

CONCEPTUALIZACIÓN OPERACIONAL DE HORNO PARA LA PIRÓLISIS DE PLÁSTICO

Por: **Felipe Calderón Sáenz**, Ing. Minas & Mtlg.

Dr. Calderón Laboratorios Ltda.

Avda. Cra. 20 No. 87-81; Bogotá D.C., Colombia

calderon@drcalderonlabs.com

Tomado de: La Producción de Combustibles Vehiculares a partir de Plásticos de Deshecho. Compendio de Investigaciones.

Revisiones: Enero 25 de 2016; Abril de 2016; Mayo de 2016; Abril de 2017; Mayo de 2019, Julio de 2022

1 Conceptualización Operacional - Proceso

1.1 Tipo de reactor

Al escoger el tipo de reactor más adecuado para efectuar la reacción de despolimerización catalítica, son varios los factores que se deben tener en cuenta. Unos de orden teórico científico, como son aquellos inherentes a la reacción misma y otros de tipo práctico como son los relacionados a la duración del ciclo y aspectos como el cargue de los productos iniciales y el descargue de los productos finales (Carbonillas).

Los principales tipos de reactores que figuran en la literatura tanto científica como comercial son los siguientes: (Ilustrar con algunas figuras)

- Reactor de tipo Tanque Vertical, con o sin agitación
- Reactor de lecho Fluidizado, con material de transferencia inerte o activo catalíticamente (FCC)
- Reactor de Tornillo
- Reactor de Horno Rotatorio,
- Reactor de Turbina (Alphakat)

Existen numerosas variantes de los mismos y solo discutiremos algunos de los aspectos más importantes a tener en cuenta en su diseño.

Desde el punto de vista teórico, los aspectos más importantes a tener en cuenta en el diseño de un reactor para el proceso de pirólisis son la transferencia de Calor y la

evacuación de los productos de la reacción, en resumidas cuentas transferencia de calor y de masa. En este orden de ideas, es necesario tener en cuenta que los coeficientes de transferencia de calor dentro de una masa fundida de plástico son en general muy bajos. Por ello, la superficie de transferencia de calor deberá ser lo más grande posible para compensar los bajos coeficientes de transferencia de calor sin necesidad de recurrir a diferenciales de temperatura demasiado grandes. Igualmente, la renovación de la masa de plástico en contacto con la superficie de transferencia también tiene una influencia marcada en el proceso de la reacción al evitar sobrecalentamientos locales los cuales conducen a reacciones indeseadas.

Los reactores de lecho fijo, suelen ser recipientes simplemente calentados por el fondo y las paredes. Tienen la ventaja de su enorme simplicidad, pero grandes desventajas desde el punto de vista operativo, tales como la mala transferencia de calor y de masa, la poca superficie de transferencia, la adherencia del coque al fondo del recipiente, el sobrecalentamiento del fondo o de las paredes secas, la deformación del cuerpo, especialmente del fondo, la limpieza de los productos de coque adheridos al fondo y las paredes.



Reactor Vertical Estacionario de Biodiesel Crimea

Cuando se utiliza agitación, en este tipo de reactores, mejoran algunos factores como la transferencia de calor y de masa, a costa de un gran consumo de potencia, debido a la alta viscosidad de la masa. A menudo se origina la formación de costras que van engrosando con el tiempo llegando a afectar la transferencia de calor y el funcionamiento del agitador. No todas las cargas son susceptibles de ser agitadas.

El reactor estacionario de Biodiesel Crimea, es un ejemplo típico de esta clase de reactor. La retorta usualmente es de Acero Inoxidable y es importante tener en cuenta la relación Longitud diámetro, sobre todo para determinar el área optima de calentamiento en función del tipo de carga a pirolizar. La relación diámetro altura suele ser de entre 1:2 y 1:3, aunque esto puede variar dependiendo del objetivo de la marmita.

Cuando la carga no forma líquido, es importante calentar las paredes del pirolizador. En cambio cuando la carga se funde y forma líquido, esta va al fondo, aumentando su densidad inicial. En el caso de plásticos termofusibles, es posible alcanzar densidades de carga de hasta 0.34 kg/dm³, los cuales al ser fundidos alcanzarán densidades de 0.8 a 0.9 kg/dm³. Por consiguiente, durante la fusión, el recipiente lleno originalmente, quedará a un tercio de su capacidad aproximadamente y por ende no deberá recibir calor más que en la zona donde se encuentra el plástico fundido.

Caso contrario ocurre cuando se pirolizan productos no termofusibles, para los cuales resulta más conveniente calentar la marmita a través de las paredes del reactor en toda su extensión.

En los sistemas de lecho móvil como los reactores de tornillo, con o sin elementos inertes de transferencia de calor tales como el reactor de esferas recirculantes, la transferencia se realiza de un medio calefactor a los cuerpos de calentamiento y de estos a la masa de plástico. Desde el punto de vista de transferencia de calor, estos suelen ser bastante eficientes, pero suelen ser de alta complejidad mecánica y elevado costo.

El Reactor de lecho Fluidizado es el reactor por excelencia para las reacciones de Cracking catalítico en la industria petrolera. Utiliza como elemento de transferencia de calor el mismo catalizador, el cual se calienta mediante la combustión de la carbonilla depositada sobre el mismo durante el ciclo de combustión y cede el calor

a los productos de reacción durante el ciclo de cracking. Este es un reactor de alta complejidad y elevado costo. Permite la utilización de una gran cantidad de Catalizador en relación con la Carga (Rel Cat/Carga hasta 10:1)

El reactor de horno rotatorio calentado por fuera, reúne algunas ventajas en cuanto a transferencia de calor, ya que posee una gran superficie de calentamiento, comparada con un reactor Vertical estacionario. Por otro lado, la remoción continua de los materiales en contacto con la superficie de transferencia, mejora enormemente los coeficientes de transferencia de calor. La adhesión del coque a la superficie del reactor presumiblemente es un problema menor que en un reactor estacionario vertical, debido a la flexibilidad natural que posee la carcasa de un horno rotatorio y que hace que la costra que se forma se desprenda con facilidad.

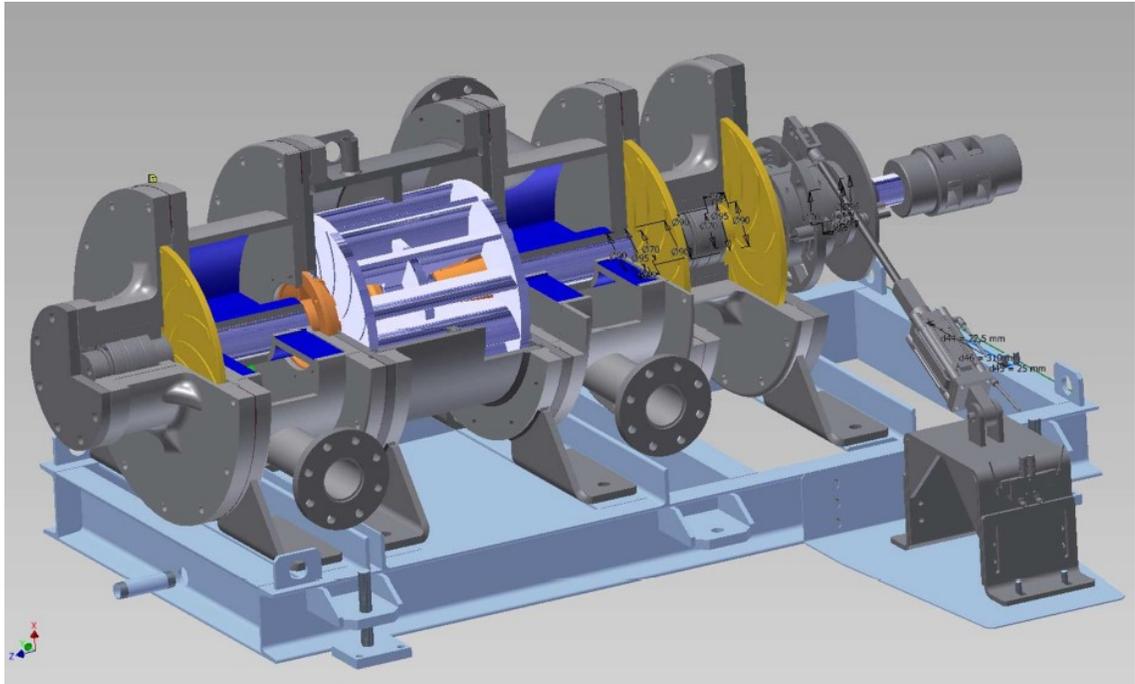
La deformación térmica de la lámina por efecto del calor localizado también será en este tipo de horno un problema menor que en un reactor estacionario vertical.



Reactor tipo Horno Rotatorio Chino.

El reactor de Turbina tipo Alphakat es un reactor patentado, inventado por el Dr. Christian Koch de la empresa alemana Alphakat, en Eppendorf, Alemania, en el cual el calor se genera por fricción en una turbina, a través de la cual circula una mezcla

de aceite, catalizador y plástico finamente dividido. Una vez que el material se ha calentado, se desprenden vapores que circulan a una torre de destilación, donde se separan los productos más volátiles y el aceite sobrante regresa a la turbina. La mezcla con el catalizador es bastante homogénea en este tipo de reactor.



Reactor tipo Turbina para el proceso KDV de Alphakat.

El cargue del material, y el estado del material susceptible de ser cargado en el reactor implica aparatos y operaciones auxiliares extras según el tipo de alimentador. En las plantas de operación continua, suele ser necesario tener los materiales en fino estado de disgregación, lo cual generalmente implica la molienda del material. Esta suele ser una operación costosa y en general no agrega valor a los productos del proceso. En los equipos discontinuos de tipo horno rotatorio se pueden cargar grandes volúmenes de plástico generalmente en el estado en que se encuentran, sin necesidad de molienda previa.

La remoción de la carbonilla (coke) de la superficie de transferencia de calor es otro aspecto para tener en cuenta. Las reacciones de pirólisis a menudo conducen a la formación de carbonillas de coke sobre las superficies de transferencia, las cuales se van acumulando y tiende a disminuir el coeficiente de transferencia de calor hasta valores inoperantes. Esto es especialmente crítico en reactores estacionarios de gran tamaño. Por otro lado, la agitación de un reactor estacionario de gran tamaño, mediante un agitador mecánico, es bastante dificultosa.

La necesidad del prensado en el caso de los plásticos nace como una respuesta al problema de la baja densidad de estos residuos (prensa Hidráulica de 12 a 15 Ton para hacer "Ladrillos" de 20 x 20 x 40 cm. (5 kg de peso) facilita el cargue en línea (Banda transportadora etc.)

1.2 Efecto del tipo de reactor sobre la marcha del proceso.

En Noviembre de 2014, después de las primeras seis operaciones en un Horno Rotatorio (planta piloto), se observó que en los productos de la pirólisis estaba saliendo una gran cantidad de parafinas (~60 %) , haciendo el crudo sólido a temperatura ambiente y dificultando las labores de bombeo de dicho crudo.

Al analizar el comportamiento de este tipo de horno, comparativamente con el horno de la planta de banco, se pudieron derivar las siguientes observaciones:

En el Horno de Retorta vertical estacionaria, calentada solo en la mitad inferior, se presenta simultáneamente cuatro fenómenos concurrentes a saber: Cracking Catalítico, Cracking térmico, Evaporación y Reflujo de condensados. Este último da origen a reacciones de cracking secundario.

En el horno rotatorio a diferencia del horno de marmita vertical estacionaria, no se presenta Reflujo de condensados y por consiguiente no hay lugar a reacciones de cracking secundario.

En cierta forma es similar, aunque menos intenso que el fenómeno que sucede en la despolimerización en lecho fluidizado, en la cual los primeros productos del cracking abandonan el horno tan rápidamente como alcanzan su punto de ebullición. En este caso en particular la despolimerización de Polipropileno y de Polietileno produce mayoritariamente parafinas de peso molecular comprendido entre C20 y C40.

Mientras más rápida sea la evacuación de los gases del horno y su subsecuente enfriamiento, menos oportunidad habrá de que las moléculas se sigan rompiendo hasta alcanzar pesos moleculares menores a C20. (Arabiourrutia, y otros, 2012)

Por el contrario, mientras más lenta sea la evacuación de los gases del horno y su subsecuente enfriamiento, mayor oportunidad habrá de que las moléculas se sigan rompiendo hasta alcanzar pesos moleculares menores a C20, como por ejemplo en la técnica "Delayed Cooking".

Es por esta razón que el Horno rotatorio al contrario del Horno de marmita vertical estacionaria, produce una menor cantidad de crackeo y un producto más rico en parafinas de peso molecular elevado.

Bibliografía

- A. Gendbien, A. L., Blackmore, K., Godley, A., Lewin, K., Whiting, K., & Davis, R. (July 2003). *Refuse Derived Fuel, Current Practice and Perspectives*. Final Report, Report No.:CO 5087-4 Contract No. 12429, WRc; IFEU; ECOTEC.
- Abbas, A. S., & Shubar, S. D. (2008, March). Pyrolysis of High-density Polyethylene for the Production of Fuel-like Liquid Hydrocarbon. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 9(1), 23-29.
- Ademiluyi, T., & Akpan, C. (2007, September). Preliminary evaluation of fuel oil produced from pyrolysis of low density polyethylene water- sachet wastes. (R. S.–H. Department of Chemical/Petrochemical Engineering, Ed.) *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, 11(3), 15 – 19.
- Anónimo Cubano, A. (n.d.). *El Petroleo Crudo*. La Habana, Cuba.
- Arabiourrutia, M., Elordi, G., Lopez, G., Borsella, E., Bilbao, J., & Olazar, M. (2012). Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 230-237.
- Brunet, Ernesto; Departamento de Química Orgánica; Universidad Autoónoma de Madrid. (n.d.). <https://www.uam.es>. Retrieved 01 11, 2015, from https://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l2/radic.html
- Cerutti, A. A. (2001). *La Refinación del Petróleo*. Argentina: Instituto Argentino del Petroleo y del Gas.
- Chung, J.-G. N.-H. (2006). Pyrolysis of low-density polyethylene using synthetic catalysts produced from Fly Ash. *3rd International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics & Other Innovative Plastics Recycling Techniques*. Springer.
- Feng, G. (2010). *Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels*. Canterbury: University of Canterbury.
- Gaskue, I. (n.d.). <http://www.ingenieriaquimica.net>. Retrieved Noviembre 1, 2014, from <http://www.ingenieriaquimica.net/articulos/315-refino-del-petroleo-v-craqueo-termico-visbreaking>
- Grause, G., Mizoguch, T., Yoshioka, T., Okuwaki, A., & Handa, T. (2011). *Benzene rich oil by the decarboxylation of PET*. Graduate School for Environmental Studies 1); Research Institute

for Environmental Conservation 2). Aramaki Aza Aoba, 6-6-11, Aoba-ku, Sendai 980-8579,; Tohoku University.

- Jetijs. (2007, 08 1). <http://www.energeticforum.com>. Retrieved 12 21, 2014, from <http://www.energeticforum.com/renewable-energy/7040-how-turn-plastic-waste-into-diesel-fuel-cheaply.html>
- Ju Parka, H., Yimb, J.-H., Jeonc, J.-k., Ji Man, K., Kyung-Seun, Y., & Parka, Y.-K. (2008). Pyrolysis of Polypropylene over mesoporous MCM-48 material. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*(69), 1125-1128.
- Ling, R., & White, R. L. (n.d.). *Catalytic Cracking of Polystyrene*. University of Oklahoma, OK 73019, Department of Chemistry and Biochemistry, Oklahoma.
- McNamara, D., & Murray, M. (2011). *UK Patent No. WO2011077419*.
- Miranda, R., Yang, J., Roy, C., & Vasile, C. (n.d.). *Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study*. Université Laval Ste-Foy, Chemical Engineering Department. Quebec, Canada G1K7P4: Institut Pyrovac, Parc technologique du Québec métropolitain, 333.
- Morrison, R. T., & Boyd, R. N. (1973). *Organic Chemistry*. Allyn and Bacon Inc.
- Muñoz Pinto, F. (2000). *Procesamiento y Propiedades de algunas Poliolefinas*. Universidad de los Andes, Departamento de Química. Merida, Venezuela: Grupo de Polimeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes.
- Muñoz Pinto, F. (n.d.). <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/fidel.pdf>. Retrieved from <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/fidel.pdf>
- Sarthak, D., & Saurab, P. (2007). *Pyrolysis and Catalytic Cracking of Municipal Plastic Waste for Recovery of Gasoline Range Hydrocarbons*. Rourkela: Department of Chemical Engineering; National Institute of Technology.
- Scheirs, J. (2006). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics; Overview of Commercial Pyrolysis Processes for Waste Plastics*. (J. Scheirs, & W. Kaminsky, Eds.) West Sussex: John Wiley and Sons.
- Scheirs, J. (2006). Overview of commercial Pyrolysis Process for Waste Plastic. In J. Scheirs, & K. W (Eds.), *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastic: Converting Waste Plastic into Diesel and Other Fuels*. Wiley and Sons, Ltd.
- Sepe, M. (2012, Junio 14). <http://plaen.blogspot.com>. Retrieved 01 11, 2015, from <http://plaen.blogspot.com/2012/06/densidad-y-peso-molecular-en.html>
- Wauquier, J. P. (2004). *El Refino del Petróleo; Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación* (Vol. 1). (I. S. Energía, Ed.) Diaz de Santos.

Westbrook, S. (2005). *An Evaluation and Comparison of Test Methods to Measure the Oxidation Stability of Neat Biodiesel*. National Renewable Energy Laboratory -NREL- Southwest Research Institute. San Antonio -Texas-: National Renewable Energy Laboratory -NREL- Southwest Research Institute.

Wikipedia. (2013, Octubre 14). *Wikipedia*. Retrieved Octubre 14, 2013, from http://es.wikipedia.org/wiki/Elevaci%C3%B3n_del_punto_de_ebullici%C3%B3n

Wuithier, P. (1971). *El Petróleo. Refino y Tratamiento Químico. Tomo 1*. Ediciones Cepsa.