

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Trabajo de Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Efecto de las condiciones de operación en el hidro craqueo conjunto de gasóleo de vacío (VGO) y polímeros oxigenados no olefínicos

Autor/a:

Daniel Urricelqui Goñi

Director/a:

Alazne Gutiérrez Lorenzo
Roberto Palos Urrutia

ÍNDICE

1.	RESUMEN	1
2.	INTRODUCCIÓN	2
2.1.	CONTEXTO ENERGÉTICO	2
2.2.	RECICLADO DE RESIDUOS PLÁSTICOS	4
2.3.	HIDROPROCESADO	6
2.3.1.	Características del hidrogenación	7
2.3.2.	Hidrotratamiento (HT)	8
2.3.3.	Hidrocraqueo (HC)	9
3.	OBJETIVOS	14
4.	EXPERIMENTAL	15
4.1.	ALIMENTACIÓN	15
4.2.	CATALIZADOR	16
4.2.1.	Síntesis del catalizador	16
4.2.2.	Caracterización del catalizador	16
4.3.	EQUIPO DE REACCIÓN	17
4.3.1.	Activación del catalizador	18
4.3.2.	Procedimiento de reacción	19
4.3.3.	Obtención y cuantificación de los productos	20
4.3.4.	Análisis de productos	22
4.4.	ÍNDICES DE REACCIÓN	24
4.4.1.	Conversiones	24
4.4.2.	Rendimientos	25
5.	RESULTADOS	26
5.1.	CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	26
5.2.	HIDROCRAQUEO DE PLÁSTICOS DISUELTOS EN VGO	27
5.2.1.	Efecto de la temperatura	27
5.2.2.	Efecto de la presión	35
6.	CONCLUSIONES	44
7.	NOMENCLATURA	46
8.	BIBLIOGRAFÍA	49

1. RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado el hidrocrqueo conjunto de plásticos no poliolefinicos oxigenados mezclados con gasóleo de vacío (VGO). Se han utilizado dos alimentaciones distintas, una mezcla de PMMA y VGO y otra mezcla de PET y VGO y el mismo catalizador para ambas, PtPd/HY.

La reacción se ha llevado a cabo en un reactor semicontinuo (con flujo constante de hidrógeno) completamente automatizado y controlado mediante el software Process@. Se han utilizado las siguientes condiciones experimentales: 10%*m* de plástico; relación C/O, 10 %; temperatura, 400, 420 y 440 °C; presión, 50, 80 y 110 bar; tiempo de reacción, 2 horas.

Los productos líquidos de reacción se han analizado por i) destilación simulada, para conocer la cantidad de cada fracción (nafta, LCO y HCO) y, ii) mediante cromatografía de gases bidimensional, para conocer su composición (parafinas, aromáticos y naftenos). Los productos gaseosos se han analizado mediante cromatografía gaseosa.

Los resultados obtenidos muestran que la valorización de los plásticos no poliolefinicos oxigenados (PMMA y PET) mediante hidrocrqueo es posible obteniéndose una corriente apta para ser añadida al pool de la gasolina. Del estudio de condiciones de operación (P y T) se obtiene que la temperatura y presión óptimas para la obtención de nafta apta para el pool de gasolina serían 440 °C y 80 bar, respetivamente. Bajo estas condiciones se obtiene una conversión del VGO y del plástico del 98,0 % y 96,7 %, respectivamente, para la mezcla PMMA/VGO, y del 90,6 % y 92,0 %, respectivamente, para la mezcla PET/VGO. El rendimiento de nafta es del 55,5 %*m* para la mezcla PMMA/VGO (49,7 %*m* aromáticos, 17,2 %*m* naftenos y 33,1 %*m* parafinas) y de 57,6 %*m* para la mezcla PET/VGO (48,9 %*m* aromáticos, 19,0 %*m* naftenos y 32,1 %*m* parafinas).

2. INTRODUCCIÓN

Debido al constante aumento de la población, se necesita satisfacer las necesidades de un número cada vez mayor personas. Para ello se requiere un aumento de la producción de bienes lo que implica un elevado consumo de combustibles para la producción de energía. Esto provoca una creciente demanda tanto de países desarrollados, con el fin de mantener y aumentar la producción actual, como de países en desarrollo, en los cuales el aumento es todavía mayor debido a su gran tasa de progresión. El hecho de que la principal fuente de energía sean los combustibles fósiles, cuyas reservas no son infinitas y están disminuyendo, y las nuevas normativas en el ámbito medioambiental, las cuales limitan las emisiones provocadas por estos combustibles, provocan la necesidad de encontrar nuevas fuentes de energía alternativas.

Actualmente el petróleo, el carbón y el gas natural continúan siendo los recursos energéticos dominantes a nivel mundial y es probable que lo continúen siendo durante varios años todavía (Nations, 2020a). Sin embargo, la disminución de las reservas de petróleo sumado a la dificultad cada vez mayor de su extracción, condiciona su futuro frente a las nuevas energías renovables cuya implantación en la producción de energía no para de aumentar. De igual forma, la gran preocupación actual por el medioambiente y la implantación de medidas cada vez más restrictivas respecto a la emisión de gases y el tratamiento de residuos antes de desecharlos hacen de los combustibles fósiles una fuente energética insostenible. Estas medidas medioambientales también se traducen en un aumento de una industria específica como es la refinación de residuos.

La refinación de residuos se puede definir como el conjunto de operaciones termoquímicas a través de las cuales se consigue la producción de combustibles y productos químicos, realizando una valorización de corrientes de refinación de interés secundario o residuos de la sociedad de consumo, como pueden ser neumáticos o plásticos (Palos, 2018; Palos y cols., 2021). Para poder emplear este tipo de operaciones es necesaria una actualización de las tecnologías usadas en la refinación.

Esta actualización es necesaria tanto en ámbito de la efectividad de los procesos empleados para la valorización de residuos como para una correcta adaptación a las nuevas legislaciones medioambientales. Esto provoca que la industria se encuentre en continuo cambio para conseguir adaptarse a las exigencias legislativas y continuar siendo una fuente de producción energética a nivel mundial.

2.1. CONTEXTO ENERGÉTICO

Para poder hablar del consumo de energía a nivel mundial hay que centrarse en la población mundial, ya que la energía consumida depende fuertemente de este factor. A día de hoy, en 2021, la población se encuentra en $7,9 \cdot 10^9$ habitantes, el cual es un aumento importante al fijarse en una fecha no tan lejana como 2010, donde la población era de $7 \cdot 10^9$ habitantes (Nations, 2020b). En la Figura 1 se puede observar cómo ha ido aumentando la población a nivel mundial desde 1950 y la previsión de los habitantes que se esperan tener en 2050, lo

cual demuestra que el gran aumento de población en tan poco tiempo no es cosa nueva y va a continuar.

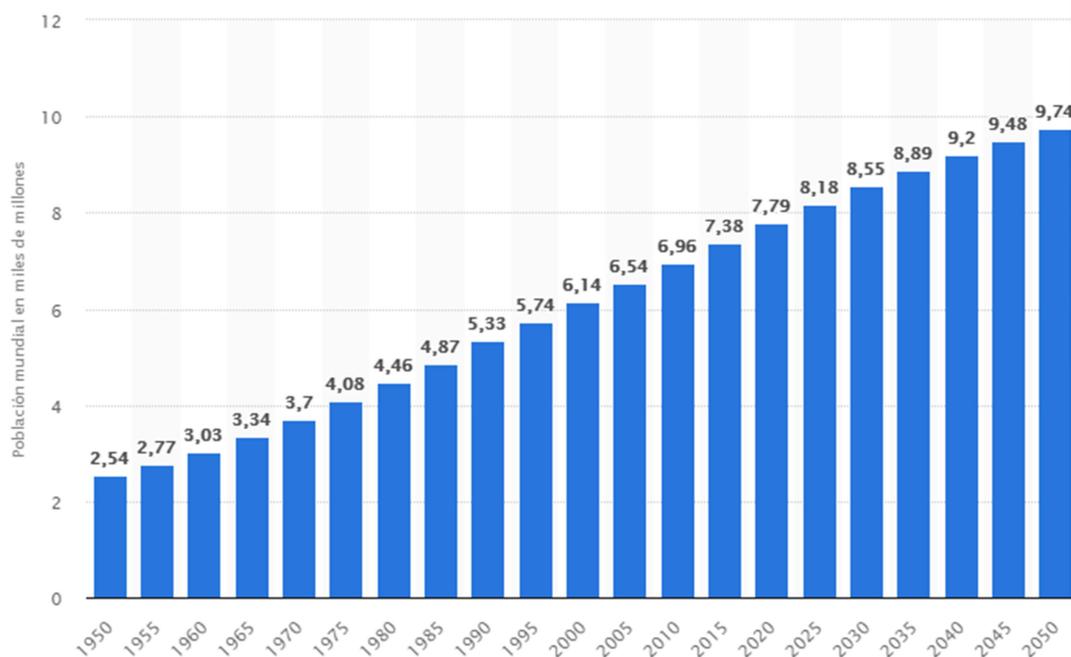


Figura 1. Representación gráfica del crecimiento de la población mundial 1950-2050 (Fernández, 2021).

Debido a este gran aumento de la población, el consumo de energía aumenta también. Sin embargo, a partir de 2040 se prevé una disminución de la oferta, lo cual se podría explicar debido a la falta de combustibles fósiles que no permitiría mantener el consumo actual. En la Figura 2 a continuación se puede apreciar el aumento y la disminución que se espera que sufra el consumo de energía.

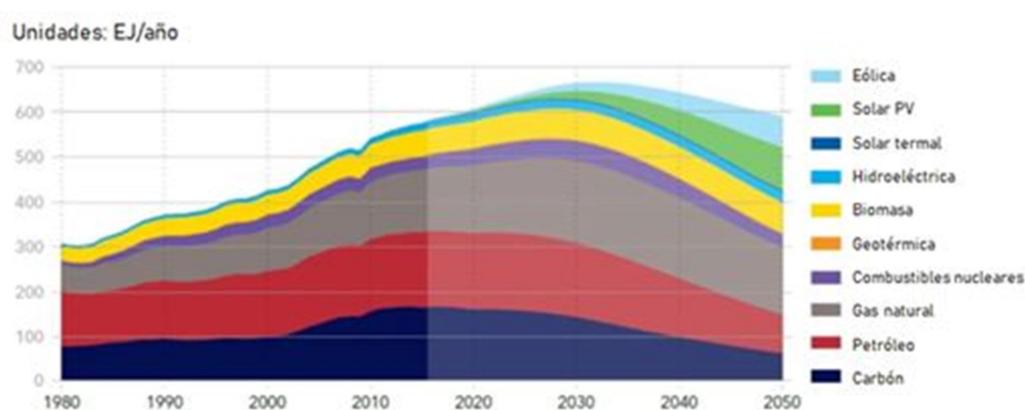


Figura 2. Representación gráfica del crecimiento del consumo energético y la fuente 1980-2050 (Roca, 2018).

En la Figura 2, se puede observar también como actualmente el 80 % de la producción de energía depende de combustibles fósiles (gas natural, carbón y petróleo), pero se espera que en 2050 esta producción dependa al 50 % de energías renovables. Sin embargo, el consumo

total de energía apenas disminuye, por lo que a la fuerte disminución que sufren los combustibles fósiles se le suma el aumento de las energías renovables. Esto provoca que, debido a la gran dependencia para la producción de energía que hay en los combustibles fósiles, no se pueda mantener el ritmo de producción actual. Se deben sumar nuevos métodos de producción energética, energías renovables (Nations, 2020a), como se observa en la predicción de futuro, y también una revalorización de los residuos (Arabiourrutia y cols., 2020; Gutiérrez, 2010; Lopez y cols., 2017) que permitan conseguir producir energía mediante un ciclo energético completamente circular. De esta forma se podría maximizar el aprovechamiento de las corrientes de crudo, lo que permitiría un ahorro de combustibles, para lo cual se debe dar un gran énfasis a la valorización de residuos plásticos mediante la refinería de residuos.

Como se ha comentado, la gran cantidad de plástico empleado en todo tipo de industrias y productos a nivel mundial es la principal causa del aumento de los residuos plásticos. Éstos se pueden utilizar en la refinería de residuos como co-alimentación, es decir, se pueden introducir disueltos en la alimentación de forma que mejore la producción energética sin provocar un gran cambio en el proceso empleado. Esto es debido a la energía interna disponible en estos residuos, una vez se han utilizado, por su composición. Es por esto que el reciclaje de los plásticos y su implementación en la refinería de residuos podrían tener un papel importante en el contexto energético futuro (S.H. Ng, 1995).

2.2. RECICLADO DE RESIDUOS PLÁSTICOS

Debido a los actuales niveles de producción y a la cantidad de procesos que utilizan plásticos, éstos suponen un gran porcentaje de los residuos que acaban en vertederos. Además, al no ser biodegradables, generan un gran impacto ambiental tanto en el medio acuático, generando residuos que causan problemas a los animales y a la vegetación, como en el medio terrestre. Por todo esto, la gestión de los residuos de plásticos generados se ha convertido en un gran problema medioambiental a nivel global (Ilyas y cols., 2018; Palos y cols., 2021)

Los plásticos, al tratarse de un producto derivado del petróleo, tienen un reciclado relativamente sencillo dentro de la industria petroquímica, sin embargo el problema reside en conseguir que ese reciclado resulte favorable económicamente ya que la eficiencia no es muy alta. Dependiendo de la etapa de la cadena de fabricación en la que se vaya a reincorporar, se pueden distinguir tres tipos distintos de reciclado: reciclado primario, reciclado secundario o mecánico y reciclado terciario o químico. En el reciclado primario es necesario que los plásticos estén tratados y lavados con anterioridad y después se introducen en el proceso de producción original de material base. El reciclaje secundario consiste en convertir los residuos plásticos en productos de distintas formas, pero estos productos deben tener especificaciones inferiores al material original. El reciclado terciario consiste en un aprovechamiento integral de los elementos constitutivos de los residuos plásticos, transformándolos en hidrocarburos, pudiendo usarlos como materia prima de nuevo. En la Figura 3 a continuación se puede observar un esquema general del reciclado de plásticos en la industria petroquímica.

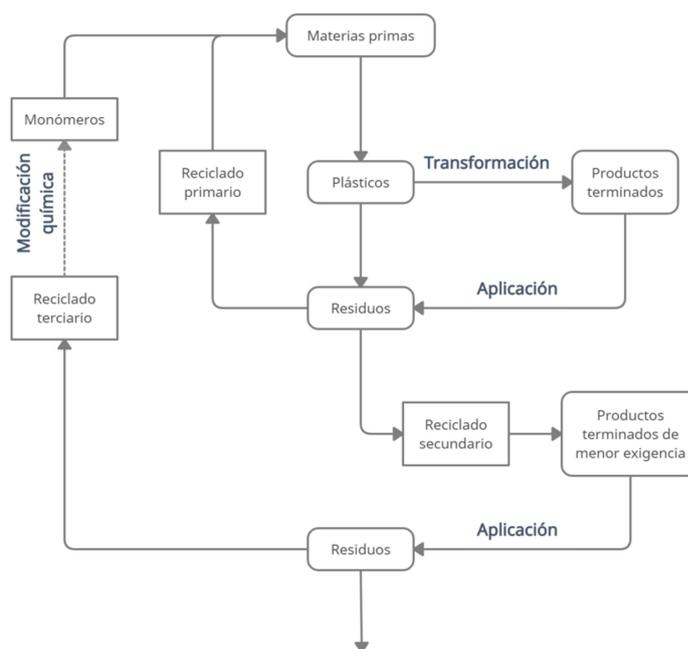


Figura 3. Esquema representativo de los distintos tipos de reciclaje (Méndez Prieto, 2017).

De entre estos procesos, el más evolucionado es el reciclaje mecánico (secundario), pero él solo no alcanza para resolver el problema de los residuos plásticos. Por ello es necesario desarrollar el reciclado químico (terciario) (ECOPLAS, 2011). Éste consiste en convertir los materiales plásticos sólidos, mediante métodos químicos y/o térmicos, en moléculas intermedias que pueden dar lugar a nuevas materias primas tanto en la industria química como petroquímica (Ragaert y cols., 2017; Raheem y cols., 2019). Es muy interesante ya que puede usarse tanto para obtención de combustibles como para la recuperación de monómeros de partida u otros intermedios, para posteriormente transformarlos de nuevo en plásticos o en otros productos de valor añadido. Además, es notable el alto desarrollo de tecnologías ya implantadas industrialmente para llevar a cabo este reciclado, como son la pirólisis, gasificación y algunos procesos catalíticos (Lin y cols., 2011).

Dentro del reciclaje terciario (Figura 4) los tratamientos químicos puede aplicarse para la valorización de la gran mayoría de los plásticos. Sin embargo, la calidad obtenida mediante este proceso es inferior en comparación con los tratamientos térmicos. Mediante los tratamientos térmicos los polímeros se convierten a monómeros, combustibles gaseosos y líquidos y a compuestos que son materia prima de la industria petroquímica.

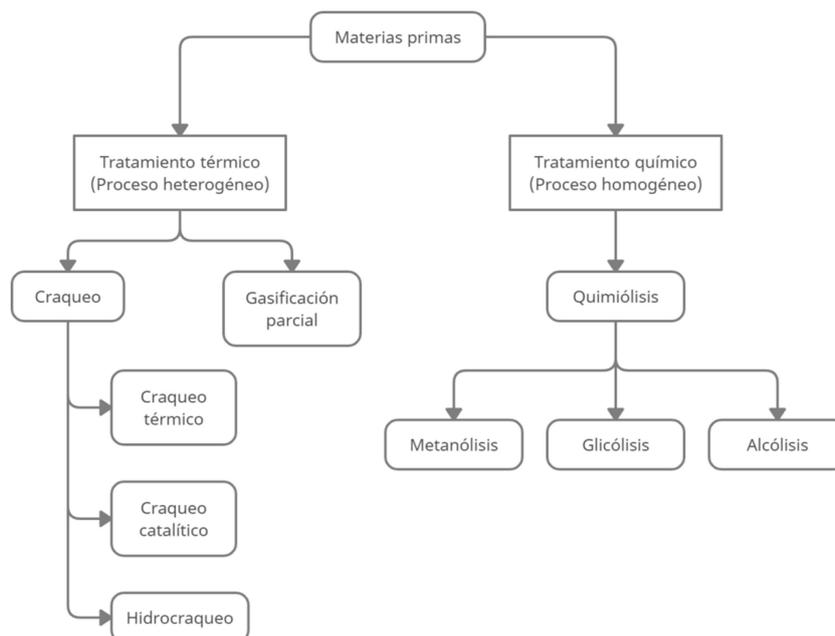


Figura 4. Esquema general de reciclado terciario (Méndez Prieto, 2017).

El mayor problema de estos métodos es conseguir que sean atractivos económicamente, ya que sin este incentivo, a pesar de que las tecnologías de valorización sean un buen recurso, no se implementan a escala industrial. Sin embargo, actualmente, este interés está aumentando debido a la cada vez menor calidad del crudo y además, tecnologías como la pirólisis y la gasificación, tienen actualmente grandes perspectivas para su implementación a nivel industrial como método de valorización de residuos (Fox y Stacey, 2019). Por otro lado, los plásticos pueden co-alimentarse a las unidades ya establecidas de refinería junto con las corrientes de refinería convencionales sin provocar un problema operacional. Las unidades con mayor flexibilidad para su realización son el hidropcesado, FCC y coquización, las cuales permiten el tratamiento de alimentaciones con composición variada sin causar grandes trastornos en las operaciones (Devard y cols., 2009; Mederos y cols., 2009). Debido a su gran versatilidad, el hidropcesado de residuos plásticos se plantea como una iniciativa de gran interés para producir combustibles que se adecuen a las severas restricciones medioambientales a partir de residuos plásticos co-alimentados con alimentaciones típicas de refinería.

2.3. HIDROPROCESADO

El hidropcesado, o también llamado hidrorreformado, hace referencia a un proceso de conversión en el que se emplean altas temperaturas y altas presiones parciales de hidrógeno con el fin de conseguir eliminar heteroátomos, altos contenidos de compuestos pesados, contaminantes y además añadir valor a la materia prima (Mederos y cols., 2009). Es una tecnología interesante con un alto rendimiento en el tratamiento de corrientes secundarias de refinería, con el fin de obtener combustibles.

2.3.1. Características del hidropesado

Dentro del hidropesado se pueden distinguir dos tratamientos en función de su severidad y condiciones de operación (temperatura, presión, tiempo espacial y catalizador):

- Hidrotratamiento (HT): Incluye reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, lo que permite la eliminación de enlaces C=C y C-X, donde X habitualmente es C, S, N, O o metales, entre otros. Dependiendo del heteroátomo tratado se distinguen varios procesos de hidrotratamiento: hidrodesulfuración (HDS), hidrodearomatización (HDA), hidrodesmetalización (HDM) o hidrodesnitrificación (HDN).
- Hidrocraqueo (HC): En este caso además de las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis tienen lugar reacciones de craqueo. Su finalidad es la transformación de fracciones pesadas en fracciones medias y ligeras. Dependiendo del grado de conversión que se pretende obtener, se pueden distinguir hidrocraqueo suave (*mild hydrocracking*, MHC) e hidrocraqueo severo (*severe hydrocracking*, SHC).

En la Figura 5 se puede observar como varían las condiciones de operación (temperatura, presión y relación H₂/alimentación) en función del método empleado.

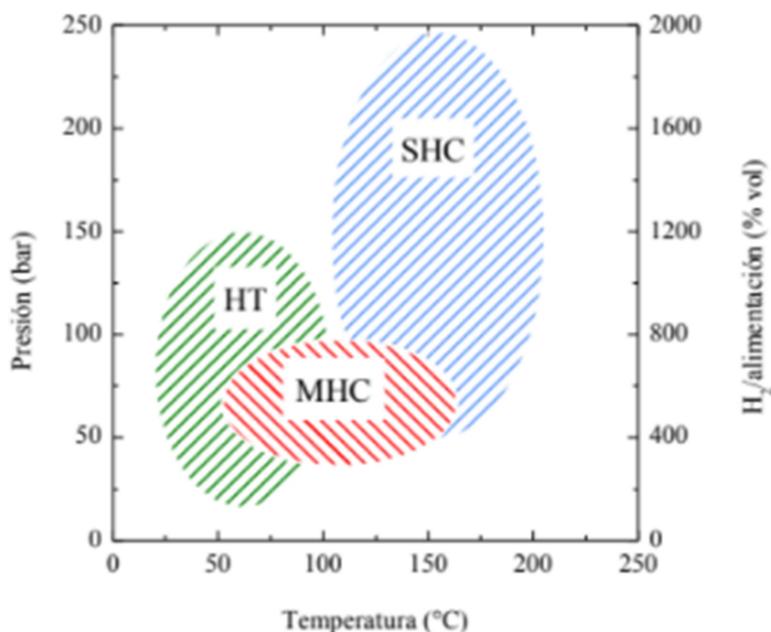


Figura 5. Condiciones de operación para hidropesado en refinería (Bridge, 1997).

Además, como se observa en la Figura 6, en el hidrotratamiento suelen obtenerse menores conversiones (0-35 %) y en el hidrocraqueo mayores conversiones (60-100 %).

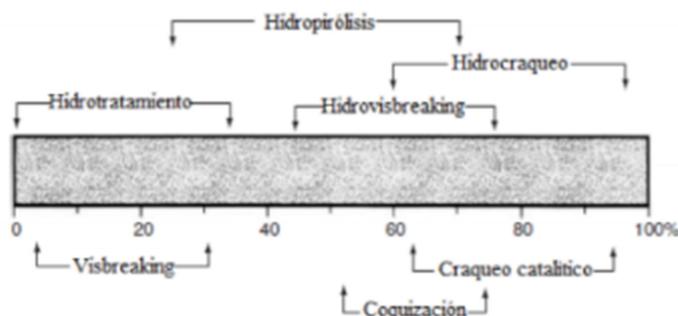


Figura 6. Conversión alcanzada para los distintos tratamientos de hidroprocesado (Bridge, 1997).

2.3.2. Hidrotatamiento (HT)

El hidrotatamiento es un proceso químico dentro de la refinería que persigue la mejora de la calidad del producto mediante hidrogenación no destructiva. Además las reacciones que se dan dentro del sistema se producen de forma selectiva. Debido a que las condiciones de operación no se consideran agresivas, sólo las especies inestables participan en las reacciones. Los compuestos nitrogenados, sulfurados y oxigenados sufren hidrogenólisis dando lugar a amoníaco, sulfuro de hidrógeno y agua, respectivamente. También las olefinas se saturan y otros compuestos, como diolefinas, se convierten en compuestos más estables. En cuanto a los posibles metales pesados presentes, los procesos de hidrotatamiento pueden reducir su contenido de 4-5 %m a un 0,5 %m (Fahim y cols., 2010).

Este proceso se puede dividir en varios tratamientos en función de los compuestos a los que debe hacer frente. Estos tratamientos son hidrodesulfuración, hidrodesaromatización, hidrodesmetalización o la hidrodesnitrificación. El hidrotatamiento se encuentra principalmente enfocado a las operaciones de HDS y HDN pero también tiene una gran importancia la HDA, debido a que la presencia de aromáticos puede rebajar la calidad del diésel y una gran concentración provoca un aumento de las emisiones no deseadas de gases de combustión (Stanislaus y Cooper, 1994). Además, esta emisión de gases cada vez se controla más debido al problema medioambiental actual y la necesidad de la disminución de emisión de gases de combustión. La concentración máxima diaria de cada componente de los gases de combustión son: 30 mg/N·m³ de partículas de emisión, 500 mg/N·m³ de NO_x y 50 mg/N·m³ de SO₂ (Blasco Hedo, 2013).

Los catalizadores principalmente usados en hidrotatamiento están formados por una matriz porosa de alúmina la cual se encuentra impregnada con combinaciones de cobalto, níquel, molibdeno y wolframio (Fahim y cols., 2010). Los catalizadores Ni-Mo son adecuados para saturar aromáticos polinucleares y eliminar compuestos refractarios de nitrógeno y azufre. La combinación Ni-W, sin embargo, se utilizan ante la necesidad de una alta actividad de saturación de aromáticos (J. G. Speight, 2000). La combinación Co-Mo proporciona el mayor grado de desulfuración y buenos resultados de desnitrogenación, pero muestra perores características en la saturación de aromáticos.

Como se ha comentado el hidrotratamiento está enfocado al tratamiento de desulfuración de corrientes, pero, esta reacción va inevitablemente acompañada de reacciones de HDN, por lo que se forma amoníaco, que es un veneno para la fase ácida del catalizador. Para evitar su presencia en el proceso hay una solución. Ésta es la adición de agua por inyección, ya que estos compuestos son altamente solubles en condiciones de alta presión, y posteriormente la disolución se trata en unidades de recuperación, donde se obtiene el amoníaco anhidro (Gruia, 2006).

En la Figura 7 se puede ver un diagrama de flujo representativo del proceso de hidrotratamiento en una etapa. Las reacciones generalmente se llevan a cabo en fase gas. En primer lugar, la alimentación se mezcla con hidrógeno de aporte y reciclado. Posteriormente, se pasan los productos por un horno para alcanzar la temperatura de reacción y poder entrar al reactor. Tras el reactor, la mezcla va a un separador gas-líquido donde el hidrógeno gaseoso se separa para su recirculación. El producto líquido se lleva a una estabilizadora donde los gases ligeros disueltos producidos en la reacción se eliminan. Por último, el líquido se lleva a tanques para su almacenamiento o se puede alimentar a unidades de reformado o de craqueo.

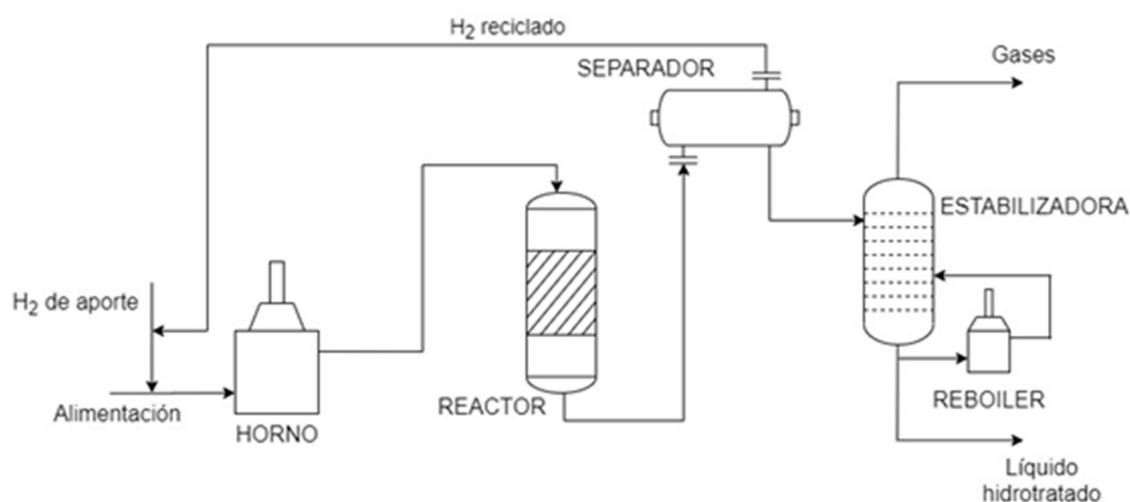


Figura 7. Diagrama de flujo de una unidad típica de hidrotratamiento (Stratiev y cols., 2012).

El diseño de la planta depende en gran medida de las propiedades físicas y químicas de la alimentación, ya que esto permitirá conocer las condiciones idóneas de tratamiento de cada corriente específica (J. G. Speight, 1986). Otro parámetro importante es la cantidad de hidrógeno, ya que está demostrado que existe una relación directa entre la calidad de los productos del petróleo y su contenido en hidrógeno (Dolbear, 1998).

2.3.3. Hidrocraqueo (HC)

El otro proceso dentro del hidroprocesado se trata del hidrocraqueo. El hidrocraqueo consiste en un proceso de hidrogenación y craqueo catalítico en el cual una alimentación de alto peso molecular se convierte y craquea en productos de menor peso molecular. Las principales diferencias con el hidrotratamiento son el tiempo que la materia prima permanece a la temperatura de reacción y el grado de descomposición de los constituyentes que no son

heteroátomos, lo que hace que las condiciones del hidrocrqueo se puedan considerar severas. Además, las reacciones que tienen lugar tampoco son las mismas, debido a las condiciones de operación más severas. El hidrocrqueo surgió en la década de 1920 cuando se observó que se necesitaba un proceso que mejorara la calidad de la gasolina obtenida, frente a la del craqueo catalítico.

Para este proceso, se comenzó utilizando un catalizador de sulfuro de wolframio en Leuna (Alemania). Durante la Segunda Guerra Mundial se produjo un fuerte avance en el desarrollo debido a las necesidades energéticas. Actualmente, el proceso ha sustituido los antiguos catalizadores por catalizadores bifuncionales función metálica hidrogenante-fase ácida craqueante. Las fases metálicas empleadas suelen ser zeolitas ácidas parcialmente desaluminadas, bajas en sodio o altas en sílice, del tipo HY e incluso mezclas de zeolitas. Las fases metálicas empleadas habitualmente pueden ser tanto metales nobles (Pt o Pd) más activos pero sensibles al envenenamiento por azufre, como metales de transición (Ni, Co, Mo o W, entre otros) con una menor actividad pero sin problemas de envenenamiento (Munir y cols., 2018). En este trabajo se utiliza un catalizador de zeolita con Pt y Pd como fases metálicas, ya que así la zeolita lleva a cabo la función ácida y el Pt y el Pd ejercen la función metálica.

La reacción principal del hidrocrqueo permite explicar la elevada concentración de aromáticos en las corrientes de productos obtenidas. Ésta se denomina *ring opening* y consiste en la hidrogenación parcial de los aromáticos para dar lugar a anillos aromáticos que al romperse dan aromáticos monocíclicos. Además la rotura de las cadenas laterales provoca la formación de parafinas e isoparafinas. El esquema general de estas reacciones se puede ver en la Figura 8 y es de alta importancia en los procesos de valoración de corrientes pesadas para obtener destilados medios con propiedades aceptables para su uso como combustibles (Galadima y Muraza, 2016).

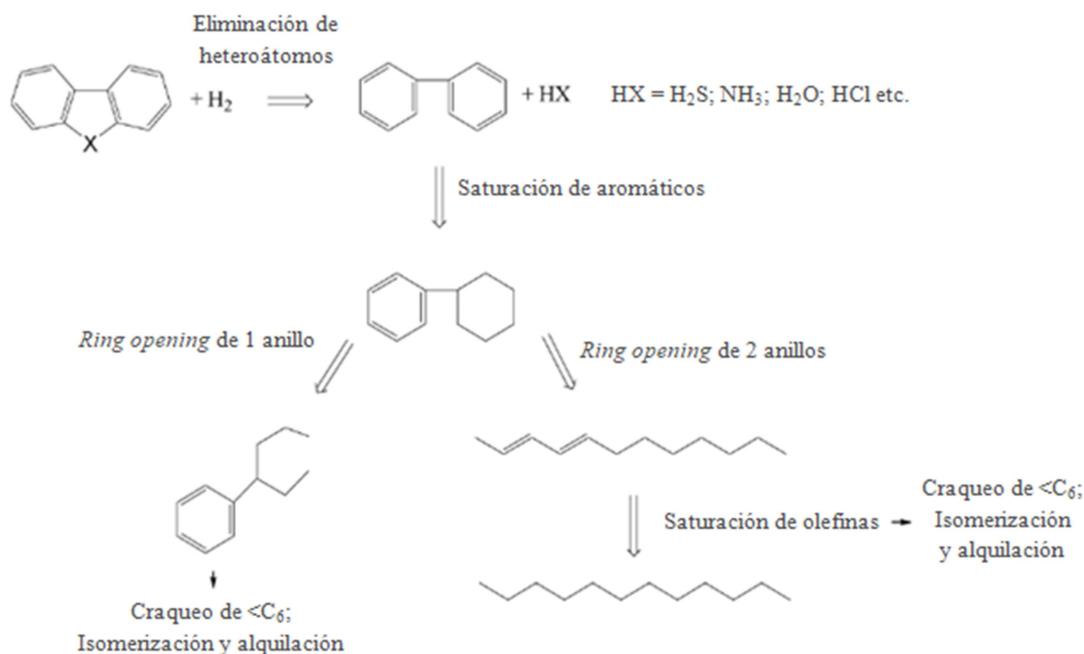


Figura 8. Ejemplo esquemático del proceso de eliminación de heteroátomos y *ring opening* (Galadima y Muraza, 2018).

Debido a este esquema de reacción es normal esperar la aparición en los productos de altos porcentajes de monoaromáticos. Esto se daría debido al *ring opening* y a la separación o conversión de los compuestos aromáticos de 2 o más anillos. La hidrogenación de los primeros anillos se da con mayor facilidad (Calemma y cols., 2010), lo que sumado a las condiciones de operación favorece la rotura de estos anillos hidrogenados dando lugar tanto a parafinas como monoaromáticos.

Este proceso es habitualmente utilizado en industria para transformar los destilados de vacío en destilados medios con menor contenido en azufre y por ello más ligeros, como queroseno, diésel y gasolina (Thybaut y Marin, 2016). Por esta razón, el hidrocrqueo se considera un proceso muy versátil que permite su integración en la industria en unidades ya existentes. Esta es una gran ventaja del proceso, además de la alta calidad de los productos obtenidos. Sin embargo, para iniciar el funcionamiento del proceso se requiere de una elevada inversión donde además los costes de operación también son elevados, debido al consumo derivado del hidrógeno principalmente.

También es uno de los procesos más prometedores en la conversión de residuos plásticos en combustibles líquidos (Kohli y cols., 2019; Utami y cols., 2018) debido a sus ventajas frente a los otros procesos. Se opera a temperaturas más bajas y permite obtener un líquido con compuestos saturados, lo que evita el procesado en unidades de hidrotreatmento frente a la pirólisis y el craqueo catalítico. Además permite eliminar contaminantes de los residuos plásticos como el cloro, el bromo, el flúor, el nitrógeno y el azufre (Akah y cols., 2015; Miskolczi y cols., 2009; Munir y cols., 2017). Destaca también su principal diferencia con el craqueo térmico, donde se evita parcial o incluso totalmente la polimerización que da lugar a compuestos con alto peso molecular. De este modo, estas moléculas más pesadas se

convierten en presencia de hidrógeno en compuestos saturados de menor peso molecular que entran en el rango de la gasolina.

En la industria, el hidrocrqueo se puede llevar a cabo tanto en una etapa como en dos etapas. El proceso de una etapa es preferible si se desea obtener gasolina como producto. El proceso de dos etapas busca la obtención de gasolina de alto rendimiento a partir de gasoil y, en mayor medida, destilados medios, para lo cual utiliza la primera etapa para purificar la alimentación (procesos de desulfuración, desnitrógenación, ...) En la Figura 9 se muestra el proceso de dos etapas, el proceso de una etapa sería similar pero con un único reactor.

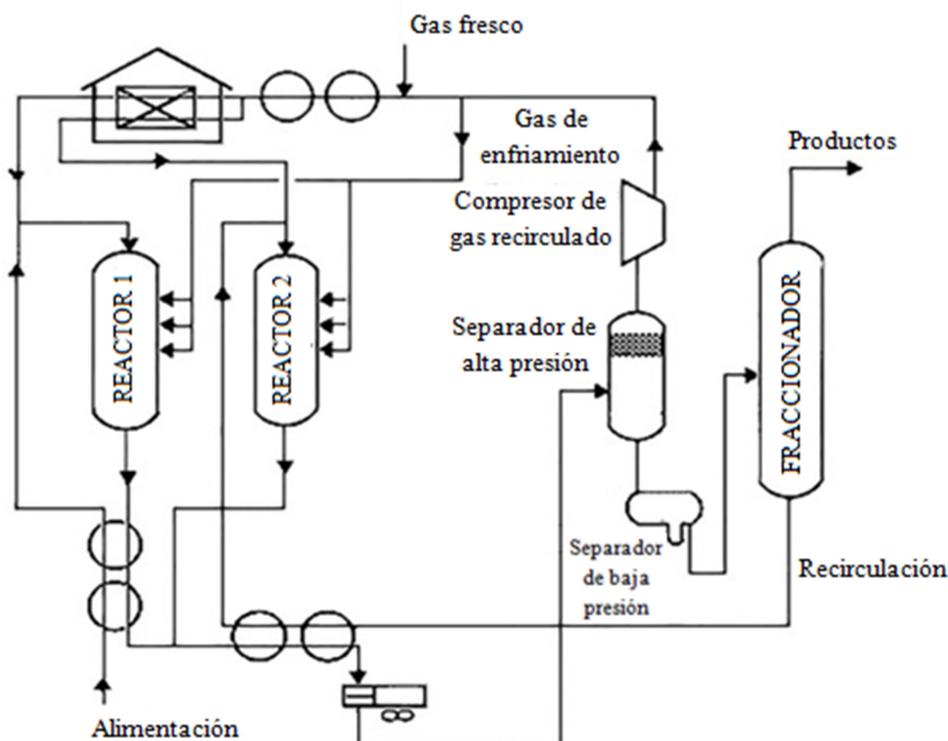


Figura 9. Diagrama del proceso de hidrocrqueo en dos etapas (James G. Speight, 2020).

Como se ha mencionado antes, en vez de realizarse la eliminación de azufre mediante hidrotratamiento, con condiciones menos severas, se podría utilizar la primera etapa de hidrocrqueo con este fin para alimentaciones más pesadas (Ancheyta y cols., 2005). Este paso es importante debido a la importancia de la desulfuración con el objetivo de obtener altos rendimientos en los productos.

El hidrocrqueo es un proceso muy versátil que permite el tratamiento de alimentaciones muy pesadas (arenas bituminosas, crudos ácidos y pesados...). Además, debido al continuo desarrollo de catalizadores y la mejora en el diseño de los reactores de hidrocrqueo, este proceso permite el tratamiento de nuevas alimentaciones para obtener productos líquidos aptos para su uso como combustibles. En la actualidad se está estudiando la viabilidad de las reacciones de hidrocrqueo incorporando co-alimentaciones como residuos plásticos a las corrientes habituales.

Este trabajo se ha centrado en el estudio del hidrocraqueo de una corriente de VGO junto a dos plásticos distintos, PMMA y PET, utilizando un catalizador bifuncional de alta actividad de hidrocraqueo como PtPd/HY.

3. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es la adaptación y desarrollo del hidroprocesado para la valorización de residuos plásticos, como son el polimetacrilato (PMMA) y el tereftalato de polietileno (PET) co-alimentados a una corriente de gasóleo de vacío (VGO). Se va a llevar a cabo un estudio preliminar del efecto de las condiciones de operación (presión y temperatura) sobre la reacción en base a la distribución y composición de los productos de reacción obtenidos.

Los objetivos específicos del trabajo son:

- Analizar el comportamiento del catalizador PtPd/HY empleado en las reacciones en base a actividad, selectividad, estabilidad y regenerabilidad.
- Estudiar la viabilidad del hidrocrqueo en las dos mezclas de plástico/VGO (PMMA/VGO y PET/VGO) en base a los rendimientos y conversiones de los diferentes *lumps* obtenidos e intentar establecer un intervalo óptimo de temperatura y presión para las diferentes alimentaciones.
- Analizar la composición de la nafta y el diésel en función de la co-alimentación empleada y de las distintas tanto temperaturas como presiones.

4. EXPERIMENTAL

4.1. ALIMENTACIÓN

Se han utilizado como compuestos alimentados i) gasóleo de vacío (VGO), suministrado por la refinería de Petronor en Muskiz; ii) PET, suministrado en forma de pellets por Artenius; y iii) PMMA, suministrado por Altuglas International Arkema Group en forma de pellets. Éstos se han molido ($d_p < 0,5$ mm) de forma criogénica antes de su uso.

En la Tabla 1, se resumen las principales características del VGO. El VGO es una mezcla de diferentes unidades, de la destilación de vacío, del *visbreaker* y de la unidad de coque (*coker*). El análisis de su composición se realiza mediante el análisis SAR (saturados, aromáticos y resinas) en VGO por HPLC. Además, para determinar el contenido en asfáltenos se ha realizado el ensayo de desasfaltado de VGO siguiendo la norma ASTM D3279, obteniendo un contenido del 0,1 %m. Respecto a su composición el 49,0 %m corresponde a parafinas, 21,9 %m a naftenos, 2,1 %m a monoaromáticos, 2,5 %m a diaromáticos y el 24,5 %m a poliaromáticos. El VGO es un producto pesado con una densidad de $0,92 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ determinada por la norma ASTM D4052, que corresponde a 27,5 °API. El VGO tiene un intervalo de punto de ebullición entre 408 °C y 503 °C, según la destilación simulada en base a la norma ASTM D2887, obteniendo un 0,8 %m de contenido de nafta (35-216 °C) y un 1,0 %m de LCO (216-350 °C). El 98,2 %m remanente corresponde a gasóleo pesado (HCO > 350 °C).

Tabla 1. Caracterización de la alimentación VGO.

Propiedades	VGO
ρ a 15 °C (kg/L)	0,92
IBP-FBP (°C)	408–503
P_M medio (g/mol)	413
Análisis elemental (%p)	
C	87,3
H	12,5
N	–
S (ppm)	2240
Composición (%p)	
Parafinas	49,0
Naftenos	21,9
Monoaromáticos	2,1
Diaromáticos	2,5
Poliaromáticos	24,5

En la Tabla 2 a continuación se muestran algunas de las propiedades del PET y el PMMA, acorde con los suministradores y la información que han facilitado:

Tabla 2. Propiedades del PET y del PMMA.

Propiedades	PET	PMMA
Polidispersidad	2,0	Sin datos
Peso molecular (kg/mol)	25-30	Sin datos
HHV (MJ/kg)	24	Sin datos
Densidad (kg/m ³)	Sin datos	1165

4.2. CATALIZADOR

4.2.1. Síntesis del catalizador

El catalizador PtPd/HY, empleado para todas las reacciones, se sintetiza en el laboratorio. Este catalizador es bifuncional y se compone de un soporte ácido, la zeolita Y, y un contenido metálico nominal de 0,5 % Pt y 0,5 % Pd en peso.

El procedimiento llevado a cabo para la obtención del catalizador consta de varias etapas: (i) obtención de la zeolita Y en su forma ácida (HY) mediante calcinación, para lo cual se siguen tres pasos: primero se calienta 2 horas a 400 °C, después 15 horas a 500 °C y, por último, 2 horas a 550 °C, todos con una rampa de 5 °C/min; (ii) se pesa la zeolita y se añade agua en un balón, con una relación 10 g zeolita/100 mL agua; (iii) se monta el balón en una placa calefactora con un medidor de temperatura y un pH-metro (calibrado previamente) y se activa la agitación; (iv) se calienta a 80 °C y se añade NH₃ hasta alcanzar el pH 7 (inicialmente la zeolita se encuentra en un pH de 2,5-3); (v) se añaden las disoluciones de Pd y Pt (son de 2500 ppm cada una, por lo que se añaden 100 mL de cada para conseguir los 0,25 g de ambos metales) y se continúa manteniendo el pH en 7 con NH₃; (vi) se controla el pH rigurosamente durante 30-45 minutos para favorecer el intercambio; (vii) se mantiene calentando y en agitación durante 24 horas controlando que el pH se mantenga en 7; (viii) se introduce en el rotavapor el contenido del balón y se mantiene el baño a la misma temperatura a la que se produce el intercambio además de con agitación, para evaporar el agua; (ix) una vez ya está seco, se introduce el balón en una estufa a 120 °C hasta el día siguiente; (x) tras pasar este tiempo, se lleva el producto a la mufla 2 horas a 450 °C y una rampa de 5 °C/min; (xi) para terminar, se tamiza el catalizador entre 125 y 300 µm.

4.2.2. Caracterización del catalizador

4.2.2.1. Composición química

La carga metálica de Pt y Pd en el catalizador se ha llevado a cabo mediante espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplada inductivamente (ICP-AES). Se ha utilizado un

espectrómetro de masas cuadrupolar X7-II Thermo (Q-ICP-MS), provisto de una interfase Xt, antorcha blindada y nebulizador concéntrico.

Además, la relación atómica Si/Al a partir del análisis de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva (WDXRF) utilizando un espectrómetro Panalytical Axios mAX.

4.2.2.2. Propiedades texturales

Para determinar las propiedades texturales del catalizador se utiliza la técnica de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ empleando el equipo Micrometrics ASAP 2010. Para ello, en primer lugar se desgasifica la muestra a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas para eliminar las impurezas y, tras esto, se pesa la muestra para poder cuantificar la pérdida de masa. El equipo permite suministrar un caudal constante de N_2 , además de medir y almacenar el volumen de gas adsorbido en la muestra hasta alcanzar el rango de presión parcial de N_2 y poder obtener la curva isoterma. Gracias a ello se pueden obtener las propiedades estructurales del catalizador.

Para las distintas propiedades se utilizan los resultados obtenidos en el análisis con diferentes métodos. La superficie específica BET (S_{BET}) se determina mediante el método Brunauer-Emmet-Teller, mientras que el volumen de microporo (V_{mic}) se determina mediante el método t-plot. En este método se compara la curva de un compuesto de referencia, con similitud a la muestra, con la curva de la muestra, empleando la ecuación t de Harkins-Jura.

4.2.2.3. Acidez

La acidez total de los catalizadores se ha medido mediante desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 adsorbido a $150\text{ }^\circ\text{C}$. El equipo empleado para ello es un analizador termogravimétrico-calorimétrico Setaram TG-DSC 111, con un espectrómetro de masas Balzers Quadstar 422 acoplado en línea. Las muestras han sido previamente sometidas a un barrido con He a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 42 min. Tras enfriarse a $150\text{ }^\circ\text{C}$, se someten a un flujo de He para eliminar el NH_3 fisisorbido y se lleva a cabo la adsorción de NH_3 , con un flujo de $50\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$. Después, la muestra saturada se somete a una rampa de temperatura de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$, con un caudal de He de $20\text{ cm}^3/\text{min}$.

La utilización de NH_3 como base para la medición de la acidez de catalizadores micro-mesoporosos es la más habitual, puesto que no presenta limitaciones difusionales y neutraliza centros con un amplio intervalo de fuerza ácida. Así, otros autores (Al-Dughaiter y De Lasa, 2014; Gutiérrez, 2010) han empleado este método de medición de acidez y han corroborado su correcta aplicación.

4.3. EQUIPO DE REACCIÓN

Las reacciones de hidrocraqueo se han llevado a cabo en un reactor semicontinuo de acero inoxidable 316 de 100 mL (Parker Autoclave Engineers) con control total de la temperatura y del caudal de gas, equipado además con un condensador y un agitador mecánico. El equipo está conectado a un ordenador y se controla mediante el programa Process@ que monitoriza la operación y permite cambiar las condiciones de operación.

En la Figura 10 se muestra el diagrama del equipo, en el que se pueden distinguir las partes más importantes: i) líneas de alimentación de N_2 y H_2 conectadas a un controlador másico; ii) líneas de toma de muestras gaseosas y líquidas; iii) reactor; iv) condensador; v) sistema de refrigeración a través de un serpentín conectado a la corriente de agua; vi) sistema de agitación; vii) camisa calefactora para mantener la temperatura durante la reacción, y; viii) válvula de venteo para vaciar de gases el reactor y liberar la presión.

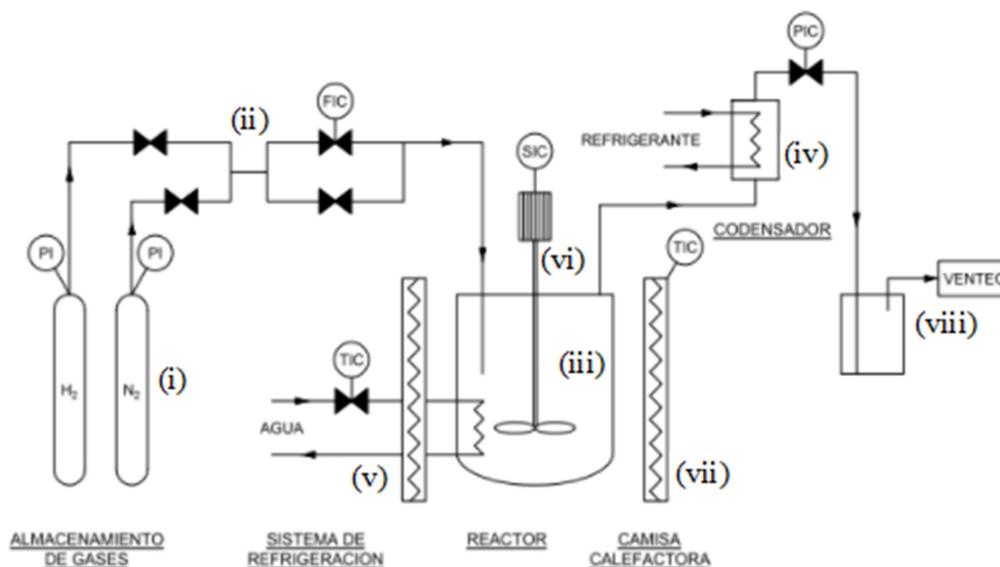


Figura 10. Diagrama de flujo del equipo de reacción.

4.3.1. Activación del catalizador

Previamente a la reacción el catalizador se activa mediante reducción con una mezcla $H_2:N_2$ (30 mL/min de H_2 y de 50 mL/min de N_2) a una temperatura de 400 °C. La activación se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo descendente, diseñado para trabajar en condiciones isotermas (Figura 11). La cantidad de catalizador necesaria se introduce en el reactor mezclado con carborundo (inerte, $d_p = 500 \mu m$) 1/1 vol., para reducir el apelmazamiento y evitar la formación de puntos calientes. El lecho catalítico se sitúa entre dos capas de carborundo (3 g cada una) para evitar la formación de canales preferenciales del gas.

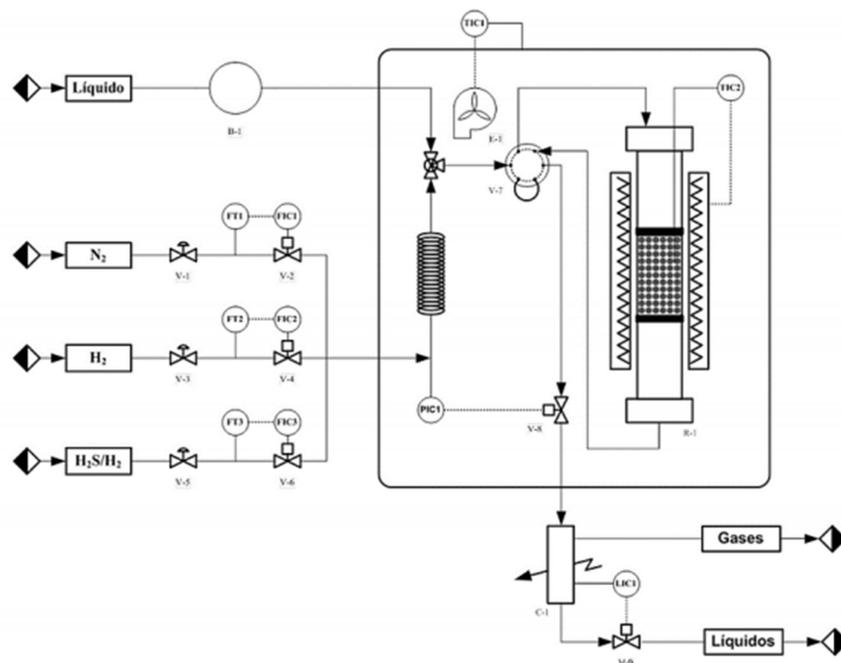


Figura 11. Diagrama de flujo del equipo de activación del catalizador.

Se dispone de tres entradas para las alimentaciones gaseosas (y una para la alimentación líquida que no se va a utilizar aquí) que cuentan con una válvula de corte y un anti-retorno, además de un medidor de caudal limitado por un controlador PID.

Una vez cerrado debidamente el reactor, conectado el termopar y comprobado que no tiene fugas de gas, se inicia la activación que dura 4 horas con las condiciones mencionadas anteriormente.

Al terminar el proceso de activación se desconecta el reactor y se procede al tamizado del contenido para separar el catalizador y el carborundo. Una vez separados, el carborundo se puede reutilizar y el catalizador ya está listo para su empleo.

4.3.2. Procedimiento de reacción

Las reacciones se realizan con un 10 %m de plástico. Por ello el reactor se carga con 30 gramos de materia prima, de los cuales 3 g son de plástico y 27 g de VGO. La cantidad de catalizador corresponde a un 10 % de la cantidad total de materia prima (relación C/O: 10 %), siendo en este caso 3 g de catalizador.

Una vez cargado el reactor, este se coloca en el montaje ajustándolo con los tornillos y asegurándose que no haya huecos que puedan provocar fallos de presión y colocando la placa calefactora que lo rodea y mantendrá la temperatura elegida durante el proceso. El procedimiento de reacción (totalmente automatizado y controlado por el programa informático) consta de las siguientes fases:

Fase 1. Antes de proceder con el ensayo se asegura que todas las válvulas se encuentren en la posición correcta. Esta fase se realiza manualmente.

Fase 2. Prueba de presión en el reactor. Se presuriza el reactor a 30 bar desde presión atmosférica y se comprueba que no haya fugas (la presión se conserva constante durante 30 min). Si existiese fuga se deberían revisar los cierres del reactor, principalmente los tornillos superiores.

Fase 3. Barrido con nitrógeno para eliminar el aire. Se hace pasar un caudal de 100 mL/min de N_2 durante 5 minutos lo que aumenta la presión del reactor hasta 20 bar para después despresurizarlo. Esta acción se produce dos veces. Seguidamente, se realiza el mismo proceso pero esta vez con hidrógeno, para eliminar el nitrógeno que pudiera haber en el interior y asegurarse que la atmósfera está formada por hidrógeno únicamente.

Fase 4. Se realiza un acondicionamiento del interior suministrando hidrógeno al interior hasta que se alcanza la mitad de la presión a la que se va a realizar la reacción. Alcanzado este punto se comienza a calentar hasta llegar a la temperatura de reacción. Para que la temperatura representada por el medidor en la pantalla sea más precisa, se conecta la agitación, a un nivel no muy alto (500 rpm), para provocar la mezcla completa del reactor. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se presuriza hasta la presión de reacción.

Fase 5. Reacción: Alcanzadas las condiciones de reacción, tanto de temperatura (400-440 °C) como de presión (50-110 bar), aumenta la agitación a 1300 rpm, por lo que la mezcla pasa a considerarse perfecta y se toma este punto como el inicio de la reacción. El resto de condiciones se mantienen constantes y durante la reacción se hace pasar constantemente 100 mL/min de H_2 para asegurar una alta presión parcial de H_2 . El proceso dura 2 horas.

Fase 6. Fin de la reacción: Al terminar la reacción, se detiene el sistema de agitación y se procede a enfriar el interior del reactor hasta temperatura ambiente. Para ello, cuando sea posible, se quita la manta calefactora puesta y, cuando ha disminuido lo suficiente, se puede proceder a un enfriamiento con agua.

Fase 7. Despresurización: Por último, se procede a despresurizar el reactor a presión ambiental. En este paso se coge una muestra de los gases producidos durante la reacción para su posterior análisis.

Fase 8. Cuando se han producido la despresurización y el enfriamiento correctamente, se desmonta el reactor y se cierran las válvulas abiertas durante el transcurso de la reacción.

4.3.3. Obtención y cuantificación de los productos

La cantidad de gases obtenida, se obtiene una vez finalizada la reacción por la diferencia de peso entre el reactor antes de la reacción (M_0) y el peso tras llevar a cabo la reacción (M_F). En las masas empleadas se utilizan el peso del reactor, de las materias primas y del catalizador, como se puede observar en las Ecuaciones 1 y 2 a continuación:

$$M_0 = m_{reactor} + m_{VGO} + m_{plástico} + m_{catalizador} \quad (1)$$

$$M_F = m_{reactor} + m_{líquido\ sólido} + m_{catalizador} \quad (2)$$

Los productos del reactor (plástico no reaccionado, productos líquidos y catalizador) se separan siguiendo el esquema de la Figura 12.

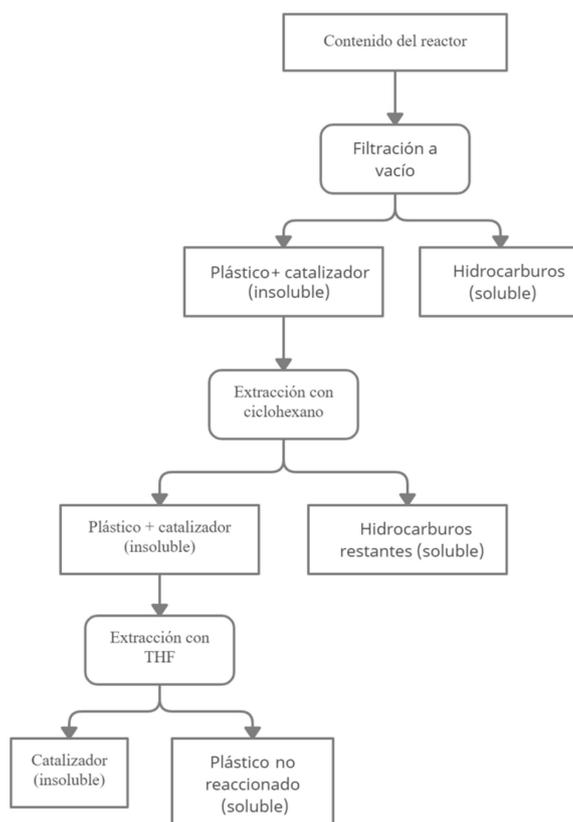


Figura 12. Representación esquemática de los métodos de separación utilizados para la separación de los productos de la reacción.

En primer lugar el contenido del reactor se filtra a vacío, sin ningún añadido para no contaminar la muestra. De esta filtración se obtienen una fase líquida, formada por hidrocarburos, y una fase sólida, con la que se continúa el proceso de separación. El sólido separado en la primera fase se extrae con ciclohexano (se añade ciclohexano con una cantidad máxima de 1/3 del líquido restante, calculado en función de la fase líquida filtrada anteriormente), para separar los hidrocarburos adsorbidos sobre el catalizador (fase líquida) y el plástico y el catalizador (fase sólida). La fase sólida procedente de esta primera extracción se introduce en la estufa durante 24 h para eliminar los restos de disolvente. Se lleva a cabo una segunda extracción con THF (donde la cantidad de THF que se añade es 20 veces la cantidad de plástico presente) (la cantidad de plástico se aproximará a la diferencia de masa entre el catalizador inicial y el sólido), y se separan el plástico no reaccionado (fase líquida) y el catalizador (fase sólida). La cantidad de plástico no reaccionado (en fase sólida) se determina por diferencia de pesada entre la anterior filtración y esta. El catalizador se lleva 24

h a la estufa para eliminar los posibles restos de disolvente y posteriormente se almacena para someterlo a los análisis correspondientes.

4.3.4. Análisis de productos

4.3.4.1. Análisis de productos gaseosos

La composición de los productos gaseosos se ha determinado por cromatografía de gases en un GC Agilent Technologies modelo 6890 dotado de: una columna capilar HP-PONA (longitud 50 m, diámetro 0,20 mm y espesor 0,50 μm), un detector de ionización de llama (FID) y una botella de CO_2 para trabajar a temperaturas criogénicas (-30°C) y de esta forma facilitar la separación de los compuestos. En la Tabla 3 se resumen las condiciones de operación.

Los productos gaseosos obtenidos se pueden dividir en CO_2 e hidrocarburos. La medida del CO_2 no ha podido llevarse a cabo ya que el equipo experimental para el análisis de gases del que se dispone no lo permite. Los productos hidrocarburos gaseosos obtenidos se agrupan según el intervalo de ebullición en dos *lumps* distintos, Dry Gas/Gases secos (DG) y Liquefied Petroleum Gases/Gases del Petróleo Licuados (LPG). La fracción DG está compuesta por metano y etano (C_1 y C_2 , respectivamente) mientras que el LPG está compuesto por C_3 y C_4 .

Tabla 3. Condiciones de operación del equipo de GC.

Sección	Variable	Valor
Horno	T_0 ($^\circ\text{C}$)	-30
	t_0 (min)	5
	R_1 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	15
	T_1 ($^\circ\text{C}$)	235
	t_1 (min)	1
	R_2 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	30
	T_2 ($^\circ\text{C}$)	275
	t_2 (min)	0
Inyector	T ($^\circ\text{C}$)	300
	P (bar)	0,85
	Caudal gas portador (mL/min)	96,6
	Relación de split	100:1
Detector FID	T ($^\circ\text{C}$)	320
	Caudal H_2 (mL/min)	40
	Caudal aire (mL/min)	450
	Caudal make up (mL/min)	20

4.3.4.2. Análisis de productos líquidos

La fracción líquida de los productos de reacción se analiza por destilación simulada para obtener la cantidad de las diferentes fracciones en función de sus intervalos de puntos de ebullición: nafta (35-216 °C), LCO (216-350 °C) y gasóleo pesado (HCO>350 °C).

El ensayo se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890) dotado de una columna semi-capilar DB-2887 (de longitud 10 m y diámetro interno 0,53 mm) y un detector FID. Las condiciones de operación del equipo empleado se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de operación del equipo de destilación simulada.

Sección	Variable	Valor
Horno	T ₀ (°C)	40
	t ₀ (min)	5
	R ₁ (°C/min)	10
	T ₁ (°C)	125
	t ₁ (min)	0
	R ₂ (°C/min)	5
	T ₂ (°C)	155
	t ₂ (min)	0
	R ₃ (°C/min)	10
	T ₃ (°C)	300
Inyector	T (°C)	350
	P (bar)	0,078
	Caudal gas portador (mL/min)	39,1
	Relación de split	2,5:1
Detector FID	T (°C)	320
	Caudal H ₂ (mL/min)	40
	Caudal aire (mL/min)	450
	Caudal make up (mL/min)	10,6

Los productos líquidos además se han analizado mediante cromatografía de gases bidimensional (GCxGC) en un Agilent Technologies modelo 7890A acoplado a un espectrómetro de masas inert XL. Este equipo dispone un inyector automático Agilent Technologies 7683B, dos columnas capilares: la primera no polar DB-5 MS J&W 122-5532 (longitud 30 m, diámetro 0,25 mm y espesor 0,25 µm) y la segunda polar HP INNOWAX (longitud 5 m, diámetro 0,25 mm y espesor 0,15 µm) y un detector de ionización de llama (FID). En la Tabla 5 se muestran las condiciones de operación del análisis.

Del análisis obtenido, los productos pueden agruparse en diferentes familias: parafinas, n-parafinas (n-P) e isoparafinas (i-P); naftenos (N); aromáticos de un anillo (Mono A); y aromáticos de dos (Di A) o más anillos (Poli A). No se han detectado compuestos oxigenados en el líquido de reacción obtenido para ninguna condición experimental ni alimentación.

Tabla 5. Condiciones de operación del equipo de GCxGC-MS.

Sección	Variable	Valor
Horno	T ₀ (°C)	40
	t ₀ (min)	5
	R ₁ (°C/min)	10
	T ₁ (°C)	260
	t ₁ (min)	22
Inyector	T (°C)	300
	P (bar)	1,6
	Caudal espiral 1 (mL/min)	0,75
	Caudal espiral 2 (mL/min)	30
	Relación de split	150:1
Detector FID	T (°C)	350
	Caudal H ₂ (mL/min)	20
	Caudal aire (mL/min)	450
	Caudal make up (mL/min)	25

4.3.4.3. Determinación de coque

La cantidad de coque depositado en el catalizador durante la reacción se determina mediante oxidación a temperatura programada en un equipo de termogravimetría (TPO). Los ensayos se realizan en una termobalanza TA Instruments TGA-Q 5000 acoplada en serie a un espectrómetro de masas ThermoStar de Balzers Instruments. Durante la combustión la TG registra las señales de masa, temperatura y derivada de la masa por lo que el contenido de coque se determina tanto por la pérdida de masa observada durante la combustión como integrando a lo largo del tiempo la señal de CO₂ del espectrómetro de masas.

El procedimiento de análisis es el siguiente: (i) se estabiliza la muestra a 100 °C y se barre con N₂, con un caudal de 50 mL/min; (ii) se calienta hasta 450 °C siguiendo una rampa de calentamiento de 5 °C/min; (iii) se mantiene la muestra a la temperatura indicada durante 30 minutos y bajada de nuevo hasta 100 °C; (iv) se cambia el gas de N₂ a aire, manteniendo el caudal y se calienta a 600 °C; (v) se mantiene la muestra durante 120 minutos a esa temperatura; (vi) por último, se enfría a temperatura ambiente con una rampa de 20 °C/min.

La cantidad de coque depositada durante la reacción se calcula mediante la integración de las curvas obtenidas para la TPO del catalizador, como se muestra para la temperatura y la presión en la Tabla 7 y Tabla 8, respectivamente.

4.4. ÍNDICES DE REACCIÓN

4.4.1. Conversiones

Un parámetro al que se le realiza un seguimiento es la conversión del VGO (Ecuación 3) que representa la conversión de la fracción pesada del VGO en compuestos menos pesados dentro del rango de ebullición de la nafta y el diesel:

$$X_{VGO} = \frac{m_{HCO\text{inicial}} - m_{HCO\text{final}}}{m_{HCO\text{inicial}}} \quad (3)$$

Por otro lado, para estimar el grado de conversión del plástico en hidrocarburos líquidos se utiliza la conversión de plástico, definida según la Ecuación 4:

$$X_{\text{plástico}} = \frac{m_{\text{plástico}\text{inicial}} - m_{\text{plástico}\text{final}}}{m_{\text{plástico}\text{inicial}}} \quad (4)$$

4.4.2. Rendimientos

El rendimiento de cada fracción se define según la Ecuación 5 como la relación de masa de cada fracción con la masa de alimentación total utilizada.

$$Y_i = \frac{m_i}{(m_{VGO} + m_{\text{plástico}})\text{inicial}} \quad (5)$$

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Las propiedades del catalizador PtPd/HY se han resumido en la Tabla 6. Como se observa en la Tabla 6, el catalizador contiene una textura predominantemente microporosa ($d_p = 7,9$ nm), la cual se atribuye al soporte que se utiliza como es la zeolita Y. Además contiene una gran superficie específica de $548 \text{ m}^2/\text{g cat}$. El volumen de microporo ($0,16 \text{ mL/g cat}$) es relativamente grande debido a la estructura predominantemente microporosa asociada a la zeolita empleada en el catalizador.

Tabla 6. Propiedades del catalizador.

Propiedades	Valor
Propiedades texturales	
S_{BET} ($\text{m}^2/\text{g cat}$)	548
V_{mic} (mL/g cat)	0,16
Diámetro medio de poro (nm)	7,9
Composición química (%m)	
Pt	0,44
Pd	0,5
Relación Si/Al	12
Acidez	
Acidez total ($\text{mmol NH}_3/\text{g cat}$)	464,8
Relación Brønsted/Lewis	0,98

En la Figura 13, se observa la representación de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 . Esta es una isoterma de tipo IV caracterizada por contener un ciclo de histéresis, como se puede observar. Éste se trata de un ciclo de histéresis de tipo H4, caracterizado por poseer una rama de adsorción muy pendiente cerca de la saturación, produciéndose la desorción a presiones intermedias y se asocia a materiales con poros estrechos, en forma de rendija, en el que hay una importante contribución de microporos, algo frecuente en carbones activados (Merino, 2011). Además, el catalizador presenta una gran capacidad de adsorción de N_2 a presiones relativamente bajas, lo cual se puede asociar a la distribución de tamaño de los poros del tipo micro-mesoporosos.

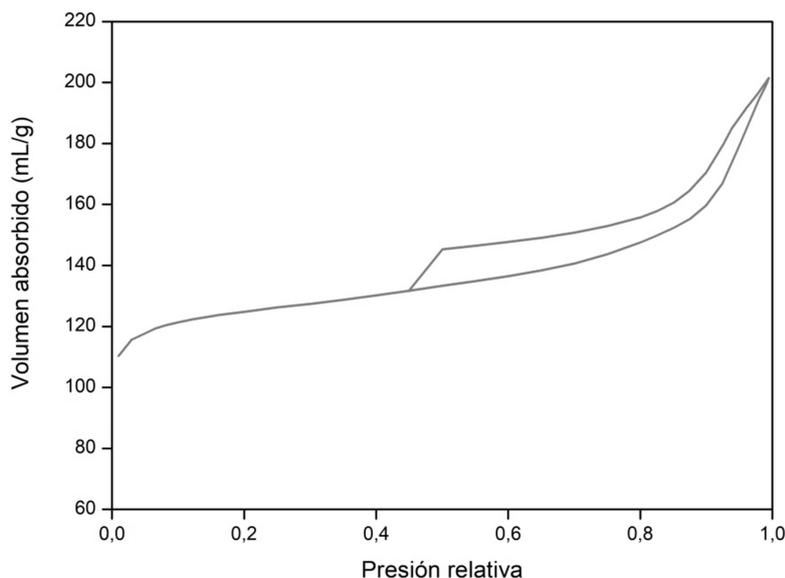


Figura 13. Representación de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador.

En lo que a la composición química se refiere, el catalizador tiene una relación Si/Al de 12 (Tabla 6), que se relaciona con la acidez del catalizador. El contenido metálico del catalizador medido por ICP (Tabla 6) se encuentra próximo al valor nominal 0,5-0,5 %m.

En cuanto a la acidez del catalizador, se trata de un catalizador de gran acidez, la cual se puede atribuir a la acidez propia del soporte del catalizador PtPd/HY. Este valor se aprecia especialmente al comparar este catalizador con otros preparados en el mismo laboratorio (Vela y cols., 2020). Cabe destacar además que este catalizador tiene una relación B/L menor que 1, por lo que en este catalizador predominan los centros ácidos Lewis frente a los centros ácidos Brønsted.

5.2.HIDROCRAQUEO DE PLÁSTICOS DISUELTOS EN VGO

5.2.1. Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura se ha estudiado en el rango de 400-440 °C utilizando PMMA y PET disueltos (al 10 %m) en VGO. Se va a analizar la distribución de productos obtenida así como la composición de la fracción líquida.

5.2.1.1. Conversión y rendimiento

En la Figura 14 se muestran los rendimientos y conversión obtenidos en el hidrocrackeo de PMMA/VGO y en la Figura 15 los obtenidos para el PET/VGO.

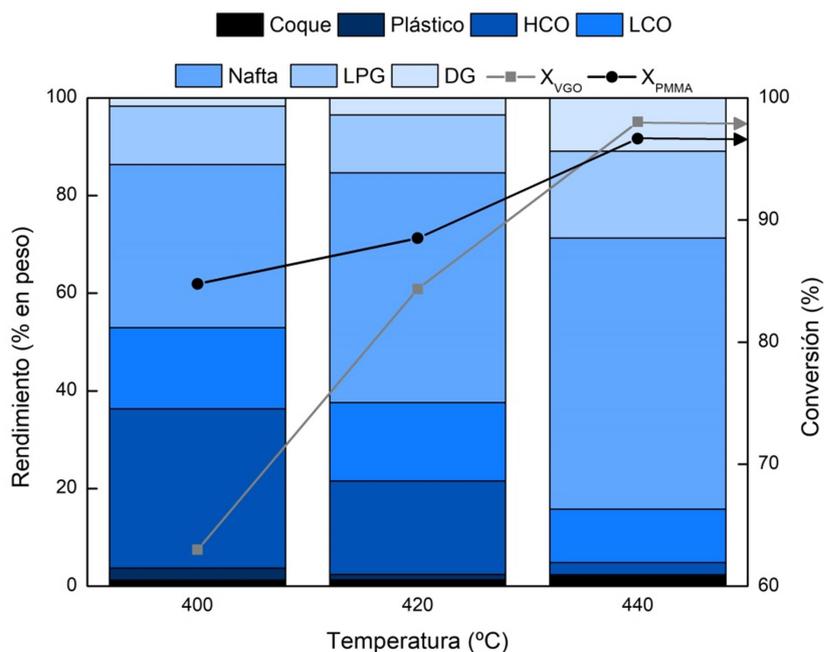


Figura 14. Efecto de la temperatura en el rendimiento y la conversión de la reacción PMMA/VGO. Condiciones de operación: presión, 80 bar; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; temperatura, 400-440 °C; catalizador, PtPd/HY.

Para el hidro craqueo de PMMA (Figura 14) con PMMA, se pueden observar, en líneas generales, que el aumento de la temperatura provoca un aumento de la conversión tanto de plástico como de VGO ya que disminuye la fracción HCO. A 400°C se obtiene una baja conversión de VGO (63,0 %) pero una conversión relativamente elevada del plástico (84,8 %). Al aumentar la temperatura de 400 a 420 °C, la conversión se eleva desde 63,0 a 84,4 %, aumentando el rendimiento de la nafta (de 33,4 a 47,1 %m) como de DG (de 1,7 a 3,5 %m) con su correspondiente disminución de HCO (de 32,6 a 19,2 %m). La fracción de LCO se mantiene prácticamente constante, lo que revela su condición de producto intermedio en el esquema de reacción. La conversión de plástico, por su parte, se eleva hasta 88,5 %.

Al aumentar a 440 °C se produce el sobrecraqueo de la nafta produciéndose grandes rendimientos de productos gaseosos, DG (de 3,5 a 10,9 %m) y LPG (de 11,8 a 17,8 %m) y siendo la nafta el principal producto a esta temperatura (55,5 %m). Disminuyen tanto la fracción de LCO (de 16,0 a 10,9 %m) y HCO (de 19,2 a 2,5 %m). Esta considerable disminución del HCO se ve reflejada en conversión del VGO, la cual aumenta considerablemente con el aumento de temperatura de 420 a 440 °C (de 84,4 a 98,0 %). El rendimiento de ceras, por su parte, disminuye desde 2,5 a 0,3 %m, reflejado en el aumento de la conversión del PMMA (de 88,5 a 96,7 %), debido a que al aumentar la temperatura, se consigue una mayor actividad tanto de craqueo térmico como catalítico (Martinez-Grimaldo y cols., 2014), afectando a las corrientes pesadas y provocando la disminución de sus rendimientos. En los resultados obtenidos se puede observar como hay una mayor preferencia de formación en la nafta frente al LCO, ya que en las condiciones de reacción se favorecen las reacciones de craqueo que conllevan la desaparición del LCO. Además, la alta actividad de craqueo desplaza el equilibrio termodinámico de la hidrogenación, provocando una mayor

actividad de hidrogenación de los compuestos aromáticos del LCO y su posterior ruptura de anillo (Gutiérrez y cols., 2012). Además, las altas temperaturas favorecen la ruptura de las macrocadenas de plástico en cadenas más ligeras dentro del rango de ebullición de la nafta.

El rendimiento de coque, por su parte, también aumenta al aumentar la temperatura. Esto es lógico ya que las altas temperaturas favorecen las reacciones de condensación (deshidrogenación) formando estructuras poliaromáticas que son los intermedios del coque.

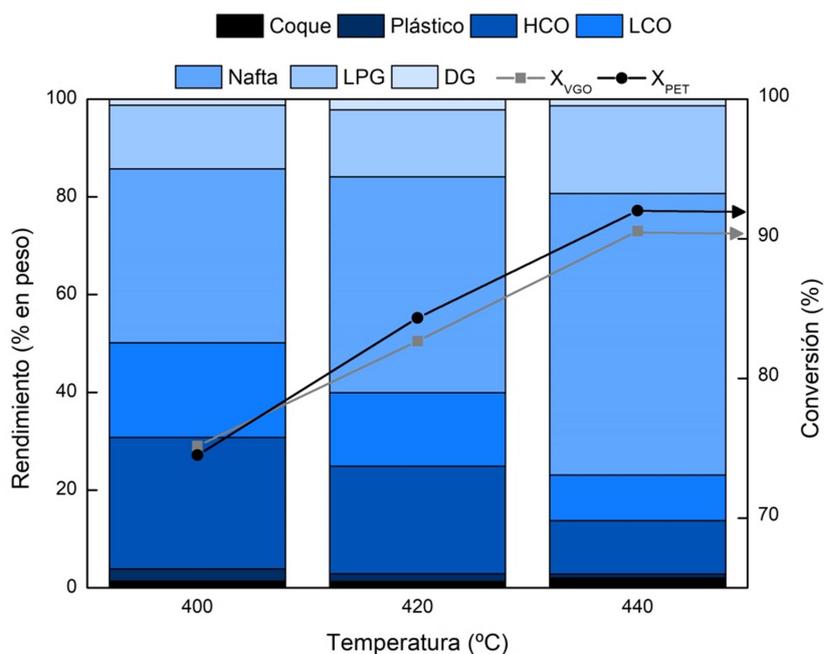


Figura 15. Efecto de la temperatura en el rendimiento y la conversión de la reacción PET/VGO. Condiciones de operación: presión, 80 bar; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; temperatura, 400-440 °C; catalizador, PtPd/HY.

En el hidrocrqueo de PET/VGO, Figura 15, se observa la misma tendencia que en el hidrocrqueo de PMMA/VGO, la temperatura favorece ambas conversiones. Al aumentar la temperatura de 400 a 420 °C se aprecia el aumento de la nafta (de 35,6 a 44,2 %m) mientras que el LCO y el HCO disminuyen (de 19,4 a 15,0 %m y del 26,9 a 22,0 %m, respectivamente). Un aumento posterior de la temperatura produce un aumento de los productos gaseosos (LPG de 13,7 a 18,0 %m) y también de la nafta (de 44,2 a 57,6 %m), mientras disminuyen de mayor manera el LCO (de 15,0 a 9,3 %m) y el HCO (de 22,0 a 11,0 %m) en este caso. La conversión del VGO aumenta de 75,2 a 90,6 %.

Cuando se aumenta la temperatura de 400 a 440 °C el rendimiento de ceras disminuye considerablemente (de 2,6 a 0,8 %m) lo cual implica un aumento de la conversión del PET de 74,5 a 92,0 %. Si comparamos los resultados obtenidos con ambas alimentaciones se obtiene menores conversiones del plástico para todas las temperaturas y una menor conversión del VGO a 440°C (90,6 %) cuando se emplea PET.

En el caso del PMMA, el *lump* más ligero, como es el DG tiene a todas las temperaturas un mayor rendimiento que en el caso del PET. También es remarcable que en el caso del PMMA el rendimiento de LCO es menor a 400 °C pero mayor en temperaturas superiores, mientras que el rendimiento del HCO sufre el cambio contrario, siendo mayor a 400 °C y menor a 420 y 440 °C. Debida a su estructura o aromática, el PMMA es un plástico más fácil de hidroprocesar ya que no requiere de hidrogenación del anillo aromático presente en el PET por lo que cuando se utiliza PMMA con ello una mayor disminución de las fracciones pesadas.

Como ocurría con el PMMA, en este caso es también evidente el efecto de la temperatura en el rendimiento del coque ya que al aumentar la temperatura aumenta el rendimiento del mismo.

5.2.1.2. Composición de la fracción líquida

5.2.1.2.1. Composición de la nafta

Se ha estudiado el efecto de la temperatura pero sobre la composición de la nafta, ya que es el producto mayoritario en las reacciones. La composición se puede observar en la Figura 16, alimentación de PMMA/VGO, y Figura 17, alimentación con PET/VGO, para las distintas temperaturas empleadas.

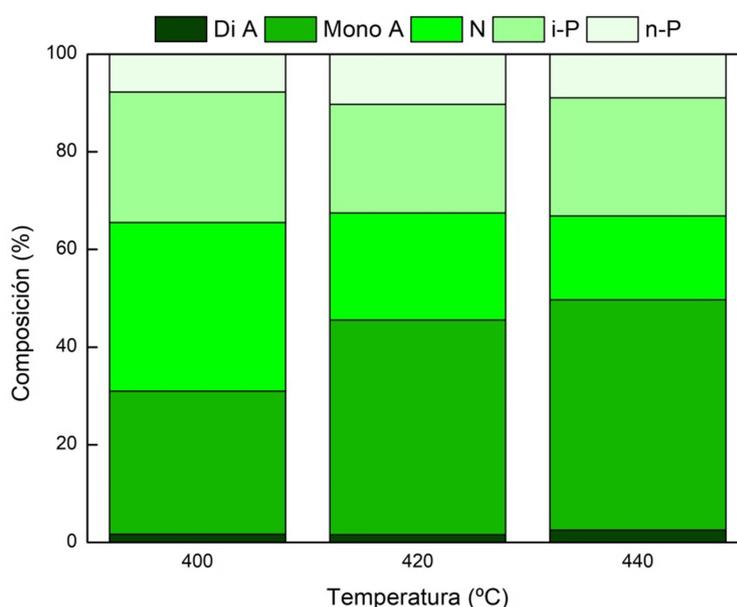


Figura 16. Efecto de la temperatura en la composición de la nafta de la reacción PMMA/VGO. Condiciones de operación: presión, 80 bar; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; temperatura, 400-440 °C; catalizador, PtPd/HY.

Cuando se hidrocrackea PMMA/VGO (Figura 16) al aumentar la temperatura de reacción de 400 a 440 °C las n-parafinas (de 7,7 a 8,9 %), los diaromáticos (de 1,7 a 2,6 %) y las isoparafinas (de 26,8 a 24,2 %) se mantienen en valores similares para las tres temperaturas. En el caso de los naftenos (de 34,5 a 17,2 %) se produce una disminución remarcable traducida en un aumento de monoaromáticos (de 29,3 a 47,1 %). Este hecho se debe a que las

reacciones de HDA son exotérmicas por lo que se ven desfavorecidas al trabajar a altas temperaturas altas, como en este caso. La desaromatización en hidrocrqueo se lleva a cabo mediante el mecanismo de *ring opening*. Debido a que la reacción se lleva a cabo en presencia de hidrógeno, se produce una hidrogenación de aromáticos que alcanza su punto óptimo en una temperatura cercana a 380 °C. Para temperaturas superiores se favorecen las reacciones de deshidrogenación. Es por esto que a pesar de que la concentración de nafta aumenta, el cual es un resultado buscado, una gran parte de su composición está formada por aromáticos, efecto indeseado de la reacción.

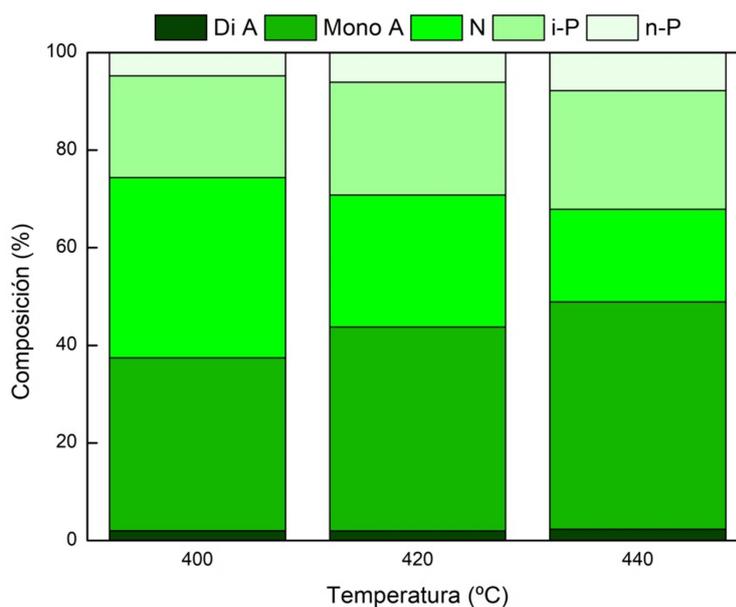


Figura 17. Efecto de la temperatura en la composición de la nafta de la reacción PET/VGO. Condiciones de operación: presión, 80 bar; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; temperatura, 400-440 °C; catalizador, PtPd/HY.

En el caso del PET (Figura 17), se mantienen valores similares en los diaromáticos (de 2,0 a 2,3 %) y disminuyen los naftenos (de 36,9 a 19,0 %) al igual que en el caso del PMMA. Pero esta disminución, de forma distinta a la reacción PMMA/VGO, produce un aumento en la concentración de monoaromáticos (de 35,4 a 46,6 %) y también de parafinas, tanto n-parafinas (de 4,8 a 7,8 %) como isoparafinas (de 20,8 a 24,3 %). Esto se puede atribuir a un desplazamiento en el equilibrio de la reacción de hidrogenación de los aromáticos de forma que, a pesar de que el monómero del PET (monoaromático) se puede estar hidrogenando dando lugar a naftenos y craqueándose posteriormente.

Como se puede observar, las mayores diferencias entre ambas alimentaciones son que en el caso del PMMA las isoparafinas disminuyen mientras que en el caso del PET aumentan, a pesar de que el monómero del PMMA es una isoparafina. Esto puede demostrar que la conversión de este plástico sea superior y se convierta directamente en compuestos de las fracciones más ligeras. La segunda es que los monoaromáticos en el PMMA sufren un mayor aumento que en el caso del PET, lo cual puede deberse a la hidrogenación del PET dando

lugar a naftenos o parafinas, lo cual se verá reflejado con mayor claridad en el estudio de la presión sobre ambas alimentaciones.

5.2.1.2.2. Composición del LCO

En las gráficas siguientes se puede observar la variación de la composición de LCO con las tres distintas temperaturas estudiadas. La Figura 18 muestra los resultados de la reacción PMMA/VGO y la Figura 19 los de la reacción con PET.

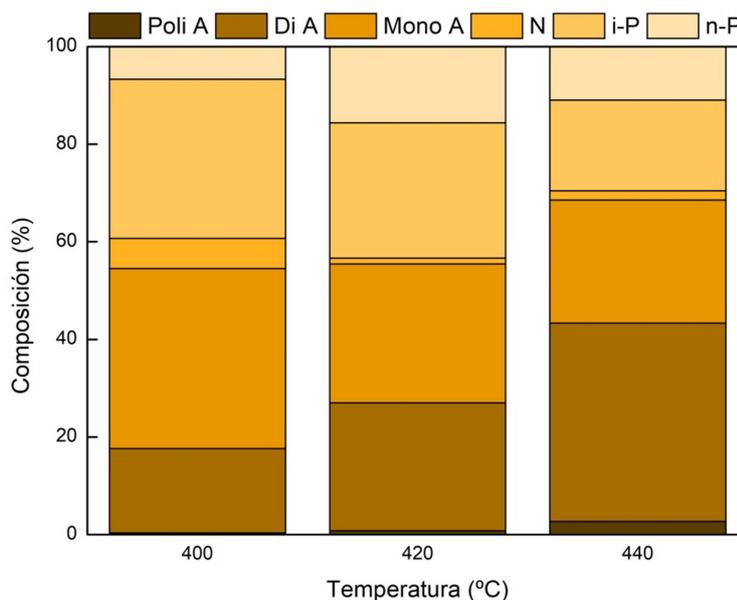


Figura 18. Efecto de la temperatura en la composición del LCO de la reacción PMMA/VGO. Condiciones de operación: presión, 80 bar; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; temperatura, 400-440 °C; catalizador, PtPd/HY.

En el hidrocrqueo de PMMA/VGO (Figura 18), al aumentar la temperatura desde 400 a 440 °C, se aprecia que las n-parafinas aumentan (de 6,7 a 11,0 %), pasando por un máximo a 420 °C (15,6 %), mientras que las isoparafinas disminuyen notablemente (de 32,6 a 18,6 %). Los naftenos, al igual que en el caso de la nafta, disminuyen considerablemente (de 6,2 a 1,9 %), y los monoaromáticos disminuyen (de 36,9 a 25,3 %) en contraposición a los diaromáticos (de 17,3 a 40,6 %) y los poliaromáticos (de 0,3 a 2,7 %) que aumentan. Estos resultados evidencian que, debido al aumento de temperatura, en el caso del LCO se favorece la formación de anillos aromáticos más grandes (reacciones de condensación), tanto diaromáticos como poliaromáticos, aunque estos últimos en menor medida. Por un lado, estos pasan de la fracción del HCO a la fracción del LCO por el craqueo de los compuestos poliaromáticos más pesados del HCO debido a la mayor reactividad de éstos. Por otro lado, cuando aumenta la temperatura existe un desplazamiento del equilibrio de hidrogenación de aromáticos, favoreciéndose las reacciones de deshidrogenación. De esta forma, al contrario que en el caso de la nafta, la composición del LCO está principalmente formada por compuestos aromáticos de dos anillos. Además, la concentración de parafinas a la temperatura más alta, a pesar de que el craqueo se ve favorecido por la temperatura, es la más baja de las tres temperaturas. Una razón que explica este fenómeno es debido al aumento de temperatura

de 420 a 440 °C, intervalo en el cual el rendimiento de la reacción cambia y hay una disminución de LCO. Es por ello que parte de esas parafinas que vemos presentes a temperaturas más bajas, al aumentarla, por el craqueo, pasan del LCO a grupos más ligeros como, principalmente, los gases. Además, la presencia metálica en el catalizador sumado a su gran acidez podrían producir un tipo de reacciones llamadas deshidrociclación, que aunque no son habituales en hidrocrqueo, se podrían dar de forma que las parafinas se ciclan y, por el equilibrio desfavorecido, dan lugar a aromáticos (Ali y cols., 2001; Munir y cols., 2018).

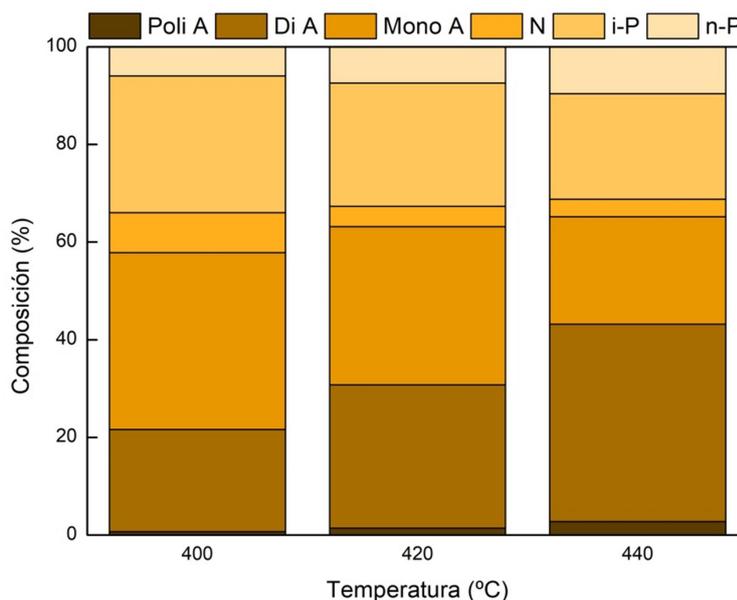


Figura 19. Efecto de la temperatura en la composición del LCO de la reacción PET/VGO. Condiciones de operación: presión, 80 bar; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; temperatura, 400-440 °C; catalizador, PtPd/HY.

Los resultados obtenidos para el PET (Figura 19) son similares a los obtenidos con el PMMA. En el caso de las parafinas, las n-parafinas aumentan (de 6,0 a 9,6 %) y las isoparafinas disminuyen (de 28,0 a 21,6 %). Los naftenos de igual forma disminuyen (8,2 a 3,6 %), y en el caso de los aromáticos se observa también una tendencia similar. Los monoaromáticos disminuyen (de 36,2 a 22,0 %) y tanto los diaromáticos (de 20,9 a 40,4 %) como los poliaromáticos (de 0,7 a 2,8 %) aumentan, aunque los primeros de forma más considerable. Al igual que se ha concluido en el caso del plástico PMMA, un aumento de temperatura en estas condiciones favorece la formación de aromáticos de dos o más anillos y en el caso de las parafinas, a la temperatura de 440 °C se pueden dar las reacciones de deshidrociclación, haciendo disminuir las parafinas las cuales se ciclan formando aromáticos, especialmente diaromáticos como se puede observar.

Comparando los resultados obtenidos se puede observar como en el caso del PMMA se produce una mayor disminución de isoparafinas al aumentar la temperatura, traducidas en un mayor aumento de diaromáticos que en el caso del PET, lo cual puede ser debido a, como se ha explicado en ambos casos, las reacciones de deshidrociclación.

5.2.1.3. Coque

A continuación, se estudia la influencia que tiene la temperatura y la alimentación sobre la deposición de coque en el catalizador. En la Figura 20 se muestran los resultados del ensayo de TPO para la mezcla PMMA/VGO. Los resultados obtenidos para el PET/VGO son similares.

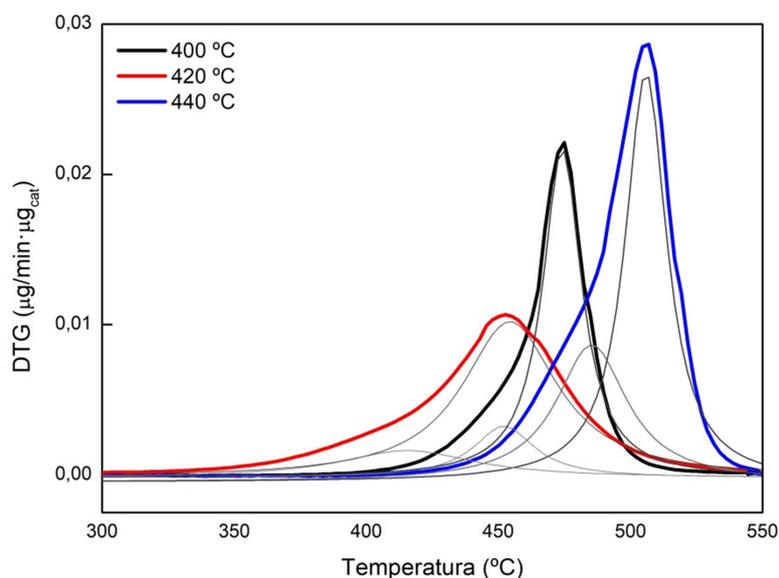


Figura 20. Curvas obtenidas para la TPO del catalizador utilizado en el hidrocrackeo de PMMA/VGO junto con sus deconvoluciones. Condiciones de operación: presión, 80 bar; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; temperatura, 400-440 °C; catalizador, PtPd/HY.

Con la integración de las curvas de la TPO se obtienen los valores de la cantidad de coque depositada para ambos plásticos, según se muestra en la Tabla 7:

Tabla 7. Cantidad depositada de coque en cada plástico para cada temperatura de reacción.

	400 °C	420 °C	440 °C
PMMA	13,5 %m	15,2 %m	21,4 %m
PET	13,9 %m	14,6 %m	20,7 %m

Como se puede observar en los resultados de la Tabla 7, la cantidad depositada de coque aumenta claramente al aumentar la temperatura para ambas alimentaciones. En el caso del PMMA/VGO la cantidad de coque depositada es del 13,5 %m a 400 °C, de 15,2 %m a 420 °C y de 21,4 %m a 440 °C. Para el caso del PET/VGO es del 13,9 %m a 400 °C, de 14,6 %m a 420 °C y de 20,7 %m a 440 °C. En ambos casos existe un aumento de la cantidad de coque depositada al aumentar la temperatura, que es más importante cuando la temperatura aumenta desde 420 a 440 °C. Este hecho se debe a que el aumento de la temperatura favorece las

reacciones de deshidrogenación y por ello se forman poliaromáticos, los cuales son los precursores del coque al quedarse dentro de los poros de la zeolita y cuanto mayor es la temperatura, mayor importancia tienen estas reacciones de condensación.

Por su parte, el tipo de plástico parece no tener influencia en el rendimiento de coque obtenido, ya que para ambos plásticos se han obtenido rendimientos similares de coque a todas las temperaturas.

En las curvas TPO obtenidas (Figura 20) se observa la presencia de un hombro (más notable a la temperatura de reacción más alta, 440°C). Este hecho se puede asociar a la presencia de dos tipos de coque, tipo I y tipo II (Castaño y cols., 2012). El tipo I corresponde a un coque con menor condensación de aromáticos y menos desarrollado, debido a la adsorción reversible de aromáticos. El coque de tipo II es debido a la formación de poliaromáticos que conducen a la desactivación del catalizador (Bartholomew y Farrauto, 2010). Se ha calculado la cantidad de cada tipo de coque para cada temperatura (Tabla 8) obteniéndose valores de 19,6 %m de tipo I y 80,4 %m de tipo II a 400 °C, de 19,7 %m de tipo I y 80,3 %m de tipo II a 420 °C y 36,3 %m de tipo I y 63,7 %m de tipo II a 440 °C. Así, pues, en todos los casos el mayor porcentaje de coque corresponde a coque tipo II. Sin embargo, la cantidad de coque tipo II disminuye con la temperatura, de alrededor de 80 % a 400 y 420 °C hasta alrededor del 60 % para temperaturas de 440 °C, y la que coque tipo I, por su parte, aumenta. Por otro lado, los máximos de combustión para ambos tipos de coque varían en función de la temperatura de reacción. La menor temperatura de combustión para ambos coques la encontramos para la reacción a 420 °C, y estos máximos se encuentran desplazados hacia mayores temperaturas de combustión cuando la temperatura de reacción es de 440 °C, lo cual indica que a altas temperaturas el coque formado es más aromático y evolucionado que el formado a 400 y 420 °C.

Tabla 8. Cantidad depositada de cada tipo de coque en el PMMA para cada temperatura de reacción.

	400 °C	420 °C	440 °C
Tipo I	19,6 %m	19,7 %m	36,3 %m
Tipo II	80,4 %m	80,3 %m	63,7 %m

5.2.2. Efecto de la presión

Al igual que con la temperatura, el efecto de la presión sobre los rendimientos, las conversiones, las concentraciones y la deposición de coque se ha analizado en el hidrocrqueo de las mezclas PMMA/VGO y PET/VGO.

5.2.2.1. Conversión y rendimiento

En la Figura 21, reacción PMMA/VGO, y la Figura 22, reacción PET/VGO, se puede observar la evolución de los rendimientos y las conversiones de cada producto de las distintas alimentaciones para las diferentes presiones estudiadas.

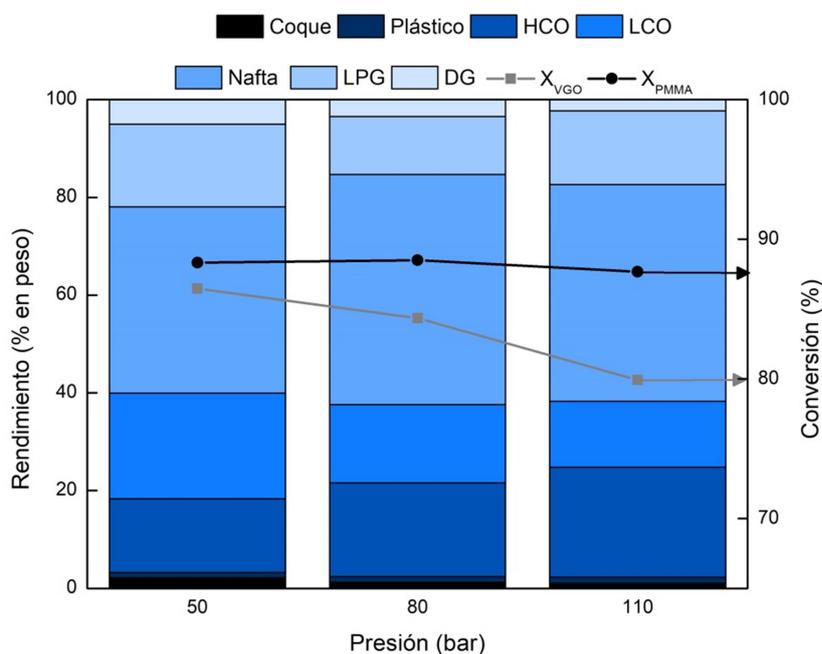


Figura 21. Efecto de la presión en el rendimiento y la conversión de la reacción PMMA/VGO. Condiciones de operación: temperatura, 420 °C; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; presión, 50-110 bar; catalizador, PtPd/HY.

Observando la Figura 21 perteneciente a la reacción con PMMA, se pueden apreciar los cambios en los rendimientos al aumentar la presión de 50 a 80 bar. Los *lumps* más ligeros disminuyen como son DG (de 5,0 a 3,5 %m) y LPG (de 16,9 a 11,8 %m). En el caso de la nafta se produce un aumento (de 38,1 a 47,1 %m) al cual se le suma una disminución de LCO (de 21,6 a 16,0 %m) y un aumento del HCO (de 15,1 a 19,2 %m). Con este aumento de presión el coque también disminuye (de 2,2 a 1,3 %m). Al aumentarla a 110 bar, el DG disminuye (de 3,5 a 2,3 %m) mientras que el LPG aumenta (de 11,8 a 15,1 %m). La nafta también aumenta (de 47,1 a 44,3 %m) pero tanto el LCO (de 16,0 a 13,5 %m) como el HCO (de 19,2 a 22,5 %m) mantiene la tendencia. El aumento del rendimiento de HCO, como la disminución de la conversión del VGO con la presión (de 86,5 a 80,0 %), se puede explicar debido a la mayor saturación de los centros metálicos del catalizador al aumentar la presión, debido a los reactantes (P. Castaño y cols., 2006). La conversión del plástico se mantiene prácticamente constante con el aumento de presión (de 88,3 a 87,7 %) igual que el rendimiento de ceras que apenas cambia tampoco (de 1,1 a 1,2 %m). Esto puede deberse a que, pese a que el aumento de temperatura favorece su craqueo, el aumento de presión no causa mucho efecto ya que el plástico, al no ser olefínico, no necesita una etapa de hidrogenación para saturar dobles enlaces. El cambio en las tendencias del LPG y la nafta se podría explicar debido a que al aumentar la presión se produce una mayor hidrogenación y

posterior craqueo de los compuestos de la fracción nafta y ésta disminuye. De esta forma se alcanza una zona de sobrecraqueo donde los productos prioritarios son las fracciones gaseosas, siendo en este caso el LPG. También se ve una clara preferencia de formación de la fracción líquida frente a la fracción gaseosa con el aumento de la presión (Gutiérrez, 2010).

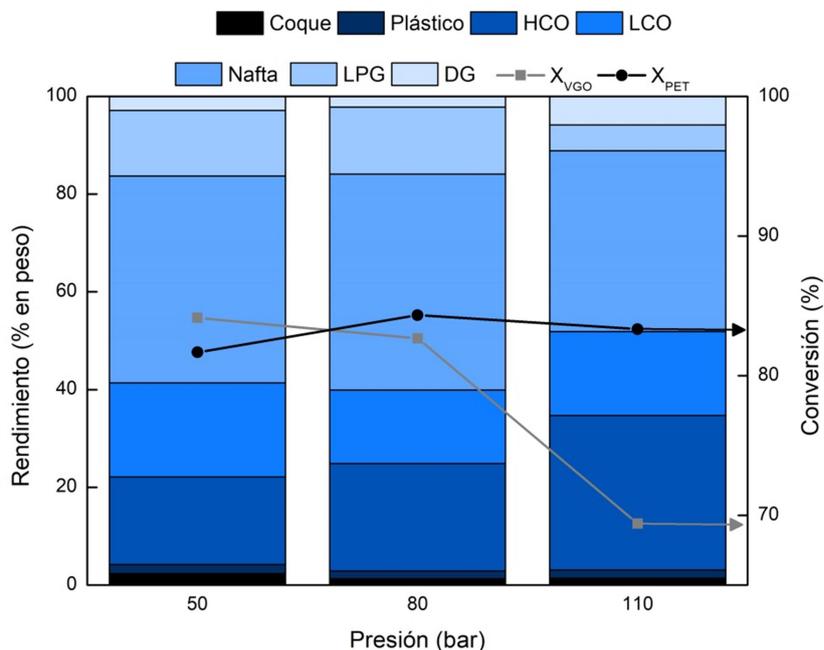


Figura 22. Efecto de la presión en el rendimiento y la conversión de la reacción PET/VGO. Condiciones de operación: temperatura, 420 °C; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; presión, 50-110 bar; catalizador, PtPd/HY.

Para el hidrocrqueo de PET/VGO (Figura 22), al aumentar la presión de 50 a 80 bar el rendimiento del DG disminuye ligeramente (de 2,9 a 2,2 %m) mientras que el del LPG aumenta también ligeramente (de 13,4 a 13,7 %m). La nafta aumenta también (de 42,3 a 44,2 %m) mientras que el LCO disminuye (de 19,2 a 15,0 %m) y el HCO aumenta (de 17,9 a 22,0 %m). El coque, igual que en la reacción PMMA/VGO, disminuye (de 2,4 a 1,3 %m) haciendo evidente la disminución de la fracción sólida por la presión y la mejora en la actividad del catalizador, ya que al haber una mayor hidrogenación, no evoluciona hacia estructuras condensadas. Al aumentar la presión de reacción a 110 bar se producen cambios en las tendencias de los rendimientos. El DG aumenta (de 2,2 a 5,9 %m) mientras que el LPG disminuye (de 13,7 a 5,3 %m), ambos considerablemente. La nafta también disminuye (de 44,2 a 37,0 %m) y tanto el LCO (de 15,0 a 17,2 %m) como el HCO (de 22,0 a 31,6 %m) aumentan. El gran aumento del HCO se refleja en la disminución de la conversión del VGO (de 84,1 a 69,4 %). En cambio, el rendimiento de ceras disminuye ligeramente (de 1,8 a 1,7 %m) y eso se refleja en un ligero aumento de la conversión del PMMA (de 81,7 a 83,3 %). De esta forma se puede ver como un aumento de la presión favorece el aumento de la fracción líquida (Gutiérrez, 2010), lo que permite entender que se obtengan resultados contrarios al caso en el que se aumenta la temperatura de reacción. Este aumento de la fracción líquida frente a la fracción gaseosa, hace de la presión un parámetro de reacción a tener en cuenta.

Comparando ambas alimentaciones se puede apreciar como hay una mayor conversión en el caso de la reacción de PMMA/VGO, sin embargo, al aumentar la presión la conversión del PET aumenta y la del PMMA se mantiene prácticamente constante. Esto puede ser debido a las diferencias entre las moléculas de ambos plásticos, donde el PET parte de una molécula aromática que necesitaría un proceso de hidrogenación para convertirse, como se verá al analizar las fracciones líquidas. En cuanto a los rendimientos se puede apreciar como la nafta aumenta en el primer caso mientras que en la reacción con PET el aumento principal se produce en el HCO.

5.2.2.2. Composición de la fracción líquida

5.2.2.2.1. Composición de la nafta

La composición se puede observar en la Figura 23 de la reacción PMMA/VGO y en la Figura 24 de la reacción PET/VGO, para las distintas presiones empleadas.

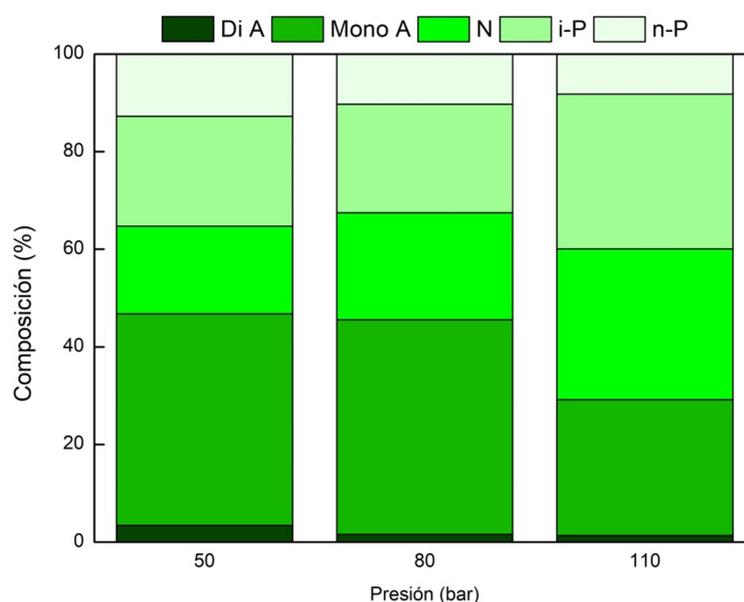


Figura 23. Efecto de la presión en la composición de la nafta de la reacción PMMA/VGO. Condiciones de operación: temperatura, 420 °C; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; presión, 50-110 bar; catalizador, PtPd/HY.

Para el hidrocrqueo de PMMA/VGO (Figura 23), se puede observar claramente como las n-parafinas disminuyen (de 12,7 a 8,2 %) mientras que las isoparafinas aumentan alcanzando un alto porcentaje (de 22,5 a 31,7 %). Esta diferencia de n-parafinas e isoparafinas proviene de la composición del plástico empleado, ya que en el caso del PMMA el hidrocrqueo favorece la formación de isoparafinas (Kaminsky y cols., 2004). Además, la mezcla de VGO con el PMMA favorece la isomerización, provocando la formación de más isoparafinas y una disminución de n-parafinas. De igual forma los naftenos también aumentan considerablemente (de 18,0 a 30,9 %) y los aromáticos disminuyen. Los monoaromáticos sufren un mayor descenso (de 43,3 a 27,8 %) y la bajada de los diaromáticos en comparación es mínima (de 3,4 a 1,3 %). Al contrario que en el caso con la temperatura, los monoaromáticos sufren un fuerte descenso, debido al *ring opening* mencionado

anteriormente. Gracias al aumento de la presión, se produce una saturación de los anillos aromáticos, provocando la disminución mencionada de aromáticos (Sánchez y Ancheyta, 2007) y el aumento de naftenos y parafinas.

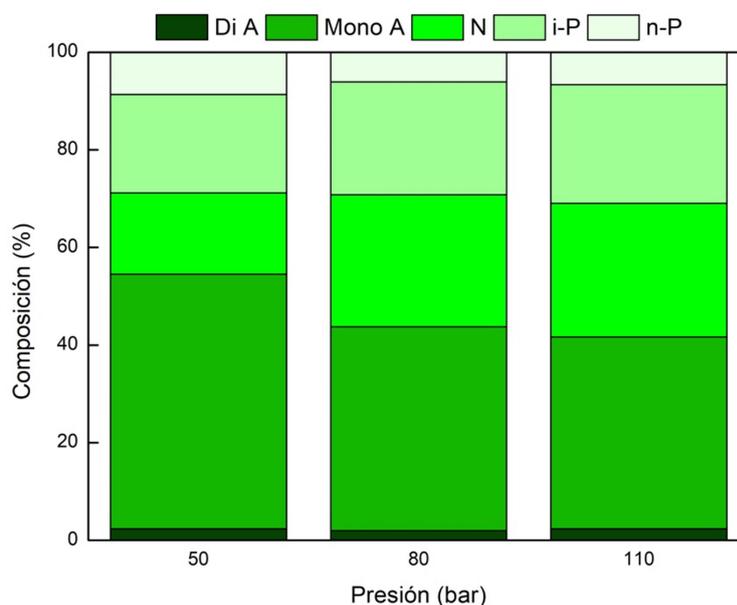


Figura 24. Efecto de la presión en la composición de la nafta de la reacción PET/VGO. Condiciones de operación: temperatura, 420 °C; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; presión, 50-110 bar; catalizador, PtPd/HY.

Observando la Figura 24, perteneciente a la reacción con PET, se pueden apreciar cambios similares pero de forma menos marcada. En el caso de la parafinas, las n-parafinas disminuyen de igual manera (de 8,7 a 6,6 %) y las isoparafinas aumentan (de 20,2 a 24,3 %). Al igual que en el caso anterior, las isoparafinas aumentan pero en este caso no se debe al monómero del plástico, por ello el aumento de isoparafinas con la presión se debe a la reacción del VGO (Gutiérrez, 2010). Y de forma similar los naftenos aumentan (de 16,6 a 27,4 %) y los monoaromáticos disminuyen considerablemente (de 52,2 a 39,3 %). La concentración de diaromáticos, en este caso, se mantiene prácticamente constante (de 2,4 a 2,4 %). Además de que las tendencias con ambos plásticos son similares, se puede observar que en relación al apartado anterior sobre el efecto de la temperatura, los cambios son contrarios. Al aumentar la presión, la concentración de naftenos aumenta, mientras que al aumentar la temperatura ésta disminuye. De igual forma se puede apreciar en la concentración de monoaromáticos, la cual al aumentar la presión disminuye debido a la desaromatización mediante el *ring opening* como se había anticipado anteriormente, pero al aumentar la temperatura su concentración aumenta. Igual que en el caso de la reacción PMMA/VGO, el aumento de presión produce un mayor craqueo provocando un cambio de concentraciones en los *lumps*. En la reacción PET/VGO dichos cambios son menores debido a que la conversión del plástico es menor en comparación a la reacción con PMMA.

Al comparar ambas alimentaciones se aprecia como en la reacción de PMMA/VGO se producen cambios más remarcables tanto en las parafinas (n-parafinas e isoparafinas) como en naftenos y aromáticos. Sin embargo, el aumento de presión no debería influir en la

conversión de estas moléculas puesto que no tienen más dobles enlaces, por lo que las diferencias podrían deberse a error experimental más que a cambios en los rendimientos.

5.2.2.2.2. Composición del LCO

La variación de la composición de LCO se puede observar en la Figura 25, de la alimentación con PMMA, y en la Figura 26, de la alimentación con PET, a continuación:

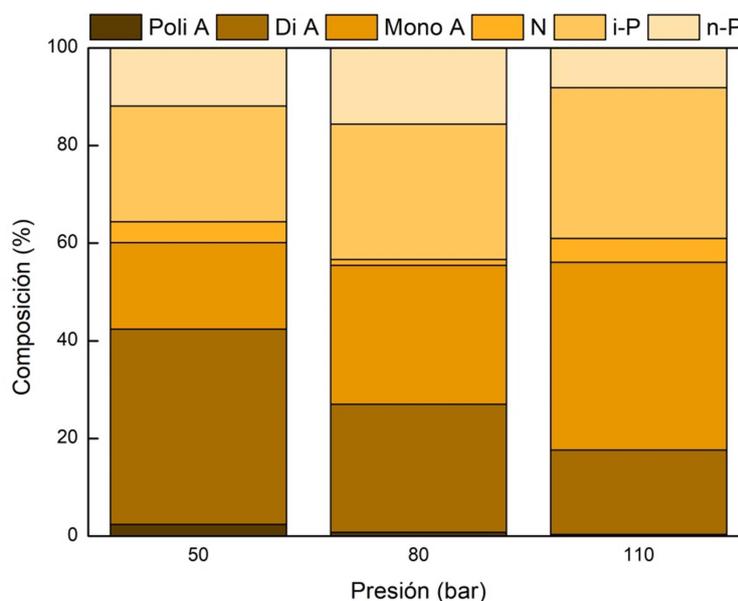


Figura 25. Efecto de la presión en la composición del LCO de la reacción PMMA/VGO. Condiciones de operación: temperatura, 420 °C; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; presión, 50-110 bar; catalizador, PtPd/HY.

En el primer caso, Figura 25, perteneciente a la reacción con el plástico PMMA, se puede observar como tiene gran efecto en la concentración de parafinas y aromáticos. En primer lugar, se puede apreciar como en el caso del nafteno la concentración se mantiene similar al aumentar la presión de 50 a 110 bar (de 4,3 a 4,9 %). En el caso de las parafinas, las n-parafinas disminuyen (de 11,9 a 8,2 %), pero se observa un máximo a 80 bar de 15,6 %, mientras que las isoparafinas aumentan con cada aumento de presión (de 23,7 a 30,9 %), lo cual se puede explicar debido al monómero del plástico empleado en la reacción, ya que es una isoparafina. En el grupo de los aromáticos, los compuestos de 1 anillo aumentan (de 17,8 a 38,5 %) mientras que los compuestos de 2 anillos (de 40,0 a 17,3 %) y más de dos anillos (de 2,4 a 0,3 %) disminuyen, siendo de mayor consideración la disminución de los diaromáticos. Este proceso se ha observado con anterioridad en procesos de hidrodearomatización (HDA), donde se demuestra que los monoaromáticos tienen un mayor orden de magnitud de la hidrogenación, razón por la cual su concentración es superior (Peng y cols., 2016). El cambio de 80 a 110 bar, donde se observan máximos y mínimos, coincide con una reducción de rendimiento del LCO, el cual se traduce en un aumento de nafta y gases. Dado que las parafinas son más fáciles de romper durante el craqueo y que el aumento de presión favorece el craqueo, se puede explicar esta disminución repentina de n-parafinas, la

cual provoca un aumento de concentración de los aromáticos más favorecidos como son los monoaromáticos.

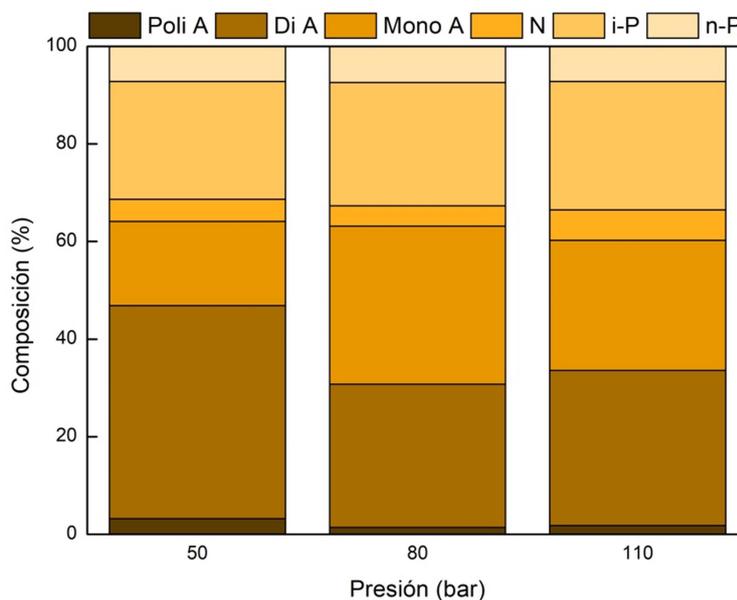


Figura 26. Efecto de la presión en la composición del LCO de la reacción PET/VGO. Condiciones de operación: temperatura, 420 °C; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; presión, 50-110 bar; catalizador, PtPd/HY.

En la Figura 26, que muestra la influencia de la presión sobre la composición del LCO de los productos de reacción de la mezcla PET/VGO, hay cambios parecidos al caso anterior pero de forma menos clara. Los naftenos aumentan ligeramente (de 4,6 a 6,2 %) y las parafinas mantienen valores muy similares, las n-parafinas apenas varían (de 7,2 a 7,2 %) y las isoparafinas aumentan (de 24,1 a 26,4 %). En el caso de los aromáticos se puede ver como los cambios siguen la tendencia de la reacción con PMMA. Mientras que los monoaromáticos aumentan (de 17,2 a 26,7 %), tanto el de los diaromáticos (de 43,7 a 31,8 %) como el de los poliaromáticos (de 3,2 a 1,8 %) disminuyen. Al igual que en el caso de la reacción PMMA/VGO, el mayor orden de magnitud de la hidrogenación de los monoaromáticos frente a compuestos de más anillos provoca una mayor concentración de monoaromáticos (Calemma y cols., 2010; Peng y cols., 2016). Además, debido a la alta presión a la que se lleva a cabo la reacción y que el plástico es un monómero que tiene una molécula unidad monoaromática, al romperse este plástico da lugar a monómeros. Por ello hay una menor concentración de monoaromáticos frente a la reacción con PMMA y los naftenos aumentan ligeramente.

Se pueden apreciar las diferencias entre las distintas alimentaciones. En el caso de PMMA/VGO, los monoaromáticos aumentan en mayor cantidad y los diaromáticos disminuyen en mayor medida también. Esto se debe a la mayor disminución del rendimiento del LCO en el caso del PMMA, provocando una mayor concentración de aromáticos por la disminución de parafinas. En el caso de PET/VGO las parafinas mantiene valores más constantes tanto en las n-parafinas como en las isoparafinas, también debido a la menor disminución en el rendimiento del LCO.

5.2.2.3. Coque

En la Figura 27 se muestran los resultados de la combustión del coque en el hidrocrackeo de PET/VGO a modo de ejemplo, ya que los resultados obtenidos para el PMMA/VGO son similares.

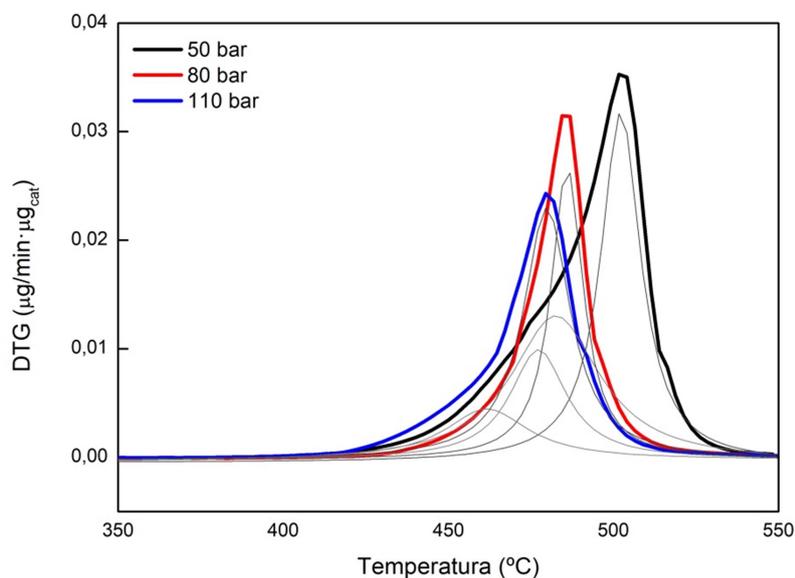


Figura 27. Curvas obtenidas para la TPO del catalizador utilizado en el hidrocrackeo de PET/VGO junto con sus deconvoluciones. Condiciones de operación: temperatura, 420 °C; tiempo de reacción, 2 horas; ratio C/O, 10 %; presión, 50-110 bar; catalizador, PtPd/HY.

De los ensayos de TPO se ha calculado la cantidad de coque depositada en el catalizador a las diferentes presiones estudiadas y para las dos alimentaciones (Tabla 9):

Tabla 9. Cantidad depositada de coque en el PMMA para cada presión de reacción.

	50 bar	80 bar	110 bar
PMMA	22,8 %m	15,2 %m	12,9 %m
PET	24,2 %m	14,6 %m	14,5 %m

Como se puede observar en la Tabla 9, al contrario que en el caso anterior con la temperatura, la cantidad depositada de coque disminuye al aumentar la presión. Con el plástico PET, se han calculado igual que en los casos anteriores, las cantidades depositadas de coque durante la reacción. En esta reacción se han obtenido unos valores de 24,2 %m a 50 bar, 14,6 %m a 80 bar y 14,5 %m a 110 bar. Para la mezcla PMMA/VGO se han obtenido valores de 22,8 %m a 50 bar, 15,2 %m a 80 bar y 12,9 %m a 110 bar. La influencia de la presión sobre el tipo de coque es más notable cuando se aumenta la presión de 50 a 80 bar para ambos plásticos. La cantidad de coque cuando la presión aumenta de 80 a 110 bar es bastante similar, sin

embargo. Esto es debido a que al haber una mayor presión de hidrógeno, la hidrogenación se lleva a cabo de manera más efectiva permitiendo mantener la actividad del catalizador más tiempo (CHEN y cols., 2007; Pawelec y cols., 2002). Esta menor deposición de coque puede mejorar la actividad del catalizador, lo que permitiría usarlo en reacciones continuas al evitar una mayor desactivación.

En este caso, también se ha observado la presencia de dos tipos de coque, tipo I, situado en torno a 425-500 °C, y tipo II, situado entre 475-550 °C (Figura 27). Se ha calculado la cantidad de cada tipo de coque para cada presión (Tabla 10) obteniéndose valores de 48,3 %m de tipo I y 51,7 %m de tipo II a 50 bar, de 39,9 %m de tipo I y 60,1 %m de tipo II a 80 bar y 26,3 %m de tipo I y 73,7 %m de tipo II a 110 bar. Un aumento de la presión favorece la formación del coque tipo II pero, disminuye el máximo de combustión de ambos coques hacia menores temperaturas, lo que supone que la estructura del coque es menos condensada cuanto mayor es la presión. Por lo tanto, la alta presión produce menos coque y un coque menos aromático.

Tabla 10. Cantidad depositada de cada tipo de coque en el PET para cada presión de reacción.

	50 bar	80 bar	110 bar
Tipo I	48,3 %m	39,9 %m	26,3 %m
Tipo II	51,7 %m	60,1 %m	73,7 %m

6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demuestran que el hidrocraqueo es un buen proceso para tratar plásticos no poliolefinicos oxigenados (PMMA y PET) con VGO, siendo una buena alternativa para obtener nafta apta para añadir al pool de la gasolina. Utilizando un catalizador de Pt-Pd se obtienen altas conversiones de plástico y altos rendimientos de nafta. Así para 440 °C y 80 bar se obtiene una conversión del VGO de 98 % para el PMMA y 90,6 % para el PET, una conversión de plástico de 96,7 % para el PMMA y 92 % para el PET y un rendimiento de nafta de 55,5 %m en el PMMA y 57,6 %m en el PET.

La temperatura y presión se sitúan como condiciones de operación importantes a la hora de obtener buenos resultados. En este sentido las conclusiones más importantes obtenidas del efecto de las condiciones de operación (temperatura y presión) sobre una reacción plástico/VGO con PtPd/HY como catalizador son las siguientes:

- El efecto de la temperatura es similar para ambas alimentaciones. Los resultados obtenidos respecto al efecto de la temperatura evidencian que un aumento de temperatura provoca un aumento de la conversión tanto del plástico presente (PMMA y PET) como del VGO ya que se favorece el craqueo (térmico y catalítico) tanto de los componentes del VGO como de las macromoléculas de los plásticos. Sin embargo, un aumento excesivo de la temperatura (por encima de 440 °C) provocaría un excesivo sobre craqueo de la nafta para dar compuestos de bajo valor añadido como son LPG y DG.
- Por otro lado, la presión apenas afecta a la conversión de plástico, que permanece prácticamente constante, mientras que afecta, negativamente a la conversión de VGO. Sin embargo, las altas presiones favorecen la formación de fracción líquida disminuyendo la fracción LPG y DG (bajo interés) además de la hidrogenación y de los compuestos aromáticos y su posterior craqueo.
- En referencia a la nafta obtenida (producto de interés mayoritario), al aumentar la temperatura aumenta la concentración de monoaromáticos (producto mayoritario de la nafta) y parafinas. Así a 440°C (temperatura de máximo rendimiento de nafta) la composición de la misma es principalmente aromática. Un aumento de la temperatura, por lo tanto favorece la formación de nafta pero, esta nafta es muy aromática. Si bien esto es positivo para el RON las legislaciones medioambientales limitan el contenido de aromáticos de la gasolina.
- Sin embargo, con el aumento de la presión, la concentración de aromáticos disminuye mientras que la de parafinas permanece prácticamente constante. Estos resultados evidencian que a pesar de que la temperatura provoca efectos más favorecedores, la presión también es un factor que ayuda a obtener combustibles de mayor calidad.
- En cuanto al coque es evidente el efecto de cada parámetro. El aumento de la temperatura provoca un aumento de la deposición mientras que el aumento de la presión provoca una disminución de la deposición. Se observan dos tipos distintos de coque, tipo I y tipo II. Además, se produce un desplazamiento en el máximo de

combustión con la presión hacia temperaturas superiores, por lo que a mayores presiones se produce menos coque y además este coque es menos aromático.

- Así pues para maximizar la formación de nafta se ha de emplear alta temperatura (440 °C) mientras que para que la calidad de la misma aumente es recomendable emplear alta presión (110 bar). La combinación de alta temperatura (440 °C) y alta presión 110 bar parece ser la mejor para la valorización de plásticos mediante hidrocraqueo para producir nafta apta para el pool de la gasolina. Estos resultados, demuestran que el hidrocraqueo es un buen proceso para tratar estos plásticos (PMMA y PET) con VGO, al ser una buena alternativa para obtener combustibles. La temperatura se sitúa como una condición de operación importante a la hora de obtener buenos resultados y la presión, con resultados menos favorecedores, también es una condición importante al adecuarla junto con la temperatura.

7. NOMENCLATURA

C/O	Relación de catalizador/alimentación, %
d_p	Diámetro de partícula de catalizador, μm
FBP	Punto final de ebullición (<i>Final Boiling Point</i>), °C
HHV	Poder calorífico superior (<i>Higher Heating Value</i>), MJ/kg
IBP	Punto inicial de ebullición (<i>Initial Boiling Point</i>), °C
M_0	Masa del reactor cargado, g
M_F	Masa del reactor al finalizar la reacción, g
m_{HCO}	Masa de gasóleo pesado, g
m_i	Masa de la fracción i en el producto de la reacción, g
$m_{\text{plástico}}$	Masa de plástico, g
m_{VGO}	Masa de VGO, g
P	Presión, bar
R_1	Primera rampa de temperatura, °C/min
R_2	Segunda rampa de temperatura, °C/min
R_3	Tercera rampa de temperatura, °C/min
S_{BET}	Superficie específica, m^2/g
T	Temperatura, °C
t_0	Duración de la temperatura inicial, min
T_0	Temperatura inicial, °C
t_1	Duración de la temperatura final de la primera rampa de temperatura, min
T_1	Temperatura final de la primera rampa de temperatura, °C
t_2	Duración de la temperatura final de la segunda rampa de temperatura, min
T_2	Temperatura final de la segunda rampa de temperatura, °C
t_3	Duración de la temperatura final de la tercera rampa de temperatura, min

T_3	Temperatura final de la tercera rampa de temperatura, °C
V_{mic}	Volumen de microporos, cm^3/g
$X_{plástico}$	Conversión del plástico, %
X_{VGO}	Conversión del VGO, %
Y_i	Rendimiento de la fracción i, g fracción i/g alimentación
ρ	Densidad, kg/L

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

DG	Gases secos (<i>Dry Gases</i>)
FCC	Craqueo catalítico
FID	Detector de ionización de llama (<i>Flame Ionization Detector</i>)
HC	Hidrocraqueo
HCO	Aceite de ciclo pesado (<i>Heavy Cycle Oil</i>)
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesmetalización
HDN	Hidrodesnitrificación
HDS	Hidrodesulfuración
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
HT	Hidrotratamiento
ICP	Plasma acoplado inductivamente (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)
LCO	Aceite de ciclo ligero (<i>Light Cycle Oil</i>)
LPG	Gases del petróleo licuados (<i>Liquefied Petroleum Gases</i>)
MHC	Hidrocraqueo suave (<i>Mild Hydrocracking</i>)
PET	Tereftalato de polietileno
PID	Controlador proporcional-derivativo-integral (<i>Proportional-integral-derivative controller</i>)

PMMA	Polimetacrilato
ppm	Partes por millón
rpm	Revoluciones por minuto
SHC	Hidro craqueo severo (<i>Severe Hydrocracking</i>)
THF	Tetrahidrofurano
TPD	Desorción a temperatura programada (<i>Temperature Programmed Desorption</i>)
TPO	Oxidación a temperatura programada (<i>Temperature-Programmed Oxidation</i>)
VGO	Gasóleo de vacío (<i>Vacuum Gas Oil</i>)

8. BIBLIOGRAFÍA

- Akah, A., Hernandez-Martinez, J., Rallan, C., & Garforth, A. A. (2015). Enhanced feedstock recycling of post-consumer plastic waste. *Chemical Engineering Transactions*, 43(Table 1), 2395–2400. <https://doi.org/10.3303/CET1543400>
- Al-Dughaiter, A. S., & De Lasa, H. (2014). Neat dimethyl ether conversion to olefins (DTO) over HZSM-5: Effect of SiO₂/Al₂O₃ on porosity, surface chemistry, and reactivity. *Fuel*, 138, 52–64. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.026>
- Ali, A. G. A., Ali, L. I., Aboul-Fotouh, S. M., & Aboul-Gheit, A. K. (2001). Hydroisomerization, hydrocracking and dehydrocyclization of n-pentane and n-hexane using mono- and bimetallic catalysts promoted with fluorine. *Applied Catalysis A: General*, 215(1–2), 161–173. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00515-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00515-4)
- Ancheyta, J., Rana, M. S., & Furimsky, E. (2005). Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial. *Catalysis Today*, 109, 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.025>
- Arabiourrutia, M., Lopez, G., Artetxe, M., Alvarez, J., Bilbao, J., & Olazar, M. (2020). Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 129, p. 109932). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109932>
- Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (2010). Fundamentals of Industrial Catalytic Processes: Second Edition. In *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes: Second Edition*. <https://doi.org/10.1002/9780471730071>
- Blasco Hedo, E. (2013). Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. (BOE núm. 251, de 19 de octubre de 2013). *Actualidad Jurídica Ambiental*, 29, 108–110.
- Bridge, A. G. (1997). In *Handbook of Petroleum Refining Processes*.
- Calemma, V., Giardino, R., & Ferrari, M. (2010). Upgrading of LCO by partial hydrogenation of aromatics and ring opening of naphthenes over bi-functional catalysts. *Fuel Processing Technology*, 91(7), 770–776. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.02.012>
- Castaño, P., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., Arandes, J. M., & Bilbao, J. (2006). Aromatics reduction of pyrolysis gasoline (PyGas) over HY-supported transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 315, 101–113. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.009>
- Castaño, Pedro, Gutiérrez, A., Hita, I., M. Arandes, J., T. Aguayo, A., & Bilbao, J. (2012). Deactivating Species Deposited on Pt–Pd Catalysts in the Hydrocracking of Light-Cycle Oil. *Energy & Fuels*, 26(3), 1509–1519. <https://doi.org/10.1021/ef2019676>
- CHEN, G. mei, ZHANG, X. wen, & MI, Z. tao. (2007). Effects of pressure on coke and formation of its precursors during catalytic cracking of toluene over USY catalyst. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 35(2), 211–216. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(07\)60018-8](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(07)60018-8)

- Devard, A., de la Puente, G., Passamonti, F., & Sedran, U. (2009). Processing of resid-VGO mixtures in FCC: Laboratory approach. *Applied Catalysis A: General*, 353(2), 223–227. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.036>
- Dolbear, G. E. (1998). Petroleum catalysis in nontechnical language. In *Focus on Catalysts*. Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/s1351-4180\(04\)00210-7](https://doi.org/10.1016/s1351-4180(04)00210-7)
- ECOPLAS. (2011). *Manual de valorización de los residuos plásticos. El plástico protege el medio ambiente. PLASTIVIDA. 5 Edición*, 155. <https://www.google.com.mx/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CBwQFjAA&url=http://ecoplas.org.ar/pdf/11.pdf&ei=cQEiVZ2SMdLzoATqy4DYCQ&usg=AFQjCNFuclIS-DnlJCZUbchi0yFnB4MkVw&bvm=bv.89947451,d.cGU>
- Fahim, M. A., Alsahhaf, T. A., & Elkilani, A. (2010). Hydroconversion. In *Fundamentals of Petroleum Refining* (pp. 153–198). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-52785-1.00007-3>
- Fernández, R. (2021, May 14). • *Evolución de la población mundial hasta 2050* | Statista. <https://es.statista.com/estadisticas/635122/evolucion-de-la-poblacion-mundial/>
- Fox, J. A., & Stacey, N. T. (2019). Process targeting: An energy based comparison of waste plastic processing technologies. *Energy*, 170, 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.160>
- Galadima, A., & Muraza, O. (2016). Ring opening of hydrocarbons for diesel and aromatics production: Design of heterogeneous catalytic systems. In *Fuel* (Vol. 181, pp. 618–629). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.024>
- Galadima, A., & Muraza, O. (2018). Hydrocracking catalysts based on hierarchical zeolites: A recent progress. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 61, 265–280. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.024>
- Gruia, A. (2006). Handbook of petroleum refining processes. In *Focus on Catalysts*. Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/s1351-4180\(04\)00661-0](https://doi.org/10.1016/s1351-4180(04)00661-0)
- Gutiérrez, A. (2010). Valorización por hidrocraqueo de corrientes aromáticas en la refinería sostenible. In *Department of Chemical Engineering: Vol. PhD*. University of the Basque Country UPV/EHU.
- Gutiérrez, A., Arandes, J. M., Castaño, P., Olazar, M., & Bilbao, J. (2012). Preliminary studies on fuel production through LCO hydrocracking on noble-metal supported catalysts. *Fuel*, 94, 504–515. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.010>
- Ilyas, M., Ahmad, W., Khan, H., Yousaf, S., Khan, K., & Nazir, S. (2018). Plastic waste as a significant threat to environment - A systematic literature review. *Reviews on Environmental Health*, 33(4), 383–406. <https://doi.org/10.1515/reveh-2017-0035>
- Kaminsky, W., Predel, M., & Sadiki, A. (2004). Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer Degradation and Stability*, 85(3 SPEC. ISS.), 1045–1050. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002>

- Kohli, K., Prajapati, R., Maity, S. K., & Sharma, B. K. (2019). Hydrocracking of heavy crude/residues with waste plastic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *140*, 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.013>
- Lin, Y. H., Tseng, C. C., Wei, T. T., & Hsu, C. T. (2011). Recycling of dual hazardous wastes in a catalytic fluidizing process. *Catalysis Today*, *174*(1), 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.04.029>
- Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., & Olazar, M. (2017). Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 73, pp. 346–368). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>
- Martinez-Grimaldo, H., Ortiz-Moreno, H., Sanchez-Minero, F., Ramírez, J., Cuevas-Garcia, R., & Ancheyta-Juarez, J. (2014). Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase reactor. I. Effect of reaction temperature. *Catalysis Today*, *220–222*, 295–300. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.012>
- Mederos, F. S., Ancheyta, J., & Chen, J. (2009). Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors. In *Applied Catalysis A: General* (Vol. 355, Issues 1–2, pp. 1–19). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.018>
- Méndez Prieto, A. (2017). *Rutas opcionales para el reciclado de materiales plásticos | Plastics Technology México*. <https://www.pt-mexico.com/articulos/rutas-opcionales-para-el-reciclado-de-materiales-plasticos>
- Merino, M. D. E. (2011). *Aplicaciones De Materiales Periódicos*.
- Miskolczi, N., Angyal, A., Bartha, L., & Valkai, I. (2009). Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*, *90*(7–8), 1032–1040. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.019>
- Munir, D., Abdullah, Piepenbreier, F., & Usman, M. R. (2017). Hydrocracking of a plastic mixture over various micro-mesoporous composite zeolites. *Powder Technology*, *316*, 542–550. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.037>
- Munir, D., Irfan, M. F., & Usman, M. R. (2018). Hydrocracking of virgin and waste plastics: A detailed review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 90, pp. 490–515). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.034>
- Nations, U. (2020a). *El papel de los combustibles fósiles en un sistema energético sostenible | Naciones Unidas*. <https://www.un.org/es/chronicle/article/el-papel-de-los-combustibles-fosiles-en-un-sistema-energetico-sostenible>
- Nations, U. (2020b). *Población | Naciones Unidas*. <https://www.un.org/es/global-issues/population>
- Palos, R. (2018). *Valorisation of secondary streams, tyres and plastics in the Waste-Refinery*. *2018(c)*, 292.
- Palos, R., Gutiérrez, A., J. Vela, F., Olazar, M., M. Arandes, J., & Bilbao, J. (2021). Waste Refinery: The Valorization of Waste Plastics and End-of-Life Tires in Refinery Units. A

- Review. *Energy & Fuels*, 35(5), 3529–3557.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03918>
- Pawelec, B., Mariscal, R., Navarro, R. M., Van Bokhorst, S., Rojas, S., & Fierro, J. L. G. (2002). Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 225(1–2), 223–237. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00868-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00868-7)
- Peng, C., Fang, X. chen, Zeng, R. hui, Guo, R., & Hao, W. yue. (2016). Commercial analysis of catalytic hydroprocessing technologies in producing diesel and gasoline by light cycle oil. *Catalysis Today*, 276, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.017>
- Ragaert, K., Delva, L., & Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. In *Waste Management* (Vol. 69, pp. 24–58). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
- Raheem, A. B., Noor, Z. Z., Hassan, A., Abd Hamid, M. K., Samsudin, S. A., & Sabeen, A. H. (2019). Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 225, pp. 1052–1064). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.019>
- Roca, R. (2018, September 11). *La energía en el mundo en 2050: 50% renovables, 50% combustibles fósiles – El Periodico de la Energía | El Periodico de la Energía con información diaria sobre energía eléctrica, eólica, renovable, petróleo y gas, mercados y legislación energética.* <https://elperiodicodelaenergia.com/la-energia-en-el-mundo-en-2050-50-renovables-y-nuclear-50-combustibles-fosiles/>
- S.H. Ng. (1995). Conversion of polyethylene blended with VGO to transportation fuels by catalytic cracking. *Fuel and Energy Abstracts*, 36(3), 228. [https://doi.org/10.1016/0140-6701\(95\)80986-4](https://doi.org/10.1016/0140-6701(95)80986-4)
- Sánchez, S., & Ancheyta, J. (2007). Effect of Pressure on the Kinetics of Moderate Hydrocracking of Maya Crude Oil. *Energy & Fuels*, 21(2), 653–661.
<https://doi.org/10.1021/ef060525y>
- Speight, J. G. (1986). *Upgrading heavy feedstocks.* 253–274.
- Speight, J. G. (2000). The desulfurization of heavy oils and residua. In *Fuel Processing Technology*. Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(82\)90041-8](https://doi.org/10.1016/0378-3820(82)90041-8)
- Speight, James G. (2020). Introduction to refining processes. In *The Refinery of the Future* (pp. 43–84). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816994-0.00002-6>
- Stanislaus, A., & Cooper, B. H. (1994). Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review. *Catalysis Reviews*, 36(1), 75–123. <https://doi.org/10.1080/01614949408013921>
- Stratiev, D. S., Shishkova, I. K., & Dobrev, D. S. (2012). Fluid catalytic cracking feed hydrotreatment and its severity impact on product yields and quality. *Fuel Processing Technology*, 94(1), 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.10.014>
- Thybaut, J. W., & Marin, G. B. (2016). Multiscale Aspects in Hydrocracking: From Reaction Mechanism Over Catalysts to Kinetics and Industrial Application. In *Advances in*

Catalysis (Vol. 59, pp. 109–238). Academic Press Inc.
<https://doi.org/10.1016/bs.acat.2016.10.001>

Utami, M., Wijaya, K., & Trisunaryanti, W. (2018). Pt-promoted sulfated zirconia as catalyst for hydrocracking of LDPE plastic waste into liquid fuels. *Materials Chemistry and Physics*, 213, 548–555. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.055>

Vela, F. J., Palos, R., Bilbao, J., Arandes, J. M., & Gutiérrez, A. (2020). Effect of co-feeding HDPE on the product distribution in the hydrocracking of VGO. *Catalysis Today*, 353, 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.010>