consumo inmediato²⁰).

En 2020, los 27 miembros de la Unión Europea aprobaron el Pacto Verde Europeo (*European Green Deal*). Se trata de una nueva estrategia de crecimiento destinada a transformar la UE en una sociedad equitativa y próspera, con una economía moderna, eficiente en el uso de los recursos y competitiva, en la que no habrá emisiones netas de gases de efecto invernadero en 2050 y el crecimiento económico estará disociado del uso de los recursos²¹. Para ello, la Comisión Europea adoptó un conjunto de propuestas para adaptar las políticas de la UE sobre clima, energía, transporte y fiscalidad al compromiso de reducir las emisiones netas de gases de efecto invernadero

en al menos un 55% en 2030, en comparación con los niveles de 1990. Además, para mejorar la competitividad de la industria europea de cero emisiones netas y acelerar la transición hacia la neutralidad climática, en febrero de 2023 se aprobó el Plan Industrial del Pacto Verde²². De esta forma, la UE pretende liderar este cambio de transición energética y cumplir con los ambiciosos objetivos climáticos.

En este contexto de necesaria lucha contra el cambio climático y avance hacia procesos más sostenibles, la Estrategia de Economía Circular de Repsol fue aprobada en 2016. De esta forma, se pretende promover la optimización de recursos, la reducción en el consumo de materias primas y el aprovechamiento de los residuos, reciclándolos o dándoles una nueva vida para convertirlos en nuevos productos. Además, al utilizar residuos de origen plástico y biológico como materia prima, Repsol está contribuyendo a la reducción de emisiones de CO₂ en sus procesos productivos, así como disminuyendo la huella de carbono de los productos finales.

En octubre de 2017, Repsol se unió al Pacto por una Economía Circular junto con los principales agentes económicos y sociales de España. En él, se pretende fomentar la colaboración y la coordinación entre las entidades adheridas en la transición hacia este nuevo modelo económico. Además, en marzo de 2019, Repsol se adhirió a la *Circular Plastics Alliance*, una iniciativa de la Comisión Europea para aumentar el volumen de plástico reciclado en el mercado europeo. El objetivo es alcanzar las 10 Mt de plásticos reciclados en el mercado comunitario en 2025 (frente a las 3.8 Mt registradas en 2016).

Por otra parte, Repsol anunció en la 25ª Conferencia de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático, que tuvo lugar en octubre de 2019 en Madrid, su objetivo de ser una compañía con cero emisiones netas en el horizonte de 2050. Con ello, se convertía en la primera petrolera del mundo en asumir este reto. Al mismo tiempo, se fijaron compromisos de descarbonización intermedios de 2020 a 2040, cuya hoja de ruta se actualizó en el año 2021 con objetivos más exigentes (Figura 1.1). Esta ambición conlleva orientar la estrategia de la compañía, actividad e inversiones a nuevos y más exigentes planes de negocio alineados con la transición energética y el cumplimiento de los objetivos de cambio climático del Acuerdo de París, para reducir a menos de 2 °C el aumento de la temperatura del planeta.

Por ello, para cumplir todos estos objetivos y tal y como se detallará a continuación, Repsol apuesta por tecnologías como la pirólisis para la revalorización de residuos plásticos y fomento de la Economía Circular. Cabe destacar que, desde el año 2015, Repsol está procesando aceites de pirólisis de residuos plásticos en sus refinerías. Sin embargo, debido a que los aceites de pirólisis que existen en el mercado no tienen una calidad adecuada para alimentar directamente en las unidades de los diferentes complejos industriales de Repsol, hoy en día se están alimentando de manera muy diluida junto con el crudo de petróleo. De esta manera, se requiere de estudios de desarrollo para asegurar que la incorporación de estas nuevas materias primas no tenga impactos negativos en ningún punto del complejo industrial. Además, mejorar la calidad

INTRODUCCIÓN

de estas nuevas cargas permite incrementar la cantidad que se puede incorporar sin causar problemas en las refinerías, así como poder procesarlas sólo en algunas unidades, facilitando el control durante su procesamiento.

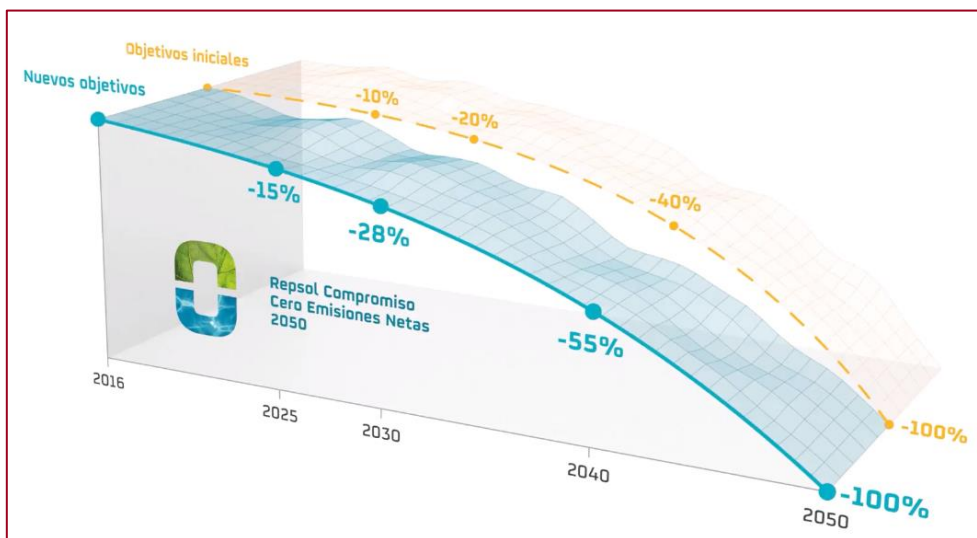


Figura 1.1. Hoja de ruta de Repsol para la descarbonización.

La Figura 1.2 muestra las rutas propuestas por Repsol para descarbonizar sus procesos y la transformación del mercado actual al mercado futuro. Así, se pretende reemplazar parte de la materia prima actual (crudo de petróleo) por residuos, tanto orgánicos como plásticos. Además, la fuente energética necesaria para el desarrollo de los procesos industriales procederá tanto de electricidad renovable como de biogás, disminuyendo el consumo de gas natural y electricidad no renovable. Por otra parte, se introducirán tecnologías de Captura, Almacenamiento y Uso del carbono (CCUS) para minimizar las emisiones de CO₂. Con ello, se pretende reducir la dependencia en cuanto a recursos naturales, a la vez que se soluciona el problema actual de acumulación de residuos plásticos en vertederos y se disminuyen las emisiones de gases de efecto invernadero.

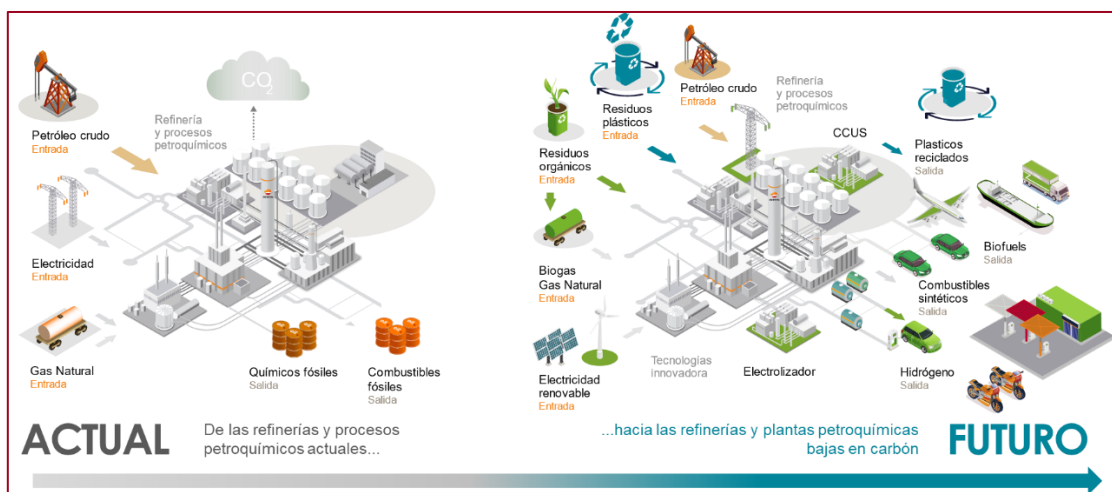


Figura 1.2. Rutas propuestas por Repsol para descarbonizar sus procesos.

1.2. Polímeros

Los polímeros son la base de importantes productos industriales. Su rápido crecimiento se debe, además de por factores sociales, por la necesidad de reemplazar materiales clásicos²³. El origen de los polímeros actuales comenzó en el siglo XIX con importantes descubrimientos acerca de la modificación de ciertos polímeros naturales²⁴. Los polímeros han conseguido revolucionar la industria de materiales, abaratando los costes de los productos finales.

En términos generales, los polímeros son moléculas de cadena larga compuestas de un gran número de idénticas unidades denominadas monómeros, unidas por enlaces covalentes. A diferencia de los oligómeros, este número de repeticiones debe ser elevado para conformar un polímero. Esto da lugar a moléculas con un elevado peso molecular, en el rango de entre 10000 a más de 1000000 g/mol. Además, este parámetro es muy importante, ya que determinará las propiedades del polímero²⁵.

En la naturaleza existen multitud de tipos de polímeros, los cuales, al igual que los polímeros sintéticos, se forman a partir de monómeros por medio de una reacción química. A este proceso se le conoce como polimerización.

Los polímeros se clasifican de acuerdo a diferentes criterios, los cuales pueden tener a su vez subdivisiones que hacen más aún más compleja la clasificación²⁶.

Según su origen, se dividen de la siguiente manera²⁵:

- Polímeros naturales: presentes en la naturaleza.
 - vegetales: madera, algodón, cáñamo, corcho, etc.
 - animales: lana, seda, etc.

- Polímeros semisintéticos: se obtienen por transformación química de los polímeros naturales, sin destruir significativamente su naturaleza molecular.
 - de madera: celuloide, celofán, plásticos de celulosa.
 - de la leche: caseína.
 - de pieles: cuero.
 - de látex de caucho: caucho técnico.

- Polímeros sintéticos: se pueden obtener de manera artificial a partir de diferentes materias primas.
 - del carbón: obtención de monómeros mediante pirólisis o gasificación.
 - del petróleo o gas natural: en la industria petroquímica, como por ejemplo polietileno (PE) o polipropileno (PP).

De acuerdo a su composición química, se estructuran según²⁶:

- Homopolímeros: aquellos cuyas cadenas poliméricas están formadas únicamente por un solo tipo de monómero:

- poliolefinas como PE o PP.
 - poliestirénicos como PS.
 - polivinilos como PVC.
 - poliacrílicos.
- Copolímeros: las cadenas poliméricas están conformadas por dos o más tipos de monómeros. Pueden ser estructuras al azar, alternadas o en bloque.
 - resinas como poli-acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).
 - diferentes tipos de Nylon.
 - poliésteres como polietilentereftalato (PET).

Existen otras clasificaciones que distinguen los polímeros en función de la estructura de las cadenas (lineales o ramificadas) o según su comportamiento térmico (termoplásticos, termoestables o elastómeros)²⁶. A continuación, se describen estos tres grupos principales de polímeros de carbono:

- Termoplásticos: estructura interna formada por cadenas lineales que se deforman fácilmente con calor y se reconstruyen al enfriarse. Por ello, pueden fundirse y volver a fabricarse muchas veces. Dentro de este tipo, se encuentra el 80% de los plásticos, como son el polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietilentereftalato (PET) y cloruro de polivinilo (PVC)²⁷.
- Termoestables: estructura interna formada por cadenas entrecruzadas que se degradan con el calor antes de fundirse y solo pueden moldearse una vez, pues se descomponen y se carbonizan. Suelen ser más duros y resistentes, pero son más frágiles. Por ello, no se pueden reciclar vía extrusión²⁸. En esta categoría, se encuentran el poliuretano (PUR), resinas fenólicas y melanina.
- Elastómeros: tipo de polímero termoestable pero que, debido a su estructura interna con cadenas ramificadas, presentan un elevado grado de elasticidad. También, su capacidad de reciclado es baja porque solo pueden fundirse y fabricarse una vez²⁸. El caucho de los neumáticos y el neopreno pertenecen a esta categoría.

De esta forma, los plásticos se engloban dentro de la clasificación de polímeros y se diferencian según termoplásticos o termoestables, constituyendo una parte muy importante de este tipo de materiales.

1.3. Materiales plásticos

Los plásticos son polímeros de alto peso molecular cuyo elemento principal es el carbono. Son sólidos con baja densidad, lo que permite producir materiales ligeros. Presentan bajas conductividades térmicas y eléctricas, propiedades relevantes en aplicaciones de aislamiento. Se moldean fácilmente pudiendo adaptarse a las formas deseadas. Son materiales de bajo coste y resistentes a la corrosión, por lo que se degradan muy lentamente²⁵. En la mayoría de los casos suelen contener aditivos para

mejorar sus propiedades mediante compuestos que contienen cloro, azufre, oxígeno o nitrógeno, entre otros²⁹. Se producen principalmente a partir de fracciones petrolíferas mediante una consecución de procesos dentro de las refinerías. El proceso de destilación supone la separación del petróleo crudo en grupos más ligeros llamados fracciones. Cada fracción es una mezcla de cadenas de carbono e hidrógeno, que difieren en el tamaño y en la estructura de sus moléculas. Entre estas fracciones, la nafta es el elemento más importante para la producción de plásticos, a partir de la cual se generan los monómeros³⁰. En la Figura 1.3 se puede observar un esquema simplificado de los productos obtenidos a partir del refino de petróleo²⁵. De esta forma, hay que destacar que la industria química de producción de plásticos utiliza aproximadamente el 4 – 10 % del petróleo que se procesa en las refinerías, por lo que la valorización de los mismos contribuiría a reducir en gran medida la dependencia de los recursos naturales.

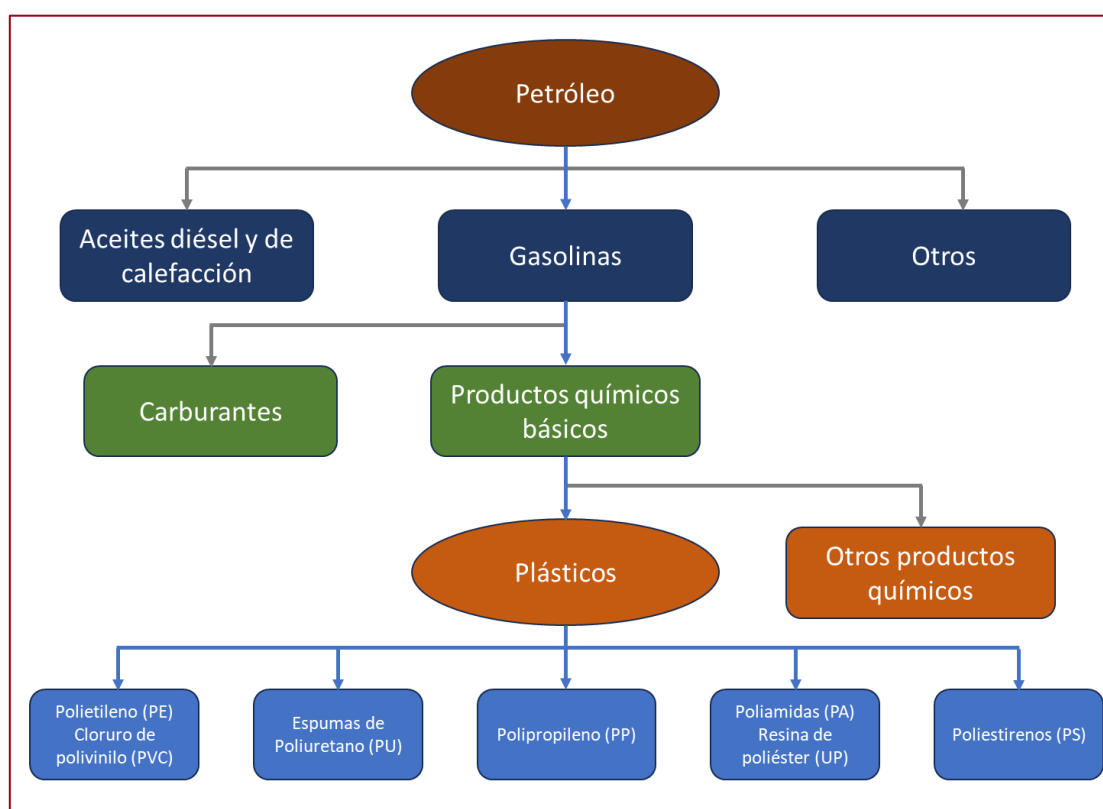


Figura 1.3. Productos obtenidos a partir del refino de petróleo.

Existen diferentes procesos químicos para producción de plásticos, aunque todos ellos comienzan a partir de monómeros²⁹:

- Polimerización catalítica: etileno o propileno.
- Policondensación: ácidos orgánicos bifuncionales y alcoholes o aminas.
- Adición de monómeros reactivos.
- Polimerización radicalica: copolímero EVA:

Debido a sus buenas propiedades, los termoplásticos son el tipo de plástico más abundante. Entre ellos, además, destacan los siguientes:

- Polietileno (PE). Es uno de los plásticos más conocidos y utilizados³¹. Se forma a través de la polimerización mediante adición del etileno monómero, dando lugar a un polímero semicristalino. Sus propiedades son amplias, dependiendo principalmente del peso molecular según la estructura que lo conforme³¹. Por ello, se encuentra en múltiples aplicaciones. Por ejemplo, la mayoría de las bolsas de plástico están hechas de PE³².

Existen dos variantes principales en función de su densidad: de baja (PEBD) y de alta densidad (PEAD). El PEBD contiene ramificaciones en su estructura que dificulta el proceso de cristalización, lo que da como resultado densidades relativamente bajas y materiales bastante maleables^{25,33}. Las ramificaciones consisten principalmente en grupos etilo y butilo junto con algunas ramificaciones de cadena larga³³. Su uso más común es en bolsas de supermercado o film para envolver alimentos, y se suele reciclar para uso como bolsas de supermercado nuevamente²⁵. También se puede encontrar en tuberías, artículos médicos y sanitarios, y bolsas de basura.

Por el contrario, en la estructura molecular del HDPE no existen ramificaciones. Por ello, representaría la estructura química que más se aproximaría al polietileno puro³³. De esta forma, posee una cierta cristalinidad, dando como resultado un polímero con alta densidad, siendo el más rígido de todos los tipos de PE³³. A pesar de ello, también se puede doblar con facilidad. Debido a su baja permeabilidad y su resistencia a la corrosión, se utiliza para la fabricación de envases de lácteos y detergentes, y en accesorios de tuberías^{25,32}.

- Polipropileno (PP). También se encuentra entre los plásticos más comunes y baratos³¹. De nuevo, se forma por polimerización de adición del propileno monómero^{25,31}. Normalmente, presenta menos cristalinidad que el PE, pero muestra una mayor rigidez³¹. Se suele utilizar en recipientes pequeños para alimentos, como yogurt o mantequilla, en tapones de botella, como reemplazo de vidrio, en marcos de puertas y ventanas, en tuberías de agua o alcantarillado, en artículos para el hogar como cuencos y bandejas, en artículos personales como peines y secadores de pelo, etc³².
- Poliestireno (PS). Se produce por la polimerización del estireno monómero, dando lugar a un polímero amorfo, rígido y con buenas propiedades eléctricas para aislamientos²⁵. Es altamente frágil y se ablanda a baja temperatura (< 100 °C)²⁵. Se utiliza principalmente en fabricación de componentes de televisores, juguetes, equipos electrónicos, discos, tazas desechables de bebidas calientes, lavadoras, bandejas de carne, etc^{25,31,32}.

Existen dos variaciones de PS: poliestireno expandido (EPS) y poliestireno de alto impacto (HIPS). El EPS se comercializa como espumas, con un amplio uso

en el sector de embalajes y aislamiento de edificios. Por otra parte, el HIPS se utiliza en la fabricación de contenedores de comida, marcos de ventanas, etc²⁵.

- Polietilentereftalato (PET). Existen diferentes técnicas para la síntesis del PET a partir de distintos monómeros: ácido tereftálico (TPA), tereftalato de dimetilo (DMT) y tereftalato de bishidroxietilo (BHET)²⁵. El método más común se basa en la copolimerización de TPA y etilenglicol. Puede encontrarse en estado amorfo, parcialmente cristalino o altamente cristalino. La mayoría de las aplicaciones requieren su estado cristalino debido a que mejora su resistencia y aumenta la temperatura máxima de trabajo²⁵. De los pocos polímeros potencialmente adecuados para la fabricación de botellas, el PET es el único que presenta un equilibrio entre sus propiedades para esta aplicación, ya que es ligero, resistente a la permeabilidad del CO₂, presenta casi un 100 % de transmisión de luz y tiene brillo³². Esto ha dado como resultado la sustitución casi total del vidrio en Europa, excepto para aplicaciones donde se requiere una barrera tanto de O₂ como de resistencia a rayos UV para proteger el contenido³². Además, también se utiliza en la fabricación de fibras y films^{25, 28, 31}.
- Cloruro de polivinilo (PVC). Es un tipo de plástico de baja cristalinidad que procede de la polimerización del cloruro de vinilo a una temperatura alrededor de los 50 °C²⁵. Existen dos grados principales: rígido y flexible³¹. El PVC rígido es el producto directo de la polimerización y, tal y como su nombre indica, es duro y a veces frágil. Se utiliza en edificios y muebles, incluidas tuberías, perfiles de ventanas y tapizados^{25, 32}. El PVC flexible se obtiene de una mezcla de plastificantes, dando lugar a un material blando y fácil de manipular. Además, suele incorporar otros componentes como modificadores de impacto, rellenos y extensores. Se utiliza para revestimiento de cables y suelos, juguetes, películas, botellas de champú, envases de aceite de cocina y tubos²⁵.

Cabe destacar que el PVC es térmicamente menos estable que las poliolefinas, ya que puede degradarse más fácilmente. En este proceso emite HCl, un gas peligroso y corrosivo. Por el contrario, tiene una baja inflamabilidad, propiedad importante en algunas aplicaciones³¹.

Así, existen infinidad de productos que contienen plásticos, habiéndose convertido en materiales esenciales en el estilo de vida actual. De esta forma, la producción mundial de plásticos se ha incrementado de manera muy significativa durante los últimos 50 años³⁴. Este aumento en la producción de plásticos a nivel mundial se puede observar en la Figura 1.4.

Además de las propiedades diferenciales que presentan los plásticos, su uso en aplicaciones emergentes, como puede ser la tecnología, medicina, electrónica e informática, es una de las razones principales por las que la demanda de plásticos es tan elevada²⁵.

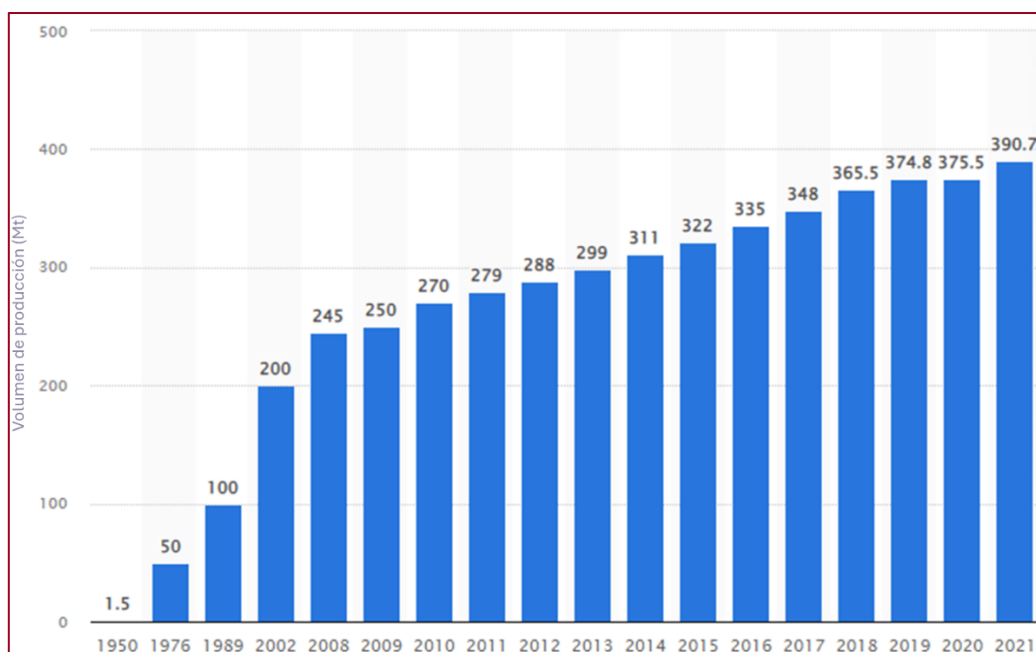


Figura 1.4. Producción mundial de plásticos en el periodo 1950-2021 (Fuente: Statista 2023).

En el año 2022, el consumo de plástico en la Unión Europea más Noruega, Suiza y Reino Unido (UE27+3) fue de 58.7 Mt. De ellas, 54 Mt se utilizaron en la conversión de materiales plásticos (es decir, sin incluir la cantidad de plásticos utilizados, por ejemplo, en la producción de cosméticos, medicamentos, pinturas, textiles, etc.). Englobando estos plásticos por aplicaciones, el 39 % se utilizó en embalajes, seguido de un 23 % en el sector de la construcción. Después, se encuentra el sector del automóvil, con un consumo del 8 %, y de los equipos eléctricos y electrónicos con un 6 %. Por último, estarían los sectores de artículos para el hogar, ocio y deportes, y el sector de la agricultura, ganadería y jardinería con un 4 % para cada uno. El 16 % restante se utiliza en otro tipo de sectores³⁵.

Cabe destacar que el porcentaje de producción de plásticos en la UE27+3 que procede del petróleo representa un 80.3 % en 2022, frente a un 87.6 % en 2021^{35,36}. Estos resultados demuestran el cambio en el tipo de modelo productivo que la Unión Europea está llevando a cabo. Así, en 2022, los plásticos producidos procedente del reciclado mecánico representaron un 12.9 % de los residuos post-consumo y un 5.6 % de pre-consumo. El resto de la producción se completó mediante plásticos de origen biológico (1.0 %) y del reciclado químico de los plásticos post-consumo (0.2 %). Tanto estos datos como el desglose de tipo de plástico producido a partir de fuentes fósiles o circulares se muestran en la Figura 1.5.

El gran problema de los plásticos a nivel ecológico y medioambiental es que, la mayoría de ellos, son muy estables y, por tanto, necesitan cientos de años para degradarse en condiciones ambientales³⁷. Así, estos tiempos de vida tan largos conllevan su acumulación en vertederos, generando problemas de gestión de residuos³⁸.

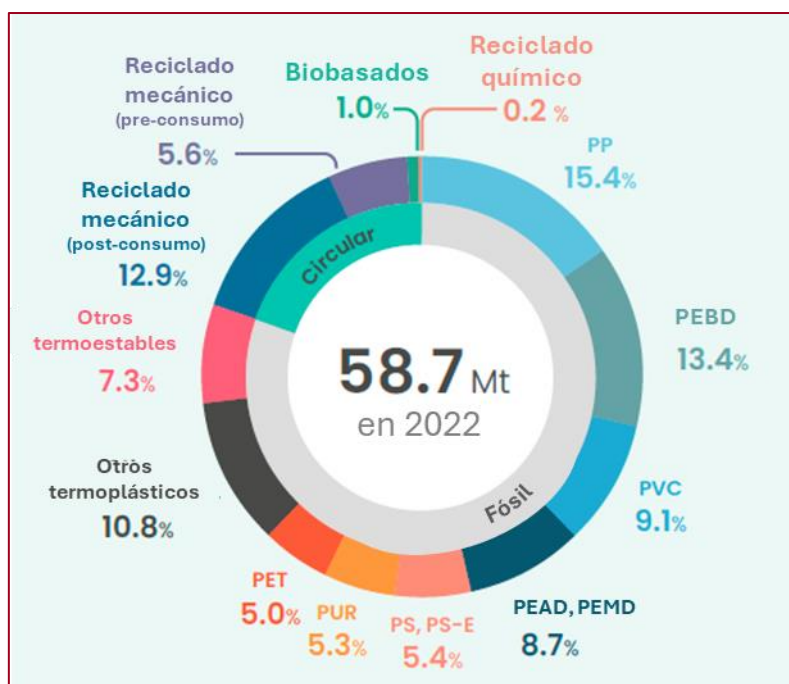


Figura 1.5. Producción de plásticos en la UE27+3 en el año 2022. Figura adaptada del Informe de Plastics Europe de 2023³⁵.

Por otra parte, se considera que, de las 400 Mt de plásticos que se producen en el año, al menos entre 9 – 14 Mt terminan en los océanos (referencia de 2016)^{39,40}. Esto afecta tanto a la calidad de las aguas como al ecosistema marino, lo que da lugar a riesgos potenciales para la salud humana.

1.3.1. Impacto de los plásticos en los océanos

La preocupación de la deposición de plásticos en los mares y océanos del planeta ha aumentado en los últimos años debido al incremento de la cantidad de los mismos. La mayoría de estos plásticos pertenecen a la categoría de plásticos de un solo uso, en la cual se engloban bolsas de supermercados, vasos y pajitas³⁹. Por ello, la UE está adoptando medidas, como la Directiva Europea sobre plásticos de un solo uso, con el objetivo de mitigar este problema²⁰. Además, dentro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030 de las Naciones Unidas se incluyeron pautas para “conservar y utilizar de forma sostenible los océanos, los mares y los recursos marinos” (objetivo 14) y “para 2023, prevenir y reducir significativamente la contaminación marina de todo tipo, en particular la procedente de actividades realizadas en tierra, incluidos los residuos marinos y la contaminación por nutrientes” (medida 14.1)⁴¹.

A pesar de las diferentes medidas que se están tomando, se estima que la cantidad de plásticos que existe actualmente en los océanos se encuentra entre 75 – 199 Mt⁴⁰. Las principales fuentes de estos desechos provienen de escorrentías urbanas y pluviales, desbordes de alcantarillado, basura, eliminación y gestión inadecuadas de desechos, actividades industriales, desgaste de neumáticos, construcción, vertidos ilegales e industria pesquera³⁹. Si no se realiza ninguna acción, la cantidad anual de

plásticos que terminarían en el ecosistema marino prácticamente se duplicaría en 2030 y se triplicaría en el año 2040, en comparación con la referencia de depósito de plástico de entre 9 – 14 Mt de 2016⁴⁰. Entre las cuestiones más urgentes que se está abordando es cómo reducir el volumen de flujo de residuos plásticos no controlados o mal gestionados para evitar que terminen en los océanos, así como potenciar el reciclaje de los mismos. Se estima que, entre 1950 – 2017, hay acumuladas 9200 Mt de plásticos, de las cuales 5300 Mt se han desechado y sólo 700 Mt se reciclaron (Figura 1.6)⁴⁰. Por ello, una buena gestión de estos flujos adquiere una relevancia importante.

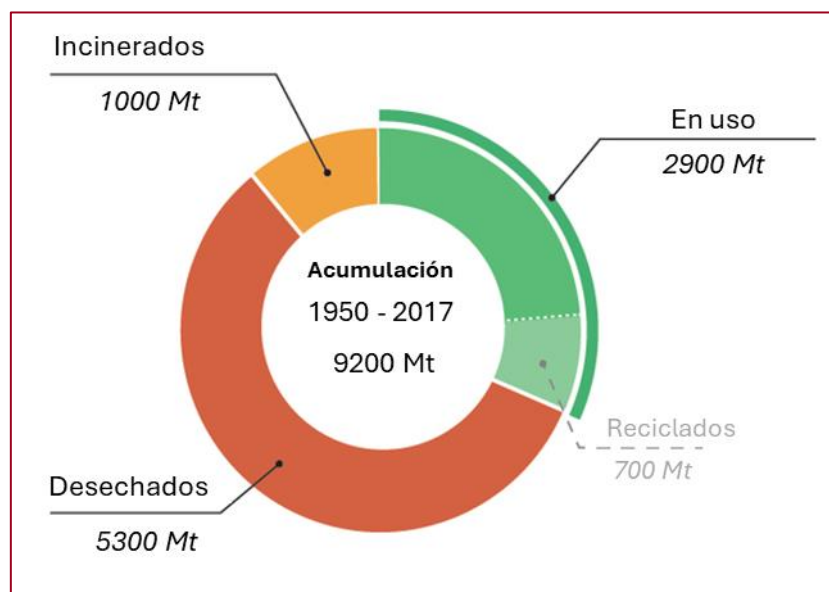


Figura 1.6. Flujos de plásticos acumulados entre 1950 – 2017. Figura adaptada del Programa de Medio Ambiente de las Naciones Unidas⁴⁰.

En la actualidad, el 80 % de las basuras marinas son plásticos, contabilizando desde las aguas superficiales hasta los sedimentos de las profundidades marinas³⁹. Además, se encuentran en las costas de todos los continentes, por lo que es un problema mundial, aunque aparecen en mayor medida cerca de destinos turísticos populares y áreas densamente pobladas^{39,42}.

Por medio de la acción de la radiación UV, el viento, las corrientes y otros factores naturales, el plástico se descompone en pequeñas partículas llamadas microplásticos (partículas de menos de 5 mm) o nanoplásticos (partículas de menos de 100 nm). Al reducir su tamaño, la ingesta accidental por parte de las especies marinas se produce con una mayor facilidad³⁹.

La presencia de microplásticos en los océanos no sólo está afectando a las especies marinas, sino que también podrían terminar en comidas y bebidas, exponiendo a los seres humanos a un nuevo riesgo de contaminación con consecuencias desconocidas en la salud^{40,43}. La transferencia de contaminantes entre especies marinas y humanos a través del consumo de productos del mar se ha identificado como un peligro para la salud y se están realizando investigaciones al respecto, pues ya se han detectado estos contaminantes en placentas³⁹.

Por otra parte, en el año 2023, un equipo de científicos de una decena de centros de investigación españoles detectó microplásticos en el agua de grifo de distintas localidades de España⁴⁴. Aunque por ahora el riesgo para la salud humana parece insignificante, los resultados subrayan la importancia de una gestión adecuada de este tipo de contaminantes.

1.4. Residuos sólidos urbanos

Como residuos sólidos urbanos (RSU) se engloban todos aquellos desperdicios que se originan en las actividades domésticas de oficinas y residencias⁴⁵. Pueden estar compuestos por residuos orgánicos, papel, cartón, plásticos, metales, latas, etc., pero no incluyen residuos industriales. Su producción y gestión puede afectar a la calidad del aire, agua y salud humana, y contribuir al cambio climático.

Debido a que los residuos representan una amenaza tanto para la salud humana como para el medio ambiente, las ciudades se encargan de provisionar servicios de gestión de residuos a sus ciudadanos. Sin embargo, las tendencias mundiales de crecimiento de residuos y la complejidad de los mismos, convierten su gestión en uno de los mayores retos del mundo urbano⁴⁶.

De esta forma, el aumento en el uso de plásticos en las diferentes ciudades, debido principalmente a que son un material estable y de baja densidad, les convierte en una de las corrientes de residuos de mayor crecimiento⁴⁷. Así, este tipo de residuos representa un componente importante dentro de los residuos sólidos urbanos⁴⁸. Los envases de plástico usados consisten principalmente en una mezcla de plásticos sucios y contaminados, no todos del mismo tipo y, a menudo, mezclados con diversos materiales de embalaje, como láminas, papel y cartón. Su separación por tipos se puede realizar de diferentes maneras, tanto de forma manual o por diferencias de densidades en agua, pero son técnicas bastante costosas⁴⁹. Es por ello que, dependiendo de la procedencia y de la calidad de los mismos, existen diferentes tipos de tratamiento generales para la gestión de los RSU recogidos en la Directiva marco de la UE sobre residuos (Directiva 2008/98/CE)⁵⁰ que persigue un doble objetivo:

- A) Reducir al mínimo los efectos negativos de la generación y la gestión de los residuos.
- B) Mejorar la eficiencia en el uso de los recursos.

La jerarquía de tratamiento de residuos sigue el siguiente orden de prioridad:

1. Prevención. Medidas adoptadas antes de que una sustancia, un producto o un material se convierta en un residuo, que reducen:
 - la cantidad de residuos, también mediante la reutilización de los productos o la ampliación de su ciclo de vida;
 - los efectos adversos de los residuos generados sobre el medio ambiente y la salud humana; o

- el contenido de sustancias peligrosas en materiales y productos.
2. Reutilización. Operaciones de valorización consistentes en la comprobación, limpieza o reparación, mediante las cuales productos o componentes de productos que se han convertido en residuos se preparan para que puedan reutilizarse sin ninguna otra transformación previa.
 3. Reciclado. Toda operación de valorización mediante la cual los materiales de residuos son transformados de nuevo en productos, materiales o sustancias, tanto si es con la finalidad original como con cualquier otra finalidad. Incluye el reciclado mecánico y la transformación del material orgánico (p. ej., compostaje), pero no la valorización energética ni la transformación en materiales que se vayan a usar como combustibles o para operaciones de relleno.
 4. Valorización para otros fines (p. ej., valorización energética). Cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función, en la instalación o en la economía en general.
 5. Eliminación. Cualquier operación que no sea la valorización, incluso cuando la operación tenga como consecuencia secundaria el aprovechamiento de sustancias o energía (p. ej., vertedero o incineración).

Asimismo, en esta Directiva Europea se incluyó el principio de “quien contamina paga” referido a los plásticos de un solo uso para los que no se disponga todavía de alternativas adecuadas y más sostenibles (si hay alternativas, tal y como se explicó anteriormente, están prohibidos desde 2022). Además, los Estados miembros, también debían introducir regulaciones de responsabilidad ampliada del productor (RAP) mediante las cuales se responsabiliza a los productores de todo el ciclo de vida de los productos que introducen en el mercado, desde su diseño hasta el final de su vida útil. Es decir, el productor original de los materiales que se transforman en residuos debe pagar los costes de su gestión. Además, esta gestión debe realizarse sin crear riesgos para el agua, el aire, el suelo, las plantas o los animales, sin provocar alteraciones por ruido u olores y sin atentar contra los paisajes ni contra los lugares de especial interés. Por otra parte, las autoridades nacionales competentes tenían que establecer planes de gestión de residuos y programas de prevención de los mismos y se introdujeron objetivos de reciclado y valorización en relación con los residuos domésticos (50 %) y los residuos procedentes de la construcción y de las demoliciones (70 %) para 2020.

Posteriormente, como parte de un paquete de medidas sobre la economía circular, la Directiva (UE) 2018/851⁵¹ modifica la Directiva 2008/98/CE. En ella, se establecen unos requisitos mínimos de funcionamiento de los regímenes de responsabilidad ampliada del productor, pudiendo incluir la responsabilidad organizativa y de contribución a la prevención de residuos y a que los productos se puedan reutilizar

y reciclar. Además, se refuerzan las normas sobre prevención de residuos, indicando que los Estados miembros de la UE deben adoptar medidas que:

- respalden los modelos de producción y consumo sostenibles;
- fomenten el diseño, la fabricación y el uso de productos que sean eficientes en el uso de recursos, duraderos, reparables, reutilizables y actualizables;
- tengan por objetivo productos que contengan materias primas fundamentales a fin de prevenir que esos materiales se conviertan en residuos;
- fomenten la disponibilidad de piezas de repuesto, manuales de instrucciones, información técnica u otros medios que permitan reparar y reutilizar productos sin poner en riesgo su calidad y su seguridad;
- reduzcan la generación de residuos alimentarios como contribución a los objetivos de desarrollo sostenible de las Naciones Unidas para disminuir en un 50 % los residuos alimentarios per cápita a escala mundial en el ámbito de la venta minorista y de los consumidores, y reducir las pérdidas de alimentos a lo largo de las cadenas de producción y suministro para 2030;
- fomenten la reducción del contenido de sustancias peligrosas en materiales y productos;
- frenen la generación de desechos marinos.

Además, se establecen nuevos objetivos de reciclado de residuos municipales: para 2025, tiene que reciclarse un mínimo del 55 % de los residuos municipales en peso. Este objetivo ascenderá al 60 % para 2030 y al 65 % para 2035. Para ello, los Estados miembros deben:

- establecer, a más tardar el 1 de enero de 2025, una recogida separada de residuos textiles y peligrosos de origen doméstico;
- haber garantizado que, a más tardar el 31 de diciembre de 2023, los biorresiduos se recogen de forma separada o se reciclan en origen (por ejemplo, mediante compostaje).

La Directiva también señala ejemplos de incentivos para aplicar la jerarquía de residuos, como tasas de depósito en vertederos e incineración y sistemas de pago por generación de residuos. Para ello, la Directiva (UE) 2018/850 fija como objetivo que en 2035 sólo un máximo de un 10 % de RSU se gestione mediante acumulación en vertederos.

1.4.1. Tratamiento de los RSU

Dentro de este contexto en el que la Comisión Europea pretende impulsar la transición de Europa hacia una Economía Circular que aporte beneficios tanto para el medio ambiente como para la economía, nace el interés de intentar aprovechar todo aquello que previamente se consideraba un rechazo⁵². Así, la gestión integrada de los RSU debe desarrollarse asegurando una relación equilibrada entre los flujos de recogida selectiva y los de los rechazos residuales⁵³. De esta forma, se pretende valorizar todos

aquellos RSU que, en principio, no se podrían reutilizar ni reciclar y se destinarían a vertedero.

El principal procesado de los RSU es el tratamiento mecánico-biológico (TMB) en las plantas de triaje y compostaje (PTC) y en las de triaje y biometanización (PTB)^{52,54}. Como resultado de este tratamiento, se obtienen un flujo de materiales recuperados (vidrio, plásticos, metales, papel y cartón, etc.), un flujo de material bioestabilizado (materia orgánica) y varias corrientes de rechazo⁵².

Por otra parte, los RSU recogidos de manera selectiva se tratan en plantas de clasificación de envases o en plantas de compostaje o biometanización de la fracción orgánica. En estas instalaciones se obtienen varios flujos de materiales reciclados y una corriente de rechazo formada por impropios y envases no recuperados, y un flujo de compost y varias corrientes de rechazo⁵².

De esta forma, durante el tratamiento de los RSU, se genera una gran cantidad de rechazos cuyo destino principal sería el vertedero^{52,53}. Este tipo de material posee un contenido energético elevado debido a que están formados por una mezcla de materiales combustibles, como son el papel y el cartón, el plástico y la madera^{54,55}.

La principal alternativa para la valorización de los rechazos de las diferentes plantas de tratamiento de RSU es su conversión en un combustible sólido recuperado (CSR)⁵². La normativa europea define CSR como aquellos combustibles producidos a partir de residuos no peligrosos, tras su adecuado tratamiento, y que cumplen los requisitos de clasificación y especificaciones establecidas en la norma UNE-EN 15359 (2012)^{52,56}. De esta forma, se conseguiría reducir el volumen de residuos enviados a vertedero y aprovecharlos energéticamente utilizando diferentes técnicas como son: incineración, co-incineración, gasificación, pirólisis o gasificación mediante plasma^{53,57}.

Una gestión adecuada de estos rechazos también evita la posible emisión de compuestos tóxicos que se puede producir durante su degradación en vertederos. Uno de los problemas que dificulta su gestión es la recolección y el transporte de estos residuos, cuyo coste suele ser elevado debido a su baja densidad.

1.5. Residuos plásticos

Los residuos plásticos son la mayor contribución en la generación de residuos a nivel mundial. La acumulación de plásticos se ha convertido en una preocupación global debido a la alta producción y al alto consumo de materiales poliméricos⁵⁸. Los residuos plásticos son perjudiciales para el medioambiente debido a que contienen pigmentos con trazas de elementos con alta toxicidad, como pueden ser el cloro y el bromo⁵⁹. Así, la contaminación ambiental generada por los mismos se ha identificado como un gran problema en la actualidad⁶⁰, destacando el vertido a los océanos, como se ha detallado anteriormente.

Las opciones actuales para la gestión de los residuos plásticos pretenden seguir un enfoque jerárquico para reducir el impacto ambiental según el siguiente orden: minimización de residuos, reutilización, reciclado (tanto mecánico como químico),

valorización energética o incineración y, como última opción, depósitos en vertederos⁶¹⁻⁶⁴. La minimización de residuos y la reutilización son opciones con poca aplicabilidad, por lo que el reciclado y la valorización energética son alternativas importantes a considerar⁶⁵.

La combinación de propiedades y contaminantes que componen estos residuos convierte su reciclaje en un gran reto, puesto que con frecuencia se utilizan aditivos químicos para conseguir una propiedad determinada⁴⁸. Sin embargo, los termoplásticos presentan una estructura interna formada por cadenas lineales que se deforman fácilmente con calor y se reconstruyen al enfriarse. Por ello, adquieren una elevada capacidad para el reciclado químico cuando se encuentran mezclados y el reciclado mecánico no es posible. El fin que se le dé a los residuos plásticos, principalmente depósitos en vertederos o utilizados para diferentes tipos de reciclado, depende de varios factores, principalmente de tipo político, económico, de desarrollo de mercado y tecnológico⁶⁶. El envío de los residuos a vertedero es una de las opciones más económicas¹⁴. Pese a ello, la disminución en los espacios disponibles en los vertederos en los últimos años ha provocado un incremento en los costos de la acumulación de los residuos sólidos⁶⁷. Además, para prevenir y reducir la generación de residuos y los impactos adversos de su generación y gestión, la Ley 7/2022⁶⁸, de 8 de abril, de Residuos y Suelos Contaminados para una Economía Circular introdujo dos nuevos impuestos: el Impuesto sobre el Depósito de Residuos en vertederos, la incineración y la co-incineración de residuos, y el Impuesto sobre los Envases de Plástico no Reutilizables. Por otra parte, los vertederos a cielo abierto contaminan las aguas de lluvia y exponen a la población a riesgos de salud. También son fuente de emisiones de gases de efecto invernadero, como puede ser el metano, debido a la descomposición de residuos orgánicos⁷. Por todo ello, se ha impulsado la reutilización y el reciclaje de los mismos⁶⁹.

Por otra parte, la valorización energética mediante incineración de residuos, a priori, parece ser una opción adecuada que aprovecha la elevada energía contenida en los plásticos (similar al petróleo y aproximadamente el doble que el carbón)⁶⁴. Pese a ello, actualmente es una alternativa bastante cuestionada debido a que emite elementos tóxicos, como dioxinas y furanos^{17,70}, contaminantes orgánicos persistentes que pueden afectar a la salud humana y causar daños ecológicos.

En 2020, en el conjunto de la Unión Europea, Noruega, Suiza y Reino Unido (UE27+3) se consumieron 53.6 Mt de plásticos, generando un total de 29.5 millones de toneladas de residuos. De ellos, se reciclaron alrededor de 10 millones de toneladas. Sin embargo, todavía el 65 % no se utiliza en procesos de Economía Circular y se envían a vertedero (6.9 Mt) o a valorización energética (12.4 Mt)⁷¹. La Figura 1.7 muestra el ciclo de vida de los plásticos en la UE27+3 con datos de 2020 y las variaciones con respecto a 2018⁷¹.

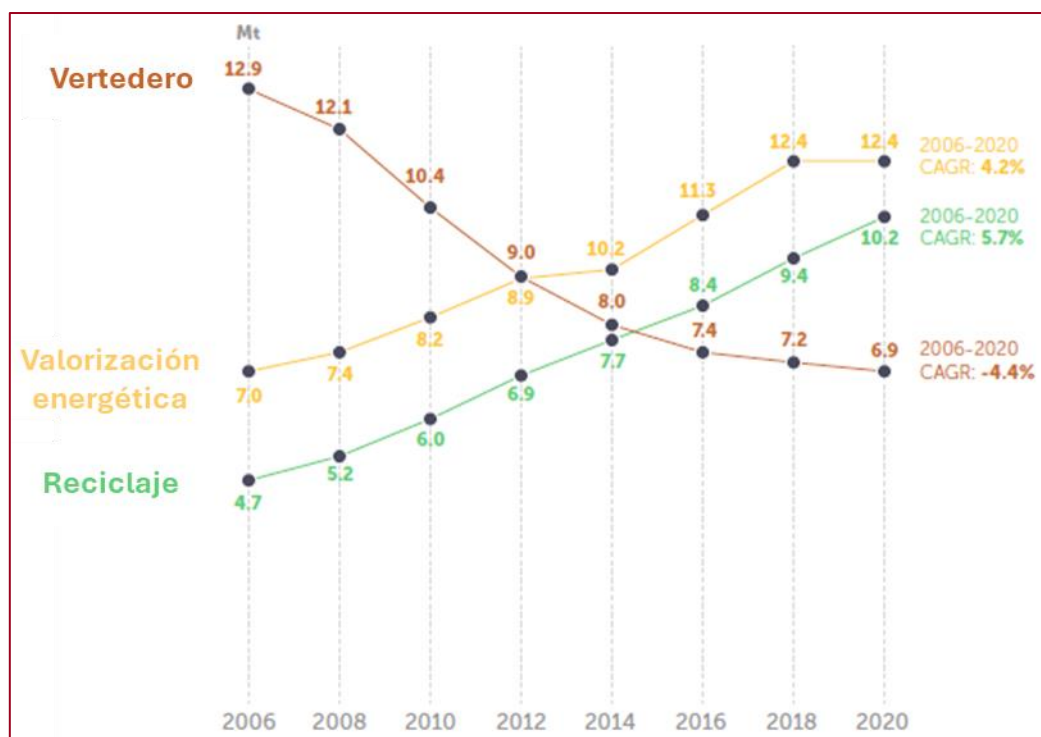


Figura 1.8. Evolución del tratamiento de los residuos plásticos en la UE27+3. Figura adaptada del informe de Plastics Europe 2022.

La correcta gestión de estos residuos se ha convertido en un factor clave a nivel mundial. Su elevada generación y los bajos porcentajes de reciclado han provocado que la Unión Europea y Reino Unido exporten a otros países cierta cantidad de estos residuos plásticos para evitar acumulación en vertederos. Entre estos países se encontraban China, Turquía, Malasia, Indonesia o Vietnam. Para evitar estos hechos y potenciar la circularidad de los plásticos, se han impuesto sanciones por envíos de residuos y prohibiciones de importación a los países de destino. De esta forma, las exportaciones de residuo plástico de la Unión Europea y Reino Unido se ha reducido en un 50 % desde 2016 hasta 2020, con valores en estos momentos alrededor de 1.6 Mt de las 3.1 Mt exportadas en 2016⁷¹.

En los últimos años, se ha producido en España un progreso importante en cuanto a porcentaje de residuos plásticos reciclados. En 2017, por primera vez en España, el número registrado de toneladas recicladas de plástico fue de un millón, lo que supuso un índice de reciclado del 41 %⁷². De esta forma, España se convertía en uno de los países de la Unión Europea con mayor porcentaje de residuos plásticos enviado a reciclaje, alcanzando el 43 % en 2020. Además, si se tienen en cuenta sólo envases de plástico, España alcanzó ya en 2018 el valor de 50.7 % de índice de reciclado, superando el objetivo legal del 50 % para 2025 fijado por la UE⁷³. Así, según el informe 2020 de EPRO (European Plastic Recycling and Recovery Organization), España ocupa los primeros puestos en reciclaje de envases de plásticos domésticos. La tendencia al alza por priorizar el reciclado en la gestión de residuos de envases plásticos domésticos se puede observar en la Figura 1.9⁷⁴.

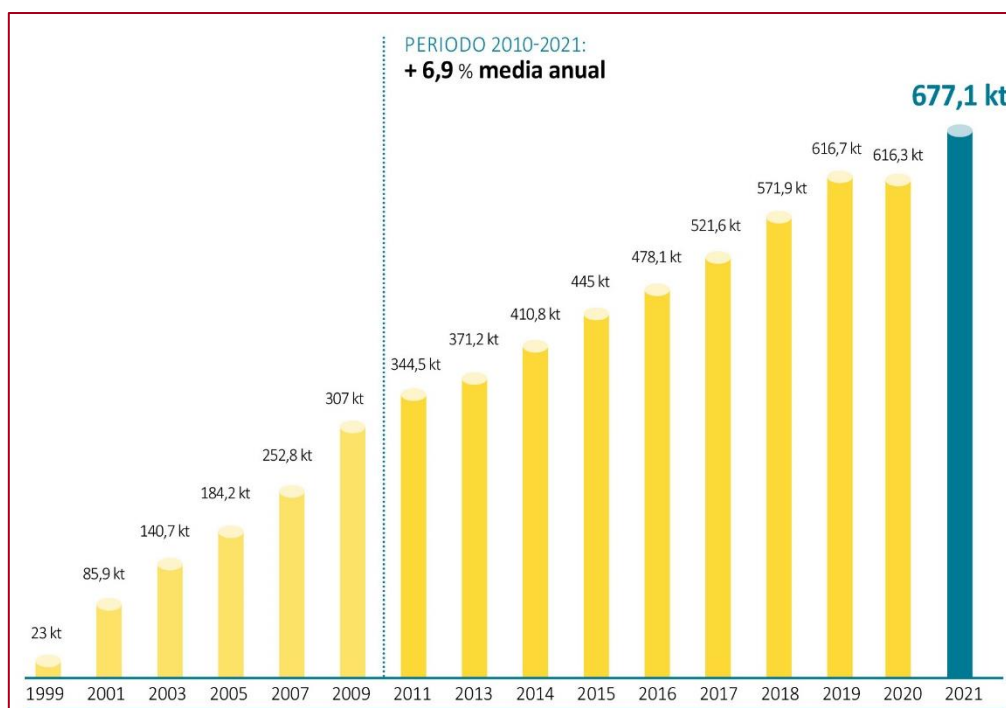


Figura 1.9. Reciclado de envases plásticos domésticos en España⁷⁴.

A pesar de estos buenos datos en cuanto a reciclado, todavía el 36 % de los residuos plásticos generados en nuestro país se envían a vertedero, mientras que el 21 % restante se somete a procesos de valorización energética⁷¹. Estas cifras son relevantes, ya que indican que España es uno de los países europeos líderes en el reciclado de materiales plásticos, pero, sin embargo, continúa enviando un alto porcentaje de los mismos a vertedero⁷⁵. La falta de restricciones de envío a vertedero y el bajo coste que tiene esta operación en España dificultan el avance hacia una economía más circular y sostenible. No cabe duda de que aprovechar los residuos plásticos enviados a vertederos supondría un ahorro considerable para la economía española, pues su valor en términos de materias primas plásticas es bastante elevado.

El aprovechamiento, revalorización y minimización de residuos es un factor clave para la competitividad de las actividades que los generan, para el cuidado del medio ambiente y para restaurar la conservación de los recursos naturales. De esta forma, el reciclado representa una solución medioambiental más adecuada.

Existen técnicas convencionales de reciclado mecánico de plásticos que se basan en la separación de plásticos por tipos y molienda. Así, se obtienen materias primas secundarias con propiedades físicas y químicas idénticas a las del material original. Cuando el residuo plástico entra en las plantas de reciclado, primero se separa de otros tipos de residuos que se han recogido conjuntamente e impurezas que puedan tener. Estas impurezas y residuos pueden ser orgánicos, papel, textiles, metales, etc., o incluso pequeñas piezas de plásticos que no puedan ser separadas y recolectadas y se rechazan para reciclado mecánico. De esta forma, se necesita que el residuo plástico esté limpio de impurezas y residuos contaminantes para su uso en las plantas de reciclado mecánico.

Estas corrientes de residuos plásticos monomaterial bien segregadas pasan por un pretratamiento de trituración y de lavado. Después, se funden y alimentan a un proceso de extrusión donde se generan pellets, pudiendo reincorporarse a nuevos productos plásticos en determinados porcentajes dependiendo de los requerimientos técnicos de la aplicación final. Este proceso de extrusión puede tener también diferentes grados de complejidad, introduciendo varias zonas de desgasificación, extracción con CO₂ supercrítico, para eliminación de volátiles y paquetes de filtración que permiten eliminar otras partículas contaminantes e infundidos. La presencia de contaminantes y aditivos en los flujos de residuo disminuye la calidad final del reciclado que solo en ciertas ocasiones puede llevarse nuevamente a aplicaciones de contacto alimentario. En la Figura 1.10 se representa un esquema simplificado del proceso de reciclado mecánico de residuos plásticos⁷⁶.



Figura 1.10. Esquema de proceso del reciclado mecánico de residuos plásticos⁷⁶.

La complejidad de este proceso es que, además de necesitar flujos con elevada pureza, los polímeros (PP, PE, PS) no son compatibles entre sí desde un punto de vista de reciclado mecánico (segregación microscópica). Además, los polímeros tienen una limitación en el reciclado mecánico debido a que las cadenas poliméricas se degradan por el uso y la re-extrusión en la formación de pellets⁷⁷.

Por ello, otras alternativas están ganando importancia. Entre ellas, se encuentran tecnologías de conversión química, como pueden ser la pirólisis térmica y catalítica, la gasificación y la solvólisis⁷⁸, pudiendo aplicarse en mezclas de distintos polímeros sin necesidad de separación. Mediante este tipo de reciclado, los residuos plásticos utilizados se descomponen en componentes más sencillos como son los monómeros de partida, gas de síntesis o hidrocarburos⁷⁹.

De esta forma, la legislación también ha comenzado a regular la obligatoriedad de incorporar combustibles procedentes de nuevas fuentes de energía para uso en carretera y ferroviario. Así, la Directiva Europea de Energías Renovables (RED II) fija una ruta de objetivos de obligado cumplimiento para los Estados miembro hasta el año 2030. En esa fecha, como mínimo, el 14 % de la energía consumida en este tipo de transporte debe proceder de fuentes renovables (Figura 1.11). Además, se definen una serie de criterios de sostenibilidad y emisiones de gases de efecto invernadero para que puedan contar en el cumplimiento del objetivo. Si no se cumple, no se podrá optar a apoyo financiero por parte de las autoridades públicas. Las fuentes de energía que se

pueden utilizar para alcanzar este objetivo son las siguientes: 3.5 % de materias primas avanzadas con origen en la biomasa (se incluyen aquellos aceites que proceden de residuos orgánicos), 7 % de biocombustibles de primera generación (procedentes de aceites vegetales convencionales), 1.7 % de aceites de cocina usados y grasas animales, y 1.8 % de otros. Dentro de este apartado de “otros”, se diferencia entre: hidrógeno verde, electricidad renovable y combustibles procedentes del reciclado de carbono (en inglés, Recycled Carbon Fuels). En este último grupo se engloban, por ejemplo, los aceites procedentes de residuos plásticos, neumáticos fuera de uso y gases residuales de origen mineral. Por lo tanto, la incorporación de combustibles a partir de aceites de pirólisis de residuos plásticos, como los estudiados en esta Tesis Doctoral, también contabilizarían a alcanzar este objetivo.

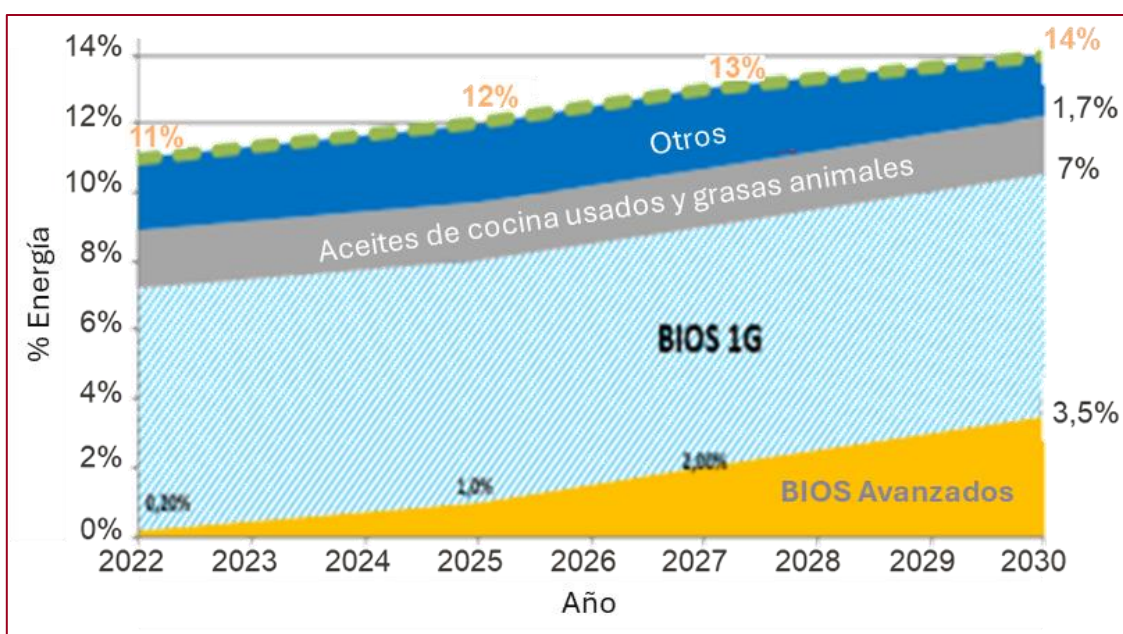


Figura 1.11. Evolución de incorporación de biocombustibles avanzados hasta 2030 según la Directiva Europea RED II (2018/2001/EU). Figura adaptada de la RED II.

Por ello, realizar una correcta gestión de los residuos plásticos para su valorización posterior genera un gran interés en el mercado actual. De esta forma, se puede llevar a cabo tanto la producción de nuevos monómeros, fomentando la ruta de desarrollo de una Economía Circular, como la fabricación de combustibles a partir de residuos de carbono reciclado, englobándose en este caso dentro de procesos de valorización energética. Así, la opción más atractiva que, además de reducir la acumulación de residuos en vertederos ayuda a minimizar el consumo de recursos fósiles.

1.6. Conversión química de residuos plásticos

A continuación, se describen las principales rutas de reciclado químico de residuos plásticos:

1.6.1. Solvólisis

En esta tecnología se emplean disolventes a altas temperaturas y presión para llevar a cabo la reacción inversa de formación de polímeros. Así, se obtienen diferentes monómeros u oligómeros dependiendo del agente químico utilizado para la escisión del polímero. Se aplica a polímeros de condensación (PET, poliamidas, poliuretano, policarbonatos) y no a polímeros de adición (PE, PP, PVC, PS), los cuales representan la mayor proporción de los residuos plásticos²⁵. Uno de los principales problemas es que es una técnica muy sensible a la presencia de impurezas en la materia prima. Así, se requiere una etapa de pretratamiento para eliminar estas impurezas del plástico original. Pese a ello, es el proceso de reciclaje químico más desarrollado industrialmente⁸⁰. En este contexto, Repsol ha construido en 2022 una planta de reciclado químico de espumas de poliuretano mediante solvólisis, ubicada en el complejo industrial de Puertollano, con una capacidad de tratamiento de 2 kt/a.

Entre los disolventes más utilizados se encuentran el metanol, etilenglicol, agua o amoníaco⁸⁰. Existen multitud de ejemplos de condiciones de operación para el reciclado de PET. En la mayoría de los casos, es necesario el uso de catalizadores, temperaturas moderadas y un amplio rango de presiones, desde atmosférica hasta presiones elevadas (20 – 40 atm)^{25,63}.

1.6.2. Gasificación

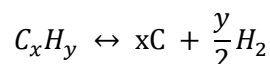
El proceso de gasificación consiste en una oxidación parcial mediante la cual la materia orgánica se convierte en una corriente de gas de síntesis, que consiste principalmente en una mezcla de CO e H₂, junto con otros compuestos como son CO₂, CH₄ e hidrocarburos ligeros⁶³. Además, el gas resultante puede contener impurezas como NH₃, H₂S, NO_x, metales alcalinos o alquitranes⁶³. Se suele llevar a cabo a temperaturas elevadas, aproximadamente entre 1300 – 1500 °C. Esta temperatura se puede disminuir hasta unos 900 °C aumentando el tiempo de residencia o en presencia de un catalizador, aunque es poco habitual y normalmente se añade en disolución acuosa con la alimentación²⁵. El objetivo principal es utilizar el gas para aplicación en síntesis de productos químicos, como metanol o amoníaco, o para combustibles, como diésel (a veces, también se puede usar como combustible directo)²⁵. Estos procesos posteriores sí suelen requerir el uso de catalizadores.

El agente oxidante suele ser vapor, oxígeno puro o aire⁶³. Cuando se utiliza oxígeno o aire, hay que prestar especial atención a su contenido en la reacción para evitar oxidaciones completas de la materia orgánica, dando lugar a CO₂ y H₂O, empeorando la calidad del gas de síntesis²⁵. En función del gas que se utilice, los flujos de trabajo y los costes operacionales varían. Así, el uso de aire es la opción más económica en cuanto a costes operativos puesto que es el tipo de gas más fácil de adquirir. Por el contrario, presenta varias desventajas, debido a que necesita una tasa de flujo más elevada, lo que resulta en menores rendimientos hacia los productos de interés y una posterior separación más complicada que impacta negativamente en los

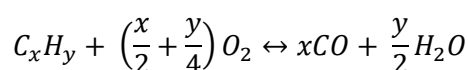
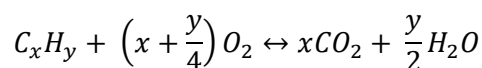
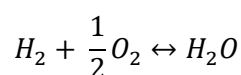
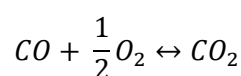
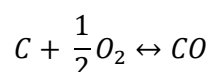
costes generales. Además, desde un punto de vista medioambiental, genera productos nocivos como NO_x , que deben ser controlados⁶³.

Las reacciones principales según el agente oxidante se describen a continuación²⁵:

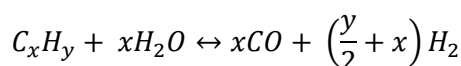
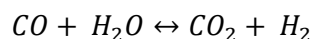
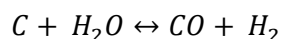
- Descomposición de la materia prima:



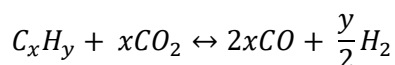
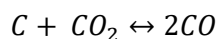
- Reacciones con oxígeno:



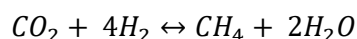
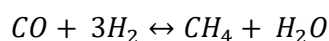
- Reacciones con agua:



- Reacciones con CO_2 :



- Reacciones de metanación:



Tal y como se ha comentado previamente, el producto principal de la gasificación es el gas de síntesis. La calidad de este producto se define principalmente por la relación molar H_2/CO . Normalmente, se suelen obtener relaciones entre 1.5 – 1.8. Por lo tanto, se debe evitar un impacto negativo en la eficiencia del carbono (pérdida de carbono en forma de CO_2) para aumentar esta proporción⁶³. Además de los gases generados, se

obtiene un subproducto sólido, donde se concentran los compuestos inorgánicos que no han sido oxidados²⁵.

La gasificación de los residuos plásticos puede suponer una ruta de reciclaje de gran interés, pues se obtiene un gas de síntesis rico en H₂ y CO. Sin embargo, esta ruta todavía requiere avances experimentales para mejorar el diseño del equipo y la optimización del producto, lo que ayudará a mejorar y expandir el uso de reactores de gasificación para la valorización de los residuos plásticos⁶³. Uno de los principales problemas es la presencia de Cl y N en el alimento, lo que genera compuestos nocivos durante el proceso. Estos elementos se encuentran en plásticos como PVC, poliuretanos y poliamidas. El cloro normalmente se concentra en la fracción gaseosa como HCl, mientras que el nitrógeno permanece en forma de N₂ o NH₃. Además, estos contaminantes suelen actuar como venenos en los procesos catalíticos necesarios en etapas posteriores a la gasificación. De esta forma, la etapa de purificación del gas de síntesis encarece de forma significativa el proceso²⁵.

El gas de síntesis es un gas inflamable, con alto valor añadido en diferentes mercados como el de la química, principalmente debido a la producción de metanol, directamente a partir de gas de síntesis o por medio de la formación de metano. Posteriormente, el metanol se puede utilizar en la producción de olefinas mediante la vía MTO (Methanol-To-Olefins) o de hidrocarburos que derivan en combustibles a través de la vía MTG (Methanol-To-Gasoline). También se pueden generar combustibles del gas de síntesis a través del proceso Fischer-Tropsch (FT)⁶³.

Debido a las múltiples aplicaciones en las que se puede emplear el gas de síntesis, la gasificación adquiere un elevado potencial como tecnología para la conversión de residuos carbonosos. Otro factor importante es la flexibilidad con respecto al tipo de contaminantes, características y concentración de los mismos que permite la alimentación al proceso. Sin embargo, para que este proceso sea económicamente rentable, se debe llevar a cabo en plantas a gran escala, con capacidades entre 400 – 500 kta²⁵.

Entre los procesos comerciales más destacados de gasificación se encuentran los siguientes: gasificación con vapor (proceso Exxon), gasificación con oxígeno o aire (procesos Koppers-Totzek y PRENFLO) y gasificación con mezclas de vapor con oxígeno o aire (procesos Shell, Winkler y Texaco)²⁵. Repsol, junto con Enkern, está construyendo la primera planta de metanol circular en España mediante gasificación residuos (proyecto Ecoplanta Molecular Recycling Solution). Se espera que dicha planta comience su operación en 2028.

1.6.3. Pirólisis

La pirólisis es el proceso de descomposición térmica de un material orgánico en ausencia de oxígeno obteniendo tres fracciones (gaseosa, líquida y sólida) que se pueden utilizar como materias primas en otros procesos⁸¹. La proporción en la que se obtienen cada una de estas fracciones, así como la composición y propiedades que constituyen las mismas, depende de una serie de variables de operación que influyen

en el proceso de pirólisis⁸². De forma general, las temperaturas de trabajo se encuentran comprendidas entre 400 y 700 °C. A continuación, se describen los compuestos más comunes para cada una de las fracciones obtenidas en el proceso de pirólisis:

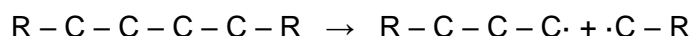
- Fracción gaseosa: hidrocarburos ligeros de uno a cuatro átomos de carbono.
- Fracción líquida: constituida generalmente por hidrocarburos de alto peso molecular (entre 5-30 átomos de carbono). En este grupo se encuentran los aceites de pirólisis (mezcla de fracción diésel-gasolina), ceras, alquitranes y betunes.
- Fracción sólida: materia carbonosa que no piroliza, compuesta por las cenizas y el char. En ella se acumulan los componentes inertes que no reaccionan durante el proceso de pirólisis.

Dentro de las alternativas existentes para reducir la dependencia de los recursos fósiles, la pirólisis es una tecnología mediante la cual se pueden obtener productos con aplicaciones similares a los que se obtienen a partir del petróleo (combustibles y monómeros para producción de plásticos), gas y energía⁸². Este proceso tiene ciertas ventajas con respecto a otras técnicas de gestión de residuos plásticos: reduce los contaminantes generados durante el proceso de conversión comparado con la incineración⁸³, no requiere que los plásticos sean muy puros para que la aplicación tenga éxito, permitiendo trabajar con mezclas de residuos^{84,85}, produce gases que pueden ser usados para generar la energía requerida durante el proceso⁸⁶, y opera a temperaturas moderadas y presión atmosférica⁸¹.

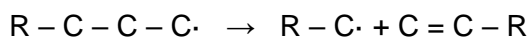
Otra de las ventajas es que los polímeros con mayor producción mundial, como el PE, PP y PS, presentan una calidad buena como materias primas para la pirólisis debido a su composición en carbono e hidrógeno (PE y PP: 86 % C y 14 % H; PS: 92 % C y 8 % H). Por el contrario, otros plásticos como el PVC o el PET suelen provocar problemas de corrosión, taponamientos por formación de coque o producción de compuestos organoclorados no deseados⁸⁵.

La degradación térmica de los residuos plásticos sigue una serie de reacciones radicalarias de descomposición bastante complejas. Además, dependen en mucha medida de distintas variables, como puede ser el tipo de reactor, tipo de plástico, cantidad de alimento, temperatura de operación, etc. A continuación, se definen las etapas que sigue la descomposición térmica de los plásticos^{26,87}:

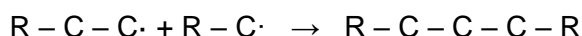
1. Iniciación: consiste en la rotura de un enlace carbono-carbono de la cadena polimérica formando dos radicales libres.



2. Propagación: los radicales libres producen reacciones de escisión beta (se da en reacciones de cracking térmico que da lugar a la formación de radicales libres que son altamente reactivos). Estos radicales libres rompen los enlaces carbono-carbono formando una olefina y otro radical libre primario. Además, pueden ocurrir transferencias radicalarias, donde los radicales libres toman un hidrógeno de otra cadena y forman nuevos radicales primarios y secundarios.



3. Terminación: es la última fase del cracking térmico en donde se unen los radicales libres para formar moléculas de menor tamaño al polímero original.



El uso de catalizadores en el proceso de pirólisis, lo que se denomina pirólisis catalítica, permite orientar las reacciones a los productos deseados, obteniendo fracciones más ligeras y más parafínicas^{88,89}. Los catalizadores más utilizados para la degradación de plásticos son materiales sólidos ácidos, como las sílica-alúminas y zeolitas, siendo estas últimas las de mayor actividad y selectividad⁶⁹. Sin embargo, el coste de reemplazo del catalizador debido a fenómenos de desactivación puede encarecer el proceso de pirólisis de manera significativa⁹⁰.

En función de la forma de contacto entre el catalizador y los vapores generados en la pirólisis debido a la degradación del plástico, existen dos tipos de sistemas de reacción⁹¹. En el primero de ellos, el catalizador se mezcla directamente con el residuo. Este método se ha estudiado en profundidad a escala de laboratorio. Sin embargo, no es una técnica interesante a escala industrial, debido a que el catalizador es costoso y se pone en contacto con todo el residuo de partida, donde existe una mayor concentración de contaminantes, favoreciendo la desactivación del mismo.

De esta forma, en los procesos comerciales de pirólisis catalítica se lleva a cabo un proceso en dos etapas: en primer lugar se produce la pirólisis térmica, donde se elimina el char y las cenizas con los compuestos inertes, y algún compuesto halogenado, y después los vapores de la pirólisis, más limpios, se ponen en contacto con el catalizador en una segunda etapa⁹².

Cabe destacar que, a escala industrial, la mayoría de los suministradores con los que se ha trabajado durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral llevan a cabo un proceso de pirólisis térmica, sin el uso de catalizadores. Esto es debido a que los productos de la pirólisis y, más en concreto, el aceite de pirólisis, se introduce posteriormente en diferentes unidades de la refinería que ya presentan catalizadores, como pueden ser unidades de hidrotreatmento, craqueo térmico o FCC, evitando aumentar los costes de proceso por el uso de este tipo de materiales.

1.6.4. Comparación pirólisis vs. gasificación

Como se ha descrito anteriormente, las dos tecnologías que permitirían procesar corrientes heterogéneas para valorización de residuos mediante reciclado químico serían la pirólisis y la gasificación, debido a que la solvólisis no se puede aplicar a polímeros de adición²⁵. Entre ellas, existen diferencias que definen sus ventajas e inconvenientes.

El proceso de pirólisis se basa principalmente en tres parámetros: temperatura de reacción, tiempo de residencia y velocidad de calentamiento. En función de ellos se definen los rendimientos a los productos principales (sólido, líquido y gas)⁹³. De esta forma, se obtiene directamente un producto líquido con características de interés para ser procesado en las refinerías.

Por su parte, la gasificación tiene como principal objetivo la producción de gas de síntesis. Sin embargo, durante este proceso, la generación de residuo sólido es inevitable⁹⁴. El agente oxidante que se utiliza puede variar desde vapor o aire hasta oxígeno puro, lo que influirá en la calidad del gas de síntesis generado⁹⁵.

Generalmente, en el proceso de gasificación se trabaja a una temperatura superior que en pirólisis⁹⁶, por lo que el consumo energético también se incrementa. Además, para poder obtener un producto líquido que se pueda utilizar en la refinería, es necesario realizar una etapa posterior donde el gas de síntesis generado se convierta a líquido (Fischer-Tropsch, síntesis a metanol, fermentación, etc.)⁹⁵.

Otra de las ventajas que destaca de los procesos de pirólisis frente a una gasificación es que, al trabajar con un producto líquido (aceite de pirólisis), la integración en las refinerías se puede realizar de diferentes formas. Así, no se necesita una planta exclusiva para ello. Sin embargo, la gasificación, cuyo producto principal es un gas, necesita de un proceso propio adicional.

Por ello, debido a las ventajas en cuanto a consumo energético y producción de fracción líquida directamente mediante el proceso de pirólisis, esta vía de reciclado químico de residuos ha sido la seleccionada para abordar durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

1.7. Problemática de los compuestos clorados

1.7.1. Procedencia y tipos de cloruros

Generalmente, la fracción líquida obtenida mediante el proceso de pirólisis necesita ser tratada y mejorar su calidad para su uso en la industria petroquímica. Esto es debido a que, aunque las poliolefinas contienen en su mayoría carbono e hidrógeno, muchas veces presentan aditivos (antioxidantes, retardantes de llama, estabilizadores UV) con heteroelementos como el bromo, o están contaminados con plásticos que contienen cloro como el PVC o nitrógeno como las PA⁹⁷. Además, la presencia de

halógenos en los residuos plásticos puede proceder de sales por contaminación o del propio proceso de separación del residuo por flotación y sedimentación con soluciones salinas⁹⁸. Por otra parte, en ocasiones se utilizan agentes plastificantes con cloro para mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia química y térmica de los plásticos⁹⁹.

La presencia de halógenos en la materia prima para un proceso de pirólisis es indeseable, ya que se distribuyen en las tres fases del producto pirolítico (gas, líquido y sólido), reduciendo su valor para otros procesos posteriores⁹⁷. Sin embargo, aunque la reducción en cuanto a concentración de estos elementos en el líquido es considerable con respecto a la materia prima, todavía presenta ciertas trazas que pueden causar problemas en las unidades de la refinería.

Para entender cuál es la mejor manera de detectar estas fuentes de cloruros, se van a definir los distintos tipos que existen. Normalmente, los cloruros se caracterizan por sus propiedades de solubilidad en agua¹⁰⁰. De forma general, los cloruros inorgánicos son aquellos que son completamente solubles en agua, mientras que los cloruros orgánicos son solubles en hidrocarburos. Sin embargo, existen excepciones a esta distinción, debido a que hay cloros inorgánicos que no se extraen con agua por la presencia de otros compuestos, así como cloros orgánicos capaces de ser solubles en agua ya que presentan cierta polaridad. Por ello, se definen las siguientes cuatro categorías de cloruros:

A) Cloruros inorgánicos extraíbles:

Este tipo de cloruros se encuentra normalmente en el petróleo crudo en forma de NaCl, CaCl₂, MgCl₂¹⁰¹. También se encuentran en los residuos plásticos, debido a la adsorción de sales en los materiales de embalaje¹⁰² y de procesos de flotación/separación donde usan disolventes⁹⁸. En el proceso de desalación, el agua de lavado se mezcla y luego se separa de la carga mineral para eliminar estas sales inorgánicas solubles en agua. Un buen proceso de desalación elimina entre el 90 – 98 % de estas sales, dependiendo del número de etapas. Las sales restantes ingresarán a la unidad de destilación atmosférica con el crudo desalado. Cada una de estas sales se hidroliza para formar HCl a diferentes temperaturas. El MgCl₂ comienza a hidrolizarse fácilmente a temperaturas superiores a 175 °C, el CaCl₂ a partir de 260 °C y el NaCl a más de 480 °C¹⁰³.

Debido a que la hidrólisis del NaCl comienza a una temperatura más alta, por lo general no suele dar problemas de corrosión en la zona superior de la unidad de destilación atmosférica. Por ello, en las refinерías se utiliza NaOH a la salida del desalador para convertir las sales de magnesio y de calcio en NaCl¹⁰⁴. Si no se mitigan adecuadamente, estos cloruros forman HCl, generando problemas de corrosión a temperaturas por debajo del punto de rocío¹⁰⁵. La medida de la concentración de cloruro en la parte superior de la unidad de destilación se utiliza como un indicador clave para control de la corrosión de la unidad y del rendimiento en el desalador¹⁰³.

B) Cloruros inorgánicos no extraíbles:

En este caso, el cloro también se encuentra en forma de sales (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2). Sin embargo, no se consiguen extraer con agua en la unidad de desalación del petróleo debido a diferentes variables, entre las que se incluye la presencia de asfaltenos, parafinas o sólidos. Estos compuestos pueden encapsular la sal y evitar que se disuelvan en agua¹⁰⁰. Así, si estas sales no se eliminan en el proceso de desalación, es muy probable que se hidrolicen en la unidad de destilación atmosférica posterior debido a que la temperatura y el vapor permiten la liberación de la sal de la encapsulación. Por ejemplo, a medida que la parafina se calienta, pasa a estado líquido y libera la sal¹⁰³.

Este tipo de cloruros son muy peligrosos ya que no se pueden medir en los análisis rutinarios que se realizan a los crudos de petróleo mediante extracciones con agua. Este hecho genera datos más bajos de concentración de salinidad, dificultando el control de la corrosión en la parte superior de la unidad de destilación atmosférica. Por ello, los episodios de alta corrosión en esa área se suelen atribuir a este tipo de cloruros¹⁰³.

C) Cloruros orgánicos no extraíbles:

En este grupo se encuentran los cloruros que no se hidrolizan fácilmente en las condiciones de la unidad de destilación atmosférica, principalmente porque no son solubles en agua¹⁰⁰. La mayoría de cloruros orgánicos presentan estas características: son solubles en hidrocarburos pero tienen baja solubilidad en agua¹⁰⁶. Esto dificulta su extracción. Algunos ejemplos son: tetracloruro de carbono, cloruro de vinilo, clorobenceno, cloropreno, diclorometano, cloroformo, Freon 113 ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) y muchos otros¹⁰⁷. Estos compuestos normalmente no se encuentran en las fracciones de petróleo. Sin embargo, sí pueden estar presentes en los aceites de pirólisis procedentes de residuos plásticos, debido a los aditivos o agentes plastificantes con elementos halogenados que se utilizan en estos materiales^{97,99}. De esta forma, la degradación térmica de los residuos plásticos generará una gran cantidad de compuestos halogenados que se debe controlar¹⁰².

En las refinerías, anteriormente se utilizaban disoluciones con cloruros orgánicos para limpieza de asfaltenos o compuestos cerosos, limpiezas en seco, refrigeración, eliminaciones de pintura, o como biocidas de tuberías, retardantes de llama o desengrasantes^{100,108}. En 1994, el Protocolo de Montreal restringió el uso de disolventes organoclorados por razones medioambientales, sustituyéndose por xileno en caliente y otros productos¹⁰⁸. En la actualidad, la presencia de cloruros orgánicos en los crudos de petróleo se debe principalmente por contaminaciones o vertidos ilegales de productos químicos¹⁰⁰.

D) Cloruros orgánicos extraíbles:

Aunque se considera que los cloruros orgánicos no hidrolizan porque no son solubles en agua, se han detectado casos de corrosión debido a hidrólisis de este tipo de compuestos. La organización NACE International, que se dedica a la prevención y

control de la corrosión en materiales, ha realizado dos publicaciones con respecto a este tema^{100,109}. Sin embargo, no hay suficiente información para definir el mecanismo por el cual existen compuestos organoclorados solubles en agua¹⁰⁶. Se necesitan estudios más detallados para confirmar que la hidrólisis de este tipo de compuestos puede ocurrir¹⁰³.

Por otra parte, el trabajo realizado en el capítulo de *Eliminación de cloro mediante extracción* de esta Tesis Doctoral pone en evidencia que existen moléculas organocloradas que son capaces de extraerse mediante lavados con agua. Este hecho se ha relacionado con la presencia de moléculas orgánicas con cierta polaridad, como pueden ser compuestos carboxílicos o fenólicos, lo que justificaría los problemas de corrosión en materiales de las unidades de hidrotreatmento de las refinerías por presencia de cloro orgánico.

1.7.2. Gestión del cloro en las refinerías

En los últimos años, las refinerías han sido conscientes de la importancia y la creciente necesidad que estaba teniendo la retención de las especies cloradas de las corrientes de refino. La elevada preocupación por el HCl procedente de la hidrólisis de sales inorgánicas o por los cloruros orgánicos sin tratar, ha sacado a la luz una serie de retos a los que la industria debe enfrentarse¹¹⁰. De esta forma, las plantas industriales han debido considerar diversos caminos para reducir sus emisiones a valores aceptados por la regulación medioambiental con respecto a gases ácidos. El HCl, junto con el SO₂ y el NO_x, es responsable de la denominada lluvia ácida. Además, es muy dañino y corrosivo. Por ello, debe ser eliminado de la corriente gaseosa antes de su emisión a la atmósfera¹¹¹. Sin embargo, la mayoría de las refinerías no disponen de un método apropiado mediante el cual poder llevar a cabo la eliminación de estos cloruros.

Muchos problemas de corrosión y ensuciamiento en las refinerías se atribuyen a la presencia de cloruros. El proceso de desalación normalmente es la primera línea de defensa que tienen las refinerías para eliminar este tipo de compuestos. A pesar de ello, muchas veces aparecen concentraciones elevadas de cloruros en la parte superior de la unidad de destilación de crudos o en otras unidades aguas abajo de la refinería debido a compuestos orgánicos que no se pueden eliminar en el desalador¹¹². Una vez que estos compuestos, principalmente cloruros orgánicos, se encuentran en la unidad de destilación, suelen terminar en las fracciones ligeras de nafta y queroseno. Así, llegan hasta las unidades de hidrotreatmento donde forman HCl¹⁰⁸. De este modo, el HCl puede provocar problemas de taponamientos debido a la precipitación de sales de amonio (NH₄Cl), formadas por la combinación de HCl, NH₃ y agua. Esta sal sólida se caracteriza por un bajo punto de fusión y solidifica en el rango de operación típico de tratamiento de gases o líquidos. Esto hace que se deposite sobre el lecho, taponando los espacios libres y causando una elevada pérdida de carga¹¹⁰. En la Figura 1.12 se representa el diagrama de fases de la sal NH₄Cl. Así, a mayor concentración de cloro en el aceite de pirólisis, mayor será el contenido en cloro que llegue a la unidad de hidrotreatmento y, por tanto, se producirá más HCl. Esto aumentaría la presión parcial

INTRODUCCIÓN

del HCl (P_{HCl}) y se necesitaría mayor temperatura en el proceso para que el NH_3 y el HCl permanecieran en fase gaseosa. De esta forma, el NH_4Cl se formaría a temperaturas más elevadas, aumentando el riesgo de precipitación y los problemas operativos que puede dar lugar¹¹³. Por ello, es importante controlar la concentración de cloro que entra en las unidades de hidrot ratamiento, intentando disminuir su contenido lo máximo posible.

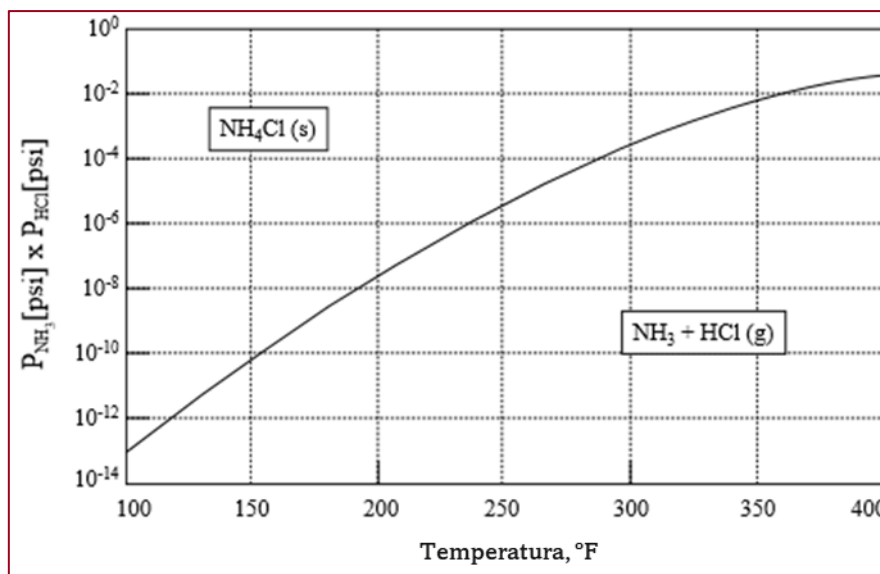


Figura 1.12. Curva de equilibrio del cloruro de amonio¹¹³.

Una de las soluciones que se llevan a cabo en las refinerías es la inyección de agua de la corriente gaseosa a la salida del reactor de hidrot ratamiento, tal y como se hace para la eliminación de sales de sulfuro amónico, debido a que la filosofía de ambas reacciones es bastante similar. Una característica importante para que este método sea efectivo es que se debe asegurar que, al menos, el 25 % del agua que se inyecta está en fase líquida (y no cambia a fase vapor) para asegurar la disolución de la sal y su extracción del hidrocarburo¹¹³. En la zona de alta temperatura, donde el agua vaporiza, la inyección se hace intermitente y en alto caudal. Por todo ello, se requiere de nuevo un control exhaustivo de la concentración de cloruros que entra a la unidad de hidrot ratamiento.

De esta forma, el HCl y los compuestos clorados son contaminantes a tener muy en cuenta en el análisis de las diferentes corrientes. Su presencia no solo provoca corrosión de materiales en las líneas y en las unidades de proceso, sino que también puede generar daños ambientales si son emitidos a la atmósfera¹¹⁴. En las cargas minerales, la presencia de cloruros se debe principalmente por contaminaciones de cloruros inorgánicos en forma de sales. Sin embargo, el uso de nuevas alimentaciones con cloruros orgánicos como los aceites de pirólisis, va a requerir de nuevos desarrollos de control y estudios de corrosión en las unidades existentes por presencia de compuestos corrosivos con los que no se suele trabajar.

Por todo ello, la industria petroquímica generalmente requiere que los aceites de pirólisis tengan un bajo nivel de cloro para ser incorporados en sus unidades existentes¹¹⁵. En la Figura 1.13 se puede observar un esquema simplificado de algunas especificaciones generales con respecto al contenido en cloro que se definen en las unidades de las refinerías de Repsol para hacer frente tanto a los problemas de corrosión que pueden provocar como para cumplir con las regulaciones de emisiones en los combustibles. Así, se aprecia que, si el aceite de pirólisis se alimenta al desalador, la concentración máxima de cloro que se admite son 200 ppm, debido principalmente a que en esta unidad sólo se consiguen eliminar los cloruros hidrosolubles extraíbles, con eficiencias entre 90 – 98 %. Por otra parte, para cumplir con las limitaciones de las unidades catalíticas como el craqueo a vapor (Steam Cracker) o la unidad de hidrodesulfuración (HDS), la especificación es mucho más exigente y la corriente de entrada debe tener una concentración máxima de cloro de 1 ppm (referencia interna de Repsol), principalmente para evitar desactivaciones del catalizador y formación de HCl. De esta forma, cuanto mayor sea la concentración de cloro en el aceite de pirólisis, más diluido deberá incorporarse con fracciones derivadas del petróleo en las refinerías para cumplir con las especificaciones de las distintas unidades. Esto aumenta la dependencia de recursos naturales y disminuye el volumen de corrientes derivadas de residuos que se podrían procesar como sustitución de corrientes minerales.

Cabe destacar que el cloro no ha sido un contaminante habitual en las refinerías, pues se elimina en gran medida en el desalador, siendo la primera unidad en la cual se introduce el crudo de petróleo. De esta forma, definir un límite requiere de desarrollos y estudios exhaustivos en cada una de las unidades del proceso. Además, debido a que los cloruros que llegan a la unidad de destilación atmosférica suelen terminar en las fracciones ligeras de nafta y queroseno, es en las unidades de hidrotreatmento de estas corrientes donde se especifica la concentración de cloro a la entrada¹⁰⁸. Sin embargo, todavía no existe un límite definido para otras unidades catalíticas de fracciones pesadas como el FCC, si bien se sabe que su presencia generaría daños en materiales y equipos.

Por otra parte, según las propiedades de los aceites de pirólisis, podrían incorporarse directamente al tanque de combustible final. El contenido en cloro tampoco está limitado en los combustibles convencionales debido a que es un compuesto que no llega al producto final tras el proceso de refino. La presencia de compuestos halogenados durante el proceso de combustión podría provocar la oxidación de los mismos, dando lugar a dioxinas polihalogenadas tóxicas y cancerígenas⁹⁸. Por ello, en la Convención de Estocolmo del 2015 de protección de la salud humana y el medioambiente de contaminantes orgánicos persistentes estableció una concentración máxima de halógenos de 50 ppm en los aceites de pirólisis para su uso en combustibles¹¹⁶. Adicionalmente, existen otros parámetros relativos a corrosión que sí están especificados y donde la concentración de cloro podría afectar. Por ejemplo, en el gasóleo A, gasolina 95 y gasolina 98 está limitada la corrosión en lámina de cobre, después de 3 horas a 50 °C, a un máximo de clase 1. Adicionalmente, la incorporación de aceite de pirólisis en estos productos debería ajustarse a las limitaciones de la curva

de destilación de los mismos. Además, cabe destacar que los aceites de pirólisis son térmicamente inestables y tienden a polimerizar y oxidarse, debido principalmente a la presencia de compuestos insaturados. Esto puede generar la formación de sedimentos, gomas y aglomeración de asfaltenos, afectando al rendimiento en la combustión del combustible final. Por ello, la incorporación de los aceites de pirólisis a los combustibles convencionales puede requerir el uso de aditivos para cumplir con la especificación del producto¹¹⁷. Esta aplicación de los aceites de pirólisis también requiere todavía de estudios más completos.

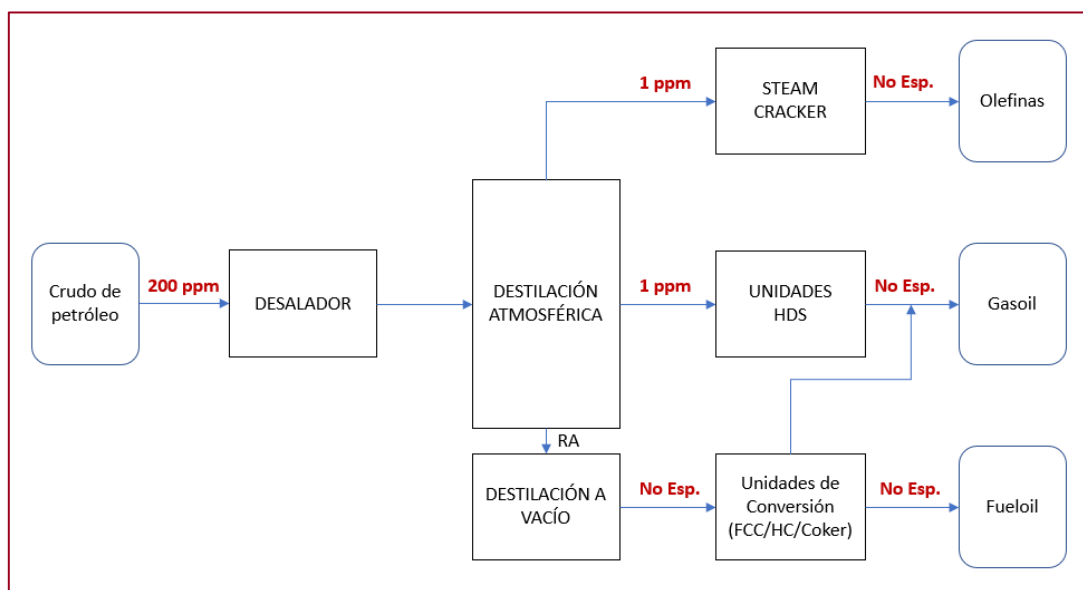


Figura 1.13. Especificaciones de cloro en las diferentes unidades de los complejos industriales de Repsol.

Asimismo, los compuestos clorados tampoco pueden estar presentes en la composición final de monómeros como el etileno, donde se necesitan purzas del 99.9% para producción de plásticos. Todo ello justifica que la limitación del cloro en la unidad de Steam Cracker de los complejos industriales de Repsol sea muy estricta.

De esta forma, el problema principal de incorporación de los aceites de pirólisis que proceden de mezclas de residuos plásticos en la industria petroquímica es que, normalmente, contienen valores de cloro entre 50 – 500 ppm. Por lo tanto, a pesar de que el aceite de pirólisis tiene propiedades similares a los hidrocarburos convencionales, todavía requiere de procesos de post-tratamiento para eliminación de contaminantes e impurezas.

1.7.3. Tecnologías de purificación de aceites de pirólisis

Existen diferentes alternativas para mejorar la calidad del aceite de pirólisis y reducir la concentración de contaminantes. Entre estas opciones se encuentra tanto el pretratamiento de la materia prima como modificaciones en el proceso de pirólisis o etapas de post-tratamiento del producto.

A continuación, se indican los principales tratamientos para reducir el contenido en contaminantes, y especialmente en cloro, en los aceites de pirólisis producidos a partir de residuos plásticos y CSR:

A) Separación selectiva:

La presencia de plásticos como el PVC o el PET en la materia prima produce sustancias corrosivas y problemas operativos durante el proceso de pirólisis. El PVC forma HCl e hidrocarburos clorados, como cloroformo (CHCl_3) y diclorometano (CH_2Cl_2)¹¹⁸. Por su parte, la descomposición del PET conlleva la formación de ácidos carbónicos, como ácido benzoico o tereftálico. Estos compuestos generan problemas en el proceso de pirólisis, así como corrosión y taponamientos¹¹⁹. Además, si se recupera correctamente la fracción PET, se puede despolimerizar completamente mediante procesos de quimiólisis¹²⁰. Así, la separación selectiva de plásticos en la mezcla de residuos es necesaria previa al proceso de pirólisis¹¹⁷.

Entre los distintos métodos de separación de plásticos se incluyen la separación manual, la separación por gravedad mediante flotación^{121,122}, la separación centrífuga¹²³, la separación triboelectrostática¹²⁴ y la disolución selectiva¹²⁵. Sin embargo, existen varios inconvenientes: la separación manual es ineficiente y requiere mucha mano de obra; la separación por flotación está limitada por las gravedades específicas similares de los plásticos, como el PVC (1.3 – 1.4) y el PET (1.38 – 1.41)¹²²; la separación triboelectrostática requiere que la afinidad relativa por los electrones difiera entre los distintos plásticos¹²⁴; la disolución selectiva necesita el uso de disolventes que son tóxicos y caros¹¹⁷.

Por lo tanto, mediante la separación selectiva del PVC del residuo que se procese en el proceso de pirólisis, se disminuye el contenido en Cl que se obtendrá en el aceite producido.

B) Lavado del residuo:

Una de las principales barreras para el reciclaje de envases de plástico es el olor indeseable que presentan una vez desechados¹²⁶. Para combatir este efecto, en las plantas de reciclaje se llevan a cabo lavados de estos residuos⁶³. Para ello, generalmente se utiliza agua fría y/o caliente, además de algún detergente y/o solución caustica.

Genuino y colaboradores¹²⁷ estudiaron el efecto de este proceso en la reducción de cloro en una muestra de residuo de plástico mixto. Reportaron que el contenido en cloro del residuo disminuía desde las 1825 ppm, sin realizar ningún tipo de lavado, hasta las 796, 627 y 681 ppm, cuando se llevaba a cabo el lavado con agua caliente (85 °C), agua fría y agua caliente, y agua fría, agua caliente y químicos (detergente y NaOH), respectivamente. Cueto y colaboradores¹²⁸ realizaron un estudio de pretratamiento de CSR con dos lavados consecutivos con agua a temperatura ambiente. La reducción de cloro que observaron fue desde 1.10 %p sin tratar hasta 0.95 %p tras los lavados.

C) Pretratamiento térmico:

Si bien la concentración de cloro está relacionada con la presencia de PVC (cuyo contenido en cloro teórico es aproximadamente del 57 %p^{32,129}), el contenido en bromo depende de compuestos retardantes de llama que se encuentran en plásticos como ABS y HIPS¹¹⁷. Este tipo de plásticos son característicos de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). Así, la presencia de compuestos halogenados requiere que exista un tratamiento de deshalogenación previo, durante o después del proceso de pirólisis¹³⁰.

Según las energías de los enlaces que conforman el PVC, el orden de ruptura de los enlaces poliméricos es C-Cl, C-H y C-C. Por lo tanto, las primeras etapas del craqueo térmico se caracterizan por la liberación de HCl a partir de la ruptura de los grupos laterales del PVC, lo que da como resultado una cadena insaturada⁶⁴. Mediante esta tecnología, la materia prima se calienta a bajas temperaturas (200 – 400 °C) antes de entrar al reactor de pirólisis, también en atmósfera inerte⁹⁸. De esta manera, se consigue descomponer el PVC y capturar el HCl formado.

Se han realizado varios estudios para conocer la temperatura óptima de reducción de cloro^{131–134}. En ellos, se ha observado que la degradación del PVC empieza sobre los 200 – 220 °C en la superficie de las partículas del plástico. A mayor temperatura, sobre los 280 – 300°C, ocurre la liberación de HCl. Esta degradación se observa en el análisis termogravimétrico del PVC¹³⁵ (Figura 1.14). Las reducciones de cloro dependerán principalmente de la composición de la materia prima, así como del tipo de reactor y condiciones de operación. López y colaboradores¹³² demostraron que el contenido inicial de cloro se reducía un 99.2 % a 300 °C durante 30 min en un reactor semi-continuo. Bockhorn y colaboradores¹³⁴ realizaron un estudio de reducción de cloro aumentando la temperatura hasta 800 °C y observaron que la mayor eliminación se producía a los 400 °C, lo que correspondía a un 83 %. Marino y colaboradores¹³¹ reportaron una reducción del 87 % a 350 °C durante 30 minutos.

Tras este tratamiento térmico del residuo, tiene lugar una segunda etapa de pirólisis a mayor temperatura (superior a 400 °C), dando lugar a las reacciones despolimerización del resto de plásticos¹³². Aunque se consigue reducir el contenido en cloro en el producto pirolítico final, cabe destacar que, mediante el proceso de pirólisis en dos etapas, aumenta la formación de hidrocarburos pesados y disminuye el contenido en compuestos aromáticos¹³².

Como ejemplos de esta tecnología, la compañía Agilyx lleva a cabo un proceso de pirólisis de residuos plásticos en dos etapas, consiguiendo operar con mezclas de residuos plásticos con un contenido en PVC de hasta el 70 %¹¹⁷. En la primera etapa, el plástico se calienta a vacío en un reactor tipo batch, en el cual se elimina tanto la humedad como el HCl de la materia prima¹³⁶. Por otra parte, BASF también sigue este procedimiento en Alemania, llevando a cabo la deshidrocloración a temperaturas entre 250 – 380 °C, lo que le permite trabajar con residuos con un contenido en PVC de hasta el 5 %¹³⁷.

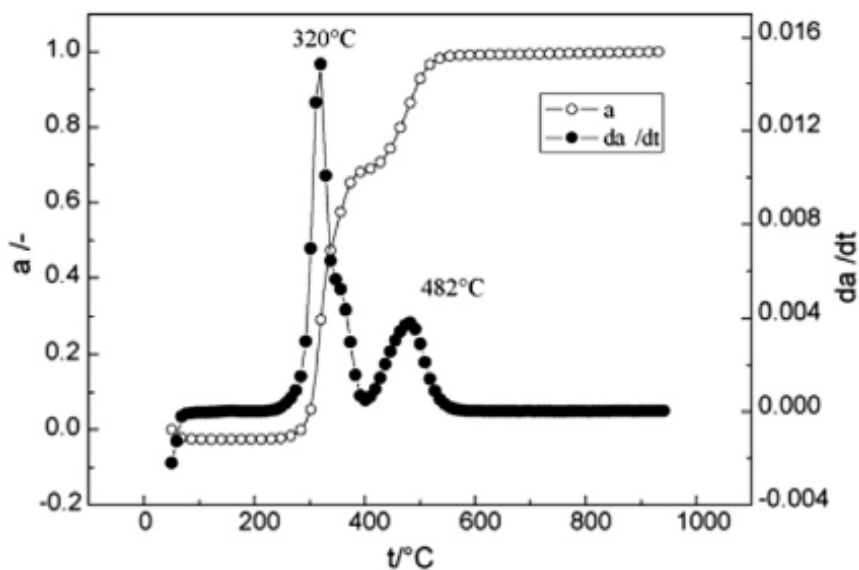


Figura 1.14. Análisis termogravimétrico del PVC¹³⁵.

D) Pirólisis catalítica

Existen dos formas de tratamiento de los aceites de pirólisis mediante el uso de materiales, in situ y ex situ, referidas a si el adsorbente se encuentra dentro del propio proceso de pirólisis o no, respectivamente⁹⁸. Según el tipo de tratamiento que tenga lugar, tanto la eliminación de cloro como la actividad del catalizador/adsorbente varían.

Con el objetivo de simplificar el proceso de pirólisis y minimizar el contenido en cloro del aceite producido en una única etapa, se ha estudiado la eliminación de cloro mediante el uso de catalizadores (pirólisis catalítica) que pueden actuar además como trampas. Estos materiales retienen el HCl emitido durante la pirólisis (proceso in situ)⁹⁸. Los tratamientos in situ, en los que el catalizador se pone en contacto directamente con el residuo, tienden a desactivarse de forma acelerada debido a, no sólo por depósitos de residuos carbonosos del proceso de pirólisis (por ejemplo, la fracción de coke), sino también porque están en contacto directo con las impurezas presentes en el residuo. Además, para su reutilización, es necesario una correcta separación del catalizador y el residuo sólido producto de la pirólisis (char), lo que dificulta este proceso⁹⁸. Como ventaja, tanto la reacción de pirólisis como el proceso de tratamiento se realizan en un mismo reactor.

Si este tratamiento se realiza en una zona diferente a la que se lleva a cabo el proceso de pirólisis, pero dentro del sistema de reacción (tratamiento in situ), la desactivación de los catalizadores es menor, ya que disminuye la deposición de residuos carbonosos sobre ellos. Además, previo al contacto con el catalizador, se pueden incluir etapas que reduzcan el contenido en contaminantes de la corriente a tratar y, de esta forma, minimice el proceso de desactivación¹³⁸. La recuperación del catalizador es más sencilla, facilitando su regeneración y reutilización.

Entre los diferentes materiales utilizados en la pirólisis catalítica se pueden encontrar los siguientes: materiales sólidos ácidos, como zeolitas, y alcalinos, como

NaOH soportado en carbón activo, carbonatos, óxidos metálicos o alúminas¹³⁹. A continuación, se indica más detalle sobre los principales catalizadores y trampas de cloro utilizados en los procesos de adsorción de compuestos clorados durante la pirólisis catalítica del residuo:

- **Alúmina activada:**

Este tipo de materiales son los más utilizados como adsorbentes de HCl y se incorporan en las refinerías para la eliminación de cloruros¹¹⁰. Esta tecnología utiliza un gran área superficial de alúmina activada con variaciones de niveles de impregnación de Na₂O (entre 6 y 14 %p.)¹¹⁰. La retención del cloro se realiza tanto por quimisorción como por adsorción. La alúmina adsorbe el HCl y el óxido de sodio reacciona con el HCl. Este método no se usa para atrapar cloros orgánicos. Sin embargo, una baja cantidad de estos son adsorbidos en la superficie del material¹¹⁰.

Las alúminas activadas se usan tanto en corrientes líquidas como gaseosas. También son conocidas por su tendencia a formar sólidos ácidos a medida que adsorben cloruros. Por otra parte, permiten temperaturas de operación elevadas, superiores a 300°C¹¹⁰.

En resumen, se puede concluir que las alúminas activadas tienen una capacidad moderada de retención de HCl y una capacidad baja para retener cloruros orgánicos. Además, suelen presentar un coste menor que otros absorbentes, tienen limitaciones de opciones de tamaño de partículas (típicamente disponible en forma esférica) y, en algunos casos, se saturan rápidamente¹¹⁰.

- **Materiales basados en zeolita:**

Las zeolitas son materiales que usan alguna forma de tamiz molecular como vehículo para la impregnación caustica o de metal. Típicamente, la impregnación de Na₂O se encuentra en el rango del 3 al 10 %p. y el tipo de tamiz desde 4Å a 10Å (zeolita 13X)¹¹⁰.

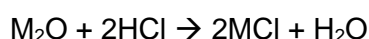
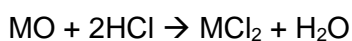
Principalmente, se basan en el principio de quimisorción en superficie y dentro de la estructura porosa, y de adsorción reactiva con la impregnación del óxido metálico en la propia zeolita¹¹⁰. De esta forma, tienden a tener capacidades de retención de cloruros superiores a las alúminas, pero no tan elevadas como los óxidos metálicos. Además, destacan por poder retener trazas de cloruros orgánicos que anteriormente no se trataban. También, una ventaja significativa de estos materiales es que pueden trabajar con flujos bifásicos (condensación de hidrocarburos) con una efectividad mucho mayor que otros materiales. Esto es debido a la alta superficie activa del producto¹¹⁰.

Recientemente, se ha observado que soportes zeolíticos tipo ZSM (especialmente ZSM-5 o ZSM-10), junto con un óxido alcalino, tienen buenos resultados en el tratamiento de cloruros orgánicos de cadenas largas (C8 – C10), en condiciones ambientales¹¹⁰. La ventaja de este tipo de material es la posibilidad de operar a bajas temperaturas y eliminar compuestos orgánicos pesados¹¹⁰.

Además, Unicat ha investigado el uso de Cu o Ni junto con zeolitas de gran superficie específica. Se ha observado que este material tiene un gran potencial de retención de cloruros orgánicos, especialmente a operaciones de temperatura elevada (mayores a 150 – 200 °C)¹¹⁰. El uso de este tipo de materiales suele estar limitado en la mayoría de aplicaciones debido a su elevado coste (soporte zeolítico más aditivación de un metal).

- **Óxidos metálicos:**

Existe un amplio catálogo de tecnologías de absorción reactiva basadas en óxidos metálicos, con una gran variedad de diferentes fabricantes. Entre ellos, se puede destacar el uso de óxidos de zinc o productos derivados del ZnO. El rango de productos basados en óxidos de zinc va desde mezclas de óxidos metálicos (MMO), mediante combinación de ZnO y Na₂O y/o CaO, hasta el monóxido de zinc (MO) sólo, con variedad de portadores¹¹⁰. Los tipos más comunes son fabricados por compañías como Johnson Matthey (Puraspec), Süd-Chemie (JT series) y Unicat (CR series)¹¹⁰. La función básica de este material es una reacción entre el HCl y el óxido metálico, formando una sal estable. Las reacciones más comunes, se simplificarían de la siguiente manera¹¹⁰:



Debido al alto contenido en peso de óxido metálico, los niveles teóricos de saturación de cloruros pueden ser bastante altos, hasta un 30%p¹¹⁰. Mientras que la velocidad de reacción mejora con un aumento de la temperatura, la saturación del producto se mantiene bastante alta a bajas temperaturas¹¹⁰.

En general, este tipo de materiales tiene mucha menos superficie activa que materiales de alúmina o basados en zeolita. Por lo tanto, su aplicación está limitada a operaciones donde una elevada superficie no sea un requerimiento crítico. De esta forma, no se aconseja este tipo de materiales en refinerías para aplicaciones con flujos bifásicos o altas velocidades espaciales volumétricas del gas (superiores a 2000 h⁻¹)¹¹⁰.

Por el contrario, el uso de óxidos metálicos, tanto mono como mixtos, se recomienda en operaciones con flujos monofásicos, baja velocidad espacial y alto contenido en HCl, que se den a temperaturas de 150 a 200 °C¹¹⁰.

En resumen, estos materiales tienen una capacidad teórica de retención de HCl elevada, baja capacidad de retención de cloruros orgánicos, no son propensos a provocar reacciones de polimerización, están disponibles en una gran variedad de tamaños y formas, pero son más caros que otro tipo de trampas de cloro¹¹⁰.

- **Adsorbentes basados en Ca:**

En este grupo, destacan materiales como caliza (CaCO₃), lima (CaO) o dolomitas calcinadas (CaO·MgO). No tendrían prácticamente función catalítica. La efectividad de este tipo de adsorbentes se basa en la combinación del calcio con el cloro, formando cloruro de calcio. Por ello, este tipo de tecnología se tiene que dar a elevada

temperatura, en fase gas, in-situ en el propio reactor de pirólisis¹⁴⁰. Gracias a esta condición, se permite la aplicación de este tipo de material tanto en lechos fluidizados como en filtraciones¹⁴¹. Perondi y colaboradores¹⁴² indicaron que la temperatura óptima de trabajo con este tipo de materiales es de 500 °C, debido a que a valores superiores comienzan a volatilizar los cloruros metálicos. Bartoňová y colaboradores¹⁴³ han demostrado la elevada eficiencia de adsorbente basados en Ca en la captura de HCl, reduciendo su contenido en la corriente tratada desde 2000 ppm hasta menos de 40 ppm. Además, se consigue también atrapar otro tipo de contaminantes como azufre, bromo, arsénico y selenio.

- **Adsorbentes basados en Na:**

Principalmente, se encuentran dentro de esta categoría el carbonato sódico (Na_2CO_3) y el hidróxido de sodio (NaOH) soportado en carbón activo. Existen estudios que han demostrado que el Na_2CO_3 es más efectivo en tratamientos secos que aquellos materiales basados en calcio¹⁴⁴. Sin embargo, esta mayor capacidad de retención hace que se sature más rápidamente¹⁴⁵. Por otra parte, también se ha evaluado la efectividad del NaOH soportado en carbón activo, demostrándose que su eficiencia era mayor que la de las alúminas, las cuales son típicamente usadas en refinerías¹⁴⁶. Además, una de las ventajas es que este tipo de material se puede regenerar y reutilizar sin disminuir significativamente su actividad¹⁴⁷.

E) Trampas de cloro (“ex situ”)

Al igual que en el caso anterior, este modo de tratamiento también tiene lugar mediante el uso de materiales adsorbentes de cloro. Sin embargo, esta opción actúa directamente sobre el aceite de pirólisis producido, en una etapa posterior (proceso ex situ). Los tratamientos ex situ requieren de dos procesos de operación: un primer tratamiento donde se realiza la degradación del residuo (pirólisis) seguido del tratamiento del aceite producido (adsorción). La ventaja de trabajar con el producto líquido es que se puede transportar y tratar directamente en las refinerías⁹⁸.

Según las características que presentan las trampas de cloro descritas anteriormente, se recomienda el uso de lechos con materiales combinados para poder retener tanto las especies cloradas más ligeras como aquellos componentes clorados más pesados. Este tipo de esquema de carga se conoce como tecnología a capas¹¹⁰.

F) Hidrodeshalogenación catalítica:

A diferencia de los procesos anteriores, en este tipo de tratamiento se necesita un aporte de hidrógeno para reducir el contenido en cloro. De esta forma, se consigue romper el enlace C-Cl del PVC, dando lugar a hidrocarburos y HCl. Las condiciones de operación para romper ese enlace C-Cl con H_2 dependerán del compuesto clorado¹⁴⁸. Normalmente, el proceso de hidrodeshalogenación térmica del residuo plástico tiene lugar a temperaturas entre 600 – 800 °C. Al utilizar un catalizador, esta temperatura se reduce a 100 – 400 °C¹⁴⁸. Además, no se necesitan dos etapas, trabajando directamente con los vapores generados en el propio proceso. Sin embargo, la presencia del

catalizador disminuye el rendimiento a líquido, aumentando la producción de gases y coke¹⁴⁹. Del mismo modo que en el tratamiento anterior, el uso de catalizadores de forma directa con el residuo da lugar a una rápida desactivación de los mismos.

Existen estudios que han realizado este tipo de tratamiento en la fase líquida^{150,151}. La hidrogenación de los aceites de pirólisis reduce el contenido en olefinas y aromáticos a la vez que ayuda a eliminar heteroátomos como N, S, Cl y O. De esta forma, se producen una serie de reacciones en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrotratamiento, dando lugar a la formación de NH₃, H₂S, HCl y H₂O¹¹⁷. De nuevo, se debe tener en cuenta la presencia de metales que actuarían como venenos para el catalizador. Por ello, se pueden instalar lechos previos para reducción del contenido en metales. En este caso, la operación se lleva a cabo a temperaturas moderadas, entre 190 – 340 °C, y presiones de 20 – 204 atm. Estas condiciones favorecen la eliminación de heteroátomos, mientras que se minimiza el efecto de craqueo¹⁵². Además, ajustando la temperatura, se pueden orientar las reacciones de craqueo a los productos de interés. Altas temperaturas favorecerán la producción de hidrocarburos más ligeros.

En este contexto, Repsol ha codesarrollado junto con Axens y el IFPEN el proceso Rewind™ Mix que consiste en el tratamiento de aceites de pirólisis mediante adsorbentes e hidrodeshalogenación catalítica. De esta forma, se consigue reducir el contenido en Si, Cl, diolefinas y metales y poder alimentar estas cargas directamente en las unidades de craqueo a vapor de las refinerías para producir olefinas circulares.

G) Extracción líquido-líquido:

El proceso de lavado de aceites de pirólisis con agua es muy común cuando se utiliza biomasa como materia prima debido a que, de esta forma, se pueden extraer los cientos de compuestos oxigenados que contienen y separar el agua de la fracción orgánica^{153,154}. En aceites de pirólisis de residuos plásticos se realizan extracciones con disolventes para eliminación de compuestos aromáticos que aumentan la formación de coque en unidades de craqueo a alta temperatura¹⁵⁵. Realizar procesos de extracción para eliminación de contaminantes como S y N o de compuestos orgánicos en hidrocarburos ha resultado ser un tratamiento efectivo mediante el uso de líquidos iónicos¹⁵⁶⁻¹⁵⁸.

Si bien es cierto que en la literatura el proceso de extracción líquido-líquido para eliminación de contaminantes se ha estudiado generalmente para aceites de pirólisis de biomasa, en este trabajo se va a aplicar este proceso a aceites de pirólisis de residuos plásticos. De esta forma, cabe destacar que, a fecha de hoy, no se ha encontrado ninguna publicación sobre la reducción de cloro en aceites de pirólisis de residuos plásticos mediante tratamientos de extracción líquido-líquido. Este estudio resulta de interés debido a que la extracción con agua es un proceso sencillo y es la primera etapa que se realiza en las refinerías para eliminar las sales inorgánicas, metales y sedimentos por medio del desalador¹⁰³. Sin embargo, se desconoce la eficacia que se obtendría en esta unidad al procesar aceites de pirólisis de residuos plásticos, cuya operación se ve altamente influenciada por el tipo de compuestos de cloro.

Tal y como se ha comentado anteriormente, esta primera barrera de protección de la industria petroquímica se debe principalmente a que, si el contenido en compuestos clorados que llega a las unidades de hidrotratamiento es elevado, se pueden producir problemas de desactivación del catalizador y corrosión por formación de HCl¹⁰⁵. Así, de manera análoga al desalador, si mediante un proceso de extracción se consigue reducir el contenido en cloro presente en el aceite de pirólisis, se podría aumentar la cantidad de aceite de pirólisis a procesar en las unidades de la refinería sin causar problemas relevantes.

2. OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN

Tal y como se ha comentado en el capítulo de *Introducción*, el crecimiento elevado de los residuos plásticos y la dificultad en cuanto a la gestión de los mismos, están generando un problema medioambiental y de consumo de recursos a nivel mundial que requiere de una solución urgente. Por ello, procesos de valorización de residuos para aquellos plásticos que no pueden ser reciclados mecánicamente adquieren gran interés en la actualidad. En este contexto, destaca la tecnología de pirólisis por poder trabajar con mezclas de residuos y de peor calidad que otras tecnologías. Además, presenta un alto potencial de producción de combustibles avanzados y polímeros circulares, generando valor y dando solución a la acumulación de los residuos plásticos y dependencia de los recursos minerales. Sin embargo, los aceites de pirólisis obtenidos a partir de residuos plásticos necesitan procesos de post-tratamiento previos a su incorporación en las unidades convencionales de la industria petroquímica.

En este contexto, el cloro es uno de los contaminantes que requiere especial atención debido a que puede generar problemas de corrosión y ensuciamiento aguas abajo de las unidades de hidrotreatmento. De esta forma, la presente Tesis Doctoral se centra en el análisis de procesos de reducción de cloro en aceites de pirólisis de residuos plásticos, tanto en el propio proceso de pirólisis como con tecnologías de post-tratamiento (extracción y adsorción).

Para cumplir con el objetivo principal, el trabajo realizado se ha dividido en tres capítulos específicos según el proceso utilizado, correspondiendo con las siguientes actividades que se describen a continuación:

A) Eliminación de cloro mediante pirólisis catalítica

En este capítulo se estudia el proceso de pirólisis de un residuo CSR con el fin de determinar las condiciones de proceso óptimas para maximizar la producción de aceite de pirólisis y minimizar el contenido de cloro en los mismos.

- Estudio de la influencia de la temperatura en el proceso de pirólisis térmica.
- Evaluación de diferentes catalizadores en el proceso de pirólisis para minimizar el contenido en cloro en los aceites de pirólisis producidos.

B) Eliminación de cloro mediante extracción

El objetivo principal de este capítulo es estudiar la mejor configuración de reducción de cloro de aceites de pirólisis de residuos plásticos mediante un proceso de extracción líquido-líquido.

- Evaluación preliminar de la capacidad de reducción de cloro de diferentes disolventes.
- Análisis de extracción de cloro en las diferentes fracciones del aceite de pirólisis.

- Influencia de las condiciones del medio utilizado y del esquema de proceso.
- Efecto de la composición del aceite de pirólisis evaluado en el proceso de extracción de cloro.
- Estudio del escalado a planta piloto del proceso de extracción líquido-líquido en contracorriente.

C) Eliminación de cloro mediante adsorción

Este capítulo presenta como objetivo principal el estudio de reducción de cloro de aceites de pirólisis de residuos plásticos mediante procesos de adsorción con trampas de cloro en lecho fijo.

- Estudio de adsorción basado en zeolitas puras.
- Comparación de la capacidad de retención de zeolitas puras con trampas comerciales.
- Efecto de la generación de mesoporos en el proceso de adsorción de cloro.
- Evaluación del proceso de adsorción con compuestos modelo que contienen cloro.

3. ELIMINACIÓN DE CLORO MEDIANTE PIRÓLISIS CATALÍTICA

3.1. Introducción

Los RSU son aquellos desperdicios generados en las actividades domésticas de oficinas y residencias, compuestos principalmente por residuos orgánicos, papel, cartón, plásticos, metales y latas⁴⁵. En las últimas décadas, este tipo de residuos se ha incrementado de manera sustancial. Además, las proyecciones para el año 2050 estiman que aumenten en un 70 % adicional¹⁵⁹. A pesar de las políticas que se están llevando a cabo para conducir la gestión de los RSU hacia un modelo de economía circular, existe una gran proporción que todavía se sigue acumulando en vertederos¹²⁸. Este hecho está provocando la búsqueda acelerada de diferentes alternativas a este tipo de destino, mientras que la incineración deja de ser una opción por sus emisiones de gases de efecto invernadero y otros contaminantes. Así, se pretende valorizar todos aquellos rechazos de las plantas de tratamiento de RSU que, en principio, no se podrían reutilizar ni reciclar mecánicamente y se destinarían principalmente a vertedero o incineración⁵².

La principal alternativa para la valorización de los rechazos de las diferentes plantas de tratamiento de RSU es su conversión en un combustible sólido recuperado (CSR)⁵². El CSR es un combustible sólido preparado a partir de residuos sólidos no peligrosos para ser valorizado energéticamente en plantas de incineración o co-incineración y debe cumplir la clasificación y especificaciones establecidas en la norma UNE-EN ISO 21640:2021. Este producto tiene un mayor poder calorífico que los RSU, por lo que su valorización energética es más efectiva. Los residuos plásticos constituyen una fracción muy importante dentro de los CSR. Respecto de la composición elemental, están constituidos mayoritariamente por carbono e hidrógeno, pero también contienen otros elementos como oxígeno, nitrógeno o cloro⁸². La norma para validación de un CSR requiere un control del contenido en cloro del mismo, entre otros requisitos especiales. Por ello, en primer lugar, para su preparación, debe eliminarse el material no combustible y el no deseado (por ejemplo, el PVC). Posteriormente se tritura y se seca, y en algunos casos, se peletiza^{160,161}. De este modo, se consigue un material con un contenido energético elevado debido a que está formado por una mezcla de materiales combustibles, como son papel y cartón, plástico y madera^{54,55}.

Los CSR son combustibles muy heterogéneos y sus características físicas y químicas pueden ser muy variadas. Por ello, se definen 5 clases de CSR en función de tres indicadores principales con respecto a aspectos económicos (poder calorífico), técnicos (contenido en cloro) y medioambientales (contenido en mercurio), acorde a la norma EN 15359:2011¹⁶². Esta clasificación se puede encontrar en la Tabla 3.1. De esta forma, un mayor número en la clase de CSR corresponde con una calidad peor del residuo. Asimismo, se puede observar que, a pesar del tratamiento que requiere su preparación, todavía existe cierta cantidad de cloro en el producto final. En todo caso, en este proceso se debe asegurar la protección del medio ambiente, de los equipos utilizados para su procesado y combustión, así como la calidad del producto final, si existe (como, por ejemplo, el cemento). Además, el contenido energético y mineral debe

ser lo suficientemente estable en el tiempo y la forma física debe ser la adecuada para proporcionar una manipulación, almacenamiento y alimentación higiénica y segura⁵².

Tabla 3.1. Categorías de CSR acorde a la norma EN 15359:2011.

Propiedad	Clasificación de CSR				
	1	2	3	4	5
PCI promedio (MJ/kg)	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3
Contenido en cloro promedio (%)	≤ 0.2	≤ 0.6	≤ 1.0	≤ 1.6	≤ 3.0
Contenido en Hg promedio (mg/kJ)	≤ 0.02	≤ 0.03	≤ 0.08	≤ 0.15	≤ 0.50
Contenido en Hg, percentil 80 (mg/kJ)	≤ 0.04	≤ 0.06	≤ 0.16	≤ 0.30	≤ 1.00

Este combustible se utiliza principalmente en instalaciones de generación de energía, en plantas de cogeneración, hornos de cemento y en procesos demandantes de calor, suponiendo un ahorro de energía primaria⁵². Además, debido a que los CSR pueden llegar a tener un contenido en material de origen biológico elevado (50 – 60%)¹⁶³, su valorización contribuye a la reducción de emisiones de CO₂, ya que las que tienen origen biogénico no contabilizan en el cómputo global y se consideran neutras (Directiva 2003/87/CE)^{52,56}. En este sentido, el Plan de Acción Nacional de Energías Renovables, aprobado en 2011 (PER 2011-2020), contempla la fracción biodegradable de los RSU como fuente de energía renovable, tal y como se había definido en la Directiva Europea 2009/28/CE^{52,164}.

Por otra parte, el uso de CSR también reduce las emisiones de otros tipos de contaminantes por su bajo contenido en nitrógeno y azufre⁵⁶. Sin embargo, presenta un gran inconveniente que es su contenido en cloro¹⁶⁵. Asimismo, la presencia de este elevado contenido en cloro es responsable de los mayores costes operativos y de mantenimiento requeridos para mitigar los efectos de la corrosión en los equipos producidos por dicho elemento⁵⁶.

Para evitar que los residuos CSR acaben siendo incinerados, el reciclado químico aparece como una posible solución a este problema, además de reducir la acumulación de residuos que no pueden ser reciclados de manera mecánica. De esta forma, destaca el proceso de pirólisis por ser una tecnología flexible, tanto en sus condiciones de operación (generalmente en el rango de temperaturas de 400 – 700 °C) como en las materias primas que admite, entre las que se encuentran este tipo de residuos CSR. Además, permite la incorporación de catalizadores (pirólisis catalítica) para optimizar el proceso y mejorar la calidad de los productos obtenidos¹⁶⁶.

El uso de catalizadores en el proceso de pirólisis de residuos reduce la energía de activación, disminuyendo la temperatura de operación necesaria¹⁶⁷. Los centros ácidos de los catalizadores rompen los enlaces C-C de los polímeros¹¹⁷. Además, permiten orientar las reacciones hacia productos de interés y mejorar la calidad de los mismos¹⁶⁸. La pirólisis catalítica de CSR resulta interesante debido a que produce una fracción líquida y otra gaseosa que se pueden utilizar o bien como combustibles con menos emisiones de contaminantes tóxicos (valorización energética) o como materia prima en la industria química, con mayor valor añadido (reciclado químico).

En la pirólisis catalítica, el catalizador puede estar en contacto con el residuo o se puede dar un proceso de pirólisis en dos etapas mediante una pirólisis térmica seguida de un craqueo catalítico^{169,170}. Esta última configuración es la que se va a seguir en el desarrollo de este trabajo, debido a que presenta ciertas ventajas operativas al poder controlar la temperatura de los dos procesos de forma independiente¹⁷¹. Además, con esta configuración se retrasa la desactivación del catalizador puesto que se reduce el envenenamiento del mismo al minimizar su contacto con los componentes inorgánicos presentes en el residuo de partida, así como con los asfaltenos y otros productos pesados generados en la zona térmica del sistema de pirólisis¹⁷².

Principalmente, se utilizan sistemas catalíticos heterogéneos, ya que permiten la separación y recuperación de los catalizadores de los productos. Entre los materiales más utilizados en procesos de pirólisis catalítica se encuentran zeolitas¹²⁸, alúminas, materiales mesoestructurados y óxidos metálicos^{82, 137, 167,173}.

Los residuos plásticos presentes en las fracciones de CSR tienen un elevado potencial para producir grandes cantidades de aceites de pirólisis debido a que son materiales volátiles que generan pocas cenizas⁸². Sin embargo, la presencia de PVC da lugar a importantes inconvenientes, puesto que, al estar formado por una mezcla¹⁷⁴ de 57 % de cloro y 43 % de carbono e hidrógeno, representa la fuente principal de cloro en el CSR.

Fekhar y colaboradores¹⁶⁶ han descrito en la literatura el proceso de degradación del PVC y las reacciones que tienen lugar durante la pirólisis de este material. Así, en primer lugar, se produce la descomposición del enlace C-Cl del PVC a temperaturas entre 300 – 350 °C, generando radicales de cloro. Después, estos radicales pueden participar tanto en la descomposición de otros materiales como en la generación de compuestos volátiles, aumentando el rendimiento. Posteriormente, se produce la estabilización de los radicales mediante la formación de hidrocarburos clorados o HCl. En la Figura 3.1 se indican las reacciones que tienen lugar durante la pirólisis del PVC¹⁶⁶: a) dechloración parcial por formación de HCl, b) cloración, c) dechloración por recombinación, d) formación de compuestos aromáticos clorados, d) dechloración vía catalítica. Por tanto, los compuestos clorados presentes en los aceites de pirólisis no proceden solamente de la fragmentación del PVC, sino que también se generan en reacciones secundarias mediante recombinaciones del HCl, compuesto muy reactivo.

El cloruro de hidrógeno (HCl) producido en la pirólisis de PVC es un compuesto muy corrosivo y tóxico, pudiendo provocar daños en los equipos¹⁷⁵. Además, la presencia de compuestos organoclorados en los aceites de pirólisis limita su procesado y aplicación posterior, haciendo necesaria la implementación de tratamientos de eliminación de cloro de estos productos para mejorar su calidad previo a su alimentación a las refinerías¹³². Por ello, reducir el contenido en PVC de la alimentación al proceso de pirólisis conlleva un menor coste en los procesos de postratamiento de los productos obtenidos.

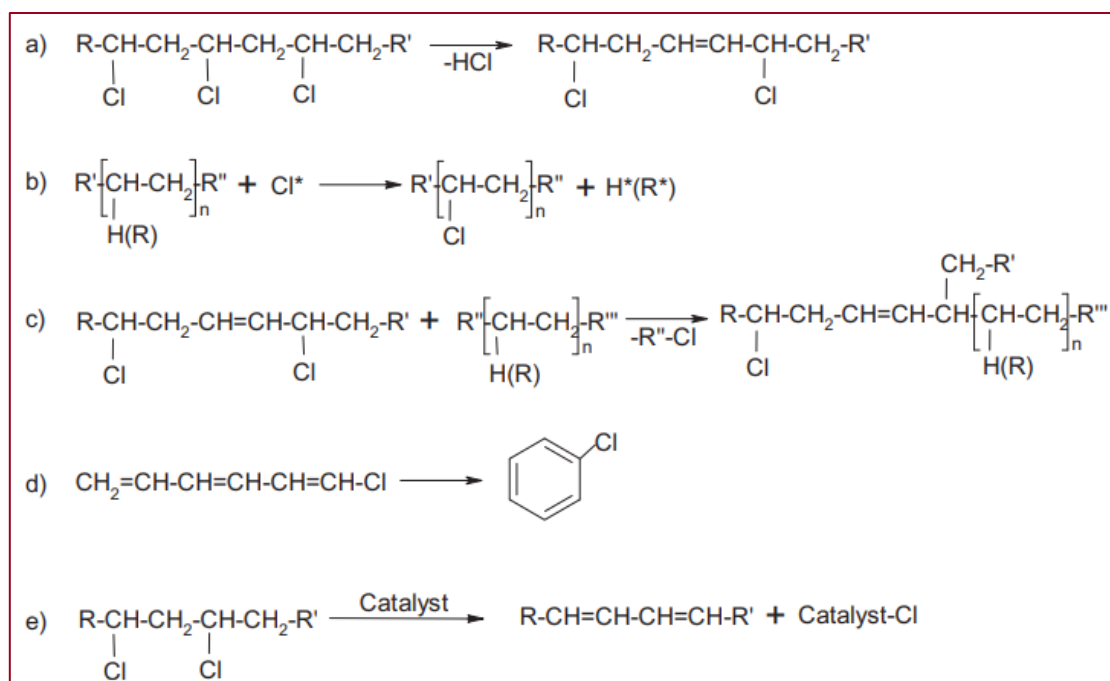


Figura 3.1. Reacciones principales durante la pirólisis del PVC¹⁶⁶.

Cabe destacar que el único artículo publicado hasta la fecha en la literatura sobre pirólisis catalítica de residuos CSR corresponde al grupo de trabajo de la Unidad de Procesos Termoquímicos de IMDEA Energía. En él, se ha utilizado el mismo residuo CSR que se indica para la realización de este trabajo, pero con una zeolita comercial diferente a las investigadas en este capítulo (*n*-ZSM-5 de Clariant, con una relación Si/Al=42)¹²⁸. En dicho trabajo se reporta la influencia de diferentes tipos de pretratamiento realizados al CSR, mediante lavados y procesos térmicos, tanto en los rendimientos a productos como en la calidad del producto líquido respecto a su contenido en cloro.

3.2. Materiales y procedimiento experimental

3.2.1. Combustible Sólido Recuperado

Como materia prima de los ensayos de pirólisis, se ha utilizado una muestra de CSR de Reciclados Palancia Belcaire, S.L. de la planta de RSU en Algimia de Alfara, Valencia. Este residuo fue suministrado por la empresa Tetma, en bolsas de aproximadamente 500 gramos, tal y como se recoge de la planta de gestión de residuos sin haber realizado ningún tipo de tratamiento para su envío.

En la Figura 3.2 se puede observar el estado de esta materia prima en el momento de recepción en nuestras instalaciones.



Figura 3.2. Residuo CSR de RPB de la planta de Algimia de Alfara.

3.2.2. Catalizadores

Se han evaluado diferentes zeolitas y una arcilla (atapulgita) como materiales que podrían reducir el contenido en cloro en el propio proceso de pirólisis catalítica. Las zeolitas utilizadas han sido las siguientes: zeolitas 13X y 4A proporcionadas por Silkem, la zeolita USY suministrada por Zeolyst, y la zeolita ZSM-5 de Clariant, con una relación Si/Al=15, denominada como ZSM-5(15) en el desarrollo de esta actividad. Adicionalmente, se utilizó la arcilla atapulgita de Tolsa.

3.2.3. Técnicas analíticas

Para la caracterización del residuo CSR, se realizaron diferentes análisis que permitieron determinar una serie de parámetros de interés. En primer lugar, se calculó su contenido en cenizas (ISO 18122:2015) y materia volátil (ISO 18123:2015). Así, para determinar el contenido en cenizas, se calcinaron aproximadamente 5 gramos de residuo en mufla, con un flujo de aire de 100 ml/min, desde temperatura ambiente hasta 900 °C (con una rampa de 10 °C/min). Por su parte, el contenido en materia volátil se obtuvo mediante el uso de una termobalanza (Netzsch, STA 449 F3), calentando unos 3 mg de nuevo hasta 900 °C (10 °C/min), pero en atmósfera inerte de argón (80 ml/min).

Además, se realizó el análisis elemental del residuo para conocer el contenido en C, H, N y S. Para ello, se llevó a cabo una combustión rápida en un analizador

elemental de materia orgánica (Thermo Scientific, Flash 2000). El contenido en O se calculó por diferencia, según la siguiente ecuación:

$$O (\%p.) = 100 - C (\%p.) - H (\%p.) - N (\%p.) - S (\%p.) - \text{Cenizas} (\%p.) \quad [1]$$

A continuación, para determinar la presencia de compuestos halogenados en el residuo, se realizó una combustión en atmósfera de oxígeno (técnica Active Oxidative Decomposition, AOD) con una bomba calorimétrica (IKA), siguiendo la norma EPA 5050. La solución resultante tras la combustión se analizó mediante cromatografía iónica (IC) en un cromatógrafo Metrohm IC 930 Compact IC Flex, equipado con una columna Metrosep A Supp 7-150/4.0, una precolumna A Supp 5 Guard/4.0 y un módulo supresor MSM II, según la norma EPA 9056A. Se utilizó una solución de carbonato de sodio (3.6 mM) como eluyente y el calibrado del IC se realizó mediante un estándar multicomponente de 25 ppm (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^- and SO_4^- , Reagecon).

El contenido en metales que presentan las cenizas del residuo CSR se determinó mediante la técnica de espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) en un equipo Perkin Elmer Optima 7300AD, con un flujo de argón de 15 l/min y 1.5 ml/min de muestra, tras haber sido sometida a una digestión ácida con una mezcla de ácido nítrico y ácido fluorhídrico (relación volumétrica 2:1) en un microondas Anton Paar Multi-wave 3000.

Los materiales utilizados en el apartado de pirólisis catalítica se caracterizaron para determinar sus propiedades texturales. En el caso de las zeolitas tipo FAU, ZSM-5 y la arcilla atapulgita, sus características se determinaron mediante isotermas de adsorción-desorción en argón a $-186\text{ }^\circ\text{C}$ en el equipo Micromeritics 3Flex. Previo al ensayo, todas las muestras (aproximadamente 0.1 g) se desgasificaron a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h bajo condiciones de vacío elevado (10^{-6} mbar). La superficie específica se estimó mediante la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET). El volumen de microporos se obtuvo aplicando el método t-plot, mientras que el volumen total de poros se calculó a una presión relativa de 0.95. Por su parte, debido a que la zeolita 4A presenta un tamaño de poro muy pequeño, para determinar las propiedades texturales de este material se cambió el gas de análisis a CO_2 y las condiciones de ensayo a $0\text{ }^\circ\text{C}$.

Una vez analizados tanto el residuo inicial como las zeolitas que se utilizan para la reacción, a continuación, se indican aquellos ensayos realizados para caracterizar los productos de pirólisis.

En primer lugar, los gases permanentes e hidrocarburos ligeros ($C_1 - C_4$) se recogieron en un totalizador durante el ensayo y se analizaron posteriormente mediante cromatografía de gases en un micro-GC Agilent® CP-4900, equipado con un tamiz molecular (Molsieve 5 Å), columnas HayeSep A y un detector de conductividad térmica (TCD). Como gas portador se utilizó helio. Además, el TCD se calibró de forma periódica con una mezcla estándar de gases de diferentes concentraciones de N_2 (estándar interno), O_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 y C_4H_{10} . De esta forma, se calculó la fracción másica que correspondía a este producto en cada una de las reacciones. Por otra parte, el contenido en HCl en esta corriente se determinó mediante

análisis de IC de los dos últimos condensadores con agua. El contenido en cloro en el resto de productos se analizó mediante la técnica AOD-IC siguiendo las normas EPA 5050 y EPA 9056A, tal y como se realizó con el residuo CSR anteriormente descrito.

El contenido en C, H, N y S de las ceras de las reacciones de pirólisis térmica, así como la concentración de O, se determinaron según el mismo procedimiento que se siguió para la caracterización del CSR.

Por otra parte, se realizó la curva de destilación simulada al producto líquido de las pruebas de pirólisis catalítica. Para ello, se siguió el método ASTM D2887, usando un cromatógrafo de gases Bruker 463-GC SimDist, equipado con una columna capilar metálica apolar CP-SimDist UltiMetal (dimensiones 10 m x 0.53 mm x 0.53 μ m) y un detector FID.

La cantidad de coque depositada sobre el catalizador gastado se calculó mediante la pérdida de peso producida durante un proceso de combustión realizado en una termobalanza (NETZSCH STA 449). Para este ensayo se utilizó un caudal de aire de 80 cm³/min y una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta 550 °C durante 3 horas. Así, conociendo la pérdida de masa producida y la cantidad de catalizador utilizada (m_{cat}), se pueden obtener los mg de coque (m_{coque}) de cada proceso según la siguiente ecuación:

$$m_{coque} (mg) = \frac{m_{cat} (mg) \cdot Pérdidas de masa (\%)}{100 - Pérdidas de masa (\%)} \quad [2]$$

Posteriormente, a partir de la cantidad de CSR utilizada en cada experimento, se calcula el rendimiento a coque de las reacciones de pirólisis catalítica.

3.2.4. Procedimiento experimental

Con respecto al CSR utilizado, previo a su valorización mediante el proceso de pirólisis, se llevó a cabo un proceso de molienda y tamizado. Las diferentes fracciones obtenidas se representan en la Figura 3.3. En ella, se puede observar que la fracción mayoritaria es la de 1 – 2 mm, representando un 40,6 % del peso inicial. Por ello, fue esta fracción la que se eligió para realizar los experimentos de pirólisis.

Posteriormente, el residuo se almacenó en una estufa a 90 °C hasta su uso, con un mínimo de 24 horas de almacenamiento. De esta forma, se realiza el secado del residuo y se evitan posibles absorciones de humedad del medio ambiente.

Para llevar a cabo los experimentos de pirólisis térmica y catalítica, se utilizó un reactor de lecho fijo de acero inoxidable, con un diámetro interno de 15.1 mm y una longitud de 380 mm. El reactor consiste en dos zonas principales, con flujo ascendente. Ambas zonas tienen su propio horno de calentamiento, por lo que las temperaturas de operación de cada una de ellas son independientes, las cuales se controlan mediante el uso de termopares tipo K. La zona inferior se corresponde con la zona térmica y la superior con la zona catalítica. En la Figura 3.4 se muestra un esquema de la instalación experimental utilizada en estos ensayos.

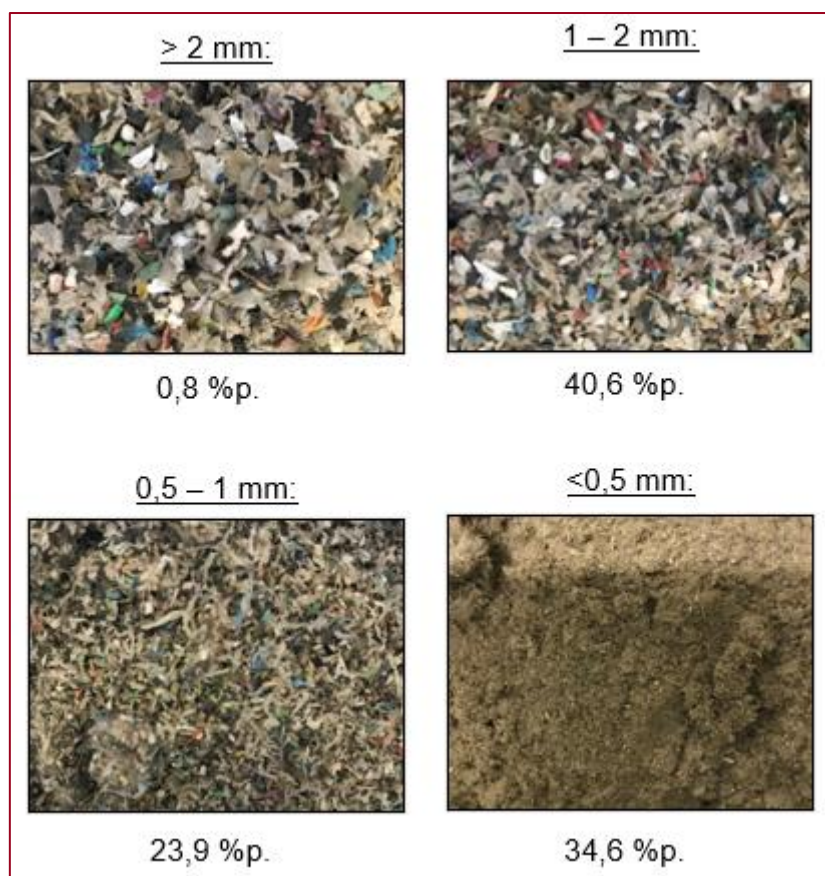


Figura 3.3. Fracciones obtenidas tras la molienda y tamizado del CSR.

De manera general, se introducen 5 gramos de residuo CSR en la zona térmica manteniendo todo el reactor en frío. En la zona catalítica, se sitúa el catalizador en aquellos casos en los que se realice pirólisis catalítica, con una relación catalizador/CSR normalmente de 0.5 p/p, soportado sobre un tubo de acero inoxidable, una malla metálica y lana de vidrio. Los catalizadores utilizados se recibieron en polvo y se peletizaron a un tamaño de 0.5 – 1 mm para evitar una excesiva pérdida de carga durante la reacción.

En los casos de pirólisis térmica, la zona catalítica se mantiene vacía. Además, para mantener una atmósfera inerte y facilitar el desalojo de los vapores producidos durante la reacción de pirólisis, se utiliza un flujo de nitrógeno de 100 ml/min, alimentado a través de un controlador de flujo másico (Bronkhorst, El-Flow), a presión atmosférica.

Con respecto a la zona térmica, en los ensayos de pirólisis térmica se estudiaron diferentes niveles de temperatura (entre 300 – 600 °C, experimentos cada 50 °C). Sin embargo, en el estudio de pirólisis catalítica, la temperatura de esta zona de trabajo se fijó en 550 °C (selección en función de los resultados de rendimiento a aceite obtenido en los ensayos previos de pirólisis térmica). Por otra parte, la temperatura de operación de la zona catalítica en las reacciones de pirólisis térmica se mantuvo a la temperatura final de operación de cada experimento, debido a que en estos casos no se utiliza catalizador. En los ensayos de pirólisis catalítica, la temperatura de esta zona se fijó en 450 °C.

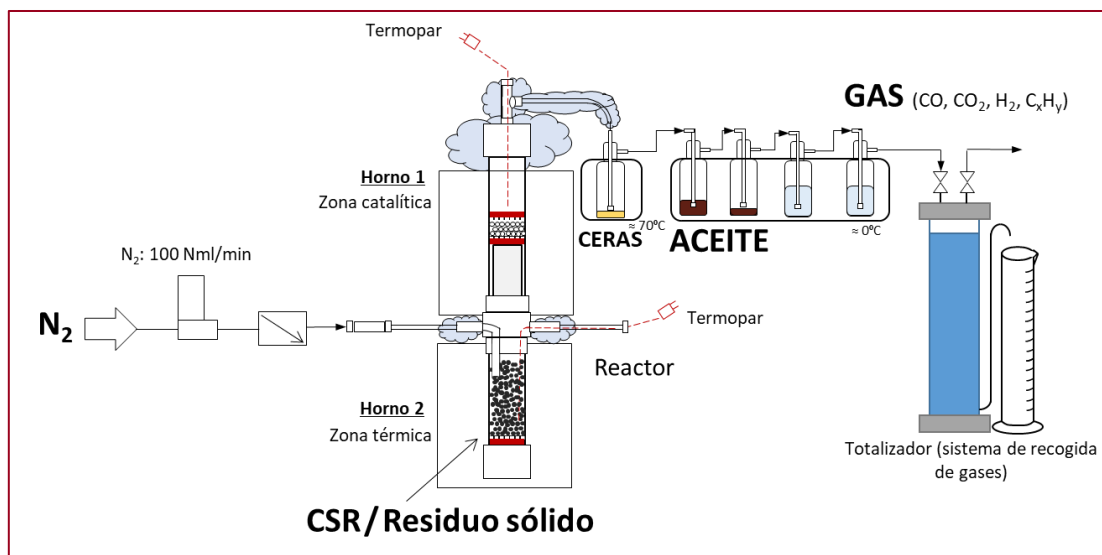


Figura 3.4. Esquema de la instalación experimental de los ensayos de pirólisis.

El procedimiento de calentamiento de la zona térmica de la instalación experimental (donde se realiza la pirólisis del residuo) siguió la siguiente secuencia:

1. Calentamiento con una rampa de 10 °C/min hasta que la temperatura es 50 °C inferior a la temperatura de operación que se quiere alcanzar.
2. Calentamiento con una rampa de 6 °C/min hasta alcanzar la temperatura de operación.
3. Isotherma a la temperatura de operación durante 30 minutos.

De esta forma, el control de la temperatura en la zona térmica se produce de una manera bastante precisa. Cabe destacar que el calentamiento de la zona catalítica se realiza una vez cargada la zona térmica con el residuo CSR, ya que es independiente y no afecta al calentamiento de la zona térmica. Por lo tanto, los vapores que se van generando durante la reacción, atraviesan siempre el lecho catalítico ya caliente.

Por otra parte, los vapores que salen finalmente del sistema pasan a través de un sistema de 5 condensadores de 125 ml en serie. El primero de ellos, se encuentra en un baño con agua a 70 °C para condensar la parte más pesada del aceite de pirólisis (fundamentalmente ceras). Después, el resto de condensadores se encuentran sumergidos en un baño con hielo a 0 °C. Los dos primeros están inicialmente vacíos, y en ellos se recoge el resto del aceite de pirólisis que representa la fracción más ligera del mismo. Sin embargo, los dos últimos contienen 100 ml de agua milli-Q que se utilizarán para capturar el HCl y medir a continuación la concentración de cloruros mediante cromatografía iónica. El resto de gases no condensables se recogen en un totalizador que permite medir el volumen total de gases recogido y se analizan en un micro-GC.

Por último, el char y el coque (el cual se deposita sobre las partículas del catalizador), permanecen dentro del reactor y se recuperan de forma separada en la zona térmica y catalítica, respectivamente, al finalizar la reacción.

En la Figura 3.5 se muestra una imagen real de la instalación experimental que se ha utilizado para llevar a cabo estos ensayos.

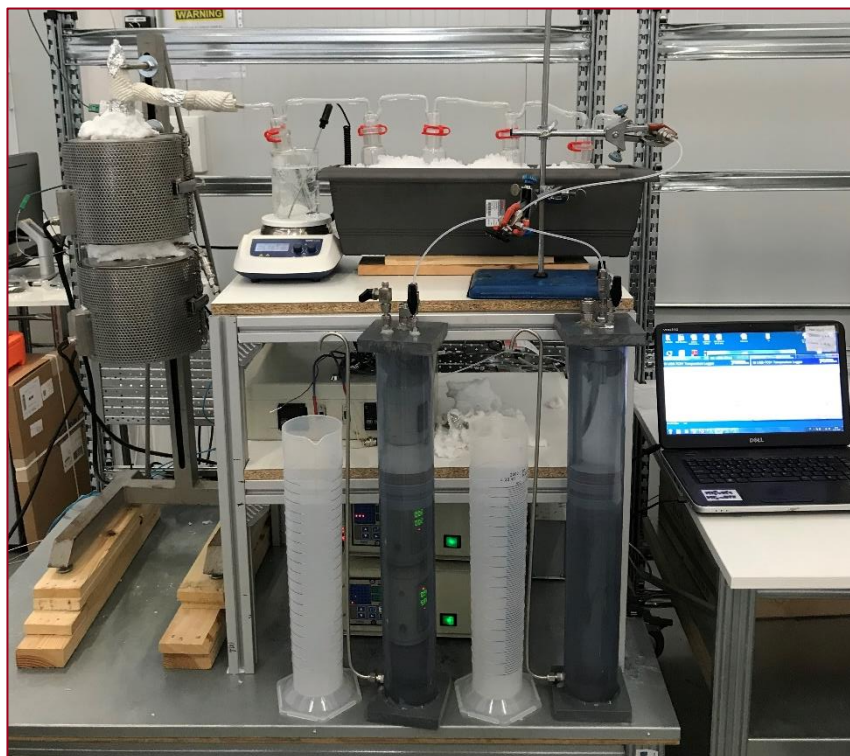


Figura 3.5. Instalación experimental de los ensayos de pirólisis de CSR.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Caracterización del residuo CSR

El residuo CSR recibido está compuesto principalmente por aquellas fracciones de los residuos sólidos urbanos con un alto poder calorífico. Sin embargo, también puede presentar impurezas e impuros que doten de un contenido en halógenos y metales elevado y empeoren la calidad de los productos de pirólisis obtenidos.

Para un mayor conocimiento de la composición de este tipo de residuos, se han realizado diferentes análisis que se pueden encontrar en la Tabla 3.2. Así, destaca el alto contenido en C e H (> 70 %), interesante para un proceso de pirólisis. Por el contrario, el relativamente elevado contenido de oxígeno (12.1 %) indica la presencia de fracciones orgánicas, papel y cartón, que podrían empeorar la calidad del aceite de pirólisis obtenido. La presencia de compuestos oxigenados en el mismo puede aportar acidez y generar problemas de corrosión en las unidades en las que se procese. La presencia de nitrógeno se observa en todas las fracciones, dentro de un rango entre 0.4 – 1.5 %. Este elemento podría proceder de poliamidas de la fracción de residuos

plásticos. En cuanto al S, se concentra principalmente en la fracción < 0.5 mm, con un valor de 2.8 %. En el resto de fracciones, su contenido es bastante irrelevante (máx. 0.1 %), por lo que no parece ser un contaminante preocupante en la fracción de estudio (1 – 2 mm). Por otra parte, el contenido en halógenos también es elevado (0.77 %), principalmente debido a compuestos clorados. Las cenizas presentes (12.2 %) representan la cantidad mínima de CSR que no se podrá pirolizar y que, por tanto, se recogerán con el producto sólido. Mediante estos análisis, se ha determinado el poder calorífico superior (PCS) del CSR, siguiendo la correlación empírica desarrollada por Channiwala y Parikh¹⁷⁶.

Tabla 3.2. Caracterización del CSR.

Muestra	Composición CSR (%p.)										PCS (MJ/kg) ^e
	C ^a	H ^a	N ^a	S ^a	O ^d	F ^c	Cl ^c	Br ^c	Halógenos	Cenizas ^b	
< 0.5 mm	48.6	6.6	1.5	2.8	23.6	0.007	0.67	0.000	0.67	16.22	22.3
0.5-1 mm	72.8	1.7	0.8	0.1	3.2	0.003	0.67	0.000	0.67	10.78	38.6
1-2 mm	70.0	11.3	0.4	0.1	7.6	0.006	0.93	0.001	0.94	9.71	36.8
> 2 mm	67.0	8.5	1.0	0.0	15.8	0.000	0.074	0.003	0.08	7.69	31.6
CSR	63.2	9.8	0.9	1.0	12.1	0.005	0.77	0.000	0.77	12.2	32.4

^a Análisis elemental. ^b Combustión 900 °C. ^c AOD-IC. ^d Por diferencia. ^e Correlación empírica (Channiwala and Parikh, 2022)¹⁷⁶.

Por otra parte, para conocer cómo evoluciona el contenido en materia volátil en el CSR en función de la temperatura del proceso de pirólisis, se realizó el análisis de TG en argón de las diferentes fracciones (Figura 3.6 a Figura 3.9). De esta forma, se puede observar que la principal pérdida de peso del CSR tiene lugar a una temperatura entre 400 – 500 °C. Por ello, el mayor rendimiento a líquido en el proceso de pirólisis se debería obtener a temperaturas ligeramente superiores a 500 °C. Además, esta variación es bastante homogénea tanto entre las repeticiones del análisis como entre las fracciones, con la excepción de la fracción de finos < 0.5 mm donde se observan materiales más ligeros (aprox. 300 °C).

Diferentes estudios han evaluado la temperatura de degradación del PVC^{131–134}. En ellos, se ha reportado que ésta comienza sobre los 200 – 220 °C en la superficie de las partículas del plástico. A mayor temperatura, alrededor de 280 – 300°C, ocurre la liberación de HCl. De esta forma, si la fracción de CSR analizada contiene PVC, se debería detectar una caída de pérdida de masa sobre los 300 °C debido a la degradación del mismo.

En el análisis TG de la fracción > 2 mm (Figura 3.6) no se observa esta caída, por lo que en esta fracción la presencia de PVC es mínima. Esto corresponde con el contenido en cloro detectado de 0.074 %, siendo el valor menor de todas las fracciones (Tabla 3.2). Sin embargo, en el resto de las fracciones sí se detecta el pico de degradación del PVC, lo cual está de acuerdo con la mayor concentración de cloro detectada en las mismas.

Cabe destacar las diferentes caídas de pérdida de masa en la gráfica de la fracción de < 0.5 mm (Figura 3.9). En esta muestra se observa un gran contenido en oxígeno de 23.6 %, lo que sugiere que la biomasa presente en el CSR (papel y cartón) se concentra en esta fracción al realizar la molienda. Así, estos picos se corresponderían con la degradación de la celulosa y la hemicelulosa, que tiene lugar a menores temperaturas respecto de la descomposición de los plásticos.

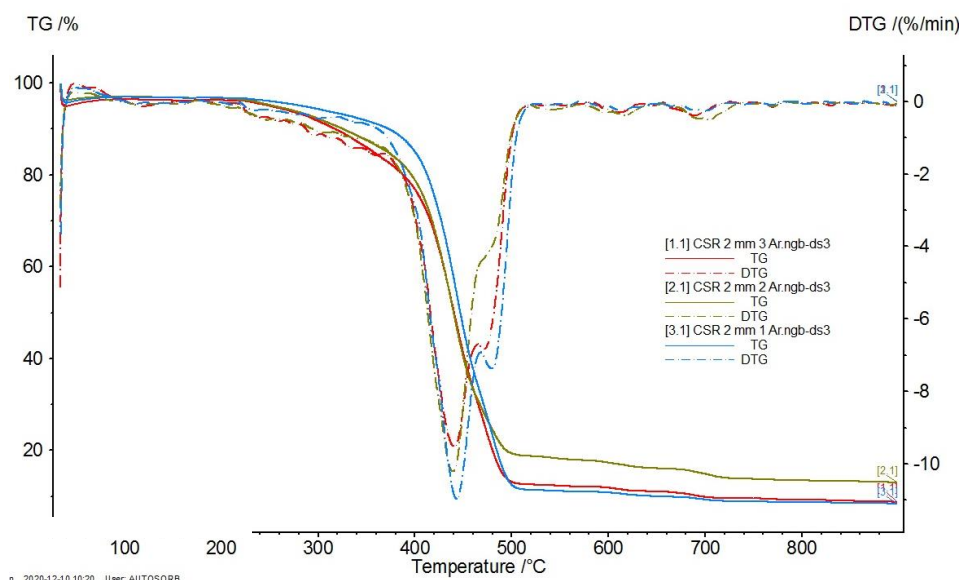


Figura 3.6. TGA de la fracción > 2 mm del CSR.

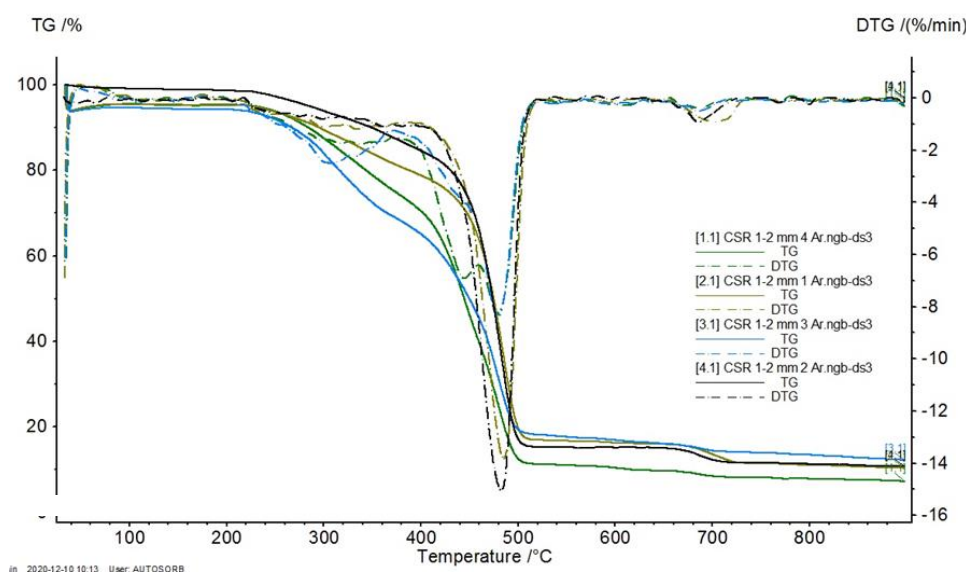


Figura 3.7. TGA de la fracción 1-2 mm del CSR.

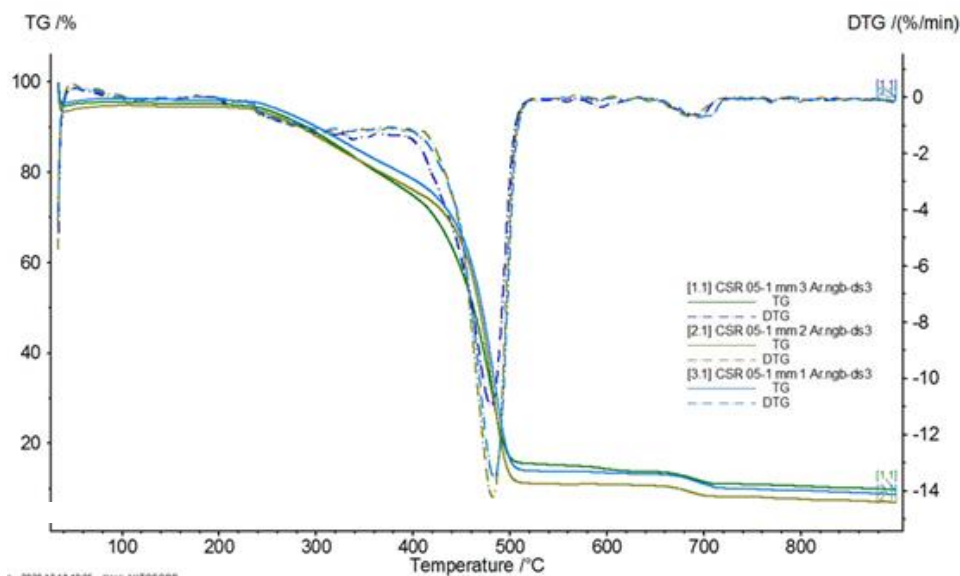


Figura 3.8. TGA de la fracción 0.5 - 1 mm del CSR.

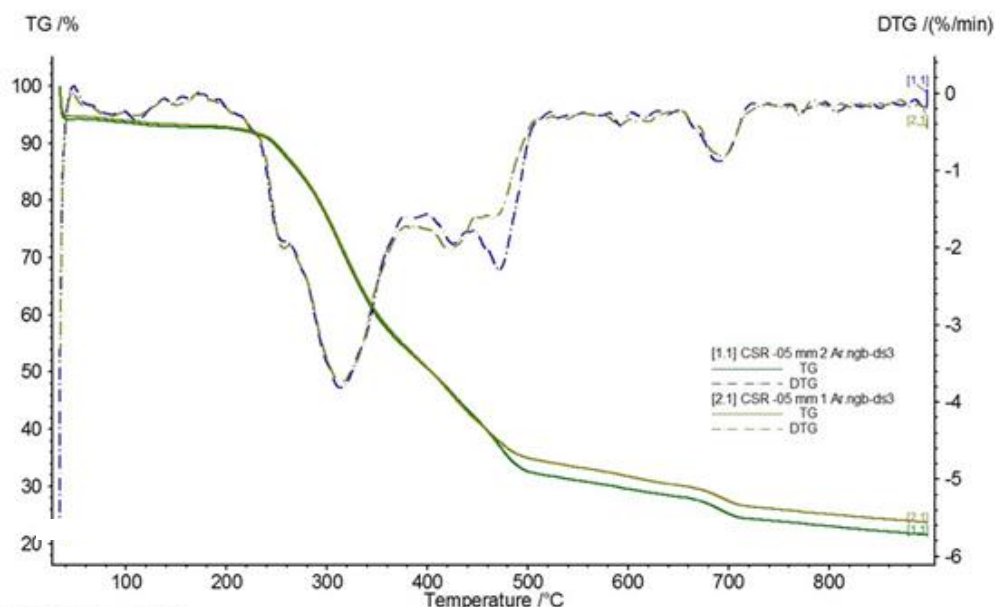


Figura 3.9. TGA de la fracción < 0.5 mm del CSR.

Los resultados del análisis de ICP-OES de los metales que contienen las cenizas de cada una de las fracciones del residuo CSR se muestra en la Tabla 3.3. De ellos, destacan principalmente el contenido en Al y Ca, seguido de Na, Ti, K, Mg y Fe. La presencia de Al puede deberse al polialuminio, un material que es usado en los envases de Tetra Pak. Por su parte, el calcio se suele incorporar como CaCO_3 , aditivo empleado para mejorar la resistencia mecánica del plástico en cuanto a su tenacidad y rigidez¹⁷⁷. El Na puede proceder de contaminación por sales o del proceso de tratamiento de RSU⁹⁸. El resto de elementos suelen ser aditivos para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de los plásticos.

Tabla 3.3. Contenido en metales de las cenizas de las diferentes fracciones de CSR.

Elemento (ppm)	< 0.5 mm	0.5 - 1 mm	1 - 2 mm	> 2 mm
Al	35.5 ± 2.0	86.9 ± 4.2	236 ± 12	317 ± 16
Ba	0.97 ± 0.05	0.87 ± 0.05	0.70 ± 0.04	< 0.10
Bi	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
Ca	146 ± 8	98.5 ± 5.1	113 ± 5	6.9 ± 0.4
Cd	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
Co	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
Cr	0.31 ± 0.22	0.15 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.25 ± 0.01
Cu	1.81 ± 0.09	1.58 ± 0.08	1.05 ± 0.05	0.25 ± 0.01
Fe	11.3 ± 0.6	4.04 ± 0.20	4.36 ± 0.21	4.99 ± 0.25
K	20.4 ± 1.1	12.2 ± 0.6	8.74 ± 0.48	0.64 ± 0.04
Li	0.11 ± 0.01	0.14 ± 0.01	< 0.10	< 0.10
Mg	10.3 ± 0.6	7.03 ± 0.35	6.21 ± 0.31	1.50 ± 0.08
Mn	0.15 ± 0.01	0.96 ± 0.05	2.70 ± 0.10	5.31 ± 0.27
Na	33.7 ± 1.7	18.7 ± 0.9	10.5 ± 0.6	2.28 ± 0.12
Ni	0.11 ± 0.01	< 0.10	< 0.10	< 0.10
Pb	6.59 ± 0.33	4.17 ± 0.22	3.48 ± 0.17	< 0.10
Pb	0.25 ± 0.01	0.35 ± 0.02	0.11 ± 0.01	< 0.10
Sr	0.43 ± 0.02	0.22 ± 0.01	0.19 ± 0.01	< 0.10
Ti	12.4 ± 0.6	34.5 ± 1.8	37.7 ± 1.9	34.8 ± 1.8
Zn	1.07 ± 0.05	1.54 ± 0.08	1.51 ± 0.75	0.84 ± 0.06

Tal y como se ha comentado anteriormente, debido a que la fracción de CSR de entre 1 – 2 mm era la que representaba un mayor porcentaje del total de muestra que se tenía, fue la fracción que se seleccionó para continuar con los experimentos de pirólisis. Así, como el contenido en cloro es un parámetro determinante en este trabajo, se realizaron diferentes repeticiones del ensayo para determinar su valor con una mayor precisión (Tabla 3.4). Estos análisis reflejaron la alta desviación que existe en la composición del CSR debido a que es una materia prima formada por distintas fracciones de residuos. Por ello, al realizar ensayos cuya cantidad requerida de muestra es muy pequeña (0.1 g aprox. para AOD-IC), el error entre los diferentes ensayos aumenta. De esta forma, el contenido en cloro en esta fracción es de 0.93 %, con una desviación del 0.31 %, lo que representa un tercio del contenido promedio. Como se verá posteriormente, este elevado error dificulta la realización de un balance elemental de cloro en el proceso de pirólisis. Estos resultados están en línea con los reportados por Cueto y colaboradores¹²⁸.

Tabla 3.4. Análisis de cloro de la fracción 1-2 mm del CSR.

Muestra	[Cl] (%)	[Cl] promedio (%)
CSR 1-2 mm	0.77	0.93 ± 0.31
	1.24	
	0.62	
	1.39	
	0.79	
	0.73	

3.3.2. Propiedades de los catalizadores

Los materiales utilizados en las pruebas de pirólisis catalítica han sido diferentes tipos de zeolitas (13X, 4A, USY y ZSM-5(15)) y la arcilla atapulgita. Previo a su uso, se peletizaron, trituraron y tamizaron a un tamaño de partícula de 0.5 – 1 mm. De esta forma, se evita alcanzar caídas de presión excesivas a través del lecho fijo catalítico del reactor. Todos los materiales utilizados fueron comerciales.

Algunos de estos materiales (13X y 4A) se utilizarán también en el capítulo 5 de *Eliminación de cloro mediante adsorción* de esta Tesis Doctoral, donde se presenta una caracterización más detallada de los mismos. Un resumen de las propiedades texturales de los catalizadores evaluados en la pirólisis catalítica de CSR se puede encontrar en la Tabla 3.5. Según sus isotermas de adsorción-desorción en argón, representadas en la Figura 3.10, se pueden observar tres grupos diferenciados según la clasificación de la IUPAC.

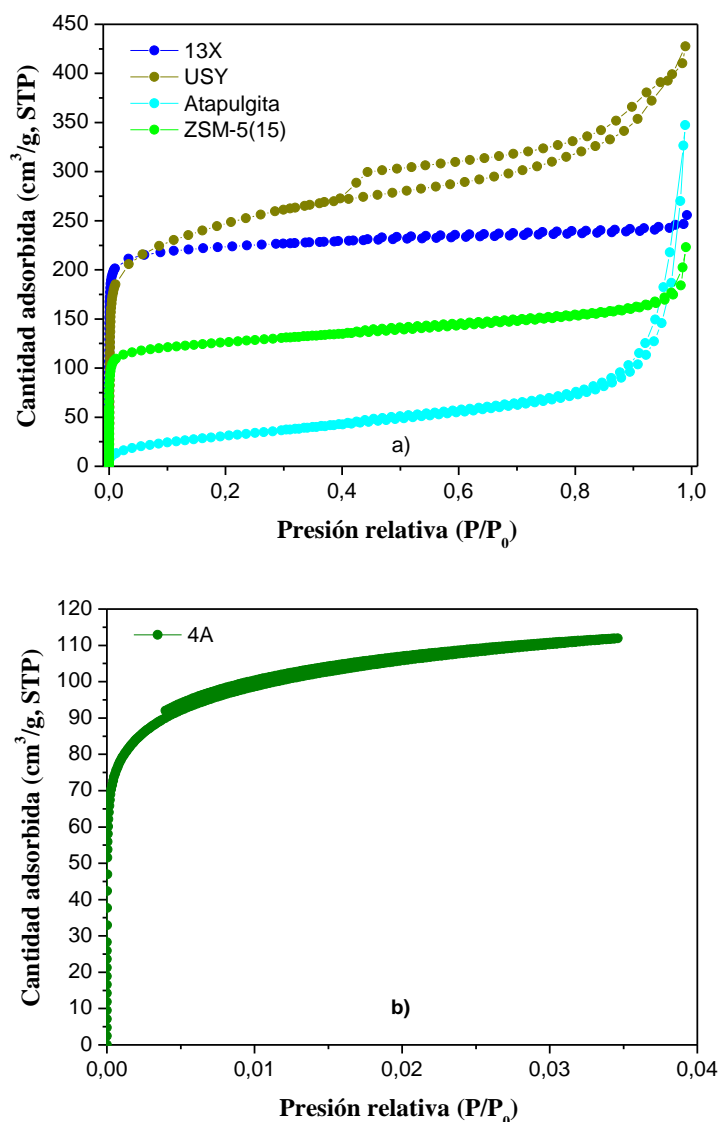


Figura 3.10. Isotermas de adsorción-desorción: a) zeolitas 13X, USY, ZSM-5(15) y atapulgita (en Ar a -186 °C); b) zeolita 4A (en CO₂ a 0 °C).

Tabla 3.5. Propiedades texturales de los catalizadores. (Nota: n.d. = no determinado).

	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m ² /g)	$S_{\text{MIC}}^{\text{b}}$ (m ² /g)	$S_{\text{MESO+EXT}}^{\text{b}}$ (m ² /g)	$V_{\text{MICRO}}^{\text{c}}$ (cm ³ /g)	V_{p}^{d} (cm ³ /g)
13X	792	747	45	0.266	0.309
4A	423	n.d.	n.d.	0.237	0.237
USY	800	621	179	0.244	0.499
Atapulgita	98	4	94	0.0007	0.185
ZSM-5(15)	426	334	92	0.121	0.216

^a Análisis BET. ^b Superficie de microporos (S_{MIC}) y mesoporos + externa ($S_{\text{MESO+EXT}}$) mediante método t-plot.

^c Volumen de microporos. ^d Volumen total de poros, calculado a $P/P_0 \approx 0.95$ para las isothermas en Ar y a $P/P_0 \approx 0.034$ para CO₂.

Por una parte, se encuentran las zeolitas 13X y ZSM-5(15) que poseen isothermas tipo I, características de materiales microporosos. Esto también se refleja en los valores de superficie mesoporosa + externa reportados, siendo de 45 m²/g para la 13X y 92 m²/g para la ZSM-5(15), los menores de todos los materiales analizados.

Por otra parte, la zeolita USY presenta una combinación de isothermas tipo I y IV, debido a que es un material tanto micro- como mesoporoso. Así, la adsorción significativa que se observa a presiones relativas < 0.1 está relacionada con la existencia de microporos, similar a las zeolitas 13X y ZSM-5(15). Además, tanto la adsorción progresiva a presiones relativas intermedias como la presencia de un lazo de histéresis en un valor $P/P_0 > 0.4$ es característico de los mesoporos. Como consecuencia, la zeolita USY tiene un valor bastante mayor de superficie mesoporosa + superficie externa ($S_{\text{MESO+EXT}} = 192$ m²/g) que las demás. Por otra parte, a pesar de que el volumen de microporos es similar al de la zeolita 13X ($V_{\text{MICRO}} = 0.244$ y 0.266 cm³/g en la zeolita USY y 13X, respectivamente), el volumen total de poros es mucho mayor en la zeolita USY que en la zeolita 13X ($V_{\text{p}} = 0.499$ y 0.309 cm³/g, respectivamente). Este resultado evidencia de nuevo la presencia de mesoporos en la USY que no se encuentran en la zeolita 13X.

Por último, la isoterma obtenida para la atapulgita se puede clasificar de tipo II, propia de materiales no porosos o macroporosos. Por ello, la superficie de microporos de la atapulgita y el volumen de estos es prácticamente inexistente ($S_{\text{MIC}} = 4$ m²/g y $V_{\text{micro}} = 0.0007$ cm³/g, respectivamente). Sin embargo, el volumen de total de poros es bastante superior al de microporos ($V_{\text{p}} = 0.185$ cm³/g), destacando una elevada adsorción interparticular que se puede observar en su isoterma. Estos resultados eran esperables al tratarse de una arcilla y no de un material zeolítico.

Cabe destacar que la zeolita 4A tiene un tamaño de poro más pequeño que el resto de los materiales evaluados (~4 Å). Esto dificultó su análisis mediante fisisorción de Ar a - 186°C debido a la baja velocidad de difusión de las moléculas de Ar a temperaturas criogénicas dentro de los ultramicroporos de esta muestra. Mediante estas condiciones en el análisis de fisisorción, se obtuvo un valor de superficie BET de 27.5 m²/g, acorde a los resultados reportados previamente en literatura¹⁷⁸. Este dato es muy bajo y no corresponde con los valores esperados en una zeolita debido a su estructura microporosa. Por ello, los parámetros texturales de este material también fueron

evaluados mediante fisisorción de CO₂ a 0 °C. Según este análisis, la superficie específica estimada de la zeolita 4A fue de 423 m²/g, resultado más congruente y en línea con valores previos reportados en bibliografía para zeolitas tipo A¹⁷⁹.

3.3.3. Pirólisis térmica

Para el desarrollo de los resultados y la discusión dentro de este capítulo, se ha dividido la actividad de pirólisis en dos grupos de ensayos principales: pirólisis térmica y pirólisis catalítica. En ambos casos, el residuo de partida utilizado se trata de la fracción de Combustible Sólido Recuperado (CSR) de una planta de tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos (RSU), tal y como se ha descrito anteriormente.

En primer lugar, se realizaron las pruebas de pirólisis térmica con el principal objetivo de determinar la temperatura de operación a la cual el rendimiento a aceite de pirólisis se maximiza, según el esquema descrito en el apartado 3.2.4 *Procedimiento experimental*. Para ello, se realizó un barrido de temperaturas desde 300 hasta 600 °C, con un ensayo cada 50 °C. En la Figura 3.11 se muestran los rendimientos máxicos obtenidos de estos experimentos, destacando que, en todos ellos, el balance de materia global se encuentra por encima del 90 % (ejemplo en el apartado 3.5.1 Balances de materia).

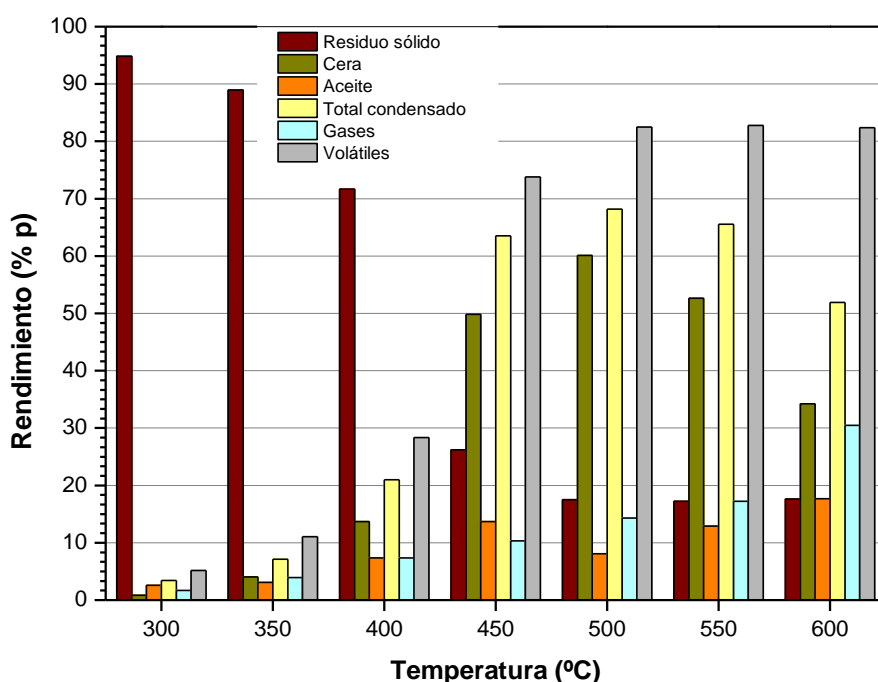


Figura 3.11. Rendimientos máxicos normalizados de los principales productos de los ensayos de pirólisis térmica (temperaturas de 300 a 600 °C, caudal de N₂ de 100 Nml/min).

Se observa que el contenido en materia volátil es bajo cuando la temperatura de reacción es < 400 °C. Por encima de este valor, comienza a incrementarse la producción tanto de producto condensado (ceras y aceite) como de gases. A partir de los 500 °C, el rendimiento de la fracción sólida que permanece en el reactor ya no varía, con un valor que se corresponde con el contenido en carbono fijo y materia inorgánica presente

en la misma (aprox. 17.5 %). Este hecho indica el buen funcionamiento del sistema de reacción y que los resultados de los análisis termogravimétricos se pueden extrapolar con una elevada fiabilidad para predecir la cantidad de char que se obtiene en el sistema de pirólisis.

Entre los 450 – 550 °C no se produce una variación significativa en cuanto a rendimiento de producto condensable, permaneciendo estable con valores entre 64 – 68 %, fracción de mayor interés en este trabajo. Además, la producción de ceras es siempre superior a la de aceite.

Por otro lado, al aumentar la temperatura, se produce un mayor craqueo de los hidrocarburos más pesados, dando lugar a un aumento progresivo en el rendimiento a gases. De esta forma, se observa un máximo en cuanto a contenido en ceras a los 500 °C (rendimiento del 60 %), temperatura a partir de la cual la producción de esta fracción comienza a disminuir.

Para verificar los resultados obtenidos experimentalmente en el reactor de pirólisis, se ha realizado una comparación con la curva de pérdida de masa obtenida de la materia prima a través de la técnica de termogravimetría en argón. Estos resultados se recogen en la Figura 3.12. Se puede observar que las tendencias obtenidas en el sistema de reacción de pirólisis son conformes con los resultados presentados anteriormente del análisis TG de la fracción 1 – 2 mm (Figura 3.7), a pesar de que la escala a la que operan ambos equipos, así como sus características, son muy diferentes. Esta coincidencia de resultados entre el reactor de pirólisis y el análisis TG confirma de nuevo que los ensayos se han llevado a cabo de manera adecuada.

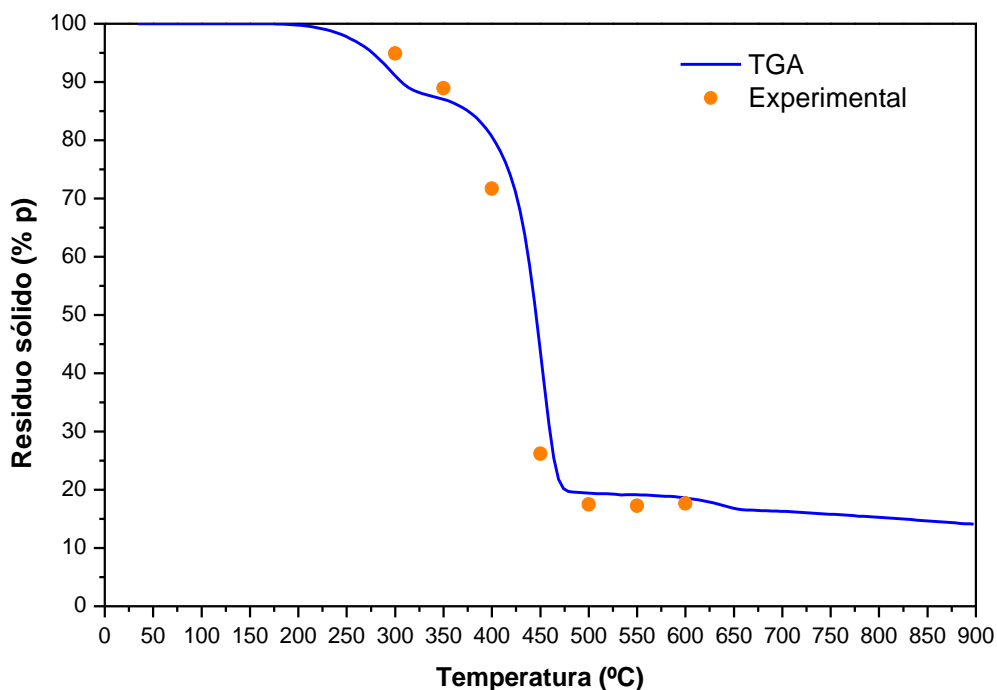


Figura 3.12. Comparativa del residuo sólido obtenido mediante TGA y en el reactor de pirólisis a partir de la fracción 1-2 mm de CSR.

En cuanto a la composición de los gases producidos en cada una de las reacciones de pirólisis térmica evaluadas (Figura 3.13), destaca principalmente el contenido en CO₂. De manera general, se observa un incremento de todos los compuestos gaseosos analizados al aumentar la temperatura. Además, mientras que para temperaturas inferiores a 500 °C, los compuestos principales son tanto el CO₂ como el CO, al aumentar la temperatura, el rendimiento a hidrocarburos C1 – C4 comienza a aumentar de forma significativa y se dispara a 600 °C. Esto es debido a que el incremento de la temperatura favorece las reacciones de craqueo, consiguiendo romper enlaces C-C de moléculas de mayor tamaño. En este sentido, cabe destacar que los hidrocarburos predominantes son olefinas C2-C4, procedentes de las reacciones de craqueo, siendo un resultado de interés práctica por su posible utilización como materia prima química. Así, para una temperatura de operación de 600 °C, se obtienen rendimientos significativos de etileno (4% p.), propileno (5.4% p.) y butenos (5.5% p.). Respecto de las parafinas gaseosas, se observan tendencias diferentes en función de su número de átomos de carbono. Mientras que la producción de metano y etano aumenta continuamente con la temperatura, la de propano y butanos apenas varia en el intervalo 450 - 600 °C, probablemente por ser productos intermedios que también experimentan reacciones de craqueo y de deshidrogenación. Esto último se confirma por el aumento progresivo en la producción de hidrógeno molecular a medida que aumenta la temperatura.

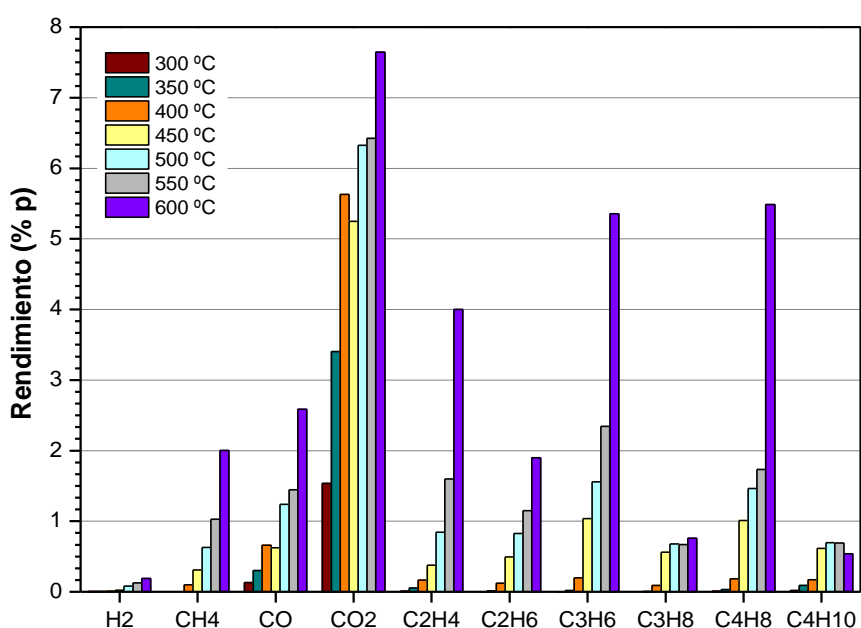


Figura 3.13. Composición de los gases producidos en las reacciones de pirólisis térmica.

Por otro lado, se realizó el análisis elemental de las ceras obtenidas en las reacciones en el rango de temperatura de 450 a 550 °C, donde los rendimientos a este producto fueron elevados. La Tabla 3.6 indica que esta fracción está compuesta principalmente por hidrocarburos, sin compuestos azufrados y con baja presencia de compuestos nitrogenados y oxigenados. Destaca el aumento en compuestos oxigenados al incrementar la temperatura de pirólisis, desde 0.8 % a 450 °C hasta 3.9

% a 550 °C. Pese a ello, el bajo contenido en este tipo de compuestos indica que el PCS de las ceras obtenidas en las reacciones de pirólisis es muy elevado.

Tabla 3.6. Análisis elemental de las ceras de pirólisis térmica.

Análisis elemental ceras (%p) - Pirólisis térmica			
Temperatura (°C)	450	500	550
C	84,5	82,7	82,2
H	13,7	13,3	13,0
N	1,0	0,5	0,9
S	0,0	0,0	0,0
O	0,8	3,5	3,9

Adicionalmente, se ha analizado el contenido en cloro y la distribución del mismo en las diferentes fracciones recogidas para las reacciones a 500 y 550 °C. De esta forma, se ha evaluado la influencia de la temperatura de reacción en la calidad del aceite producido según la concentración de cloro que presenta. Para ello, se han seguido las normas EPA 5050 y EPA 9056A anteriormente descritas, según fuesen fracciones líquidas, sólidas o gaseosas. En la Tabla 3.7 se muestra el resultado de estos análisis en mg de cloro en cada fracción por kg de producto de manera individual. Este estudio se ha realizado sólo a 500 y 550 °C porque son las temperaturas a la cual se obtiene un mayor contenido de condensados y el contenido en volátiles ya no aumenta.

Tabla 3.7. Contenido en cloro (ppm) en los productos de pirólisis térmica 500 y 550 °C.

Contenido en cloro (ppm)	500 °C	550 °C
Gases (HCl)	886	916
Ceras	3404	3454
Aceite	36015	7162
Total condensado	7267	4183
Residuo sólido	28076	26688
CSR calculado	9994	7500

Los resultados indicados en la Tabla 3.7 muestran concentraciones de cloro similares en ambas reacciones en los gases, ceras y residuo sólido. Sin embargo, se observan diferencias significativas en el aceite. En este caso, la concentración de cloro a 500 °C es mucho más elevada que a 550 °C. Cabe destacar que, la materia prima CSR utilizada se caracteriza por su alta heterogeneidad al trabajar con pequeñas cantidades de muestra, siendo de 5 g en el caso de las reacciones de pirólisis térmica. Esto se puede comprobar con los valores de CSR calculado de la Tabla 3.7 a partir de la concentración de cloro de cada producto y de los rendimientos obtenidos en cada reacción (Figura 3.11). Así, este valor es de 9994 ppm en el caso a 500 °C y de 7500 ppm a 550 °C. Estos resultados se encontrarían dentro de la desviación que presenta el contenido en cloro del CSR de partida, tal y como queda reflejado en la Tabla 3.4, con un valor de 0.93 ± 0.31 % (es decir, 9300 ± 3100 ppm).

Una vez determinada la concentración de cloro de los distintos productos (Tabla 3.7), se ha determinado su distribución en las diferentes fracciones respecto del contenido en cloro del CSR calculado en ambas reacciones. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.8. En primer lugar, se observa que el contenido en cloro en la fracción gaseosa es mayor a 550 °C que a 500 °C, correspondiendo a 2.1 y 1.3 %, respectivamente. Esto quiere decir que, al aumentar la temperatura, se favorece la liberación de HCl. También se puede apreciar un mayor contenido en Cl en las ceras y en el residuo sólido al aumentar la temperatura. Sin embargo, con respecto al aceite, la tendencia varía y la diferencia es mucho más significativa, siendo de 31.3 % en el caso de 500 °C y de 9.9 % en el caso de 550 °C.

Tabla 3.8. Distribución de cloro por fracciones en las reacciones de pirólisis térmica a 500 y 550 °C.

Distribución de cloro (%)	500 °C	550 °C
Gases (HCl)	1.3	2.1
Ceras	20.5	24.2
Aceite	29.1	12.3
Total condensado	49.6	36.6
Residuo sólido	49.2	61.3

Debido a que la comparación de estas reacciones es complicada por la heterogeneidad de la materia prima, se procedió a normalizar la concentración de cloro de los distintos productos según su distribución en la Tabla 3.8. Para ello, se consideró que el contenido en cloro del CSR es constante en ambos casos, de 9300 ppm. En la Tabla 3.9 se pueden observar los resultados de este estudio, representando el contenido en mg de cloro en cada fracción por cada kg de CSR.

Tabla 3.9. Contenido en cloro normalizado en los productos de pirólisis térmica a 500 y 550 °C.

Contenido en cloro normalizado (ppm)	500 °C	550 °C
Gases (HCl)	118	196
Ceras	1903	2255
Aceite	2707	1145
Total condensado	4610	3400
Residuo sólido	4572	5705

De esta forma, eliminando las diferencias entre reacciones en cuanto a la concentración de cloro inicial de la materia prima, los valores de contenido en cloro en los productos se asemejan más con respecto a los obtenidos anteriormente (Tabla 3.7). Aun así, se sigue observando que a 550 °C se obtiene un aceite con menor contenido en cloro que a 500 °C, de 1145 ppm frente a 2707 ppm respectivamente. Por ello, se concluyó que la temperatura óptima de trabajo de la pirólisis térmica de CSR es 550 °C.

3.3.4. Pirólisis catalítica

Tal y como se ha observado en los ensayos de pirólisis térmica explicados anteriormente (Figura 3.11), la producción de fracción condensable se mantenía

constante en el rango de temperaturas de 450 – 550 °C. Sin embargo, se observaba una menor concentración de cloro en el aceite a 550 °C. Así, para asegurar que la cantidad de aceite producido es máxima (producto de interés) y que su concentración de cloro es mínima (contaminante de estudio a minimizar a la entrada de la refinería) se seleccionó una temperatura de 550 °C en la etapa térmica de las reacciones de pirólisis catalítica. De esta forma, la zona inferior del reactor donde tiene lugar la pirólisis térmica del CSR se mantuvo en todas las reacciones a una temperatura fija máxima de 550 °C, con la misma rampa de calentamiento.

En este apartado, se ha evaluado la influencia del tipo de catalizador en el proceso de pirólisis de CSR. A diferencia de los ensayos de pirólisis térmica, el uso del catalizador provoca que durante el proceso se generen menos ceras y la mayor parte del producto condensado se recoja en forma de aceite. De esta forma, no se realizó una distinción en este apartado entre ceras y aceites debido a que, por la escala de trabajo en el laboratorio, el producto recogido no se podía separar. Por ello, en este apartado se engloban ambas fracciones como total condensado. Además, la materia carbonosa depositada en el catalizador durante el proceso de pirólisis se cuantifica como rendimiento a coque.

Para evaluar la influencia del catalizador, se fijó la temperatura del lecho catalítico en 450 °C y la relación catalizador / carga en 0.5 g/g. La Tabla 3.10 resume las condiciones principales a las que se ha llevado a cabo esta actividad.

Tabla 3.10. Condiciones de operación de los ensayos de pirólisis catalítica.

T. térmica (°C)	550
T. catalítica (°C)	450
Rel. cat/CSR (g/g)	0.5
Carga CSR (g)	5.0
Q _{N₂} (Nml/min)	100

Los catalizadores estudiados están basados en zeolitas (13X, 4A, USY y n-ZMS-5). Adicionalmente, se ha evaluado la arcilla atapulgita (acrónimo Ata), dentro de la familia de los filosilicatos, por ser utilizada para generar zeolitas granuladas al tener poder aglomerante. Los resultados obtenidos en estos nuevos ensayos se representan en la Figura 3.14. Además, se ha incluido la reacción de pirólisis térmica del apartado anterior a 550 °C para utilizarla como referencia.

El comportamiento de los distintos materiales respecto de los productos de reacción obtenidos presenta variaciones significativas. De nuevo, al mantener fija la temperatura de la zona térmica, el contenido en residuo sólido se mantiene en valores de entre 17 – 20 %, lo que evidencia una correcta operación.

Las fracciones que presentan un mayor interés en un proceso de pirólisis de residuos CSR de baja temperatura son el aceite y los gases. El aceite puede ser incorporado en las refinerías para producción de olefinas circulares, productos químicos o biocombustibles. Por su parte, el gas se puede utilizar como fuente energética para el

propio proceso de pirólisis o, incluso, incorporarlo a las unidades de craqueo con vapor de las refinerías y producir también olefinas circulares. En este sentido, interesa que el rendimiento a coque sea bajo para aumentar el rendimiento a estos otros productos de interés. Así, la zeolita 4A es la que presenta menores depósitos de materia carbonosa, con rendimientos a coque de 2.9 %. Esto puede ser debido a que, tal y como se explicó anteriormente, el tamaño de poro de la zeolita 4A es mucho más pequeño que el del resto de zeolitas, de aproximadamente 4Å. Por el contrario, la zeolita 13X y la atapulgita son los materiales con una mayor producción de coque, con rendimientos del 7.4 y 7.9 % respectivamente. Por su parte, las reacciones con las zeolitas USY y ZSM-5(15) dieron lugar a rendimientos a coque similares, del 4.7 y 4.9 % respectivamente.

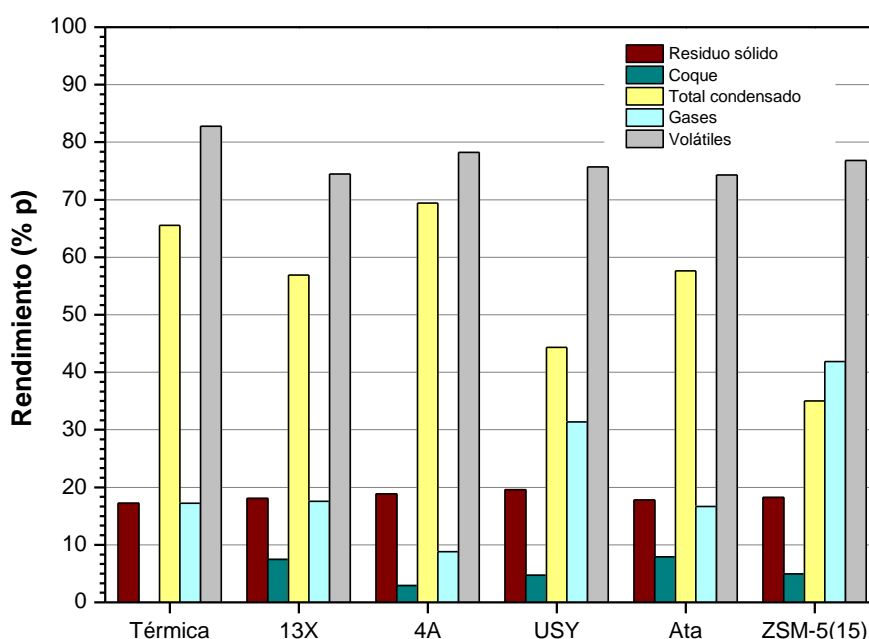


Figura 3.14. Rendimientos máxicos normalizados de los principales productos de pirólisis catalítica (temperatura zona térmica de 550 °C, temperatura lecho catalítico de 450 °C, relación catalizador / carga = 0.5, caudal de N₂ de 100 Nml/min).

Con respecto al rendimiento a total condensado, de nuevo, la zeolita 4A resultó ser la más interesante, cuya producción alcanza el valor más elevado con un 69.4 %. De esta forma, sería una zeolita prometedora para la producción de aceites en un proceso de pirólisis térmica. Por otra parte, destacan los resultados obtenidos con la arcilla atapulgita, siendo prácticamente idénticos a los de la zeolita 13X, sobre un 57 %. Por su parte, las zeolitas USY y ZSM-5(15) producen menos fracción de condensados, ya que aumentan el rendimiento a gas al favorecer el desarrollo de reacciones de craqueo. En particular, la zeolita ZSM-5(15) es la que produce una mayor cantidad de gas (rendimiento del 42 %). Así, este tipo de zeolita sería apta para procesos de pirólisis cuyo interés principal fuese la producción de componentes gaseosos.

Comparando los resultados de la evaluación de catalizadores con los de la reacción de pirólisis térmica a 550 °C, se evidencia que la generación de coque al usar un catalizador influye de manera negativa en la producción de volátiles, pues hay una

cantidad de hidrocarburos que quedan retenidos y no salen del proceso. Esto da lugar a que, al no utilizar catalizador, el contenido en los productos condensados se maximice (65.6 %), siendo el segundo dato más elevado frente a la pirólisis catalítica (excepto el caso de la zeolita 4A). De esta forma, la materia volátil recogida representa el 82.8 % del total. Estos valores indicarían que, valorando sólo el rendimiento a productos de la reacción, la incorporación de catalizadores en el proceso de pirólisis de CSR no sería beneficioso. Además, el uso de estos materiales aumentaría el OPEX de la operación, dando lugar a costes de producción superiores.

Por otra parte, con respecto a los análisis realizados a los diferentes productos de las reacciones de pirólisis catalítica, en la Figura 3.15 se puede encontrar la composición de los gases obtenidos, así como la comparación con la de pirólisis térmica a 550 °C. De esta forma, se observa que el CO₂ sigue siendo el compuesto principal en la fracción gaseosa en la mayoría de los casos. Con respecto a la pirólisis térmica, la producción de los componentes gaseosos individuales sigue una tendencia similar a la del rendimiento global de esta fracción. Así, los compuestos gaseosos presentes en la pirólisis de la zeolita 13X y de la atapulgita se asemejan a los de la pirólisis térmica, los de las zeolitas USY y ZSM-5(15) son ligeramente superiores, mientras que la zeolita 4A siempre es la que reporta un menor contenido de cualquier compuesto gaseoso.

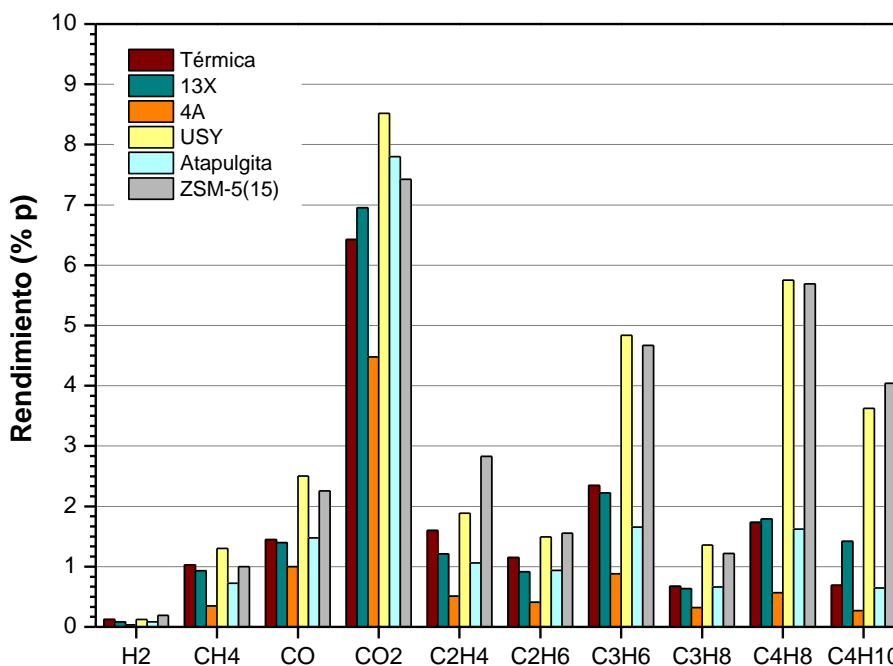


Figura 3.15. Composición de los gases producidos en las reacciones de pirólisis catalítica.

Otro parámetro importante para evaluar la calidad de los productos condensados a la hora de procesar aceites de pirólisis en las refinерías es su curva de destilación. En función del rango que presenten, los rendimientos a los productos de las unidades de los complejos industriales varían. En el caso de producción de plásticos circulares, aceites con puntos de ebullición menores, es decir, en el rango de la fracción nafta, darán un mayor rendimiento a olefinas en la unidad de craqueo con vapor. Otra de las

aplicaciones interesantes a las que se puede destinar la fracción con contenido biogénico de estos condensados es la de producción de biocombustibles avanzados debido a que proceden de residuos CSR que contienen materia con origen en la biomasa. Para ello, es interesante que sean aceites nafténicos y aromáticos. Así, según su rango de ebullición, se destinarían para producción de biogasolinas (C5 – 180 °C) o bioqueroseno (150 – 250 °C).

Por ello, se realizó un análisis de destilación simulada a los aceites obtenidos en las pruebas de pirólisis catalítica. Estas curvas se representan en la Figura 3.16.

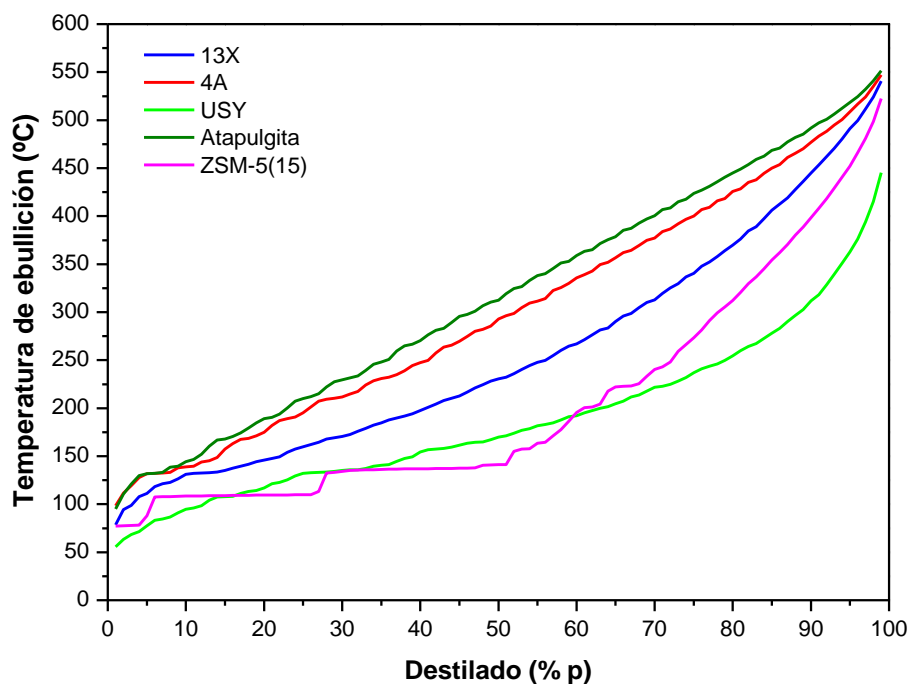


Figura 3.16. Curvas de destilación del producto condensado en pirólisis catalítica.

En primer lugar, destaca la semejanza obtenida en las curvas de destilación entre la zeolita 4A y la atapulgita. Ambas presentan fracciones de condensados más pesadas, con aproximadamente sólo el 25 % en el rango nafta. Después, se encuentra la zeolita 13X, con un 40 % de compuestos con puntos de ebullición inferiores a 195 °C. Estos tres materiales son los que produjeron mayores rendimientos a productos condensados y menores a gas. Por lo tanto, estos catalizadores son los que promueven en menor medida fenómenos de craqueo, lo que es coherente con la obtención de un producto condensado más pesado. Por otra parte, las zeolitas USY y ZMS-5(15) dan lugar a fracciones de compuestos condensados más ligeras, cuya composición en el rango de la nafta (T. ebullición < 195 °C) constituye aproximadamente el 65 %. De nuevo, este efecto coincide con un mayor craqueo en la reacción de pirólisis, debido a que son los catalizadores cuyo rendimiento a gas fue superior. Cabe destacar la curva de destilación obtenida con la zeolita ZSM-5(15), debido a que se evidencian varios intervalos con temperatura de ebullición constante. El primero se encuentra a una temperatura de ebullición de aproximadamente 77°C. Después, se observa esta tendencia a unos 109 °C, mientras que la última se encuentra a 137 °C. La primera

representa aproximadamente un 4 % del producto total, mientras que las otras dos constituyen un porcentaje mayor, de aproximadamente un 20 % en cada una de ellas. Esto quiere decir que, a diferencia del resto de productos, en este caso se generan tres compuestos puros cuya extracción podría resultar de interés. Basándonos en los puntos de ebullición, estos compuestos podrían deberse a BTX, debido a que la temperatura de ebullición es de 80.1, 110.6 y 144 °C, para el benceno, el tolueno y el xileno, respectivamente. Estos compuestos presentan un alto valor añadido como materia prima para la industria química.

El análisis elemental de los productos condensados (Tabla 3.11) muestra que, en aquellas pruebas en las que se obtuvo un producto más pesado y mayor cantidad de esta fracción, es decir, con la atapulgita y la zeolita 4A, el contenido en oxígeno es más elevado. Además, estos condensados presentan un porcentaje más bajo en carbono, por lo que la calidad de estas fracciones para producir olefinas circulares es peor. Sin embargo, con la zeolita 13X, cuyo rendimiento a productos condensados y curva de destilación fue similar a los de la zeolita 4A, se obtiene un mayor contenido en C y menor contenido en O, dando lugar a un producto con mayor poder calorífico.

Tabla 3.11. Análisis elemental del producto condensado de los ensayos de pirólisis catalítica.

Análisis elemental (%)	13X	4A	USY	Ata	ZSM-5(15)
C	84.5	78.7	86.3	78.0	87.3
H	13.4	12.8	12.6	13.2	10.8
N	1.1	1.5	1.0	1.1	0.5
S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O	0.9	7.0	0.0	7.7	1.4
Cl	0.038	0.025	0.073	0.006	0.019
PCS (MJ/kg)	45.2	41.8	45.0	42.0	43.0

Para un análisis más exhaustivo de la influencia de los catalizadores, se valoró la calidad de los productos obtenidos según su contenido en cloro, tal y como se indica en la Tabla 3.12 y se representa en la Figura 3.17. De este estudio, destaca la reducción en la concentración de cloro tanto de la fracción de gases como del condensado con respecto a la pirólisis térmica (siendo la concentración de cloro del aceite de pirólisis en este caso). De todos los ensayos realizados, la reacción con la atapulgita es la que presenta unos productos de mejor calidad, con un contenido en cloro en el gas y en el aceite de 4 y 65 ppm, respectivamente. Esto puede ser debido al contenido en Mg que presenta esta arcilla, el cual favorece la retención de compuestos clorados. Esta reducción disminuye la necesidad de procesos de post-tratamiento para poder procesar estos productos en las unidades de las refinerías, lo que confirma una de las ventajas más significativas del uso de catalizadores, ya que, además de permitir orientar las reacciones hacia productos de interés, mejoran la calidad de los mismos¹⁶⁸. Esta mejora puede ser debida a que parte del cloro queda atrapado en el catalizador y depositado sobre él en la fracción de coque.

Por otra parte, la concentración de cloro en el residuo sólido de todos los ensayos es el producto donde más se concentra este compuesto. Cabe destacar que, en la parte del reactor donde se recoge el residuo sólido es donde tiene lugar la etapa de pirólisis térmica y, por tanto, no existen modificaciones entre experimentos en la operación en este lecho. Sin embargo, se observa que el cálculo de la concentración de cloro que tendría el CSR según el cloro presente en los productos y sus rendimientos, alcanza valores bajos en un rango de entre 3443 – 5092 ppm. Estos datos estarían fuera del error calculado por la heterogeneidad del CSR, cuya concentración de cloro es de 9300 ± 3100 ppm. Por lo tanto, las diferencias observadas en el balance de Cl en los ensayos de pirólisis catalítica son mayores que en los de pirólisis térmica, tal y como se analizará posteriormente.

Tabla 3.12. Contenido en cloro (ppm) en los productos de pirólisis catalítica.

Contenido en cloro (ppm)	Térmica	13X	4A	USY	Ata	ZSM-5(15)
Gases	916	41	49	31	4	351
Total condensado	4183*	383	247	733	65	188
Coque	-	11215	2633	81	7887	82
Residuo sólido	26688	22321	16929	17659	19572	20485
CSR Calculado	7500	5092	3443	3794	4142	3950

*Referido al aceite de pirólisis.

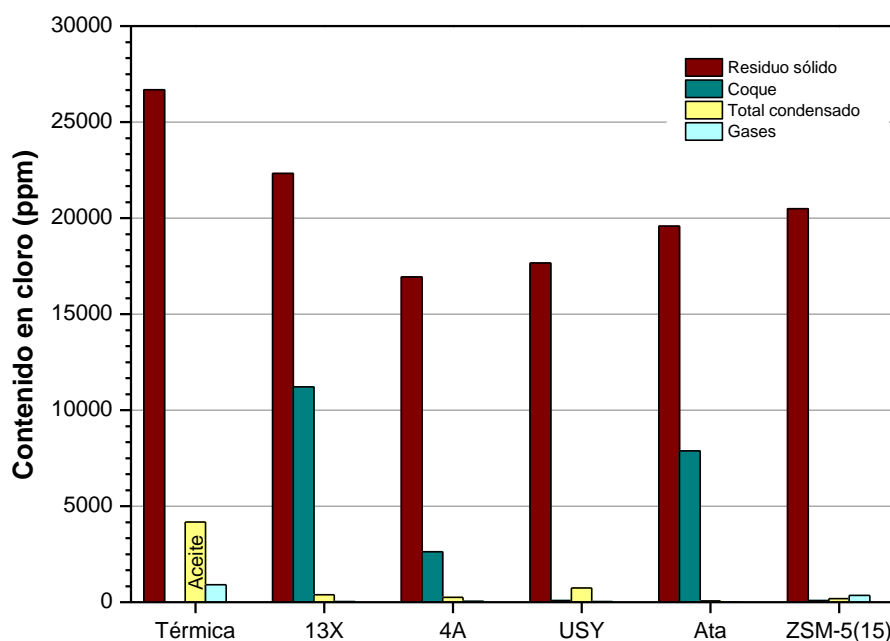


Figura 3.17. Contenido en cloro (ppm) en los productos de pirólisis catalítica.

Una vez obtenidas las concentraciones de cloro de cada uno de los productos, se realizó un balance de materia de cloro, del mismo modo que en el estudio de pirólisis térmica, para observar la distribución del mismo en los diferentes productos. Este análisis se recoge en la Tabla 3.13.

Así, se confirma que las pérdidas de Cl (Cl no detectado en ninguna de las fracciones analizadas) en las reacciones catalíticas son muy elevadas, aproximadamente entre 40 – 60 %. Que estas pérdidas sean mayores que en el caso de la pirólisis térmica puede ser debido a que el catalizador retenga cloro, permaneciendo en el material. Como se indicará dentro del capítulo 5 de esta Tesis Doctoral, estos materiales pueden actuar además como adsorbentes de cloro. Por otra parte, estas pérdidas también podrían deberse a la posible presencia de cloro en la fracción orgánica gaseosa que no se ha podido cuantificar o en el HCl que no se ha recogido en los borboteadores tras la salida del reactor.

Tabla 3.13. Distribución de cloro en los productos de las reacciones de pirólisis catalítica.

Distribución de cloro (%)	Térmica	13X	4A	USY	Ata	ZSM-5(15)
Gases	1.70	0.08	0.05	0.10	0.01	1.58
Total condensado	29.5*	2.3	1.8	3.5	0.4	0.7
Coque	**	9.00	0.83	0.04	6.71	0.04
Residuo sólido	49.5	43.4	34.4	37.2	37.5	40.2
CSR Calculado	80.8	54.8	37.1	40.9	44.6	42.5
Pérdidas	19.2	45.2	62.9	59.1	55.4	57.5

*Referido al aceite de pirólisis. **No hay fracción de coque en pirólisis térmica.

3.4. Conclusiones

En este apartado, se detallan las principales conclusiones obtenidas en el presente capítulo, así como recomendaciones de actividades para futuros trabajos. Para ello, se seguirá la misma distribución con la que se han desarrollado los resultados expuestos anteriormente.

En cuanto a la materia prima utilizada para las pruebas de pirólisis, cabe destacar que se ha trabajado con un residuo CSR real. El principal problema de utilizar este tipo de residuos es que presentan una gran heterogeneidad. Esta característica hace que, en ensayos a escala de laboratorio, donde la cantidad de residuo que se utiliza es pequeña (5 gramos en este caso), la dificultad para poder evaluar diferentes parámetros en la reacción aumenta. De esta forma, se ha observado que realizar un balance de cloro en los ensayos llevados a cabo resulta bastante complejo.

El proceso de pirólisis térmica de CSR ha demostrado que la temperatura óptima de trabajo para producción de hidrocarburos condensables se encuentra entre 450 – 550 °C. Los rendimientos obtenidos a estas temperaturas de la fracción total de condensados se encuentran en el rango entre 64 – 68 %. Por debajo de esta temperatura, la producción de materia volátil es poco importante. Por encima, ya no se produce mayor conversión del residuo sólido y, además, se favorece un mayor craqueo que disminuye el rendimiento a hidrocarburos condensables y aumenta la generación de gases. Cabe destacar que, en pirólisis térmica, la cantidad de ceras que se produce es siempre superior a la de aceite líquido a las temperaturas de operación óptimas.

Al introducir una segunda etapa, de conversión catalítica, en el proceso de pirólisis, se aumenta el fenómeno de craqueo, desapareciendo las ceras y generando más aceite. La evaluación de distintos catalizadores basados en zeolitas (13X, 4A, USY y ZSM-5(15)) y de la arcilla atapulgita ha demostrado la influencia del catalizador en cuanto a los rendimientos a productos obtenidos. La zeolita 4A es la que ha presentado un mayor rendimiento a líquido (69.4 %), mientras que la ZSM-5(15) ha generado una mayor proporción de gases (41.8 %). El uso de catalizadores da lugar a depósitos de materiales carbonosos en estos materiales (coque), en detrimento del rendimiento a aceites. Por ello, un proceso de pirólisis catalítica de CSR no mejora los rendimientos a productos condensables con respecto a la pirólisis térmica.

Sin embargo, entre las ventajas de realizar un proceso de pirólisis de CSR en dos etapas (térmica y catalítica) destaca que la calidad del aceite obtenido en cuanto a concentración de cloro es mejor. De esta forma, el producto condensado de la pirólisis térmica de CSR a 550 °C ha reportado un contenido en cloro de 4183 ppm, mientras que utilizando catalizadores, estos valores pueden alcanzar < 100 ppm (caso atapulgita). La reducción del contenido en cloro permite aumentar la cantidad de aceite de pirólisis que se podría procesar en las unidades de las refinerías.

Otras características que destacan de la pirólisis catalítica es que la composición del producto condensado varía en función del material utilizado. Esto permitiría obtener aceites con las propiedades que requiera el proceso industrial. Así, los materiales que reportan mayores rendimientos a condensados y menores a gas (4A y atapulgita) y que, por tanto, dan lugar a menos fenómenos de craqueo, generan condensados más pesados en cuanto a su curva de destilación, así como un menor contenido en carbono y mayor contenido en oxígeno. Por otra parte, las zeolitas USY y ZMS-5(15) producen condensados más ligeros, siendo los catalizadores que reportaron un mayor rendimiento a gas. Además, el catalizador afecta de manera muy significativa a las futuras aplicaciones de estos aceites, debido a la diferencia de los compuestos obtenidos.

3.5. Anexos

3.5.1. Balances de materia

Con el objetivo de validar que un experimento se ha realizado de forma correcta, se fijó el criterio de que el balance de materia global de la reacción debería cerrar por encima del 90 %. Para ello, se pesaron todos los productos sólidos y líquidos recogidos, así como las diferentes partes que conforman el reactor. Con respecto a la cantidad de gases producidos, se recogió su volumen en varios totalizadores llenos de agua, que desplazó el líquido a una probeta tarada. Así, por diferencia de pesada, se podía conocer el volumen de gases producido.

De esta forma, en ocasiones, fue necesario realizar diferentes reacciones en las mismas condiciones para dar un experimento por válido. En la Tabla 3.14 se puede

observar un ejemplo de balance de materia (en este caso, el de la reacción de pirólisis térmica a 550 °C).

Tabla 3.14. Balance de materia de la reacción de pirólisis térmica a 550 °C.

	Cantidad (g)	Rto. (%)	Rto. normalizado (%)
Residuo sólido	0.9	17.2	17.2
Ceras	2.4	47.3	52.7
Aceite	0.6	11.6	12.9
Condensables	3.0	58.9	65.5
Gases	0.8	15.5	17.2
Volátiles	3.7	74.4	82.8
Total	4.6	91.6	100.0

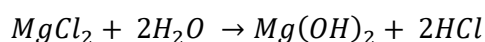
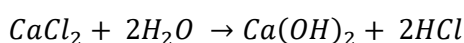
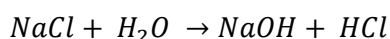
El balance de materia global para este ejemplo sumó un 91.6 %, por lo que se consideró aceptable. Esto supuso que se había perdido 0.4 g en los productos finales con respecto a la carga inicial (5 g). Cabe destacar que, en la normalización del rendimiento, no se modifica la fracción de residuo sólido porque se ha considerado que en este producto no hay pérdidas, ya que todo permanece dentro del reactor. Sin embargo, en el resto de productos existe cambio de fase, de sólido a gas, pudiendo existir fugas en las diferentes juntas de la configuración experimental o pérdidas durante la recogida de los productos. Para minimizar este error experimental, previo a los ensayos de pirólisis, se realiza un test de fugas en todo el proceso.

4. ELIMINACIÓN DE CLORO MEDIANTE EXTRACCIÓN

En el presente capítulo se estudia el proceso de extracción líquido-líquido para eliminar cloro de aceites de pirólisis de residuos plásticos. Asimismo, se profundiza en diversas actividades para optimizar la operación, destacando la evaluación de distintos disolventes, relaciones disolvente / aceite de pirólisis, y configuraciones del proceso. Además, se estudiará el escalado a planta piloto del proceso de extracción de cloro en contracorriente.

4.1. Introducción

De cara al procesado de aceites de pirólisis de residuos plásticos en los distintos complejos industriales de Repsol, se ha identificado que uno de los principales contaminantes que dificulta el poder aumentar la capacidad de procesado de estos aceites de pirólisis es el cloro. Este elemento está limitado a la entrada de las distintas unidades de la refinería, con valores específicos para cada una de ellas (Figura 1.13). Principalmente, el cloro tiene impacto en las unidades de hidrotratamiento a las que se alimentan varios de los cortes que se obtienen de la unidad de destilación atmosférica. Los efectos del cloro se producen por desactivación del catalizador y problemas de corrosión debido a la formación de cloruro de hidrógeno¹⁰⁵. El HCl procede de la hidrólisis de sales de sodio, calcio y/o magnesio a elevadas temperaturas, según se indica a continuación¹⁸⁰:



Sin embargo, las temperaturas a las que suceden estas reacciones son muy diferentes: a 175 °C comienza a hidrolizarse el MgCl₂, seguido del CaCl₂ a 260 °C, mientras que el NaCl no se hidroliza hasta los 480 °C¹⁰³.

Por otra parte, la presencia de HCl en las unidades de hidrotratamiento conlleva asociados problemas de formación de sales de NH₄Cl por reacción con NH₃. La precipitación de estas sales después de estas unidades tras enfriamiento de las corrientes que abandonan la unidad produce pérdida de carga y taponamientos posteriores.

Generalmente, los crudos de petróleo contienen agua con sales disueltas, partículas sólidas y metales¹⁸¹. La desalación de crudos antes del proceso de refinado es una operación de gran importancia a nivel industrial. En ella, se lleva a cabo un lavado con agua para eliminar estos compuestos y evitar daños en las unidades y tuberías posteriores¹⁸². Para ello, se calienta el crudo de petróleo entre 75 – 150 °C y se mezcla con un 3 – 10 %v. de agua¹⁸³. Se agita la mezcla y, después, se lleva a un decantador para separar la fase acuosa de la fase orgánica. A mayor temperatura, menor es la viscosidad del crudo y más eficaz es la separación¹⁸⁴. La velocidad de separación de estas fases se describe según la Ley de Stokes:

$$V_s = \frac{g \cdot d^2 \cdot (\rho_{agua} - \rho_{crudo})}{18 \cdot \mu_{crudo}} \quad [3]$$

donde V_s es la velocidad de separación (m/s), g es la aceleración gravitacional (m/s^2), d es el diámetro de las gotas de agua (m), ρ_{agua} es la densidad del agua (kg/m^3), ρ_{crudo} es la densidad del crudo (kg/m^3) y μ_{crudo} es la viscosidad del crudo a la temperatura de operación (Pa·s).

Durante este proceso pueden formarse emulsiones que provocan arrastre de agua a la fase orgánica. Para evitarlo, en ocasiones se añaden desemulsionantes químicos¹⁸¹. Cuando este fenómeno se lleva a cabo en la refinería, se aplica un campo eléctrico a través del decantador para unir las gotas polares de agua salada y, por lo tanto, se logra una disminución en el contenido de agua y de sal¹⁸². Este proceso normalmente se lleva a cabo en una o dos etapas de extracción en serie. El objetivo es alcanzar una concentración máxima de NaCl de 1.5 PTB (del inglés, “pound of NaCl per thousand barrels”), lo que equivale a unas 4 ppm de NaCl. De forma general, en una primera etapa se consigue eliminar el 90 %p. del contenido de sal, mientras que en una segunda etapa este porcentaje aumenta hasta el 99 %p¹⁸².

A pesar de que el desalador es un proceso convencional en las refinerías, no se tiene conocimiento de que se hayan publicado hasta la fecha artículos científicos relacionados con la eliminación de cloro en aceites de pirólisis de residuos plásticos mediante procesos de extracción líquido-líquido. De esta forma, se desconoce la eficacia que se obtendría en el desalador al alimentar aceites de pirólisis por medio de esta unidad en las refinerías, debido a que el cloro presente en este tipo de nuevas alimentaciones puede tener distinta naturaleza que el de los crudos, donde principalmente son cloruros inorgánicos.

Por todo ello, el presente trabajo tiene como objetivo profundizar en el conocimiento de una técnica simple y convencional, como es un proceso de extracción líquido-líquido, pero aplicada a resolver un problema de interés actual. Así, se busca mejorar la calidad de aceites de pirólisis de residuos plásticos, disminuyendo su contenido en cloro, para poder procesarlos directamente en las unidades de HDS o Steam Cracker de las refinerías. Adicionalmente, se pretende obtener información suficiente para asegurar el correcto funcionamiento de los desaladores con este tipo de materias primas cuando la alimentación se realice a través de la unidad de carga de los crudos de petróleo.

Es preciso resaltar que existen numerosos artículos sobre el uso de líquidos iónicos en corrientes de hidrocarburos como disolventes en procesos de extracción con resultados muy prometedores en cuanto a, por ejemplo, eliminación de S y N o de compuestos orgánicos^{156–158}. Sin embargo, para este trabajo, no se ha estudiado el uso de líquidos iónicos como disolventes debido a que se ha considerado que son disolventes bastante costosos y que requerirían de un difícil procedimiento de regeneración posterior para su recuperación, dando como resultado un proceso de extracción económicamente inviable.

4.2. Materiales y procedimiento experimental

4.2.1. Aceites de pirólisis

A lo largo del presente capítulo, se han analizado diferentes aceites de pirólisis (AP) para observar la influencia de la procedencia de los mismos en el proceso de extracción de cloro. Cabe destacar que todos los aceites de pirólisis utilizados proceden de procesos industriales de pirólisis térmica a partir de la fracción de plásticos de residuos sólidos urbanos. Estos aceites han sido adquiridos por Repsol de diferentes suministradores que operan a escala industrial a nivel nacional. Por lo tanto, son muestras representativas de aceites de pirólisis que se encuentran actualmente en el mercado.

Las diferencias entre los suministradores de aceites de pirólisis en cuanto al sistema de reacción, condiciones de operación y composición de la materia prima, dan lugar a productos de aceites de pirólisis de diferentes calidades. Es preciso indicar que los aceites de pirólisis A y B proceden del mismo suministrador, pero se producen en plantas con ubicaciones distintas dentro del territorio nacional. Este hecho hace que las calidades también sean distintas, pues las capacidades de operación de las plantas varían. Por otra parte, el aceite de pirólisis C es el único que se obtiene mediante un proceso de pirólisis en continuo, mientras que los demás se generan a partir de operaciones por cargas. Además, el aceite de pirólisis D es una mezcla al 50/50 del aceite de pirólisis B con un aceite de pirólisis de otro suministrador, también con tecnología de pirólisis por cargas.

4.2.2. Disolventes

Previamente a los ensayos del proceso de extracción de cloro, se han evaluado diferentes disolventes. Su elección se ha basado en la literatura de extracción de aceites de pirólisis, tanto procedentes de residuos plásticos, de biomasa o residuos orgánicos¹⁸⁵, como en el conocimiento del refinado de combustibles¹⁸⁶. En base a este estado del arte, se decidió probar los siguientes disolventes: agua milli-Q debido a que el agua sería uno de los disolventes más baratos y fáciles de obtener, agua de red para observar diferencias con respecto al agua milli-Q, varias disoluciones acuosas mediante el uso de una base débil como el bicarbonato sódico y una base fuerte como la sosa al 2 %p., ácido fosfórico al 5 %p.¹⁸⁶ como disolvente ácido, y diferentes disolventes orgánicos, como el ácido acético (ácido orgánico débil) en relación volumétrica agua / ácido acético 1:1 (que corresponde con un 51 %p. de ácido acético), el ácido oxálico (un ácido orgánico fuerte) al 5 %p., y el ácido cítrico al 5 %p. que se utiliza en el desgomado de aceites vegetales para eliminar fosfolípidos. Estas concentraciones preliminares se han modificado en algunos apartados del presente capítulo para profundizar en determinados estudios.

En la Tabla 4.1 se indican algunas características de los diferentes disolventes utilizados.

Tabla 4.1. Características de los disolventes.

Disolvente	Suministrador	Nº registro CAS	Pureza (%p.)
Ácido acético	Fluka	64-19-7	≥ 99.8
Ácido cítrico	Scharlau	77-92-9	Extra puro
Ácido oxálico	Sigma-Aldrich	6153-56-6	≥ 99.0
Ácido fosfórico	Sigma-Aldrich	7664-38-2	≥ 99.0
Hidróxido de potasio	Scharlau	1310-58-3	Grado reactivo
Bicarbonato sódico	Scharlau	144-55-8	Grado reactivo
Hidróxido de sodio	Shcarlau	1310-73-2	Grado reactivo

Por otra parte, el agua de red utilizada presenta la calidad requerida por el Canal de Isabel II de la Comunidad de Madrid en el año 2022¹⁸⁷.

4.2.3. Técnicas analíticas

Cada aceite de pirólisis evaluado en el presente trabajo, así como las correspondientes soluciones acuosas del proceso de extracción, se han caracterizado por diferentes técnicas analíticas con el objetivo de conocer sus principales propiedades fisicoquímicas y poder evaluar las diferentes pruebas de extracción de cloro. En la Tabla 4.2 se recogen las propiedades analizadas de los diferentes productos de este capítulo, así como el método de laboratorio que se ha seguido, las unidades de medida y los dispositivos experimentales utilizados en cada caso.

Tabla 4.2. Técnicas analíticas utilizadas para caracterización de fracciones líquidas.

Propiedad	Método	Unidades	Dispositivos experimentales
Densidad 15 °C	ASTM D4052	g/ml	Densímetro ISL VIDA 40
Viscosidad 40 °C	ASTM D445	cSt	Viscosímetro automático Cannon CAV-2100
Contenido en azufre	ASTM D5453	ppm	Mitsubishi NSX2100V
Contenido en nitrógeno	ASTM D4629	ppm	Mitsubishi NSX2100V
Contenido en cloro	ASTM D7536	ppm	Clora 2XP XOS
Contenido en flúor y bromo	ASTM D7359	ppm	Módulo de combustión y CI 930 Metrohm
Contenido en metales	ASTM D5185	ppm	ICP-OES Spectro Arcos
Contenido en asfaltenos	IFP 9313	ppm	Espectrómetro UV/Vis PerkinElmer Lambda 2S
Residuo microcarbonoso	ASTM D4530	%p.	MCRT-160 Alcor
Número de neutralización	ASTM D664	mg KOH/g	Thermotrode Mettler Toledo
Contenido en agua	Karl-Fischer	ppm	758 KFD Titrino Metrohm
Índice de dienos	UOP 326-08	g/100g	17 DMS Titrino Methrom
Destilación simulada	ASTM D2887	%p.	Cromatógrafo de gases Bruker 450
PIONA	Método interno (Repsol)	%p.	Cromatógrafo de gases 7890 GC Agilent Technologies y espectrómetro de masas LECO Pegasus

4.2.4. Procedimiento experimental

En primer lugar, el estudio de extracción de cloro de aceites de pirólisis se basó en ensayos llevados a cabo en el laboratorio. Posteriormente, se realizó el escalado a planta piloto en una columna de extracción líquido-líquido en contracorriente para la operación de extracción de cloro con agua de red.

4.2.4.1. Ensayos en laboratorio

Las pruebas realizadas en el laboratorio se pueden diferenciar en los siguientes seis bloques:

1. Estudio de la capacidad de extracción de cloro con diferentes disolventes.
2. Eliminación de cloro en función del rango de corte del aceite de pirólisis.
3. Estudio de la influencia del pH del disolvente.
4. Estudio del efecto de la relación agua / aceite de pirólisis.
5. Evaluación de la configuración del sistema de extracción: en serie o contracorriente.
6. Influencia de la procedencia del aceite de pirólisis.

El proceso de extracción se realizó mediante un embudo decantador, generalmente a temperatura ambiente (20 – 25 °C) y presión atmosférica, y una relación disolvente / aceite de pirólisis de 2:1. De esta forma, se mezclaron 200 ml de disolvente con 100 ml de aceite de pirólisis y se agitó la mezcla manualmente durante 1 minuto. Posteriormente, se dejó decantar durante 30 minutos, comprobando previamente la nítida distinción de las fases como indicador de la correcta separación de las mismas de forma casi instantánea.

Tras el proceso de extracción, se analizó el contenido en cloro en el efluente orgánico para poder determinar la capacidad de reducción de cloro de los diferentes ensayos. Posteriormente, se realizó una segunda extracción en un tubo de centrífuga, con 15 ml del aceite refinado y 30 ml de agua, para evaluar si todavía el producto contenía cloro hidrosoluble que pudiera ser extraído o si ya se había alcanzado la máxima reducción. Se agitó la mezcla durante 1 minuto de forma manual y se centrifugó durante 5 minutos para separar las fases. A continuación, se analizó de nuevo el cloro en la fase orgánica para evaluar el contenido en cloro total extraído.

Adicionalmente, en determinados casos se estudió la capacidad de arrastre de algunos metales (Si y Fe) y el porcentaje de agua en la fase orgánica, analizando el producto refinado de los diferentes ensayos.

Por otra parte, en la fracción acuosa se analizó la evolución del pH y la demanda química de oxígeno (DQO) final. Monitorizar estos parámetros es importante debido a que las aguas generadas se procesarían posteriormente en las unidades de tratamiento de aguas residuales (TAR) de los diferentes complejos industriales de Repsol.

Cabe destacar que, dentro del apartado 4.3.6, se siguieron esquemas de trabajo distintos a los anteriores procesos de extracción de una sola etapa en discontinuo. El procedimiento experimental del proceso de extracción en serie se muestra en la Figura 4.1, mientras que el del proceso de extracción en contracorriente se recoge en la Figura 4.2. En ambas figuras, cada rombo representaría una etapa de extracción, realizada en un embudo-decantador, según el procedimiento experimental que se ha explicado anteriormente.

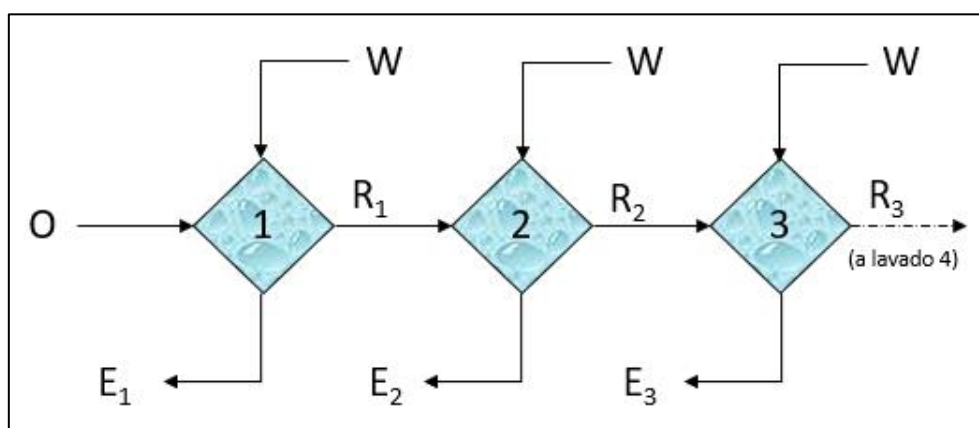


Figura 4.1. Procedimiento experimental de lavados en serie en el laboratorio.

A continuación, se detalla la nomenclatura utilizada respecto de las corrientes de entrada y salida del proceso de extracción:

- O: aceite de pirólisis fresco.
- R: refinado (fase orgánica después de la extracción).
- W: agua fresca.
- E: extracto (fase acuosa después de la extracción).

En los lavados en serie se utilizó agua milli-Q como disolvente y se estudió la influencia de la relación agua / aceite de pirólisis con este esquema de operación. Para ello, se estudiaron 3 lavados en serie cuando la relación agua / aceite era elevada (caso 2:1) y 7 lavados en serie con la relación más baja (caso 0.1:1). Este procedimiento se ha llevado a cabo con el fin de intentar reducir el consumo de agua en el proceso, pero tratando de no afectar a la capacidad de extracción de cloro. Por ello, al disminuir la relación disolvente / carga utilizada, se aumenta el número de etapas de extracción en el estudio.

Por otra parte, cabe indicar que, para las pruebas en contracorriente, se ha simulado un proceso de extracción en contracorriente en 2 etapas en el laboratorio. Para ello, lo que se pretende simular en cada etapa de lavado es: o bien la parte inferior de

una columna de extracción L-L, donde se mezclaría el aceite fresco con el extracto (agua que ya ha estado en contacto con aceite de pirólisis), o la parte superior de la columna, donde el refinado (aceite de pirólisis que ya ha estado en contacto con agua) se mezcla con la corriente de agua fresca. En la Figura 4.2 se recoge un esquema explicativo del proceso de operación en continuo de la columna de extracción L-L en contracorriente que se ha querido simular a escala laboratorio con diferentes etapas de extracción por cargas.

Así, el objetivo de la Simulación 1 es obtener una primera corriente de extracto que se utilice en sustitución de la corriente de agua fresca en la primera etapa de la Simulación 2. De esta manera, en esta etapa se obtiene una primera corriente de refinado que ya ha estado en contacto con una corriente de extracto en vez de con agua fresca. Este refinado se lleva, por tanto, a la segunda etapa, donde se mezcla con agua fresca, produciendo la primera corriente de refinado de dos etapas de extracción. Además, se genera una nueva corriente de extracto que se lleva a la Simulación 3 para realizar el mismo procedimiento. El equilibrio de la columna simulada se alcanza cuando dos productos refinados consecutivos, tras dos etapas de extracción L-L, presentan una concentración de cloro similar. Así, ese valor de cloro representa la concentración mínima que se puede conseguir con un proceso de extracción L-L en contracorriente en 2 etapas.

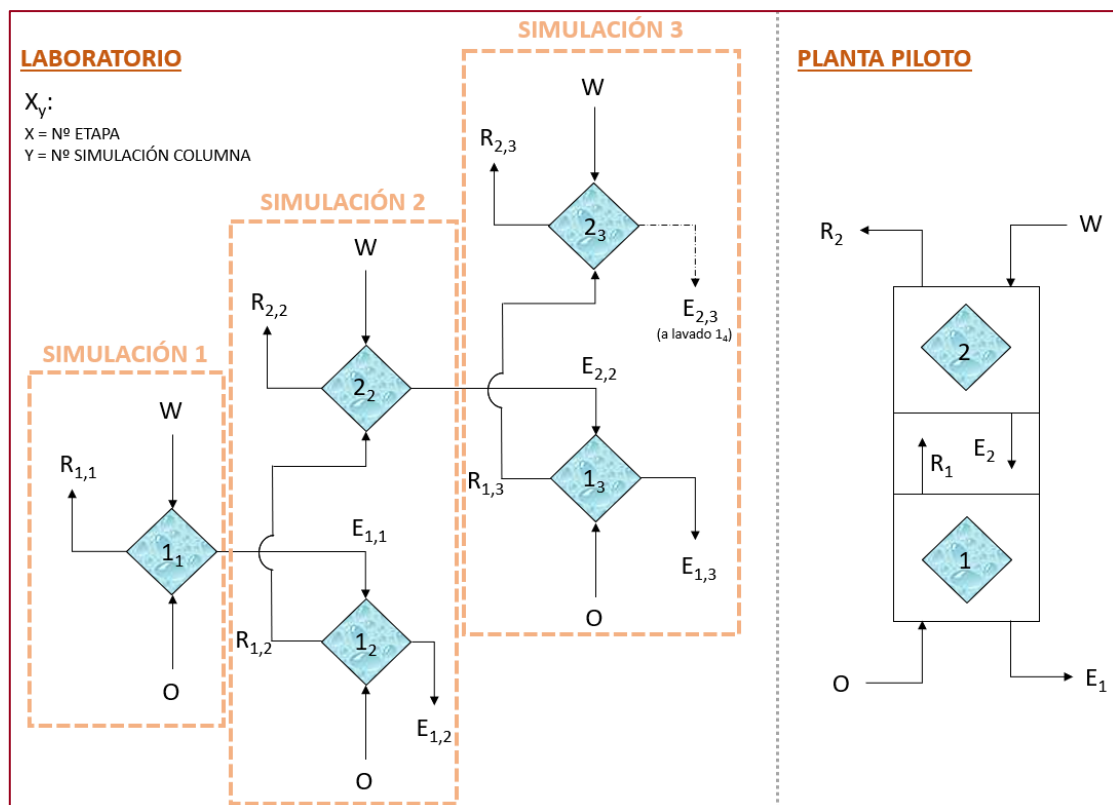


Figura 4.2. Procedimiento experimental de lavados en contracorriente en el laboratorio. Simulación de una columna de extracción en 2 etapas.

Para este estudio, de nuevo se utilizó agua milli-Q como disolvente y se varió la relación agua / aceite de pirólisis (2:1 y 0.1:1).

4.2.4.2. Pruebas en planta piloto

Tras los resultados de extracción de cloro obtenidos a escala de laboratorio en las actividades anteriores, se aborda el estudio en una columna de extracción líquido-líquido en contracorriente y en continuo disponible en las instalaciones de Repsol Technology Lab. Esta planta piloto consta de una columna de acero inoxidable dotada de agitación mediante 10 rotores a lo largo de la columna.

En la Figura 4.3 se puede observar un esquema simplificado de la columna de extracción utilizada. A continuación, se indican las características principales de la operación llevada a cabo:

- Columna para operación en continuo en contracorriente con tres zonas diferenciadas: zona intermedia con agitación mecánica, zona superior para separación del refinado y zona inferior para separación del extracto. La altura de la zona agitada es de 1.1 m, mientras que la altura total de la columna es de 2.9 m. El diámetro interno de la columna es de 33 mm.
- La columna está encamisada con aceite para mantenimiento de la temperatura de operación deseada: en este estudio se ha trabajado a temperatura ambiente, entre 20 – 25 °C.
- Agitación mecánica mediante un eje provisto de 10 agitadores separados entre sí por una distancia de 10 cm. Velocidad de agitación 200 – 300 rpm.
- El espacio entre rotores está ocupado por relleno metálico con el fin de favorecer la transferencia de materia entre las gotas de aceite que ascienden de la zona de agitación inferior y el disolvente que desciende de la zona de agitación superior.
- El caudal de alimentación global de la columna es de 2500 g/h, definido como el caudal de aceite y el caudal de disolvente (agua) según la relación disolvente/carga utilizada.
- El disolvente (agua) se bombea desde su depósito de almacenamiento (T-01) por medio de una bomba (P-01) hasta la parte superior de la columna. De modo análogo, el aceite se bombea desde el tanque de carga (T-02) por medio de una bomba (P-02) hasta la parte inferior de la zona intermedia de la columna. En la columna, el disolvente, al tener mayor densidad que la carga, fluye en sentido descendente, al contrario que la corriente de aceite.
- Existe una interfase donde se produce la mezcla entre la carga y el disolvente. Es fundamental que este nivel se mantenga siempre controlado en una zona limitada de la columna y por encima de la entrada de aceite. Si el nivel baja

excesivamente, disminuye el rendimiento de la operación y, si sube demasiado, la mezcla aceite-disolvente puede salir por cabeza.

- El caudal de refinado y extracto se regulan mediante la altura de la interfase controlada por la señal de un transmisor del nivel de onda guiada (LT-01). Dicho equipo se encuentra instalado en un tubo secundario situado a la altura de la parte superior de la columna, paralelo a la misma y conectado a ésta por dos puntos. A partir de la señal de este transmisor de nivel, a través de un controlador (LIC-01), se actúa sobre una válvula de control neumática que mantiene el nivel en el valor deseado por medio de la regulación de su apertura, permitiendo aumentar o disminuir el caudal de extracto que se desaloja por el fondo de la columna. El caudal de refinado se obtiene por rebosamiento en cabeza de columna. Ambas corrientes se recogen de forma continua en sendos depósitos independientes (T-03/04) que permiten la cuantificación de caudales necesarios para el balance de materia, así como la disponibilidad de muestra para la realización de los análisis requeridos.

Cabe destacar que, tras los ensayos en el laboratorio en los cuales no se observaron diferencias significativas entre el uso de agua de red y agua milli-Q en cuanto a reducción de cloro, para las pruebas en planta piloto se utilizó agua de red. Así, se consigue simplificar la operación debido a que el consumo de agua para estas pruebas es elevado. Además, el uso de agua de red se asemeja más a la operación que se llevaría a cabo en un proceso real con vistas a poder realizar este proceso a escala industrial.

Por otro lado, en esta columna se han utilizado los aceites de pirólisis A y B que se habían estudiado previamente en las pruebas de laboratorio. De esta forma, se ha evaluado el efecto de reducción de cloro de aceites de pirólisis de residuos plásticos producidos por el mismo suministrador, pero en plantas diferentes. Así, se estudiarán distintas calidades de materias primas, con diferencias significativas en cuanto a propiedades y contenido en cloro.

Para los estudios de evaluación del proceso de extracción de cloro en la columna en contracorriente con distintas cargas, se han mantenido las mismas condiciones de operación en todos los ensayos realizados, variando la relación volumétrica agua / aceite de pirólisis. El resto de condiciones se mantuvieron fijas durante toda la experimentación: temperatura ambiente (20 – 25 °C), presión atmosférica y caudal global 2500 kg/h. La Tabla 4.3 resume las condiciones de operación utilizadas en las pruebas en planta piloto.

Tabla 4.3. Condiciones de operación de la columna de extracción L-L.

Temperatura (°C)	20 – 25
Presión (bar)	Atmosférica
Caudal global agua + AP (g/h)	2500
Relación agua/AP (ml/ml)	4:1 ; 3:1 ; 2:1 ; 1:1 ; 0.5:1 ; 0.1:1

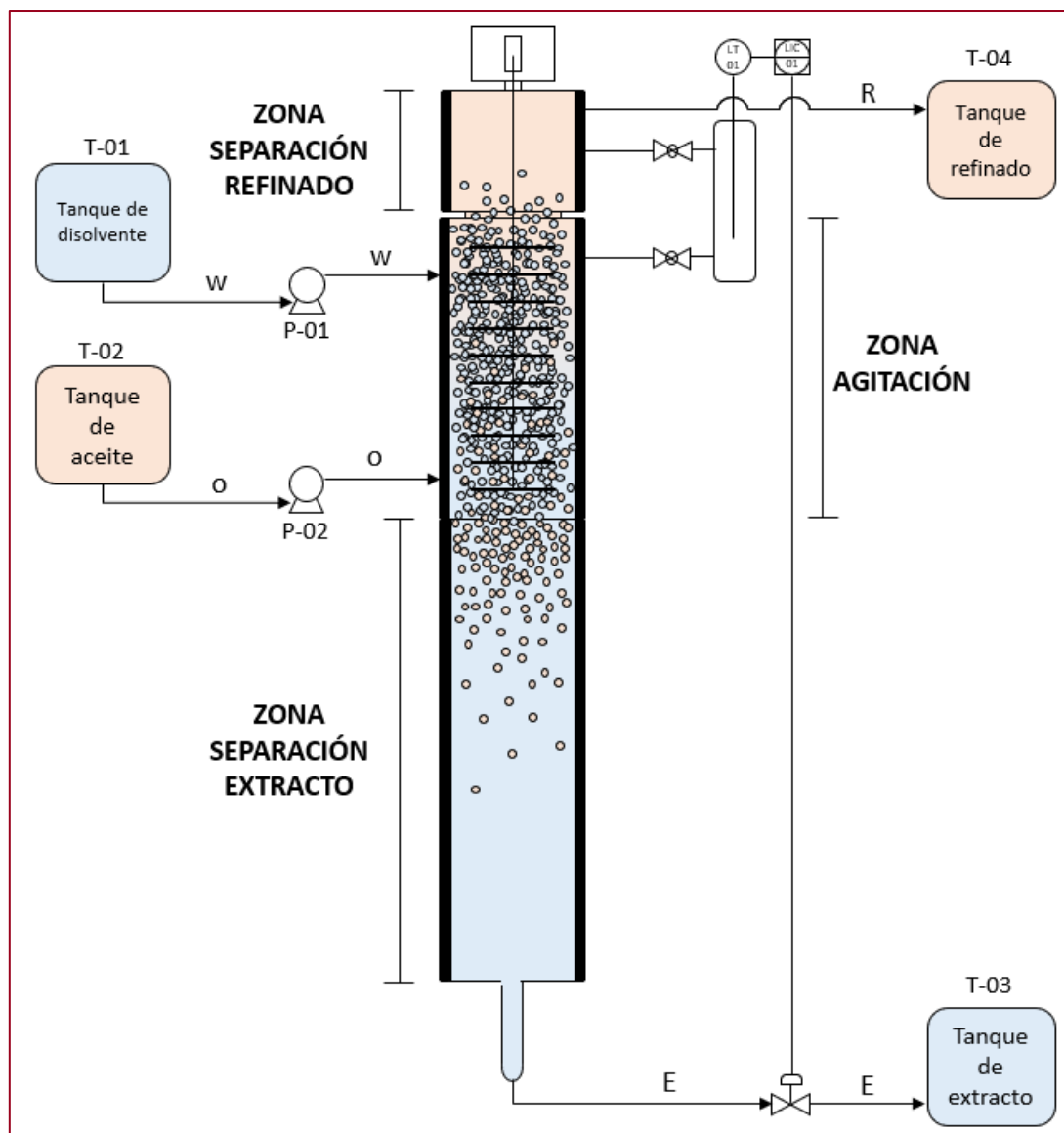


Figura 4.3. Esquema de la columna de extracción L-L de la planta piloto de Repsol Technology Lab.

Tras el proceso de extracción, tanto la fase acuosa como la fase orgánica han sido analizadas para su posterior estudio. La fase orgánica (refinado) se caracterizó según análisis de cloro total, número de neutralización, contenido en agua y contenido en metales (Si y Fe). Por otra parte, en la fase acuosa (extracto) se ha evaluado el valor de pH y la DQO.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Caracterización de los aceites de pirólisis

En primer lugar, se ha realizado una caracterización completa del aceite de pirólisis A para conocer en detalle tanto composición como contaminantes presentes en el mismo (Tabla 4.4). Estos análisis son muy importantes para determinar la eficacia en el proceso de extracción de cloro. Se ha querido profundizar muy en detalle en la

caracterización de esta materia prima debido a que es el aceite de pirólisis sobre el que se va a centrar principalmente el estudio de este capítulo.

Tabla 4.4. Propiedades del aceite de pirólisis de residuos plásticos A.

Análisis	Norma	Aceite de pirólisis A	
Densidad, 15 °C (g/ml)	ASTM D4052	0.7867	
Viscosidad, 20 °C (cSt)	ASTM D445	2.4392	
Contenido en azufre (ppm)	ISO 20846	52	
Contenido en nitrógeno (ppm)	ASTM D4629	775	
Asfaltenos (ppm)	IFP9313	< 100	
Residuo microcarbón (%p.)	ASTM D4530	0.01	
Número de neutralización (mg KOH/g)	ASTM D664	0.83	
Contenido en cloro (ppm)	ASTM D5453	547	
Contenido en fluor (ppm)	ASTM D7359	3.3	
Contenido en bromo (ppm)	ASTM D7359	< 1	
Análisis Metales (ppm)		ASTM D5185	
Al	< 0.4	Mg	0.105
Ba	< 0.03	Mn	< 0.02
B	< 0.2	Mo	< 0.5
Cd	< 0.03	Ni	< 0.2
Ca	< 0.1	Ag	0.144
Zn	0.2	Pb	< 0.6
Cu	< 0.04	K	1.0
Cr	< 0.2	Si	39.0
Sn	< 0.22	Na	< 0.3
P	1.08	Ti	< 0.07
Fe	3.01	V	< 0.04
Análisis elemental (%p.)		ASTM D5291	
		C	85.2
		H	13.4
		N	0.3
		S	< 0.1
		O (calculado)	1 - 1.1
PIONA (%p.)		GCxGC	
	Parafinas	46.7	
	<i>n</i> -Parafinas	29.8	
	<i>iso</i> -Parafinas	16.9	
	Naftenos-Olefinas	44.2	
	Aromáticos	8.8	
	Diaromáticos	0.3	
	Triaromáticos + Tetraaromáticos	0.0	

De esta forma, se puede observar que el aceite de pirólisis A presenta unos valores de densidad y viscosidad en el rango de una mezcla de diésel-gasolina (densidad típica del diésel = 0.83 g/ml y de la gasolina = 0.74 g/ml; viscosidad habitual de la gasolina 95 de Repsol a 20 °C =s 0.5 – 0.7 cSt, mientras que los valores de la especificación del diésel de automoción se encuentran entre 2 – 4.5 cSt). Por otra parte,

el contenido en azufre de 52 ppm y en nitrógeno de 775 ppm son valores aceptables, puesto que estos aceites se someterán posteriormente a etapas de hidrogenación en las refinerías. Además, el bajo contenido en asfaltenos (< 100 ppm) y de residuo microcarbón (0.01 %p.) indican que no presenta compuestos de muy alto peso molecular difíciles de hidrogenar que puedan dar lugar a la formación de coque en los reactores. En cuanto a la acidez de la muestra, el valor del número de neutralización es de 0.83 mg KOH/g, dentro del rango comúnmente aceptado en las refinerías (límite máximo 5 mg KOH/g), sin causar problemas de corrosión en la unidad de entrada.

Respecto al contenido en metales, cabe destacar que el metal mayoritario es el silicio, con 39 ppm, el cual podría proceder o bien del uso de derivados de siliconas como aditivos en muchos productos plásticos¹⁸⁸ o de arrastre de arenas en los residuos, lo cual conlleva altas concentraciones de silicio en las materias primas. Por otra parte, se detectan 3 ppm de Fe que podrían proceder del propio reactor de pirólisis. De esta forma, la muestra no presenta concentraciones de metales preocupantes para procesar en la refinería, cumpliendo con la especificación de entrada a los complejos industriales de Repsol.

En cuanto al análisis elemental del aceite, conocer en detalle el contenido en C, H, N, S y O del producto es interesante debido a que está relacionado con la composición del residuo del que procede. En este caso, es un producto con bajo contenido en N, S y O, lo que quiere decir que el aceite está compuesto fundamentalmente por hidrocarburos. De esta forma, el residuo utilizado para su producción deben ser poliolefinas (polietileno y polipropileno, principalmente).

El análisis PIONA indica la naturaleza de los compuestos del aceite de pirólisis. Como se puede observar, este aceite es principalmente una mezcla de parafinas (46.7 %p.) y naftenos-olefinas (44.2 %p.), con un contenido menor en compuestos aromáticos (8.8 %p.).

Por otra parte, cabe destacar que el contenido en cloro es de 547 ppm, valor demasiado alto que no cumple con la especificación de entrada al desalador de los complejos industriales de Repsol (límite máximo 200 ppm, Figura 1.13). Para profundizar en los compuestos clorados presentes en el aceite de pirólisis, se ha realizado una destilación atmosférica de 20 litros del aceite de pirólisis A (columna de destilación PILODIST 100 CC), recogiendo productos a diferentes cortes de rango de ebullición. Posteriormente, se ha analizado el contenido en cloro total en cada una de las fracciones y se ha realizado una extracción en el laboratorio con agua con una relación agua / aceite de pirólisis de 2:1. De esta forma, se ha obtenido la distribución de cloro en función de la temperatura de ebullición del aceite de pirólisis y en función del tipo de cloro, diferenciando entre cloro total, cloro hidrosoluble y cloro no hidrosoluble. Esta distribución se muestra en la Figura 4.4.

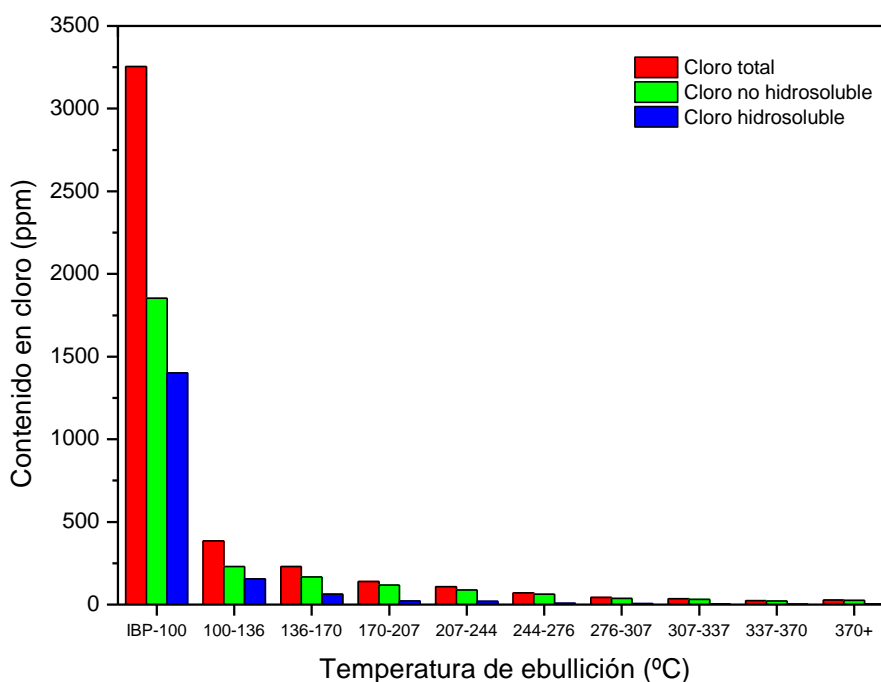


Figura 4.4. Distribución de cloro en el aceite de pirólisis A.

Como se puede observar, la concentración de cloro es mayor cuanto más ligera es la fracción del aceite de pirólisis. Esto quiere decir que los compuestos clorados presentes corresponden a moléculas de cadena corta, con puntos de ebullición bajos. Además, el porcentaje de cloro hidrosoluble de cada una de las fracciones disminuye a medida que las fracciones del aceite de pirólisis son más pesadas. Por tanto, en esos rangos de ebullición más elevados, adicionalmente a que la concentración de cloro es menor, las especies cloradas no son solubles. Por lo tanto, las moléculas cloradas que se concentran en las fracciones más pesadas son compuestos bastante apolares.

A partir de los rendimientos de cada una de las fracciones en el proceso de destilación, se han calculado los porcentajes reales de distribución de cloro en las mismas con respecto al contenido en cloro total de la fracción completa (Tabla 4.5). Así, se ha obtenido que el 78.1 %p. del cloro total se concentra en la fracción ligera hasta los 100 °C de punto de ebullición, dando lugar a porcentajes similares si se diferencia entre cloro no hidrosoluble y cloro hidrosoluble. Esto corresponde con 427 ppm de cloro presentes en la fracción más ligera de las 547 ppm de la fracción completa. Posteriormente, a medida que aumenta el punto de ebullición, se observa que el porcentaje de cloro de cada fracción con respecto al cloro del aceite completo va disminuyendo, llegando incluso a valores inferiores al 1 %p. en las fracciones con puntos de ebullición por encima de los 276 °C.

Para un mayor conocimiento de la composición del aceite, se realizó la curva de destilación simulada mediante la norma ASTM D2887¹⁸⁹ que se muestra en la Figura 4.5. En ella, se puede observar que el punto inicial del aceite de pirólisis utilizado es de 23 °C y el punto final de 420 °C. Esto indica el amplio rango de compuestos presentes

ELIMINACIÓN DE CLORO MEDIANTE EXTRACCIÓN

en el aceite, desde cadenas de átomos de carbono C5 hasta C29. Por tanto, la muestra está constituida por una mezcla de compuestos típicos dentro de un rango nafta-diésel.

Tabla 4.5. Concentración y porcentaje de la distribución de cloro del aceite de pirólisis A.

Fracción	IBP-100	100-136	136-170	170-207	207-244	244-276	276-307	307-337	337-370	370+
Concentración (ppm)										
Cl total	427	53	22	14	7	8	5	4	4	3
Cl no hidrosoluble	233	30	16	11	5	7	4	3	3	3
Cl hidrosoluble	194	23	6	3	2	1	1	1	0	0
Distribución (%p.)										
Cl total	78.1	9.7	4.1	2.5	1.2	1.6	0.8	0.7	0.7	0.6
Cl no hidrosoluble	73.8	9.6	4.9	3.5	1.6	2.3	1.2	1.0	1.1	0.9
Cl hidrosoluble	84.6	9.9	2.8	1.0	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1	0.2

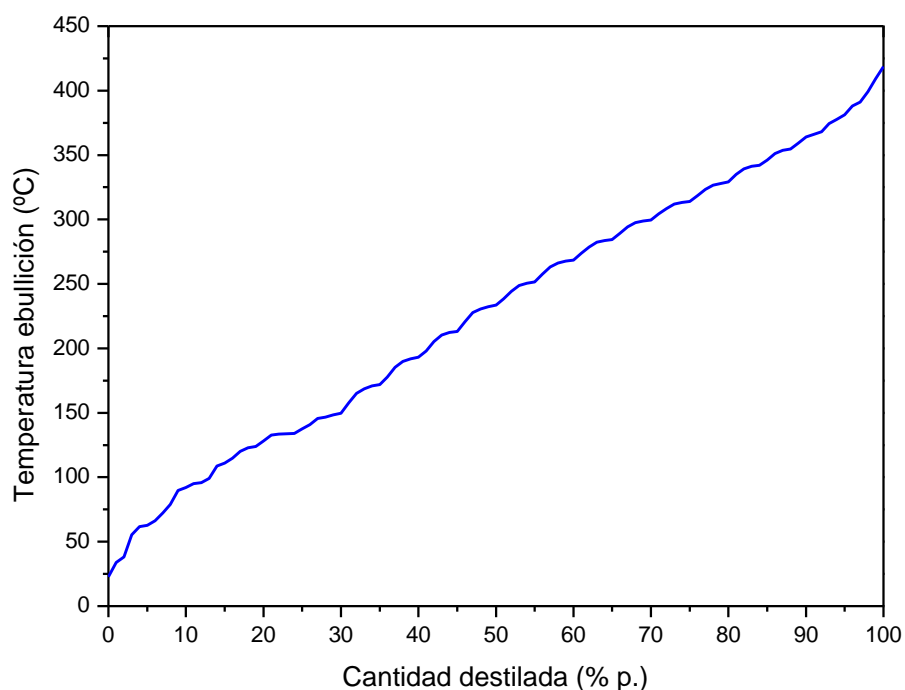


Figura 4.5. Curva de destilación simulada (ASTM D-2887¹⁸⁹) del aceite de pirólisis A.

En este punto, cabe indicar que se ha intentado la determinación de especies de cloro presentes en el aceite de pirólisis A mediante GC-MS. Sin embargo, este análisis es de alta complejidad debido principalmente a que la concentración de cloro no es elevada (en el rango de cientos de ppm) y, además, puede deberse a una combinación de diferentes especies de cloro, lo que dificulta su seguimiento. Por este motivo, no se pudo llevar un control más detallado de qué compuestos clorados son los que se eliminan tras un proceso de extracción.

Para el estudio del apartado 4.3.3, en el que se evaluó la capacidad de extracción de cloro en función de si la carga utilizada corresponde a la fracción nafta o diésel del aceite de pirólisis A, se realizó una destilación del aceite hasta los 195 °C. De esta forma, se obtuvieron las dos fracciones necesarias para el estudio. En la Tabla 4.6, se muestra

la concentración de cloro de estos dos nuevos productos, así como la comparación con el rango completo del aceite.

Tabla 4.6. Características de las fracciones del aceite de pirólisis A.

Fracción	Rango completo	Nafta (< 195°C)	Diésel (> 195°C)
Representación (%p.)	100	40	60
Densidad, 15 °C (g/ml)	0.7867	0.7465	0.8122
Viscosidad, 20 °C (cSt)	2.4	0.70	5.8
Cloro total (ppm)	547	1294	56.3
Contenido en Si (ppm)	39.0	108.0	12.1
Contenido en Fe (ppm)	3.01	0.59	4.69
Destilación simulada (%p.)	Temperatura de ebullición (°C)		
Punto inicial	22.7	28.4	177.0
1	33.9	30.8	188.3
5	62.6	57.3	206.3
10	92.0	64.3	216.8
30	149.6	98.6	268.3
50	233.5	129.0	303.8
70	299.7	147.0	344.1
90	364.1	174.1	385.0
95	381.3	189.6	401.7
99	409.4	197.6	443.5
Punto final	418.6	207.7	471.7

En primer lugar, la densidad y la viscosidad de las distintas fracciones son parámetros que afectan al proceso de extracción (Ley de Stokes, ecuación 3). De ellos, destaca la diferencia significativa en los valores de viscosidad: 5.8 cSt para el diésel y de 0.7 cSt para la nafta. Además, también existen diferencias en las densidades: 0.8122 g/ml para el diésel y 0.7465 g/ml para la fracción nafta. Estos resultados indican que la separación de las fases tras el proceso de extracción se realizará con una mayor dificultad en la fracción diésel.

Por otra parte, tal y como se esperaba por el estudio de distribución de cloro realizado anteriormente (Figura 4.4), el cloro se concentra principalmente en la fracción ligera, con un contenido de 1294 ppm, correspondiendo esta fracción al 40 %p. del total del aceite de pirólisis. Por otra parte, en la fracción pesada, el contenido en cloro disminuye hasta las 56.3 ppm, representando el 60 %p. del total del aceite de pirólisis. De esta forma, en la fracción nafta se concentraría prácticamente el 94 %p. del cloro, mientras que la fracción diésel sólo contendría el 6 %p. restante. Estos resultados coinciden con la distribución de cloro realizada anteriormente para el rango completo del aceite de pirólisis A (Tabla 4.5).

Además, la distribución de los metales (Si y Fe) en las diferentes fracciones del aceite de pirólisis varía considerablemente: mientras que el Si se concentra

principalmente en la fracción más ligera (108 ppm vs. 12.1 ppm en la pesada), el Fe es mayoritario en la fracción más pesada (4.69 ppm vs. 0.59 ppm en la ligera).

Por último, para los apartados 4.3.7 y 4.3.8, se estudiaron aceites de pirólisis diferentes al aceite de pirólisis A. Todas estas cargas son aceites de pirólisis que representan el tipo de producto que se está recibiendo en los complejos industriales de Repsol. Hay que destacar que los aceites de pirólisis A y B provienen del mismo suministrador, pero de plantas diferentes, mientras que el resto son de otros suministradores. La caracterización de estos aceites se muestra en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Caracterización de los distintos aceites de pirólisis utilizados.

Análisis	Método	Aceite de	Aceite de	Aceite de	Aceite de
		pirólisis A	pirólisis B	pirólisis C	pirólisis D
Densidad, 15 °C (g/ml)	ASTM D4052	0.7867	0.8006	0.8491	0.7977
Acidez (mg KOH/g)	ASTM D664	0.83	3.12	1.57	2.11
Agua (ppm)	Karl-Fischer	115	160	855	298
Cloro total (ppm)	ASTM D7536	547	139	81.5	87.6
Contenido en Si (ppm)	ASTM D5185	39	17.2	98	15
Contenido en Fe (ppm)	ASTM D5185	3	1.7	16.5	50
Parafinas (%p.)	GCxGC-TOFMS	47	67	20	42
Análisis elemental (%p.)	ASTM D5291				
	C	85.2	85.0	85.5	85.3
	H	13.4	12.6	11.3	12.9
	N	0.3	0.2	0.4	0.2
	S	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	O (calculado)	1 - 1.1	2.1 - 2.2	2.7 - 2.8	1.5 - 1.6

De los análisis indicados, hay que destacar las diferencias en cuanto a contenido en cloro. Así, si hasta ahora se había evaluado el proceso de extracción de cloro en el aceite de pirólisis A cuyo contenido es de 547 ppm, en estos ensayos se utilizaron aceites de pirólisis con menor concentración de cloro, entre 80 – 140 ppm. De esta forma, se estudió la eficiencia del proceso de extracción de cloro con agua milli-Q en función tanto de la concentración de cloro como de las características del aceite de pirólisis.

Por otra parte, se puede observar que el aceite de pirólisis B es el que está constituido por una fracción mayor de parafinas, del 67 %p., mientras que el aceite de pirólisis C contiene un valor mucho más bajo, del 20 %p. El resto de aceites presentan valores similares, entre 42 – 47 %p. Estas diferencias serán interesantes ya que, en base a los resultados de este estudio, se evaluó el efecto del contenido en parafinas en la extracción de cloro de los aceites de pirólisis, entre otros parámetros analizados.

Asimismo, cabe destacar las diferencias significativas observadas entre los valores de número de neutralización de los aceites: 0.83 mg KOH/g en el aceite de pirólisis A y 3.12 mg KOH/g en el aceite de pirólisis B. Además, se estudió el contenido en agua de los aceites de pirólisis para observar si existían variaciones de humedad en

el aceite tras el proceso de lavado. Este parámetro es de gran interés a la hora de procesar cualquier carga en las refinerías, pues se requieren contenidos en agua muy bajos. Así, los aceites de pirólisis tienen contenidos en agua aceptables, de 115 ppm el A, 160 ppm el B, 855 ppm el C y 298 ppm el D.

Con respecto al contenido en metales, los aceites de pirólisis utilizados presentan concentraciones bajas. De esta forma, el silicio y el hierro son los elementos más representativos. Así, pese a que las concentraciones siguen siendo bajas, el aceite de pirólisis C presenta el mayor contenido en Si, de 98 ppm, mientras que la concentración para el resto de aceites se encuentra entre 15 – 39 ppm. Sin embargo, con respecto al contenido en Fe, es el aceite de pirólisis D el que presenta una mayor concentración, de 50 ppm, seguido del aceite de pirólisis C, de 16.5 ppm. Por otro lado, el contenido en Fe para los aceites de pirólisis A y B es muy bajo, de 3 y 1.7 ppm, respectivamente.

Finalmente, los valores de densidad de los aceites de pirólisis vuelven a estar comprendidos en los rangos típicos de densidades de gasolina-diésel. Además, el análisis elemental confirma que todos provienen de residuos plásticos compuestos principalmente por poliolefinas (PP y PE), con contenidos elevados en C e H, y casi sin presencia de papel, cartón, biomasa, PET y otros plásticos diferentes, debido al bajo contenido en O.

4.3.2. Evaluación de diferentes disolventes

Dentro de la selección de los diferentes disolventes utilizados, se definieron disolventes de distinta naturaleza (orgánicos e inorgánicos, ácidos o bases). De esta manera, se consigue tener un conocimiento más amplio con respecto a la influencia del tipo de disolvente en el proceso de extracción de cloro. El parámetro que se ha analizado en estos disolventes es el pH, pudiendo encontrar los valores en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Análisis de pH de los disolventes.

Disolvente	Agua de red	Agua milli-Q	NaHCO ₃ (2 %p.)	NaOH (2 %p.)	H ₃ PO ₄ (5 %p.)	Ácido oxálico (5 %p.)	Ácido cítrico (5 %p.)	Ácido acético (51 %p.)
pH	8.1	6.7	8.2	12.3	1.2	0.8	1.8	0.9

Como se puede observar, el rango de pH evaluado es bastante amplio, desde 0.8 en la disolución del 5 %p. de ácido oxálico hasta 12.3 con una disolución del 2 %p. de NaOH. Así, se estudiaron disoluciones con valores muy diferentes en cuanto a pH. Además, posteriormente, en el apartado 4.3.4 se centró la actividad en conocer en detalle el efecto de esta propiedad en el proceso de extracción de cloro.

Por otra parte, el agua de red utilizada presenta una concentración de cloruros en el rango de 12 – 24 mg/l, según datos del Canal de Isabel II de 2022¹⁸⁷. Además, contiene cierta cantidad de algunos metales, como pueden ser Ca (7.8 – 17 mg/l), Mg (1.2 – 2.6 mg/l), Na (5.5 – 15 mg/l), K (0.6 – 1.6 mg/l) y Al (21 – 107 ppm). Otros parámetros que destacar son el Carbono Orgánico Total (COT), con valores entre 1.7 –

ELIMINACIÓN DE CLORO MEDIANTE EXTRACCIÓN

2.5 mg/l, y la dureza, entre 10 – 50 mg/l CaCO_3 . Conocer las características del agua que se ha utilizado en este trabajo es importante, pues sería necesario un estudio del efecto en la variación de las distintas propiedades si se quieren extrapolar los resultados a otras calidades de aguas.

Tal y como se ha comentado en el apartado 4.2.2, las concentraciones generales utilizadas de los diferentes disolventes para este primer estudio fueron: 2 %p. para las disoluciones inorgánicas básicas, 5 %p. para las disoluciones inorgánicas ácidas¹⁸⁶, y una relación de disolvente / agua 1:1 para aquellos disolventes orgánicos líquidos. Además, la relación disolvente / carga que se utilizará en este apartado será de 2:1. Por otra parte, posteriormente al proceso de extracción realizado con el disolvente determinado en el embudo-decantador, se llevó a cabo una segunda extracción con agua milli-Q para evaluar si el aceite todavía presenta cloro extraíble. En la Figura 4.6 se representan los resultados de eliminación de cloro obtenidos en este estudio.

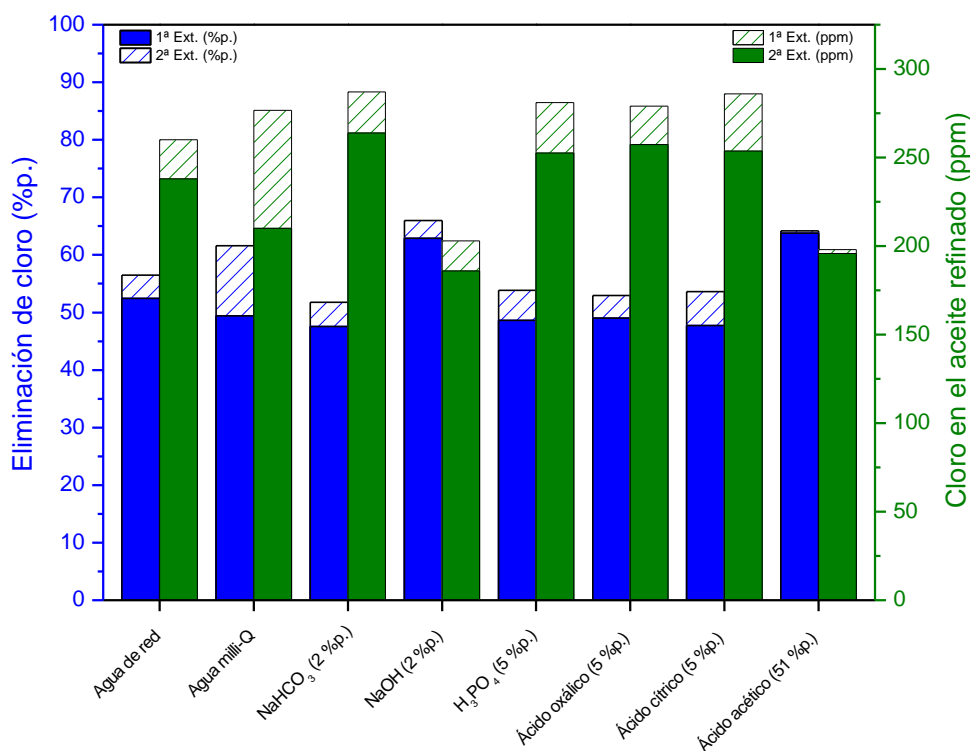


Figura 4.6. Estudio de extracción de cloro con disolventes y posterior lavado con agua milli-Q del aceite de pirólisis A.

En primer lugar, si se comparan los datos obtenidos entre el agua de red y el agua milli-Q en una primera extracción, se puede observar que se consiguen reducciones de cloro similares, 52.5 %p. con agua de red y 49.4 %p. con agua milli-Q (valores promedio de diferentes ensayos, siendo el error de ± 5.2 %p. y ± 6.1 %p., respectivamente). Esto quiere decir que no se aprecia que los iones presentes en el agua de red influyan en el proceso de extracción de cloro. Por ello, no existirían

diferencias importantes entre utilizar agua de red o agua milli-Q en el desarrollo de esta actividad.

Por otra parte, la mayoría de los disolventes utilizados eliminan aproximadamente el 50 %p. de cloro total con un solo lavado. Estos valores se encuentran dentro del mismo orden que las extracciones con agua. Así, si no se consigue mejorar la calidad del aceite de pirólisis mediante el uso de disolventes diferentes al agua, no se justificaría su uso en el proceso de extracción. Sin embargo, al utilizar sosa y ácido acético se observan valores de reducción del 60 %p., siendo los disolventes que proporcionaron una mayor eliminación de cloro. De esta forma, mediante el uso tanto de una base fuerte como NaOH como de un ácido débil como el ácido acético, se consigue mejorar la eliminación de cloro con respecto a la extracción alcanzada al utilizar agua. Según los valores de pH de las disoluciones (Tabla 4.8), la de NaOH presenta el valor más básico, 12.3, mientras que la disolución de ácido acético se corresponde con una de las más ácidas, 0.9. Por este motivo, se consideró que el pH era un factor relevante en cuanto al efecto en el proceso de extracción de cloro, parámetro que se estudiará más en detalle en el apartado 4.3.4 de este capítulo.

Tal y como se ha explicado con anterioridad, posteriormente a la extracción con los diferentes disolventes estudiados, se realiza una segunda extracción con agua, manteniendo la relación disolvente/carga de 2:1. Estos resultados también se muestran en la Figura 4.6. En ella, se puede observar que una segunda extracción con agua milli-Q mejora la capacidad de extracción de cloro prácticamente en todos los casos. En aquellos disolventes que se habían obtenido valores de reducción de cloro por debajo de los alcanzados al realizar un lavado con agua, se consigue aumentar la capacidad de extracción de cloro hasta valores próximos a los que se habían obtenido en una primera extracción con agua.

De esta forma, las mayores reducciones de cloro siguen correspondiendo a las pruebas realizadas con NaOH al 2 %p. y a la disolución de agua/ácido acético al 51 %p., pero con valores cercanos a la reducción con agua milli-Q (61 – 66 %p.). Así, la concentración de cloro en el aceite de pirólisis A disminuye desde las 547 ppm hasta las 180 – 210 ppm.

Así, teniendo en cuenta los mejores datos obtenidos de extracción de cloro (NaOH y ácido acético) y comparando los resultados con el disolvente de referencia (agua milli-Q), la Tabla 4.9 muestra los análisis realizados tanto a la fase acuosa como a la fase orgánica de los diferentes procesos de extracción. Entre estos análisis se encuentran el contenido en agua y los metales principales (Fe y Si) del aceite de pirólisis lavado, así como el valor de pH y DQO de la fase acuosa tras el proceso de extracción. Entre las principales conclusiones de este estudio, destacan los siguientes puntos:

- En el caso de las extracciones con agua milli-Q, el pH disminuye desde un valor de 6.7 hasta 5.2, pudiendo ser debido a arrastres de cloro inorgánico o a compuestos muy polares con propiedades ácidas, como pueden ser compuestos carboxílicos o fenólicos. Esta disminución de pH podría ser preocupante si se

pretende reutilizar el mismo disolvente para realizar varias extracciones, en el caso en el que se realicen lavados de más de una etapa. De esta forma, se puede observar que utilizando una base fuerte como NaOH al 2 %p., el pH ya no disminuye, manteniéndose en 12.3. Al lavar con ácido acético, la disolución ya tiene un pH muy ácido desde el principio, siendo un medio corrosivo. En un proceso real, este parámetro se debería controlar para poder tratar estas aguas en las unidades TAR de las refinerías. Sin embargo, enviar una elevada cantidad de ácido acético a la TAR requeriría de un estudio detallado, además del coste que conllevaría trabajar con este disolvente. Por ello, evaluar la extracción de cloro mediante el uso de ácido acético concentrado permite estudiar el efecto del pH, pero a nivel industrial no sería un proceso viable.

- Otro parámetro interesante de analizar en la fase acuosa es el valor de DQO. Este parámetro ronda los 6 g O₂/l, valor elevado para las plantas de tratamiento de aguas residuales de la refinería, donde está limitado a un máximo de 1 g O₂/l¹⁹⁰. Un valor de DQO elevado podría ser debido al arrastre de especies orgánicas polares (compuestos carboxílicos o fenólicos). Sin embargo, aunque es un parámetro que hay que controlar, no supone factor limitante puesto que estas aguas irían diluidas con otras aguas con menor DQO.
- En cuanto a la eliminación de metales, cabe decir que el aceite de pirólisis A tiene bajo contenido en los mismos (Tabla 4.4), destacando entre todos ellos la concentración de Fe de 3 ppm y de Si de 39 ppm. Tras el lavado con agua milli-Q o NaOH al 2 %p., se puede observar que la concentración de Fe permanece constante mientras que la concentración de Si disminuye hasta valores de 21 ppm aproximadamente. Los metales que contenga el agua tras el proceso de extracción también se deberán tener en cuenta para realizar su tratamiento posterior.

Tabla 4.9. Resultados de extracción con agua milli-Q, NaOH (2 %p.) y ácido acético (51 %p.), relación disolvente/AP de 2:1. (Nota: n.d. = no determinado).

Disolvente	Agua milli Q	NaOH (2 %p.)	Ácido acético (51 %p.)
Análisis refinado			
Extracción de cloro (%p.) - 1	49.4 ± 6.1	62.9	63.8
Extracción de cloro (%p.) - 2	61.6	66.0	64.2
Concentración cloro (ppm) - 1	277 ± 33.6	203	198
Concentración cloro (ppm) - 2	210.0	186	196
Fe (ppm)	3	3	n.d.
Si (ppm)	20.7	21.1	n.d.
Análisis extracto (1ª Ext.)			
pH inicial	6.68	12.33	0.88
pH final	5.22	12.30	0.98
DQO final (g O ₂ /l)	5.67	6.96	n.d.

4.3.3. Evaluación de las fracciones del aceite de pirólisis

Para establecer con más detalle qué moléculas de cloro presentan una mayor facilidad para ser extraídas, en este apartado se ha destilado el aceite de pirólisis A, separando las fracciones a 195 °C, y se han realizado extracciones a los distintos productos obtenidos (nafta y diésel). Las características principales de estos productos se pueden encontrar en la Tabla 4.6. De las diferentes propiedades, destaca que la fracción nafta representa el 40 %p. del aceite de pirólisis completo, mientras que el producto diésel constituye el restante 60 %p. Además, el contenido en cloro es muy diferente: 1294 ppm en la nafta y 56.3 ppm en el diésel, siendo de 547 ppm para el rango completo.

Para este estudio, se utilizaron dos disolventes: agua milli-Q, por ser el disolvente más fácil de obtener, y NaOH al 2 %p., ya que es el disolvente que mejores resultados reportó en los estudios previos. En ambos casos se volvió a utilizar una relación disolvente / carga de 2:1. Además, del mismo modo que en los ensayos anteriores, posteriormente a esta primera extracción se realizó un segundo ensayo con agua milli-Q y una relación 2:1 en todos los casos.

El objetivo principal de esta actividad se basa en poder analizar si existen ventajas entre operar en un único proceso de extracción con el rango completo del aceite o tratar cada una de las fracciones del aceite de pirólisis por separado. Para ello, se han analizado los productos obtenidos de cada proceso de extracción de manera independiente (Tabla 4.10) y, además, se ha calculado la eliminación de cloro de la combinación nafta + diésel con respecto al rango completo según los resultados de las pruebas individuales (Tabla 4.11). En la Figura 4.7 se representan los resultados de estos ensayos.

Tabla 4.10. Estudio de extracción con agua milli-Q y NaOH (2 %p.) de las fracciones del aceite de pirólisis A, relación disolvente/AP de 2:1.

Fracción	Rango completo		Nafta		Diésel	
	Agua milli-Q	NaOH (2%p.)	Agua milli-Q	NaOH (2%p.)	Agua milli-Q	NaOH (2%p.)
Análisis refinado						
Extracción de cloro (%p.) - 1	49.4 ± 6.1	62.9	45.7	47.1	3.6	6.9
Extracción de cloro (%p.) - 2	61.6	66.0	48.4	49.5	8.7	10.8
Concentración cloro (ppm) - 1	276.7 ± 33.6	202.9	702,6	684,5	54,3	52,4
Concentración cloro (ppm) - 2	210.0	186.0	667,7	653,5	51,4	50,2
Análisis extracto (1ª Ext.)						
pH inicial	6.68	12.33	6.48	12.94	7.06	12.93
pH final	5.22	12.30	4.98	12.98	5.34	12.95
DQO final (gO ₂ /l)	5.67	6.96	6.65	7.41	4.55	8.93

ELIMINACIÓN DE CLORO MEDIANTE EXTRACCIÓN

Tabla 4.11. Cálculo de la combinación nafta + diésel del estudio de extracción con agua milli-Q y NaOH (2 %p.) de las fracciones del aceite de pirólisis A.

Fracción	Rango completo		Nafta + Diésel	
	Agua milli-Q	NaOH (2 %p.)	Agua milli-Q	NaOH (2 %p.)
Extracción de cloro (%p.) - 1	49.4 ± 6.1	62.9	43.1	44.6
Extracción de cloro (%p.) - 2	61.6	66.0	46.0	47.1
Concentración cloro (ppm) - 1	276.7 ± 33.6	202.9	331.6	305.2
Concentración cloro (ppm) - 2	210.0	186.0	297.9	291.5

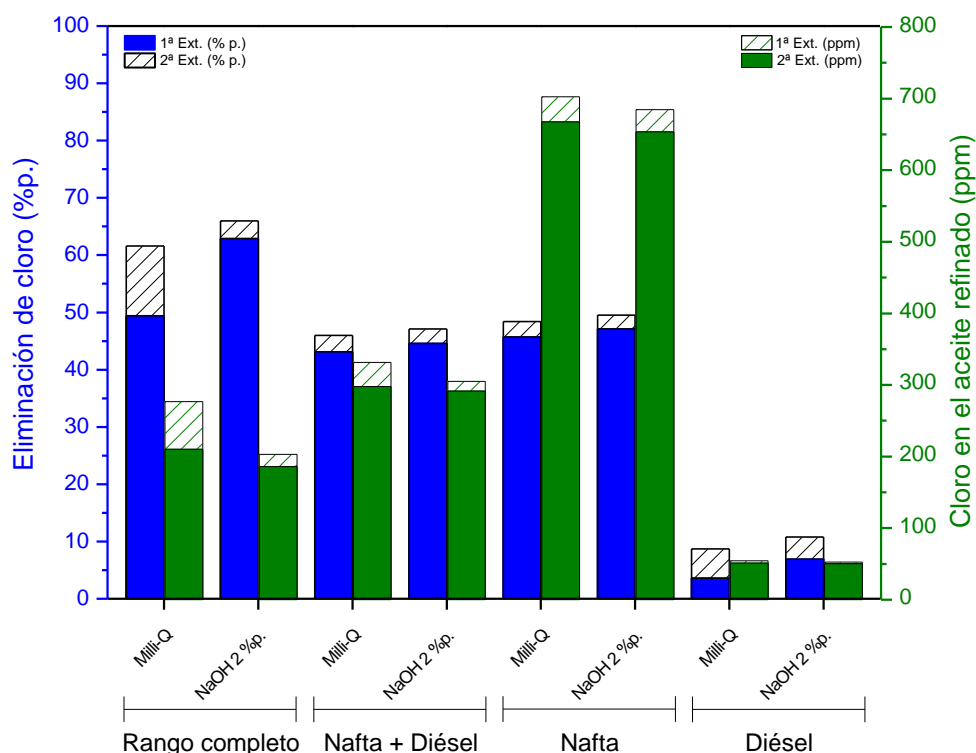


Figura 4.7. Estudio de extracción con agua milli-Q y NaOH (2 %p.) a las fracciones del aceite de pirólisis A.

Observando los resultados obtenidos en las primeras extracciones realizadas con agua milli-Q, el mayor porcentaje de reducción de cloro se consigue cuando se opera con el aceite de pirólisis completo: 49.4 %p. frente al 43.1 %p. obtenido al lavar las fracciones por separado. De forma independiente, la extracción a la fracción nafta también consigue valores elevados (45.7 %p.), mientras que en el corte diésel la reducción es mínima (3.6 %p.). Esto quiere decir que en la fracción nafta se están eliminando 591 ppm de la concentración inicial de esta fracción (1294 ppm), mientras que en el diésel sólo se reducen 2 ppm. Esta diferencia se puede deber principalmente a que la concentración de cloro en la nafta es muy superior a la del diésel (1294 ppm y 56.3 ppm, respectivamente), tratando de alcanzar el equilibrio entre fases. Además, las moléculas de cloro que constituyen cada una de las fracciones tienen pesos moleculares diferentes, pudiendo dificultar el proceso de extracción aquellas moléculas más grandes, siendo estos compuestos clorados menos hidrosolubles. Asimismo, tal y como se ha

comentado anteriormente, la viscosidad del diésel es muy superior a la de la nafta (5.8 cSt y 0.7 cSt, respectivamente), dificultando la separación entre fases.

Debido a que la fracción nafta se corresponde sólo con el 40 %p. del aceite de pirólisis, al combinar de nuevo los productos tras la extracción, el aceite de partida tendría una concentración de cloro de 331.6 ppm. Este valor sería superior al obtenido en una única extracción del aceite de pirólisis sin fraccionar (276.7 ppm). Esto podría ser debido a que, al realizar el lavado del aceite fraccionado, la relación agua / aceite es directamente de 2:1 para cada una de las fracciones. Sin embargo, en el aceite completo, donde la nafta representa el 40% y se concentra prácticamente el 94 % del cloro total, la relación agua / nafta en el aceite sería 2:0.4, correspondiendo con una relación 5:1. Así, al aumentar la cantidad de agua que está en contacto con la fracción cuyas moléculas de cloro se concentran y son más extraíbles, los coeficientes de reparto son mayores y el proceso de extracción de cloro es más efectivo.

Por tanto, no se observan ventajas en cuanto a reducción de cloro al realizar el proceso de extracción al aceite de pirólisis por separado. Sin embargo, si en la reacción de pirólisis se condensan las fracciones de manera individual, lo más adecuado sería aplicar el proceso de extracción sólo a la fracción nafta y después mezclarla con la fracción diésel sin tratar. Esto reduciría de manera significativa el volumen de aceite a tratar y el consumo de agua sería menor. Así, se consumiría el 40 % de agua que operando con el aceite de pirólisis completo.

Resultados similares se observan al realizar las extracciones con una solución acuosa de NaOH al 2 %p. En este estudio, de nuevo, el porcentaje de cloro extraído en el aceite de pirólisis completo no mejora al lavar las fracciones por separado (62.9 %p y 44.6 %p., respectivamente), obteniendo reducciones del 47.1 %p. en la fracción nafta y 6.9 %p. en la fracción diésel. Asimismo, si se analiza la reducción en cuanto a concentración de cloro en cada caso, se consigue un valor superior para la fracción nafta (610 ppm) con respecto al rango completo (344 ppm). De nuevo, este efecto se observa debido a que se está operando con una fracción más concentrada y menos viscosa. Así, la eliminación de cloro en la fracción diésel vuelve a ser muy baja, menor a 4 ppm, puesto que la concentración de cloro en esta fracción es de sólo 56.3 ppm. Además, los resultados de extracción con NaOH al 2 %p. de las fracciones por separado muestran valores similares a los obtenidos con agua milli-Q. De esta forma, no se consigue una mejora demasiado notable al lavar las fracciones por separado con NaOH, como sí se había observado al lavar la fracción completa del aceite de pirólisis, aunque la relación agua / nafta utilizada es mucho menor si se realiza el proceso de extracción de forma separada (2:1 vs. 5:1, tal y como se ha explicado anteriormente).

Posteriormente a la primera extracción realizada o bien con agua milli-Q o con NaOH, en todos los casos se realizó una segunda extracción con agua milli-Q. Lo que se observó fue que, tras este segundo proceso de extracción, los porcentajes de reducción de cloro alcanzaban valores similares, independientemente del disolvente utilizado en la primera extracción. Este hecho es relevante ya que permitiría simplificar

el proceso de extracción de cloro, pues no sería necesario utilizar una solución cáustica si con el uso de agua se pueden obtener resultados similares.

Tal y como se ha observado, puesto que es en la fracción diésel donde se han encontrado los principales problemas de separación de fases, se estudió qué pasaría si el lavado se realizase con el disolvente a 50 °C, tanto con agua milli-Q como con una disolución de NaOH al 2 %p. De esta forma, al disminuir la viscosidad del aceite, se pretendía facilitar la separación de fases según la ley de Stokes. Sin embargo, lo que se observó al lavar a mayor temperatura fue que el proceso de extracción empeoraba: el tiempo de decantación para una correcta separación de fases al lavar con agua milli-Q aumentó, mientras que con NaOH se generó una emulsión en la mezcla y una posterior interfase que no desaparecía a los 30 minutos de decantación. Esto puede ser debido a que, en esta fracción más pesada, la presencia de compuestos de alto peso molecular es mayor (tal y como se puede observar en las curvas de destilación simulada de la Tabla 4.6). El aumento de la temperatura favorece la inestabilidad de estos compuestos, generando emulsiones en la mezcla¹⁸⁴. Por lo tanto, se descartó el proceso de extracción de cloro mediante lavados a una temperatura superior a 25 °C.

Por último, en cuanto a la variación de pH y DQO en el extracto del primer proceso de lavado, no se observan diferencias significativas en los diferentes ensayos con las fracciones del aceite con respecto al rango completo. Es decir, el pH disminuye en los procesos de extracción con agua (de 6.4 - 7.1 hasta 4.9 - 5.3), pero se mantiene estable cuando se utiliza una solución acuosa de una base fuerte como NaOH a una concentración del 2 %p., en torno a 12.3 – 12.9. Asimismo, la DQO siempre es superior cuando se utiliza NaOH como disolvente.

4.3.4. Estudio de la influencia de la concentración del disolvente

Tal y como se ha comentado, el pH es un parámetro que puede afectar de manera significativa al proceso de extracción de cloro en aceites de pirólisis. Por este motivo, se realizaron pruebas de lavado a diferentes concentraciones con disolventes utilizados en apartados anteriores: una base fuerte (NaOH), una base débil (NaHCO₃) y un ácido orgánico (ácido acético). Para ello, los ensayos de esta actividad se han llevado a cabo siguiendo el mismo procedimiento experimental que los ensayos anteriores: relaciones disolvente / carga 2:1 y segunda extracción con agua milli-Q.

Cabe destacar que, el objetivo de este apartado se basa en conocer la influencia del pH en la reducción de cloro para su ajuste en procesos de extracción líquido-líquido en unidades de refino. Sin embargo, las concentraciones de disolvente utilizadas en esta actividad no tienen sentido práctico y sólo sirven para aportar conocimiento a escala experimental.

En primer lugar, se estudió cómo afectaba en la reducción de cloro del aceite de pirólisis A la concentración de una solución de NaOH menos básica que la utilizada anteriormente (2 %p.). Para llevar a cabo esta nueva actividad, se utilizaron disoluciones de NaOH al 0.01 y 0.0001 %p. Los resultados de este estudio se muestran en la Tabla

4.12. De esta forma, lo que se observó fue que, al reducir la concentración de NaOH a concentraciones por debajo de 0.01 %p., el pH de la disolución disminuyó a valores inferiores a 12, siendo valores interesantes para esta actividad. Así, al disminuir el valor de pH, la eliminación de cloro total se redujo de manera considerable con respecto a los valores obtenidos con una disolución de NaOH al 2 %p., desde un 62.9 %p. hasta 45.9 – 47.5 %p. Además, estos valores son similares a los obtenidos con agua milli-Q (49.4 %p.). Destaca que, cuando la concentración de NaOH disminuye, la variación de pH tras el proceso de extracción es bastante significativa, hasta valores de 5.42, de nuevo similar al valor obtenido en la extracción con agua sin NaOH. Esto refleja que se agotan las reservas de NaOH en el proceso de extracción y se modifica de manera significativa el equilibrio entre fases, lo cual está relacionado con una menor reducción de compuestos clorados.

Con respecto al análisis de DQO a bajas concentraciones de NaOH, los valores obtenidos también se asemejan a los del proceso de extracción con agua sin NaOH, encontrándose entre 5.4 – 5.7 g O₂/l.

Por otra parte, al realizar la segunda extracción con agua en las pruebas con NaOH a baja concentración, no se consiguen alcanzar ni los resultados de reducción obtenidos con las extracciones con agua ni con NaOH al 2 %p. Por estos motivos, no se justificaría el uso de NaOH a bajas concentraciones como disolvente óptimo para procesos de extracción líquido-líquido, ya que no se observan mejoras con respecto al uso de agua milli-Q.

Tabla 4.12. Estudio de lavado del aceite de pirólisis A con NaOH a bajas concentraciones.

[NaOH] (%p.)	0	0.0001	0.01	2
Análisis refinado				
Extracción de cloro (%p.) - 1	49.4 ± 6.1	47.5	45.9	62.9
Extracción de cloro (%p.) - 2	61.6	53.0	52.4	66.0
Concentración cloro (ppm) - 1	276.7 ± 33.6	287.2	295.9	202.9
Concentración cloro (ppm) - 2	210.0	257.0	260.4	186.0
Análisis extracto (1ª Ext.)				
pH inicial	6.68	8.15	11.87	12.33
pH final	5.22	5.20	6.97	12.30
DQO final (g O ₂ /l)	5.67	5.73	5.42	6.96

A continuación, se realizaron los ensayos de lavado del aceite de pirólisis A con ácido acético, variando la acidez de la disolución mediante diferencias en la concentración de soluto. Los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 4.13. Tal y como se ha comentado anteriormente, el uso de este disolvente permitiría estudiar la influencia de pH, pero no sería adecuado para un proceso industrial por los siguientes tres motivos principales: a) el aporte de DQO del ácido acético es muy elevado; b) el ácido acético tiene un coste elevado; c) su recuperación mediante separación por destilación requiere de un proceso que consume mucha energía, con columnas con un alto número de platos, debido a que la temperatura de ebullición del ácido acético es de 118 °C.

Tabla 4.13. Análisis estudio de lavado del aceite de pirólisis A con disoluciones de ácido acético. (Nota: n.d. = no determinado).

[Ácido acético] (%p.)	0	5.0	9.5	34	51
Análisis refinado					
Extracción de cloro (%p.) - 1	49.4 ± 6.1	47.7	48.4	60.3	63.8
Extracción de cloro (%p.) - 2	61.6	52.2	52.2	62.9	64.2
Concentración cloro (ppm) - 1	276.7 ± 33.6	286	282	217	198
Concentración cloro (ppm) - 2	210.0	261	261	203	196
Análisis extracto (1ª Ext.)					
pH inicial	6.68	2.45	2.26	1.47	0.88
pH final	5.22	2.53	2.47	1.55	0.98
DQO final (g O ₂ /l)	5.67	63.9	116.5	432	n.d.

En primer lugar, cabe destacar que, cuando la concentración de ácido acético es superior al 51 %p., durante la etapa de extracción se generan emulsiones del aceite de pirólisis, dando lugar a la formación de una interfase que no consigue desaparecer. Esto impide realizar posteriormente una separación correcta entre la fase acuosa y la fase orgánica tras 30 minutos de tiempo de decantación. Es por ello por lo que no se realizaron ensayos por encima de esta concentración. Por otra parte, en los casos en los que la concentración de ácido acético es superior al 30 %p., donde se tienen valores de pH próximos a 1, el porcentaje de reducción de cloro es bastante elevado: 60 – 64 %p. Además, no se observan variaciones significativas en cuanto al valor de pH tras el proceso de extracción.

Para estudiar el efecto del pH, se redujo la concentración de ácido acético en la disolución a valores por debajo del 10 %p., lo que aumenta el pH hasta 2.2 – 2.5. Sin embargo, en estos casos, se observan nuevamente reducciones de contenido en cloro similares a las obtenidas con agua milli-Q (49.4 %p.), en el rango de 47.7 – 48.4 %p.

Con respecto al valor de DQO, propiedad crítica en las unidades TAR, el aporte del ácido acético, un disolvente orgánico, es muy elevado,. De esta forma, se puede observar que, con concentraciones de acético del 34 %p., la DQO alcanza valores de 432 g O₂/l y disminuye hasta los 116.5 g O₂/l a una concentración del 9.5 %p. Por ello, habría que estudiar cómo afectan estos valores tan elevados de DQO en el posterior tratamiento de estas aguas.

Por otra parte, además del valor de DQO, usar entre un 10 - 50 % de ácido acético con respecto al agua es un porcentaje muy elevado, teniendo que recuperar el disolvente posteriormente. Al ser la temperatura de ebullición del ácido acético de 118 °C, próxima a la del agua, el proceso de recuperación del ácido acético sería muy complicado. Además, al realizar una segunda extracción con agua cuando se utiliza ácido acético a bajas concentraciones, no se mejora la reducción de cloro obtenida en las extracciones sólo con agua. Por lo tanto, puesto que al disminuir la concentración de ácido acético no se consigue incrementar el porcentaje de reducción de cloro con respecto al uso de agua, quedaría descartado el uso de ácido acético en el proceso de extracción de cloro.

Por último, con el objetivo de intentar mantener un pH neutro en las aguas extraídas para facilitar su posterior tratamiento, se ha realizado un estudio adicional mediante el uso de una base débil como es el NaHCO₃. De esta forma, se pretende contrarrestar la disminución de pH, debida principalmente al arrastre de compuestos ácidos del aceite de pirólisis, mediante una disolución básica. Además, el uso de una base débil frente a una base fuerte utilizada anteriormente permite controlar de una manera más sencilla el pH de la disolución. Para ello, se utilizaron disoluciones de NaHCO₃ al 1, 2 y 4 %p., con valores de pH entre 8.1 y 8.4.

En este estudio de lavados con NaHCO₃ (Tabla 4.14) se observó que la eliminación de cloro prácticamente se mantenía constante, entre 47.5 y 56.7 %p., independientemente de la concentración de la disolución utilizada. Estos resultados se encuentran dentro del rango de eliminación de cloro con agua milli-Q (49.4 ± 6.1 %p.). A su vez, al realizar un segundo lavado con agua, también se consiguen reducciones similares a las de las extracciones sólo con agua milli-Q. Además, en cuanto al pH, no se observa una variación en su valor tras el proceso de lavado, manteniéndose aproximadamente en un pH de 8.2.

Tabla 4.14. Estudio de lavado del aceite de pirólisis A con distintas disoluciones de NaHCO₃.

[NaHCO ₃] (%p.)	0	1	2	4
Análisis refinado				
Extracción de cloro (%p.) - 1	49.4 ± 6.1	56.7	47.5	54.5
Extracción de cloro (%p.) - 2	61.6	61.5	52.7	62.1
Concentración cloro (ppm) - 1	276.7 ± 33.6	236.9	287.2	248.9
Concentración cloro (ppm) - 2	210.0	210.8	258.5	207.3
Análisis extracto (1ª Ext.)				
pH inicial	6.68	8.40	8.16	8.22
pH final	5.22	8.28	8.19	8.21
DQO final (g O ₂ /l)	5.67	6.17	6.02	5.88

Como resumen de esta actividad, en la Figura 4.8 se reflejan los resultados anteriormente comentados. De esta forma, se puede concluir que el uso de disoluciones muy básicas, con un pH por encima de 12.3, como una disolución acuosa de NaOH al 2 %p., o muy ácidas, con un pH por debajo de 1.5, como con el uso de una disolución de agua / ácido acético de 1:0.5, mejoran la eliminación de cloro con respecto al proceso de extracción con agua milli-Q (pH alrededor de 6.7). Esta mejora se observó en el primer apartado de este capítulo, donde la extracción de cloro aumentaba desde un 49 %p. con agua hasta un 60.3 – 62.9 %p. Así, el efecto de una mayor concentración de contraiones en la disolución, como pueden ser el sodio y acetatos, aumenta la capacidad de extracción de cloro del disolvente. Por otra parte, cabe destacar que no se observan variaciones de reducción de cloro con disoluciones con valores de pH en el rango 1.5 - 12.3, manteniéndose en valores en torno a 49 %p. como se había obtenido en el proceso de extracción con agua.

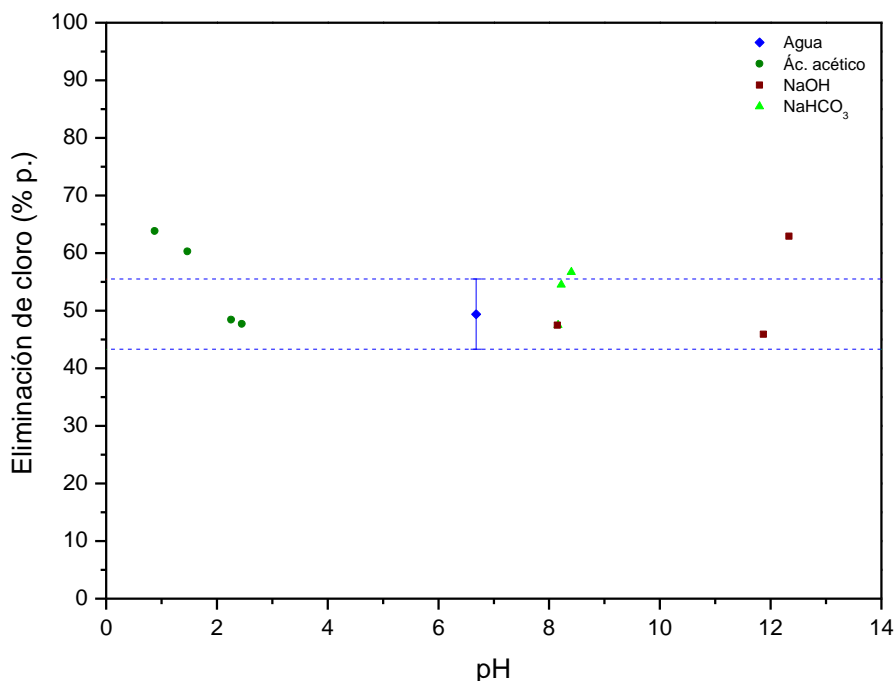


Figura 4.8. Estudio de eliminación de cloro en función del pH de la disolución.

4.3.5. Estudio del efecto de la relación agua / aceite de pirólisis

Una vez decidido que el proceso de lavado con agua es la forma más sencilla y viable de llevar a cabo la extracción de cloro del aceite de pirólisis de plásticos A, se procedió a realizar un estudio de la relación agua / aceite para minimizar el consumo de agua en el proceso de extracción de cloro.

El estudio se realizó desde una relación agua / aceite máxima de 2:1, relación utilizada en los experimentos anteriores, hasta un mínimo de 0.1:1. Del mismo modo que en los estudios previos, los experimentos se llevaron a cabo en discontinuo en el laboratorio, con una etapa de extracción en un embudo decantador. Los resultados de extracción de cloro del aceite de pirólisis en función de la relación agua / aceite (Figura 4.9) muestran que la eliminación de cloro es mayor cuanto mayor es el volumen de agua utilizado. Esta reducción va desde un 49.4 %p. de cloro total eliminado con una relación agua / aceite 2:1 hasta un 36.8 %p. con una relación 0.1:1. Con estos valores de reducción de cloro, se observa que con una relación agua / aceite de 0.1:1, 20 veces menor a la máxima relación agua / aceite utilizada de 2:1, la reducción de cloro varía únicamente en un 12.6 %p. Esto indica que se podría minimizar el consumo de agua sin afectar demasiado a la reducción de cloro mediante el estudio de otras configuraciones del proceso de extracción, como lavados en serie o en contracorriente. Sin embargo, cabe destacar que, en un proceso industrial, existen configuraciones en las que no es viable utilizar la mínima relación agua / aceite porque la eficacia en el contacto entre líquidos sería muy baja, parámetro clave en los procesos de extracción L-L.

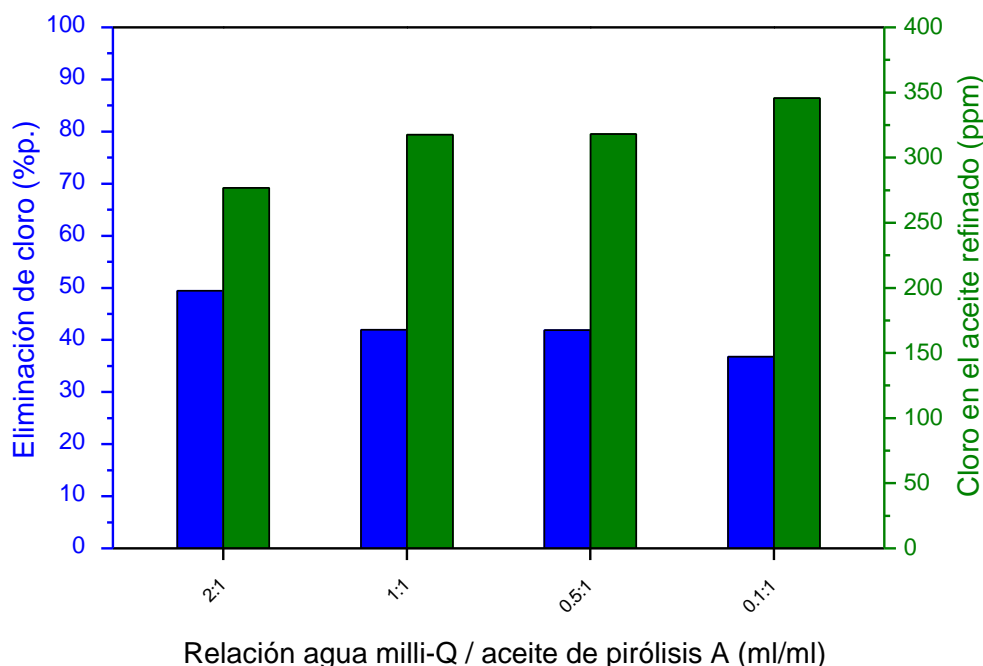


Figura 4.9. Eliminación de cloro del aceite de pirólisis A en función de la relación agua / aceite.

4.3.6. Estudio de la configuración del proceso

En este apartado se estudia la influencia de la configuración del sistema del proceso de extracción líquido-líquido mediante lavados en serie o en contracorriente del aceite de pirólisis A con agua milli-Q. El objetivo consiste en poder maximizar la extracción de cloro de aceites de pirólisis de residuos plásticos y evaluar si se puede optimizar la operación tratando de minimizar el consumo de agua.

La primera configuración que se va a estudiar es un proceso de extracción en serie. Cabe destacar que esta configuración aumentará el consumo de agua a utilizar debido a que en cada etapa se utiliza agua fresca para maximizar la capacidad de extracción del disolvente. Las relaciones agua / aceite utilizadas en este caso han sido: 2:1 y 0.1:1. El esquema de operación que se siguió en el laboratorio para realizar esta actividad se ha descrito previamente en la Figura 4.1. De esta forma, una relación 2:1 y tres etapas de extracción equivalen a un consumo total de agua / aceite 6:1.

En la Figura 4.10, donde R_i indica el número de etapa de extracción, se pueden observar los resultados del ensayo. Tal y como se esperaba, el aumento en el número de etapas de extracción favorece la reducción de cloro en el aceite de pirólisis. Además, esta variación es más pronunciada al incrementar la relación disolvente / carga. Así, se obtiene una mejora en la eliminación de cloro en ambas relaciones agua / aceite de pirólisis: desde 49.4 %p. hasta 69.6 %p. con una relación de 2:1 y 3 etapas, y desde 36.8 %p. hasta 49.5 %p. con una relación 0.1:1 y 6 etapas. Estos datos son relevantes, ya que con una relación disolvente / carga menor y un número mayor de etapas, se consiguen alcanzar reducciones de cloro muy similares a las obtenidas en una única etapa (R_1) con una relación 2:1.

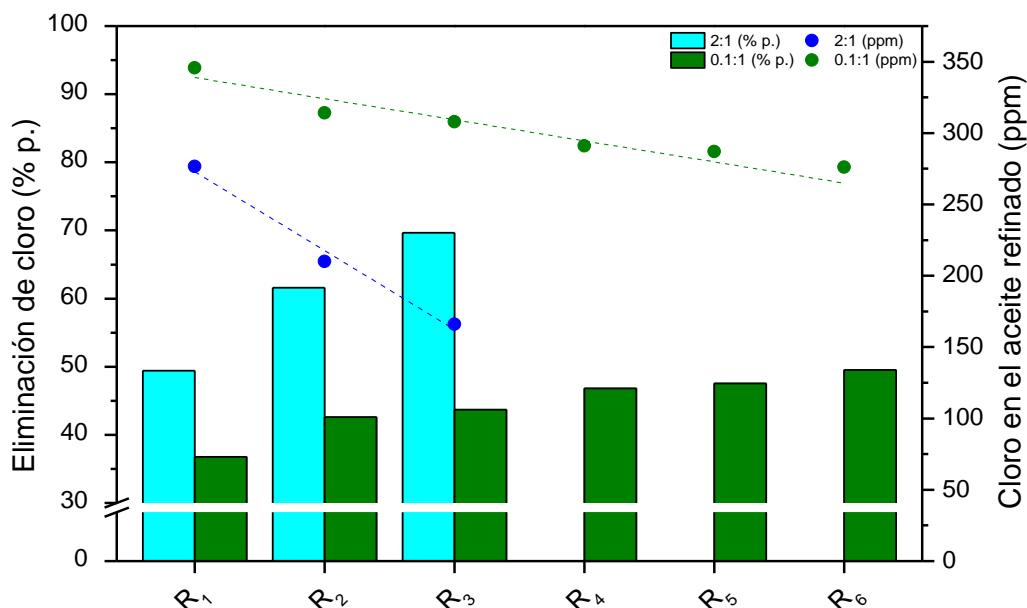


Figura 4.10. Estudio de eliminación de cloro mediante lavados en serie con agua milli-Q a diferentes relaciones volumétricas agua / aceite.

Esto quiere decir que, si utilizamos 0.1 litros de agua milli-Q por cada litro de aceite de pirólisis y realizamos un proceso de extracción de 6 etapas de lavados en serie, se consigue la misma reducción de cloro en el aceite de pirólisis que si se realiza una simple etapa de extracción utilizando 2 litros de agua por litro de aceite de pirólisis. En la Figura 4.11 se pueden observar las diferencias en cuanto a número de etapas y consumo de agua frente a la capacidad de extracción de cloro, en función de la relación agua / aceite de pirólisis utilizada en cada caso. Así, aumentando el número de etapas de extracción y disminuyendo la relación agua / aceite se pueden conseguir reducciones significativas. Es decir, con una relación 0.1:1 y 6 etapas de extracción se alcanzan resultados similares a los obtenidos con una relación 2:1 y 1 etapa de extracción (aprox. 50 %p.). Estos resultados son coherentes con el principio de extracción líquido-líquido, pues al utilizar menos agua, es necesario realizar más etapas de extracción para conseguir los mismos resultados. Además, debido a que el consumo de agua es menor (0.6 l frente a 2 l por litro de aceite de pirólisis), también se generarían menos aguas residuales.

Sin embargo, cabe destacar que, aunque es cierto que de este modo se estaría reduciendo el consumo de agua necesario para eliminar aproximadamente el 50 %p. del cloro total del aceite de pirólisis A, el aumento del número de etapas de extracción tiene un coste elevado debido a que se necesitarían más equipos en el proceso, lo que aumentaría tanto el CAPEX como el OPEX de la operación. De esta forma, sería necesario realizar una evaluación económica para conocer qué propuesta resultaría más rentable económicamente.

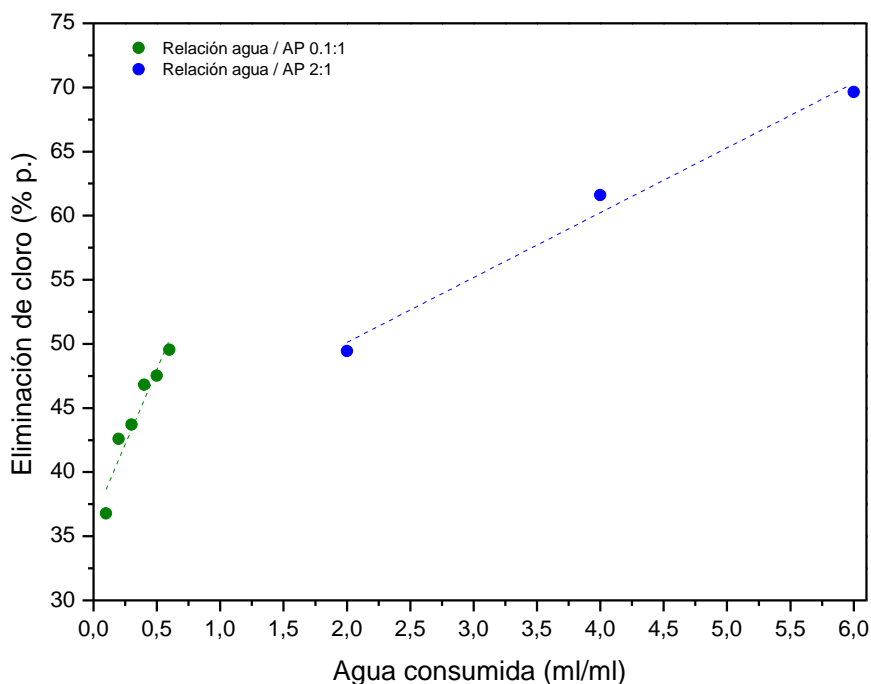


Figura 4.11. Capacidad de extracción de cloro según el consumo de agua en función de la relación disolvente/aceite de pirólisis A en procesos de extracción en serie.

Por otro lado, si se quiere rentabilizar el volumen de disolvente utilizado, la configuración de lavado más eficaz podría consistir en realizar una extracción líquido-líquido en contracorriente. Para ello, se ha simulado un proceso de lavado en contracorriente en 2 etapas en el laboratorio, representado anteriormente en la Figura 4.2. Así, se asume que se ha alcanzado el equilibrio cuando el contenido en cloro del aceite de pirólisis tras dos etapas de extracción no varía. Para este estudio, de nuevo, se utilizó agua milli-Q como disolvente y las mismas relaciones agua / aceite de pirólisis que en el caso anterior (2:1 y 0.1:1). Los resultados de estas pruebas se indican en la Figura 4.12 (en el eje X se representa la corriente de refinado $R_{X,Y}$, donde X indica el número de la etapa en la que se extrae el refinado correspondiente e Y el número de la simulación de la columna).

De esta forma, como era de esperar, también en procesos de lavados en contracorriente, la eliminación de cloro aumenta al utilizar un volumen mayor de agua. Sin embargo, las pendientes de las líneas de tendencia de las diferentes relaciones estudiadas no son tan pronunciadas como se habían observado en la configuración en serie. Esto es debido a que, mediante la simulación de los lavados en contracorriente, no se vuelve a introducir agua fresca en el proceso, ya que se intenta reproducir y alcanzar el equilibrio que se obtendría en una columna de extracción. Sin embargo, utilizar una relación disolvente / carga muy baja en un proceso industrial puede perjudicar a la operación, debido a que el contacto entre las fases puede llevarse a cabo de forma ineficiente al no haber suficiente disolvente.

Por otra parte, cabe destacar que, independientemente de la relación agua / aceite utilizada, la eliminación de cloro observada en procesos en contracorriente es

ligeramente superior al realizar una sola etapa en discontinuo (corriente $R_{1,1}$). Así, al utilizar una relación agua / aceite 2:1 en un proceso en contracorriente en 2 etapas, se alcanzan porcentajes de eliminación de cloro del 53.7 ± 4.0 %p., valores próximos a los obtenidos en una etapa de extracción en discontinuo (49.4 ± 6.1 %p.). Por otra parte, al utilizar una relación agua / aceite 0.1:1, la eliminación de cloro mejora con respecto a una sola extracción desde un 36.8 % hasta un 43.1 ± 1.7 %p.

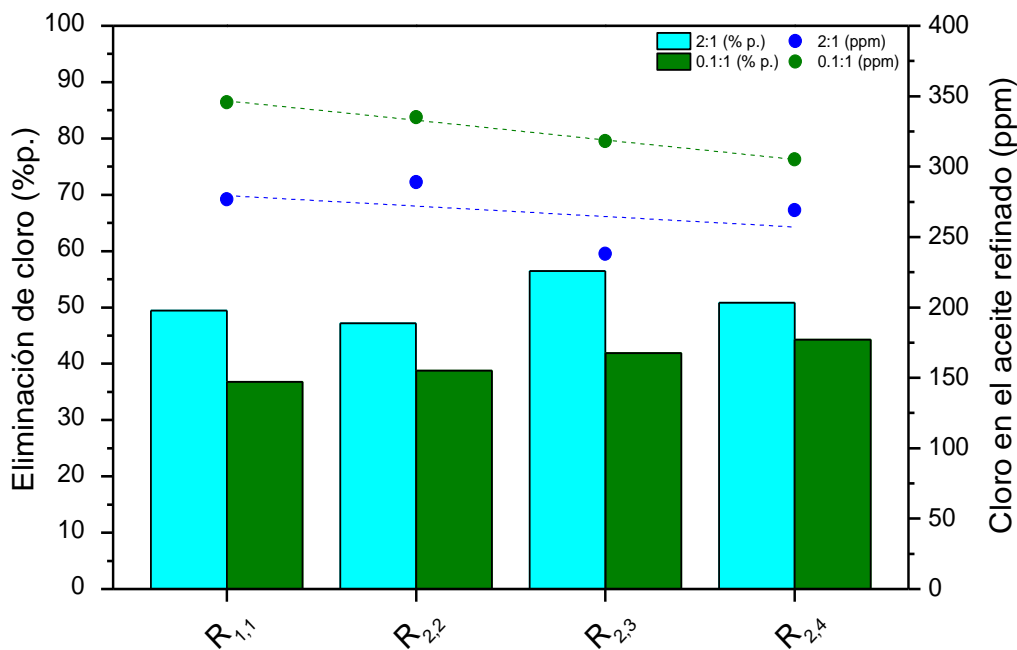


Figura 4.12. Estudio de eliminación de cloro mediante lavados en contracorriente con agua milli-Q a diferentes relaciones volumétricas agua/aceite de pirólisis.

Cabe destacar que, aunque la mejora no parezca tan significativa como ocurría con los lavados en serie, hay que recalcar que por medio de lavados en contracorriente sólo se hace uso de una columna y que el consumo de agua se estaría minimizando. Además, el estudio se ha realizado simulando 2 etapas de equilibrio, mientras que las columnas de extracción L-L reales pueden tener un mayor número de etapas y, adicionalmente, se podría trabajar en continuo, lo que optimizaría la operación. Por ello, en el próximo apartado 4.3.8 se profundiza en la evaluación de esta configuración, escalando el proceso a planta piloto. Con este estudio, se pretende determinar si un aumento en el número de etapas en el proceso de extracción se corresponde con una mejora en el porcentaje de eliminación de cloro.

4.3.7. Pruebas con diferentes aceites de pirólisis

Para completar el estudio de eliminación de cloro de aceites de pirólisis llevado a cabo en el laboratorio, adicionalmente a las pruebas realizadas en los apartados anteriores donde se ha utilizado en todos los casos el aceite de pirólisis A (Tabla 4.4), o alguna de sus fracciones (Tabla 4.6), en este apartado se estudió la efectividad del proceso de extracción de cloro en función de las características del aceite de pirólisis a tratar. De esta forma, se utilizaron 3 aceites adicionales procedentes del proceso de

pirólisis térmica de residuos plásticos de distintos suministradores. El resumen de las características de estos nuevos aceites de pirólisis y su comparación con el aceite de pirólisis A utilizado como referencia se encuentra en la Tabla 4.7, habiéndose comentado en el apartado 3.3.1.

En primer lugar, se realizó un proceso de lavado mediante una sola extracción con agua al aceite de pirólisis C, con una relación agua / aceite de 2:1 (Tabla 4.15). En este caso, se obtuvo una reducción del 40.3 %p. de cloro total en la primera extracción en embudo decantador. Esta reducción es inferior al 49.4 %p. conseguida con el aceite de pirólisis A para la misma relación (Figura 4.9). Además, como en los ensayos anteriores, se realizó una segunda extracción con agua manteniendo la relación 2:1. De esta forma, la concentración de cloro del aceite disminuyó de 48.6 ppm tras la primera extracción hasta 44.8 ppm en la segunda. Esto supone una reducción del 45 %p. del cloro inicial en el aceite con dos extracciones. De nuevo, es un resultado menor al obtenido con dos extracciones en serie y una relación 2:1 con el aceite de pirólisis A de 61.6 %p. (Figura 4.10). Cabe destacar que el aceite de pirólisis A tiene una concentración de cloro de 547 ppm, muy superior a las 81.5 ppm del aceite de pirólisis C. Por ello, las diferencias en cuanto a reducción de cloro pueden ser debidas tanto al contenido en cloro inicial que presentan los aceites de pirólisis como al tipo de compuesto de cloro, ya que el proceso de extracción podría ser más efectivo para concentraciones de cloro mayores.

Tabla 4.15. Resultados del proceso de extracción en el laboratorio del aceite de pirólisis C con una relación agua/aceite 2:1.

AP C relación 2:1	
Análisis refinado	
Extracción de cloro (%p.) - 1	40.3
Extracción de cloro (%p.) - 2	45.0
Concentración cloro (ppm) - 1	48.6
Concentración cloro (ppm) - 2	44.8
Contenido en Fe (ppm)	6
Contenido en Si (ppm)	98
Análisis extracto (1ª Ext.)	
pH inicial	6.7
pH final	4.8
DQO final (g O ₂ /l)	5.6

Por otra parte, debido a que este aceite de pirólisis era el que presentaba un mayor contenido en metales, se volvieron a analizar en el producto obtenido tras la primera extracción con agua. Así, se observa que, al igual que en el aceite de pirólisis A, existe cierta reducción con respecto al Fe, de 16.5 a 6 ppm, pero no hay variación en cuanto a la concentración de Si, manteniéndose en 98 ppm.

Por último, el análisis del disolvente tras el primer lavado volvió a reflejar una disminución en cuanto a pH, desde 6.7 a 4.8, y un contenido elevado de DQO de las aguas tras el proceso de extracción (5.6 g O₂/l).

Posteriormente, se realizó un estudio de 3 lavados en serie con una relación agua / aceite de 1:1, utilizando el aceite de pirólisis B. Los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 4.16. En ella, se observa que se consigue eliminar un 20.9 %p. de cloro en una primera extracción. Este porcentaje aumenta hasta un 25.9 %p. tras una segunda extracción con agua fresca (extracción en serie) y a un 28.1 %p. tras una tercera extracción. En cuanto a contenido en cloro, en una primera extracción se consiguen eliminar 29 ppm de las 139 ppm iniciales, obteniendo un producto con 110 ppm de cloro. Tras la segunda extracción, el contenido de cloro en el aceite disminuye hasta 103 ppm, mientras que la reducción es menos pronunciada en una tercera extracción, hasta 100 ppm. Si se comparan estos resultados con los obtenidos en el aceite de pirólisis A (Figura 4.10), el porcentaje de extracción de cloro del aceite de pirólisis A es mucho mayor incluso a una relación menor de 0.1:1 y una sola extracción (reducción del 36.8 %p.). Al igual que en el caso anterior, este hecho puede ser debido a que el contenido en cloro del aceite de pirólisis B (139 ppm) es mucho menor que el del aceite de pirólisis A (547 ppm). Cabe destacar que en este estudio no se realizó análisis de metales debido a que el contenido en Si (17.2 ppm) y Fe (1.7 ppm) del aceite de partida era muy bajo y estos valores no suponen un problema para su procesamiento mediante el desalador en los complejos industriales.

Tabla 4.16. Resultados del proceso de 3 lavados de extracción en series en el laboratorio del aceite de pirólisis B con una relación agua/aceite 1:1.

Nº etapa extracción	1	2	3
Análisis refinado			
Extracción de cloro (%p.)	20.9	25.9	28.1
Concentración cloro (ppm)	110	103	100
Análisis extracto			
pH inicial	6.8	7.0	7.1
pH final	4.6	4.8	5.0
DQO final etapa (g O ₂ /l)	9.5	3.3	2.2
DQO final global (g O ₂ /l)	5.0		

En cuanto a los análisis realizados al extracto, se vuelve a observar la disminución del pH, manteniéndose en valores entre 4.6 – 5.0 en todos los casos, aunque se puede apreciar cierta tendencia ascendente. Por otra parte, el aumento de DQO es más pronunciado en la primera extracción, con un valor de 9.5 g O₂/l, pero disminuye de forma significativa al utilizar agua fresca en cada extracción, hasta un valor de 2.2 g O₂/l tras la tercera extracción. Esto quiere decir que el arrastre de compuestos ácidos orgánicos es cada vez menor y el proceso de extracción pierde eficacia a medida que se aumenta el número de etapas.

Finalmente, con el aceite de pirólisis D se realizó un análisis con más detalle del proceso de extracción de cloro. En primer lugar, se evaluó el proceso de tres extracciones en serie con diferentes relaciones agua / aceite de pirólisis (2:1, 1:1 y 0.5:1). Posteriormente, se volvió a estudiar el proceso de extracción utilizando NaOH

como disolvente a diferentes concentraciones (1, 0.05 y 0.01 %p.), para confirmar los resultados previos obtenidos con el aceite de pirólisis A. En este caso, se utilizó una relación disolvente / aceite de pirólisis 1:1 y una sola etapa de extracción. La Tabla 4.17 muestra los resultados de los diferentes ensayos realizados con el aceite de pirólisis D.

Tabla 4.17. Resultados del estudio de extracción en el laboratorio del aceite de pirólisis D con diferentes relaciones agua/aceite, configuraciones y disolventes.

Disolvente	Agua milli-Q									NaOH 0.01 %p
	6:1			3:1			1.5:1			
Relación agua/AP global	6:1			3:1			1.5:1			1:1
Relación agua/AP por etapa	2:1			1:1			0.5:1			1:1
Nº extracciones en serie	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1
Análisis refinado										
Extracción de cloro (%p.)	10.7	20.3	27.4	9.4	13.8	20.5	6.4	12.5	19.7	7.5
Concentración cloro (ppm)	78.2	69.8	63.6	79.4	75.5	69.6	82.0	76.7	70.3	81.0
Agua (ppm)	334	478	517	375	385	424	398	511	515	304
Contenido en Fe (ppm)	42	40	38	48	42	41	46	43	41	48
Contenido en Si (ppm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Análisis extracto										
pH inicial	6.9	7.1	6.8	7.1	7.1	6.9	7.1	7.2	7.2	11.9
pH final	4.9	5.1	5.5	5.1	5.1	5.3	5.1	5.2	5.2	5.5
DQO final etapa (g O ₂ /l)	3.0	0.91	0.66	6.0	1.9	1.1	9.2	3.5	1.8	4.8
DQO final global (g O ₂ /l)	1.5			3.0			4.8			4.8

En primer lugar, destaca la baja eliminación de cloro en una primera extracción en todos los casos, desde 6.4 %p. con una relación disolvente/aceite de pirólisis 0.5:1, hasta un máximo de 10.7 %p. con una relación 2:1. Los resultados obtenidos con este aceite de pirólisis son los peores en cuanto a reducción de cloro de todos los aceites estudiados en este capítulo. Para un mayor análisis, se van a comparar estos ensayos con las pruebas realizadas con el aceite de pirólisis C debido a que presenta una concentración de cloro similar al aceite de pirólisis D (81.5 ppm y 87.6 ppm, respectivamente). En este caso, se había obtenido una reducción del 40.3 %p. de cloro con una única extracción y una relación 2:1, frente al 10.7 %p. alcanzado con el aceite de pirólisis D. Teniendo en cuenta las propiedades de ambos aceites (Tabla 4.7), la diferencia más significativa se encuentra en el contenido en parafinas. Mientras que el valor del aceite de pirólisis D es de un 42 %p., el aceite de pirólisis C sólo tiene un 20 %p. de parafinas. Esto podría indicar que, a mayor contenido en parafinas presente en el aceite de pirólisis, existe una mayor dificultad en el proceso de extracción de cloro.

Por otra parte, se observa que, al realizar tres extracciones en serie, tampoco se consiguen las mismas reducciones que las alcanzadas con los otros aceites. En el caso del aceite de pirólisis B, con una misma relación, la reducción de cloro fue de 28.1 %p. (Tabla 4.16) frente al 20.5 %p. obtenido en el aceite de pirólisis D. Además, de nuevo, con una relación menor de 0.1:1 y sólo 1 extracción, con el aceite de pirólisis A se vuelven a conseguir reducciones mayores, de 36.8 %p. (Figura 4.10). Esto puede ser

de nuevo tanto por el tipo de especies cloradas que puedan presentar cada uno de los aceites, como por el efecto de equilibrio químico entre fases debido a concentraciones de cloro distintas en las cargas estudiadas.

De manera análoga al estudio de extracciones en serie realizado con el aceite de pirólisis A, en la Figura 4.13 se ha representado el consumo de agua en función de la relación disolvente / carga utilizada y el porcentaje de reducción de cloro del aceite de pirólisis D. Así, se vuelve a concluir que, en efecto, realizar más etapas de extracción con menos cantidad de agua es más efectivo en cuanto a eliminación de cloro. Sin embargo, de nuevo, habría que valorar los costes que se produciría al aumentar el número de etapas de extracción en serie.

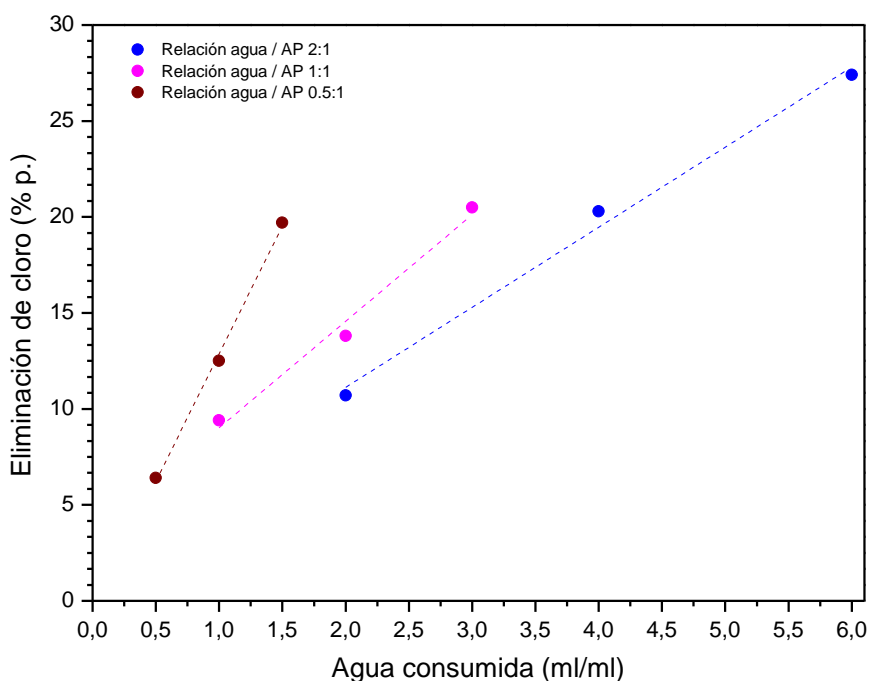


Figura 4.13. Capacidad de extracción de cloro según el consumo de agua en función de la relación disolvente/aceite de pirólisis D en procesos de extracción en serie.

En cuanto al contenido en agua en el aceite de pirólisis, se observa que éste aumenta con el número de lavados, pero no de forma considerable. Además, la relación disolvente / aceite de pirólisis no influye en el contenido en agua del aceite tras el proceso de extracción. Con esta carga se vuelve a observar una reducción en el contenido en Fe, pero no en Si. Sin embargo, la reducción en Fe no es muy significativa. Así, la menor concentración de Fe se observa tras tres extracciones en serie con la mayor relación agua / aceite utilizada de 2:1, siendo ésta de 38 ppm frente a las 50 ppm iniciales.

Con respecto a la fase acuosa analizada tras los procesos de extracción, también se obtienen unas aguas ligeramente más ácidas, con pH próximos a 5.2. Por otra parte, se vuelve a observar la tendencia en la disminución de DQO al aumentar el número de extracciones al utilizar agua fresca en cada lavado. Además, como era de esperar, la

DQO global es menor a mayor relación agua / aceite de pirólisis, pues los compuestos orgánicos arrastrados están más diluidos en la fase acuosa.

Por último, mediante el uso de NaOH al 0.01 %p., no se consigue mejorar la extracción de cloro con respecto al agua milli-Q, obteniendo valores de 7.5 y 10.7 %p., respectivamente. Estas conclusiones son similares a las obtenidas para el aceite de pirólisis A (Tabla 4.12). Además, tampoco se observa mejor calidad del aceite de pirólisis en cuanto a contenido en metales o contenido en agua. Por lo tanto, se confirma que el uso de NaOH como disolvente no mejora el proceso de extracción de cloro en aceites de pirólisis de residuos plásticos con respecto al uso de agua.

4.3.8. Escalado a planta piloto del proceso en contracorriente

Una vez realizadas las pruebas en el laboratorio, se escaló el proceso a una columna de extracción L-L operando en contracorriente, ubicada en las instalaciones de Repsol Technology Lab en Móstoles. Para ello, se utilizaron los aceites de pirólisis A y B, cuya caracterización principal se puede encontrar en la Tabla 4.7. Además, se estudió un amplio rango de relaciones agua / aceite de pirólisis (0.1:1, 0.5:1, 1:1, 2:1, 3:1 y 4:1). De nuevo, en estos ensayos se realizó una segunda extracción con agua en el laboratorio y una relación agua / aceite de pirólisis 2:1. De esta forma, se pretende conocer si las reducciones de cloro obtenidas en la columna son los valores máximos que se podrían alcanzar en un proceso de extracción.

La Figura 4.14 muestra la reducción de cloro con respecto al contenido inicial de cada aceite de pirólisis de los diferentes ensayos. Además, se han separado las gráficas en función de la carga utilizada: a) aceite de pirólisis B (aceite de pirólisis de bajo contenido en cloro), y b) aceite de pirólisis A (aceite de pirólisis de alto contenido en cloro).

En ambas figuras se puede observar que la reducción de cloro aumenta con la relación agua / aceite de pirólisis hasta un valor de 2:1, a partir del cual la eliminación de cloro prácticamente no varía. Por otro lado, los valores máximos de reducción de cloro alcanzados dependen de manera significativa de la carga utilizada. Así, si mientras que en el caso del aceite de pirólisis B la reducción de cloro alcanza valores máximos de aproximadamente 32 %p., en las pruebas con el aceite de pirólisis A, que tiene un contenido en cloro significativamente mayor, este valor es superior, alcanzando el 53 %p. Esto quiere decir que se consigue una reducción en el aceite de pirólisis B desde 139 ppm hasta 94 ppm, eliminando un total de 45 ppm de cloro. Por otro lado, el aceite de pirólisis A disminuye su contenido en cloro desde las 547 ppm hasta 258 ppm, consiguiendo eliminar un total de 289 ppm de cloro. Estos resultados confirman que la reducción de cloro de los aceites de pirólisis dependerá, tanto de forma relativa como de forma absoluta, del contenido en cloro total que presente la carga que se va a utilizar. Además, al igual que se había observado en las pruebas de laboratorio, las parafinas del aceite podrían estar dificultando el proceso de extracción de cloro, pues el aceite de pirólisis B tiene un contenido de 67 %p., superior al 47 %p. del aceite de pirólisis A.

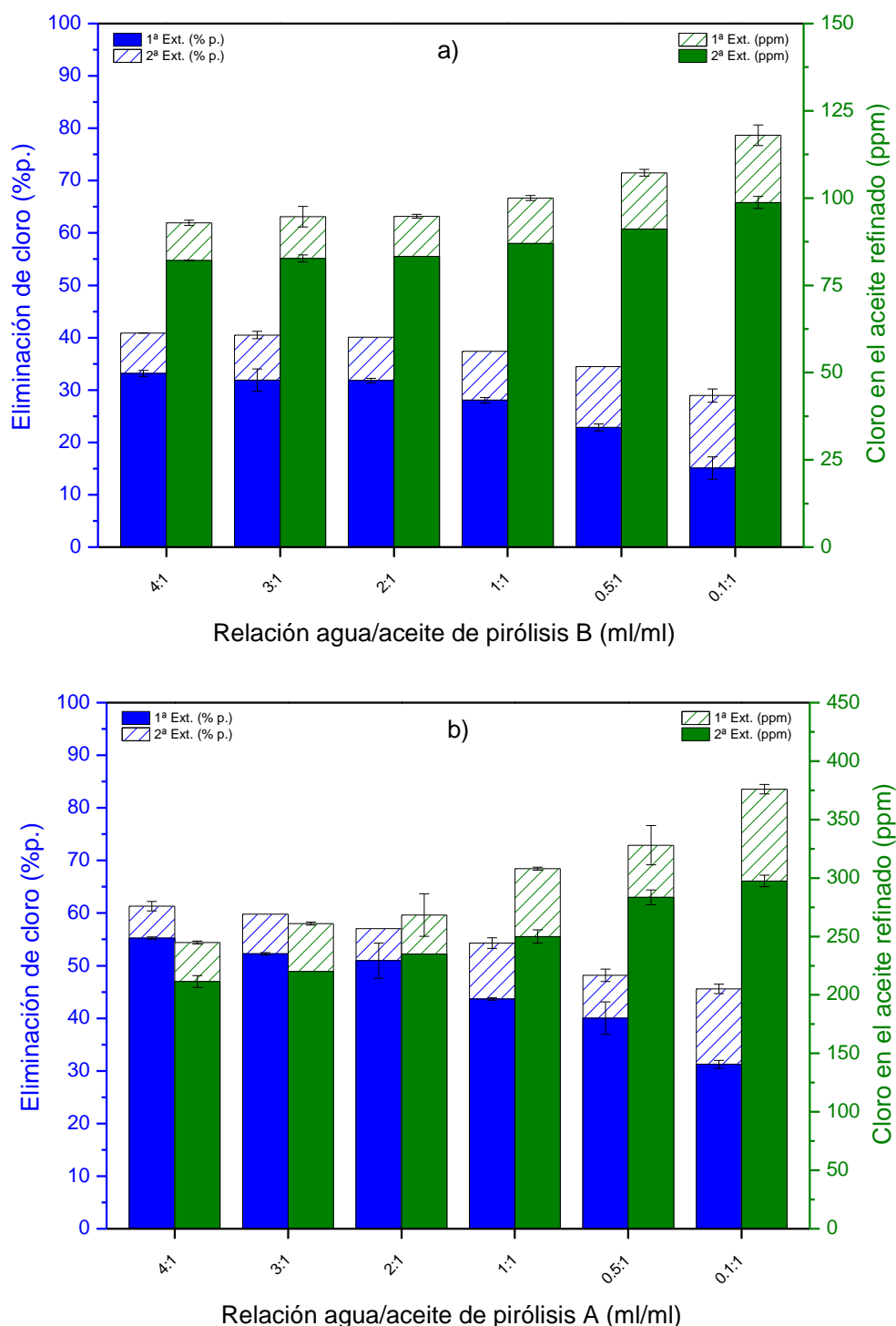


Figura 4.14. Eliminación de cloro en la columna de extracción L-L según la relación agua / aceite utilizado, en función de la carga: a) aceite de pirólisis B; b) aceite de pirólisis A.

Si se comparan estos resultados con el estudio realizado en el laboratorio, en el aceite de pirólisis B se consiguió un máximo de 28.1 %p. (39 ppm) de eliminación de cloro (Tabla 4.16) mediante un proceso de 3 lavados en serie con un relación agua / aceite de pirólisis 1:1. Sin embargo, en las pruebas en planta piloto, se observa que este valor se puede alcanzar mediante una columna de extracción L-L en contracorriente, lo que disminuiría el número de equipos necesarios en el proceso. Por otra parte, con

respecto al aceite de pirólisis A, en el laboratorio se llevó a cabo un proceso de lavado en contracorriente simulando dos etapas de equilibrio (Figura 4.12). Los resultados obtenidos en planta piloto reproducen prácticamente los valores conseguidos en las pruebas en el laboratorio, con eliminaciones máximas de cloro de entre 50 – 55 %p. (279 – 302 ppm).

Asimismo, analizando la segunda extracción de cloro realizada en el laboratorio, también se observan diferencias significativas. Se consigue un máximo de reducción de cloro del 40 %p. en el aceite de pirólisis B (56 ppm) a partir de una relación 2:1. En cambio, en el aceite de pirólisis A, desde esta relación se consiguen reducciones mucho mayores, entre 57 – 61 %p. (312 – 335 ppm). De nuevo, este hecho puede ser debido a varios fenómenos: a) el aceite de pirólisis A presenta una concentración mayor de cloro, favoreciendo el equilibrio químico entre fases; b) posibles diferencias en el tipo de especies cloradas, siendo más polares aquellas presentes en el aceite de pirólisis A; c) el contenido en parafinas en el aceite de pirólisis B es superior al del A (67 vs. 47 %p.), lo que podría dificultar la extracción de las especies cloradas.

Pese a ello, el aumento en el porcentaje de reducción de cloro tras una segunda extracción se percibe en todos los casos. Estos aumentos son considerables, pues se consiguen mejoras de entre 6 – 14 %p. en ambos aceites. De esta forma, se puede concluir que durante el proceso de extracción en contracorriente no se estaría consiguiendo eliminar todo el cloro extraíble presente en los aceites de pirólisis.

Por otra parte, en la Tabla 4.18 se detalla la evolución en cuanto a acidez, contenido en agua y concentración de Si y Fe del aceite de pirólisis tras el proceso de extracción con respecto a la carga inicial. Se puede observar que, el valor de acidez disminuye en los aceites de pirólisis tras someterlos a un proceso de extracción con agua. Esto es debido a la eliminación de moléculas orgánicas ácidas muy polares (carboxilos, fenoles) y de cloro inorgánico (HCl), lo que reduce el valor de pH en la fase acuosa, tal y como se aprecia en la Tabla 4.19 y se había visto previamente en las pruebas en el laboratorio. Además, en el aceite de pirólisis B, el más ácido (3.12 mg KOH/g), se aprecia una cierta tendencia con respecto a este parámetro, pues el valor de acidez es más bajo cuanto mayor es el volumen de agua utilizado. Esto quiere decir que, al aumentar la cantidad de disolvente, se consiguen extraer más compuestos polares con cierta acidez. Sin embargo, en el aceite de pirólisis A, que tiene un valor bajo de acidez de 0.83 mg KOH/g, no se observa una tendencia clara en función de la relación agua / aceite utilizada. De esta forma, se puede concluir que el proceso de extracción de cloro con agua disminuye el valor de acidez de los aceites de pirólisis, pero no existe una relación clara entre la reducción de este parámetro y la relación agua / aceite utilizada, dependiendo de la acidez inicial del aceite de pirólisis y de las moléculas ácidas que presenten.

Tabla 4.18. Análisis de acidez, contenido en agua y contenido en Si y Fe de los aceites de pirólisis de las pruebas en la columna de extracción L-L.

Aceite de pirólisis B	Carga	4:1	3:1	2:1	1:1	0.5:1	0.1:1
Acidez TAN (mg KOH/g)	3.12	2.09	2.11	2.45	2.55	2.48	2.52
Contenido en agua (ppm)	160	145	158	138	155	177	175
Contenido en Fe (ppm)	2.6	1.9	2.2	2.2	2.0	1.8	1.7
Contenido en Si (ppm)	21.4	11.9	14.0	14.2	13.8	14.4	14.1
Aceite de pirólisis A							
Acidez TAN (mg KOH/g)	0.83	0.54	0.66	0.48	0.44	0.31	0.50
Contenido en agua (ppm)	115	143	136	215	176	178	160
Contenido en Fe (ppm)	4.2	3.9	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
Contenido en Si (ppm)	18.8	17.3	17.6	16.8	18.8	15.9	17.2

Con respecto al contenido en agua, no se aprecia una variación significativa, manteniéndose en valores bajos que verifican una correcta separación entre la fase acuosa y la fase orgánica en ambos aceites. Este resultado es clave para poder procesar posteriormente los aceites de pirólisis en las refinerías.

Por último, analizando los resultados obtenidos en cuanto a eliminación de metales, ambos aceites presentan un contenido bajo en metales, detectándose sólo Si y Fe. Pese a ello, en el aceite de pirólisis B sí que se consigue reducir el contenido en Si y Fe, mientras que en el aceite de pirólisis A, esta reducción prácticamente es inexistente. Esto quiere decir que, del mismo modo que ocurre en cuanto a la concentración de cloro, la reducción del contenido en metales depende del aceite de pirólisis utilizado.

En la Figura 4.15 se representa la capacidad de extracción de cloro en función del agua consumida para cada aceite de pirólisis. De esta forma, vuelve a evidenciarse la mejora en cuanto a reducción de cloro al aumentar el volumen de agua utilizado. Además, la eliminación de cloro en el aceite de pirólisis A siempre es mayor que en el aceite de pirólisis B. Por otra parte, se observan dos zonas diferenciadas en cuanto a tendencias de extracción de cloro, con una pendiente mucho más pronunciada hasta el valor de consumo de agua de 2 ml por ml de aceite tratado. De esta forma, queda reflejado que la relación óptima agua / aceite de pirólisis se encontraría entre 1:1 y 2:1. Según el cruce entre ambas líneas de tendencia, la relación óptima sería aproximadamente de 1.25:1. Hay que tener en cuenta que, si se escalase esta tecnología a un proceso industrial, esta relación óptima podría disminuir debido a que se aumentaría el número de etapas de equilibrio en la columna, lo que reduciría el consumo de agua.

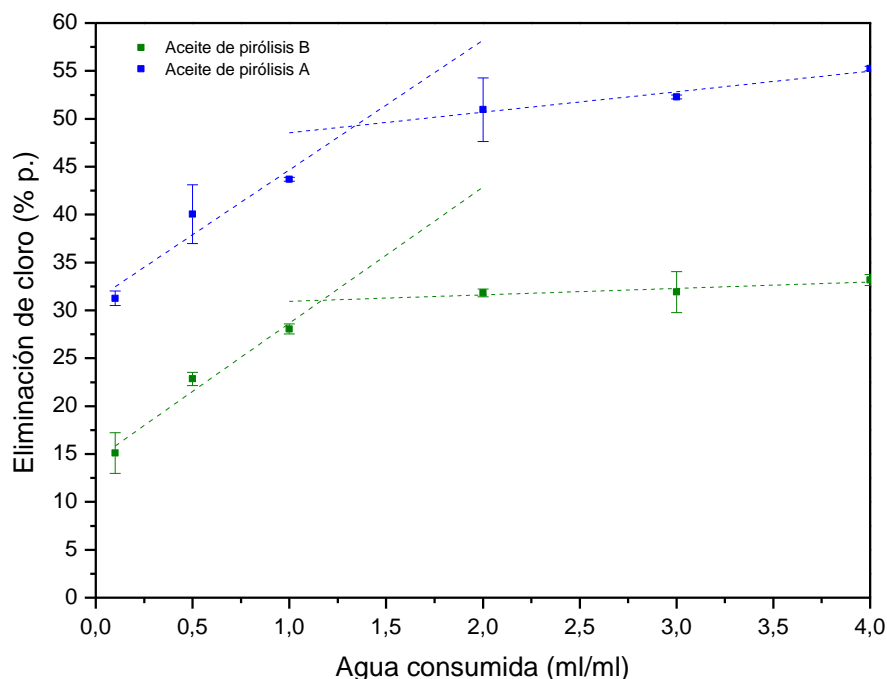


Figura 4.15. Capacidad de extracción de cloro según el consumo de agua en la columna de extracción líquido-líquido en planta piloto.

Una vez analizados los resultados obtenidos para la fase orgánica, se indican los correspondientes a la fase acuosa, principalmente de pH y DQO (Tabla 4.19). Con respecto a los valores de pH del agua utilizada, tal y como se ha comentado anteriormente, debido al arrastre de compuestos orgánicos ácidos, se observa que las aguas de lavado recogidas tienen un pH menor que su valor inicial. De esta forma, en los lavados del aceite de pirólisis B, el agua de red disminuye su pH desde 7.5 hasta 5.1 – 5.6 según la relación utilizada, mientras que en el aceite de pirólisis A, el agua de red disminuye su pH hasta 5.4 – 6.4. Por lo tanto, los extractos de las pruebas con el aceite de pirólisis B son ligeramente más ácidos que los del aceite de pirólisis A. Esto coincide con la acidez inicial de los aceites de pirólisis, siendo superior en el aceite de pirólisis B que en el A. Por lo tanto, el valor final de pH en el extracto depende de la acidez inicial del aceite de pirólisis. Además, como era de esperar, en ambos casos, a mayor volumen de agua utilizado (mayores relaciones agua / aceite), se tienen valores más altos de pH, pues los compuestos ácidos extraídos se encuentran más diluidos, al igual que se había observado en el laboratorio. De esta forma, se puede concluir que, aunque al utilizar un volumen mayor de agua se arrastre un mayor número de compuestos ácidos del aceite, como ocurría con el aceite de pirólisis B, estos ácidos quedan más diluidos dado el mayor volumen de agua de lavado y, por lo tanto, la disminución del pH se ve mitigada.

Por último, el análisis de DQO muestra que la concentración de materia orgánica presente en el agua aumenta al disminuir la relación agua / aceite de pirólisis, lo cual es coherente con el resto de análisis realizados, debido al incremento en el volumen de disolvente utilizado.

Tabla 4.19. Análisis de pH y DQO de la fracción extracto de las pruebas en la columna de extracción L-L.

Aceite de pirólisis B	Agua de red	4:1	3:1	2:1	1:1	0.5:1	0.1:1
pH	7.5	5.6	5.6	5.3	5,2	5,1	5,1
DQO (g O ₂ /l)	0.04	2.6	3.0	4.2	6.2	10.2	24.9
Aceite de pirólisis A							
pH	7.5	6.4	6.2	6.0	5.8	5.6	5.4
DQO (g O ₂ /l)	0.04	2.6	3.4	3.9	5.7	10.4	23.8

4.3.9. Comparación de diferentes procesos de extracción

Una vez finalizados todos los estudios, tanto a escala de laboratorio como en planta piloto, en este apartado se realiza un resumen de los principales resultados obtenidos en los diferentes ensayos con el aceite de pirólisis A. En la Tabla 4.20 se muestran los porcentajes de reducción de cloro para cada caso, indicando el número de etapas simuladas tanto en la configuración en serie como en contracorriente, así como las pruebas en planta piloto (P.P.).

Tal y como era de esperar, los mejores resultados se obtienen aumentando la relación agua / aceite de pirólisis y el número de etapas en serie. Mediante un proceso de 3 extracciones en serie, el porcentaje de reducción de cloro aumenta desde 49.4 %p. en 1 etapa hasta 69.6 %p., con una relación agua / carga 2:1 por etapa (relación global 6:1). Esto es debido a que, mediante esta configuración, el agua que se aporta en cada etapa es siempre agua fresca, lo que mejora el proceso de extracción gracias al equilibrio de fases.

De esta forma, el proceso de extracción en serie resulta una vía interesante como alternativa de tratamiento de aceites de pirólisis de plásticos. Sin embargo, el consumo de agua sería muy elevado con respecto al volumen de aceite tratado. Por ello, se debe valorar por una parte el consumo de disolvente y por otra el estudio económico de coste de los equipos.

Por otra parte, los resultados de extracción de cloro en contracorriente tanto en el laboratorio como en la planta piloto fueron muy similares con una relación 2:1. Además, en este caso, no se observan diferencias muy significativas con respecto a una extracción en discontinuo por cargas.

Tabla 4.20. Resumen de resultados de porcentaje de eliminación de cloro del aceite de pirólisis A con agua milli-Q. (Nota: n.d. = no determinado).

	Relación agua / aceite pirólisis A por etapa		
	2:1	1:1	0.1:1
Extracción por cargas	49.4 ± 6.1 %p.	42.0 ± 7.6 %p.	36.8 ± 1.8 %p.
Extracciones en serie	61.6 %p. (2 etapas) 69.7 %p. (3 etapas)	n.d.	42.6 %p. (2 etapas) 43.7 %p. (3 etapas) 49.5 %p. (6 etapas)
Extracciones en contracorriente	53.7 ± 4.0 %p. (lab) 51.0 ± 3.3 %p. (P.P.)	n.d. 43.7 ± 0.2 %p. (P.P.)	43.1 ± 1.7 %p. (lab) 31.3 ± 0.7 %p. (P.P.)

En base a estas conclusiones, según los valores obtenidos de eliminación de cloro y teniendo en cuenta costes operativos y simplicidad del proceso, la opción que resulta más viable para un proceso de extracción sería mediante una sola etapa, con un sistema centrifugación-decantación en continuo.

4.4. Conclusiones

A continuación, se engloban las principales conclusiones obtenidas en este capítulo:

- El contenido en cloro del aceite de pirólisis A disminuye desde 547 ppm hasta 240 – 310 ppm mediante un proceso de extracción con agua y una relación agua / aceite de 2:1 (reducciones del 49.4 ± 6.1 %p.).
- Los resultados obtenidos mediante el uso de agua no se consiguen mejorar con disolventes cuyo pH se encuentra entre 1.5 y 12.3. Sin embargo, el uso de disoluciones muy básicas, con un pH por encima de 12.3, como una disolución de NaOH al 2 %p., o muy ácidas, con un pH por debajo de 1.5, como es el caso de una disolución de agua / ácido acético de 1:0.5, sí aumentan la eliminación hasta un 60.3 – 62.9 %p. Así, la concentración de cloro en el aceite de pirólisis A disminuye desde las 547 ppm hasta las 180 – 210 ppm.
- La evaluación de las fracciones nafta (< 195 °C) y diésel (> 195 °C) del aceite de pirólisis A indica que las especies de cloro de cadena larga son las más difíciles de eliminar mediante un proceso de extracción con disoluciones acuosas. Sin embargo, el cloro en estas moléculas representa un bajo porcentaje del cloro total presente en el aceite.
- Disminuir la concentración de ácido acético perjudica el proceso de extracción de cloro, debiendo utilizar una concentración entre 10 – 50 %p. El aporte de DQO del ácido acético a la fracción acuosa y su dificultad de recuperación por similitud del punto de ebullición con respecto al agua, descartan el uso de este disolvente en procesos de extracción.

- Al realizar un segundo lavado con agua milli-Q se consiguen resultados similares que los obtenidos con NaOH al 2 %p. De esta forma, se descarta el uso de NaOH como disolvente.
- Mediante el uso de agua, se observa que el pH disminuye y la DQO aumentan tras el proceso de extracción. Esto revela que existen tanto compuestos inorgánicos como orgánicos ácidos que son arrastrados por el agua. Añadir un 1 %p. de NaHCO₃ al disolvente permite mantener estable el pH del extracto.
- El aumento del número de etapas de extracción en serie y la relación agua / aceite favorece la reducción de cloro del aceite de pirólisis A. Al realizar 3 extracciones en serie, se ha conseguido aumentar el porcentaje de eliminación de cloro desde 49.4 %p. hasta 69.6 %p., con una relación agua / carga 2:1. Este dato resulta interesante para estudiar esta vía como una alternativa de tratamiento de aceites de pirólisis de plásticos. Sin embargo, el consumo de agua sería muy elevado con respecto al volumen de aceite tratado.
- El estudio en contracorriente en el laboratorio indica que, con una relación agua / aceite 2:1 se podrían obtener reducciones de 53.7 ± 4.0 %p., similares a las obtenidas en una etapa de extracción en discontinuo (49.4 %p.).
- En el escalado del proceso de extracción en contracorriente a planta industrial, se han conseguido reproducir los valores del laboratorio al utilizar una relación 2:1.
- Tras una segunda extracción en el laboratorio de los productos refinados de la planta piloto, se consigue reducir el cloro entre un 6 – 14 %p. adicional, en función de la relación agua / aceite utilizada en la columna.
- Los diferentes estudios de lavado realizados con otras cargas de aceites de pirólisis diferentes al aceite de pirólisis A han revelado que la extracción de cloro depende de las características de cada carga. Entre ellas, se encuentran principalmente la concentración total de cloro, diferencias en la naturaleza química de las especies cloradas presentes en los aceites de pirólisis y el contenido en parafinas, que dificulta el proceso de extracción. Por lo tanto, para conocer el grado de extracción de cloro que se alcanzaría en un proceso de extracción de cualquier aceite de pirólisis de residuos plásticos, es necesario evaluar previamente las características y naturaleza de las cargas a procesar.

Por todo ello, se puede concluir que, previamente a la incorporación de los aceites de pirólisis de residuos plásticos a la refinería, será necesaria una caracterización básica de cada aceite, así como un sencillo estudio de extracción con agua en discontinuo para determinar el potencial aporte de cloro a la unidad donde se desea realizar el procesamiento y su viabilidad. Asimismo, se requiere caracterizar el agua de lavado para evitar potenciales problemas en unidades de tratamiento de aguas residuales por características como pH y DQO.

De esta forma, el proceso de extracción con agua podría ser un tratamiento previo respecto de otros tipos de eliminación de cloro para alimentar los aceites de pirólisis a las unidades de las refinerías. Así, mediante este método sencillo de reducción de cloro, se facilitarían las etapas posteriores de purificación.

5. ELIMINACIÓN DE CLORO MEDIANTE ADSORCIÓN

En este apartado se detallan las actividades llevadas a cabo para la reducción de cloro en aceites de pirólisis de residuos plásticos mediante procesos de adsorción con materiales basados en zeolitas.

5.1. Introducción

En la actualidad, los plásticos se encuentran en una gran variedad de aplicaciones debido a sus peculiares características, como alta resistencia, durabilidad y flexibilidad. Como consecuencia, la producción mundial de este tipo de material está en continuo crecimiento, dando lugar al aumento en el consumo de petróleo, además de impactos medioambientales y de salud cuando su gestión no es adecuada. Se estima que el volumen de residuos plásticos continuará creciendo a una media de 3.9 % por año, correspondiendo a la tercera fracción más abundante de los residuos sólidos urbanos (RSU), por detrás de los residuos orgánicos y papel/cartón^{159,191}.

Los métodos tradicionales de gestión de los residuos plásticos son la acumulación en vertederos o la incineración. Sin embargo, estas alternativas presentan importantes inconvenientes debido a la baja degradabilidad del plástico (produciendo acumulaciones de residuos) o emisiones de compuestos nocivos a la atmósfera durante su combustión (metales pesados, dioxinas, furanos, gases ácidos y partículas)^{191,192}. Pese a ello, en 2020, la incineración continuó siendo la opción mayoritaria de gestión de residuos plásticos en la UE (aprox. 42 %), mientras que el 23 % se envió a vertedero³⁵.

Para afrontar esta situación, en 2018, la UE lanzó la Estrategia Europea para el Plástico en una Economía Circular, con el objetivo de conseguir que todo el plástico utilizado para embalajes en la UE en 2030 sea reciclado, así como reducir el consumo de plásticos de un solo uso^{193,194}. En este contexto, se necesita de forma urgente desarrollar tecnologías eficientes de reutilización y reciclado de plásticos para reintegrar los residuos en el ciclo de producción.

El reciclado mecánico es un método sencillo y rentable, pero no es adecuado para la reutilización de composites, residuos plásticos mezclados o plásticos multicapa como, por ejemplo, los utilizados en envases de alimentos. Además, los materiales reciclados resultantes muestran propiedades técnicas diferentes a los originales, lo que dificulta su uso en otras aplicaciones¹⁹⁵. Por otra parte, el reciclado químico engloba un grupo de tecnologías alternativas, entre las que se encuentran la solvólisis, la gasificación y la pirólisis. De ellas, la pirólisis es la opción más prometedora para el reciclado de residuos plásticos, dando lugar a un producto líquido que puede utilizarse como precursor de productos o compuestos químicos de interés. Este proceso ofrece importantes ventajas debido a que se lleva a cabo en atmósfera libre de oxígeno, evitando la formación de dioxinas. Además, no requiere la segregación previa de los materiales plásticos, pudiendo trabajar con mezclas heterogéneas de residuos^{168,196}.

La pirólisis de residuos plásticos se ha aplicado en los últimos años para la valorización de diferentes polímeros, entre los que se encuentran PP, PEAD, PEBD, PVC, PS, etc^{197,198}. Las propiedades del aceite de pirólisis producido dependerán,

principalmente, de la composición de la materia prima, que con frecuencia son muy similares a las fracciones de petróleo convencionales¹⁹⁹. Uno de los contaminantes más importantes que pueden presentar estos productos es el cloro, procedente principalmente del PVC y otros polímeros (por ejemplo, PE clorado) utilizados en botellas, envases de comidas, cableado eléctrico, etc²⁰⁰. Durante el proceso de pirólisis, el cloro puede liberarse en forma de HCl o convertirse en hidrocarburos clorados. Esto puede generar importantes problemas de corrosión y ensuciamiento, además de envenenamiento y desactivación de los catalizadores en las diferentes unidades de las refinerías^{102,201}. Por ello, los compuestos clorados deben ser eliminados de los aceites de pirólisis antes de ser procesados en los complejos industriales de Repsol o en su adición directa a combustibles. La reducción del contenido en cloro en aceites de pirólisis se puede realizar de varias formas: extracciones mediante lavados con agua, pirólisis catalítica en una o dos etapas, hidrogenaciones, adsorciones, etc^{102,202}.

En este apartado se va a estudiar el proceso de adsorción de los compuestos de cloro en un aceite de pirólisis de residuos plásticos reales. Así, sería una alternativa de pretratamiento mediante trampas de cloro ex-situ para mejorar las propiedades de estos aceites y poder procesarlos en las unidades de la industria petroquímica. Se trata de un proceso sencillo y de bajo coste debido a que no requiere el uso de ningún tipo de reactivo químico o condiciones severas de operación. Generalmente, se hace pasar una corriente de hidrocarburo líquido a través de un lecho adsorbente en el cual el cloro es retenido.

Actualmente, las investigaciones relacionadas con la adsorción de compuestos clorados en corrientes de la industria petroquímica se han centrado en el uso de materiales como óxidos metálicos, basados en calcio o magnesio, alúminas, MOFs, carbones activos y zeolitas²⁰³. Entre ellos, destacan las zeolitas por su alta superficie específica, variedad de porosidad, alta estabilidad y elevada capacidad de adsorción a baja temperatura^{204,205}. Aunque estos materiales suelen tener una alta capacidad para capturar cloruros orgánicos e inorgánicos tanto de fases líquidas como de fase vapor, presentan ciertos inconvenientes asociados a su uso. Por ejemplo, los carbones activos y los óxidos metálicos no son muy efectivos frente a cloruros orgánicos, las alúminas generan "green oil" (polimerización de hidrocarburos de cadena larga), y las zeolitas tienen mucha afinidad por adsorber humedad, lo que compite con la adsorción de compuestos clorados, además de producir la formación de sales metálicas que pueden dar lugar a problemas de pérdida de carga²⁰³.

Con respecto a las investigaciones realizadas con zeolitas, Reusser y colaboradores patentaron el proceso de eliminación de cloro orgánico de hidrocarburos mediante el uso de zeolitas tipo FAU²⁰⁵. Por su parte, Alfonse y McCaffrey patentaron el uso de la zeolita 13X con una baja relación molar Si/Al con el mismo objetivo para procesos de refinerías²⁰⁶. Ma y colaboradores utilizaron la zeolita Na-X para eliminar el 5-cloro-2-metilnilina de combustibles de aviación²⁰⁴, mientras que Ge y colaboradores evaluaron la incorporación de diferentes metales de transición (Ce, Co, Cu y Ni) sobre la zeolita Na-Y para eliminación de cloro en una fracción nafta de petróleo²⁰⁷. Como

ejemplos más recientes, Zhang y colaboradores estudiaron el uso de zeolitas H β modificadas con Zn para eliminar diferentes compuestos modelos organoclorados de una fracción de nafta sintética²⁰⁸.

Todas estas investigaciones demuestran la efectividad de los procesos de adsorción en cuanto a la reducción de cloro y su potencial para mejorar la calidad de las corrientes de las refinerías. Sin embargo, apenas existen estudios de reducción de cloro en aceites de pirólisis de residuos plásticos mediante el uso de adsorbentes.

De esta forma, este trabajo se centra en el uso de diferentes materiales basados en zeolitas como adsorbentes de Cl en una fracción de aceite procedente de la pirólisis de residuos plásticos reales. Además de la influencia de la naturaleza del material adsorbente y sus propiedades texturales, se ha realizado un análisis exhaustivo del efecto de otro tipo de variables del proceso de adsorción (temperatura, tiempo de contacto, deshidratación del material, influencia del tamaño de poro). Adicionalmente, se ha evaluado el proceso de regeneración y reutilización de la zeolita 13X y se ha comparado su eficacia con dos trampas comerciales.

5.2. Materiales y procedimiento experimental

5.2.1. Aceites de pirólisis

El aceite de pirólisis utilizado en el presente capítulo corresponde al producto de un proceso comercial de pirólisis térmica de la fracción de plásticos de residuos sólidos urbanos. Esta muestra consiste en un lote diferente, pero del mismo proceso, que el aceite utilizado en el apartado 4 de esta Tesis Doctoral (denominado “aceite de pirólisis A”).

5.2.2. Adsorbentes de cloro basados en zeolitas

Para evaluar el efecto de los parámetros que caracterizan una zeolita en la reducción de cloro en aceites de pirólisis, se han estudiado tres materiales de zeolitas en forma sódica (13X, 4A e Y) suministradas por Silkem.

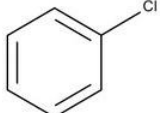
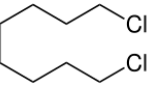
Por otro lado, para estudiar el efecto de la presencia de mesoporos en el proceso de adsorción, se realizaron diferentes tratamientos de modificación de los poros de la zeolita 13X. Tal y como se especificará posteriormente, la zeolita 13X modificada se denominará como 13X-NH₄NO₃-0.2, 13X-NH₄NO₃-0.4 y 13X-NaOH.

Adicionalmente, se utilizaron dos trampas de cloro comerciales para poder comparar con la zeolita 13X pura descrita anteriormente. Por aspectos de confidencialidad, no es posible revelar de qué adsorbentes se trata, siendo denominados como M01 y M02. Según la información publicada por los suministradores, se sabe que el M01 tiene base zeolítica y que el M2 trata de un material microporoso. Sin embargo, se desconoce si estos materiales han seguido algún tipo de fenómeno de impregnación o de modificación de la estructura y composición del material original durante su producción.

5.2.3. Compuestos modelo

Con respecto al estudio de la capacidad de retención de cloro de la zeolita 13X en función del tipo de compuesto, se han utilizado dos hidrocarburos clorados con diferente estructura molecular: clorobenceno (C_6H_5Cl), un compuesto aromático, y 1,8-diclorooctano ($C_8H_{16}Cl_2$), un hidrocarburo alifático, ambos de Sigma-Aldrich (Tabla 5.1). Para ello, se realizaron disoluciones de dichos compuestos clorados en n-decano (CAS 124-18-5) de VWR.

Tabla 5.1. Propiedades de los compuestos clorados utilizados como modelo.

Compuesto	CAS	Suministrador	Pto. ebullición (°C)	Fórmula	Estructura
Clorobenceno	108-90-7	Sigma-Aldrich	132	C_6H_5Cl	
1,8-diclorooctano	2162-99-4	Sigma-Aldrich	241	$C_8H_{16}Cl_2$	

La dilución de estos compuestos se realizó con el objetivo de tener una concentración de cloro final de aproximadamente 300 ppm. De esta forma, se analizó el contenido en cloro de cada una de ellas, obteniendo un valor de 312 ppm para la disolución con clorobenceno y de 297 ppm para la de 1,8-diclorooctano.

5.2.4. Técnicas analíticas

En primer lugar, se ha realizado una caracterización del aceite de pirólisis utilizado en esta actividad para poder evaluar posteriormente la capacidad de eliminación de cloro de cada adsorbente. En este apartado, se detallarán los ensayos principales. Análisis adicionales de referencia se pueden encontrar en la caracterización del aceite de pirólisis A del apartado 4 de la presente Tesis Doctoral.

Las propiedades fisicoquímicas del aceite de pirólisis se determinaron usando diferentes métodos estandarizados. La densidad a 15 °C se analizó según la norma ASTM D4052 mediante un densímetro automático ISL VIDA 40. Para la medida de la viscosidad a 40 °C, se siguió el método ASTM D445 utilizando un viscosímetro automático CANNON (CAV serie 2100). La acidez se determinó según la norma ASTM D664 en un valorador potenciométrico de Mettler Toledo equipado con un sensor termométrico (Thermotrode). El contenido en agua se determinó por medio del método ASTM D6304 con valoración coulombimétrica de corriente constante (Mettler Toledo C30S KF).

Las curvas de destilación simulada del aceite de pirólisis, tanto fresco como tratados, se obtuvieron según el método ASTM D2887 mediante un cromatógrafo de

gases (Bruker 436-GC SimDist) equipado con una columna capilar metálica apolar (CP-SimDist UltiMetal, 10 m x 0.53 mm x 0.53 μ m) y un detector FID.

La concentración de cloro en este capítulo se analizó acorde a los métodos EPA 5050 y 9056. Así, en una bomba calorimétrica presurizada a 30 bar de oxígeno, se realiza una combustión de unos 0.5 g de muestra. Para retener los gases, se utilizan 10 ml de una disolución atrapadora que consiste en una mezcla de 50 ml de disolución madre (Na_2CO_3 0.1 M y NaHCO_3 0.2 M), 25 ml de H_2O_2 (30 %p.) y 7 – 8 lentejas de NaOH disueltas en 1 litro de agua milli-Q. Tras la combustión, la bomba se enfría durante 10 min en un baño con hielo. Posteriormente, se abre y se enjuaga minuciosamente con 90 ml de agua milli-Q para recuperar la disolución atrapadora que contiene los gases de la combustión absorbidos. Finalmente, esta disolución líquida se analizó en un cromatógrafo iónico (Metrohm 850) que opera con una columna tipo Metrosep A Supp 7150/4.0, una precolumna Supp 5 Guard/4.0 y un pre-concentrador PCC 2 HC/4.0. La concentración de cloro se calcula según la siguiente ecuación:

$$C_0 = \frac{C_{oil} \cdot V_{oil} \cdot DF}{W_0} \quad [4]$$

donde C_0 es la concentración de cloro en la muestra ($\mu\text{g/g}$), C_{oil} es la concentración de cloro medida en el cromatógrafo iónico ($\mu\text{g/ml}$), V_{oil} es el volumen total de disolución atrapadora (10 ml), DF es el factor de dilución de la disolución atrapadora en la disolución final (10 ml/ml) y W_0 es el peso de aceite de pirólisis combustionado (g).

Para conocer la capacidad de eliminación de cloro de cada adsorbente, se realizó un análisis de cloro del aceite de pirólisis tratado mediante los métodos EPA 5050 y 9056. De esta forma, se calculó la eficiencia según la siguiente la ecuación:

$$\text{Capacidad eliminación cloro (\%)} = 100 \cdot [(C_{lin} - C_{lout}) / C_{lin}] \quad [5]$$

donde C_{lin} y C_{lout} son la concentración de cloro en el aceite de pirólisis (ppm) a la entrada y a la salida del proceso de adsorción, respectivamente.

Con respecto a los adsorbentes, la estructura y cristalinidad de las zeolitas se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Philips PW 3040/00 X'Pert MPD/MRD, usando una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm) operada a 45 kV de potencia y 40 mA de intensidad.

Las propiedades texturales de las zeolitas se determinaron mediante isoterma de adsorción-desorción en argón a -186 $^\circ\text{C}$, tal y como se recomienda en literatura para la caracterización de materiales con superficies polares²⁰⁹. Para ello, se utilizó el equipo Micromeritics 3Flex. Previo al análisis, las muestras (aproximadamente 0.1 g) se desgasificaron a 300 $^\circ\text{C}$ durante 6 h a vacío (10^{-6} mbar). La superficie específica se estimó mediante la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET). El volumen de microporos se calculó aplicando el método t-plot, mientras que el volumen total de poros se calculó a una presión relativa de 0.97. Por otra parte, en el caso de la zeolita 4A, sus propiedades texturales se obtuvieron mediante el uso de CO_2 en lugar de argón, a 0 $^\circ\text{C}$,

debido a la baja velocidad de difusión de este último adsorbato a temperaturas criogénicas por los ultra-microporos de la zeolita LTA. Estudios previos recomiendan la medida de las propiedades texturales con CO₂ para materiales con tamaños de poro cercanos a 0.4 nm^{210,211}.

La morfología de las partículas de las muestras de zeolita se determinó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) con el microscopio JEOL JSM-7900, operando a 1.0 – 2.0 Kv y equipado tanto con un detector de electrones inferiores (LED) como de electrones superiores (UED).

El contenido en aluminio y sodio de las zeolitas se analizó mediante espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado (ICP-OES) en el equipo Perkin Elemer Optima 7300AD tras someter a la muestra a una digestión ácida con una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico en un microondas Anton Paar Multi-wave 3000.

Por otra parte, la acidez de las zeolitas se midió por desorción a temperatura programada de amoníaco (NH₃-TPD) en el equipo Micromeritics AUTOCHEM 2910 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Previamente, se añaden 0.1 g de muestra en un tubo de cuarzo en forma de U y se tratan bajo un caudal de He a 600 °C durante 60 min. Después, se enfría a 100 °C y se inyecta un caudal de mezcla NH₃/He al 10 %v. Posteriormente, el NH₃ adsorbido físicamente por la zeolita se elimina a través de una corriente de He a 100 °C durante 30 min. Finalmente, el NH₃ adsorbido químicamente se determina incrementando la temperatura hasta 550 °C, con una rampa de temperatura de 10 °C/min.

El contenido en centros ácidos de Brønsted y Lewis (BAS y LAS, respectivamente) se cuantificó mediante adsorción/desorción de piridina motorizada con un espectroscopio de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR). Para ello, la muestra se acondiciona en forma de oblea ($\varnothing = 13$ mm, 8 – 15 mg/cm²) y se seca durante la noche a 120 °C. Posteriormente, se activa a 500 °C durante dos horas a vacío. Después, se pone en contacto con piridina a 150 °C y una presión de 4 mbar. El espectro FTIR registra con una resolución de 4 cm⁻¹ en el rango 4000 – 1000 cm⁻¹ usando el equipo Jasco FT/IT-4600 con un detector de sulfato de triglicina (fondo 64 escaneos, muestra 32 escaneos). La cuantificación de los centros ácidos se realiza considerando la banda de integración a 1454 – 1544 cm⁻¹ para los centros ácidos Lewis y a 1565 – 1545 cm⁻¹ para los centros ácidos Brønsted, usando el software de Jasco Spectra Analysis. Los correspondientes coeficientes molares de extinción empleados se obtuvieron de una publicación previa de Zholobenko y colaboradores²¹², siendo $\epsilon_{LAS} = 1.71$ y $\epsilon_{BAS} = 1.54$ cm/ μ mol para los centros de Lewis y Brønsted, respectivamente.

La humedad de las zeolitas frescas y el contenido en materia contenida en las zeolitas regeneradas se analizaron mediante análisis termogravimétrico usando la termobalanza TA Instruments SDT Q600. Se pesan aproximadamente 15 mg de muestra y se calientan a 10 °C/min hasta 900 °C, con un flujo constante de aire de 100 ml/min.

Por último, se llevaron a cabo diferentes procesos de regeneración de la zeolita 13X deshidratada tras el ensayo de adsorción a 180 °C: a) desorción térmica a 500 °C en un horno tubular con un caudal constante de N₂ de 100 Nml/min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min; b) combustión con aire a dos temperaturas (450 y 600 °C) en una mufla estática con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Cabe destacar que, debido a aspectos confidenciales de propiedad intelectual por parte de los suministradores de los dos adsorbentes de cloro comerciales utilizados (M01 y M02), no se ha podido realizar ningún tipo de análisis para su caracterización.

5.2.5. Procedimiento experimental

Previo a los ensayos de adsorción, se acondicionaron todos los adsorbentes utilizados durante el desarrollo de esta actividad a un tamaño de partícula entre 0.5 – 1 mm. Para ello, aquellos que fueron suministrados en polvo se prensaron previamente y, después, se trituraron y tamizaron. De esta forma, se evita que el tamaño de partícula sea una variable que pudiera afectar al proceso de adsorción.

Para la generación de mesoporos en la zeolita 13X se siguieron dos procedimientos. En primer lugar, se utilizó una disolución de NH₄NO₃ a dos concentraciones (0.2 y 0.4 M) mediante el protocolo descrito por S. Lee y colaboradores²¹³. En resumen, se mezclaron 200 ml de la disolución de NH₄NO₃ por cada 10 g de zeolita y se agitaron durante 4 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se recuperó la zeolita mediante filtración y se lavó con agua mili-Q para eliminar el disolvente que quedaba en la superficie del adsorbente. Después, se secó durante 12 h a 60 °C y se calcinó durante 2 h a 500 °C con un caudal constante 250 ml/min de aire. Las zeolitas 13X mesoporosas obtenidas por este procedimiento se denominarán como 13X-NH₄NO₃-0.2 y 13X-NH₄NO₃-0.4 en función de si la concentración de NH₄NO₃ utilizada fue de 0.2 o 0.4 M, respectivamente. Por otra parte, el siguiente procedimiento que se llevó a cabo fue el descrito por Y. Chun-xiang y colaboradores²¹⁴. En él, se utilizó una disolución 0.05 M de NaOH. Para la generación de mesoporos, se utilizaron 90 ml de disolución por cada gramo de zeolita en polvo, agitándose durante 30 min a 70 °C. Después, se enfrió rápidamente introduciendo la mezcla en un baño de agua congelada. Tras ello, se siguió el mismo protocolo que el descrito anteriormente (filtración, lavado con agua mili-Q, secado y calcinación). La zeolita obtenida se denomina en este trabajo como 13X-NaOH.

Los experimentos de eliminación de cloro en aceites de pirólisis mediante adsorción a escala laboratorio se llevaron a cabo en un sistema tubular de lecho fijo de acero inoxidable (Microactivity-Reference, PID Eng & Tech), de 9 mm de diámetro interno y 305 mm de longitud. Previo al ensayo, el material adsorbente se cargó dentro del sistema, en un lecho de un volumen de 5 ml. El espacio vacío dentro del tubo tras la carga del adsorbente se rellenó con carburo de silicio para evitar caminos preferenciales del aceite de pirólisis al pasar a través del adsorbente.

La alimentación del aceite de pirólisis se llevó a cabo mediante una bomba HPLC (GILSON 307), con un flujo de 25 ml/h en continuo (volumen total de aceite de 100 ml). El líquido atraviesa un lecho de 5 ml de adsorbente, con una velocidad espacial volumétrica (LHSV) de 5 h^{-1} . Los ensayos se llevaron a cabo en atmósfera inerte (1 bar), con un flujo constante de nitrógeno de 10 Nml/min. La temperatura de operación fue una de las variables de estudio del proceso, manteniéndose en el rango de $30 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$. Las fracciones líquidas y gaseosas a la salida del reactor se recogieron en un condensador tipo Peltier que permitió la correcta separación de ambas fases.

Para la evaluación del efecto de la humedad presente en los materiales utilizados, en algunos ensayos se realizó un tratamiento de secado previo al proceso de adsorción. Esta etapa se llevó a cabo "in-situ" en el propio lecho de adsorción, calentándolo durante 1 h a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ con el adsorbente cargado y manteniendo el flujo de N_2 de 10 Nml/min. Cabe destacar que se realizó una prueba adicional de secado previo a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, pero se confirmó que no era necesario alcanzar temperaturas tan elevadas para eliminar la humedad presente en la zeolita.

Con respecto a los ensayos de larga duración a escala de laboratorio, debido a que, por cuestiones de seguridad, no estaba permitido operar sin supervisión, el ensayo se realizó con paradas durante la noche. De esta forma, si era necesario evaluar la operación durante más de 1 día, se llevaba a cabo el proceso de adsorción durante 8 h, se paraba la operación y se continuaba al día siguiente. Se asumía que este procedimiento no afectaba al proceso de adsorción evaluado debido a que el sistema se mantenía cerrado y la operación no requería de enfriamientos y calentamientos severos ($30 \text{ }^\circ\text{C}$).

En la Figura 5.1 se puede observar un esquema simplificado del proceso descrito anteriormente para los ensayos de adsorción.

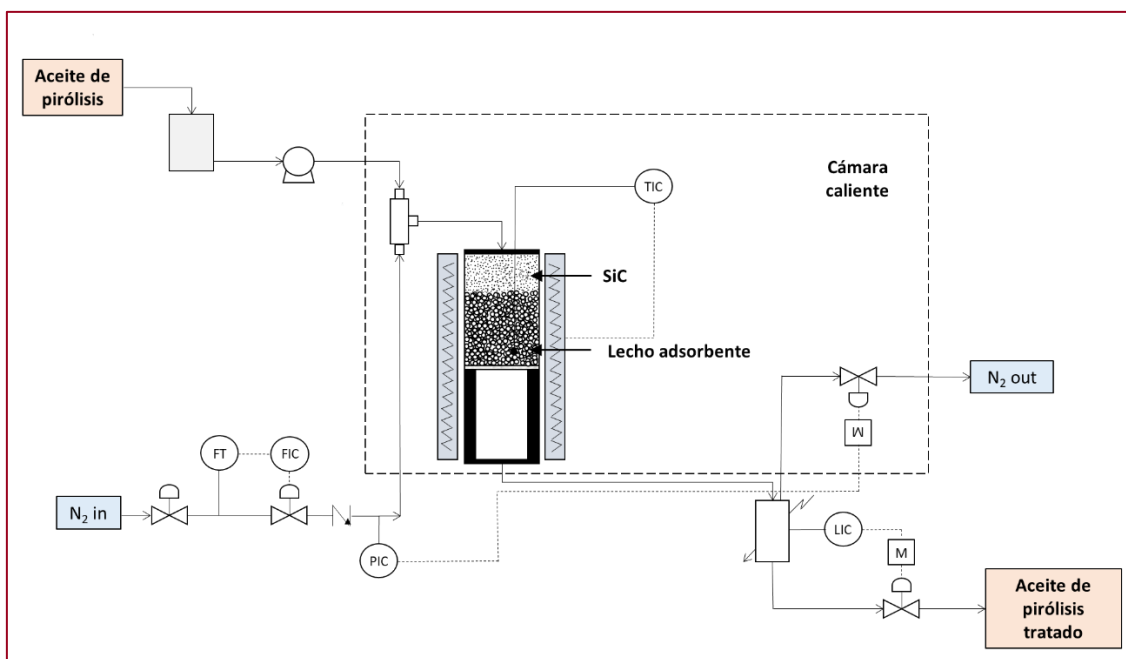


Figura 5.1. Configuración experimental utilizada en los ensayos de adsorción.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Caracterización del aceite de pirólisis

El nuevo lote del aceite de pirólisis A del apartado 4 de la presente Tesis Doctoral utilizado en los siguientes experimentos de adsorción, ha sido caracterizado mediante diferentes ensayos específicos para el desarrollo de la presente actividad. Los resultados se recogen en la Tabla 5.2. Más información sobre la naturaleza de este aceite se puede encontrar en el apartado indicado anteriormente.

Tabla 5.2. Caracterización del aceite de pirólisis.

Propiedad	Valor
Densidad, 15 °C (kg/l)	0.79
Viscosidad, 40 °C (cSt)	1.8
Acidez (mg KOH/g)	0.8
Contenido en agua (ppm)	53
Contenido en cloro (ppm)	421
Contenido en metales (ppm)	
Si	39.0
Fe	3.0
Otros	<1
Curva de destilación (°C)	
Punto inicial de ebullición	38.1
10 %p.	97.1
50 %p	248.3
90 %p	367.4
Punto final de ebullición	433.5

En resumen, este aceite de pirólisis tiene una densidad de 0.79 g/cm³ a 15 °C y una viscosidad cinemática de 1.8 cSt a 40 °C, valores que se encuentran en el rango típico de las fracciones gasolina y diésel²¹⁵. Sin embargo, el valor de acidez (0.83 mg KOH/g) es mucho mayor que el de las fracciones de petróleo nafta, queroseno y diésel, que suele ser < 0.1 mg KOH/g²¹⁶. Este hecho puede estar relacionado con la presencia de ciertas especies oxigenadas y cloradas en el aceite de pirólisis²¹⁷.

La concentración de cloro en este lote del aceite sigue siendo muy elevada (421 ppm), lo que dificulta su co-procesamiento en las unidades de las refinerías convencionales. Por su parte, el contenido en agua (53 ppm) y en metales (39 ppm Si, 3 ppm Fe) es bajo. Según la curva de destilación, la mayoría de los componentes del aceite se destilan en el rango de 97.1 – 367.4 °C. Este intervalo incluye el punto de ebullición promedio de la nafta (punto inicial de ebullición (PIB) = < 150 °C), el queroseno (PIB = 150 – 275 °C) y las fracciones de diésel (PIB = 200 – 350 °C).

5.3.2. Propiedades de los adsorbentes

5.3.2.1. Zeolitas puras

En primer lugar, tal y como se ha comentado anteriormente, debido a aspectos confidenciales por parte de los suministradores de trampas de cloro comerciales, no se ha podido realizar ningún tipo de análisis de caracterización a estos materiales, denominados en este trabajo como M01 y M02, por lo que no se va a incluir ningún apartado a este respecto.

En cuanto al trabajo con zeolitas puras, se han estudiado 3 zeolitas principales en forma sódica (13X, 4A e Y). Los difractogramas obtenidos de estas muestras (Figura 5.2) indican que las zeolitas presentan un alto grado de cristalinidad, observando las señales de difracción típicas correspondientes a la topología FAU para las zeolitas 13X e Y y la estructura LTA en el caso de la zeolita 4A²¹⁸.

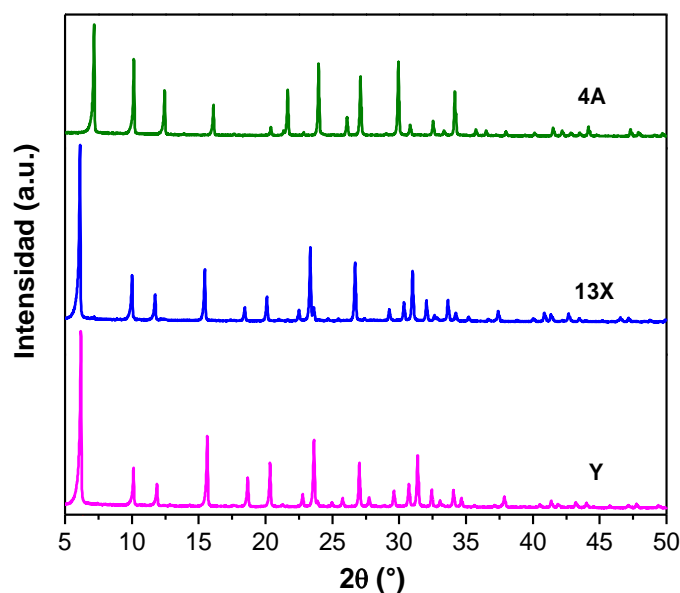


Figura 5.2. Análisis DRX de las zeolitas 13X, 4A e Y.

Posteriormente, se analizó el contenido en Al y Na de estos materiales (Tabla 5.3). Tanto la zeolita 13X como la 4A presentan relaciones similares Si/Al y Si/Na, con valores de 2.1 – 2.2 y 1.9 molar, respectivamente. Por su parte, la zeolita Y posee una concentración menor tanto de Al como de Na, con relaciones Si/Al y Si/Na de 3.1 y 2.8 molar, respectivamente.

La humedad presente en los materiales se calculó mediante análisis termogravimétrico en atmósfera de aire de las zeolitas frescas (Figura 5.3). Para ello, se tuvo en cuenta la pérdida de masa producida a una temperatura inferior a 200 °C. Así, se observó que todas las zeolitas presentaban un pico significativo de pérdida de masa en este rango, típicamente asignado al agua físicamente adsorbida en el material, indicando la alta capacidad de hidratación de estos materiales debido a sus altos

contenidos en Al y Na²¹⁹. En el caso de las zeolitas 13X e Y, este pico se extiende hasta los 350 °C, mostrando la presencia de una pequeña cantidad de agua con interacciones más fuertes con la superficie de la zeolita. En el caso de la zeolita Y, estos picos se observan a temperaturas inferiores que con la zeolita 13X, lo que podría estar relacionado con su menor contenido de Al. Por otra parte, la zeolita 4A muestra una señal clara de pérdida de peso a los 350 °C, pudiendo indicar que las moléculas de agua están retenidas con una interacción aún más fuerte debido a que su estructura zeolítica presenta un espacio más confinado, como se detallará a continuación. Los valores de humedad también se encuentran en la Tabla 5.3.

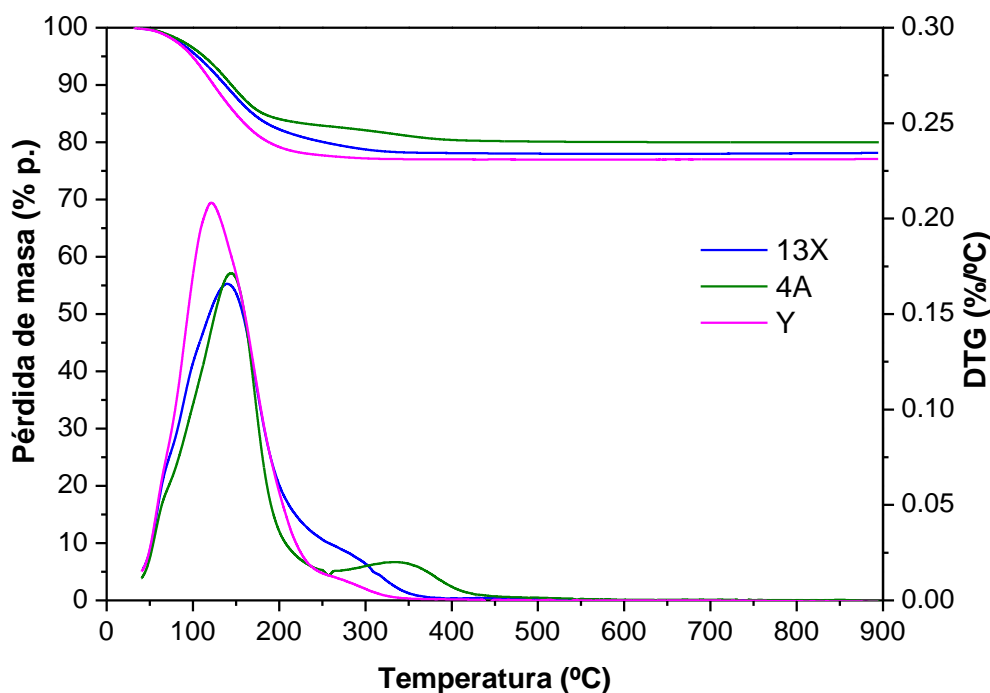


Figura 5.3. Análisis termogravimétrico de las zeolitas 13X, 4A e Y (condiciones de análisis: 100 ml/min aire, rampa de calentamiento 10 °C/min hasta 900 °C).

La Figura 5.4.a muestra el análisis de fisisorción de Ar a -186 °C correspondiente a las zeolitas 13X e Y, mientras que en la Tabla 5.3 se resumen los parámetros texturales de estos materiales. Tal y como se puede observar, ambos presentan una isoterma tipo I (según la clasificación de la IUPAC), típica de materiales microporosos. Así, las superficies específicas (S_{BET}) de estas muestras, con valores de 792 y 870 m²/g, respectivamente, están relacionadas principalmente con el sistema microporoso zeolítico ($S_{\text{MIC}} = 747$ y 804 m²/g, respectivamente). La contribución de la superficie externa (S_{EXT}) en estos casos es relativamente bajo.

El tamaño de poro más pequeño de la zeolita 4A (~4 Å) dificultó su análisis mediante fisisorción de Ar a -186°C, debido a la baja velocidad de difusión de las moléculas de Ar a temperaturas criogénicas dentro de los ultramicroporos de esta muestra. De esta forma, se obtuvo un valor de superficie BET de 27.5 m²/g, acorde a los resultados reportados previamente en literatura¹⁷⁸. Este dato es muy bajo y no corresponde con los valores esperados en una zeolita debido a su estructura cristalina

microporosa. Por ello, los parámetros texturales de este material fueron evaluados mediante fisorción de CO₂ a 0 °C (Figura 5.4.b y Tabla 5.3). Según este análisis, la superficie específica estimada de la zeolita 4A fue de 423 m²/g, resultado más congruente y en línea con valores previos reportados en bibliografía para la caracterización de zeolitas tipo A bajo este procedimiento¹⁷⁹.

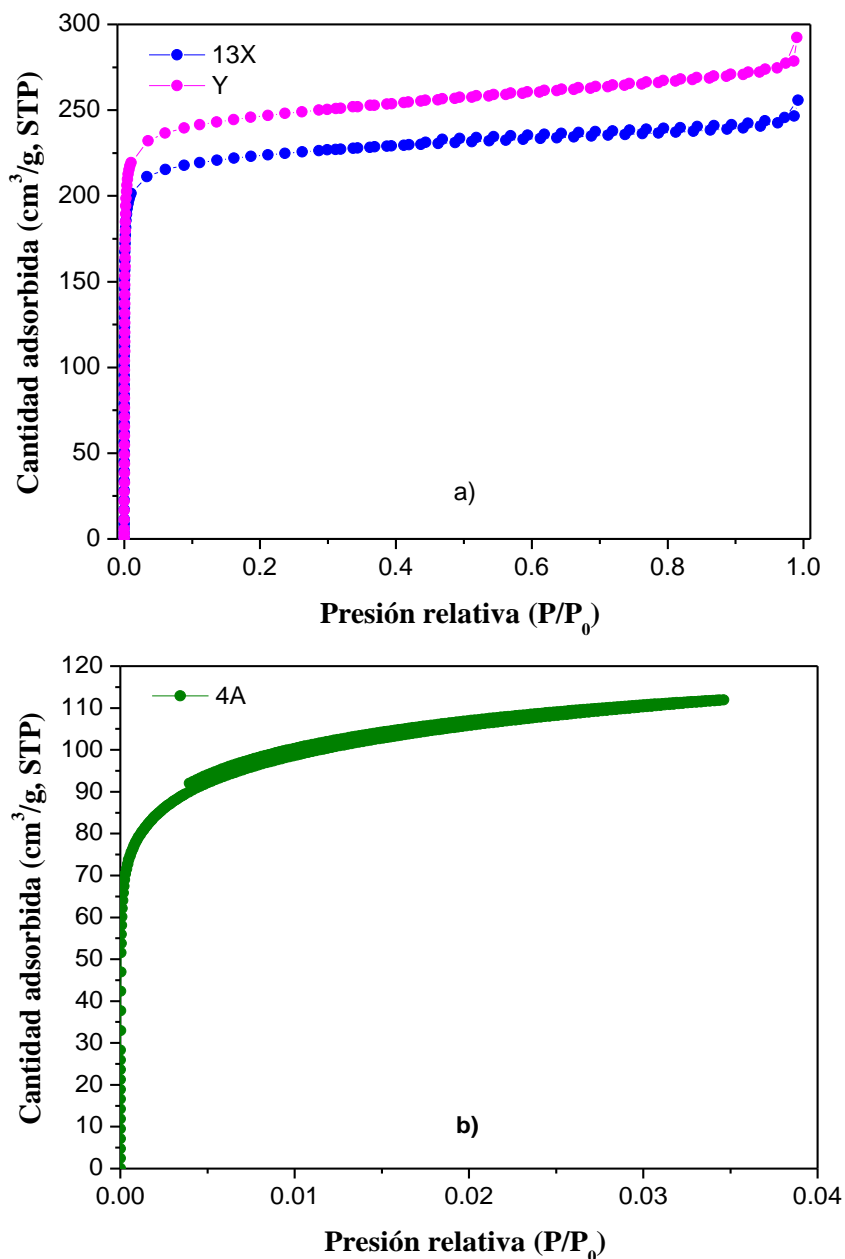


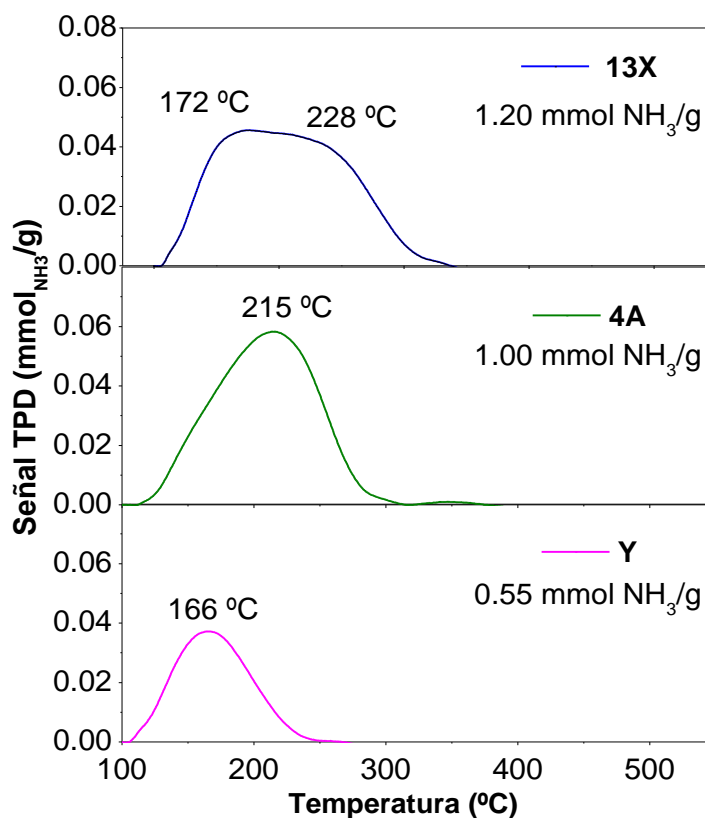
Figura 5.4. Isothermas de adsorción-desorción: a) zeolitas 13X e Y (Ar a -186 °C); b) zeolita 4A (CO₂ a 0 °C).

Cabe destacar que este dato de superficie específica obtenido es significativamente menor que la de las otras muestras. Por su parte, el volumen de poros (V_p) también es menor (0.237 vs. 0.314 – 0.355 cm³/g) debido al reducido tamaño de microporos y la ausencia de grandes cavidades que presenta la estructura LTA de la zeolita 4A.

Tabla 5.3. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas 13X, 4A e Y. (Nota: n.d. = no determinado).

	[Si/Al] _{mol}	[Si/Na] _{mol}	S _{BET} (m ² /g)	S _{MIC} (m ² /g)	S _{EXT} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	Humedad (%p.)
13X	2.1	1.9	792	747	45	0.314	28.0
4A	2.2	1.9	423	n.d.	n.d.	0.237	25.0
Y	3.1	2.8	870	798	72	0.355	29.8

Las propiedades ácidas de los adsorbentes se evaluaron mediante TPD de NH₃. Los perfiles de desorción se representan en la Figura 5.5, junto con los valores promedio de acidez. Como se puede observar, tanto la zeolita 4A como la 13X presentan una señal muy intensa centrada alrededor de 200 – 230 °C, lo cual puede estar relacionado con la presencia de centros ácidos con fuerza moderada²²⁰. En el perfil de desorción de la zeolita 13X, se observan dos máximos (172 y 228 °C), lo que sugiere que la muestra posee centros ácidos de diferente fortaleza. No se aprecia desorción a temperaturas más altas, lo que puede estar asociado con la presencia de cationes Na⁺ intercambiados en la estructura de la zeolita²¹⁷. Debido a su alto contenido de Al y Na, las zeolitas 4A y 13X exhiben los mayores valores de acidez (1 y 1.20 mmol/g, respectivamente). En el perfil de desorción de la zeolita Y, la señal es menos intensa y, en consecuencia, el valor de acidez global es mucho menor que en las zeolitas anteriores (0.55 mmol/g), lo que concuerda con sus contenidos de Al y Na. Esta curva muestra un máximo alrededor de 166 °C, lo que indica que los centros ácidos de la zeolita Y son más débiles que los de las zeolitas 4A y 13X.

Figura 5.5. Curvas del análisis TPD de NH₃ de las zeolitas 13X, 4A e Y.

La Figura 5.6 muestra diferentes imágenes SEM de las zeolitas 13X, 4A e Y. Estas ilustraciones indican las diferencias en cuanto a la morfología de las zeolitas tipo FAU (13X e Y) y LTA (4A). Así, la zeolita 4A consta de partículas cúbicas de alrededor de 1 μm , mientras que los cristales de las zeolitas tipo FAU muestran una forma más irregular. También se pueden encontrar algunas diferencias en el tamaño de los cristales zeolíticos, pues mientras que la zeolita 13X presenta un tamaño similar a la 4A, la zeolita Y está formada por cristales más pequeños. En este caso, el tamaño de partícula oscila entre 0.2 y 0.6 μm , lo que concuerda con el mayor valor de la superficie externa observado en esta zeolita (Tabla 5.3).

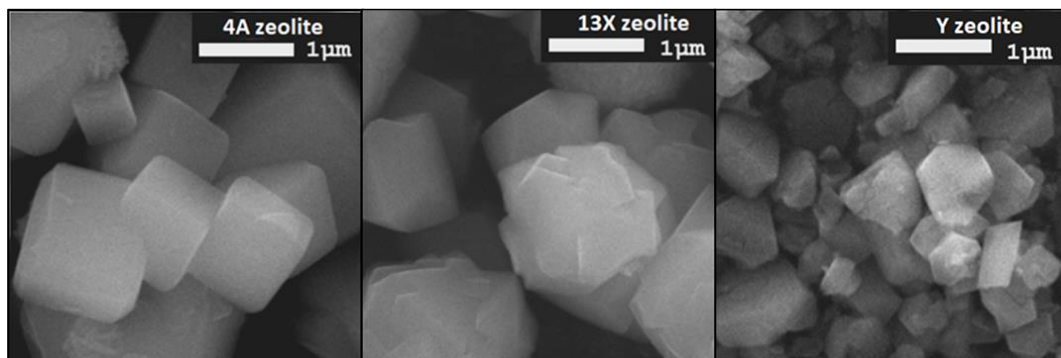


Figura 5.6. Imágenes SEM de las zeolitas 4A, 13X e Y.

5.3.2.2. Zeolitas mesoporosas

Además de las zeolitas expuestas anteriormente, para el estudio del efecto de la mesoporosidad en la capacidad de retención de cloro de la zeolita 13X, se han llevado a cabo dos procedimientos de modificación de su porosidad. En primer lugar, se realizó el proceso descrito por S. Lee y colaboradores²¹³, usando diferentes concentraciones de NH_4NO_3 (0.2 y 0.4 M). Posteriormente, se modificó la zeolita según el trabajo de Y. Chun-Xiang y colaboradores²¹⁴, mediante el uso de NaOH 0.05 M. Para referenciar estos materiales modificados en este trabajo, se utilizará la nomenclatura 13X- NH_4NO_3 -0.2, 13X- NH_4NO_3 -0.4 y 13X-NaOH, respectivamente.

La Tabla 5.4 muestra la comparación de las propiedades texturales de la zeolita 13X modificada y sin modificar. Según los resultados de la superficie de mesoporos + superficie externa, se confirma la generación de mesoporos mediante los procedimientos seguidos debido a que, en todos los casos, este valor aumenta ($S_{\text{MEXO-EXT}} = 45 \text{ m}^2/\text{g}$ de la zeolita 13X de partida). Los resultados son más acusados al utilizar NH_4NO_3 frente a NaOH ($S_{\text{MEXO-EXT}} = 80 \text{ m}^2/\text{g}$), siendo mayor al incrementar la concentración de NH_4NO_3 ($S_{\text{MEXO-EXT}} = 110$ y $124 \text{ m}^2/\text{g}$ para una disolución 0.2 y 0.4 M, respectivamente). Este hecho se puede observar en la Figura 5.7, donde el aumento de la cantidad de Ar absorbida a presiones relativas intermedias y el lazo de histéresis es más evidente en los procesos de modificación de la zeolita 13X con NH_4NO_3 que con NaOH. Además, en todos los casos, el volumen de microporos de las zeolitas modificadas es menor que el de la zeolita 13X bruta. Sin embargo, esto no lleva a un

volumen total de poros (V_P) superior, por lo que se confirma que los mesoporos se generan a partir de los microporos presentes en la zeolita 13X de partida.

Tabla 5.4. Propiedades texturales de la zeolita 13X modificada.

	S_{BET} (m^2/g)	S_{MIC} (m^2/g)	$S_{MESO-EXT}$ (m^2/g)	V_{MICRO} (cm^3/g)	V_P (cm^3/g)
13X	792	747	45	0.266	0.314
13X-NH ₄ NO ₃ -0.2	488	378	110	0.179	0.289
13X-NH ₄ NO ₃ -0.4	542	418	124	0.153	0.283
13X-NaOH	792	712	80	0.251	0.312

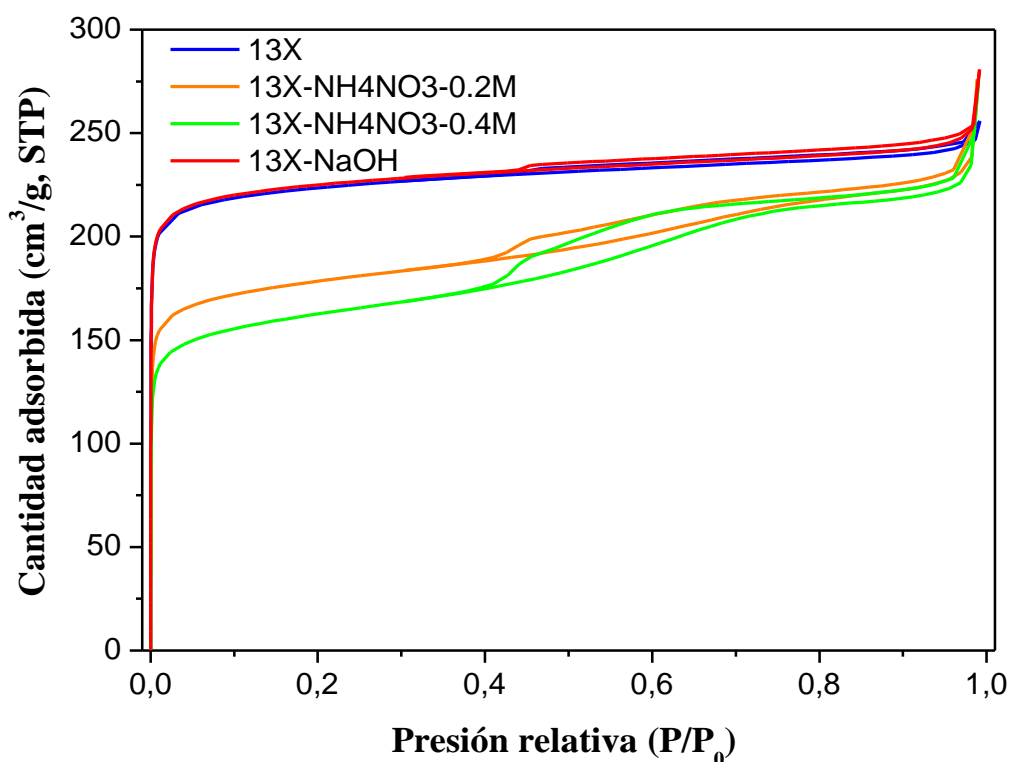


Figura 5.7. Isotermas de adsorción-desorción de la zeolita 13X modificada (Ar a -186 °C).

Las gráficas DRX de la zeolita 13X de partida y modificada se representan en la Figura 5.8. Los picos principales de las zeolitas modificadas corresponden con las señales detectadas en la zeolita 13X de partida. Ello evidencia que la generación de mesoporos no produce cambios estructurales en el material. Sin embargo, tras los diferentes procesos de modificación, sí que se observan variaciones en las intensidades de estas señales. En general, mediante el tratamiento con NH₄NO₃ (13X-NH₄NO₃-0.2 y 13X-NH₄NO₃-0.4) las intensidades se asemejan más a la zeolita de partida, pero con NaOH (13X-NaOH) las señales son ligeramente mayores.

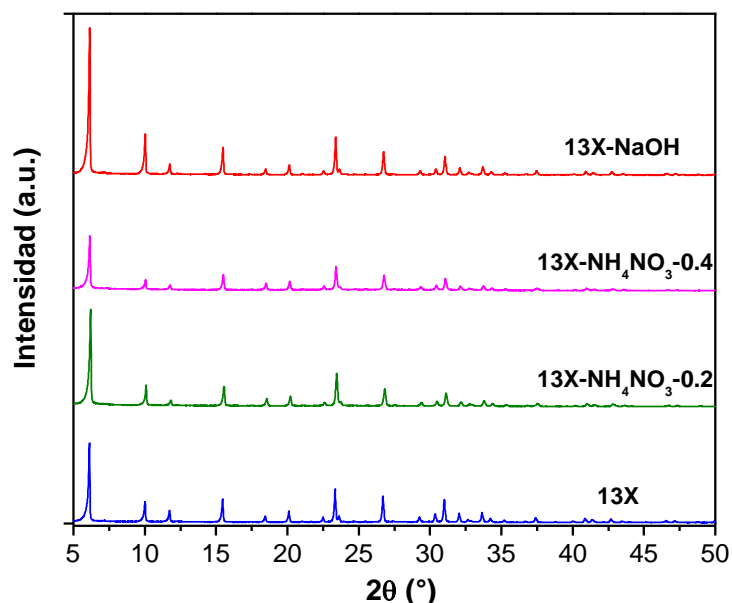


Figura 5.8. Análisis DRX de la zeolita 13X y sus modificaciones.

5.3.3. Evaluación de retención de cloro con zeolitas sódicas

En este apartado, se ha evaluado la eliminación de cloro en el aceite de pirólisis A mediante el uso de zeolitas sódicas, de tipo FAU (13X e Y) y LTA (4A). Además, se ha estudiado el efecto en el proceso de adsorción de diferentes variables, entre las que destacan la deshidratación del material, la temperatura de adsorción y la regeneración del adsorbente. Los resultados de esta actividad se publicaron en un artículo científico como parte del desarrollo de la presente Tesis Doctoral²²¹.

En primer lugar, según se ha visto anteriormente en el análisis termogravimétrico (Figura 5.3), las zeolitas evaluadas presentan una gran afinidad para adsorber agua. Los valores de humedad se encuentran en el rango de 25 – 30 %p (Tabla 5.3). De cara a evaluar el efecto de la humedad en la capacidad de retención de cloro de los materiales, se llevaron a cabo ensayos de adsorción tanto de las zeolitas frescas como de las zeolitas deshidratadas. Para ello, se realizó un proceso de secado in-situ previo al ensayo de adsorción. Este secado se realizó durante 1 h a 150 °C en atmósfera inerte de N₂ (se hizo una prueba adicional con la zeolita 13X y un secado previo a 400 °C y la capacidad de adsorción de cloro no mejoró, descartando realizar la fase de secado a una mayor temperatura). Una vez realizado este pretratamiento, la capacidad de retención de cloro se evaluó tanto para una temperatura de adsorción de 30 °C como de 120 °C. Los resultados se muestran en la Figura 5.9. La eficiencia de eliminación de cloro de las zeolitas frescas en un proceso de adsorción a 30 °C oscila entre 13 – 15 %p., sin observarse diferencias significativas entre ellas debido a sus propiedades texturales y composición química. Sin embargo, cuando se someten a una etapa de presecado, las capacidades de eliminación de cloro mejoran significativamente en todos los casos, aumentando en un rango desde 21.9 hasta 35.6 % en las pruebas de adsorción realizadas a 30 °C, y desde 39.4 hasta 66.4 % cuando se opera a 120 °C. Estas mejoras demuestran con claridad que la presencia de agua físicamente adsorbida

dificulta fuertemente la capacidad de eliminación de cloro de las zeolitas. Se puede asumir que las moléculas de agua adsorbidas estén ubicadas en las proximidades de los sitios Na/Al, bloqueando así la adsorción de especies que contienen Cl.

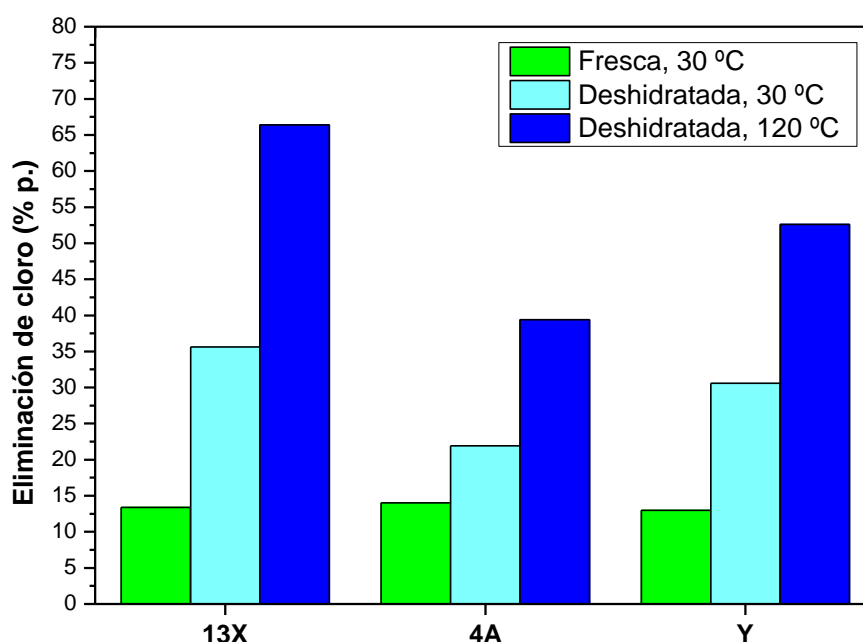


Figura 5.9. Efecto de la deshidratación y la temperatura de adsorción en la capacidad de retención de cloro de las zeolitas 13X, 4A e Y (LHSV = 5 h⁻¹).

Los materiales deshidratados presentan diferencias sustanciales en la capacidad de eliminación de cloro dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas, así como de la temperatura de las pruebas de adsorción. A 30 °C, la zeolita 4A muestra la eficiencia de retención de cloro más baja debido al acceso restringido de las moléculas organocloradas a los microporos zeolíticos ultrapequeños de la topología LTA (~ 4 Å). En todos los casos, la eficiencia de la dechloración mejora considerablemente con la temperatura, lo que denota que la eliminación de cloro está gobernada principalmente por su adsorción química sobre el Al y el Na. En este sentido, la zeolita 13X deshidratada exhibe la mejor eficiencia de eliminación de cloro, lo que puede estar asociado con su alto contenido de Al y Na, y su estructura zeolítica accesible para las especies cloradas presentes en el aceite de pirólisis. Por este motivo, se seleccionó la zeolita 13X para estudios adicionales de evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de saturación del lecho.

Para realizar esta actividad, se utilizó la zeolita 13X deshidratada, operando con una LHSV de 5 h⁻¹ y temperaturas de adsorción en el rango de 30 - 180 °C. Es importante destacar que el uso de temperaturas de operación moderadas evita la posible polimerización que podría darse en el aceite de pirólisis debido a la presencia de diolefinas. Así, se evitan fenómenos de obstrucción en tuberías y otros equipos en las refinerías si las diolefinas no han sido previamente hidrogenadas.

Como se muestra en la Figura 5.10.a, la capacidad de retención de cloro de la zeolita 13X deshidratada se ve altamente influenciada por la temperatura de adsorción. La eficiencia de dechloración aumenta gradualmente del 35.6 % a 30 °C al 88.2 % a 150 °C. Más allá de 150 °C, este valor permanece relativamente constante, con sólo un ligero aumento del 1 % adicional a 180 °C. En la Figura 5.10.b se puede observar que, a estas temperaturas, la concentración de cloro en el aceite tratado es < 50 ppm. Estos hallazgos respaldan las observaciones anteriores sobre el impacto positivo de la temperatura en la quimisorción de especies que contienen Cl utilizando un lecho de zeolita rica en aluminio. Además, en esta figura se indica la cantidad de aceite de pirólisis que se encuentra en fase gaseosa al aumentar la temperatura según la curva de destilación del mismo, trabajando en ocasiones con un flujo bifásico.

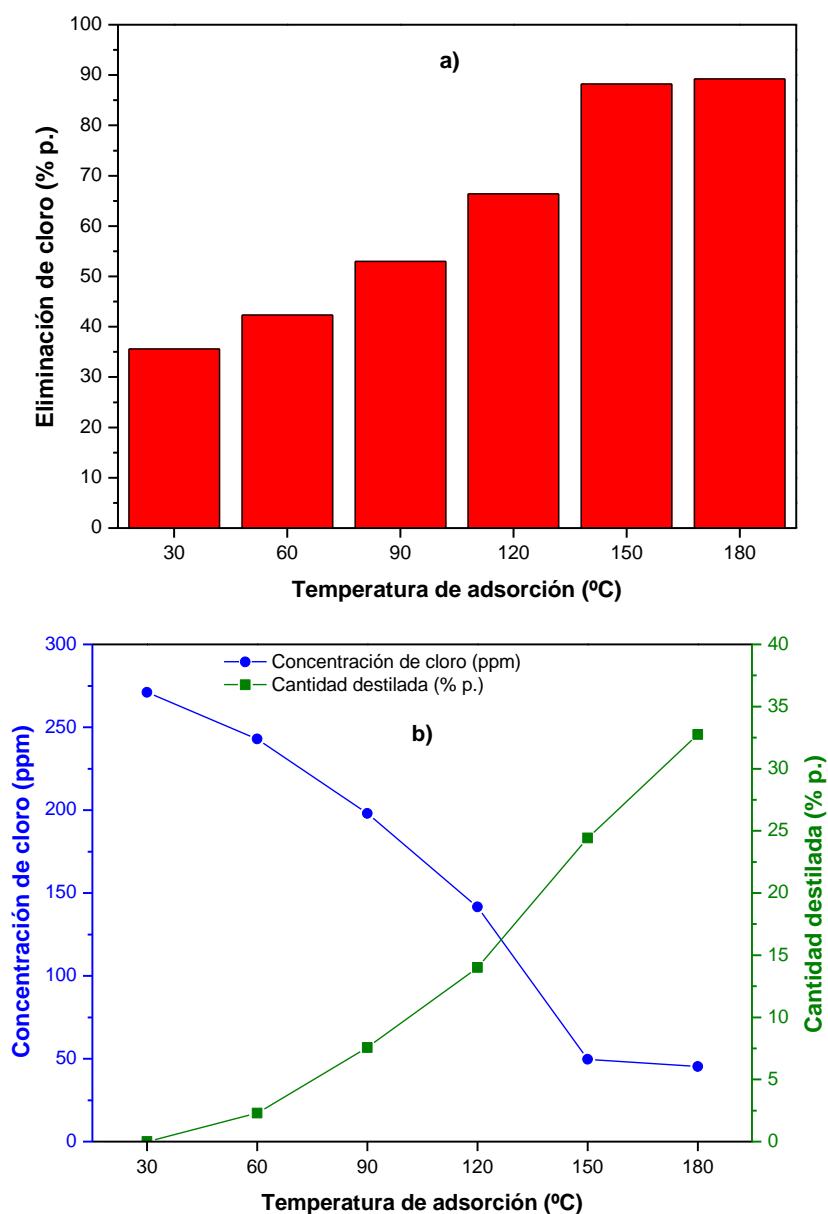


Figura 5.10. Evaluación del efecto de la temperatura de adsorción de la zeolita 13X deshidratada: a) capacidad de eliminación de cloro; b) concentración de cloro en el producto y curva de destilación del aceite de pirólisis A (ASTM D-2887).

Se espera que temperaturas más altas contribuyan a prevenir la posible adsorción del agua presente en el aceite de pirólisis crudo (53 ppm, Tabla 5.2). Como se ha comentado anteriormente, la fisisorción de moléculas de agua tiene un impacto perjudicial sobre la capacidad de retención de cloro de la zeolita. Así, a bajas temperaturas, las moléculas de agua contenidas en el aceite de pirólisis, que exhiben una alta afinidad con la zeolita, son fácilmente fisisorbidas en la superficie de la zeolita, inhibiendo la quimisorción de las especies cloradas. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta, la adsorción física de agua se ve menos favorecida, permitiendo que la zeolita retenga más eficazmente las especies organocloradas.

Estos resultados son acordes con el estudio de adsorción del 1-clorooctano de la zeolita 13X a diferentes temperaturas reportado por Niu y colaboradores²²². En él se observó un impacto positivo de la temperatura de adsorción en su capacidad de retención, mejorando desde valores aproximadamente del 10 % a 25 °C hasta 93.7 % a 120 °C. Cabe destacar que este estudio se realizó mediante un procedimiento experimental por cargas, con compuestos modelo y no aceites reales, además de realizar modificaciones de la zeolita 13X con cationes Ag⁺.

La Tabla 5.5 recopila las curvas de destilación simulada (ASTM D-2887) del aceite de pirólisis A sometido a las pruebas de decloración a diferentes temperaturas previamente indicadas, junto con la del aceite de pirólisis A fresco. Como se observa, la distribución del punto de ebullición de los productos es bastante similar a la del aceite bruto. Esto sugiere que, dentro del rango de temperatura evaluado en este estudio, el enfriamiento situado a la salida del sistema permite condensar eficientemente el aceite de pirólisis tratado. Además, se puede concluir que, durante las pruebas de adsorción, no se producen reacciones de craqueo significativas que puedan reducir el peso molecular promedio o la longitud de los hidrocarburos de los componentes del petróleo. Del mismo modo, la ausencia de pérdida de masa en forma de materia carbonosa o de gases no condensables refuerza aún más la idea de que el proceso de eliminación de cloro utilizando un lecho de zeolita 13X a temperaturas moderadas no promueve ninguna reacción secundaria indeseable que pueda alterar la composición del aceite de pirólisis. Por lo tanto, la zeolita 13X parece adsorber específicamente los compuestos clorados del aceite sin afectar a su composición. En general, estos resultados demuestran la efectividad del proceso de decloración a diferentes temperaturas utilizando un lecho de zeolita 13X, ya que elimina eficientemente el cloro sin causar cambios significativos en el punto de ebullición o la composición del aceite de pirólisis.

Para estudiar la evolución de la concentración de cloro a lo largo del tiempo durante la etapa de adsorción, se recogieron y analizaron varias alícuotas de los aceites tratados en diferentes momentos del proceso. Estos ensayos se realizaron a temperaturas de 30 y 180 °C utilizando la zeolita 13X deshidratada como adsorbente con una LHSV de 5 h⁻¹ (Figura 5.11.a). A partir de estos datos, también se calcularon tanto la eficiencia de decloración como la cantidad de cloro adsorbido (en términos de mmol por gramo de zeolita, Figura 5.11.b y Figura 5.11.c).

Tabla 5.5. Curvas de destilación simulada (ASTM D-2887) de los productos del aceite de pirólisis tras el proceso de adsorción a diferentes temperaturas.

T. adsorción (°C)	Bruto	30	60	90	120	150	180
Pto inicial (%p.)	38.1	34.8	33.6	33.6	33.6	38.3	37.9
1 %p.	39.9	37.0	35.2	35.3	35.3	39.9	39.6
2 %p.	58.3	60.9	53.5	53.5	53.4	57.7	56.8
3 %p.	64.2	62.1	59.5	59.5	59.3	63.8	62.6
4 %p.	67.2	65.3	61,0	61,0	61,0	65.3	65.3
5 %p.	69.5	70.1	64.2	64.2	64.2	68.7	67.7
6 %p.	79.3	77.6	75.9	75.5	75.6	79.1	78.2
7 %p.	86.1	89.9	78.8	78.1	78.2	84.8	83.8
8 %p.	93.1	91.1	90.5	90.5	90.4	93.1	92.4
9 %p.	96.2	94.2	92.6	92,0	92.1	96,0	95.3
10 %p.	97.1	95.3	94.7	94.7	94.7	97.1	96.6
20 %p.	136.3	133.4	133.4	133.4	133.3	136.4	134.7
50 %p.	248.3	245.3	243,0	242.5	242.3	247.8	242.9
90 %p.	367.4	366.9	367.2	367.3	367.2	367.6	367.0
Pto final (%p.)	433.5	428.7	428.3	428.6	428.9	434.5	428.8

Del mismo modo que se había observado anteriormente, la eficiencia de eliminación de cloro se vio favorecida a temperaturas más altas, siendo la concentración de cloro en el producto mucho menor a 180 °C que la obtenida a 30 °C durante todo el tiempo de operación. Así, a la temperatura más baja (30 °C), se observa un rápido aumento de la concentración de cloro a la salida del proceso durante la primera hora de operación. En consecuencia, la eficacia de eliminación de cloro cae desde aproximadamente el 77 – 82 % hasta cerca del 45 % después de 1 h de ensayo. Por el contrario, a 180 °C, la concentración de cloro en el producto permanece relativamente estable en alrededor de 17 – 27 ppm durante al menos 3 h de tiempo de ensayo. Posteriormente, la concentración de cloro sufre un aumento progresivo, alcanzando un valor de 254 ppm tras 6 h. Esta disminución gradual de la eficiencia de decloración denota que el adsorbente se satura progresivamente con el tiempo. Aun así, después de 6 h, la cantidad de cloro retenido en el adsorbente zeolítico fue más del doble a 180 °C (0,32 mmol de Cl/g de zeolita) en comparación con la alcanzada a 30 °C (0,14 mmol de Cl/g de zeolita). Este fenómeno podría ser consecuencia de dos efectos complementarios: a) la menor retención de agua por parte del adsorbente a medida que aumenta la temperatura; b) el cambio de la adsorción en fase líquida a vapor de las especies organocloradas, lo que implica un transporte, por difusión externa hacia las partículas de adsorbente bastante más rápido de estas últimas. Este resultado resalta la ventaja de operar a temperaturas más altas para el proceso de decloración por adsorción, ya que conduce a un aumento sustancial en la capacidad de retención de cloro del adsorbente.

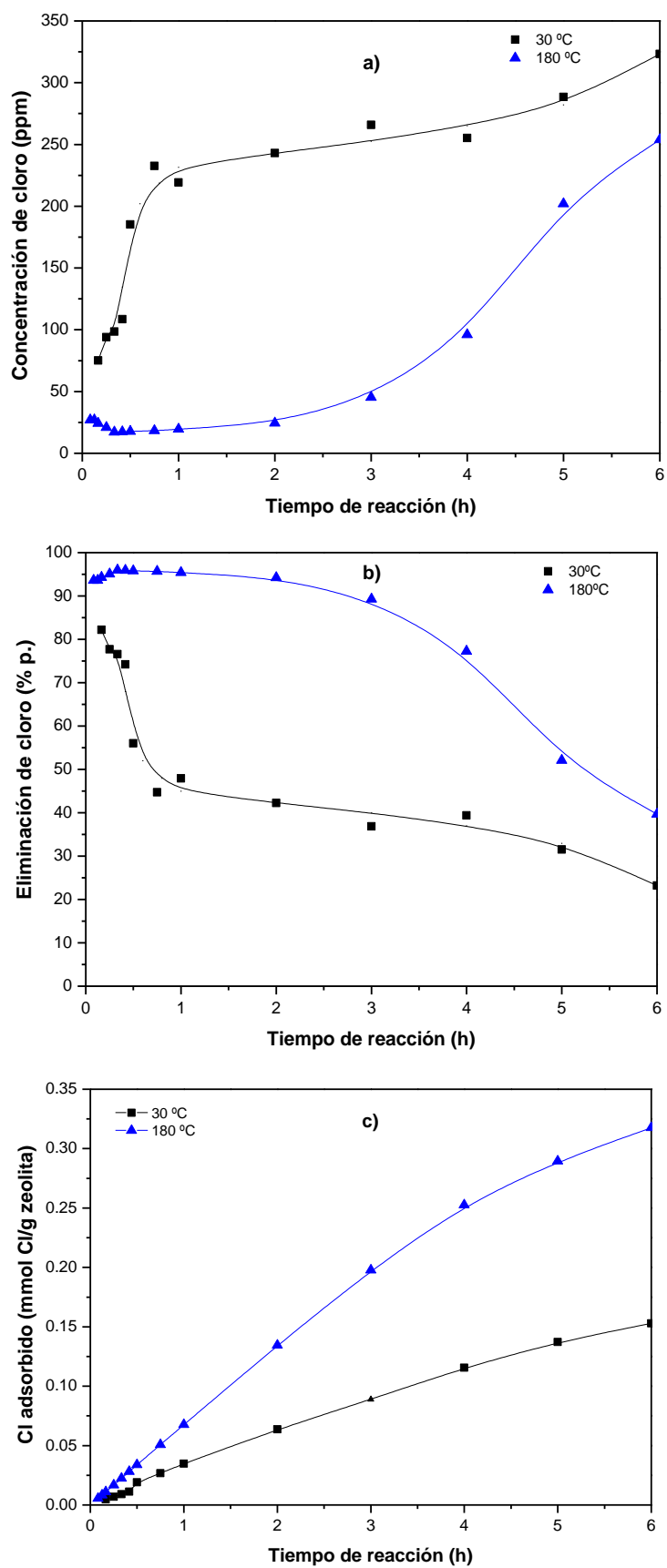


Figura 5.11. Curva de saturación de la zeolita 13X deshidratada a 30 y 180 °C ($LHSV = 5 h^{-1}$): a) concentración de cloro en el producto; b) capacidad de eliminación de cloro de la zeolita; c) Cl adsorbido por gramo de zeolita.

A continuación, se estudiaron diferentes procesos de regeneración de la zeolita 13X deshidratada para su reutilización tras un ensayo de adsorción a 180 °C durante 4 h ($LHSV = 5 \text{ h}^{-1}$) como los estudiados anteriormente. Los métodos evaluados fueron los siguientes: a) desorción térmica en atmósfera inerte a 500 °C (horno tubular Carbolite STF 15/450); y b) combustión con aire a 450 y 600 °C (mufla Carbolite CWF 1100).

La Figura 5.12 compara la evolución de la eficiencia de decloración a lo largo del tiempo para la zeolita sin regenerar y las muestras sometidas a los diferentes tratamientos de regeneración. Inicialmente, la capacidad de retención de cloro de la zeolita sin regenerar disminuye ligeramente del 93 % a 1 h al 77 % después de 4 h de ensayo. Cuando se somete a una desorción térmica a 500 °C, el adsorbente muestra una eficiencia de decloración del 79 % después de 1 h de operación, que luego disminuye linealmente hasta el 43 % durante las 4 h siguientes de la prueba de adsorción. La regeneración por combustión a 450 °C da como resultado una recuperación de la eficiencia de decloración de hasta el 91 % después de 1 h de ensayo. Sin embargo, este valor disminuye rápidamente al 45 % al final del experimento (4 h).

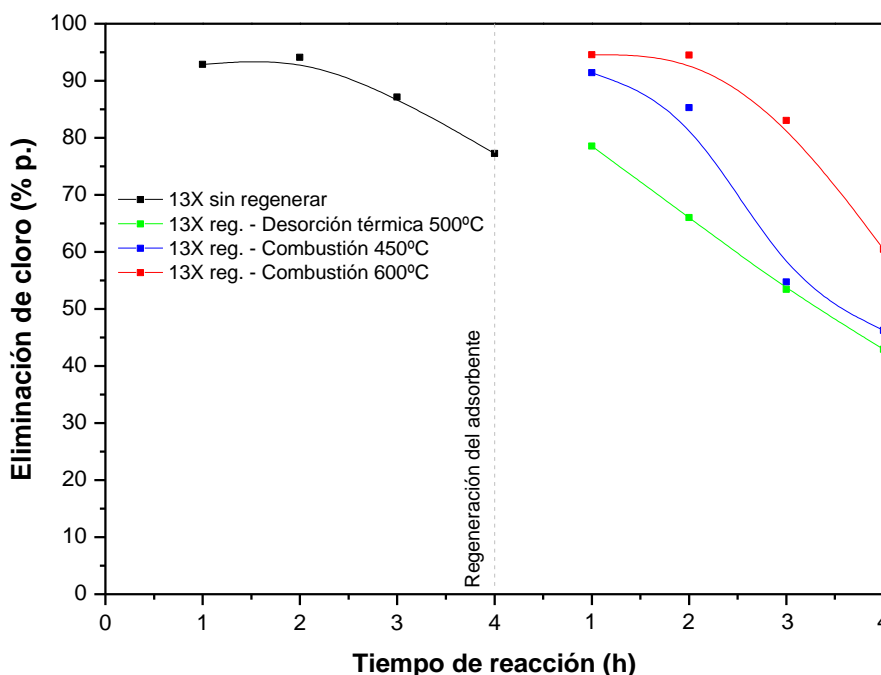


Figura 5.12. Curvas de saturación de adsorción a 180 °C de la zeolita 13X deshidratada, sin regenerar y tras diferentes procedimientos de regeneración ($LHSV = 5 \text{ h}^{-1}$).

La efectividad limitada de estos tratamientos puede explicarse considerando los perfiles TG/DTG de estas zeolitas (Figura 5.13). Así, las curvas DTG de estas muestras muestran dos picos significativos: uno alrededor de 150 – 180 °C, relacionado con la eliminación de moléculas de agua físicamente adsorbidas, y una segunda señal, en el rango de 380 – 400 °C, que sugiere la presencia de materia orgánica en la zeolita. Esta segunda señal revela que los tratamientos térmicos previos (desorción térmica a 500 °C y combustión a 450 °C) son insuficientes para eliminar los compuestos orgánicos retenidos en los microporos de la zeolita. Por este motivo, posteriormente se evaluó un

tratamiento de combustión con aire más severo, a 600 °C, para la regeneración de la zeolita. En este caso, la zeolita regenerada exhibe una capacidad de retención de cloro similar a la de la zeolita fresca después de las primeras 3 h de adsorción. En consecuencia, el termograma de esta muestra se asemeja mucho al de la zeolita sin regenerar, mostrando una pérdida de peso significativa a temperaturas inferiores a 350 °C, que anteriormente se asignaba a la desorción de agua. Sin embargo, hay una disminución más pronunciada en la eficiencia de decloración en la última hora del ensayo.

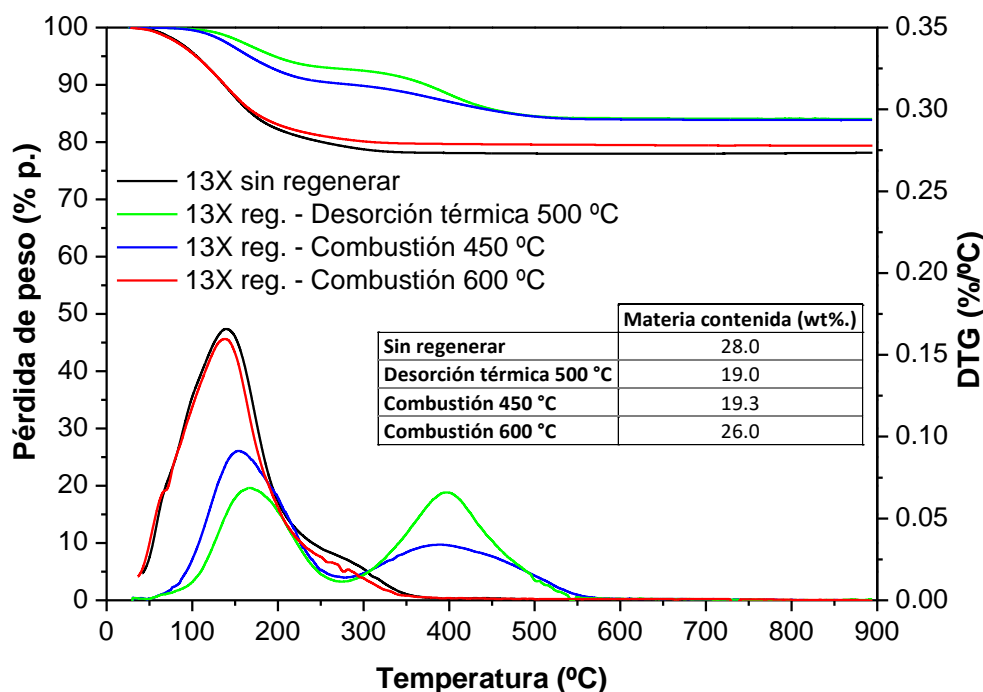


Figura 5.13. Análisis TG de la zeolita 13X sin regenerar y regenerada. La materia contenida se expresa como % de pérdida de peso por gramo de zeolita seca.

A continuación, se determinaron las propiedades texturales de la zeolita 13X regenerada mediante combustión de aire a 600 °C y se compararon con la muestra sin regenerar (Tabla 5.6). Los análisis revelaron que se produce una ligera reducción tanto en la superficie BET como en el volumen de poro tras la regeneración de la zeolita.

Tabla 5.6. Comparación de propiedades fisicoquímicas entre la zeolita 13X sin regenerar y regenerada por combustión a 600 °C.

Tratamiento	S _{BET} (m ² /g)	S _{EXT} (m ² /g)	S _{MIC} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	CA Brønsted, 150 °C (mmol/g)	CA Lewis, 150 °C (mmol/g)
Sin regenerar	792	45	747	0.314	0.001	0.889
Combustión 600 °C	744	49	695	0.307	0.001	0.815

Adicionalmente, también se analizaron las propiedades ácidas de ambos materiales, tal y como se recogen en la Tabla 5.6. Los espectros resultantes se muestran en la Figura 5.14. En ellos, no se detectan bandas de absorbancia en longitudes de onda de 15445 y 1637 cm⁻¹, valores típicamente asociadas a señales de cationes de

piridina quimisorbido en los centros ácidos de Brønsted. Esto indica que tanto la zeolita fresca como la regenerada presentan una cantidad prácticamente despreciable de este tipo de centros ácidos, lo cual es consistente con la presencia de Na^+ como contraión. Por lo tanto, las principales señales que aparecen en los espectros de ambas muestras son aquellas relacionadas con la presencia de centros ácidos Lewis. Según estudios anteriores, las bandas ubicadas en 1590 cm^{-1} y $1454 - 1440\text{ cm}^{-1}$ se asocian a la piridina adsorbida en centros ácidos de Lewis débiles de cationes Na^+ . Por otro lado, la señal a 1613 cm^{-1} se puede asignar a centros ácidos de Lewis más fuertes, relacionados con iones Na^+ o Al^{3+} altamente expuestos^{217,223}.

En la literatura, se ha reportado que la acidez de Lewis de los cationes Na^+ es una característica muy relevante para la aplicación de las zeolitas sódicas, materiales conocidos por su elevada efectividad como adsorbentes en una variedad de especies como agua, CO , H_2S , amoníaco y nitrilos²¹⁷. En consecuencia, se puede prever un efecto similar en el trabajo actual para establecer una relación entre la presencia de una concentración significativa de centros ácidos Lewis en la muestra de zeolita 13X y la eficiencia de decloración de este material. Niu y colaboradores²²² indicaron que la capacidad de retención de cloro de la zeolita 13X aumentaba con la cantidad de centros ácidos y la fuerza de los mismos²²². De esta forma, estos centros ácidos actuarían como sitios de adsorción de las especies organocloradas.

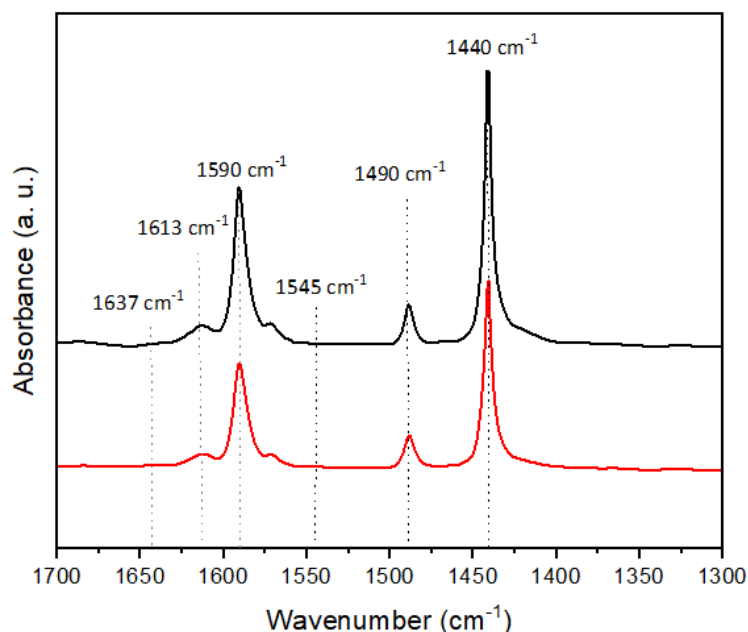


Figura 5.14. Espectro de adsorción de piridina y FTIR, tras desorción a 150 °C, de la zeolita 13X fresca (en negro) y regenerada (en rojo) por combustión a 600 °C.

Por todo ello, la disminución observada tanto en los valores de propiedades texturales como de centros ácidos en la zeolita 13X regenerada frente a la fresca podría explicar la reducción de la capacidad de decloración al final del ensayo durante el proceso de adsorción con el material regenerado.

A pesar de esta pequeña disminución en la eficiencia de dechloración, se puede concluir que la regeneración de la zeolita mediante combustión en aire a 600 °C es un procedimiento eficaz para recuperar la mayor parte de su capacidad de adsorción de cloro. Este es un resultado prometedor, ya que demuestra que la zeolita 13X gastada se puede regenerar y reutilizar con éxito, lo que la convierte en una opción más sostenible y rentable para aplicaciones de dechloración de aceites de pirólisis.

5.3.4. Comparación con trampas comerciales

Debido a que la actividad anterior se realizó mediante el uso de materiales que no son específicos para retener compuestos clorados, se llevó a cabo una búsqueda en el mercado sobre trampas de cloro. En este contexto, se observó que muchas empresas suministraban adsorbentes en base zeolítica para esta aplicación. Sin embargo, no son específicos para trabajar con aceites de pirólisis, principalmente por el desconocimiento sobre qué compuestos clorados presentan este tipo de materias primas.

De esta forma, se adquirieron dos de estos materiales comerciales, denominados en este trabajo como M01 y M02. Por aspectos de confidencialidad, no se puede revelar la denominación real de estos adsorbentes, ni tampoco su suministrador ni composición. Principalmente, se conoce que el M01 tiene base zeolítica y que el M02 es un material microporoso. Estas trampas fueron recibidas en forma granulada, las cuales se trituraron y tamizaron a tamaño de 0.5 – 1 mm previo a su evaluación.

Para poder comparar con la zeolita 13X, la cual presentó un mejor desempeño en cuanto a retención de cloro (Figura 5.9), se siguió el mismo procedimiento que en la actividad anterior para estos dos nuevos materiales. Así, se realizó una deshidratación previa de los mismos en el propio sistema y se llevó a cabo el proceso de adsorción a 30 °C. Los resultados así obtenidos se muestran en la Figura 5.15.

La capacidad de eliminación de cloro de los materiales M01 y M02 presenta diferencias significativas, con valores de 31.9 y 44.3 %, respectivamente. Entre ambos, se encuentra el resultado obtenido con la zeolita 13X, de 35.6 %. La mejora de la trampa M02 frente a la zeolita 13X podría revelar la presencia de metales que actuarían como centros de adsorción en el proceso de retención de cloro.

Por otra parte, esta comparación permite destacar la efectividad de la zeolita 13X pura en cuanto a retención de compuestos clorados en el aceite de pirólisis evaluado. Esto podría permitir abaratar los costes en un posible desarrollo industrial, ya que trabajar con un material puro evita requerir procesos adicionales para generación de adsorbentes con base zeolítica que necesiten la combinación de otros compuestos. Esta información se ha verificado con consultas a los diferentes suministradores, reportando un coste de 2.5 €/kg de la zeolita 13X pura frente a aproximadamente 7.5 €/kg de las trampas comerciales.

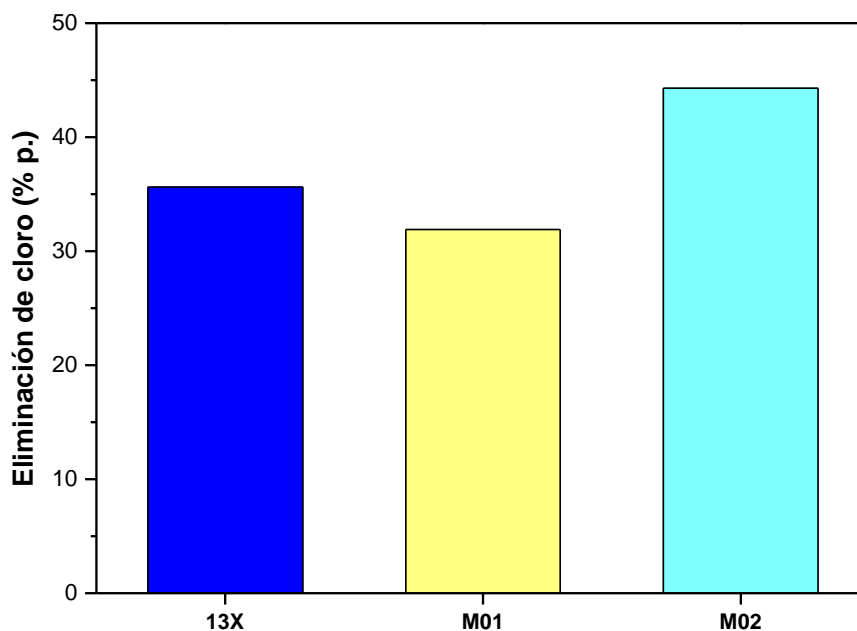


Figura 5.15. Comparación de la capacidad de retención de cloro de la zeolita 13X pura y de trampas comerciales (materiales deshidratados, 30 °C, LHSV = 5 h⁻¹).

5.3.5. Efecto de la generación de mesoporos en la zeolita 13X

En este apartado se ha evaluado el efecto en la retención de cloro de la zeolita 13X al provocar la generación de mesoporos mediante métodos basados en tratamientos con disoluciones de NH_4NO_3 y NaOH . Las propiedades texturales de los materiales así obtenidos se recogen en la Tabla 5.4, mientras que las isotermas de adsorción-desorción en argón se muestran en la Figura 5.7. Como ya se ha indicado anteriormente, estos tratamientos aumentan la superficie externa/mesoporosa, disminuyendo la de microporos.

Las muestras de zeolita se deshidrataron previamente y el proceso de adsorción se realizó a 30 °C. La Figura 5.16 muestra los resultados de este estudio. La modificación de la zeolita utilizando disoluciones de NH_4NO_3 provoca una disminución de la capacidad de eliminación de cloro: desde un 35.6 % obtenido con el material de partida hasta un 32.1 % cuando se utiliza una concentración de NH_4NO_3 de 0.2 M y un 19.6 % con 0.4 M. Esta tendencia es contraria a la generación de mesoporos evaluada anteriormente, donde era superior mediante el uso de una disolución de NH_4NO_3 0.4 M. Este efecto puede atribuirse a la reducción de la superficie microporosa que no se compensa por el incremento de la superficie externa/mesoporosa. De hecho, en conjunto se produce un descenso de la superficie BET de la zeolita 13X después del tratamiento con NH_4NO_3 , lo que sugiere una posible disminución de la cristalinidad de la muestra. Asimismo, otro factor que puede ser determinante es la posible sustitución de cationes Na^+ por NH_4^+ , con la consiguiente modificación de las propiedades ácidas de la zeolita.

Por otra parte, al usar una disolución 0.05 M de NaOH, la eliminación de cloro del aceite aumentó hasta el 45.6 %. En este caso, la generación de mesoporos, y aumento de la superficie externa/mesoporosa, provocó un descenso bastante menos acusado de la superficie de microporos, volumen de microporos y volumen total de poros (Tabla 5.4). Por otro lado, en este caso no cabe esperar una reducción en el contenido en Na de la zeolita, sino más bien lo contrario como consecuencia del tratamiento con NaOH, lo que podría contribuir también al incremento en la capacidad de retención de Cl.

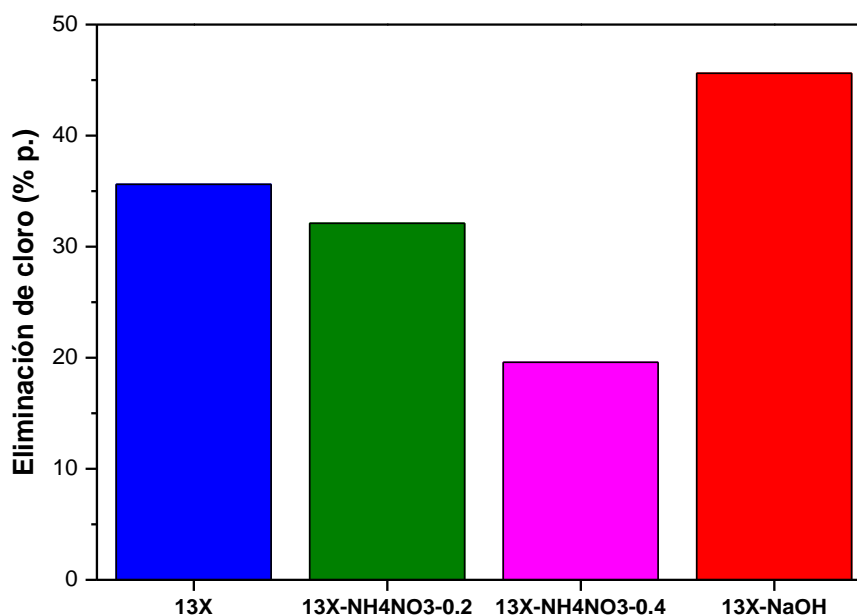


Figura 5.16. Evaluación de la capacidad de retención de cloro de la zeolita 13X modificada (zeolitas deshidratadas, 30 °C, LHSV = 5 h⁻¹).

5.3.6. Adsorción de cloro con compuestos modelo

Uno de los aspectos más complicados en cuanto a la evaluación de la retención de Cl en aceites de pirólisis es la dificultad en la determinación de los compuestos clorados presentes en este tipo de cargas. El desconocimiento de estos compuestos dificulta el desarrollo de materiales específicos para la retención de los mismos.

Por este motivo, resulta interesante evaluar la capacidad de retención de la zeolita 13X con compuestos organoclorados específicos de distinta naturaleza. Con esta finalidad, los compuestos modelo seleccionados fueron el clorobenceno y el 1,8-diclorooctano, cuyas propiedades se recogen en la Tabla 5.1. Esto permitió realizar un estudio de comparación de adsorción en la zeolita 13X entre moléculas aromáticas y alifáticas, utilizando diferentes disoluciones en n-decano con una concentración de cloro aproximada de 300 ppm para cada uno de los casos.

Esta actividad se llevó a cabo mediante dos condiciones diferentes de operación. En primer lugar, se realizó con la zeolita 13X fresca a 30 °C, como proceso de referencia al ser el más sencillo. Posteriormente, se deshidrató la zeolita previamente y se aumentó

la temperatura de adsorción hasta 180 °C, debido a las mejoras observadas en apartados anteriores. Todos los ensayos se realizaron a una LHSV de 5 h⁻¹. De esta forma, en la Figura 5.17 se muestran los resultados obtenidos en los distintos experimentos.

En primer lugar, se puede observar la mejora en ambos casos al trabajar con la zeolita deshidratada y a una temperatura de operación del proceso de adsorción mayor. Es de destacar la gran diferencia en los valores de eliminación de cloro obtenida en función del compuesto evaluado. Así, mientras que la retención del clorobenceno aumenta de 17.5 a 30.5 %, este incremento en el caso del 1,8-diclorooctano es mucho más pronunciado. La adsorción de este compuesto en la zeolita 13X fresca a 30 °C es prácticamente nula, de un 2.2 %. Sin embargo, al deshidratar la zeolita y aumentar la temperatura de adsorción, el 1,8-diclorooctano queda casi completamente retenido, alcanzado un valor de reducción de este compuesto del 93.2 %. Al trabajar a 180 °C, el clorobenceno se encuentra en fase gaseosa (punto de ebullición: 132 °C), mientras que el 1,8-diclorooctano permanecería en fase líquida (punto de ebullición: 241 °C). Por lo tanto, el estado en el que se encuentre la molécula organoclorada también puede afectar a su retención, en fase vapor su contacto con el adsorbente se puede ver impedido al tener que difundirse a través de la fase líquida formada por el disolvente. Por otro lado, cabe destacar que, según la composición del aceite de pirólisis A del apartado 4 de la presente Tesis Doctoral, está formado mayoritariamente por compuestos alifáticos, con sólo un 8.8 % de aromáticos y 0.3 % de diaromáticos (Tabla 4.4). Esto puede justificar la mejora observada anteriormente al aumentar la temperatura de operación (Figura 5.9).

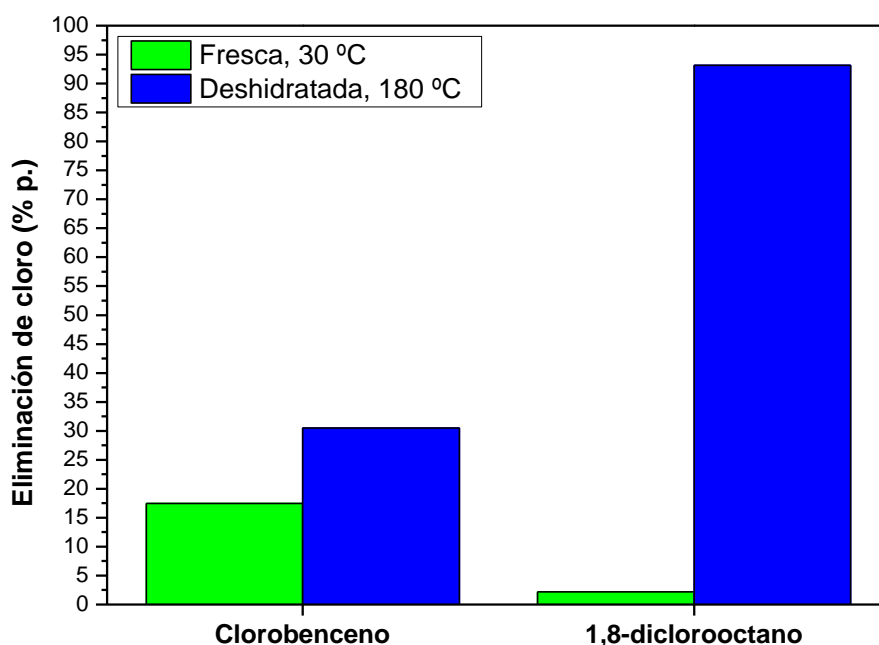


Figura 5.17. Evaluación de la retención de cloro de la zeolita 13X con compuestos modelo de compuestos organoclorados (LHSV = 5 h⁻¹).

Es evidente que la capacidad de retención de la zeolita depende del compuesto en el que esté presente el cloro. Además, en base a estos resultados, también las condiciones de operación afectarían a la facilidad de adsorción de un tipo de compuestos u otros.

De nuevo, estas conclusiones son acordes al estudio realizado por Niu y colaboradores²²² de adsorción de compuestos clorados mediante la zeolita 13X deshidrata, modificada con Ag^+ . En este trabajo se reporta que la capacidad de retención de alcanos, trabajando a 120 °C con la zeolita deshidratada, es mucho mayor (aprox. 95 %) que la de compuestos aromáticos (aprox. 43 %). Además, Jiang y colaboradores²²⁴ publicaron que la retención del cloro presente en las moléculas organocloradas depende de su naturaleza. Así, la del 2-clorobutano se observó a 180 °C, mientras que la del clorobenceno tuvo lugar a partir de los 500 °C.

Los resultados obtenidos con los compuestos modelo confirman que tanto la eliminación del contenido en humedad de la zeolita 13X como el incremento de la temperatura del proceso de adsorción mejoran de manera muy significativa su capacidad de retención de compuestos organoclorados.

5.4. Conclusiones

Se ha realizado un estudio con tres zeolitas en forma sódica (13X, 4A e Y) como adsorbentes para la eliminación de cloro de un aceite de pirólisis de plásticos reales en una configuración de lecho fijo. Inicialmente, estas zeolitas mostraron eficiencias moderadas de eliminación de cloro cuando se probaron en su estado original. Sin embargo, su capacidad de retención de Cl mejoró significativamente al realizar un tratamiento de deshidratación “in situ” a 150 °C antes del proceso de adsorción, lo que indica que la presencia de moléculas de agua fisisorbidas tiene un efecto inhibitorio sobre la adsorción de cloro de las zeolitas.

La zeolita 13X mostró los mejores resultados de eficiencia de dechloración. Este hecho se atribuye a su alta concentración de centros ácidos de Lewis, debido a la presencia de cationes Na^+ que interactúan iónicamente con las especies de Al en la estructura de la zeolita actuando como centros de adsorción para las especies cloradas presentes en el aceite de pirólisis. La zeolita Y posee un menor contenido en Al/Na, mientras que la zeolita 4A está limitada por su pequeño tamaño de poro, lo que explica la menor capacidad de retención de Cl observada con estos materiales.

El estudio de generación de mesoporos de la zeolita 13X confirmó que esta modificación de la estructura interna del material no era favorable a la retención de compuestos clorados, salvo que se utilizara una disolución con NaOH, lo que podría deberse a una mayor presencia de cationes Na^+ .

Por todo ello, se puede concluir que la eliminación de cloro mediante adsorción está influenciada por una combinación de factores, entre los que se encuentran tanto el tamaño de poros como la cantidad de Al o cationes Na^+ presentes en el material.

Para la zeolita 13X, se realizó un estudio más exhaustivo mediante el cual se observó que la eficiencia de eliminación de cloro aumentaba con la temperatura de operación hasta unos 150 – 180 °C. Esta mejora se consiguió sin producir variaciones significativas en la distribución del punto de ebullición de los hidrocarburos presentes en el aceite de pirólisis. Independientemente de la temperatura de operación, se observó que la capacidad de eliminación de cloro de la zeolita disminuyó significativamente después de 2 – 3 h de operación, siendo este efecto más pronunciado a temperaturas más bajas. La eficiencia de eliminación de Cl de la zeolita se puede recuperar mediante un tratamiento de regeneración consistente en un proceso de combustión en aire a 600 °C. De esta forma, se alcanzaron porcentajes de eliminación similares a los de la zeolita de partida durante las primeras 3 h de operación. En conclusión, este estudio ofrece una alternativa prometedora para la eliminación eficiente de cloro de aceites de pirólisis de residuos plásticos utilizando zeolitas de sodio como adsorbentes.

El uso de trampas comerciales (M01 y M02) en el proceso de adsorción de cloro de aceites de pirólisis de residuos plásticos mostró resultados dispares. Mientras que la capacidad de retención de cloro de la M01 fue menor que la de la zeolita 13X, de 31.9 %, la M02 consiguió mejores resultados, alcanzando una reducción de 44.3 %. Esto podría revelar la presencia de metales en esta trampa comercial M01 que actuarían como centros de adsorción en el proceso de retención de cloro. De esta forma, destaca el uso de un material puro como la zeolita 13X en la retención de compuestos clorados del aceite de pirólisis evaluado.

Por último, el trabajo realizado con compuestos organoclorados específicos (1,8-diclorooctano y clorobenceno) evidenció que la capacidad de retención de la zeolita 13X depende de forma significativa de la naturaleza del compuesto en el que el cloro se encuentre presente, siendo mucho más favorable para el caso del 1,8-diclorooctano al aumentar la temperatura de operación.

6. CONCLUSIONES GENERALES

6.1. Conclusiones generales

Dentro de cada uno de los apartados de *Conclusiones* de los diferentes capítulos de la presente Tesis Doctoral, se han incluido los principales resultados obtenidos en cada uno de ellos. En esta sección se exponen y resumen sólo aquellas conclusiones que se consideran como más relevantes del estudio de eliminación de cloro en aceites de pirólisis global:

- La fracción de residuos CSR presenta una composición muy heterogénea que dificulta realizar un balance elemental de cloro, especialmente con las cantidades utilizadas a escala de laboratorio.
- Mediante pirólisis térmica de residuos CSR se genera una fracción de ceras en detrimento del rendimiento a aceite. Este producto se reduce mediante el uso de catalizadores en el proceso de pirólisis.
- Un proceso de pirólisis en dos etapas, con una primera sección térmica seguida de una catalítica, mejora la calidad del aceite de pirólisis producido, reduciendo la concentración de cloro. Además, permite orientar las reacciones hacia productos con mayor interés, principalmente olefinas gaseosas C3-C4 e hidrocarburos aromáticos BTX.
- A través de procesos de post-tratamiento de los aceites de pirólisis con residuos plásticos, como pueden ser extracción líquido-líquido o adsorción, se puede reducir el contenido en cloro de los mismos. Esto permite aumentar la cantidad de aceite de pirólisis que puede sustituir a las cargas minerales en la industria petroquímica.
- El lavado con agua permite reducir la cantidad de cloro en el aceite de pirólisis, pero el porcentaje de reducción varía entre las distintas alimentaciones. La distribución de compuestos de cloro a lo largo de la curva de destilación del aceite parece ser uno de los factores que influyen en su arrastre a la fase acuosa durante el lavado con agua.
- Jugando con variables de operación como pH, número de etapas, lavado en discontinuo, serie o contracorriente, se pueden conseguir mejores porcentajes de eliminación de cloro mediante extracción, pero no lo suficientemente acusados como para optar por procesos de mayor complejidad y costes. La opción de lavado con agua en discontinuo con una relación agua / aceite entre 1:1 y 2:1 parece, a priori, una buena opción de pretratamiento del aceite.
- Simultáneamente a la reducción del contenido en cloro, el lavado con agua reduce la acidez y, en algunos casos, el contenido en Fe y Si (metales encontrados en las distintas muestras de aceite estudiadas).

- Previamente a la incorporación de los aceites de pirólisis de residuos plásticos a la refinería, será necesaria una caracterización básica de cada aceite, así como un sencillo estudio de extracción con agua en discontinuo para determinar el potencial aporte de cloro a la unidad donde se desea realizar el procesamiento y su viabilidad. Asimismo, se requiere caracterizar el agua de lavado para evitar potenciales problemas en unidades de tratamiento de aguas residuales por características como pH y DQO.
- El proceso de adsorción de cloro mediante zeolitas se ve favorecido al eliminar previamente la humedad contenida en estos materiales.
- La zeolita 13X mostró los mejores resultados de eficiencia de dechloración. Este hecho se atribuye a su alta concentración de centros ácidos de Lewis, debido a la presencia de cationes Na^+ , que interactúan iónicamente con la estructura de la zeolita y actúan como centros de adsorción efectivos para las especies cloradas presentes en el aceite de pirólisis.
- La eliminación de cloro mediante adsorción está influenciada por una combinación de factores, entre los que se incluye tanto el tamaño de poro como la cantidad de Al o cationes Na^+ presentes en el material.
- La capacidad de retención de cloro en el proceso de adsorción también depende de las condiciones de operación. En este sentido, un aumento de la temperatura hasta 150 – 180 °C incrementa significativamente la retención de Cl por la zeolita 13X.
- La capacidad de eliminación de cloro de la zeolita 13X disminuyó significativamente después de 2 – 3 h de operación, siendo este efecto más pronunciado a temperaturas más bajas.
- Mediante un proceso de regeneración de la zeolita 13X basado en una combustión en aire a 600 °C, se pueden recuperar los valores iniciales de eficiencia de eliminación de Cl.
- El rendimiento de retención de los compuestos clorados depende de su naturaleza (alifática o aromática), donde las condiciones de operación influyen de manera significativa en la eliminación de un tipo de compuesto u otro.

6.2. Recomendaciones y trabajo futuro

Según los resultados y las diferentes conclusiones extraídas del trabajo realizado en la presente Tesis Doctoral, con el objetivo de seguir profundizando en actividades de reducción de compuestos clorados en aceites de pirólisis con residuos plásticos, las recomendaciones para futuros trabajos se indican a continuación:

- Desarrollo de métodos analíticos apropiados para conocer en más detalle las moléculas de cloro presentes en los aceites de pirólisis de residuos plásticos.
- Calcular el balance de cloro en un proceso de pirólisis de CSR a mayor escala para minimizar los errores debidos a la heterogeneidad del residuo.
- Realizar un caso económico de eliminación de cloro mediante extracciones líquido-líquido, teniendo en cuenta el consumo de agua y posterior tratamiento del mismo y los beneficios asociados de producción de olefinas circulares al procesar aceites de pirólisis de residuos plásticos.
- Profundizar en la evaluación del proceso de adsorción de compuestos clorados específicos mediante el uso de diferentes materiales.
- Analizar un proceso de post-tratamiento de aceites de pirólisis combinado entre una etapa de extracción líquido-líquido y una etapa de adsorción.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Coban, A., Ertis, I. F., and Cavdaroglu, N. A. Municipal solid waste management via multi-criteria decision making methods: a case study in Istanbul, Turkey. *Journal of cleaner production* **180**, 159–167 (2018).
2. Hosseinalizadeh, R., Izadbakhsh, H., and Shakouri, H. A planning model for using municipal solid waste management technologies-considering energy, economic, and environmental impacts in Tehran-Iran. *Sustainable Cities and Society* **65**, 102566 (2021).
3. Nabavi-Pelesaraei, A., Bayat, R., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Afrasyabi, H., and Chau, K. W. Modeling of energy consumption and environmental life cycle assessment for incineration and landfill systems of municipal solid waste management-A case study in Tehran metropolis of Iran. *Journal of Cleaner Production* **148**, 427–440 (2017).
4. World Population Clock: 7.9 Billion People. - Worldometer. [online] <<https://www.worldometers.info/world-population/>> (2021).
5. Cohen, B. Urban growth in developing countries: a review of current trends and a caution regarding existing forecasts. *World development* **32**, 23–51 (2004).
6. Myers, N. and Kent, J. New consumers: the influence of affluence on the environment. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **100**, 4963–4968 (2003).
7. Vergara, S. E. and Tchobanoglous, G. Municipal solid waste and the environment: a global perspective. *Annual Review of Environment and Resources* **37**, 277–309 (2012).
8. Usmani, Z., Kumar, V., Varjani, S., Gupta, P., Rani, R., and Chandra, A. Municipal solid waste to clean energy system: a contribution toward sustainable development. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. Elsevier* 217–231 (2020).
9. Ibáñez-Forés, V., Bovea, M. D., Coutinho-Nóbrega, C., and de Medeiros, H. R. Assessing the social performance of municipal solid waste management systems in developing countries: proposal of indicators and a case study. *Ecological indicators* **98**, 164–178 (2019).
10. Luo, L., Kaur, G., Zhao, J., Zhou, J., Xu, S., Varjani, S., and Wong, J. W. Optimization of water replacement during leachate recirculation for two-phase food waste anaerobic digestion system with off-gas diversion. *Bioresource Technology* **335**, 125234 (2021).
11. Cheela, V. S., Shankar, U., and Dubey, B. K. An overview of the municipal solid waste management rules in India. *Treatment and Disposal of Solid and Hazardous Wastes* 193–200 (2022).
12. Bello, A. S., Al-Ghouti, M. A., and Abu-Dieyeh, M. H. Sustainable and long-term management of municipal solid waste: a review. *Bioresource Technology Reports* 101067 (2022).
13. Shah, A. V., Srivastava, V. K., Mohanty, S. S., and Varjani, S. Municipal solid waste as a sustainable resource for energy production: state-of-the-art review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9**, 105717 (2021).
14. Swati, T. I., Vijay, V. K., and Ghosh, P. Scenario of landfilling in India: problems, challenges, and recommendations. *Handbook of environmental materials management* **10**, 978–3 (2018).

15. Yaman, C., Anil, I., Jaunich, M. K., Blaisi, N. I., Alagha, O., Yaman, A. B., and Gunday, S. T. Investigation and modelling of greenhouse gas emissions resulting from waste collection and transport activities. *Waste Management & Research* **37**, 1282–1290 (2019).
16. Khanal, S. K., Varjani, S., Lin, C. S. K., and Awasthi, M. K. Waste-to-resources: opportunities and challenges. *Bioresource Technology* **317**, 123987 (2020).
17. Rathna, R., Varjani, S., and Nakkeeran, E. Recent developments and prospects of dioxins and furans remediation. *Journal of environmental management* **223**, 797–806 (2018).
18. Randazzo, A., Zorzi, F., Venturi, S., Bicocchi, G., Viti, G., Tatàno, F., and Tassi, F. Degradation of biogas in a simulated landfill cover soil at laboratory scale: compositional changes of main components and volatile organic compounds. *Waste Management* **157**, 229–241 (2023).
19. Comisión Europea. *Una Estrategia Europea Para El Plástico En Una Economía Circular*. (2018).
20. Comisión Europea, (UE) 2019/904 Relativa a La Reducción Del Impacto de Determinados Productos de Plástico En El Medio Ambiente. (2019).
21. Comisión Europea. *El Pacto Verde Europeo. Incremento Del Impacto de La Política de Desarrollo de La UE: Programa Para El Cambio*. (2019).
22. European Comission. *The Green Deal Industrial Plan. Speeding up the Contribution of Europe's Innovative Clean Tech Industries to Net-Zero*. (2023).
23. Feldman, D. Polymer history. *Designed monomers and polymers* **11**, 1–15 (2008).
24. Young, R. J. and Lovell, P. A. *Introduction to Polymers (3rd Ed.)*. CRC Press (2011).
25. Aguado, J. and Serrano, D. P. *Feedstock Recycling of Plastic Wastes (Series Editor J.H. Clark)*. Royal society of chemistry vol. 1 (1999).
26. Miranda Cuenca, J. L. Reacciones y sus mecanismos en la degradación de polímeros. (2015).
27. Miandad, R., Barakat, M. A., Aburizaiza, A. S., Rehan, M., and Nizami, A. S. Catalytic pyrolysis of plastic waste: a review. *Process Safety and Environmental Protection* **102**, 822–838 (2016).
28. Peters, E. N. *Plastics: Thermoplastics, Thermosets, and Elastomers*. (2002).
29. Buekens, A. Introduction to feedstock recycling of plastics. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics* **6**, 1–41 (2006).
30. Martín Pino, M. Proceso de transformación de petróleo a plásticos. *Prezi*, 2–7 (2015).
31. Kutz, M. Part 1: Plastics, elastomeric and nanocomposite materials. in *Applied Plastics Engineering Handbook* 4–5 (2011).
32. Andrady, A. L. and Neal, M. A. Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **364**, 1977–1984 (2009).
33. Peacock, A. *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*. (2000).

-
34. Gu, L. and Ozbakkaloglu, T. Use of recycled plastics in concrete: a critical review. *Waste Management* **51**, 19–42 (2016).
 35. Plastics - the fast Facts 2023. *Plastics Europe* (2023).
 36. Plastics - the Facts 2022. *Plastics Europe* (2022).
 37. Pol, V. G. and Thiyagarajan, P. Remediating plastic waste into carbon nanotubes. *Journal of environmental monitoring* **12**, 455–459 (2010).
 38. Singh, N., Hui, D., Singh, R., Ahuja, I. P. S., Feo, L., and Fraternali, F. Recycling of plastic solid waste: a state of art review and future applications. *Composites Part B: Engineering* **115**, 409–422 (2017).
 39. IUCN. Marine plastic pollution. *International Union for Conservation of Nature* (2021).
 40. United Nations Environment Programme. From pollution to solution. A global assessment of marine litter and plastic pollution. Nairobi. (2021).
 41. *United Nations. Transforming our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development (A/RES/70/1)*. New York, NY; UN General Assembly.
 42. Thushari, G. G. N. and Senevirathna, J. D. M. Plastic pollution in the marine environment. *Heliyon* **6**, 2–8 (2020).
 43. Van der Laan, L. J., Bosker, T., and Peijnenburg, W. J. Deciphering potential implications of dietary microplastics for human health. *Nature Reviews Gastroenterology & Hepatology* **20**, 340–341 (2022).
 44. Gálvez-Blanca, V., Edo, C., González-Pleiter, M., Albentosa, M., Bayo, J., Beiras, R., Fernández-Piñas, F., Gago, J., Gómez, M., Gonzalez-Cascon, R., Hernández-Borges, J., Landaburu-Aguirre, J., Martínez, I., Muniategui-Lorenzo, S., Romera-Castillo, C., and Rosal, R. Occurrence and size distribution study of microplastics in household water from different cities in continental Spain and the Canary Islands. *Water Research* **238**, 120044 (2023).
 45. Tchobanoglous, G. and Kreith, F. Handbook of solid waste management. *McGraw-Hill Education* (2002).
 46. Scheinberg, A., Wilson, D. C., and Rodic-Wiersma, L. Solid waste management in the world's cities. (2010).
 47. Alethia, V. M., Maribel, V. P., Rosa Ma, E. V., Marcos, M. C., Saúl, H. I., María Yolanda Leonor, O. G., and Hamilcar José, A. F. Generación, legislación y valorización de residuos plásticos en iberoamérica. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **32**, 63–76 (2016).
 48. La obtención o fabricación del plástico - Quiminet. [online] <<https://www.quiminet.com/articulos/la-obtencion-o-fabricacion-del-plastico-17163.htm>> (2006).
 49. Paine, F. A. *Book Review: Chemical Aspects of Plastics Recycling*. Edited by W. Hoyle and D.R. Karsa. (1998).
 50. *Directiva 2008/98/CE Del Parlamento Europeo y Del Consejo, de 19 de Noviembre de 2008, Sobre Los Residuos y Por La Que Se Derogan Determinadas Directivas (DO L 312 de 22.11.2008)*. 3–30 (2008).
 51. *Directiva 2018/851 Del Parlamento Europeo y Del Consejo, de 30 de Mayo de 2018, Por La Que Se Modifica La Directiva 2008/98/CE Sobre Los Residuos*. 109–
-

- 140 (2018).
52. Gallardo Izquierdo, A., Edo-Alcón, N., and Albarrán, F. El combustible sólido recuperado: producción y marco regulador. *Retema: Revista técnica de medio ambiente* **197**, 8–16 (2017).
 53. Rada, E. C., Istrate, I. A., and Ragazzi, M. Trends in the management of residual municipal solid waste. *Environmental Technology* **30**, 651–661 (2009).
 54. Nasrullah, M., Hurme, M., Oinas, P., Hannula, J., and Vainikka, P. Influence of input waste feedstock on solid recovered fuel production in a mechanical treatment plant. *Fuel Processing Technology* **163**, 35–44 (2017).
 55. Di Lonardo, M. C., Lombardi, F., and Gavasci, R. Characterization of MBT plants input and outputs: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **11**, 353–363 (2012).
 56. Gallardo Izquierdo, A., Carlos Alberola, M., Colomer Mendoza, F. J., Edo-Alcón, N., and Jorge Ortiz, A. Design of solid recovered fuels from municipal solid waste and biomass. in *24th International Congress on Project Management and Engineering* (2020).
 57. Gómez-Barea, A. Alternativas para el aprovechamiento energético de residuos sólidos urbanos. *Retema: Revista técnica de medio ambiente* **28**, 34–42 (2015).
 58. Sarker, M., Rashid, M. M., Rahman, M. S., and Molla, M. Conversion of low density polyethylene (LDPE) and polypropylene (PP) waste plastics into liquid fuel using thermal cracking process. *British Journal of Environment and Climate Change* **2**, 1 (2012).
 59. Gondal, M. A. and Siddiqui, M. N. Identification of different kinds of plastics using laser-induced breakdown spectroscopy for waste management. *Journal of Environmental Science and Health Part A* **42**, 1989–1997 (2007).
 60. Zheng, Y., Yanful, E. K., and Bassi, A. S. A review of plastic waste biodegradation. *Critical reviews in biotechnology* **25**, 243–250 (2005).
 61. Cardamone, G. F., Ardolino, F., and Arena, U. About the environmental sustainability of the European management of WEEE plastics. *Waste Management* **126**, 119–132 (2021).
 62. Shen, Y., Zhao, R., Wang, J., Chen, X., Ge, X., and Chen, M. Waste-to-energy: dehalogenation of plastic-containing wastes. *Waste management* **49**, 287–303 (2016).
 63. Ragaert, K., Delva, L., and Van Geem, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management* **69**, 24–58 (2017).
 64. Aguado, J., Serrano, D. P., and Escola, J. M. Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47**, 7982–7992 (2008).
 65. Serrano, D. P. The current status of plastics recycling in Europe. in *Proceedings of the 4th International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics & Other Polymeric Materials (ISFR 2007)* 13 (2007).
 66. Drain, K. F., Murphy, W. R., and Otterburn, M. S. Polymer waste-resource recovery. *Conservation & Recycling* **4**, 201–218 (1981).
 67. Al-Salem, S. M., Lettieri, P., and Baeyens, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. *Waste management* **29**, 2625–2643 (2009).

-
68. BOE. Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular. (2022).
 69. Colet Lagrille, M. N. Estudio de las variables de operación del proceso de pirólisis catalítica de polietileno. (Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2015).
 70. White, P. R., Franke, M., and Hindle, P. Integrated solid waste management: a lifecycle inventory. *Springer Science & Business Media* (1995).
 71. The circular economy for plastics—A European overview. *Plastics Europe* (2022).
 72. El plástico reciclado supera al depositado en vertedero por primera vez en España. - Cicloplast & Anarpla. [online] <<http://www.cicloplast.com/index.php?accion=noticias&subAccion=ver-noticia&id=29&page=1&frm%5Bkeyword%5D=&actopc=42>> (2019).
 73. Cifras y datos clave de los plásticos y su reciclado en España. *Cicloplast & Anarpla* 13 (2018).
 74. Reciclado de envases plásticos domésticos. - Cicloplast. [online] <<https://www.cicloplast.com/actualidad/crece-un-10-el-reciclado-de-envases-plasticos-domesticos-en-espana-alcanzandose-las-677-096-toneladas/>> (2022).
 75. España es uno de los países europeos líderes en el reciclado de materiales plásticos. - iResiduo. [online] <<https://iresiduo.com/noticias/espana/aimplas/16/08/05/espana-se-generan-21-millones-toneladas-plastico-34-se-recicla-y-17>> (2016).
 76. ¿Qué es el reciclaje mecánico de desechos de posconsumo plásticos? -Ventajas y Soluciones. - Polystar. [online] <<https://www.polystarco.com/es/blog-detail/what-is-post-consumer-plastic-recycling-advantages-and-solutions/>> (2014).
 77. Schyns, Z. O. and Shaver, M. P. Mechanical recycling of packaging plastics: A review. *Macromolecular rapid communications* **42**, 2000415 (2021).
 78. Nizame, A., Rehan, M., Ouda, O. K., Shahzad, K., Sadeq, Y., Iqbal, T., and Ismail, I. M. An argument for developing waste-to-energy technologies in Saudi Arabia. *Chemical Engineering Transactions* **45**, 337–342 (2015).
 79. Espinoza, E. A. Modelo de gestión de residuos plásticos. in *Mensoza-Argentina: II Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos* (Mensoza-Argentina, 2009).
 80. Aguado, J., Serrano, D. P., and San Miguel, G. European trends in the feedstock recycling of plastic wastes. *Global Nest J* **9**, 12–19 (2007).
 81. Aracil, I. Formación de contaminantes y estudio cinético en la pirólisis y combustión de plásticos (PE, PVC y PCP). (Universidad de Alicante, 2008).
 82. Anuar Sharuddin, S. D., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., and Aroua, M. K. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management* **115**, 308–326 (2016).
 83. Bridgwater, A. V., Meier, D., and Radlein, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic geochemistry* **30**, 1479–1493 (1999).
 84. López-Uriónabarrenechea, A., De Marco, I., Caballero, B. M., Adrados, A., and Laresgoiti, M. F. Empiric model for the prediction of packaging waste pyrolysis yields. *Applied energy* **98**, 524–532 (2012).
-

-
85. Kumagai, S. and Yoshioka, T. Feedstock recycling via waste plastic pyrolysis. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **59**, 243–253 (2016).
 86. Kaminsky, W. and Kim, J. S. Pyrolysis of mixed plastics into aromatics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **51**, 127–134 (1999).
 87. Simha, R. The kinetics of free radical degradation. *Transactions of the Faraday Society* **54**, 1345–1354 (1958).
 88. Christopher, F. J., Kumar, P. S., Jayaraman, L., and Rangasamy, G. Assessment of product distribution of plastic waste from catalytic pyrolysis process. *Fuel* **332**, 126168 (2023).
 89. Anene, A. F., Fredriksen, S. B., Sætre, K. A., and Tokheim, L. A. Experimental study of thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste components. *Sustainability* **10**, 3979 (2018).
 90. Li, Q., Faramarzi, A., Zhang, S., Wang, Y., Hu, X., and Gholizadeh, M. Progress in catalytic pyrolysis of municipal solid waste. *Energy Conversion and Management* **226**, 113525 (2020).
 91. Wang, K., Johnston, P. A., and Brown, R. C. Comparison of in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis in a micro-reactor system. *Bioresource technology* **173**, 124–131 (2014).
 92. French, R. and Czernik, S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology* **91**, 25–32 (2010).
 93. Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., and Dewil, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable energy* **35**, 232–242 (2010).
 94. Dong, J., Tang, Y., Nzihou, A., Chi, Y., Weiss-Hortala, E., and Ni, M. Life cycle assessment of pyrolysis, gasification and incineration waste-to-energy technologies: theoretical analysis and case study of commercial plants. *Science of the Total Environment* **626**, 744–753 (2018).
 95. Chhiti, Y. and Kemiha, M. Thermal conversion of biomass, pyrolysis and gasification. *International Journal of Engineering and Science (IJES)* **2**, 75–85 (2013).
 96. Arena, U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Management* **32**, 625–639 (2012).
 97. Bridgewater, A. V., Czernik, S., Diebold, J., Meier, D., Oasmaa, A., and Peacocke, C. Fast pyrolysis of biomass: a handbook. *Cpl Press* **1**, 180 (1999).
 98. Giglio, E., Marino, A., Pizarro, P., Escola, J. M., Migliori, M., Giordano, G., and Serrano, D. P. Critical issues for the deployment of plastic waste pyrolysis. *Catalysis Science & Technology* **13**, 5799–5820 (2023).
 99. Bekeshev, A., Mostovoy, A., Shcherbakov, A., Zhumabekova, A., Serikbayeva, G., Vikulova, M., and Svitkina, V. Effect of phosphorus and chlorine containing plasticizers on the physicochemical and mechanical properties of epoxy composites. *Journal of Composites Science* **7**, 178 (2023).
 100. NACE International Publication 34105. *Effect of Nonextractable Chlorides on Refinery Corrosion and Fouling*. (Houston, TX: NACE International, 2005).
 101. Rahim, M. U., Gao, X., and Wu, H. A method for the quantification of chlorine in low-rank solid fuels. *Energy & Fuels* **27**, 6992–6999 (2013).
-

-
102. Kusenbergh, M., Eschenbacher, A., Djokic, M. R., Zayoud, A., Ragaert, K., De Meester, S., and Van Geem, K. M. Opportunities and challenges for the application of post-consumer plastic waste pyrolysis oils as steam cracker feedstocks: to decontaminate or not to decontaminate? *Waste management* **138**, 83–115 (2022).
 103. Troubleshooting phantom chlorides found in refineries ERTC 19. 18–20 (2014).
 104. Crude distillation unit – Distillation tower overhead system corrosion. *NACE International Publication 34109* (2009).
 105. Armistead, K. and Strong, R. Petroleum distillation HCl corrosion understanding water dew point vs. ionic dew point vs. salt point. in *AIChE Spring Meeting (New York, NY)* (2014).
 106. CCQTA. Heavy oil and bitumen analytical methods. 46–55 (2009).
 107. Lordo, S. Primer on organic chlorides and their control. in *COQA meeting (Chicago, IL)* (2007).
 108. Kapusta, S., Van den Berg, F., Daane, R., and Place, M. The impact of oil field chemicals on refinery corrosion problems. *Corrosion/2003. OnePetro*. (2003).
 109. Gutzeit, J. Effect of organic chloride contamination of crude oil on refinery corrosion. *Corrosion/2000. OnePetro* (2000).
 110. Erfan, M. Chloride removal in refineries: a review of catalytic removal of chlorides from refinery streams and a critique of current analytical techniques for estimating chloride content. *Petroleum technology quarterly* **16**, 1–10 (2011).
 111. Chyang, C.-S., Han, Y.-L., and Zhong, Z.-C. Study of HCl absorption by CaO at high temperature. *Energy & Fuels* **23**, 3948–3953 (2009).
 112. Veazey, M. Phantom chlorides create real problems for refiners. *Materials Performance* **41**, 16–19 (2002).
 113. Mena Córdova, B. N. Control de la corrosión en el tope de las unidades de destilación atmosférica. (Universidad nacional de Ingeniería, 2006).
 114. Goodship, V. *Management, Recycling and Reuse of Waste Composites. Woodhead publishing in materials* (2009).
 115. Kaminsky, W. Recycling of polymers by pyrolysis. *Le Journal de Physique IV* **3**, 1543–1552 (1993).
 116. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Item 5 (b). in (2015).
 117. Belbessai, S., Azara, A., and Abatzoglou, N. Recent advances in the decontamination and upgrading of waste plastic pyrolysis products: an overview. *Processes* **10**, 733 (2022).
 118. Arjang, S., Motahari, K., and Saidi, M. Experimental and modeling study of organic chloride compounds removal from naphtha fraction of contaminated crude oil using sintered γ -Al₂O₃ nanoparticles: equilibrium, kinetic, and thermodynamic analysis. *Energy & Fuels* **32**, 4025–4039 (2018).
 119. Muhammad, C., Onwudili, J. A., and Williams, P. T. Thermal degradation of real-world waste plastics and simulated mixed plastics in a two-stage pyrolysis – catalysis reactor for fuel production. *Energy & Fuels* **29**, 2601–2609 (2015).
 120. Yoshioka, T., Handa, T., Grause, G., Lei, Z., Inomata, H., and Mizoguchi, T.
-

- Effects of metal oxides on the pyrolysis of poly (ethylene terephthalate). *Journal of analytical and applied pyrolysis* **73**, 139–144 (2005).
121. Lee, K. H. Pyrolysis of municipal plastic wastes separated by difference of specific gravity. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis* **79**, 362–367 (2007).
 122. Wang, C. Q., Wang, H., Fu, J. G., and Liu, Y. N. Flotation separation of waste plastics for recycling—A review. *Waste Management* **41**, 28–38 (2015).
 123. Richard, G. M., Mario, M., Javier, T., and Susana, T. Optimization of the recovery of plastics for recycling by density media separation cyclones. *Resources, Conservation and Recycling* **55**, 472–482 (2011).
 124. Lee, J. K. and Shin, J. H. Triboelectrostatic separation of pvc materials from mixed plastics for waste plastic recycling. *Korean Journal of Chemical Engineering* **19**, 267–272 (2002).
 125. Pappa, G., Boukouvalas, C., Giannaris, C., Ntaras, N., Zografos, V., Magoulas, K., and Tassios, D. The selective dissolution/precipitation technique for polymer recycling: a pilot unit application. *Resources, conservation and recycling* **34**, 33–44 (2001).
 126. Cecon, V. S., Da Silva, P. F., Curtzwiler, G. W., and Vorst, K. L. The challenges in recycling post-consumer polyolefins for food contact applications: a review. *Resources, Conservation and Recycling* **167**, 105422 (2021).
 127. Genuino, H. C., Ruiz, M. P., Heeres, H. J., and Kersten, S. R. Pyrolysis of mixed plastic waste (DKR-350): effect of washing pre-treatment and fate of chlorine. *Fuel processing technology* **233**, 107304 (2022).
 128. Cueto, J., Pérez-Martin, G., Amodio, L., Paniagua, M., Morales, G., Melero, J. A., and Serrano, D. P. Upgrading of solid recovered fuel (SRF) by dechlorination and catalytic pyrolysis over nanocrystalline ZSM-5 zeolite. *Chemosphere* 139784 (2023).
 129. Pielichowski, K., Njuguna, J., and Majka, T. M. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. (2022).
 130. Yang, X., Sun, L., Xiang, J., Hu, S., and Su, S. Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): a review. *Waste management* **33**, 462–473 (2013).
 131. Marino, A., Aloise, A., Hernando, H., Feroso, J., Cozza, D., Giglio, E., Migliori, M., Pizarro, P., Giordano, G., and Serrano, D. P. ZSM-5 zeolites performance assessment in catalytic pyrolysis of PVC-containing real WEEE plastic wastes. *Catalysis Today* **390**, 210–220 (2022).
 132. López, A., Marco, I. De, Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., and Adrados, A. Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes. *Fuel Processing Technology* **92**, 253–260 (2011).
 133. Suresh, S. S., Mohanty, S., and Nayak, S. K. Composition analysis and characterization of waste polyvinyl chloride (PVC) recovered from data cables. *Waste Management* **60**, 100–111 (2017).
 134. Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., Jakobströer, P., and Kraus, M. Dehydrochlorination of plastic mixtures. *Journal of analytical and applied pyrolysis* **49**, 97–106 (1999).
 135. Zhu, H. M., Jiang, X. G., Yan, J. H., Chi, Y., and Cen, K. F. TG-FTIR analysis of

-
- PVC thermal degradation and HCl removal. *Journal of analytical and applied pyrolysis* **82**, 1–9 (2008).
136. DeWhitt, K. C. Systems and methods for recycling plastic. U.S. Patent 8193403B2. (2012).
137. Butler, E., Devlin, G., and McDonnell, K. Waste polyolefins to liquid fuels via pyrolysis: review of commercial state-of-the-art and recent laboratory research. *Waste and biomass valorization* **2**, 227–255 (2011).
138. Abbas-Abadi, M. S., Ureel, Y., Eschenbacher, A., Vermeire, F. H., Varghese, R. J., Oenema, J., Stefanidis, G. D., and Van Geem, K. M. Challenges and opportunities of light olefin production via thermal and catalytic pyrolysis of end-of-life polyolefins: towards full recyclability. *Progress in Energy and Combustion Science* **96**, 101046 (2023).
139. Hapiqi, A. M., Suda, H., Uddin, M. A., and Kato, Y. Dechlorination of polyvinyl chloride under superheated steam with catalysts and adsorbents. *Energy & Fuels* **32**, 7792–7799 (2018).
140. Pieta, I., Epling, W., Kazmierczuk, A., Lisowski, P., Nowakowski, R., and Serwicka, E. Waste into fuel—Catalyst and process development for MSW valorisation. *Catalysts* **8**, 113 (2018).
141. Mitchell, S. C. *Hot Gas Cleanup of Sulphur, Nitrogen, Minor, and Trace Elements*. (1998).
142. Perondi, D., Restelatto, D., Manera, C., Godinho, M., Zattera, A. J., and Vilela, A. C. F. The role of CaO and its influence on chlorine during the thermochemical conversion of shredder residue. *Process Safety and Environmental Protection* **122**, 58–67 (2019).
143. Bartoňová, L. Effect of CaO, Al₂O₃ and Fe₂O₃ in coal ash on the retention of acidforming elements during coal combustion. *WSEAS Trans. Power Syst.* **9**, 486–494 (2014).
144. Dou, B., Gao, J., and Sha, X. A study on the reaction kinetics of HCl removal from high-temperature coal gas. *Fuel processing technology* **72**, 23–33 (2001).
145. Nunokawa, M., Kobayashi, M., and Shirai, H. Halide compound removal from hot coal-derived gas with reusable sodium-based sorbent. *Powder Technology* **180**, 216–221 (2008).
146. Maw-Tien, L., Zhen-Qin, W., and Jen-Ray, C. Activated-carbon-supported NaOH for removal of HCl from reformer process streams. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 6166–6170 (2003).
147. Kameda, T., Uchiyama, N., and Yoshioka, T. Treatment of gaseous hydrogen chloride using Mg-Al layered double hydroxide intercalated with carbonate ion. *Chemosphere* **81**, 658–662 (2010).
148. Flid, M. R., Kartashov, L. M., and Treger, Y. A. Theoretical and applied aspects of hydrodechlorination processes—catalysts and technologies. *Catalysts* **10**, 216 (2020).
149. Ma, C., Yu, J., Wang, B., Song, Z., Xiang, J., Hu, S., Su, S., and Sun, L. Chemical recycling of brominated flame retarded plastics from e-waste for clean fuels production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **61**, 433–450 (2016).
-

150. Terekhov, A. V., Zhanaveskin, L. N., Zhanaveskin, K. L., & Conorev, O. A. Catalytic hydrodechlorination of chlorohydrocarbons in sodium hydroxide solutions. Part 2. Transformation of hexachloroethane and other polychloroethane. *Kataliz v promyshlennosti* 28–33 (2014).
151. Zhanaveskin, L. N. and Averyanov, V. A. Carbon tetrachloride. Methods of processing into environmentally friendly products and their development prospects. *Khim. Prom* 4–21 (2002).
152. Scheirs, J. Overview of commercial pyrolysis processes for waste plastics. in *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels* 381–433 (2006).
153. Drugkar, K., Rathod, W., Sharma, T., Sharma, A., Joshi, J., Pareek, V. K., Ledwani, L., and Diwekar, U. Advanced separation strategies for up-gradation of bio-oil into value-added chemicals: a comprehensive review. *Separation and Purification Technology* **283**, 120149 (2022).
154. Wei, Y., Lei, H., Wang, L., Zhu, L., Zhang, X., Liu, Y., and Ahring, B. Liquid–liquid extraction of biomass pyrolysis bio-oil. *Energy & Fuels* **28**, 1207–1212 (2014).
155. Tsuji, T., Hasegawa, K., and Masuda, T. Thermal cracking of oils from waste plastics. *Journal of Material Cycles and Waste Management* **5**, 102–106 (2003).
156. Eßer, J., Wasserscheid, P., and Jess, A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. *Green chemistry* **6**, 316–322 (2004).
157. Canales, R. I. and Brennecke, J. F. Comparison of ionic liquids to conventional organic solvents for extraction of aromatics from aliphatics. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **61**, 1685–1699 (2016).
158. Isosaari, P., Srivastava, V., and Sillanpää, M. Ionic liquid-based water treatment technologies for organic pollutants: current status and future prospects of ionic liquid mediated technologies. *Science of the Total Environment* **690**, 604–619 (2019).
159. Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P., and Woerden, F. Van. What a waste 2.0: a global snapshot of solid waste management to 2050. *Urban Development Series* 29 (2018).
160. Pressley, P. N., Aziz, T. N., DeCarolis, J. F., Barlaz, M. A., He, F., Li, F., and Damgaard, A. Municipal solid waste conversion to transportation fuels: a life-cycle estimation of global warming potential and energy consumption. *Journal of Cleaner Production* **70**, 145–153 (2014).
161. Nasrullah, M., Vainikka, P., Hannula, J., Hurme, M., and Kärki, J. Mass, energy and material balances of SRF production process. Part 3: Solid recovered fuel produced from municipal solid waste. *Waste management & research* **33**, 146–156 (2015).
162. Gerassimidou, S., Velis, C. A., Williams, P. T., Castaldi, M. J., Black, L., and Komilis, D. Chlorine in waste-derived solid recovered fuel (SRF), co-combusted in cement kilns: A systematic review of sources, reactions, fate and implications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **51**, 140–186 (2021).
163. Grau, A. and Farré, O. *Situación y Potencial de Valorización Energética Directa de Residuos. Estudio Técnico PER 2011-2020* (2020).
164. Carlos, M., Colomer Mendoza, F. J., Gallardo Izquierdo, A., Muzaber, V. G., and Albarrán, F. Combustible sólido recuperado producido a partir de biorresiduos de

- una planta de tratamiento mecánico biológico de residuos sólidos urbanos. en *IX Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos* (2021).
165. Brás, I., Silva, M. E., Lobo, G., Cordeiro, A., Faria, M., and de Lemos, L. T. Refuse derived fuel from municipal solid waste rejected fractions-a case study. *Energy Procedia* **120**, 349–356 (2017).
 166. Fekhar, B., Zsinka, V., and Miskolczi, N. Value added hydrocarbons obtained by pyrolysis of contaminated waste plastics in horizontal tubular reactor: In situ upgrading of the products by chlorine capture. *Journal of Cleaner Production* **241**, 118166 (2019).
 167. Oyeleke, O. O., Ohunakin, O. S., and Adelekan, D. S. Catalytic pyrolysis in waste to energy recovery applications: A review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **1107**, 012226 (2021).
 168. Al-Salem, S. M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., and Dutta, A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management* **197**, 177–198 (2007).
 169. Eschenbacher, A., Saraeian, A., Shanks, B. H., Jensen, P. A., Henriksen, U. B., Ahrenfeldt, J., and Jensen, A. D. Insights into the scalability of catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using micro and bench-scale reactors. *Sustainable Energy & Fuels* **4**, 3780–3796 (2020).
 170. Eschenbacher, A., Arendt, P., Birk, U., and Ahrenfeldt, J. Catalytic deoxygenation of vapors obtained from ablative fast pyrolysis of wheat straw using mesoporous HZSM-5. *Fuel Processing Technology* **194**, 106119 (2019).
 171. Akubo, K., Nahil, M. A., and Williams, P. T. Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts. *Journal of the energy institute* **92**, 195–202 (2019).
 172. Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J., and Olazar, M. Cracking of high density polyethylene pyrolysis waxes on HZSM-5 catalysts of different acidity. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52**, 10637–10645 (2013).
 173. Kunwar, B., Cheng, H. N., Chandrashekar, S. R., and Sharma, B. K. Plastics to fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **54**, 421–428 (2016).
 174. *British Plastics Federation. Polyvinyl Chloride (PVC). London. (2015).*
 175. Miranda, R., Yang, J., Roy, C., and Vasile, C. Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study. *Polymer degradation and stability* **64**, 127–144 (1999).
 176. Channiwala, S. A. and Parikh, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* **81**, 1051–1063 (2002).
 177. Gecol, H., Scamehorn, J. F., Christian, S. D., Grady, B. P., and Riddell, F. E. Use of surfactants to remove water-based inks from plastic film: effect of calcium ion concentration and length of surfactant hydrophobe. *Colloid and Polymer Science* **283**, 154–163 (2004).
 178. Baninaam, M., Hosseini, S. A., and Abbasian, A. R. Isothermal study of asphaltene adsorption over 4A, 13X, ZSM-5, clinoptilolite zeolites, and phoslock. *Applied Petrochemical Research* **10**, 49–54 (2020).
 179. Ismail, A. A., Mohamed, R. M., Ibrahim, I. A., Kini, G., and Koopman, B. Synthesis, optimization and characterization of zeolite A and its ion-exchange properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **366**, 80–87

- (2010).
180. Fahim, M., Alsahhaf, T., and Elkilani, A. Crude Distillation. in *Fundamentals of Petroleum Refining* 77 (2010).
 181. Ranaee, E., Ghorbani, H., Keshavarzian, S., Abarghoei, P. G., Riva, M., Inzoli, F., and Guadagnini, A. Analysis of the performance of a crude-oil desalting system based on historical data. *Fuel* **291**, 120046 (2021).
 182. Pereira, J., Velasquez, I., Blanco, R., Sanchez, M., Pernaletе, C., and Canelón, C. Crude oil desalting process. in *Advances in petrochemicals* 1–11 (2015).
 183. Gary, J. H., Handwerk, G. E., and Kaiser, M. J. *Petroleum Refining: Technology and Economics*. (2007).
 184. Kremer, L. and Bieber, S. Rethink desalting strategies when handling heavy feedstocks. *Hydrocarbon Processing* **87**, 113 (2008).
 185. Cao, B., Wang, S., Hu, Y., Abomohra, A. E., Qian, L., He, Z., Wang, Q., Bernard, B., and Esakkimuthu, S. Effect of washing with diluted acids on *Enteromorpha clathrata* pyrolysis products: towards enhanced bio-oil from seaweeds. *Renewable Energy* **138**, 29–38 (2019).
 186. Fonseca, J. M., Teleken, J. G., de Cinque Almeida, V., and da Silva, C. Biodiesel from waste frying oils: methods of production and purification. *Energy Conversion and Management* **184**, 205–218 (2019).
 187. *Características Medias Del Agua de Consumo En El Sistema de Distribución Del Canal de Isabel II*. (2022).
 188. Kusenberг, M., Zayoud, A., Roosen, M., Dao, H., Abbas-abadi, M. S., Eschenbacher, A., Kresovic, U., Meester, S. De, and Geem, K. M. Van. A comprehensive experimental investigation of plastic waste pyrolysis oil quality and its dependence on the plastic waste composition. *Fuel Processing Technology* **227**, 107090 (2022).
 189. D2887 Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography. *ASTM International IP* 1–35 (2022).
 190. Barthe, P., Chaugny, M., Roudier, S., and Delgado Sancho, L. Best available techniques (BAT) reference document for the refining of mineral oil and gas. *European Commission* **754**, (2015).
 191. Zhou, C., Fang, W., Xu, W., Cao, A., and Wang, R. Characteristics and the recovery potential of plastic wastes obtained from land fill mining. *Journal of Cleaner Production* **80**, 80–86 (2014).
 192. Zhang, F., Zhao, Y., Wang, D., Yan, M., Zhang, J., Zhang, P., Ding, T., Chen, L., and Chen, C. Current technologies for plastic waste treatment: a review. *Journal of Cleaner Production* **282**, 124523 (2021).
 193. Leal, W., Saari, U., Fedoruk, M., Iital, A., and Moora, H. An overview of the problems posed by plastic products and the role of extended producer responsibility in Europe. *Journal of Cleaner Production* **214**, 550–558 (2019).
 194. European Commission. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy. (2018).
 195. Al-Salem, S. M., Behbehani, M. H., Al-Hazza'a, A., Arnold, J. C., Alston, S. M., Al-Rowaih, A. A., and Karam, H. Study of the degradation profile for virgin linear low-density polyethylene (LLDPE) and polyolefin (PO) plastic waste blends. *Journal*

-
- of Material Cycles and Waste Management* **21**, 1106–1122 (2019).
196. Singh, R. K. and Ruj, B. Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste. *FUEL* **174**, 164–171 (2016).
 197. Chang, S. H. Plastic waste as pyrolysis feedstock for plastic oil production: A review. *Science of The Total Environment* **877**, 162719 (2023).
 198. Peng, Y., Wang, Y., Ke, L., Dai, L., Wu, Q., Cobb, K., and Ruan, R. A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products. *Energy Conversion and Management* **254**, 115243 (2022).
 199. Owusu, P. A., Banadda, N., Zziwa, A., Seay, J., and Kiggundu, N. Reverse engineering of plastic waste into useful fuel products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **130**, 285–293 (2018).
 200. Ma, W., Hoffmann, G., Schirmer, M., Chen, G., and Rotter, V. S. Chlorine characterization and thermal behavior in MSW and RDF. *Journal of hazardous materials* **178**, 489–498 (2010).
 201. Torres, D., Jiang, Y., Monsalve, D. S., and Leeke, G. A. Chlorine removal from the pyrolysis of urban polyolefinic waste in a semi-batch reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9**, 104920 (2021).
 202. Hubáček, J., Lederer, J., Kuráň, P., Koutník, P., Gholami, Z., Zbuzek, M., and Bačiak, M. Dechlorination during pyrolysis of plastics: the potential of stepwise pyrolysis in combination with metal sorbents. *Fuel Processing Technology* **231**, 107226 (2022).
 203. Makwana, M., Kodgire, P., Kumar, S., Suriapparao, D. V., Kumar, P., and Jasra, R. V. Experimental and modeling study on removal of chloride species from refinery and petrochemical streams using modified carbon, alumina, and molecular sieve 13X. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **61**, 6494–6511 (2022).
 204. Ma, R., Zhu, J., Wu, B., and Li, X. Adsorptive removal of organic chloride from model jet fuel by Na-LSX zeolite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Research and Design* **114**, 321–330 (2016).
 205. Reusser, R. E., Benedict, B. C., and Sarrett, J. H. J. Removal of chemically combined chlorine and other impurities from hydrocarbons. U.S. Patent No 3,864,243, 4 Feb. (1975).
 206. Alfonse, M. and McCaffrey, R. T. Organic chloride adsorbent. U.S. Patent. 20120190906. (2012).
 207. Ge, X., Shi, L., and Wang, X. Dechlorination of reformat via chemical adsorption reactions by Ce–Y zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53**, 6351–6357 (2014).
 208. Zhang, N., Li, R., Zhang, G., Dong, L., Zhang, D., Wang, G., and Li, T. Zn-modified H β zeolites used in the adsorptive removal of organic chloride from model naphtha. *ACS omega* **5**, 11987–11997 (2020).
 209. Villarroel-Rocha, J., Barrera, D., Arroyo-Gómez, J. J., and Sapag, K. Critical overview of textural characterization of zeolites by gas adsorption. *New Developments in Adsorption/Separation of Small Molecules by Zeolites* 31–55 (2020).
 210. de Lucena, S. M., Oliveira, J. C. A., Gonçalves, D. V., Lucas, L. M., Moura, P. A.,
-

- Santiago, R. G., Azevedo, D. C., and Bastos-Neto, M. LTA zeolite characterization based on pore type distribution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **61**, 2268–2279 (2022).
211. Kim, K. C., Yoon, T. U., and Bae, Y. S. Applicability of using CO₂ adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **224**, 294–301 (2016).
212. Zholobenko, V., Freitas, C., Jendrlin, M., Bazin, P., Travert, A., and Thibault-Starzyk, F. Probing the acid sites of zeolites with pyridine: Quantitative AGIR measurements of the molar absorption coefficients. *Journal of Catalysis* **385**, 52–60 (2020).
213. Lee, S., Kim, H., and Choi, M. Controlled decationization of X zeolite: mesopore generation within zeolite crystallites for bulky. *of Materials Chemistry A* **1**, 12096–12102 (2013).
214. Chun-xiang, Y. A. N., Jian-feng, Y. A. O., Li-xion, Z., and Nan-ping, X. U. Effects of Alkali-Treatment on the Pore Structure of Zeolite X [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* **22**, 704–705 (2008).
215. Gala, A., Guerrero, M., Guirao, B., Domine, M. E., and Serra, J. M. Characterization and distillation of pyrolysis liquids coming from polyolefins segregated of MSW for their use as automotive diesel fuel. *Energy & Fuels* **34**, 5969–5982 (2020).
216. Zeb, W., Roosen, M., Knockaert, P., Janssens, S., Withoek, D., Kusenber, M., Hogie, J., Billen, P., Tavernier, S., Van Geem, K. M., and De Meester, S. Purification and characterisation of post-consumer plastic pyrolysis oil fractionated by vacuum distillation. *Journal of Cleaner Production* **416**, 137881 (2023).
217. Busca, G. Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials* **254**, 3–16 (2017).
218. Cerrillo, J. L., Palomares, A. E., Rey, F., Valencia, S., and Palou, L. Ag-zeolites as fungicidal material: Control of citrus green mold caused by *Penicillium digitatum*. *Microporous and Mesoporous Materials* **254**, 69–76 (2017).
219. Ahmed, A. H. and Thabet, M. S. Metallo-hydrazone complexes immobilized in zeolite Y: Synthesis, identification and acid violet-1 degradation. *Journal of Molecular Structure* **1006**, 527–535 (2011).
220. Bocanegra, N. R., De la Rosa, J. R., Ortiz, C. J. L., González, P. C., Greenwell, H. C., Almaráz, V. E. B., and Del Río, D. A. D. H. Catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) over Pd-Ru/FAU zeolite catalysts. *Catalysis Today* **360**, 2–11 (2021).
221. Romero, A., Moreno, I., Escudero, L., Yuste, R., Pizarro, P., Moreno, J. M., and Serrano, D. P. Dechlorination of a real plastic waste pyrolysis oil by adsorption with zeolites. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **12**, 112638 (2024).
222. Niu, H., Zhang, D., Pei, Y., Zhang, W., Zhang, C., Li, C., and Huang, L. Low-temperature catalytic dechlorination of model plastic pyrolytic oil over zeolite catalysts. *Fuel* **357**, 130059 (2024).
223. Phung, T. K., Carnasciali, M. M., Finocchio, E., and Busca, G. Catalytic conversion of ethyl acetate over faujasite zeolites. *Applied Catalysis A: General* **470**, 72–80 (2014).
224. Jiang, G., Sanchez Monsalve, D. A., Clough, P., Jiang, Y., and Leeke, G. A.

Understanding the dechlorination of chlorinated hydrocarbons in the pyrolysis of mixed plastics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **9**, 1576–1589 (2021).

8. LISTA DE FIGURAS



Figura 1.1. Hoja de ruta de Repsol para la descarbonización.....	14
Figura 1.2. Rutas propuestas por Repsol para descarbonizar sus procesos.....	14
Figura 1.3. Productos obtenidos a partir del refino de petróleo.....	17
Figura 1.4. Producción mundial de plásticos en el periodo 1950-2021 (Fuente: Statista 2023).....	20
Figura 1.5. Producción de plásticos en la UE27+3 en el año 2022. Figura adaptada del Informe de Plastics Europe de 2023 ³⁵	21
Figura 1.6. Flujos de plásticos acumulados entre 1950 – 2017. Figura adaptada del Programa de Medio Ambiente de las Naciones Unidas ⁴⁰	22
Figura 1.7. Ciclo de vida de los plásticos en la UE27+3 en el año 2020. Figura adaptada del Informe de Plastics Europe de 2022 ⁷¹	28
Figura 1.8. Evolución del tratamiento de los residuos plásticos en la UE27+3. Figura adaptada del informe de Plastics Europe 2022.....	29
Figura 1.9. Reciclado de envases plásticos domésticos en España ⁷⁴	30
Figura 1.10. Esquema de proceso del reciclado mecánico de residuos plásticos ⁷⁶	31
Figura 1.11. Evolución de incorporación de biocombustibles avanzados hasta 2030 según la Directiva Europea RED II (2018/2001/EU). Figura adaptada de la RED II.....	32
Figura 1.12. Curva de equilibrio del cloruro de amonio ¹¹³	42
Figura 1.13. Especificaciones de cloro en las diferentes unidades de los complejos industriales de Repsol.....	44
Figura 1.14. Análisis termogravimétrico del PVC ¹³⁵	47
Figura 3.1. Reacciones principales durante la pirólisis del PVC ¹⁶⁶	62
Figura 3.2. Residuo CSR de RPB de la planta de Algimia de Alfara.....	63
Figura 3.3. Fracciones obtenidas tras la molienda y tamizado del CSR.....	66
Figura 3.4. Esquema de la instalación experimental de los ensayos de pirólisis.....	67
Figura 3.5. Instalación experimental de los ensayos de pirólisis de CSR.....	68
Figura 3.6. TGA de la fracción > 2 mm del CSR.....	70
Figura 3.7. TGA de la fracción 1- 2 mm del CSR.....	70
Figura 3.8. TGA de la fracción 0.5 - 1 mm del CSR.....	71
Figura 3.9. TGA de la fracción < 0.5 mm del CSR.....	71
Figura 3.10. Isothermas de adsorción-desorción: a) zeolitas 13X, USY, ZSM-5(15) y atapulgita (en Ar a -186 °C); b) zeolita 4A (en CO ₂ a 0 °C).....	73
Figura 3.11. Rendimientos máxicos normalizados de los principales productos de los ensayos de pirólisis térmica (temperaturas de 300 a 600 °C, caudal de N ₂ de 100 Nml/min).....	75
Figura 3.12. Comparativa del residuo sólido obtenido mediante TGA y en el reactor de pirólisis a partir de la fracción 1-2 mm de CSR.....	76
Figura 3.13. Composición de los gases producidos en las reacciones de pirólisis térmica.....	77
Figura 3.14. Rendimientos máxicos normalizados de los principales productos de pirólisis catalítica (temperatura zona térmica de 550 °C, temperatura lecho catalítico de 450 °C, relación catalizador / carga = 0.5, caudal de N ₂ de 100 Nml/min).....	81
Figura 3.15. Composición de los gases producidos en las reacciones de pirólisis catalítica.....	82

Figura 3.16. Curvas de destilación del producto condensado en pirólisis catalítica.....	83
Figura 3.17. Contenido en cloro (ppm) en los productos de pirólisis catalítica.	85
Figura 4.1. Procedimiento experimental de lavados en serie en el laboratorio.	96
Figura 4.2. Procedimiento experimental de lavados en contracorriente en el laboratorio. Simulación de una columna de extracción en 2 etapas.	97
Figura 4.3. Esquema de la columna de extracción L-L de la planta piloto de Repsol Technology Lab.	100
Figura 4.4. Distribución de cloro en el aceite de pirólisis A.	103
Figura 4.5. Curva de destilación simulada (ASTM D-2887 ¹⁸⁹) del aceite de pirólisis A.	104
Figura 4.6. Estudio de extracción de cloro con disolventes y posterior lavado con agua milli-Q del aceite de pirólisis A.	108
Figura 4.7. Estudio de extracción con agua milli-Q y NaOH (2 %p.) a las fracciones del aceite de pirólisis A.	112
Figura 4.8. Estudio de eliminación de cloro en función del pH de la disolución.	118
Figura 4.9. Eliminación de cloro del aceite de pirólisis A en función de la relación agua / aceite.	119
Figura 4.10. Estudio de eliminación de cloro mediante lavados en serie con agua milli-Q a diferentes relaciones volumétricas agua / aceite.	120
Figura 4.11. Capacidad de extracción de cloro según el consumo de agua en función de la relación disolvente/aceite de pirólisis A en procesos de extracción en serie.	121
Figura 4.12. Estudio de eliminación de cloro mediante lavados en contracorriente con agua milli-Q a diferentes relaciones volumétricas agua/aceite de pirólisis.	122
Figura 4.13. Capacidad de extracción de cloro según el consumo de agua en función de la relación disolvente/aceite de pirólisis D en procesos de extracción en serie.	126
Figura 4.14. Eliminación de cloro en la columna de extracción L-L según la relación agua / aceite utilizado, en función de la carga: a) aceite de pirólisis B; b) aceite de pirólisis A.	128
Figura 4.15. Capacidad de extracción de cloro según el consumo de agua en la columna de extracción líquido-líquido en planta piloto.	131
Figura 5.1. Configuración experimental utilizada en los ensayos de adsorción.	146
Figura 5.2. Análisis DRX de las zeolitas 13X, 4A e Y.	148
Figura 5.3. Análisis termogravimétrico de las zeolitas 13X, 4A e Y (condiciones de análisis: 100 ml/min aire, rampa de calentamiento 10 °C/min hasta 900 °C).	149
Figura 5.4. Isotermas de adsorción-desorción: a) zeolitas 13X e Y (Ar a -186 °C); b) zeolita 4A (CO ₂ a 0 °C).	150
Figura 5.5. Curvas del análisis TPD de NH ₃ de las zeolitas 13X, 4A e Y.	151
Figura 5.6. Imágenes SEM de las zeolitas 4A, 13X e Y.	152
Figura 5.7. Isotermas de adsorción-desorción de la zeolita 13X modificada (Ar a -186 °C).	153
Figura 5.8. Análisis DRX de la zeolita 13X y sus modificaciones.	154
Figura 5.9. Efecto de la deshidratación y la temperatura de adsorción en la capacidad de retención de cloro de las zeolitas 13X, 4A e Y (LHSV = 5 h ⁻¹).	155

Figura 5.10. Evaluación del efecto de la temperatura de adsorción de la zeolita 13X deshidratada: a) capacidad de eliminación de cloro; b) concentración de cloro en el producto y curva de destilación del aceite de pirólisis A (ASTM D-2887).	156
Figura 5.11. Curva de saturación de la zeolita 13X deshidratada a 30 y 180 °C (LHSV = 5 h ⁻¹): a) concentración de cloro en el producto; b) capacidad de eliminación de cloro de la zeolita; c) Cl adsorbido por gramo de zeolita.....	159
Figura 5.12. Curvas de saturación de adsorción a 180 °C de la zeolita 13X deshidratada, sin regenerar y tras diferentes procedimientos de regeneración (LHSV = 5 h ⁻¹).....	160
Figura 5.13. Análisis TG de la zeolita 13X sin regenerar y regenerada. La materia contenida se expresa como % de pérdida de peso por gramo de zeolita seca.	161
Figura 5.14. Espectro de adsorción de piridina y FTIR, tras desorción a 150 °C, de la zeolita 13X fresca (en negro) y regenerada (en rojo) por combustión a 600 °C.....	162
Figura 5.15. Comparación de la capacidad de retención de cloro de la zeolita 13X pura y de trampas comerciales (materiales deshidratados, 30 °C, LHSV = 5 h ⁻¹).....	164
Figura 5.16. Evaluación de la capacidad de retención de cloro de la zeolita 13X modificada (zeolitas deshidratadas, 30 °C, LHSV = 5 h ⁻¹).....	165
Figura 5.17. Evaluación de la retención de cloro de la zeolita 13X con compuestos modelo de compuestos organoclorados (LHSV = 5 h ⁻¹).....	166

9. LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1. Categorías de CSR acorde a la norma EN 15359:2011.....	60
Tabla 3.2. Caracterización del CSR.	69
Tabla 3.3. Contenido en metales de las cenizas de las diferentes fracciones de CSR.	72
Tabla 3.4. Análisis de cloro de la fracción 1-2 mm del CSR.....	72
Tabla 3.5. Propiedades texturales de los catalizadores. (Nota: n.d. = no determinado).	74
Tabla 3.6. Análisis elemental de las ceras de pirólisis térmica.....	78
Tabla 3.7. Contenido en cloro (ppm) en los productos de pirólisis térmica 500 y 550 °C.	78
Tabla 3.8. Distribución de cloro por fracciones en las reacciones de pirólisis térmica a 500 y 550 °C.	79
Tabla 3.9. Contenido en cloro normalizado en los productos de pirólisis térmica a 500 y 550 °C.....	79
Tabla 3.10. Condiciones de operación de los ensayos de pirólisis catalítica.	80
Tabla 3.11. Análisis elemental del producto condensado de los ensayos de pirólisis catalítica.....	84
Tabla 3.12. Contenido en cloro (ppm) en los productos de pirólisis catalítica.....	85
Tabla 3.13. Distribución de cloro en los productos de las reacciones de pirólisis catalítica.	86
Tabla 3.14. Balance de materia de la reacción de pirólisis térmica a 550 °C.....	88
Tabla 4.1. Características de los disolventes.	94
Tabla 4.2. Técnicas analíticas utilizadas para caracterización de fracciones líquidas. 94	
Tabla 4.3. Condiciones de operación de la columna de extracción L-L.	99
Tabla 4.4. Propiedades del aceite de pirólisis de residuos plásticos A.	101
Tabla 4.5. Concentración y porcentaje de la distribución de cloro del aceite de pirólisis A.	104
Tabla 4.6. Características de las fracciones del aceite de pirólisis A.	105
Tabla 4.7. Caracterización de los distintos aceites de pirólisis utilizados.....	106
Tabla 4.8. Análisis de pH de los disolventes.	107
Tabla 4.9. Resultados de extracción con agua milli-Q, NaOH (2 %p.) y ácido acético (51 %p.), relación disolvente/AP de 2:1. (Nota: n.d. = no determinado).....	110
Tabla 4.10. Estudio de extracción con agua milli-Q y NaOH (2 %p.) de las fracciones del aceite de pirólisis A, relación disolvente/AP de 2:1.	111
Tabla 4.11. Cálculo de la combinación nafta + diésel del estudio de extracción con agua milli Q y NaOH (2 %p.) de las fracciones del aceite de pirólisis A.....	112
Tabla 4.12. Estudio de lavado del aceite de pirólisis A con NaOH a bajas concentraciones.....	115
Tabla 4.13. Análisis estudio de lavado del aceite de pirólisis A con disoluciones de ácido acético. (Nota: n.d. = no determinado).	116
Tabla 4.14. Estudio de lavado del aceite de pirólisis A con distintas disoluciones de NaHCO ₃	117
Tabla 4.15. Resultados del proceso de extracción en el laboratorio del aceite de pirólisis C con una relación agua/aceite 2:1.	123

Tabla 4.16. Resultados del proceso de 3 lavados de extracción en series en el laboratorio del aceite de pirólisis B con una relación agua/aceite 1:1.	124
Tabla 4.17. Resultados del estudio de extracción en el laboratorio del aceite de pirólisis D con diferentes relaciones agua/aceite, configuraciones y disolventes.	125
Tabla 4.18. Análisis de acidez, contenido en agua y contenido en Si y Fe de los aceites de pirólisis de las pruebas en la columna de extracción L-L.	130
Tabla 4.19. Análisis de pH y DQO de la fracción extracto de las pruebas en la columna de extracción L-L.	132
Tabla 4.20. Resumen de resultados de porcentaje de eliminación de cloro del aceite de pirólisis A con agua milli-Q. (Nota: n.d. = no determinado).	133
Tabla 5.1. Propiedades de los compuestos clorados utilizados como modelo.	142
Tabla 5.2. Caracterización del aceite de pirólisis.	147
Tabla 5.3. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas 13X, 4A e Y. (Nota: n.d. = no determinado).	151
Tabla 5.4. Propiedades texturales de la zeolita 13X modificada.	153
Tabla 5.5. Curvas de destilación simulada (ASTM D-2887) de los productos del aceite de pirólisis tras el proceso de adsorción a diferentes temperaturas.	158
Tabla 5.6. Comparación de propiedades fisicoquímicas entre la zeolita 13X sin regenerar y regenerada por combustión a 600 °C.	161