



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



Análisis de Reciclado Químico de Plásticos (PE y PET) para la Obtención de Productos con Valor Agregado en México

Tesis presentada por:

M.C. ALFONSO VARGAS SANTILLÁN

**a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería
Química como requisito parcial para obtener el Grado de**

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Director: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya
Co-Asesor: Dr. Rafael Maya Yescas**

Morelia, Michoacán de Ocampo, Febrero de 2019.

Contenido

ABREVIATURAS	vii
RESUMEN	ix
ABSTRACT	xi
1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. ANTECEDENTES	13
1.2. JUSTIFICACIÓN DE PROYECTO	14
1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	15
1.4. HIPÓTESIS	15
1.5. OBJETIVOS	16
Objetivo General	16
Objetivos Particulares	16
2. MARCO TEORICO	17
2.1. Polímeros	17
2.2. Tipos de Polímeros	18
2.3. Tipos de Plásticos	18
2.4. Polietileno (PE)	20
2.4.1. Características y aplicaciones	21
2.5. Polietilentereftalato (PET)	22
2.5.1. Propiedades generales del PET	23
2.5.2. Obtención del PET	23
2.5.3. Polimerización	23
2.6. Posibilidades de tratamiento de los residuos plásticos	24
2.6.1. Reciclado mecánico	25
2.6.2. Recuperación de energía	27
2.6.3. Reciclado Químico	28
2.6.3.1. Termólisis	29
2.6.3.1.1. Gasificación	30
2.6.3.1.2. Pirólisis	32
2.6.3.2. Desintegración catalítica	35

2.6.3.3. Hidrólisis	36
2.6.3.3.1. Hidrólisis Alcalina	37
2.6.3.3.2. Hidrólisis ácida.....	40
2.6.3.3.3. Hidrólisis Neutra	42
2.6.3.4. Metanólisis.....	44
2.6.3.5. Glicólisis.....	45
2.7. Indicadores de sostenibilidad	46
2.8. Economía Circular	50
2.8.1. Principios	50
3. METODOLOGÍA.....	55
3.1. Selección de Datos	55
3.1.1. Reconocer las variables del sistema y características de la materia prima	55
3.1.2. Tecnologías y Procesos	56
3.1.3. Condiciones de operación.....	57
3.1.4. Modelo Termodinámico.....	58
3.2. Análisis y simulación	60
3.3. Criterios de comparación.....	62
3.3.1. Evaluación Económica	62
3.3.2. Estudio de impacto ambiental	64
3.3.2.1. Potencial de impacto ambiental.....	64
3.3.2.2. Índices de potencial de impacto ambiental	66
3.3.2.3. Índices específicos de impacto ambiental.....	67
3.4. Selección de la mejor configuración.....	67
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
4.1. Análisis y Simulación	69
4.1.1. Pirólisis	69
4.1.2. Variación de la presión y la temperatura en la pirólisis.....	72
4.1.3. Variación de agente gasificante y temperatura en gasificación.....	77
4.1.4. Hidrólisis	79
4.2. Evaluación Económica.....	79
4.2.1. Hidrólisis ácida	80

4.2.2. Hidrólisis Neutra.....	82
4.2.3. Hidrólisis Alcalina.....	84
4.2.4. Gasificación de PET y PE.....	86
4.2.5. Pirólisis de PE.....	88
4.3. Comparación de los diferentes procesos.....	90
4.4 Propuesta de planta de Pirólisis de PE.....	92
4.5. Resultados de impacto ambiental.....	95
5. CONCLUSIONES.....	97
BIBLIOGRAFIA.....	99

AGRADECIMIENTOS

- A dios por darme la dicha de ser.
- A mis padres por su ayuda incondicional en cada momento.
- A mis hermanos y amigos por su apoyo cuando más lo he necesitado.
- A mis profesores por su guía y trabajo en conjunto.
- A cada persona que es parte de mi vida.

ABREVIATURAS

PE	Polietileno
PET	Polietilen Tereftalato
PIB	Producto Interno Bruto
TIR	Tasa Interna de Retorno
IED	Inversión Extranjera Directa
PP	Polipropileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidad
PEBD	Polietileno de Baja Densidad
PEBDL	Polietileno Linear de Baja Densidad
PVC	Policloruro de Vinilo
PU	Poliuretano
EPS	Poliéster expandido
TPA	Ácido terftálico
EG	Etilenglicol
DMT	Dimetilterftalato
PSW	Residuos sólidos plásticos
SRU	Residuos sólidos urbanos
MSW	Residuos sólidos municipales
EHS	Ambiente, salud y seguridad
ER	Relación de equivalencia
WAR	Waste Reduction Algorithm
WARM	Waste Reduction Model
WGT	Waste Gas Technology

RESUMEN

El presente trabajo estudia algunas posibilidades que se tienen para el reciclado de tereftalato de polietileno (PET) y polietileno (PE), buscando su factibilidad técnica, económica y ambiental. En la actualidad el efecto de los productos plásticos en una economía es fundamental, gracias a su gran versatilidad que les ha posibilitado ser una industria con un crecimiento extraordinario. Así han logrado formar parte de la cadena de valor de muchos y diversos productos, por ello se predice que la industria de los plásticos seguirá creciendo constantemente en los próximos años. En el año 2012 se consumieron aproximadamente 5.2 millones de toneladas de plástico en México, de las cuales el PE y PET representan el 46% (Conde, 2013).

Actualmente, los desechos plásticos constituyen un problema ambiental debido a la gran cantidad acumulada ya que, a pesar de no ser un material nocivo, poseen gran resistencia a la degradación. En este sentido se tiene la necesidad de reusar o reciclar estos desechos, por lo cual esta investigación se centra en las posibilidades ya existentes de reciclado de PET y PE desde el punto de vista de implementar en una economía circular, a fin de encontrar una alternativa factible y ajustada a la problemática actual en México. El reciclaje químico es una alternativa viable para el tratamiento de desechos; este método presenta la ventaja que hace posible la obtención de materias primas orgánicas que posteriormente podrían ser usadas para producir nuevamente plásticos aptos para estar en contacto con alimentos u otros materiales con distintas propiedades, todos con valor agregado y con la posibilidad de usarse en un modelo de economía circular (Ellen McArthur, 2017).

Primero se seleccionaron los procesos a evaluar, encontrando propiedades del plástico de desecho, reacciones químicas, tecnologías, procesos y condiciones de operación. En cada proceso se eligieron los modelos termodinámicos correspondientes. Posteriormente se definió el caso base para cada proceso de reciclado químico, realizando su integración másica y térmica, así como su simulación rigurosa. Los resultados se analizaron y compararon, económica y ambientalmente, para cada proceso. Por último, utilizando métodos heurísticos, se realizó la posible combinación de procesos para su mejoramiento técnico, económico y ambiental.

Como resultados más importantes, se encontró para el caso base de pirólisis que se puede obtener tasa interna de retorno (TIR) de 73.03%, el caso base de hidrólisis ácida, neutra y alcalina de PET reportaron TIR de 72.41%, 55.72% y 44.62%, respectivamente. Por último, por gasificación de PET y PE se registraron TIRs de 72.59% y 62.44%, respectivamente.

Finalmente, se realizó un análisis WAR, obteniéndose un potencial de impacto ambiental (PEI) que muestra a la hidrólisis alcalina en comparación con los demás procesos con el mayor impacto.

Palabras Clave: Aspen Plus, Polietileno, PET, Reciclado y Pirólisis

ABSTRACT

The present work studies some possibilities that have for the recycling of tereftalato of polyethylene (PET) and polyethylene (PE), looking for its technical, economic and environmental feasibility. Currently the effect of plastic products in an economy is fundamental, thanks to its great versatility that has enabled them to be an industry with extraordinary growth. They have managed to be part of the value chain of many and diverse products, which is why it is predicted that the plastics industry will continue to grow steadily in the coming years. In 2012, approximately 5.2 million tons of plastic were consumed in Mexico, of which PE and PET represent 46% (Conde, 2013).

Currently, plastic waste is an environmental problem due to the large amount accumulated because, despite not being a harmful material, they have great resistance to degradation. In this sense there is a need to reuse or recycle these wastes, so this research focuses on the existing possibilities of PET and PE recycling from the point of view of implementing in a circular economy, in order to find an alternative feasible and adjusted to the current problem in Mexico. Chemical recycling is a viable alternative for the treatment of waste; This method has the advantage that makes it possible to obtain organic raw materials that could later be used to produce again suitable plastics to be in contact with food or other materials with different properties, all with added value and with the possibility of being used in a model. of circular economy (Ellen McArtur, 2017).

First, the processes to be evaluated were selected, finding properties of the waste plastic, chemical reactions, technologies, processes and operating conditions. In each process the corresponding thermodynamic models were chosen. Subsequently, the base case was defined for each chemical recycling process, performing its thermal and mass integration, as well as its rigorous simulation. The results were analyzed and compared, economically and environmentally, for each process. Finally, using heuristic methods, the possible combination of processes was made for technical, economic and environmental improvement.

As the most important results, it was found for the base case of pyrolysis that an internal rate of return (IRR) of 73.03% can be obtained, the base case of acid, neutral

and alkaline hydrolysis of PET reported a IRR of 72.41%, 55.72% and 44.62 %, respectively. Finally, by PET and PE gasification, IRR of 72.59% and 62.44% were registered, respectively.

Finally, a WAR analysis was performed, obtaining an environmental impact potential (PEI), which shows alkaline hydrolysis compared to the other processes with the greatest impact.

Keywords: Aspen Plus, Polietileno, PET, Reciclado y Pirolisis

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

El PE y PET son polímeros que, gracias a sus propiedades, han sobresalido entre muchos otros materiales para producir diferentes productos, principalmente en las industrias alimenticia, agrícola, construcción, textil, automotriz, entre otras. Los plásticos han acelerado su producción gracias a la continua inclusión de nuevos productos que se van abriendo paso en el mercado. En la producción mundial lidera Asia al producir el 50% de todo el plástico, seguido de Europa con el 19% y Latinoamérica produjo solo el 4% de los 335 millones de toneladas anuales producidas mundialmente en el 2016 (Plastic-Europe, 2017).

El sector de productos de plástico es importante en México ya que a nivel nacional equivale al 3.6% del PIB nacional manufacturero. En México, la inversión extranjera directa (IED) en el sector de sustancias químicas, productos derivados del petróleo, de hule y de plástico en el periodo 1999 a marzo 2007 totalizó 10,918 millones de dólares, lo cual representó el 14.3% de la IED en manufacturas [INEGI, 2007].

El consumo de plásticos ha crecido en los últimos 50 años llegando a casi 335 millones de toneladas en el año 2016, con un incremento del 1% respecto al año anterior. En México se consumieron aproximadamente 5.2 millones de toneladas, de las cuales PP, PE y PET fueron los más utilizados. El 50% de los plásticos fue destinado a la producción de envases, formando así 2,628,000 toneladas de consumo aparente anual de envases de PET y PE (Conde, 2013).

En México solo se recicla el 11% de las 4.2 millones de toneladas que se producen de basura al año, y solo 2% se utiliza en recuperación energética. Por tanto, se desechan más de 3.6 millones de toneladas al año de plástico, las cuales solo se van a rellenos sanitarios, no se les da uso de provecho, solo causan efectos dañinos sobre el suelo, ya que un plástico de tal naturaleza puede tardar en degradarse 100 años o más.

En este sentido, se requiere proponer métodos de reciclaje o reúso del desecho generado por los diferentes tipos de polímeros. En el tratamiento de los residuos plásticos, las opciones que existen son las mismas que para el resto de residuos, y están basadas en el conjunto de las tres "erres": reducir, reutilizar y reciclar, aunque con ciertas particularidades debidas a las características de estos materiales (Fernández, 1997).

Se han desarrollado diferentes alternativas de tratamiento las cuales se pueden dividir en tres ramas: el reciclado mecánico, la recuperación energética y el reciclado químico, éste último como alternativa novedosa para el reciclaje (Al-Salem, Lettieri, & Baeyens, 2009). También conocido como reciclado ternario, el reciclado químico es referido como una tecnología avanzada en donde el material plástico se convierte a moléculas más pequeñas, usualmente líquidos o gases, que son usadas como materia prima en nuevos procesos petroquímicos y plásticos (Mastellone, 1999). Existen la desintegración catalítica y la no catalítica (conocida como termólisis), la hidrólisis, la glicólisis, la alcoholólisis y la aminólisis, todas ellas procesos catalíticos para la despolimerización de PET. Tanto pirólisis como Gasificación son usadas para ambos polímeros, PE y PET (Al-Salem, Lettieri, & Baeyens, 2009).

La fundación Ellen McArtur se ha dado a la tarea de incentivar la cultura del reciclaje en Europa, tratando de conjuntar los diferentes países de Europa para reducir, reusar y reciclar los diferentes plásticos en cada región. Tomando en cuenta que en la actualidad existe el concepto de economía lineal, en donde el producto tiene la tendencia de producción y desecho, se propone una economía circular en donde los desechos plásticos se reutilicen o reciclen para reintegrarlos a la cadena de producción, y así no desperdiciar materias primas que pueden ser nuevamente usadas (Ellen McArtur, 2017).

Por lo tanto, conociendo las posibilidades que se tiene en el reciclado químico de los polímeros PE y PET, el presente trabajo trata de afrontar el reto de encontrar la inclusión de nuevas tecnologías y comprobar la factibilidad para el tratamiento de estos desechos en México, usando el simulador Aspen plus, tratando de adaptar una economía circular, conjuntando las diferentes alternativas, analizando y optimizando para encontrar en el caso la mejor opción técnica, económica y ambiental.

1.2. JUSTIFICACIÓN DE PROYECTO

México es uno de los mayores consumidores de plásticos *per cápita* en el mundo, llegando a ser el número 12 en el año 2017 (Manufactura, 2017). Para el 2012 solo el 11% de las 4.2 millones de toneladas que se produjeron ese año se reciclaron, y 2% se utilizaron en recuperación energética, desechando más de 3.6 millones de toneladas, las cuales solo se van a rellenos sanitarios y no se le da uso de provecho. Desde ese año a la actualidad, consumo y desecho de plásticos han crecido a razón de 3% anual.

Tomando como referencia el modelo europeo que está apostando por una economía circular, donde se reutiliza el 72.7% de los desechos plásticos, el 41.6% es destinado para la recuperación energética, y el 31.1% para el reciclaje (Plastic-Europe, 2017), se puede proponer un modelo para el tratamiento de desechos plásticos en México, encontrando como mejor alternativa aquella que se adecue con la situación económica, técnica y ambiental situada en el marco geopolítico en el que se encuentra el país.

En México existen reglamentos y todas las herramientas legales necesarias para que se puedan crear nuevas oportunidades para el reciclado de polímeros, pero el sector político ha sido incapaz de hacerlas valer. Hay que preocuparse por la recolección y la separación, pero también hay que preocuparse por quién va a procesar lo que se ha separado. Es por eso que se tienen que hacer esquemas de negocios y comprobación de tecnologías para la creación de nuevos métodos de reducción, reuso, y reciclaje de plásticos.

1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En esta investigación se busca encontrar un proceso que sea factible, utilizando simuladores como medio de réplica a las tecnologías de aprovechamiento de desechos, y posteriormente proponiendo, con base a criterios adecuados, la ruta más viable de procesamiento considerando tres aspectos: técnicos, económicos y ambientales. En el aspecto técnico se tomará en cuenta la factibilidad del proceso así como la reproducibilidad, pudiendo demostrar la veracidad del mismo. En el aspecto económico se tomará el tiempo de recuperación de la inversión o la rentabilidad. Y por último el aspecto ambiental que tomarán en cuenta las emisiones gaseosas arrojadas a la atmósfera, la eliminación de residuos, el uso y la recuperación de agua, además de la huella ambiental para cada caso. De esta manera se encontrarán los mejores procesos, equilibrados entre los tres criterios, para posteriormente elegir las propuestas más balanceadas.

1.4. HIPÓTESIS

Si se usan criterios de selección técnicos, económicos y ambientales, con ayuda de un simulador (ASPEN-Plus™), entonces será posible encontrar un conjunto de soluciones, cada una con rutas integradas de utilización de PET y PE de desecho, por medio de reciclado químico, para la obtención de productos con valor agregado, y adecuadas al contexto de México.

1.5. OBJETIVOS

Objetivo General

Encontrar un conjunto de posibles rutas de reciclado químico de PE y PET de desecho, cada una con rutas integradas de manera técnica, económica y ambiental, las para la obtención de productos con valor agregado, en el contexto económico-político de México.

Objetivos Particulares

- i) Definir diferentes procesos de reciclado químico, utilizando el simulador ASPEN-Plus™, para obtener posibles productos con valor agregado.
- ii) Desarrollar el caso base para cada proceso, y con métodos heurísticos diseñar procesos integrados tomando en cuenta criterios técnicos, económicos y ambientales.
- iii) Diseñar una red de intercambiadores de calor para lograr la mejor integración energética en cada proceso.
- iv) Analizar económicamente los procesos para comprobar su factibilidad.
- v) Realizar el estudio de impacto ambiental para cada proceso con ayuda de los algoritmos WAR y WARM.
- vi) Valorar e interpretar soluciones balanceadas a cada proceso, comparando en cada caso de estudio.
- vii) Escoger la mejor opción para el reciclado químico de PET y PE en el contexto económico-político de México.

2. MARCO TEORICO

2.1. Polímeros

El vocablo polímero significa una molécula constituida por la repetición de una unidad más simple: mero o monómero. Es casi imposible tratar de definir, con mayor amplitud, este vocablo para incluir el gran número de especies que tratarán de excluir a los metales, cerámicas y la forma cristalina de las moléculas más pequeñas, ya que en un sentido amplio estos también son polímeros (Miranda, D., & D., 2014).

Un polímero es una macromolécula formada por la unión de moléculas de menor tamaño que se conocen como monómeros (Figura 1) (Bawn, 1975). A veces, también se utiliza *macromolécula* (molécula grande). Aquellas moléculas de estructura compleja pueden describirse mejor con este nombre que por el de “polímero” puesto que este último lleva la connotación de una unidad simple se repite. Un ejemplo de macromoléculas son las proteínas, cuya estructura tiene unidades de enlaces amídicos que se repiten.

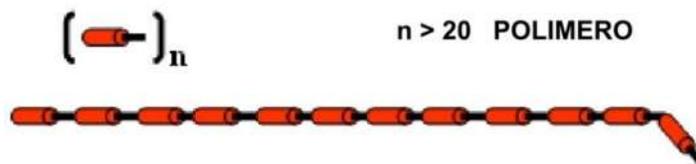


Figura 1. Estructura de tipo Polímero.

El descubrimiento de Hyatt (1868) de que la celulosa nitrada mezclada con alcanfor podía moldearse bajo presión para obtener un material duro y atractivo, apropiado para bolas de billar y cuellos postizos, se cita a menudo como el principio de la industria de los plásticos. Otro descubrimiento data de 1907, año en que Baekeland patentó un material totalmente sintético, producido de la reacción del fenol y el formaldehído. En los cincuenta años siguientes, la industria se expandió continuamente, casi sin pausa. La necesidad de polietileno y cloruro de polivinilo que se tuvo durante la guerra, también aceleró la industria. Desde entonces no ha dejado de avanzar la tecnología y junto a nuevos polímeros el reciclaje de ellos.

Cuando a un material polimérico se le incorporan ciertas sustancias (denominadas aditivos) con el fin de modificar sus propiedades, facilitar su transformación, y mejorar su resistencia, el producto obtenido se denomina plástico; por lo tanto se puede decir que un plástico es un polímero aditivado. El conjunto de materiales conocido como plásticos posee unas características estructurales comunes que le confieren propiedades definidas, y que

ha originado esa denominación genérica (Treloar, 1970). Dentro de esta clasificación el PE y PET pertenecen a los plásticos (Rodríguez, 1984).

2.2. Tipos de Polímeros

Hasta los años 1920s y 1930s, las diversas industrias que dependían de los materiales poliméricos crecieron independientes unas de otras, y estuvieron basadas en materiales naturales, naturales modificados, y sintéticos. En un sentido amplio, entre esas industrias pueden identificarse las de hule, plásticos, fibras, recubrimientos y adhesivos; productos que siguen procesos de producción similares (Figura 2).

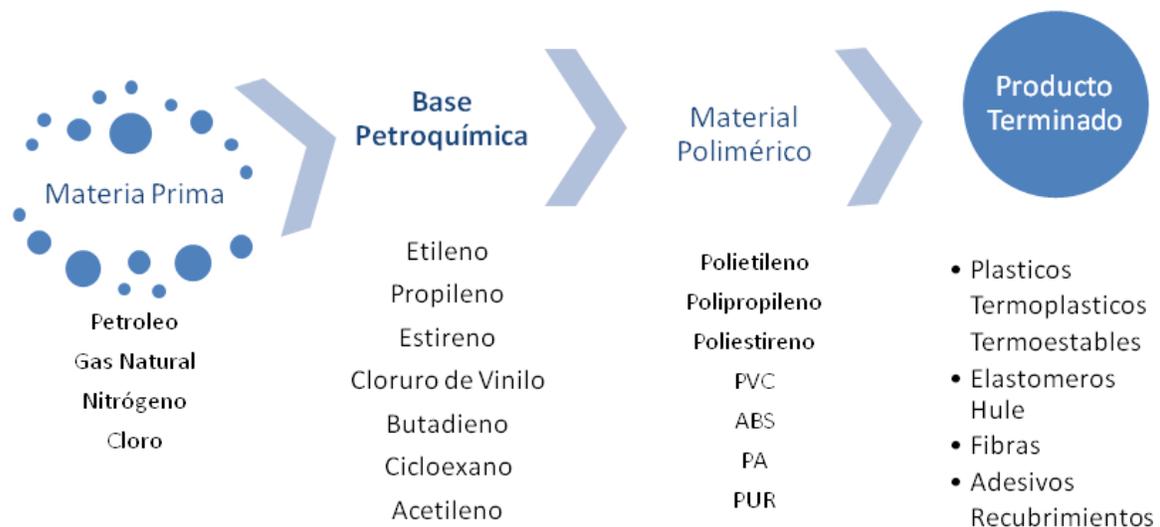


Figura 2. Estructura básica de la industria de los polímeros.

2.3. Tipos de Plásticos

Entre los plásticos más utilizados en México, destaca, en consumo, el polipropileno (PP) con 1,102,000 ton/año, el polietileno de alta densidad (PEAD) con 836,000 ton/año, el polietileno de baja densidad (PEBD) con 545,000 ton/año, el polietileno lineal de baja densidad (PEBDL) con 455,000 ton/año, el polietileno tereftalato (PET) con 555,000 ton/año, el policloruro de vinilo (PVC) con 442,000 ton/año, y el poliestireno (PS) con 356,000 ton/año (Figura 3) (Conde, 2013). Además de todos estos, hay otras 23 clases de plásticos, que se emplean para todo tipo de productos industriales, sanitarios, alimentarios y sociales. (Tabla 1, Figura 4).

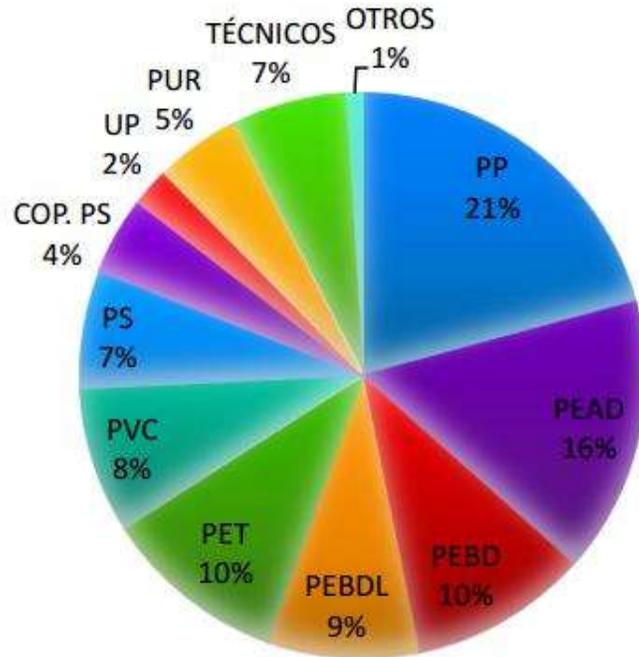


Figura 3. Porcentaje del consumo aparente en México, 2011.

Tabla 1. Plásticos utilizados en México.	
PEBD (Polietileno de Baja Densidad)	Es uno de los más empleados y se utiliza sobre todo en filmes, bolsas, tanto comerciales como de saco, bolsas para basura, bidones, etc. Es también un importante componente de juguetes, menaje, agricultura, piezas para la industria y para la construcción.
PEAD (Polietileno de Alta Densidad)	Es el más consumido de los Polietilenos. Se utiliza en la fabricación de bolsas, cables, cajas, bidones y depósitos, cascos de seguridad para la construcción, depósitos de gasolina para automóviles y botellas.
PE lineal	Se emplea básicamente en la fabricación de filme estirable y filme para uso agrícola. También se utiliza como mezclas con los otros polietilenos para fabricar sacos y bolsas.
PP (Polipropileno)	Es el plástico más utilizado en México actualmente. Es el plástico de los automóviles. Aunque también se utiliza en hilos, cordelería, tarrinas de margarina, envoltorios para galletas, bolsas para papas fritas, etc.
PS (Poliestireno)	Los electrodomésticos, especialmente los frigoríficos, tienen a este plástico como protagonista. También se emplea en teléfonos, juguetes, desechables etc.

PVC (Policloruro de Vinilo)	Es, junto con el Polipropileno, el plástico de la construcción. Se utiliza en tuberías, cables, envases, carpintería, calzado, usos hospitalarios, tarjetas de crédito, etc.
EPS (Poliestireno Expandido)	Se utiliza en la construcción como aislamiento y aligerante de encofrados y en el envase y embalaje.
PET (Polietileno tereftalato)	Se emplea para botellas para productos alimenticios (agua, bebidas carbónicas, aceites) y productos de droguería y cosmética; también se utiliza para recipientes de productos alimenticios.



Figura 4. Clasificación de los diferentes tipos de plásticos.

Las resinas duroplásticas encuentran aplicaciones en la industria de bienes de consumo y en la de bienes de equipo, aunque su producción es del orden del 16% de la de los plásticos. En combinación con otros materiales, tales como la fibra de vidrio, proporcionan materiales compuestos o «composites» que presentan características extraordinarias, en competencia con los materiales metálicos (Vertidos , 2015).

2.4. Polietileno (PE)

El polietileno (PE) es el polímero más simple desde el punto de vista químico, aunque no obstante existe una gran variedad de tipos y procesos de fabricación. Básicamente se obtiene de la polimerización del etileno (Figura 5), siendo el plástico más consumido y también el más económico; además, es químicamente inerte y un excelente aislante eléctrico.

En la actualidad, se consumen anualmente más 60 millones de toneladas de polietileno en todo el mundo (VKE, 2004). Algunas de las compañías más importantes en la fabricación de polietileno son Quantum Chemical, The Dow Chemical Company y Union Carbide.

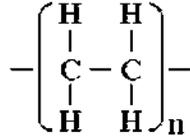


Figura 5. Estructura del monómero etileno.

El polietileno fue sintetizado por vez primera en 1898 de forma accidental por el químico alemán Hans von Pechmann mientras calentaba diazometano, aunque no fue hasta 1933 cuando fue sintetizado en los laboratorios ICI en Inglaterra tal y como se conoce hoy en día, aplicando elevadas presiones (1400 bares) y temperatura de 170° C, a una mezcla de etileno y benzaldehído. En 1935 se desarrolló de forma reproducible el proceso a altas presiones, y la producción industrial de polietileno comenzó en 1939. Este polietileno así obtenido era parcialmente cristalino debido al alto grado de ramificación de las cadenas, actualmente se le conoce como polietileno de baja densidad (LDPE).

En la década de los años 50, la investigación sobre las mejoras del proceso de producción se centró en encontrar catalizadores que permitieran trabajar en condiciones menos extremas. El primer catalizador, basado en trióxido de cromo, fue descubierto en 1951 en la empresa Phillips Petroleum, y en 1953 el alemán Karl Ziegler desarrolló un sistema catalítico basado en haluros de titanio y compuestos organoalumínicos que trabajaba en condiciones aún más suaves que los catalizadores Phillips. El polietileno así obtenido era esencialmente lineal y cristalino, y es el que se conoce como polietileno de alta densidad (HDPE). Posteriormente, Kaminsky y Sinn (1976) patentaron un tercer tipo de catalizadores basados en metalocenos. Estos catalizadores, junto con los de Ziegler, son en la actualidad de gran utilidad para copolimerizar etileno con otras olefinas para la producción de nuevas variedades como el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), cuya producción adquirió relevancia desde la introducción del proceso Unipol en 1978 (Whiteley, 1992).

2.4.1. Características y aplicaciones

El polietileno se presenta en multitud de formas, en función de densidad y ramificación. Las propiedades mecánicas dependen fundamentalmente de variables como la extensión y el tipo de ramificaciones, la estructura cristalina y el peso molecular. Las variedades más importantes son:

- *LDPE*: exhibe densidad de 0.910-0.940 g/cm³, con elevado grado de ramificación tanto de cadena larga como corta, lo que significa que las cadenas no se compactan adecuadamente para formar una estructura cristalina. Su temperatura de fusión es de 110° C. Su resistencia a la tracción es baja y su ductilidad alta, y debido a ello su procesamiento es sencillo. Sus aplicaciones más importantes son en forma de películas para el envasado de alimentos y productos industriales, cubiertas de invernaderos, bolsas de supermercados, contenedores herméticos domésticos, medicamentos, tuberías para riego, juguetes, etc.
- *HDPE*: exhibe densidad típica de 0.940-0.970 g/cm³ por ser fundamentalmente lineal, presenta pocas ramificaciones cortas. Su temperatura de fusión es de 130° C. Su resistencia a la tracción es elevada debido a su carácter cristalino, siendo utilizado en la fabricación de objetos rígidos como envases de productos líquidos (detergentes, lejías, pinturas, aceites de coche, champús, leche), artículos de menaje, contenedores, juguetes, tuberías, etc. Se procesa fundamentalmente por moldeo por inyección y soplado.
- *LLDPE*: su densidad está en el intervalo de 0.915-0.940 g/cm³. Es básicamente un polímero lineal, aunque con gran número de ramificaciones cortas, como resultado de la copolimerización de etileno con α -olefinas de cadena corta (1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno). Su temperatura de fusión es 122° C. Presenta mayor resistencia tanto a la tracción como al impacto que el LDPE, y permite elaborar películas de menor grosor que éste, aunque no es tan sencillo de procesar. Se utiliza en envases (sobre todo en películas para bolsas y láminas) debido a su resistencia, flexibilidad y relativa transparencia, y también se aplica en recubrimientos de cables, juguetes, tapas, cubos y tuberías.

2.5. Polietilentereftalato (PET)

El PET, fue patentado como un polímero para fibra por J.R. Whinfield y J.T. Dickinson en 1941. Años más tarde, en 1951, comenzó la producción comercial de la fibra poliéster. Desde entonces, la fabricación de PET ha presentado desarrollo tecnológico continuo, logrando altos niveles de calidad y diversificación en sus empleos. A partir de 1976 se emplea en la fabricación de envases ligeros, transparentes y resistentes, principalmente para bebidas, los cuales, al principio eran botellas gruesas y rígidas, pero hoy en día, sin perder sus excelentes propiedades como envase, son mucho más ligeros.

El PET se produce a partir del Ácido Tereftálico (TPA) y Etilenglicol (EG); otra forma es haciendo una transesterificación, en cuya reacción un éster es transformado en otro

reaccionando dimetiltereftalato con etilenglicol. Su estructura es lineal (Figura 6), y muy resistente a cambios físicos (Krishna & Soni, 2013).

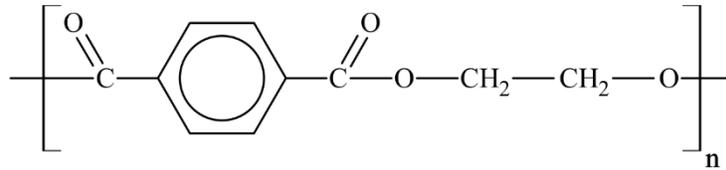


Figura 6. Estructura del monómero etilentereftalato (Chausin, 2002).

El PET es un material caracterizado por su gran ligereza, resistencia mecánica a la compresión y a las caídas, alto grado de transparencia y brillo, conserva el sabor y aroma de los alimentos, es una barrera contra los gases, es 100% reciclable y se identifica con el número uno, o las siglas PET, o "PETE" en inglés, rodeado por tres flechas en el fondo de los envases fabricados con este material, según el sistema de identificación SPI. En resumen, es un plástico de alta calidad con posibilidad de ser reutilizable (Hachi Quintana, 2010).

2.5.1. Propiedades generales del PET

- Procesable por soplado, inyección, extrusión.
- Transparencia y brillo con efecto lupa.
- Barrera contra gases.
- Cristalizable.
- Esterilizable por gamma y óxido de etileno.
- Alto grado de reciclabilidad.
- Liviano.

2.5.2. Obtención del PET

El PET es una resina poliéster de glicol etilénico y ácido tereftálico. Se clasifica en función de la viscosidad intrínseca, la cual es directamente proporcional al peso molecular, y de la modificación polimérica que reduce la velocidad de cristalización y el punto de fusión (Vijaykumar, Mayank, & Jigar, 2010).

2.5.3. Polimerización

De manera industrial, se puede partir de dos productos intermedios distintos:

- TPA -Ácido Tereftálico-
- DMT -Dimetiltereftalato-

Mediante esterificación, la cual consiste en la eliminación de agua en el proceso del TPA y metanol en el proceso del DMT, se obtiene el monómero Bis-beta- hidroxietil-tereftalato, para posteriormente pasar a la fase de policondensación, la que se realiza en presencia de catalizadores y temperaturas arriba de 270° C, alcanzando así la polimerización.

Cuando la masa del polímero ha alcanzado la viscosidad deseada, se romperá el vacío, introduciendo nitrógeno en el recipiente. En este punto se detiene la reacción y la presencia del nitrógeno evita fenómenos de oxidación. La masa fundida, por efecto de una suave presión ejercida por el nitrógeno, es obligada a pasar a través de una matriz, en forma de hilos gruesos, cayendo en un recipiente con agua, donde se enfrían y consolidan. Los hilos que pasan por una cortadora, se reducen a gránulos, los cuales son tamizados y desempolvados para ser enviados a almacenamiento y fabricación. El gránulo así obtenido es brillante y transparente porque es amorfo, tiene baja viscosidad, o sea un bajo peso molecular, volviéndolo apto para la producción de botellas (Krishna & Soni, 2013).

2.6. Posibilidades de tratamiento de los residuos plásticos

En el tratamiento de los residuos plásticos, las opciones que existen son las mismas que para el resto de residuos y están basadas en el conjunto de las tres "erres": reducir, reutilizar y reciclar, aunque con ciertas particularidades debidas a las características propias de cada material (Fernández, 1997).

La reducción en origen es el primer paso hacia una gestión de residuos satisfactoria. Consiste, por un lado, en la utilización de menores cantidades de plásticos para cubrir las prestaciones de un producto con la misma eficacia, y por otro, en el diseño del producto de forma que se reduzca el consumo de material y se simplifique el número de diferentes plásticos utilizados en cada objeto.

En cuanto a la reutilización hay que tener en cuenta que los plásticos son materiales especialmente adecuados para ser reutilizados, debido a que son duraderos, lavables, resistentes, esterilizables, etc. Tanto en el sector de la distribución (cajas, palets, bidones industriales y otros) como en el doméstico, con el desarrollo, por ejemplo, de envases ligeros retornables, este concepto está cada vez más vigente.

Una vez que se han realizado los esfuerzos adecuados en reducción y se ha procurado la reutilización de los distintos objetos, éstos pasan a convertirse en residuos y son vertidos a basureros, y es en este momento cuando es aplicable la recuperación. Existe un factor muy importante en la producción de plástico que lo hace ambientalmente perjudicial, la cual es utilizar grandes cantidades de petróleo, que como ya se sabe es un recurso no renovable. Después de su uso, los plásticos son desechados, y así difícilmente se degradan; por eso

la manera más viable de prevenir la contaminación por plásticos es la del reciclado (John, 1993). Después de que el reciclado mecánico fuese uno de las principales formas de reciclado en los años 80's, recientemente se han encontrado alternativas económica y ambientalmente mejores, ya que el reciclado mecánico no puede tratar aquellos plásticos con impurezas como metales, aceites, colorantes, etc. Por ejemplo, las películas de poliéster metalizado que son usados en recubrimientos de ventanas para el sol, electrónicos y material fotográfico están totalmente excluidas del reciclado mecánico.

2.6.1. Reciclado mecánico

El reciclado mecánico consiste en el tratamiento de los residuos plásticos por medio de presión y calor, para volver a darles forma y conseguir otros objetos iguales o distintos de los iniciales. Antiguamente, los métodos de reciclado mecánico dependían del método de flotación e hidrociclón (Jadhav J. Y., 1986).

La viabilidad técnica y económica del reciclado mecánico sólo es posible si los plásticos a tratar son termoplásticos, homogéneos, libres de materiales extraños, y no contaminados (González, 1999). Los plásticos ideales para el reciclado mecánico son aquellos objetos de mayor tamaño, como por ejemplo botellas (si son residuos de envases), parachoques de los automóviles fuera de uso, o residuos recogidos en grandes cantidades, como las películas procedentes de invernaderos.

El proceso de reciclado mecánico (Figura 7) comienza con la recolección y la clasificación. Se trata de conseguir residuos identificados, separados por tipos, fáciles de manejar y que se puedan obtener en grandes cantidades. Estos residuos pasan a trituración o molienda. A continuación, el producto se lava y se separa la suciedad y las sustancias contaminantes, y posteriormente el material se centrifuga y se seca, almacenándose en silos intermedios, en los que se realiza la homogeneización que garantice calidad constante y adecuada. El producto triturado, limpio, seco y homogéneo se extruye peletiza, obteniendo pelets listas para ser procesadas por diferentes técnicas. Se pueden considerar tres casos en este proceso final:

- Procesado del producto reciclado directamente, con la formulación que sea adecuada a su aplicación concreta. Las piezas obtenidas de este modo tienen en general propiedades menores a las fabricadas con polímero virgen, pero es suficiente para la utilidad deseada.
- Mezcla de pelet reciclado con polímero virgen para alcanzar las prestaciones requeridas.
- Coextrusión del producto reciclado entre dos o más capas de polímero virgen. Un ejemplo de esta técnica es la fabricación de botellas para bebidas, en las que la capa

intermedia puede ser de polímero reciclado y la interior (en contacto con el producto) y la exterior son de polímero virgen.

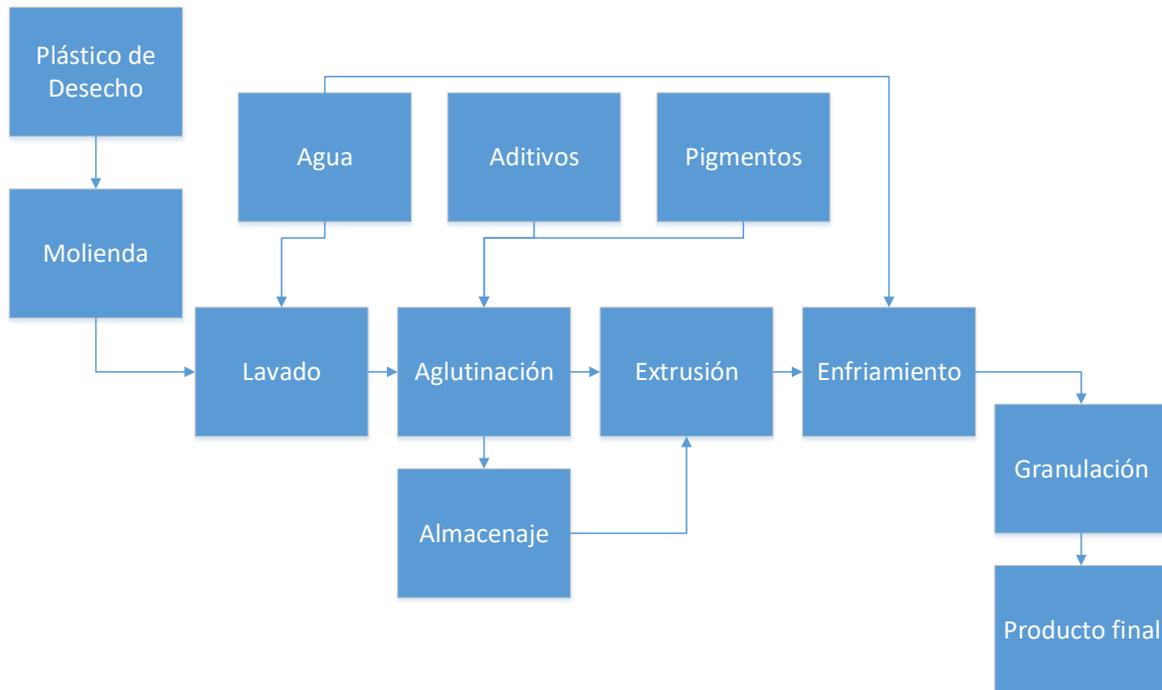


Figura 7. Etapas Reciclado Mecánico descrito por Aznar et. al. (2006).

Una cuestión siempre debatida es la de los límites que existen al reciclado mecánico. En un estudio realizado en la Unión Europea en 1999, para evaluar diferentes escenarios de recuperación de residuos plásticos de envases, se determinó que un aumento en la tasa de reciclado mecánico por encima del 15% no aportaba ningún beneficio ambiental y resultaba económicamente perjudicial (APME, Plastics - a material of choice for the packaging industry. Insight into consumption and recovery in Western Europe, 2001). Bien es cierto que, dependiendo del tipo de residuo, podrían darse variaciones sobre la cifra anterior: un límite mayor para grandes objetos limpios como botellas, contenedores, películas de paletizado, baterías y parachoques de coches, etc.; y un límite menor para objetos pequeños como envases de bebidas personales, componentes de coches menores de 50 gramos, bolsas pequeñas, etc. En cualquier caso, el éxito del reciclado mecánico de los residuos plásticos depende de una serie de factores tales como:

- La cooperación entre fabricantes de materias primas, transformadores, usuarios, recolectores de residuos y recicladores.
- El diseño de productos con vistas a su posible reciclado.
- El desarrollo de sistemas de calidad y de normalización para los plásticos reciclados, que generen confianza en el material reciclado.

- La búsqueda de mercados de aplicaciones de gran volumen para los productos reciclados.

2.6.2. Recuperación de energía

Existen diversas posibilidades para la recuperación energética a partir de residuos plásticos (Fernández, 1997):

- Recuperación de energía de los residuos plásticos mezclados con el resto de los RSU (Residuos Sólidos Urbanos). Dos terceras partes de las plantas de incineración de RSU en la Unión Europea realizan recuperación de energía. La mayor parte de ellas usa un intercambiador de calor y una caldera para producir calor. Otro gran número usa también la primera salida de vapor para mover turbinas y producir electricidad.
- Uso de los residuos plásticos como combustibles alternativos en plantas cementeras y centrales térmicas. La utilización de residuos plásticos como sustituto parcial del carbón puede incrementar el poder calorífico del combustible y disminuir la emisión de dióxido de carbono, metales pesados, dióxido de azufre y cenizas, lo que implica menor impacto ambiental. Los residuos plásticos más adecuados para ser utilizados como combustibles en cementeras o centrales térmicas son las películas agrícolas, ciertos residuos plásticos de comercio e industria, y recortes industriales. Un buen ejemplo de la recuperación de energía de residuos plásticos es el caso de los plásticos de invernadero: cuando éstos han sido agredidos por el aire y el sol durante varias temporadas, la recuperación por vía mecánica puede suponer mayor impacto ambiental que el beneficio que se va a obtener, por lo que es preferible su valorización energética.
- Recuperación de energía de residuos plásticos solos mediante combustión. En este caso se tratarían exclusivamente los residuos plásticos, bien porque estén mezclados y no sea posible su separación, porque se trate de piezas muy pequeñas, o por el nivel de degradación que presenten. En la práctica, sin embargo, es la opción anterior la que se prefiere frente a ésta, pues en aquella ya se dispone de la infraestructura necesarias para llevar a cabo el proceso de aprovechamiento energético.

En cualquier caso, todo proceso de tratamiento térmico por combustión genera contaminantes, que han de ser adecuadamente tratados para evitar su descarga al ambiente en cantidades que puedan suponer un riesgo (Blumenstock, 1999).

Los residuos plásticos usados pueden ser aprovechados como combustible debido a su elevado poder calorífico. Por ejemplo, un kilogramo de polietileno exhibe poder calorífico inferior aproximado de 46 MJ/kg, por lo que su combustión produce la misma energía que un kilogramo de gasóleo o de gas natural. Por otro lado, el PET con poder calorífico de 24

MJ/kg es comparable al carbón y al coque de carbón. Existen estudios varios acerca del poder calorífico de diferentes combustibles y polímeros (Tabla 2).

Tabla 2. Poder calorífico de algunos de los principales plásticos en comparación con algunos combustibles comunes. Mastellone (1999).	
	Poder calorífico (MJ/kg)
Poliétileno	43-46.5
Polipropileno	46.5
Poliestireno	41.9
Queroseno	46.5
Gasóleo	45.2
Petróleo	42.5

Diversos estudios de ecobalance, o análisis del ciclo de vida, han demostrado que para muchos plásticos la recuperación energética (también denominada valorización energética) es considerada más conveniente y/o más beneficiosa ambientalmente que el reciclado mecánico o químico (Fernández, 1997). Esta alternativa está especialmente indicada para aquellos residuos que presentan deterioro o suciedad, como es el caso de gran parte de los plásticos que proceden de la agricultura, la industria, o en determinados casos de residuos sólidos urbanos.

2.6.3. Reciclado Químico

También conocido como reciclado ternario, es referido como aquella tecnología avanzada en donde el material plástico se convierte a moléculas más pequeñas, usualmente líquidos o gases, que son usadas como materia prima en nuevos procesos petroquímicos y plásticos (Mastellone, 1999). El término “químico” es usado para referirse a la modificación de las cadenas poliméricas que se encuentran en las macromoléculas. Los productos que se generan en el reciclado químico han sido utilizados y probados, dando muy buenos resultados como combustibles.

La tecnología detrás del reciclado químico es la despolimerización, la cual puede generar una industria rentable y sustentable, dando como resultado altas cantidades de producto con poco desecho plástico. Dentro de la categoría de reciclaje químico se encuentran la termólisis (desintegración no catalítica) y el cracking catalítico (desintegración catalítica). El tereftalato de polietileno y algunas poliamidas (p. ej. nylon) pueden ser eficientemente despolimerizados. En particular el polietileno (PE) ha sido considerado como potencialmente viable para utilizarlo como materia prima para la producción de combustible (gasolina). Más adelante se explica a detalle cada técnica de reciclado químico.

2.6.3.1. Termólisis

Adicional a la combustión existe el método termoquímico; este reciclado consiste en descomponer a través de un proceso químico los residuos plásticos en componentes más sencillos, como son los monómeros de partida, gas de síntesis o hidrocarburos (Vargas, 1994). Por sus características, es viable su aplicación tanto a mezclas de distintos polímeros (lo que evita la separación por tipos) como a polímeros termoestables, por lo que es un complemento adecuado al reciclado mecánico.

También existe interés creciente en desarrollar productos de valor agregado como lubricantes sintéticos, gasolinas y diésel a través de la degradación térmica de PE. El desarrollo de tecnologías de reciclaje con valor agregado es altamente deseable ya que aumentaría el incentivo económico para reciclar polímeros en todos los niveles (Horvat & Ng, 2005). Por ejemplo, Al- Salem et al. (2009) estudiaron el comportamiento del PE en un proceso de termólisis, donde se obtuvieron líquidos, gases, parafinas y compuestos aromáticos, por medio de 5 reacciones principales y 2 secundarias.

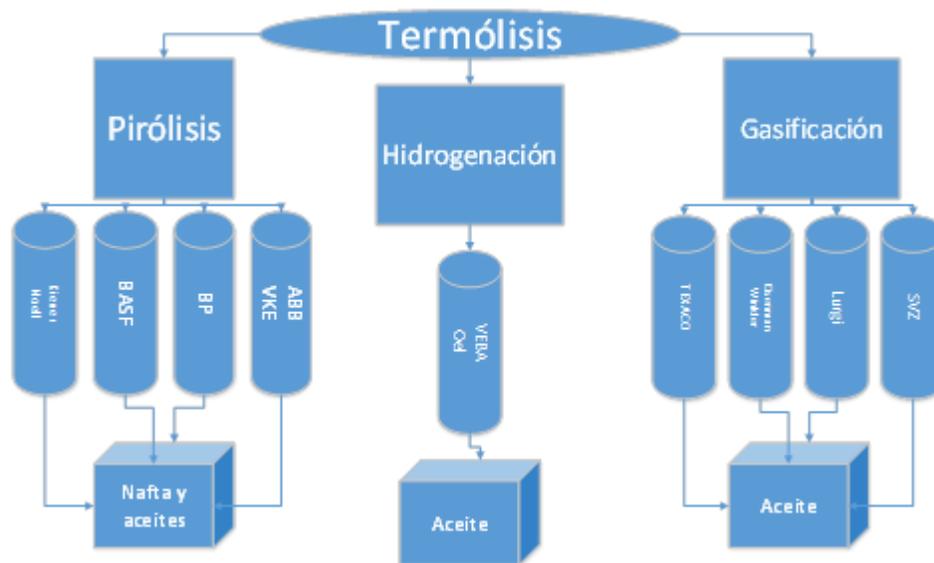


Figura 8. Esquemas de termólisis y sus tecnologías existentes (Mastellone, 1999).

El reciclado termoquímico se encuentra menos desarrollado que el reciclado mecánico, si bien existen instalaciones operativas tanto a nivel comercial como de demostración a escala de planta piloto, principalmente en Alemania. La termólisis (Figura 8) es el tratamiento de los plásticos de desecho en presencia de calor a temperaturas controladas sin catalizadores. Los procesos de termólisis pueden dividirse en termoquímicos avanzados o pirólisis (desintegración térmica en atmósfera inerte), gasificación (en presencia subestequiométrica de aire, generalmente conduce a CO y producción de H₂), e hidrogenación o hidro-desintegración.

2.6.3.1.1. Gasificación

Consiste en la oxidación parcial de las cadenas poliméricas para producir gas de síntesis, mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, que puede ser utilizado como combustible para la generación de electricidad, materia prima para la generación de metano, amoníaco o alcoholes, o como agente reductor para la producción de acero en altos hornos. Esta técnica presenta la ventaja de admitir como alimentación toda la corriente de residuos sin necesidad de separación previa, siendo la técnica más desarrollada de reciclado químico, con plantas comerciales como la de Texaco en E.U.A. y la de Sekundarrohstoff Verwertungs Zentrum (SVZ) en Alemania (Aguado J. S., 2007).

En este proceso se usa aire como agente gasificante, lo que proporciona muchas ventajas. La principal es no usar O_2 , lo que simplifica el proceso reduciendo el costo; la desventaja es la presencia de N_2 (inerte) en el aire que causa reducción en el valor calorífico de los combustibles producidos, debido al efecto de dilución en los gases combustibles al final del proceso. Otro agente gasificante es el vapor de agua, que se puede introducir en relación estequiométrica respecto al H_2 , evitando la presencia de N_2 . Varios tipos de procesos de gasificación han sido desarrollados y reportados ampliamente; sin embargo su rendimiento práctico no ha sido necesariamente satisfactorio para la aplicación universal. El principal reto es que durante la gasificación se producen cantidades significativas de carbón, el cual requiere ser procesado y/o quemado. Otros esquemas de gasificación, principalmente a escala piloto, usan gran cantidad de oxígeno, encareciendo el proceso; mientras que otros requieren cantidades considerables de materiales caros como coque y piedra caliza, y depositan mucho lodo de metales difíciles de separar. Un proceso de gasificación ideal para RSU debe producir gas de alto poder calorífico, y no dejar residuos de carbón.

Los primeros intentos de gasificación de RSU, tomando en cuenta los plásticos, fueron publicados desde los 1970s (Buekens, 1978); (Hasegawa, Fukuda, & Kunii, 1974). La gasificación en gas combustible de alto poder calorífico obtenido de PSW se demostró en etapas de investigación, y los resultados se informaron y publicaron en literatura para PVC (Borgianni, Filippis, Pochetti, & Paolucci, 2002), PP (Xiao, Jin, Zhou, Zhong, & Zhang, 2007) y PET (Matsunami, Yoshida, Yokota, Nezuka, & Tamaura, 1999).

Una de las tecnologías más comunes de gasificación, es el proceso Waste Gas Technology UK Limited (WGT) (Figura 9). Con diferentes tipos de desechos (PSW, MSW y lodos) se secan y pretratan mecánicamente, clasificando a las partículas de tamaño óptimo para su posterior alimentación a un reactor cilíndrico de gasificación a (700-900) °C, para producir gas de alto poder calorífico (WGT, 2002). Una planta modelo de 500 kg/h de capacidad de lodo provenientes de aguas residuales fue instalada por el concesionario OSC Process Engineering Ltd. en el otoño de 1998 para Welsh Water en Nash Water Works; principalmente para operar un sistema de secado a un rango de 110 kg/h. Además, otra unidad similar se instaló en Francia en 2000.

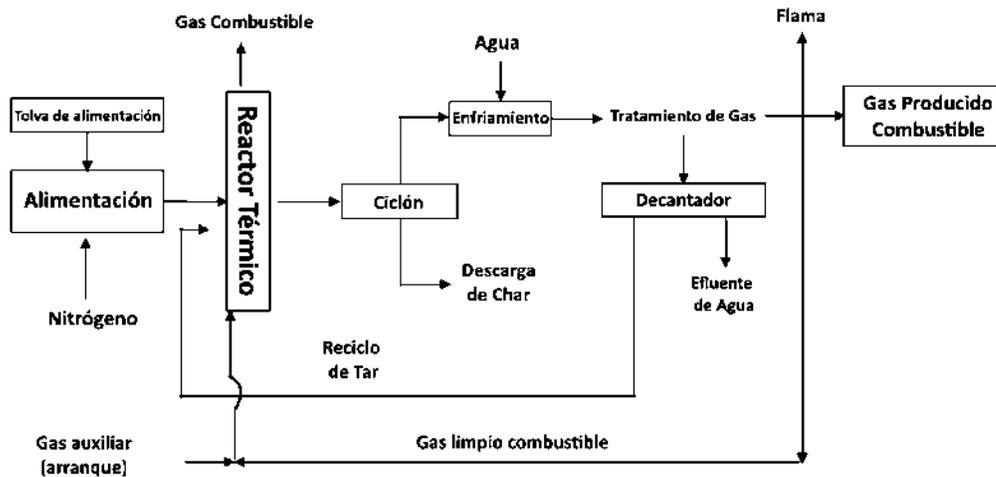


Figura 9. Esquema del proceso WGT.

El proceso de gasificación de Texaco es la tecnología más común de gasificación y la mejor conocida. Los primeros experimentos a escala piloto (10 ton/D) se llevaron a cabo en los Estados Unidos (Weissman, 1997). En el paso de licuefacción, el residuo de plástico es ligeramente despolimerizado térmicamente en compuestos pesados con algunos condensables y fracciones de gas no condensables (Croezen & Sas, 1997). La gasificación se lleva a cabo con oxígeno y vapor a temperaturas de (1200-1500) °C. Después de varios procesos de limpieza (entre otros, eliminación de HCl y HF), se produce gas de síntesis limpio y seco, que consiste principalmente en CO y H₂, con cantidades más pequeñas de CH₄, CO₂, H₂O y algunos gases inertes.

En el caso de residuos plásticos altamente contaminado con otros desechos (incluida la madera contaminada, y tratamiento del lodo de aguas residuales, residuos derivados de industrias petroleras, fracciones de papel, etc.) se conoce al el proceso SVZ como la solución óptima. La entrada se alimenta a un reactor (horno), junto con lignito (en forma de briquetas) y aceite residual. Se utiliza oxígeno y vapor de agua como medios de

gasificación, y se suministran en contra flujo con los materiales de entrada (Tukker, de Groot, Simons, & Wiegersma, 1999). Este proceso genera gas de síntesis, hidrocarburos líquidos y efluentes. Los hidrocarburos líquidos se procesan adicionalmente para formar otros compuestos. El gas se usa principalmente para la producción de metanol y alrededor del 20% se usa para la producción de electricidad. Una de las principales ventajas de este proceso es su tolerancia a diversos tipos de materia prima a la entrada del proceso.

2.6.3.1.2. Pirólisis

Se define como la descomposición térmica de grandes moléculas en ausencia de oxígeno, a temperaturas generalmente entre 400° C y 1000° C, para generar fracciones gaseosas, líquidas y sólidas aprovechables. Los productos obtenidos, como metano, etileno, propileno o benceno, pueden ser reutilizados por la industria petroquímica o bien ser empleados como combustibles. La pirólisis puede clasificarse en catalítica y térmica, según si se emplea o no un catalizador; el primero de los casos presenta las ventajas de permitir trabajar a temperaturas más bajas y obtener mayor selectividad hacia los compuestos finales deseados en función de los catalizadores empleados, que son normalmente catalizadores ácidos tales como las zeolitas. El tratamiento por pirólisis está especialmente indicado en los casos de mezclas de residuos plásticos cuya separación es inviable. A nivel comercial existe, por ejemplo, una planta de pirólisis catalítica de residuos plásticos en Polonia, operada por AgRob EKO, y otra en Japón operada por Nippon Steel Corporation. Sin embargo, en el caso de la pirólisis térmica determinadas plantas de demostración como la operada en BASF en Alemania y la desarrollada por el consorcio British Petroleum, Elf Atochem, Eni-Chem, DSM y APME, en el Reino Unido, no han conseguido demostrar la viabilidad comercial de esta técnica (Aguado J. S., 2007).

En esquemas a escala industrial, la separación es necesaria para los reactores de pirólisis mientras generan productos (por ejemplo, carbón, ceras, etc.). Una de las principales tecnologías incorporadas por varias plantas en Austria, Alemania, Corea, Italia y Suiza, es el proceso PYROPLEQ. Esta tecnología (dominante en el período comprendido entre 1978 y 1996) se basa en pirólisis a (450-500) °C, en un tambor giratorio con calefacción externa y combustión de gas a 1200° C. La alimentación típica al proceso consiste de desechos plásticos sólidos (PSW por sus siglas en inglés), aunque el proceso también demostró éxito para otros residuos sólidos urbanos (RSU).

Un proceso diferente que ha demostrado ser exitoso para PSW, rico en PVC, es el proceso Akzo (Países Bajos) (Tukker, de Groot, Simons, & Wiegersma, 1999). Con capacidad de 30 kg/h, este proceso de pirólisis rápida se basa en un sistema circulante de lecho fluidizado (dos reactores) con subsiguiente combustión. La entrada al proceso se compone de desechos mixtos, incluyendo alto porcentaje de residuos de PVC. Los principales productos

consisten en HCl, CO, H₂, CH₄ y, dependiendo de la composición de materia prima, otros hidrocarburos y cenizas volantes. La tecnología ConTherm® puede tratar RSU y restos de trituradoras automotrices (ASR), y hasta 50% de PSW a (500-550) °C, en hornos rotativos de 100 kton/año, suministrados por TECHNIP; y quema el gas directamente en un carbón pulverizado (PC) en la caldera (Malkow, 2004). Los residuos del proceso son filtrados y ordenados para recuperar materiales, principalmente metales. El proceso de NRC es otro esquema de pirólisis con éxito. Este proceso se basa en la pirólisis con la tecnología de extracción de metal posterior. El objetivo es producir cloruro de calcio purificado en lugar de HCl. La entrada al proceso es residuos de PVC (cables, pisos, perfiles, etc.). Otro tipo de PSW no se alimenta al proceso, lo que da como resultado el cloruro calcio, coque, condensado orgánico (para uso como combustibles) y metales pesados para reciclaje de metales, como productos.

Uno de los procesos de pirólisis más importantes es el proceso de desintegración de polímeros BP (Tukker, de Groot, Simons, & Wiegersma, 1999). Se inicia por reducción de tamaño de entrada del desecho es requerida para la alimentación, que luego se alimenta a un lecho fluidizado caliente, operando a 500° C, en ausencia de aire o agente gasificante (Figura 10). Después de una serie de pruebas (entre 1994 y 1998), se estableció una planta en Escocia con capacidad de 25,000 ton/año.

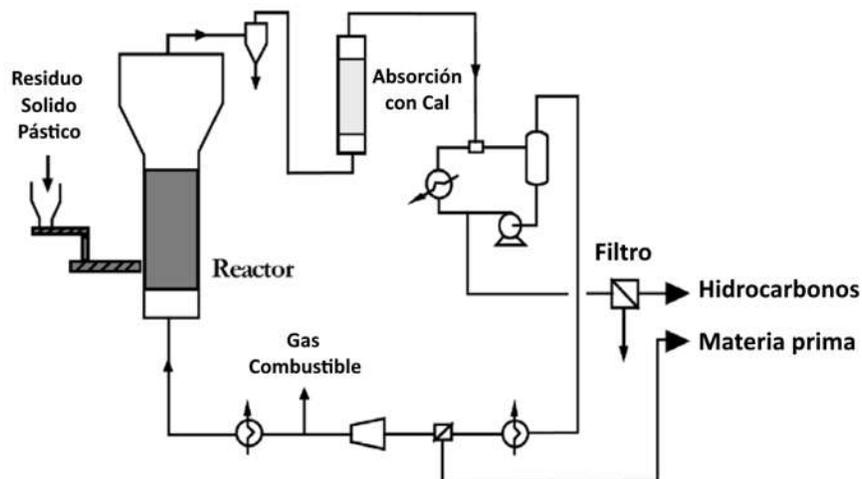


Figura 10. Proceso de desintegración de polímeros de BP (Tukker et al., 1999).

Las especificaciones de entrada para el proceso (Tabla 3) muestran los intervalos de cada materia en cargas típicas. El plástico sufre descomposición térmica a estas condiciones, formando hidrocarburos que se vaporizan y salen del reactor. La pirólisis de PSW tiene el inconveniente de formación de HCl (del PVC), que se neutraliza en gas caliente en contacto con un absorbente sólido de cal (ECVM, 1997). Del 5% al 8% del plástico que ingresa al

proceso se transfiere como hidrocarburo líquido, y el 15% restante es gas a temperatura ambiente. El gas exhibe alto contenido de monómeros (etileno y propileno), y otros hidrocarburos útiles; solo 15% es metano (Brophy, Hardmann, & Wilson, 1997). Los sólidos producidos totales son 0.2 kg/kg de alimentación.

Tabla 3. Especificaciones de entrada del proceso de desintegración de polímero BP (Tukker et al., 1999).			
Material	Unidad	Normal	Límite Máximo
Poliiolefinas	%peso	80	Mínimo 70
PS	%peso	15	Máximo 30
PET	%peso	3	Máximo 5
PVC	%peso	2	Máximo 4
Plástico total	%peso	92	Mínimo 90
Ceniza	%peso	2	Máximo 5
Humedad	%peso	0.5	Máximo 1
Metales	%peso	-	Máximo 1
Tamaño	mm	1-20	
Densidad	Kg/m ²	400	300

Una de las principales tecnologías de pirólisis que se ha destacado es el proceso BASF (Figura 11). El proceso comenzó con una planta piloto con capacidad de 15,000 ton/año en Ludwigshafen, Alemania, en 1994. Como es el caso de muchos esquemas termoquímicos de reciclaje, el proceso comienza con un paso previo al tratamiento: el PSW mezclado se tritura y se separa de metales y materiales aglomerados (Heyde & Kremer, 1999). La conversión del PSW en petroquímicos valiosos se lleva a cabo por fusión y reducción de múltiples etapas proceso. El cloruro de hidrógeno separado en este proceso se absorbe y procesa en la planta de producción de ácido clorhídrico. Por lo tanto, la mayor parte del cloro presente en la entrada (del PVC) se convierte en HCl, que se puede vender como subproducto. Cantidades menores vienen disponibles como efluente de NaCl o CaCl₂ (Heyde & Kremer, 1999).

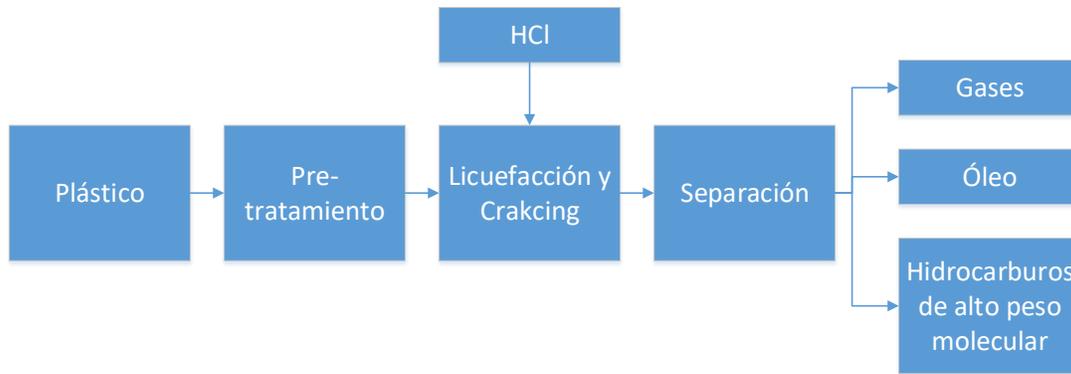


Figura 11. Proceso de pirólisis BASF (Heyde y Kremer, 1999).

El proceso Noell es el más aplicado dentro de este grupo de procesos de gasificación, por su capacidad de convertir el 25% de la materia prima en aceite (Tukker, de Groot, Simons, & Wiegersma, 1999). El proceso opera un reactor de horno rotatorio con densidad de entrada de 250 kg/m³. También vale la pena mencionar que el proceso de pirólisis está ganando rápidamente importancia para la materia prima de poliolefina y espumas de PU Zia y col. informaron la pirólisis de PU resultante desde asientos de automóviles y otros productos finales. También se sugirió un reactor de pirólisis de dos zonas para el procesamiento de carbón PU (Zia, Bhatti, & Bhatti, 2007).

Tanto la pirólisis como la gasificación producen tres fases diferentes: una fase sólida (carbón, 5-25% en peso), una fase líquida (alquitranes, 10-45% en peso) y una fase gaseosa (Aznar, 2006). Los primeros compuestos producidos generalmente están en el intervalo de C₂₀-C₅₀. Estos productos son descompuestos en fase gaseosa para obtener hidrocarburos más ligeros, como etileno y propileno, que son inestables a altas temperaturas y reaccionan para formar compuestos aromáticos como benceno o tolueno. Si el tiempo de residencia es largo se forma de coque, metano e hidrógeno (Westerhout, Kuipers, & van Swaaij, 1998). En el tratamiento termoquímico de poliolefinas (principalmente PE y PP), los productos obtenidos dependen principalmente de reacciones de desintegración que se generan en la fase de gaseosa. Los tiempos de residencia largos de volátiles en el reactor y las temperaturas altas disminuyen la producción de alquitrán, pero aumentan la formación de carbón (Cozzani, 1997).

2.6.3.2. Desintegración catalítica

El reciclado químico consiste en fragmentar los materiales poliméricos a moléculas más ligeras subsecuentemente (Karayannidis I., 1993), hasta producir monómeros vírgenes. La despolimerización consiste en la reconversión directa de un polímero a los monómeros de partida, que así pueden volver a ser utilizados como materias primas en plantas petroquímicas regenerando al polímero virgen. La desintegración catalítica es aplicable a

polímeros de policondensación, como el PET, a poliamidas, y a algunos polímeros de adición, como los poliuretanos (Fujita, Sato, & Murakami, 1985). El éxito de este tipo de tratamiento depende de la disponibilidad de una materia prima bien definida, que sirva para las diferentes rutas de reciclado químico (Figura 10) (Aguado J. S., 2007). Se pueden citar como ejemplos comerciales el de la organización PETCORE (PET Containers Recycling Europe), el proceso ECOPEP® (de la empresa japonesa Teijin Ltd.), o los de las empresas Eastman Chemical Company y DuPont en E.U.A., y Lurgi Zimmer en Alemania.

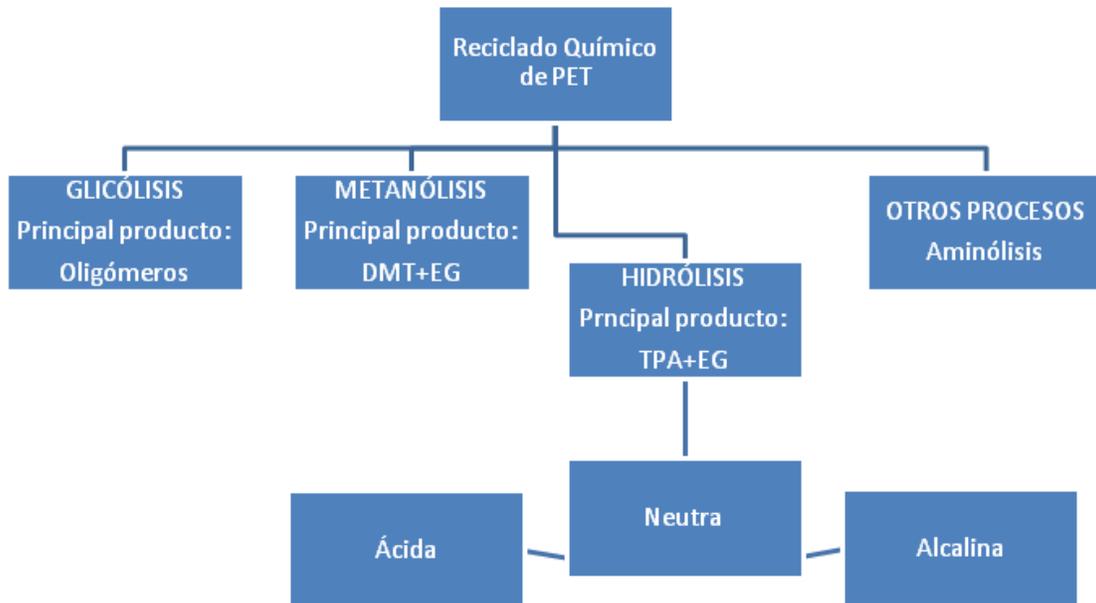


Figura 12. Diferentes rutas de descomposición del PET (Krishna, 2012).

El reciclado químico busca la obtención de la materia prima (monómeros) de la cual el polímero fue fabricado (Muhs P., 1992). Carta y col. (2003) han revisado un método muy prometedor para el reciclado químico, el cual se basa en la despolimerización mediante escisión solvotica de la cadena a productos con bajo peso molecular que pudiesen servir como materia prima y usarse en producción de materiales de alta calidad.

2.6.3.3. Hidrólisis

La hidrólisis es uno de los métodos más importantes en el procesamiento del residuo PET (Rollick, 1995); los principales productos son etilenglicol y ácido tereftálico. Hoy en día existe interés creciente en la hidrólisis para el reciclado químico de PET, ya que es el único método que obtiene como productos de reacción ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG), es decir, los monómeros a partir de los que se produce el PET. Esto está asociado con la tendencia en las nuevas fábricas para que la síntesis de PET la produzca directamente de TPA y EG, reemplazando así el terftalato de dimetilo (el monómero) del proceso tecnológico. La principal desventaja de este método es el uso de temperaturas y presiones

altas, (200-250)° C y (1.4-2) MPa, así como del largo tiempo necesario para la despolimerización completa. Comercialmente, la hidrólisis no se usa ampliamente para producir productos de grado alimenticio del PET reciclado, debido al costo asociado con la purificación del TPA reciclado. La hidrólisis de PET puede llevarse a cabo como (a) alcalina hidrólisis, (b) hidrólisis ácida y (c) hidrólisis neutra.

La despolimerización por la vía de hidrólisis ha sido reportada mediante extrusión reactiva (Yalcinyuva, Kamal, Lai-Fook, & S. Ozgumus, 2000). Diferentes investigaciones han propuesto el proceso para minimizar la formación de oligómeros de bajo peso en la despolimerización (Tustin G. C., 1995); otros han estudiado hidrólisis catalítica de PET, además de proponer una cinética a alta temperaturas de despolimerización hidrolítica (Campanelli J. R. K. M., 2003).

Socrate y Vosa han estudiado el proceso continuo de la recuperación de ácido tereftálico a partir de desecho de polietileno tereftalato (Socrate & Vosa, 1955). Michalski ha sugerido hidrólisis de PET en un sistema cerrado (Michalski, Polish Patent 140015, 1987). Pusztaszeri ha reportado el método de recuperación de ácido tereftálico a partir de chatarra (Pusztaszeri, 1982). Pitat ha reportado los diferentes métodos de hidrólisis en el proceso de reciclado de PET (Pitat, Holcik, & Bacak, 1959). Rosen ha reportado la preparación de ácido tereftálico puro a partir de desecho de polietilentereftalato; el proceso ha ido evolucionando y desarrollándose en hidrólisis neutra, ácida y alcalina (Rosen B. I., 1992).

2.6.3.3.1. Hidrólisis Alcalina

La hidrólisis alcalina de PET generalmente se lleva a cabo con el uso de una solución acuosa alcalina de NaOH o KOH, a concentración (4-20)%p (Paszun D, 1997). Los productos de reacción son EG y la sal de tereftalato de dipotasio o disodio, de acuerdo con la reacción química que se muestra (Figura 13).

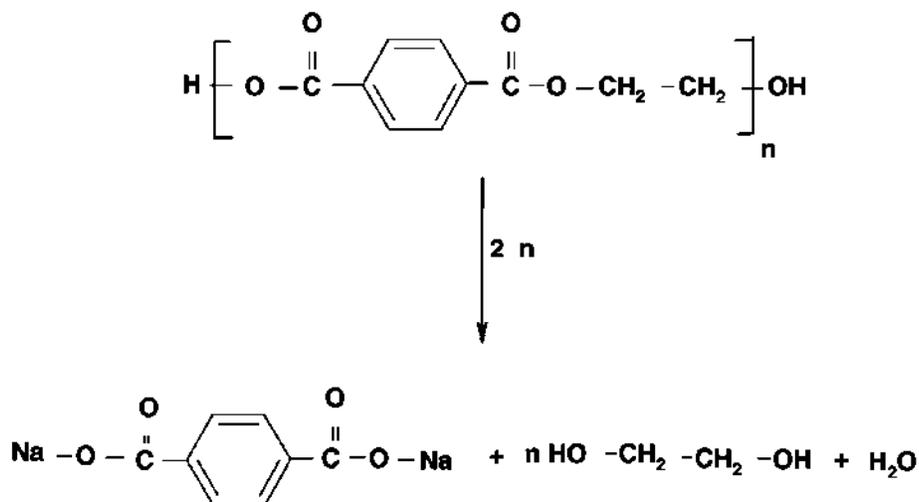


Figura 13. Hidrólisis alcalina de PET (Scheirs, 1998).

La mezcla se calienta hasta 340° C para evaporarse y recuperar el EG por destilación. El TPA puro se puede obtener por neutralización de la mezcla de reacción con un fuerte ácido mineral (por ejemplo, H₂SO₄), como se muestra (Figura 14).



Figura 14. Obtención de TPA puro por neutralización de la mezcla de reacción de hidrólisis alcalina de PET con ácido sulfúrico concentrado.

El proceso dura de 3 h a 5 h, a (210- 250)° C, y (1.4-2) MPa (Alter, 1968). Se ha comprobado que se logran buenos resultados de hidrólisis alcalina de PET utilizando una solución acuosa de amoníaco a 200° C. En este caso, se forma una solución de sal diamónica TPA, a partir de la cual, después de filtración y acidificación con ácido sulfúrico, se obtiene TPA de alta pureza (99% en peso) (Datye & Raje, 1984). Además, se investigó la cinética de reacción detallada de la despolimerización de PET en una solución de KOH usando una autoclave presurizado (Wan, Kao, & Cheng, 2001).

Se obtuvieron datos cinéticos a temperaturas de reacción por debajo del punto de fusión del PET y se propuso un posible mecanismo de reacción. Yoshioka investigó el reciclaje químico de PET hojuelas de TPA y ácido oxálico por hidrólisis simultánea y oxidación de oxígeno en NaOH concentrado (Yoshioka, Ota, & Okuwaki, 2003). Las escamas de PET se hidrolizaron a tereftalato de sodio y etilenglicol (EG) en soluciones de NaOH antes de la

introducción del oxígeno. Debido a que el tereftalato de sodio diluido en soluciones concentradas de NaOH es estable en el proceso de oxidación, el rendimiento de TPA fue de aproximadamente 100% molar bajo todas las condiciones. Por el contrario, el etilenglicol se oxidó a oxalato y CO₂, y el máximo rendimiento de ácido oxálico. Por lo tanto, aparte del monómero (TPA), se obtuvo un subproducto valioso (ácido oxálico).

Factores como la temperatura, el tiempo y la concentración de álcali influyen en la cinética de la despolimerización alcalina de PET en solución de NaOH. También la elección de disolvente juega un papel importante en la depolimerización de PET, también han sido investigados (Ramsden & Phillips, 1996).

Pitat patentó un método de hidrólisis alcalina de PET en una solución al 18% en peso de NaOH (Pitat, Holcik, & Bacak, 1959). Los resultados más prometedores se logran a una relación en peso de PET/NaOH de 1:20, aproximadamente a 100° C en 2 h. La sal sódica del ácido tereftálico formada en la reacción es relativamente soluble en soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos; además, mientras se mantenga la concentración de NaOH a un nivel constante de 18% en peso, es posible lograr su precipitación completa. Después de la separación, se disuelve en una pequeña cantidad de agua para obtener una solución casi saturada. Después de la acidificación, el TPA se precipita de la solución, filtrando, enjuagado y secado. Aparte de TPA, se forma etilenglicol durante la reacción el cual permanece en la fase acuosa que también es reciclado en el proceso después de su enriquecimiento en NaOH. El EG contenido en la solución aumenta gradualmente, y por lo tanto su recuperación por destilación al vacío se vuelve factible. Una solución acuosa alcohólica en lugar de una solución acuosa de hidróxido alcalino se debe utilizar con el fin de disminuir la solubilidad de la sal sódica de TPA en la mezcla de reacción. El proceso puede ejecutarse en condiciones de alta presión o en condiciones de presión menor, así como en condiciones que utilizan menores concentraciones de hidróxido (Pitat, Holcik, & Bacak, 1959).

Existen más patentes en diferentes formas de hidrólisis alcalina. Lazarus describió un proceso que permite la recuperación de TPA y otros componentes monoméricos de mezclas poliméricas PET/poliamida (Lazarus, Twilley, & Snider, 1967). En la primera etapa, la mezcla se calienta en una solución acuosa de sodio o hidróxido de potasio; los resultados más favorables se logran a temperaturas entre (210-250)° C, bajo presión autógena. Tecnológicamente, la forma más favorable para que suceda la reacción es con la relación en peso de la mezcla de polímero en agua dentro del intervalo de 1:2-1:3. Si se usan soluciones de hidróxido de concentración (3-10)%p, entonces el tiempo de reacción es de (3-5) h aproximadamente. Después de la terminación de la reacción, la mezcla se filtra para eliminar el residuo insoluble, y luego se agrega un ácido mineral fuerte para que se libere

el ácido dicarboxílico que se está formando. El caprolactama generado y EG se separan por destilación o son salados usando NaCl.

Se han obtenido buenos resultados de hidrólisis alcalina de PET utilizando una solución acuosa de amoníaco a 200° C. Una solución interesante es la hidrólisis alcalina de una mezcla de residuos de PET y benzoato de metilo formado como subproducto de la oxidación de p-xileno a TPA (Kozlov, Korotysko, Kashinskii, & Gavrilenko, 1984). En la primera etapa el PET se trata con benzoato de metilo a (190-200)° C. La mezcla obtenida se somete a hidrólisis mediante una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino con concentración (2-7)%p, durante 30 min, a (95-100)° C. El proceso permite la recuperación de TPA y ácido benzoico con rendimientos de (87-95)% y (84-89)%, respectivamente.

2.6.3.3.2. Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida se realiza con mayor frecuencia utilizando ácido sulfúrico concentrado, aunque otros ácidos minerales como ácido nítrico o fosfórico también se emplean. Con el fin de evitar altas presiones y temperaturas en el recipiente reacción, se propuso ácido sulfúrico concentrado ([14.5 M) por Pusztaszeri, Brown, O'Brien y Sharma. Sin embargo, el proceso se vuelve muy costoso debido a la necesidad de reciclar grandes cantidades de H₂SO₄ concentrado y la purificación de EG del ácido sulfúrico.

La recuperación de TPA de material de desecho de PET en ácido sulfúrico concentrado a (60-93)° C también se ha descrito (Brown & O'Brien, 1976) (concentración de ácido de en al menos 87%p). En esta investigación el EG fue recuperado del filtrado final a través de la extracción con disolventes orgánicos como el tricloroetileno. En otra investigación, la producción de TPA puro fue descrito por hidrólisis ácida de PET en un 90%p, solución de H₂SO₄ a (85-90)° C (Sharma & Vaidya, 1985).

Una desventaja sustancial de hidrólisis de PET por ácido sulfúrico concentrado es la alta corrosividad del sistema de reacción y la generación de grandes cantidades de sales inorgánicas y desechos acuosos. Yoshioka propuso una hidrólisis ácida de residuos PET en polvo con ácido sulfúrico relativamente diluido (<10 M) y la reutilización del ácido sulfúrico por métodos de recuperación como diálisis. Sin embargo, esto requiere largos tiempos de reacción (5 h) y aumento en la temperatura de reacción (150° C) (Yoshioka, Motoki, & Okuwaki, 2001). Yoshioka también describió un proceso para la despolimerización de PET en polvo a partir de botellas de desecho utilizando nítrico ácido (7-13 M) a (70-100)° C durante 72 h. Se produjo tanto etilenglicol como ácido tereftálico; el EG resultante fue simultáneamente oxidado a ácido oxálico. El método propuesto tenía la ventaja económica, dando como resultado productos de mayor valor agregado como el ácido oxálico, que es más caro que TPA y EG.

La hidrólisis de PET también se llevó a cabo en ácido sulfúrico concentrado (96%p), y a temperatura ambiente para investigar la estructura de los materiales obtenidos (Glatzer & Doraiswamy, 2000). Un aumento en la cristalinidad con el tiempo de reacción se observó en esta investigación. La hidrólisis ácida de PET también fue reportada por Mehrabzadeh (Mehrabzadeh, Shodjaei, & Khosravi, 2007). El efecto de diferentes parámetros, tales como concentración de ácido, tiempo, temperatura y tamaño de partícula de PET, en la descomposición y el rendimiento de la reacción se investigó allí. La Hidrólisis ácida de PET en ácido sulfúrico en diferentes las temperaturas y las concentraciones de la solución fueron también fueron reportadas por Achilias y Karayannidis. La despolimerización se llevó a cabo en un reactor de 0,5 L equipado con condensador de reflujo y un agitador magnético. La cantidad requerida de solución de ácido sulfúrico (70-83% en peso), juntos con las escamas de PET, se añadió al reactor y se calentó a la temperatura de reacción deseada (entre 30 y 90 ° C). La agitación comenzó para mantener la mezcla homogénea y el condensador de reflujo establecido. El tiempo de reacción de la mezcla se dejó reaccionar durante 3-5 h. luego, la mezcla se filtró para separar el TPA producido y el PET sin reaccionar. Una solución de KOH fue agregado al producto sólido, de esta manera, el TPA reaccionó a formar la sal de dipotasio, mientras que el PET permaneció sin reaccionar. Finalmente, la mezcla se filtró nuevamente, se secó en un horno hasta tener un peso constante y se pesó para calcular el porcentaje de PET sin reaccionar.

La reacción de despolimerización de PET con agua en un ambiente ácido (H_2SO_4) procede de acuerdo con la reacción en la Figura 15. El efecto de la concentración de ácido sulfúrico en el grado de degradación de PET nos dicen que a 90°C y casi la descomposición completa del PET a sus monómeros es logrado solo con una solución ácida muy concentrada (mayor que 80%p). Si la concentración de ácido es menor que 76%p, la reacción de despolimerización es muy lenta. Esto significa que, si se quiere llevar a cabo la reacción en temperaturas inferiores a 100° C, para la resistencia a la corrosión ácida se requiere equipo especial.

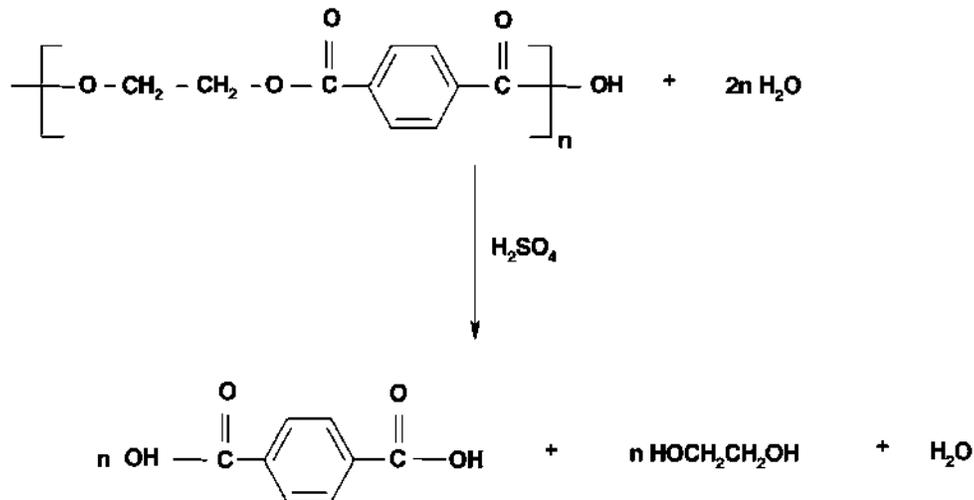


Figura 15. Despolimerización de PET por hidrólisis con ácido sulfúrico.

El efecto de la temperatura en la despolimerización y la cantidad de PET sin reaccionar indica que para un 80%p de H_2SO_4 en solución se puede ver que la cantidad de PET sin reaccionar comienza a disminuir a 60°C y mucho más a 70°C (27%p), mientras que, si la reacción se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 50°C , la degradación de PET no ocurre en gran medida. Por lo tanto, a esta concentración de ácido, 70°C serían una temperatura adecuada para la degradación de PET por este método.

2.6.3.3.3. Hidrólisis Neutra

La hidrólisis neutra se lleva a cabo con agua o vapor. A pesar de esto, el pH de la mezcla posterior a la reacción asciende a 3.5-4.0, que según Michalski es causado por la formación de TPA monoglicol éster durante la reacción. El proceso generalmente se ejecuta a (1-4) MPa, y $(200-300)^\circ \text{C}$ (Campanelli, Cooper, & Kamal, 1994). La relación en peso de PET al agua es de 1:2 a 1:12. Launay describió la cinética del proceso a 100°C , mientras que Campanelli, describió la aplicación del proceso en el reciclado de PET. Se ha confirmado que la hidrólisis neutra de PET procede significativamente más rápido en estado fundido que como sólido; por lo tanto, es ventajoso llevar a cabo el reciclaje utilizando este método a temperaturas superiores a 245°C . La aplicación de catalizadores de transesterificación comunes es posible, los recomendados son de metal alcalino acetatos (Lazarus, Twilley, & Snider, 1967).

Michalski ha llevado a cabo estudios sobre la influencia de catalizadores de síntesis de polímeros contenidos en PET comercial, es decir, la primera etapa (transesterificación), los acetatos de calcio, manganeso y zinc; la segunda etapa (policondensación), trióxido de antimonio y estabilizadores bloqueando la transesterificación (agregada entre la primera y segunda etapa), es decir, compuestos de fósforo (Michalski, Ekoplast, 1993). Las

investigaciones de Michalski han demostrado la aceleración de la acción de los catalizadores de transesterificación. No se observaron efectos inhibidores con estabilizadores, y en algunos casos su acción tuvo un efecto acelerador. Campanelli ha descrito el efecto catalítico con catalizadores de zinc a temperaturas de (250-265) °C. Se ha encontrado que el rendimiento es aproximadamente 20% mayor que en el sistema no catalizado (Campanelli, Cooper, & Kamal, 1994).

El efecto catalítico de la sal de zinc también como la sal de sodio se atribuye a la desestabilización electrolítica de la interfase polímero-agua en la hidrólisis proceso. Durante la hidrólisis de PET también se forman monoéster de glicol y el ácido tereftálico como un subproducto. Se disuelve bien en agua a (95-100) °C; a estas temperaturas, el TPA es prácticamente insoluble. Debido a esto, la separación de TPA de la mezcla posterior a la reacción no crear cualquier problema (Michalski, Ekoplast, 1993).

Usando métodos estadísticos, se ha demostrado que control apropiado de las condiciones de reacción limita a no más del 2% de la cantidad de monoéster obtenido (Doerr, 1986).

El método de hidrólisis neutra está exento del método primario, inconvenientes característicos de la hidrólisis ácida o alcalina. La formación de cantidades sustanciales de sales inorgánicas difícil de eliminar se evita; también problemas conectados con la corrosión del aparato debido al uso de ácidos concentrados y álcalis no ocurren. Una indudable ventaja de hidrólisis neutra es su alta pureza ecológica y, por lo tanto, puede aumentar el interés en esta tecnología esperado. Su inconveniente es que todas las impurezas mecánicas presente en el polímero quedan en el TPA; por lo tanto, el producto tiene una pureza considerablemente peor que el producto de ácido o hidrólisis alcalina. En consecuencia, es necesario un proceso de purificación mucho más sofisticado. Posible producto las contaminaciones se eliminan por filtración de la solución de TPA disuelto en caprolactama o en una solución acuosa de hidróxido de sodio (Michalski, Ekoplast, 1993). La cristalización de TPA de la caprolactama hace posible obtener un producto con una pureza de al menos 99% (Michalski, Polish Patent 140015, 1987).

Durante la hidrólisis de PET se genera un volumen sustancial de EG diluido, que puede ser recuperado por extracción o por destilación. Un proceso efectivo de cinco etapas de hidrólisis neutra de PET para EG y TPA de una pureza requerida para la síntesis de nuevo polímero ha sido patentado por Tustin (Tustin G. C., 1995). El PET es hidrolizado a (200-280)° C. Después de enfriarse la mezcla de reacción a (70-100)° C, el producto sólido del proceso se filtra y se seca (25-190)° C. El EG se recupera del filtrado como resultado de la destilación en dos etapas. El producto sólido de hidrólisis se calienta con agua a (310-370)° C, y después se obtiene TPA por enfriamiento. La pureza del TPA recuperado y EG permite

su aplicación en la producción de homo y copolímeros de alta calidad y no excluye su uso en la fabricación de botellas y fibras.

Kamal ha presentado un proceso eficiente de hidrólisis continua en la que han utilizado una extrusora de doble tornillo como un reactor (Kamal, Lai-Fook, & Yalcinyuva, 1997). Usando este método, es posible obtener, de manera eficiente oligómeros, de PET que contienen 2-3 unidades repetitivas. Esos productos con grupos carboxilo finales exhiben temperaturas de fusión más altas en comparación con el PET virgen, mientras que aquellas con un grupo carboxilo y uno o dos grupos hidroxilo exhiben puntos de fusión más bajos. Ha sido demostrado que la utilización de agua fría o incluso caliente en el proceso no proporciona un grado satisfactorio de despolimerización. Hay una diferencia cuando el vapor saturado a alta presión con temperaturas cercanas a las del PET fundido se inyecta en la zona de reacción de la extrusora.

2.6.3.4. Metanólisis

Este proceso consiste en la degradación de PET por metanol a altas temperaturas y altas presiones; a estas condiciones los principales productos de la metanólisis PET son tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (EG), que son las materias primas necesarias para la producción de este polímero. Catalizadores como acetato de zinc, magnesio acetato, acetato de cobalto y dióxido de plomo mejoran la reacción; sin embargo, el catalizador más comúnmente utilizado es el acetato de zinc (Dimov & Terlemezyan, 1972). Hay ejemplos de uso de arilsulfónico sales ácidas como catalizadores para la degradación metanólica de PET.

La reacción de la metanólisis sigue parámetros básicos similares, por ejemplo, presiones de (2-4 MPa) y temperaturas de (180-280) °C (Marathe M.N., 1980). La degradación del polímero tiene lugar con la liberación de EG; el DMT obtenido precipita de la mezcla después de la reacción con enfriamiento previo y luego se centrifuga y cristaliza (Figura 16). Después de la terminación de la reacción, es necesario desactivar el catalizador, de lo contrario, en etapas posteriores del proceso, podría haber posibles pérdidas de DMT como un resultado de la transesterificación con etilenglicol.

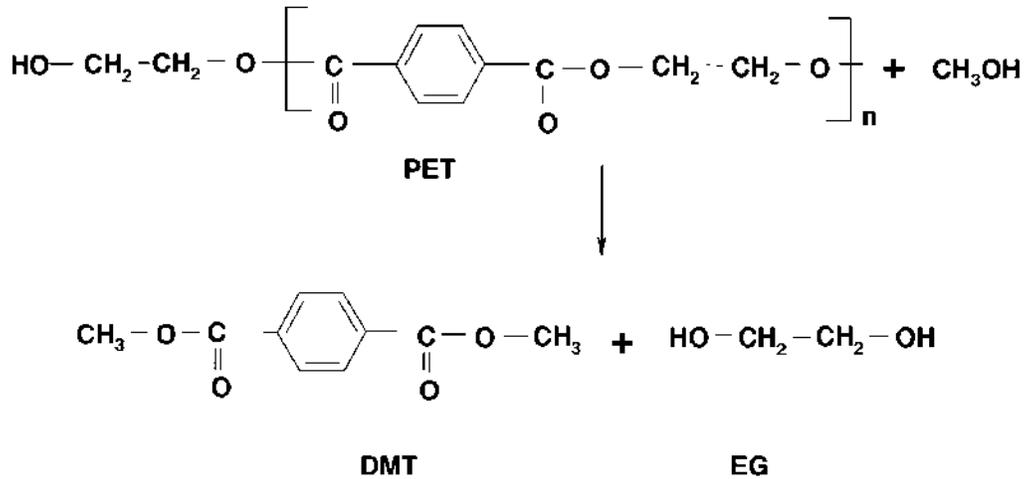


Figura 16. Despolimerización de PET en la reacción de Metanólisis.

2.6.3.5. Glicólisis

Otro método importante en el procesamiento químico de PET es glicólisis (Figura 17). Este proceso se usa ampliamente a escala comercial. La reacción de glicólisis es la degradación molecular del polímero PET con glicoles, en presencia de catalizadores de transesterificación, principalmente acetatos metálicos, donde los enlaces éster se rompen y se reemplazan con hidroxilo terminales.

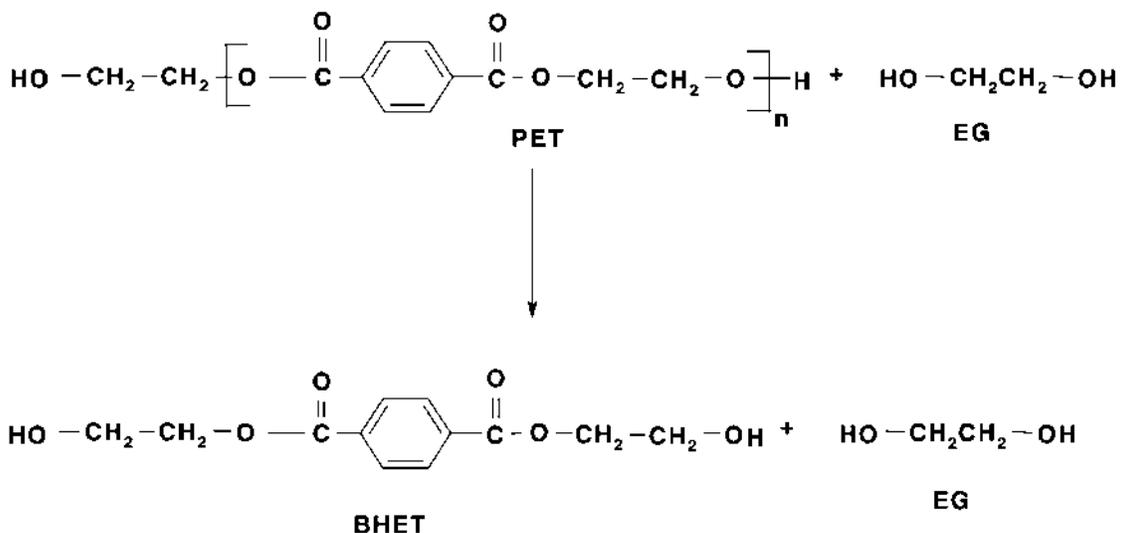


Figura 17. Reacción de glicólisis de PET con etilenglicol.

La glicólisis de PET se lleva a cabo con mayor frecuencia utilizando etilenglicol (Fujita, Sato, & Murakami, 1985), dietilenglicol, propilenglicol y dipropilenglicol etc. La investigación sobre este proceso ha sido principalmente llevada a cabo desde el punto de vista de la utilización de productos obtenidos; muy pocos trabajos se han dedicado a la descripción de la cinética

de las reacciones de glucólisis. El proceso se lleva a cabo en una amplia gama de temperaturas, (180-250) °C, durante períodos de tiempo de (0.5-8) h, usualmente 0.5%p de catalizador (la mayoría de las veces acetato de zinc) en relación con el contenido de PET. Resultados de la investigación sobre la influencia catalítica de NaCl, urea, y BHET en el proceso han sido dados por Nevrekar y Sheth; los mejores resultados se lograron cuando BHET era usado como catalizador.

Mucha atención ha sido dedicada a la reacción de glucólisis por EG. En este sistema, el efecto de los parámetros de reacción, es decir, temperatura (190-240) °C, presión (0.1-0.6) MPa y la proporción de PET a EG en la velocidad de reacción han sido investigadas (Chen, YC, & Lin, 1991). Se ha observado que la velocidad de la reacción es proporcional al cuadrado de la concentración de EG en temperatura, presión y concentración de PET constantes.

2.7. Indicadores de sostenibilidad

Los indicadores de sostenibilidad se clasifican de acuerdo con tres áreas principales: ambiental, económica y social. Esta categorización general es efectiva para describir la evaluación de la sostenibilidad a nivel corporativo; sin embargo, para fines de diseño, necesita una subclasificación adicional para las diferencias entre indicadores dentro de una de estas tres áreas. Por ejemplo, cuando los requisitos del proceso de materiales y energía se incluyen como indicadores ambientales, están relacionados entre sí. Pero ello debe observarse independientemente, para una identificación clara de qué unidad operativa, especificación de proceso y/o condición de operación, cuando se requieren ajustes en términos de transferencia de masa y energía. En consecuencia, este trabajo emplea las áreas de Ambiente, Eficiencia, Económica y Energía, para clasificar los indicadores utilizados para la evaluación de la sostenibilidad en cualquier etapa del diseño de procesos químicos.

Diferentes organizaciones internacionales están desarrollando diferentes reportes de informes para sostenibilidad. Por lo general, son corporaciones multinacionales orientadas a hacer realidad la sostenibilidad empresarial apoyando actividades sociales para la comunidad y aplicando tecnologías limpias a nivel de fabricación (Sikdar, Journey towards sustainable development: A role for chemical engineers., 2003). La Organización de las Naciones Unidas utiliza indicadores globales en áreas ambientales, económicas y sociales que podrían ser aplicables a todos los países (United Nations , 2007). Los indicadores de sostenibilidad corporativa publicados por Dow Jones monitorean el desempeño de las empresas en términos de sostenibilidad corporativa (SAM Indexes GmbH, 2010). Un trabajo interesante, que incluye 79 indicadores para evaluar el desempeño de la sostenibilidad en los ámbitos ambiental, económico y social, es la Iniciativa Global de Informes (GRI, 2010).

Hubo 450 empresas de todo el mundo que implementaron estos indicadores, demostrado su rendimiento utilizando este marco de presentación de informes de sostenibilidad.

Sin embargo, todos estos indicadores están orientados a proporcionar una evaluación de la sostenibilidad a escala corporativa, pero no ofrecen suficiente información para modificar el diseño de un proceso en particular. Las métricas del indicador de escala corporativa están definidas por cantidad de masa y energía consumida por año, por emisiones totales, y en base a los ingresos. Estos informes métricos son útiles para rastrear el desempeño global de una empresa hacia su logro de objetivos corporativos ambientales (por ejemplo, una disminución de emisiones de CO₂).

Uno de los primeros trabajos que propone indicadores del desarrollo sostenible para la industria es el de Azapagic y Perdan (2000), proporcionando 35 indicadores categorizados en las áreas ambiental, económica y social, en un intento de contribuir hacia la normalización de indicadores para el desarrollo sostenible en la industria. Su metodología usa diferentes indicadores según el tipo y propósito del análisis, para comparar varios productos que entregan servicio equivalente, para comparar varios procesos que producen el mismo producto, y para comparar las empresas que producen el mismo producto. Estos indicadores cuantitativos se expresan por unidad masa del producto o producción total por año, dependiendo del objetivo de la evaluación.

Se requieren evaluaciones de impacto del ciclo de vida para evaluar algunos de los indicadores ambientales tales como potencial global de calentamiento (GWP), potencial de agotamiento del ozono (ODP), etc. Sin embargo, otros indicadores como el agotamiento abiótico y biótico los valores dependen de estimaciones globales, que no proporcionan ningún resultado cuantitativo en el diseño de procesos químicos. Indicadores adicionales en estas tres áreas brindan un enfoque cualitativo y/o información semicuantitativa con alta dependencia de parámetros científicos intangibles que pueden tener importancia en algunos niveles corporativos o comerciales, pero no en el diseño a nivel proceso. Además, este trabajo sugiere la implementación de indicadores de un área primero (es decir, ambiental) y gradualmente introduce las otras áreas. Esta evaluación de sostenibilidad parcial podría generar diseños insostenibles con bajo impacto ambiental pero mayores costos (García, Pérez, & Cocero, 2007).

Veleva y col. (2001) propusieron un conjunto de 22 indicadores categorizados en áreas ambientales, sociales y económicas, subdivididos en cinco niveles relativos a los principios básicos de sostenibilidad. El trabajo propuesto proporciona una metodología para conectar un conjunto de indicadores con diferentes niveles y acciones de sostenibilidad en el proceso de fabricación. El nivel 1 incluye los indicadores de cumplimiento/conformidad de las

instalaciones, es decir, los costos asociados con ambiente, cumplimiento de salud, y seguridad (EHS). El nivel 2 es sobre instalación, uso, y rendimiento del material; es decir, uso de materiales, uso de energía, índice de reclamos y devoluciones de clientes. El nivel 3 incluye efectos de instalación, es decir, potencial de acidificación, porcentaje de trabajadores que informan satisfacción laboral. El nivel 4 rodea la cadena de suministro y el ciclo de vida del producto; por ejemplo, porcentaje de productos diseñados para el desmontaje, la reutilización o el reciclaje. Finalmente, el nivel 5 incluye indicadores del sistema sostenible, tales como consumo de energía acumulada ecológica (28 Eco -LCA29).

En 2002, un grupo de investigación patrocinado por el Instituto Estadounidense de Ingenieros Químicos (AIChE) propuso un conjunto de indicadores de sostenibilidad para guiar la toma de decisiones en diseño y operación de procesos químicos. Dieciséis indicadores básicos, intensidad del material, intensidad energética, consumo de agua, emisiones tóxicas, emisiones contaminantes y emisiones de gases de efecto invernadero, fueron diseñados para evaluar la sostenibilidad de los procesos químicos. Estos indicadores fueron diseñados para cumplir simplicidad, utilidad, reproducibilidad y protección de información patentada; se centraron en el uso de recursos y emisiones más que en los impactos en la sociedad y el ambiente. Más tarde en 2007, con el objetivo de agregar indicadores de negocios corporativos, se desarrolló el Índice de Sostenibilidad (SI) del AIChE (Cobb, Schuster, Beloff, & Tanzil, 2009). El AIChE-SI incluye 24 indicadores divididos en siete grupos: compromiso estratégico para sostenibilidad, innovación de sustentabilidad, desempeño ambiental, desempeño de seguridad, administración de productos, responsabilidad social, y gestión de la cadena de valor. Este índice está destinado para uso por ejecutivos y gerentes de negocios para el monitoreo y proporcionando orientación sobre lo que las empresas deberían hacer para mejorar su desempeño de sostenibilidad. Cada factor de sostenibilidad está en escala de 0 a 7, y se muestra un puntaje general para cada factor. Algunos indicadores se pueden extrapolar a un proceso escala de diseño; la mayoría de los indicadores de nivel corporativo no representan métricas valiosas en la escala más pequeña. La evaluación los puntajes de los criterios no tienen puntuaciones máximas o mínimas definidas, y los métodos de cálculo no están disponibles.

Otra aportación significativa fue realizada en 2002 por la Institución de Ingenieros Químicos, IChemE, en el Reino Unido, que propuso 50 indicadores de sostenibilidad agrupados en áreas ambientales, económicas y sociales (IChemE, 2002). Estos indicadores analizan uso de recursos (energía, materiales, agua y tierra, y los impactos de las emisiones (atmosférico, acuático y terrestre) para el área ambiental; valor e inversión para la categoría económica; y el lugar de trabajo (situación laboral, salud y seguridad en el trabajo) y sociedad (partes interesadas externas) para los indicadores sociales. Algunas de las

cuestiones más interesantes de estos indicadores son la evaluación de beneficios económicos y sociales de los empleados y la implementación de mediciones cuantitativas para el cálculo de indicadores sociales. Los indicadores propuestos se pueden usar a diferentes niveles de proceso e industria, dando un rendimiento de sostenibilidad en la forma de relaciones independientes de la escala de operación (por unidad o producción), o considerar el costo junto con los beneficios (por ingresos o valor agregado).

La recopilación más amplia de indicadores de sostenibilidad en la literatura fue propuesta por Krajnc y Glavic (2003). El inventario consta de 89 indicadores clasificados de acuerdo con el ambiente, áreas económicas y sociales; la mayoría de estos indicadores se encuentran en una publicación oficial de la agencia y ministerio ambiental alemana. Esta guía de indicadores ambientales corporativos permite comparaciones con los datos del año anterior o con otras empresas existentes de forma cuantificable. Krajnc y Glavic categorizaron los indicadores ambientales como entrada (es decir, material, energía y uso del agua) y de salida (es decir, producto, desechos sólidos, indicadores de los residuos líquidos y de las emisiones a la atmósfera) y los indicadores económicos en el sector financiero (p. ej., fracción del valor agregado en el producto interno bruto) y capital de trabajo (por ejemplo, costo por empleado, tiempo de empleado educación). Cada indicador se describe mediante una expresión semicuantitativa, un símbolo y una unidad de medida, y se presenta por unidad de producción o cantidad total. Algunos indicadores son subjetivos, basado en criterios relativos que no son fáciles de medir, relacionados con elección de los autores de qué medir, y son incapaces para comparar diferentes procesos.

Sikdar (2003) define un sistema de indicadores jerárquico de tres niveles o dimensiones, dependiendo de cuántos aspectos se miden por el indicador. Por ejemplo, si el indicador solo mide un aspecto del proceso (económico, ecológico o sociológico), entonces es unidimensional, 1-D. Cuando se describen dos aspectos de sostenibilidad, entonces este es un indicador bidimensional, 2-D (eficiencia, socioeconómico y socioecológico). Además de eso, los indicadores tridimensionales, 3-D, se obtienen de la intersección de los tres aspectos, llamados indicadores de sostenibilidad. Los indicadores 3-D son evaluados primeros, y los indicadores 2-D y 1-D son examinados para evaluar aspectos particulares del proceso, o usados si los indicadores 3-D no permiten una toma de decisiones clara. Esta interesante clasificación jerárquica podría ser la base para la evaluación de sostenibilidad. El procedimiento podría ser comenzar con el cómputo de indicadores 3-D en el primer nivel de diseño del proceso, y luego, cuando haya más datos disponibles, los indicadores 2-D y 1-D se pueden calcular, dando más detalles a los aspectos de sostenibilidad. Con este procedimiento, se pueden identificar unidades con baja sostenibilidad, y la sostenibilidad siempre se evalúa y mejora a través de todo el diseño dependiendo de los datos disponibles.

Como se describió anteriormente, hay varios indicadores para la evaluación de la sostenibilidad de los procesos químicos, que se pueden aplicar a diferentes escalas de procesos o negocios. Sin embargo, los informes de indicadores actuales o las metodologías no establecen estándares (es decir, no definen ningún lanzamiento admisible de sustancias específicas que contaminan el ambiente) o un estado de referencia que pueda ayudar al diseñador a implementar el diseño del proceso, modificaciones, y comprobar si el proceso se está moviendo hacia una posición más sostenible. Este marco de sostenibilidad puede abordarse mediante la identificación y selección de dos estados de referencia, que representan el mejor objetivo y el peor caso para cada indicador de sostenibilidad. La primera taxonomía de los indicadores de sostenibilidad del proceso químico que contiene una escala de sostenibilidad, fue sugerida por Gerardo J. Mercado para cada indicador categorizado en cuatro áreas principales de acuerdo con la metodología GREENSCOPE: 14 Ambiental, Eficiencia, Económico y Energía (Ruiz Mercado, 2013).

2.8. Economía Circular

El presente modelo económico lineal de “tomar-hacer-desechar”, se basa en disponer de grandes cantidades de energía y otros recursos baratos y de fácil acceso, pero está llegando ya al límite de su capacidad física. La economía circular es una alternativa atractiva y viable, que ya han empezado a explorar distintas empresas (Ellen McArthur, 2013).

En Europa la fundación Ellen McArthur se ha dedicado a dar difusión a la economía circular que pretende conseguir que productos, componentes, y recursos en general mantengan su utilidad y valor en todo momento. Este concepto distingue entre ciclos técnicos y biológicos. Tal como la imaginan sus creadores, la economía consiste en un ciclo continuo de desarrollo positivo que conserva y mejora el capital natural, optimiza el uso de los recursos, y minimiza los riesgos del sistema al gestionar una cantidad finita de existencias y flujos renovables. Además, funciona de forma eficaz en todo tipo de escala.

2.8.1. Principios

La economía circular proporciona múltiples mecanismos de creación de valor no vinculados al consumo de recursos finitos. En una verdadera economía circular, el consumo solo se produce en ciclos biológicos eficaces; por lo demás, el uso sustituye al consumo. Los recursos se regeneran dentro del ciclo biológico o se recuperan y restauran gracias al ciclo técnico. Dentro del ciclo biológico, distintos procesos permiten regenerar los materiales descartados, pese a la intervención humana o sin que esta sea necesaria. En el ciclo técnico, con la suficiente energía disponible, la intervención humana recupera los distintos recursos y recrea el orden, dentro de la escala temporal que se plantee. Mantener o aumentar el capital supone características diferentes en ambos ciclos.

La economía circular se basa en tres principios clave, cada uno de los cuales aborda varios de los retos en términos de recursos, y del sistema a los que han de hacer frente las economías industriales:

1. *Principio 1: Preservar y mejorar el capital natural*

Controlar existencias finitas y equilibrando los flujos de recursos renovables y rotando productos, componentes y materiales con la máxima utilidad en todo momento, tanto en los ciclos técnicos como en los biológicos.

Todo comienza desmaterializando la utilidad: proporcionando utilidad de forma virtual, siempre que sea posible. Cuando se necesiten recursos, el sistema circular los selecciona sabiamente y elige las tecnologías y procesos que empleen recursos renovables o que tengan mejores resultados, siempre esto sea factible. Además, una economía circular mejora el capital natural potenciando el flujo de nutrientes del sistema y creando condiciones que, por ejemplo, permitan la regeneración del suelo.

2. *Principio 2: Optimizar el uso de los recursos*

Rotar productos, componentes y materiales con la máxima utilidad en todo momento, tanto en los ciclos técnicos como en los biológicos.

Esto supone diseñar de modo que pueda repetirse el proceso de fabricación, restauración y reciclaje de modo que los componentes y materiales recirculen y sigan contribuyendo a la economía.

Los sistemas circulares emplean bucles internos más ajustados siempre que estos puedan preservar más energía y otros valores, tales como el trabajo incorporado. Este tipo de sistemas reduce la velocidad de rotación de los productos al incrementar su vida útil y fomentar su reutilización. A su vez, la acción de compartir hace que se incremente la utilización de los productos. Los sistemas circulares maximizan el uso de materiales con base biológica al final de su vida útil, al extraer valiosos elementos bioquímicos y hacer que pasen en cascada a otras aplicaciones diferentes y cada vez más básicas.

3. *Principio 3: Fomentar la eficacia del sistema.* Revelar y eliminar externalidades

negativas: Esto incluye reducir los daños al uso humano, tales como los relacionados con los alimentos, la movilidad, la vivienda, la educación, la salud y el ocio, y gestionar externalidades tales como el uso del terreno, la contaminación atmosférica, de las aguas y acústica, la emisión de sustancias tóxicas y el cambio climático.

El modelo de economía circular (Figura 18), tiene unos orígenes profundamente arraigados y no se remonta a una única fecha o un único autor. Sin embargo, sus aplicaciones prácticas en los sistemas económicos y procesos industriales modernos han cobrado impulso desde

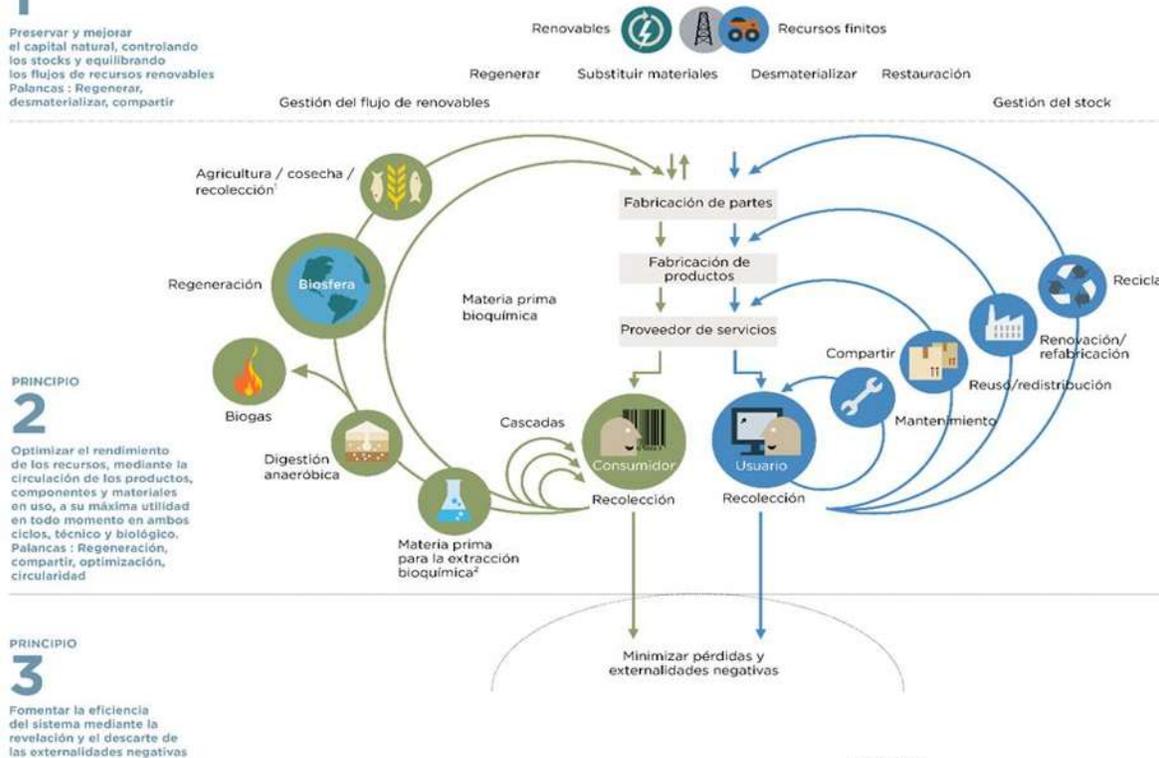
finales de la década de los setenta, gracias a un pequeño número de académicos, líderes de pensamiento y empresas (Ellen McArthur, 2013). El concepto genérico ha sido perfeccionado y desarrollado por algunas escuelas de pensamiento como Diseño Regenerativo, Economía del Rendimiento, Cradle to Cradle (de la cuna a la cuna), Ecología industrial.

GUIA DE LA ECONOMIA CIRCULAR

PRINCIPIO

1

Preservar y mejorar el capital natural, controlando los stocks y equilibrando los flujos de recursos renovables
Palancas: Regenerar, desmaterializar, compartir



1. Caza y pesca
2. Se pueden considerar ambas fuentes de la post-cosecha y de los residuos post-consumo, como insumos para el proceso
Fuente: Ellen MacArthur Foundation, 2013 and McKinsey Center for Business and the Environment, Estudio de Braunhart & McDonough, Cradle to Cradle (C2C)

Figura 18. Modelo general de economía circular.

En la actualidad diferentes empresas, junto con el gobierno europeo, tienen planes por un mejor manejo de los plásticos, tomando en cuenta los siguientes puntos (Figura 19) (Ellen McArthur, 2017):

1. Crear un tipo de economía del plástico post-uso, mejorando la economía y la captación de reciclaje, con reutilización y control de la biodegradación para aplicaciones específicas. Esta es la piedra angular del programa y su primera prioridad.
2. Reducir drásticamente las fugas de plásticos en sistemas naturales (en particular el océano), y cualesquiera otras externalidades negativas.

3. Desacoplar los plásticos de las materias primas fósiles por explorar, y adoptando materias primas de fuentes renovables.

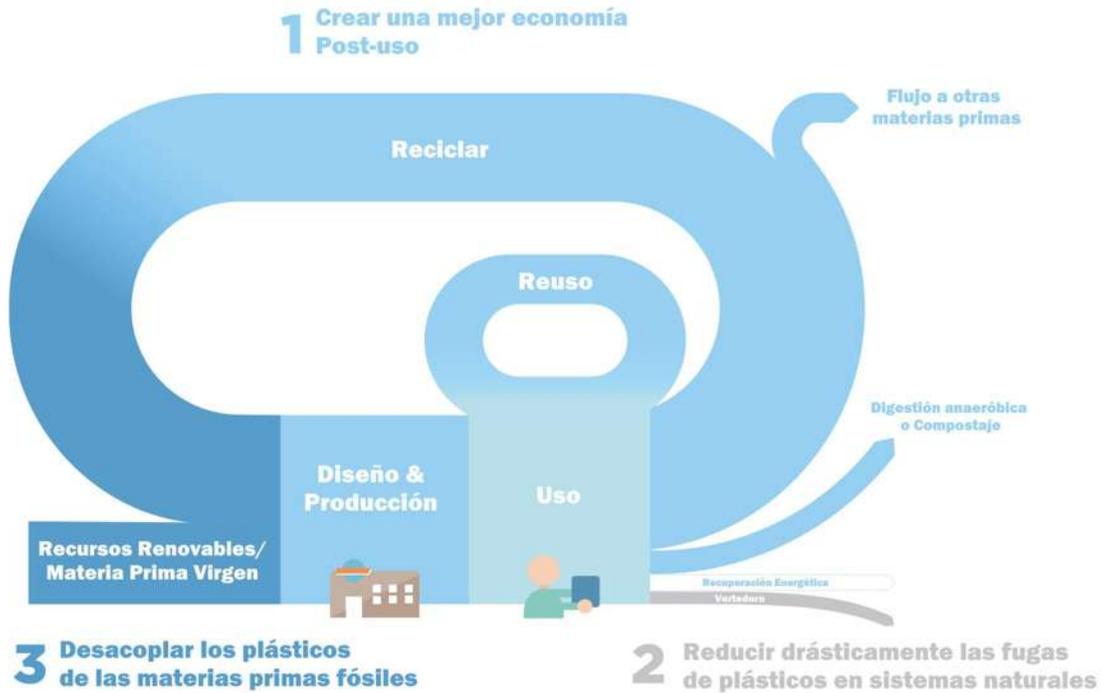


Figura 19. Propuesta de una posible economía circular en plásticos.

3. METODOLOGÍA

El siguiente capítulo explicará la metodología empleada para la validación de las posibles rutas de reciclado químico de polietileno y polietilentereftalato. Usando métodos heurísticos se hizo una revisión exhaustiva de los posibles productos que se pueden encontrar del reciclado químico de los polímeros; y con los resultados experimentales que son reportados en literatura, se analizaron posibles resultados preliminares de lo que se puede deducir la posible mejor ruta de proceso. Se presenta una serie de pasos de forma secuencial, para poder validar dichas suposiciones, hasta llegar a proponer una opción factible, en términos técnicos, eficientes, ambientales y sociales, que pueda aplicarse al contexto de México.

3.1. Selección de Datos

Primeramente, se definen los elementos, las variables implicadas y las medidas de ejecución que se van a usar. En cada caso, y en cada proceso, se estudian las posibles rutas así como los diferentes compuestos a obtener. Con estos datos se puede obtener el análisis termodinámico para la replicación de los datos experimentales encontrados en literatura.

3.1.1. Reconocer las variables del sistema y características de la materia prima

Se han de identificar las variables que intervienen en el sistema, y que son de interés para el modelo de reciclado químico; éstas se pueden clasificar en:

- Variables exógenas: Aquellas externas al modelo, y que existen con independencia de él; se consideran variables de entrada, y a su vez se pueden dividir en dos grupos:
 - Variables controlables o de decisión (factores): Aquellas sobre las que el analista puede decidir su valor, dentro de ciertos límites.
 - Variables incontrolables o parámetros: Sus valores no se pueden decidir, sino que vienen fijados. Las variables serán controlables o incontrolables dependiendo de quién las defina.
- Variables endógenas: Aquellas internas, se incluyen las variables de salida del modelo. Son función de las variables exógenas y de la estructura del modelo.

Para el diseño en simulación de polímeros, se tiene una característica diferente a los compuestos convencionales, por ello se necesita introducir diferentes propiedades y la caracterización del componente se tiene que tomar en cuenta. Para ello se ha pensado utilizar las ecuaciones propuestas por Van Krevelen (2009).

La entalpía de formación de un compuesto es uno de los principales datos a estimar. La entalpía de formación del PET y PE es calculada basada en el conocimiento de la contribución de energía en las cadenas poliméricas. Para los polímeros considerados como reactivos, la entalpía de formación puede ser estimada tabulando la contribución de cada grupo funcional que constituye el monómero o la repetición de varios.

En el sistema Van Krevelen, la energía libre de formación es calculada gracias a su contribución del grupo funcional, la fórmula se representa de la siguiente manera:

$$\Delta G_f^0 = \sum_{\text{contributions of component groups}} + \sum_{\text{structural corrections}}$$

La contribución de grupo es considerada como una función lineal en relación a la temperatura: Esta suposición se basa en la ecuación de Scheffer (1954, 1958) y presenta fuerte similitud a la ecuación general de la termodinámica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G_{f,\text{group}}^0 = A + BT$$

Si las ecuaciones anteriores son comparadas, A se considera como el calor de formación y B la entropía de formación. Según Ulich (1930), se obtiene:

$$A \approx \Delta H_f^0(298)$$

$$B \approx -\Delta S_f^0(298)$$

3.1.2. Tecnologías y Procesos

Los procesos de reciclado químico son diversos para cada polímero, y se pueden encontrar tantas opciones diferentes como productos existen. Es necesario reconocer los procesos de reciclado químico para poder tener un panorama claro para cada polímero, y de los posibles productos a obtener (Figura 11).

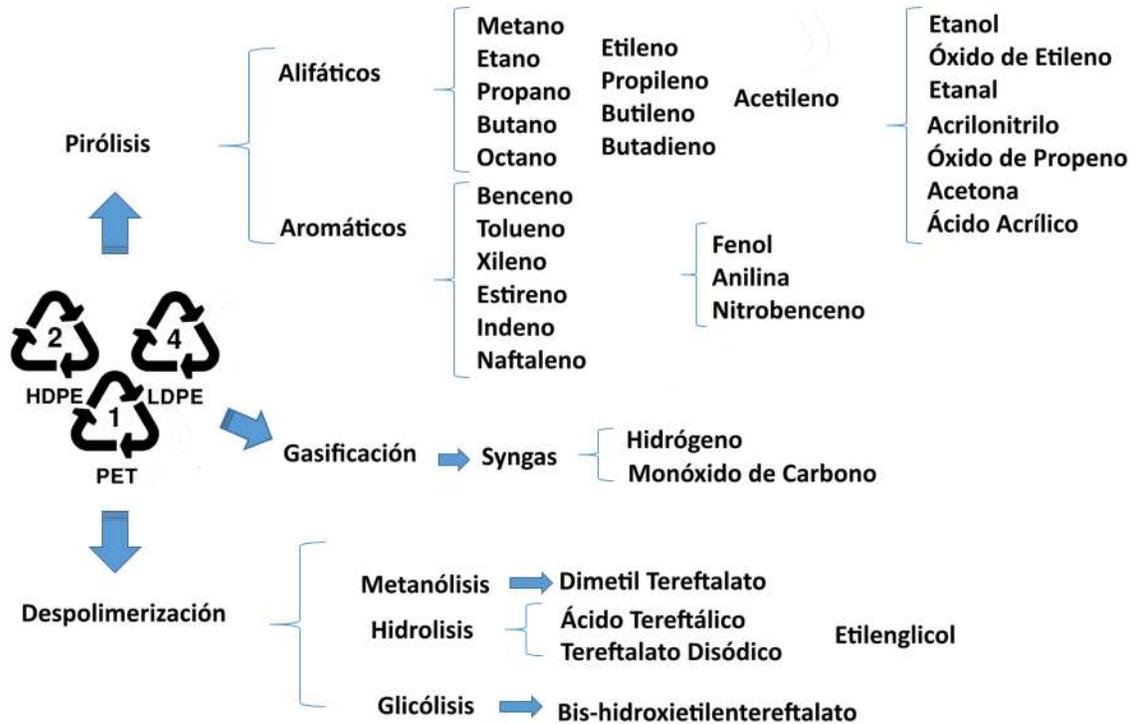


Figura 20. Diferentes productos, obtenidos a partir de diferentes procesos de reciclado químico.

Para los casos de pirólisis y gasificación, desgraciadamente no existe una tendencia clara acerca de la cinética de reacción. Además, los productos que se generan son variados dependiendo del tipo de proceso, es por eso que se tomaron modelos termodinámicos para predecir dichos procesos. En el caso de hidrólisis, glicólisis y metanólisis existen cinéticas que pueden utilizarse en el proceso de reacción. Para el diseño de los procesos de separación de cada caso, se utilizará el estado termodinámico de cada producto, y la pureza que se desee conseguir.

3.1.3. Condiciones de operación

Incluso en el caso de que las variables sean controlables, están limitadas o restringidas a ciertos límites dentro de los cuales se pueden modificar. Algunos intervalos de operación a los que se pueden llevar a cabo, experimentalmente, algunas operaciones, se considerarán en este trabajo (Tabla 4).

Tabla 4. Variables de proceso y sus posibles restricciones.

<i>Proceso</i>	<i>Condiciones de operación</i>	<i>Notas adicionales</i>
Pirólisis	(350-1000)° C, (0.3-2.0) MPa	Existen variedad de reactores, lecho fijo, lecho fluidizado, ultrarrápido, reactor de caída libre. Cada uno con diferentes productos a obtener.
Gasificación	(600-1300)° C, (1.2-2.2) MPa	Su principal producto es el Hidrógeno y el Monóxido de Carbono, está limitado por el contenido de humedad y la producción de gas.
Hidrólisis	(90-200)° C 2-5 MPa	Existe tres procesos de hidrólisis, ácida, Alcalina y Neutra, esta última se utiliza un catalizador solido que hace complicada la forma de separar los productos.

Es importante considerar cuidadosamente las condiciones sobre las variables de decisión, ya que definen el posible espacio dentro del cual se buscarán soluciones factibles, o quizás la óptima, usando simulación.

3.1.4. Modelo Termodinámico

Encontrar buenos valores para propiedades físicas faltantes o inadecuadas es la clave para una simulación exitosa; y esto depende de elegir los métodos de estimación correctos. Para llevar cabo adecuadamente una simulación resulta de suma importancia elegir correctamente el método de propiedades que permita inferir el comportamiento de los compuestos durante las reacciones y durante el equilibrio. De acuerdo con cada proceso, se pueden seleccionar diferentes modelos termodinámicos en cada bloque de simulación.

Las cinco tareas importantes para describir con éxito las propiedades físicas que se utilizarán en una simulación implican cinco tareas:

1. Seleccionar el método de propiedad física apropiada;
2. Validar las propiedades físicas con datos experimentales;
3. Complementar los componentes en donde no existan datos experimentales (especie o compuesto químico) y parámetros faltantes;
4. Obtener y usar datos de propiedades físicas; y
5. Estimar cualquier parámetro de propiedad faltante.

Se puede argumentar que estas tareas son no secuenciales y, hasta cierto punto, son concurrentes, durante el desarrollo de la simulación; sin embargo, se deberá revisar cada área para estar seguro de que la simulación es lo más precisa posible.

Los cuatro factores que se debe considerar al elegir los métodos de propiedades son:

- la naturaleza de las propiedades de interés;
- la composición de la mezcla;
- el intervalo de presión y temperatura; y
- la disponibilidad de parámetros.

Para facilitar la selección correcta de modelos termodinámicos, Carlson sugiere utilizar árboles de decisión (Figuras 21, 22). Estos árboles se basan en los cuatro factores para seleccionar los métodos de propiedad, y pueden ser utilizados cuando se conocen los compuestos químicos y los intervalos aproximados de temperatura y presión. Si bien estos diagramas son simplificaciones, muestran los pasos básicos de la toma de decisiones de proceso, mientras que las notas en la barra lateral amplifican algunos de los puntos clave.

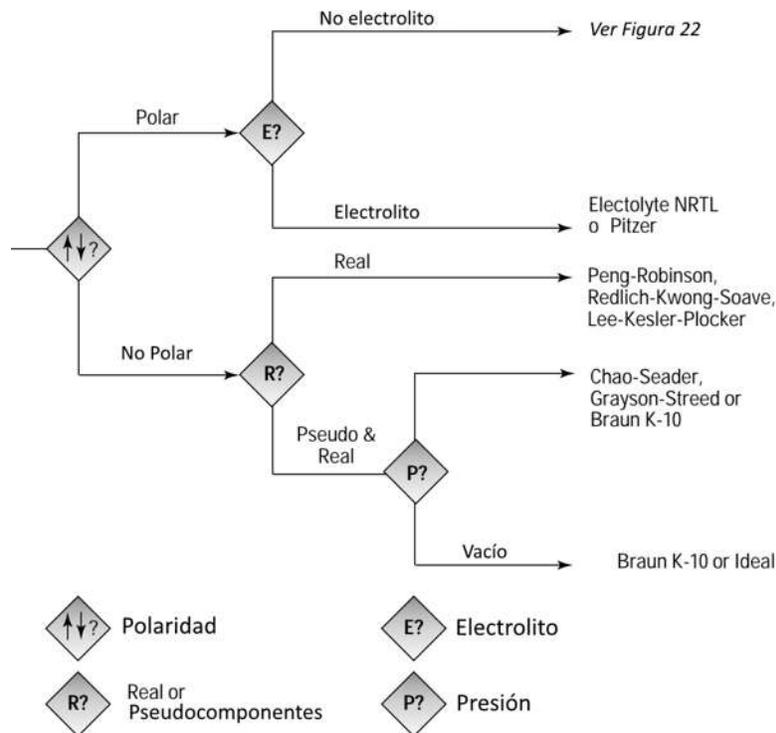


Figura 21. Primeros pasos para seleccionar los métodos para las propiedades físicas (Aspen Technology, Inc., 1995).

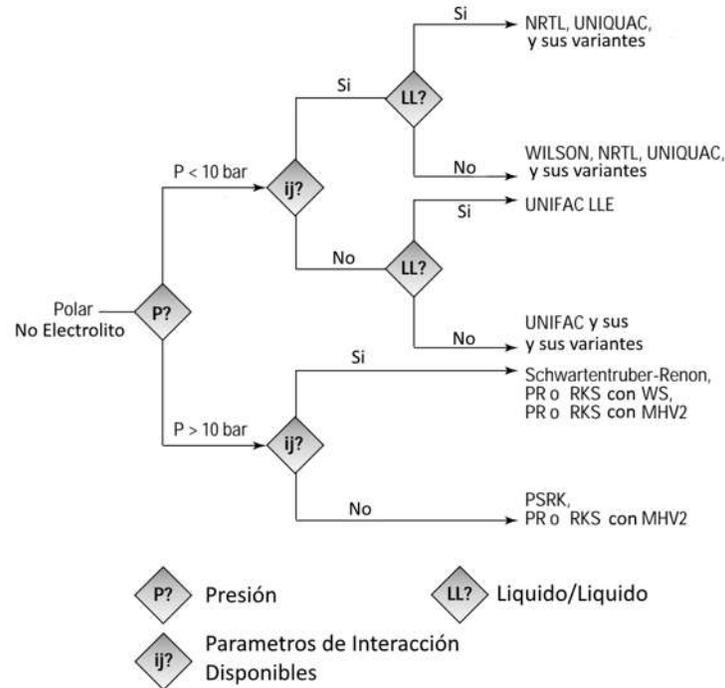


Figura 22. Procedimiento para componentes polares y no electrolíticos (Aspen Technology, Inc., 1995).

Se utilizó POLINRTL para las propiedades poliméricas, así como Peng Robinson cuando se trataba de gases de tipo orgánico. En destiladores y separadores se utilizó UNIFAC. Basado en trabajo de FakhrHoseini en donde utilizó el modelo termodinámico NRTL para predecir las condiciones en equilibrio para las pirólisis de polietileno, polipropileno y tereftalato de polietileno, en el cual concluyó que el modelo de coeficiente de actividad NRTL podría predecir los productos de la reacción de pirólisis con mucha precisión. (Fakhrhoseini & Dastanian, 2013).

3.2. Análisis y simulación

Para realizar (1) estimación de propiedades de compuestos, (2) análisis de sensibilidad de variables de proceso, (3) obtener especificaciones de diseño de proceso, y, (4) síntesis y análisis de procesos químicos, entre otras tareas del diseño de procesos y equipos, se utilizó ASPEN-Plus™. Este programa, básicamente de simulación de procesos químicos, permite simulación en base a diagramas de flujo, se puede (Mitta, 2009). Se trabajó en gasificación de PE y en otros procesos en los cuales demuestra la eficiencia de procesos químicos (Kannan, 2011); para el caso de estudio se estudió el reciclado del PET y PE (Figura 23).

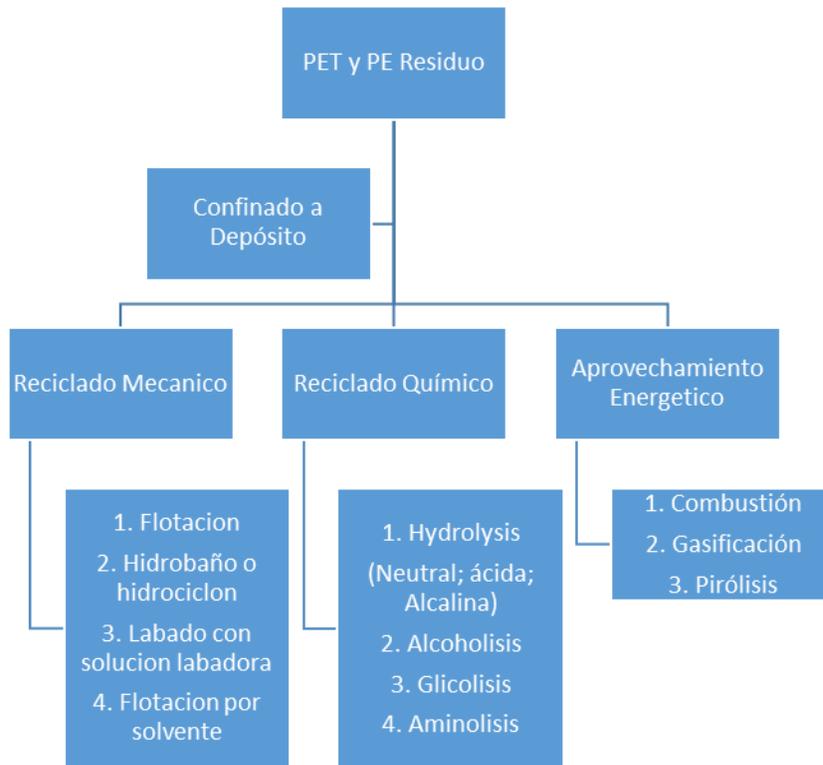


Figura 23. Esquema de los diferentes procesos a simular.

Para proponer el caso base, para cada proceso se lleva a cabo la selección de los diferentes casos en forma heurística para proponer mejores esquemas de procesos propuestos en base a la integración energética y cadena de producción propuesta en diferentes rutas (Tabla 5). Se tiene en algunos casos la posibilidad de más productos, a pesar de ello no existe en la literatura forma de purificar y extraer los compuestos secundarios, es por ello que solo se muestran algunos que ya están bien estudiados para su producción. Después de simular los diferentes procesos como casos base se siguió con la misma metodología, pero ahora adicionando los diferentes productos mencionados anteriormente.

Tabla 5 Esquema base de los diferentes procesos simulados.

<i>Escenario</i>	<i>Productos obtenidos</i>	<i>Proceso utilizado</i>	<i>Integración Energética</i>
1	Ácido Tereftálico y Etilenglicol	Hidrólisis de PET	No
2	Ácido Tereftálico y Etilenglicol	Hidrólisis de PET	Si
3	Metano, Etano, Propano, Octano, Eteno, Propeno, Buteno, Benceno, Butadieno, Estireno	Pirólisis de PET	No
4	Metano, Etano, Propano, Octano, Eteno, Propeno, Buteno, Benceno, Butadieno, Estireno	Pirólisis de PET	Si
5	Hidrogeno y Monóxido de Carbono	Gasificación PET	No
6	Hidrogeno y Monóxido de Carbono	Gasificación PET	Si
7	Metano, Etano, Propano, Octano, Eteno, Propeno, Buteno, Benceno, Butadieno, Estireno	Pirólisis de PE	No
8	Metano, Etano, Propano, Octano, Eteno, Propeno, Buteno, Benceno, Butadieno, Estireno	Pirólisis PE	Si
9	Hidrogeno y Monóxido de Carbono	Gasificación PE	No
10	Hidrogeno y Monóxido de Carbono	Gasificación PE	Si

3.3. Criterios de comparación

3.3.1. Evaluación Económica

La evaluación económica se hará usando el software Aspen Procces Economics Analyzer™, y usando integración económica desde Aspen-Plus™. Todo esto se analizará en el contexto de la situación en México, y se encontrarán procesos económicamente viables.

El simulador ASPEN plus cuenta con una herramienta útil para la evaluación del costo del proceso a simular, tomando en cuenta las especificaciones introducidas en el simulador y las que se podrían necesitar en una planta real, operando de forma normal.



Algunas de las características que tiene el ASPEN Economic Evaluation son: (i) Genera estimados conceptuales y detallados de costos, (ii) Estima el costo del producto desde el proceso, (ii) Optimiza el proceso encontrando mejores rutas de diseño.

De los diferentes procesos se logran obtener una gran variedad de productos (Tabla 5), los cuales pueden, además, servir como materia prima para obtener otros productos con mayor valor agregado (Tabla 6).

Tabla 6. Precios de diferentes productos en el mercado.	
<i>Hidrólisis</i>	
Etilenglicol	0.65-0.80 USD/lb
ÁcidoTereftálico	0.41-0.43 USD/lb
Tereftálato de sodio	0.33 USD/lb
<i>Alcoholisis</i>	
Dimetil Tereftálato	0.53 USD/lb
<i>Glicolisis</i>	
Bis-2-hidroxiethyltereftalato	0.72 USD/lb
<i>Pirólisis</i>	
Metano	0.42 USD/lb
Etano	0.4 USD/lb
Propano	0.32 USD/lb
Octano	1.23 USD/lb
Eteno	0.63-0.72 USD/lb
Propeno	0.58-0.83 USD/lb
Buteno	0.34 USD/lb
Benceno	3.49-4.48 USD/gal
Butadieno	0.59-1.37 USD/lb
Estireno	0.65-0.80 USD/lb
<i>Gasificación</i>	
Hidrogeno	35 USD/m ³ Sigma-Aldrich
Monóxido de Carbono	5.9 USD/L Sigma-Aldrich

Partiendo de los diferentes productos se adaptaron nuevos procesos para proponer diferentes esquemas de diseño, que logren obtener mayor valor agregado a los ya estudiados, integrando tanto las materias primas como la energía en que utilice cada uno de los subprocesos.

3.3.2. Estudio de impacto ambiental

Los desechos plásticos constituyen un problema ambiental, debido a la gran cantidad acumulada y, a pesar de no ser material nocivo, poseen gran resistencia a la degradación.

El algoritmo WAR es una metodología utilizada para evaluar el impacto ambiental relativo de un producto químico de proceso. No es una herramienta de análisis de ciclo de vida (LCA), ya que solo considera el aspecto de fabricación del producto; y no considera las otras etapas del ciclo de vida: procesamiento de materiales, distribución de productos, uso de productos, eliminación de productos y reciclaje de productos. Esta metodología puede usarse en la etapa de diseño de un proceso futuro o en la retroadaptación de un proceso actual. En aras de la claridad, aquí se presentará un resumen de la teoría.

3.3.2.1. Potencial de impacto ambiental

El potencial de impacto ambiental de una cantidad dada de masa y energía, se puede definir generalmente como el efecto que éstas masa y energía tendrían en el ambiente si fueran a ser emitidos. Esto implica que no se ha producido una liberación, pero si se hiciera se tendría un efecto cuantificable; a este efecto se le conoce como impacto ambiental potencial. Esta cantidad es de naturaleza probabilística, y su valor real se desviará de los valores predichos. El potencial impacto ambiental es un concepto que no puede medirse directamente.

Sin embargo, puede estimarse a partir de mediciones o cantidades estimables (Young & Cabezas, 1999). Cabezas et al. han propuesto que se requiere un potencial de impacto ambiental para incorporar los aspectos ambientales en el diseño del proceso (Cabezas, Bare, & Mallick, 1999). En su investigación, incluyeron solo los aspectos ambientales de los materiales que entran y salen de un proceso de fabricación, en su definición de impacto ambiental potencial (PEI). Young y Cabezas (1999) mejoraron ese cálculo incorporando el consumo de energía en el balance PEI (Figura 24). Ellos fueron capaces de hacer esto dibujando el límite del sistema alrededor de ambos, el proceso de fabricación y la generación de energía instalación (servicio de generación de energía eléctrica).

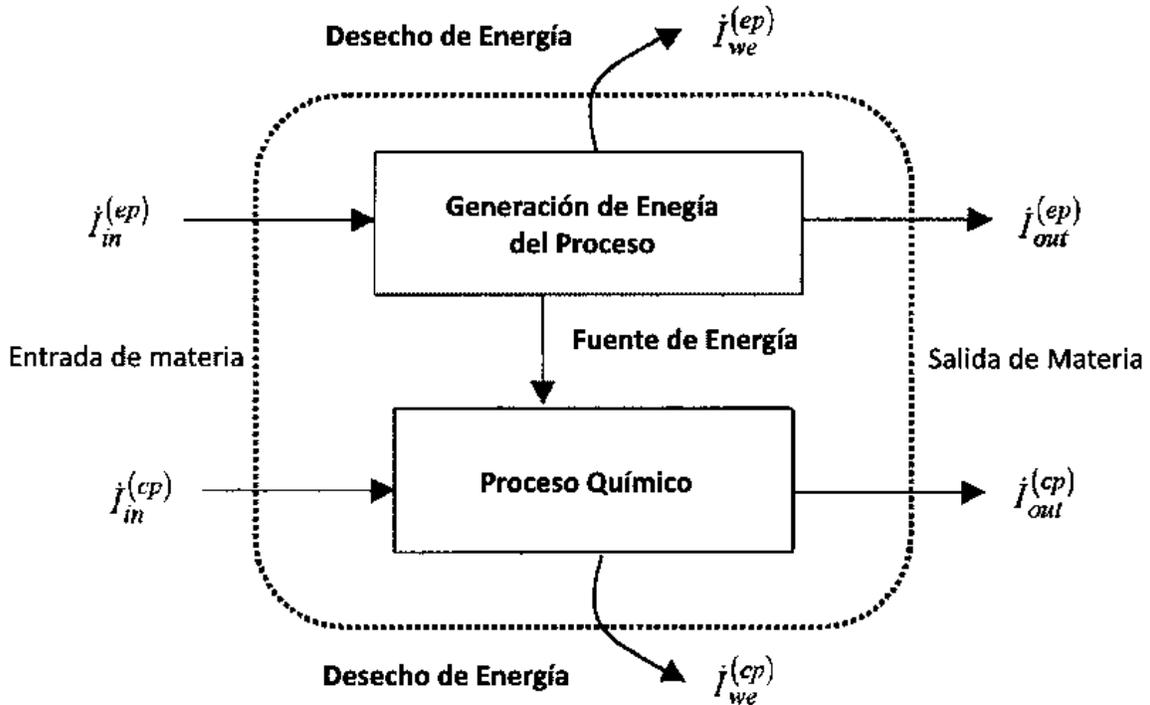


Figura 24. Incorporación de energía en el ambiente potencial cálculos de impacto o el algoritmo WAR.

El potencial el equilibrio del impacto ambiental, incluida la energía (Ec. 3.1), es la cantidad potencial de impacto ambiental dentro del sistema (proceso químico más energía de proceso), I_t en $I_{in}^{(cp)}$ y $I_{out}^{(cp)}$ son la entrada y salidas de potencial de impacto ambiental para el proceso químico, y $I_{in}^{(ep)}$ y $I_{out}^{(ep)}$ son la entrada y salidas de las tasas de potencial de impacto ambiental para el proceso de generación de energía, y $I_{we}^{(cp)}$ y $I_{we}^{(ep)}$ son las salidas asociado con energía residual (denotada por el subíndice we) perdida del proceso químico y el proceso de generación de energía, y donde $I_{gen}^{(t)}$ es la tasa de potencial de generación de impacto ambiental dentro del sistema. Así, $I_{gen}^{(t)}$ representa la creación y consumo potencial de impacto por reacciones químicas dentro del proceso químico y la planta de energía. Para procesos de estado estacionario, la ecuación anterior reduce (Ec. 3.2).

$$\frac{\partial I_t}{\partial t} = \dot{I}_{in}^{(cp)} + \dot{I}_{in}^{(ep)} - \dot{I}_{out}^{(cp)} - \dot{I}_{out}^{(ep)} - \dot{I}_{we}^{(cp)} - \dot{I}_{we}^{(ep)} + \dot{I}_{gen}^{(t)} \quad (3.1)$$

$$0 = \dot{I}_{in}^{(cp)} + \dot{I}_{in}^{(ep)} - \dot{I}_{out}^{(cp)} - \dot{I}_{out}^{(ep)} - \dot{I}_{we}^{(cp)} - \dot{I}_{we}^{(ep)} + \dot{I}_{gen}^{(t)} \quad (3.2)$$

El carbón utilizado contiene multitud de compuestos orgánicos y compuestos metálicos; se considera que tienen un impacto insignificante ya que estos componentes se estabilizan en una matriz sólida para que no sean normalmente biodisponibles a humanos y animales. Esto reduce (Ec. 3.2) a (Ec. 3.3), que puede ser escrito como (Ec. 3.4).

$$0 = \dot{I}_{in}^{(cp)} - \dot{I}_{out}^{(cp)} - \dot{I}_{out}^{(ep)} + \dot{I}_{gen}^{(t)} \quad (3.3)$$

$$0 = \dot{I}_{in}^{(t)} - \dot{I}_{out}^{(t)} + \dot{I}_{gen}^{(t)} \quad (3.4)$$

Aquí $I_{in}^{(t)}$ se define como el potencial total de impacto ambiental que reside en las entradas al proceso de fabricación/generación de energía (Figura 24), y es aproximado solo por impactos de las entradas al proceso de fabricación; $I_{in}^{(cp)}$, $I_{out}^{(cp)}$ se definen como el impacto potencial total ambiental que reside en las salidas de la fabricación/generación de energía, y se aproxima únicamente por los impactos de los productos tanto de la sustancia química como del proceso de fabricación, $I_{out}^{(cp)}$, y la instalación de generación de energía, $I_{out}^{(ep)}$.

3.3.2.2. Índices de potencial de impacto ambiental

El índice de impacto ambiental potencial de entrada, $I_{in}^{(t)}$ puede ser aproximado por cantidades conocidas y medibles (Ec. 3.5). El índice de potencial de impacto ambiental de salida, $I_{out}^{(t)}$, o categoría de impacto i , se puede aproximar de manera similar (Ec. 3.6).

$$\dot{I}_{in}^{(t)} = \sum_i^{EnvCat} \alpha_i \dot{I}_{i,in}^{(t)} = \sum_i^{EnvCat} \alpha_i \sum_j^{Streams} \dot{M}_{j,in} \sum_k^{Comps} x_{kj} \psi_{ki}^s \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \dot{I}_{out}^{(t)} &= \sum_i^{EnvCat} \alpha_i \dot{I}_{i,out}^{(t)} \\ &= \sum_i^{EnvCat} \alpha_i \sum_j^{NPStreams} \dot{M}_{j,out} \sum_k^{Comps} x_{kj} \psi_{ki}^s \end{aligned} \quad (3.6)$$

Aquí α_i es el factor de ponderación potencial asociado a la categoría de impacto ambiental $I_{i,in}^{(t)}$ es el índice de entrada PEI para la categoría i , $M_{j,in}$ es el caudal másico de entrada de la corriente j , x_{kj} es la fracción de masa del componente k en la corriente j , y ψ_{ki}^s es el potencial específico de impacto ambiental del componente k asociado con el ambiente. $I_{i,out}^{(t)}$ es el índice de salida PEI para la categoría i y $M_{j,out}$ es el caudal másico de la salida del producto en la corriente j . En el cálculo de $I_{i,out}^{(t)}$ es solo en el producto Los flujos (*NP Streams*) son tomados en consideración. Esto asegura que el usuario o productor no está directamente penalizado para producir un producto químico que tiene un alto valor PEI.

Existen dos tipos de índices de impacto ambiental para evaluar la amigabilidad ambiental de un proceso químico: Índices de salida PEI y generación PEI. Los índices de salida pueden ser evaluados en una tasa base PEI/h, o en base a la producción PEI/kg de producto. Los índices presentados hasta ahora son en términos de evaluaciones PEI/h.

3.3.2.3. Índices específicos de impacto ambiental

El algoritmo WAR utiliza ocho categorías de impacto ambiental:

1. Potencial de toxicidad humana por ingestión (HTPI),
2. Potencial de toxicidad humana por exposición dérmica e inhalación (HTPE),
3. Potencial de toxicidad terrestre (PTT),
4. Potencial de toxicidad acuática (ATP),
5. El potencial de calentamiento global (GWP),
6. Potencial de agotamiento del ozono (ODP),
7. Potencial de oxidación fotoquímico (PCOP),
8. Potencial de acidificación (AP).

3.4. Selección de la mejor configuración

Después de analizar económica y ambientalmente los procesos, se hace la comparación de todos los casos; de esta forma se puede seleccionar la mejor configuración en simulación para la posible propuesta de una planta a nivel industrial. Con estos resultados preliminares se puede predecir y diseñar la planta, utilizando criterios adaptados al contexto que tiene México.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se muestran los resultados preliminares de los casos base de estudio, así como los posibles casos tomando en cuenta otros productos con valor agregado que son atractivos para su producción en procesos de reciclado químico.

4.1. Análisis y Simulación

4.1.1. Pirólisis

En el proceso de pirólisis, con la información actual, es improbable modelar una cinética precisa que pueda predecir el comportamiento de las decenas de posibles reacciones; además se puede saber poco sobre el avance de una reacción o la posibilidad de reacciones secundarias. Por esa razón en la simulación se utiliza un reactor de Gibbs, donde se pueden analizar los posibles productos cuando alcanzan equilibrio químico, sin tomar en cuenta la cinética de reacción o las posibles reacciones secundarias e intermedias.

El modelado con la teoría de Gibbs puede predecir las composiciones en equilibrio presente en una pirólisis, solo se tiene que elegir los componentes correctos en la propuesta para los productos deseados. Esto en base a que en el equilibrio se tendrán los compuestos más estables y esto solo se lograría en la realidad cuando tenemos un tiempo infinito en la reacción. Por ello se toman solo los componentes principales reportados en la literatura y los posibles compuestos intermediarios.

Con base a la literatura los productos gaseosos que se pueden obtener a partir de pirólisis de PE son: etileno, propileno, butileno, metano, etano, propano, butano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogeno, acetileno, butadieno, benceno, tolueno, xileno, estireno, indeno, hexano, carbón, y compuestos alifáticos de alto peso molecular.

Se realizó una simulación en un reactor tipo "RGibbs" para comprobar el posible rendimiento de cada producto (Figura 25) obtenido en el equilibrio para la pirólisis de PE, en atmosfera inerte, a 700° C, y 4 bar de presión; que son las mejores condiciones según la literatura.

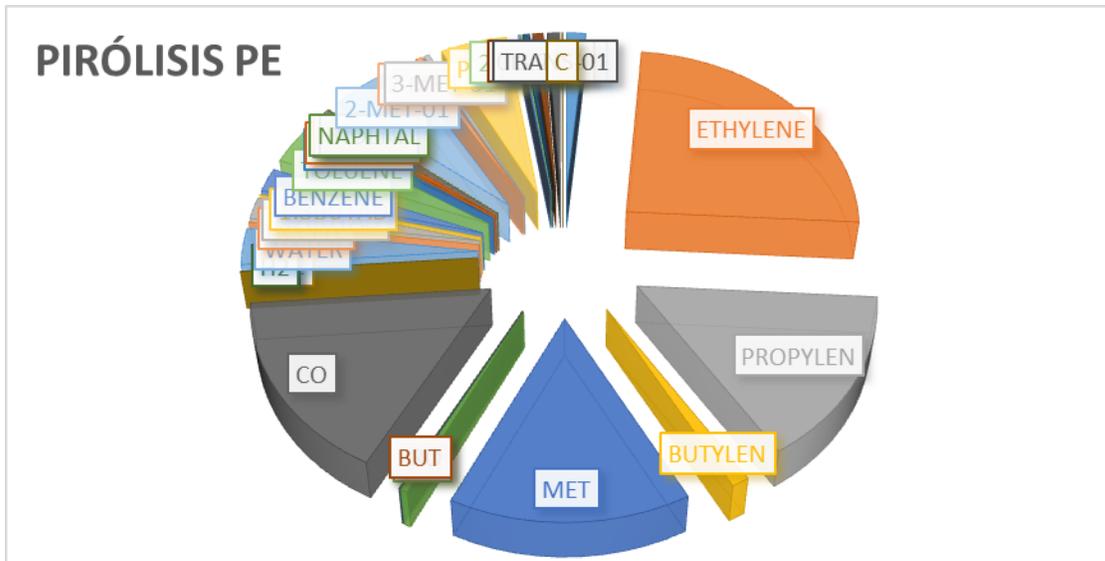


Figura 25. Distribución de productos en el reactor RGibbs, pirólisis de PE.

Para encontrar un conjunto de reacciones independientes, necesarias y suficientes para seguir los balances de masa y energía en los sistemas donde hay múltiples reacciones y, por lo general, estequiometría desconocida, existe el método de estequiometría generalizada (Reklaitis, 1983). Usando este método se generó un conjunto de reacciones posibles en la pirólisis de polietileno (Tabla 7).

Tabla 7. Esquema de posibles reacciones.		
No.	Estequiometría	Entalpia de Reacción, kJ/mol
1	$(C_2H_4)_n \rightarrow C_2H_4$	142,510
2	$3 (C_2H_4)_n \rightarrow 2 C_3H_6$	309,420
3	$5 (C_2H_4)_n \rightarrow 2 C_4H_6 + 2 CH_4$	625,560
4	$3 C_2H_4 \rightarrow 2 C_3H_6$	-118,110
5	$2 C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$	-112,420
6	$4 C_3H_6 \rightarrow 3 C_4H_8$	101,040
7	$C_4H_8 \rightarrow 2 C_2H_4$	112,420
8	$5 C_2H_4 \rightarrow 2 C_4H_6 + 2 CH_4$	-86,990
9	$5 C_3H_6 \rightarrow 3 C_4H_6 + 3 CH_4$	164,790
10	$5 C_4H_8 \rightarrow 4 C_4H_6 + 4 CH_4$	388,120
11	$2 C_3H_6 \rightarrow 3 CH_4$	262,980
12	$2 C_3H_6 \rightarrow C_4H_8 + C_2H_4$	5,690

mbién se hizo un análisis preliminar de la pirólisis de PET. Cepeliogullar y Putun han explorado el potencial del PET en proceso de pirólisis para producir aceite líquido usando

un reactor de lecho fijo a 500° C. Se observó que el rendimiento del aceite líquido fue menor que el del producto gaseoso, 23.1%p *versus* 76.9%p, respectivamente y sin dejar residuos sólidos. Fakhrhoseini y Dastanian (2013) reportaron la producción de líquido y gas obtenidos de una pirólisis de PET, desgraciadamente solo existe información acerca de la composición de los líquidos, los productos del gas no fueron reportados; y no se encontró otro reporte de la composición de la fase gaseosa. La simulación de un reactor de pirólisis de PET a las mismas condiciones que la de PE se realizó de manera exploratoria (Figura 26).

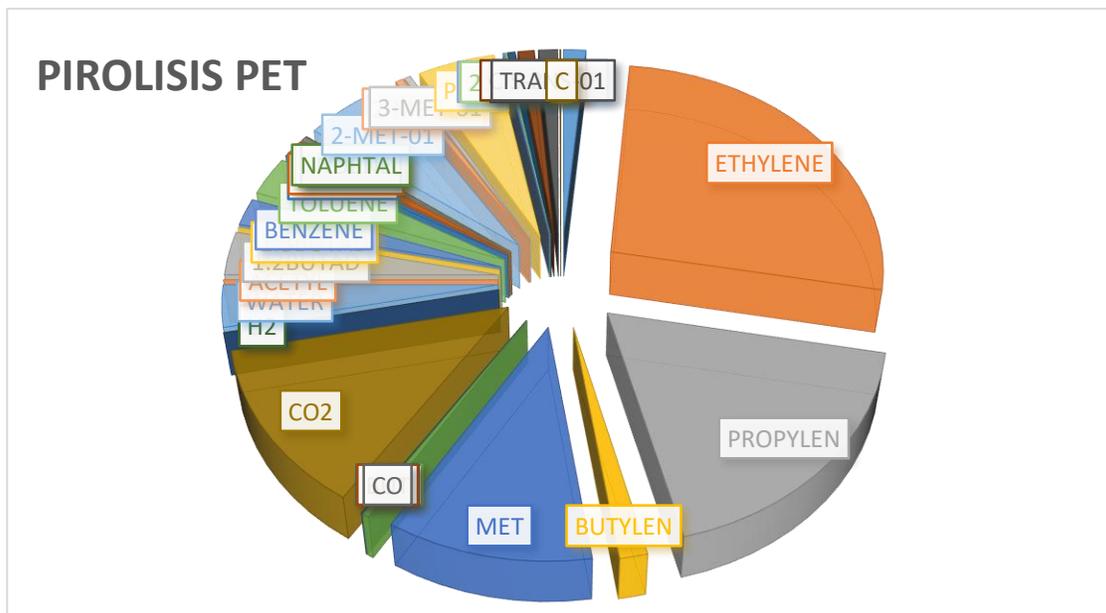


Figura 26. Distribución de productos en reactor RGibbs de un proceso de pirólisis de PET.

Al igual que en la pirólisis de polietileno, la pirólisis de PET produce olefinas de bajo peso molecular, además de metano. También se produce CO₂, y no se observa CO como es el caso de la pirólisis del PE; esto se puede atribuir a la estructura molecular del tereftálato y a sus radicales alcoxi y carbonilo.

La comparación de resultados de la simulación con la literatura (Figura 27), se puede concluir que la producción de monóxido de carbono es afectada por el tiempo de residencia y las reacciones competitivas que se efectúan dentro del reactor. En el análisis experimental, el autor toma un tiempo de residencia de 3.7 h. La grafica es del resultado experimental publicado por Kaminsky y mas recientemente el trabajo publicado por Jude A. Onwudili (Onwudili, Insura, & Williams, 2009) en la pirólisis de Polietileno de alta y baja densidad a las condiciones, estas dos son las únicas referencias en donde se obtiene una amplia gama de compuestos. En los datos experimentales comparados con los resultados

de la simulación Esto puede excluir en la producción abundante de compuestos aromáticos como el benceno antes de llegar a al equilibrio químico que es encontrado en el simulador.

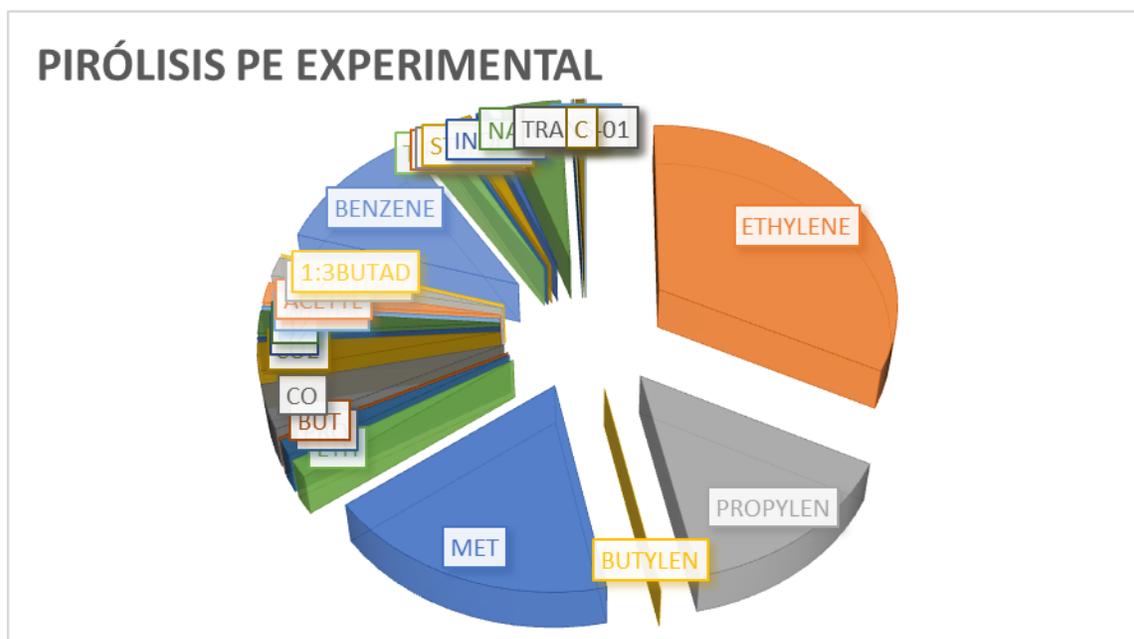


Figura 27. Distribución de productos en un proceso real de pirólisis de PE.

Por otro lado, se puede comparar con el trabajo de Kumar y Singh. Desgraciadamente utilizando un reactor de semi-lote se observó que el rendimiento líquido más alto (79.08% en peso) y el producto gaseoso (24.75% en peso), teniendo como inconveniente el poder simular este tipo de proceso por la complejidad de los compuestos obtenidos en el medio líquido. A pesar de ello tiene un interesante potencial de estudio ya que se obtuvo un aceite donde no tenía ningún residuo visible y el punto de ebullición era de 82 a 352°C y sugiere que la mezcla contenía diferentes componentes de petróleo como gasolina, queroseno y diésel y con propiedades del combustible solo que como ya se mencionó no se realizó la caracterización de dicho flujo de producto.

4.1.2. Variación de la presión y la temperatura en la pirólisis

La temperatura es uno de los parámetros operativos más importantes en la pirólisis, ya que controla la reacción de desintegración de las cadenas de polímeros. Las moléculas son atraídas juntas por fuerzas de Van der Waals, y esto evita que las moléculas se colapsen. Cuando la temperatura en el sistema aumenta, la vibración de las moléculas en el interior del sistema será mayor, y por tanto tenderán a evaporarse desde la superficie. Esto sucede cuando la energía inducida por las fuerzas de Van der Waals a lo largo de las cadenas de polímero es mayor que la entalpía del enlace C–C en la cadena, dando lugar a la ruptura de la cadena de carbono (Anuar Sharuddin & Abnisa, 2016).

Con ayuda de la herramienta análisis de sensibilidad se puede observar el comportamiento de los principales componentes obtenidos de la pirólisis de polietileno a diferentes temperaturas y presiones (Figura 28). Se nota la tendencia de a mayor temperatura, mayor producción de etileno; esto gracias a que al calentar se promueven las reacciones endotérmicas posibles (reacciones 1, 7 y 12; Tabla 6), en donde los diferentes subproductos se desintegran para formar etileno.

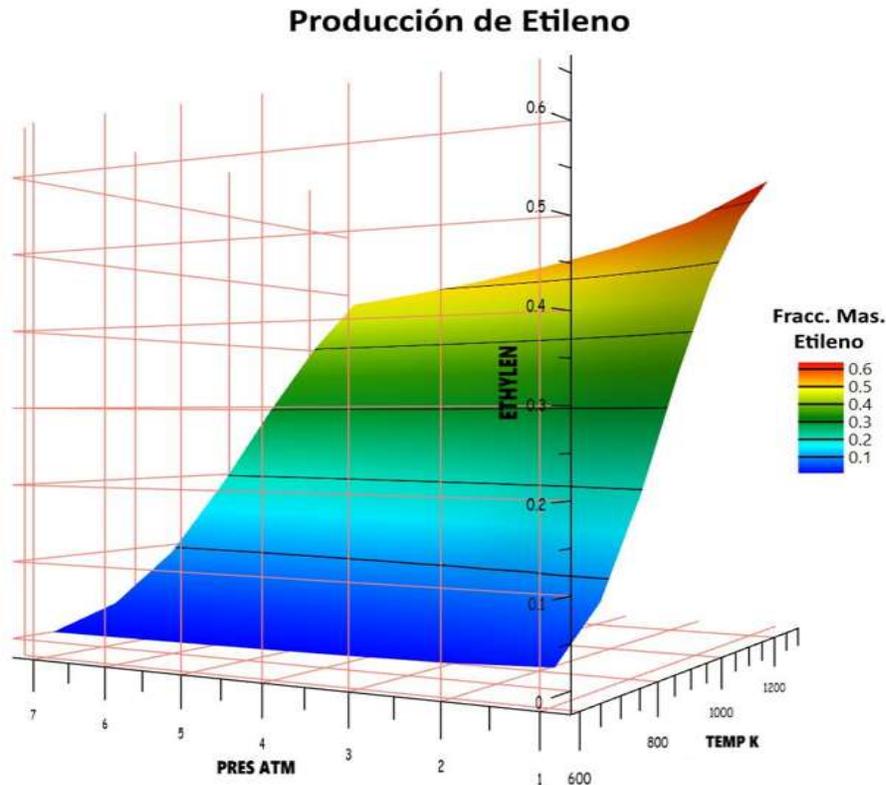


Figura 28. Simulación de la producción de etileno a diferentes temperaturas y presiones.

En un análisis experimental, el polietileno de baja densidad es utilizado como materia prima en un proceso denominado como “Pirólisis Rápida”, el cual consiste en un calentamiento súbito hasta 600° C a 1000°C. Se reportan los diferentes compuestos que se obtienen a esas condiciones de temperatura (Kannan P., 2014). En este caso, el etileno tiene tendencia a aumentar su peso en el gas al aumentar la temperatura de operación (Figura 29), lo que puede explicarse por las reacciones 4 y 5 (Tabla 6), relacionadas a la despolimerización de PE al aumentar la energía en el sistema. Para el caso del propileno, el rendimiento máximo se obtiene alrededor de 700° C, y disminuye a medida que aumenta la temperatura del reactor (Figura 29). Esto puede explicarse por la reacción 2 y su disminución a las reacciones 4 y 6 (Tabla 6). El butadieno sigue una curva que, cuando

aumenta la temperatura, aumenta su composición de temperatura en el reactor hasta alcanzar un límite de casi 40% en peso, esto marca la tendencia por la reacción 1 a 1000 ° C, y corroborada por la reacción 9 y 10, donde se deshidrogeniza para formar la molécula. El metano tiene la misma tendencia (Figura 29), obteniendo un máximo de 11% en peso cuando consume todo el hidrógeno producido por la reacción 3 y la competitividad de la reacción 9, 10 y 11, el metano deja de tener participación en las reacciones. Finalmente, el butileno tiene una disminución en su composición al aumentar su temperatura (Figura 29); esto puede ser relacionado a la reacción 2, cuando la molécula se desintegra para producir etileno.

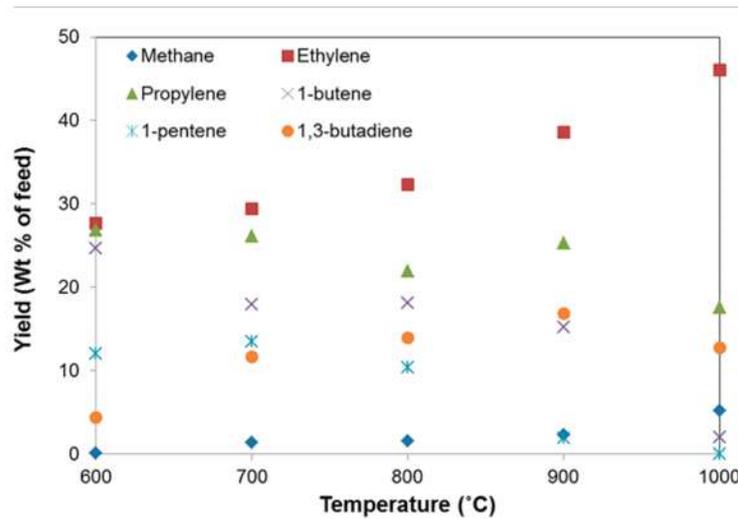


Figura 29. Resultados experimentales obtenidos en Pirólisis Rápida por Kannan.

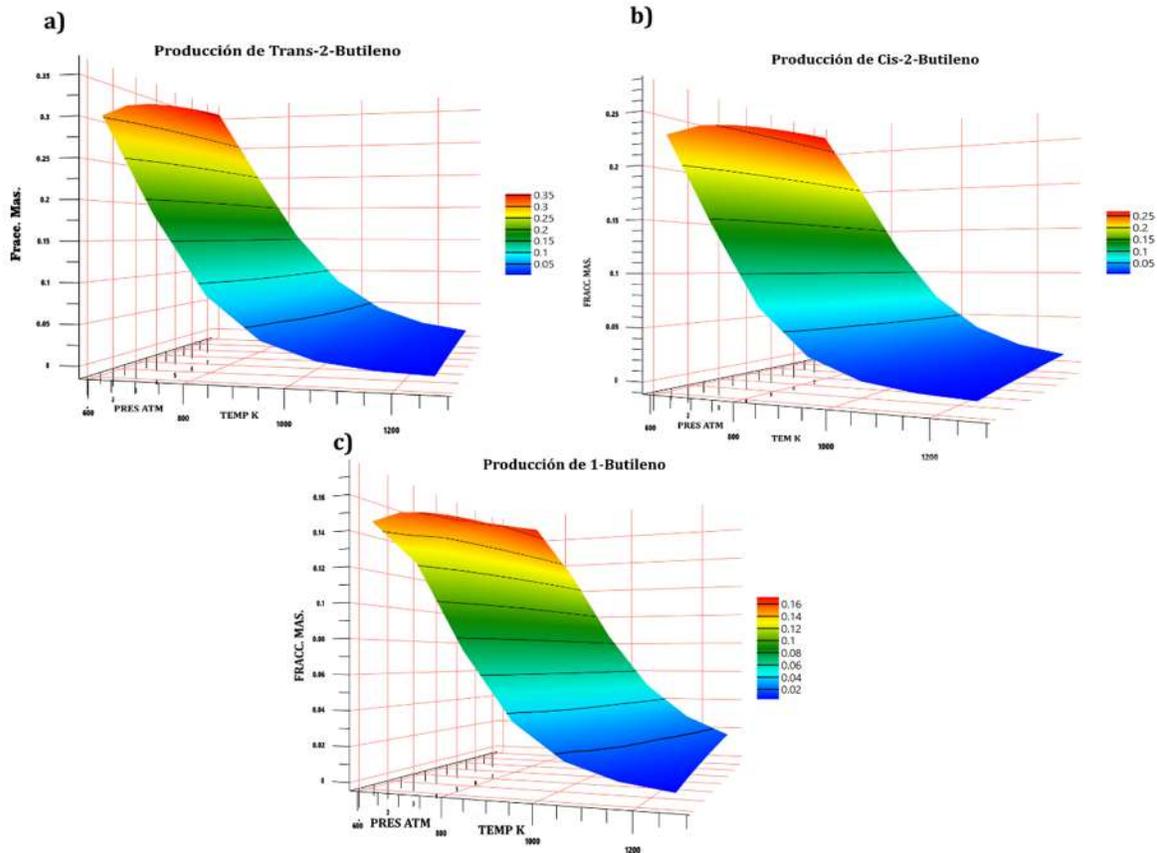


Figura 30. Producción de los diferentes isómeros de butileno a diferentes temperaturas y diferentes presiones obtenidas en simulador.

Como se pudo observar (Figura 29), la tendencia del etileno es aumentar mientras la temperatura se incrementa. El mismo comportamiento fue obtenido en el simulador, esto puede atribuirse a la degradación de los diferentes compuestos, principalmente del butileno (Figura 30). Tanto en el simulador como en el trabajo experimental puede verse la tendencia de disminución de producción de butileno al aumentar la temperatura, esto hace validar la simulación del reactor Gibbs al tener a las olefinas como producto de la pirólisis rápida en los resultados experimentales obtenidos por Kannan.

Realizando un análisis de sensibilidad en la producción de propileno, de la misma simulación en donde se obtuvieron las olefinas a las condiciones dadas, se corrobora la validez de la simulación al obtener la misma tendencia de los datos experimentales, en donde a bajas temperaturas se tiene baja producción de propileno, al aumentar la temperatura se hasta a un pico máximo, que disminuye al elevar todavía más la temperatura (Figura 31).

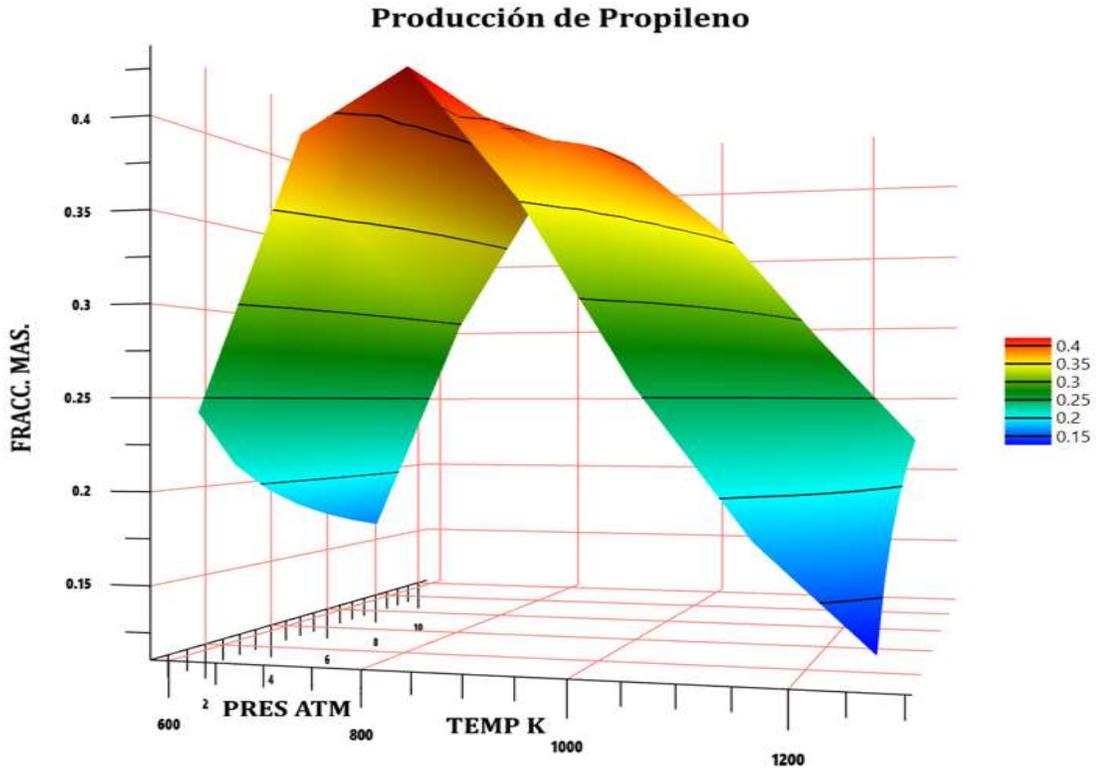


Figura 31. Producción Propileno a diferentes temperaturas y diferentes presiones obtenidas en simulador.

Por último, se muestra la tendencia de la temperatura a presión constante creada por el simulador (Figura 31). Se puede decir que las reacciones 2 y 4 son las responsables de que a mayor temperatura exista una mayor producción de Propileno, llegando a los 848°C a su tope en la producción de este compuesto. En ese sentido las reacciones 6, 9, 12 y principalmente 11 que tiene una mayor entalpia de reacción son las causantes de la disminución del propileno en las temperaturas por encima de los 848°C. Además de eso la acción de las reacciones 4 y 9 pueden demostrar que la disminución de Propileno es causante de la producción de Butileno, donde en la figura 30 se puede ver el aumento en la producción

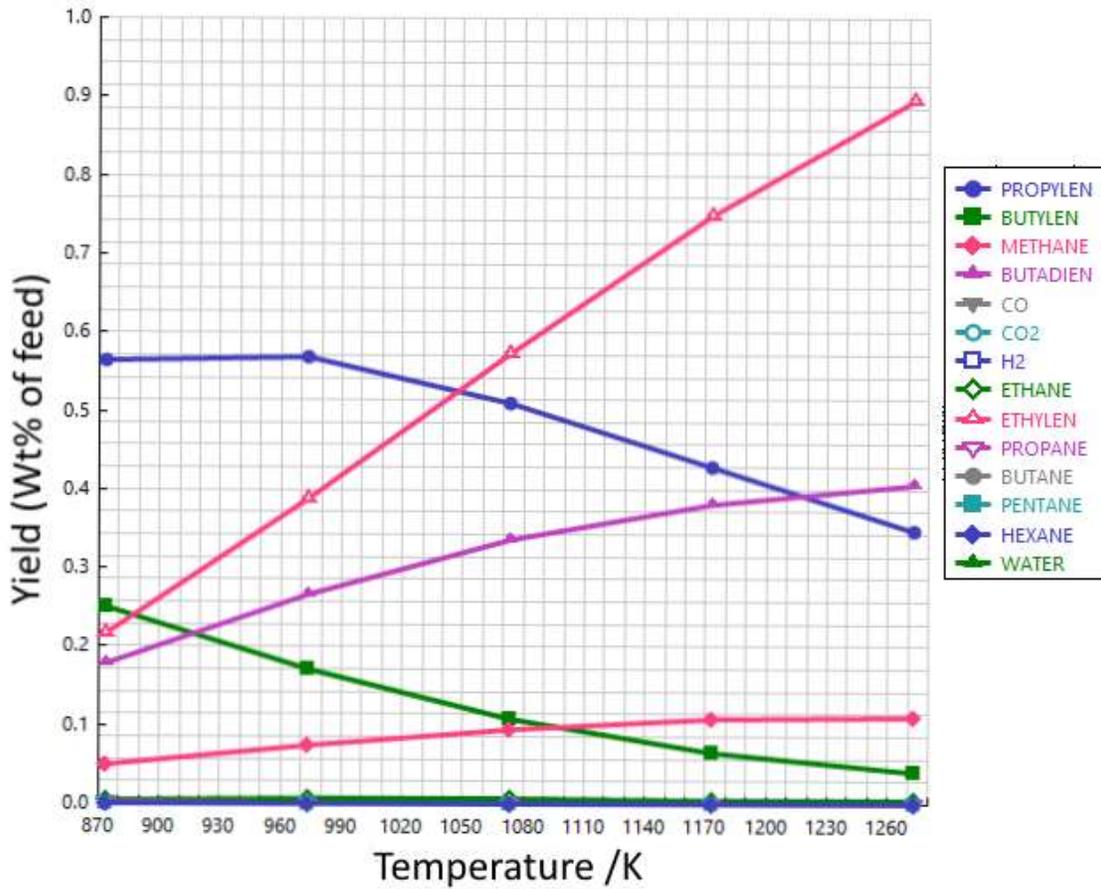


Figura 32. Resultados obtenidos de la simulación en Aspen plus para la comparación de Fast Pirólisis obtenida por Kannan.

4.1.3. Variación de agente gasificante y temperatura en gasificación

La gasificación de residuos plásticos conduce a la producción de la mezcla conocida como gas de síntesis, principalmente compuesta por H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y N_2 . Así, el interés de los procesos de gasificación radica en la viabilidad de producir energía o compuestos precursores para producción de combustibles.

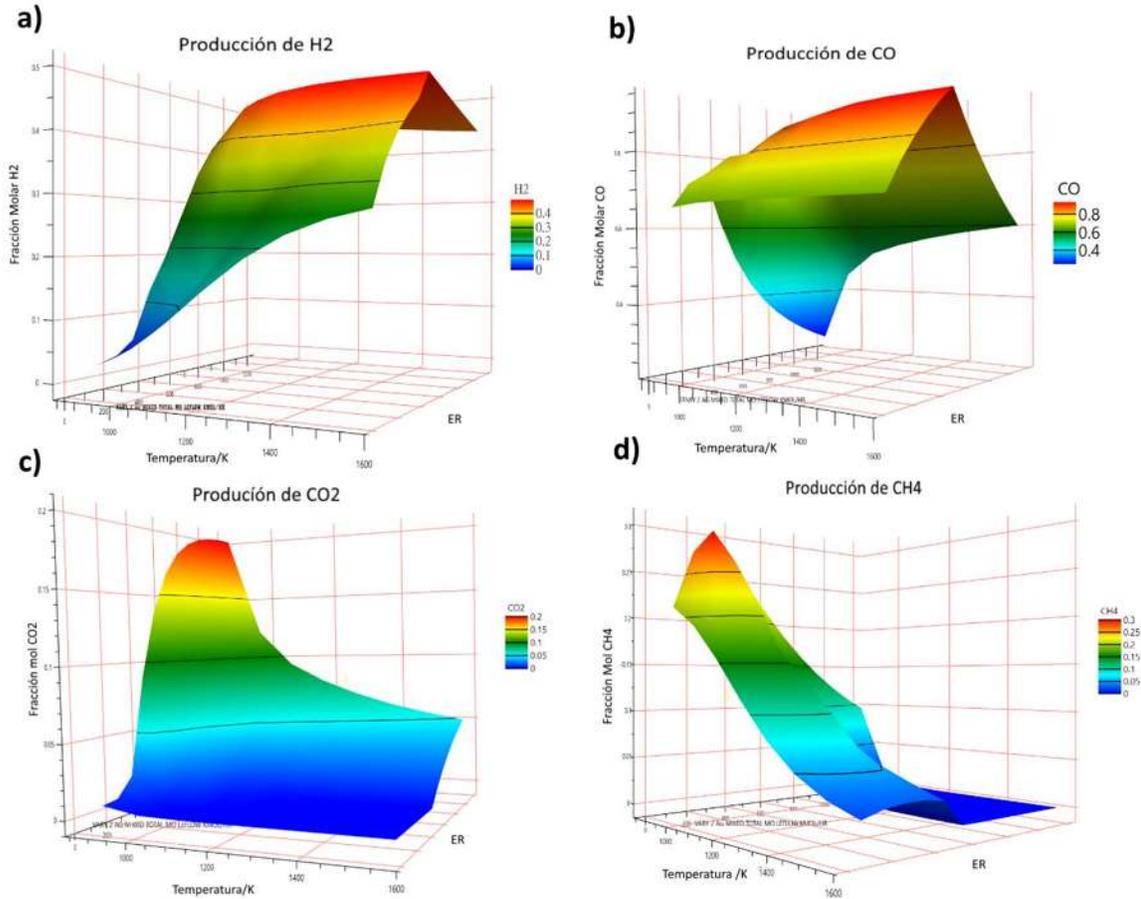


Figura 33. Respuesta del reactor Gibbs para la simulación de una gasificación.

a) Hidrógeno b) Monóxido de Carbono c) Dioxido de Carbono d) Metano.

En gasificación se incluye gran variedad de reacciones, dependiendo principalmente del equilibrio y la extensión de estas reacciones sobre el agente gasificante utilizado, su relación en la alimentación (ER en el caso de aire, O₂ o vapor) y temperatura. Estas reacciones son las siguientes:

- Reformado de Hidrocarburos con vapor: $C_n H_m + nH_2O \rightarrow (n + m/2)H_2 + nCO \Delta H > 0$.
- Reformación de Metano: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO \Delta H = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- Gasificación de Char: $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO \Delta H = 131 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- Reformación Seca de Metano:
- Reacción de Boudouard: $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO \Delta H = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- Reacción Water-gas shift: $H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2 \Delta H = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$.

El efecto que tienen las condiciones operativas sobre el rendimiento de la gasificación con aire o vapor. Los parámetros más influyentes son, sin duda, relación de equivalencia (ER)

y la temperatura, ya que determina el rendimiento del gas y su composición de H₂ (Xiao, Jin, Zhou, Zhong, & Zhang, 2007). Un aumento en ER conduce a mayores rendimientos de gas rico en hidrogeno (Martínez, Torrico, Pallarés, & Gil, 2013).

4.1.4. Hidrólisis

En el caso de la hidrólisis se puede obtener la cinética de la reacción utilizando diferentes catalizadores. Existen cinéticas utilizando ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido clorhídrico (Yoshioka, Motoki, & Okuwaki, 2001), también existen cinéticas para la hidrólisis alcalina utilizando hidróxido de sodio y potasio (Wan, Kao, & Cheng, 2001). Con esta información se puede obtener las condiciones deseables para hidrólisis.

Se reprodujo la cinética reportada por Yoshioka y col. (2001), utilizando una reacción de hidrólisis con ácido sulfúrico, y modelando la reacción como de orden uno respecto al politereftalo de etileno. La constante de velocidad es $k_r = 0.0018363 \text{ kmol/cm}^2 \cdot \text{s}$ a 465.1 K , con energía de activación de 88.7 kJ/mol (Figura 34).

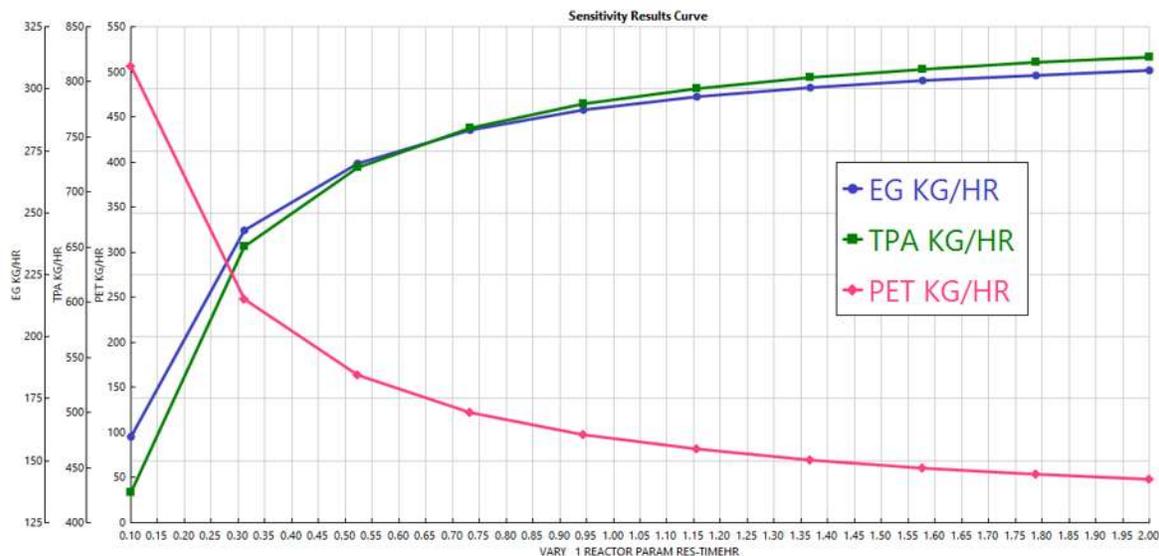


Figura 34. Cinética de despolimerización por hidrólisis ácida aplicada en Aspen, Yoshioka y col. (2001).

4.2. Evaluación Económica

La principal forma de comparar los procesos químicos es tomándola desde el punto de vista económico, tomando en cuenta que en la inversión pública o privada es el principal indicador para la decisión de instalar en la práctica una planta química. En base a la configuración de cada caso, y para cada uno de los procesos y su respectiva integración térmica, se realizó la evaluación económica. Se tomó como base de cálculo 1000 kg/h de alimentación a los diferentes diseños de planta de a continuación se muestran.

4.2.1. Hidrólisis ácida

Como su nombre lo indica, este tipo de hidrólisis utiliza un ácido para catalizar la reacción y cortar las cadenas de PET para producir ácido tereftálico y etilenglicol principalmente. Los ácidos utilizados son el nítrico, sulfúrico y fosfórico, cada uno con diferentes rendimientos y características. Sin embargo, la configuración del proceso es la misma con cualquiera de los ácidos (Figura 35).

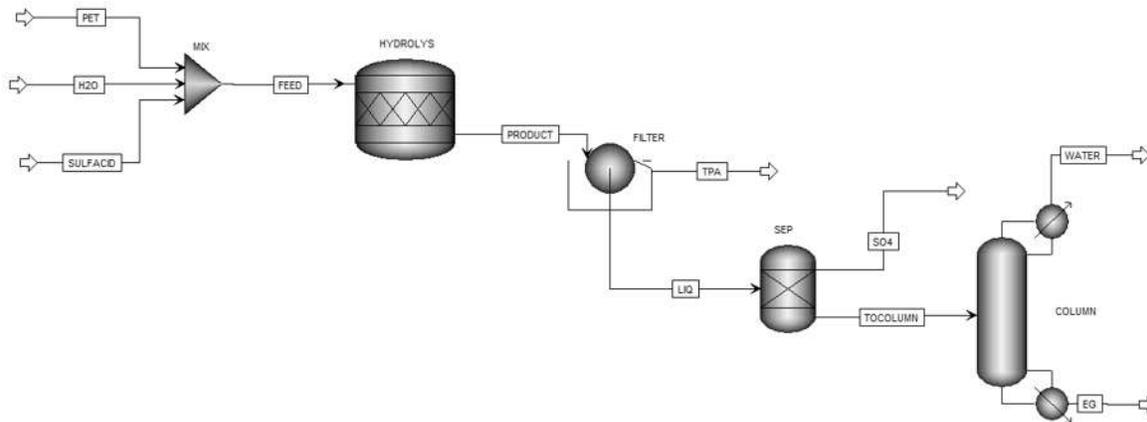


Figura 35. Diagrama de flujo del proceso de hidrólisis ácida de PET.

Primeramente se mezclan el PET y el ácido diluido para reaccionar y producir ácido tereftálico en el módulo llamado “HYDROLIS”, posteriormente separándolo en un módulo de filtro rotatorio llamado “FILTER”. El excedente de ácido sulfúrico se puede retirar con hidróxido de calcio, para precipitar en forma de sulfato de calcio y retirar la sal del etilenglicol. Ya que la hidrólisis ácida es utilizada con otros ácidos, la diferencia entre diferentes ácidos se podrá ver reflejada principalmente en el costo de venta que se encuentre en el momento del análisis. Se utilizó primeramente ácido sulfúrico para la simulación, utilizando “POLYNRTL” como modelo termodinámico en la hidrólisis y “ELECNRTL” en la separación de los sulfatos. Después de retirar los sulfatos, la corriente se manda a una columna de destilación donde el etilenglicol y el agua se separan para utilizar al etilenglicol como producto secundario, utilizando el modelo de “UNIFAC” para predecir el comportamiento binario de la mezcla.

Utilizando una base de cálculo de 1000kg/h, el análisis económico calcula la tasa interna de retorno (TIR) de 72.41% a valor presente neto de 0, aceptable para un proyecto a 20 años, 35% de ISR, depreciación en línea recta y periodo de construcción de un año. También se calcularon los costos variables de operación para este caso (Figura 36).

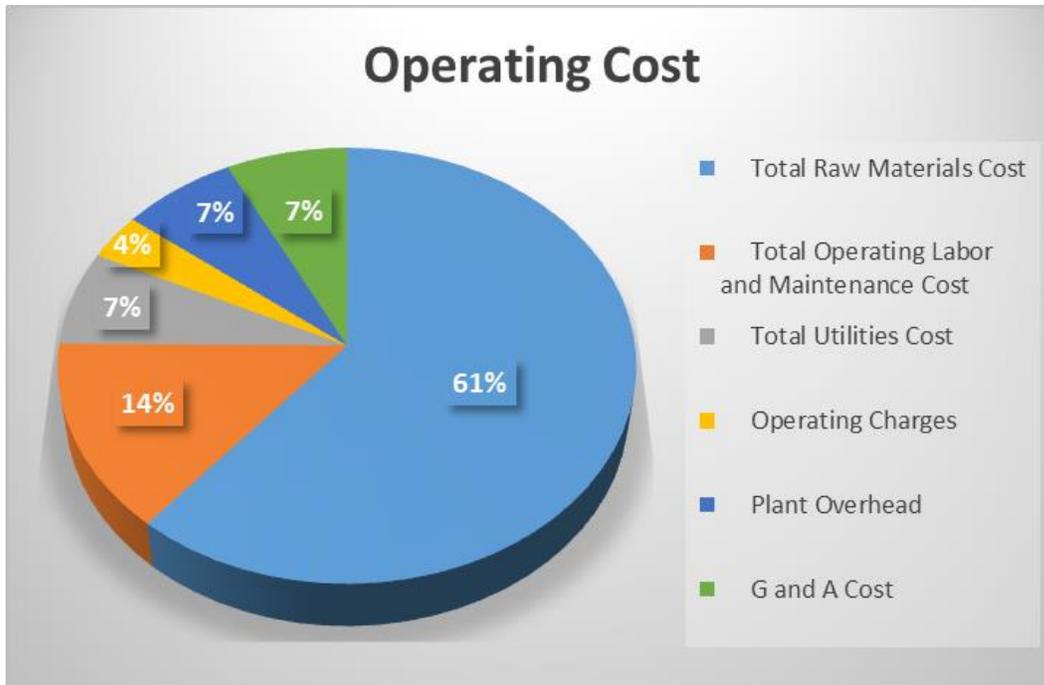


Figura 36. Costos variables de operación del caso hidrólisis ácida de PET.

La mayoría de los procesos industriales involucran la transferencia de calor, ya sea de una corriente de proceso a otra corriente de proceso o de una corriente de servicio auxiliar a una corriente de proceso. Actualmente, las crisis energéticas alrededor del mundo han llevado a buscar en cualquier diseño de proceso industrial la maximización de la recuperación de calor dentro del mismo proceso, y la minimización de servicios auxiliares. Para lograr el objetivo de recuperación máxima de energía o de requerimiento mínimo de servicios se requiere de una red de intercambio de calor apropiada. El diseño de una red de esta naturaleza no es una tarea fácil si se considera el hecho de que la mayoría de los procesos involucran gran número de corrientes y de servicios auxiliares. El diseño tradicional ha tenido como resultado redes con altos costos fijos y de servicios auxiliares. Con la ayuda de los conceptos del análisis “pinch”, el diseño de redes se ha vuelto muy sistemático y metódico. Los diferentes objetivos que se pueden lograr en esta hidrólisis ácida, tomando en cuenta una integración térmica con la adición de 5 intercambiadores de calor se muestra en la Figura 37.



Figura 37. Comparación de gasto energético con y sin integración térmica para proceso de hidrólisis ácida de PET.

4.2.2. Hidrólisis Neutra

Al igual que la hidrólisis ácida, la hidrólisis neutra desintegra las cadenas los poliméricas, y degrada el PET a ácido tereftálico y etilenglicol; esto con ayuda de temperatura y presión para que la cinética de degradación sea lo suficientemente rápida para que se utilice comercialmente.

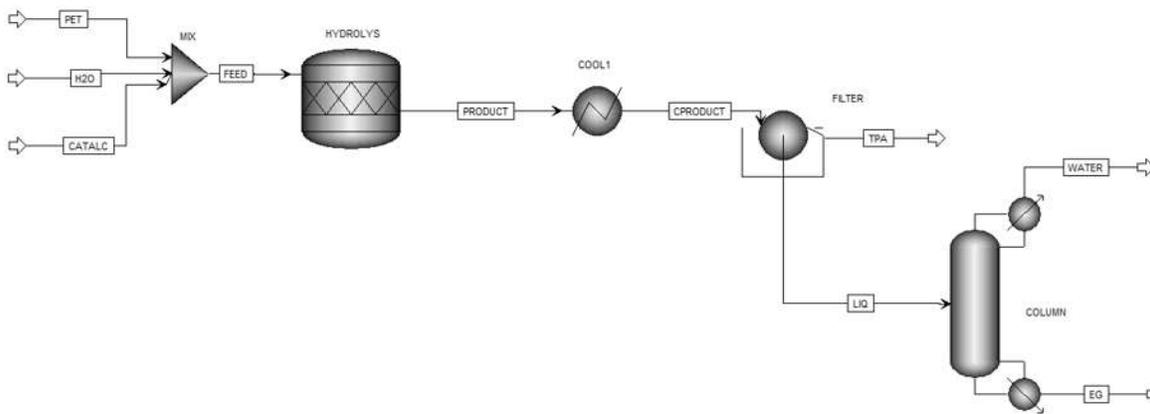


Figura 38. Diagrama de flujo de hidrólisis neutra de PET.

En el diagrama de flujo para la configuración de una planta de hidrólisis neutra (Figura 38), primero se mezcla agua en una proporción de 1:10; este tipo de hidrólisis puede o no llevar catalizador (puede ser de hierro o zinc). El proceso se lleva a 250° C y 55 atm EN SISTEMA INTERNACIONAL. El módulo llamado “HYDROLYS” simula la conversión del PET, posteriormente se enfría hasta 70° C, se filtra y el ácido tereftálico se separa y se obtiene a pureza del 95%, con impurezas de PET no degradado u oligomeros del mismo. La corriente líquida que principalmente es agua y etilenglicol es enviada a una columna de destilación donde se puede recuperar etilenglicol a pureza del 99.8%.

Teniendo la misma base de cálculo de 1000 kg/h se desarrolla el análisis económico encontrando una tasa interna de retorno de 55.72%, a las mismas condiciones que se utilizaron para el análisis de la hidrólisis ácida. También se calcularon los costos variables de operación para este caso (Figura 39).

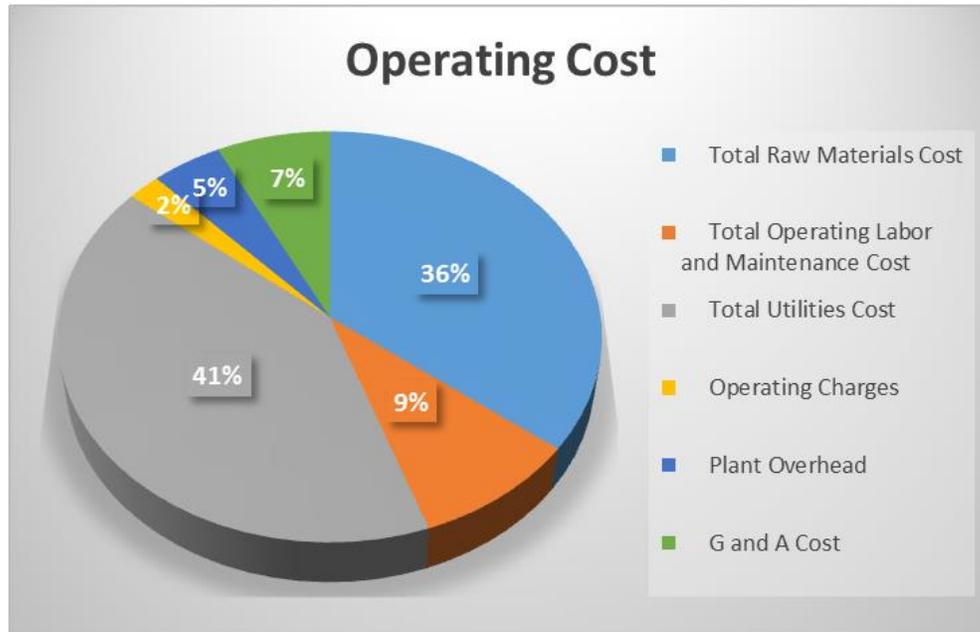


Figura 39. Costos variables de operación del caso de hidrólisis neutra de PET.

En el caso de la hidrólisis neutra se pueden notar altos costos de servicios, consecuencia de las condiciones de operación con las que trabaja esta hidrólisis ácida. Por lo tanto, se justifica llevar a cabo la integración térmica del proceso, para calcular el posible ahorro de energía y de costos de servicios (Figura 40).



Figura 40. Comparación de gasto energético con y sin integración térmica para proceso de hidrólisis neutra de PET.

4.2.3. Hidrólisis Alcalina

Es un proceso parecido a la hidrólisis ácida, con la diferencia de usar un compuesto alcalino en vez de un ácido para despolimerizar, en este caso los productos pueden ser ácido tereftálico, etilenglicol o el subproducto tereftáto de sodio. El diagrama de flujo (Figura 40) muestra que primeramente el PET y la sosa llegan al módulo de "HIDROLIS" y después pasan a acidificación con ácido sulfúrico, módulo "ACDF", para convertir el tereftáto de sodio a ácido tereftálico. El efluente de este reactor se enfría a 70° C para poderlo llevar a la unidad "FILTER", en donde se separa el ácido tereftálico precipitado. Al igual que en la hidrólisis ácida, existe un módulo donde se retiran los sulfatos resultantes de la adición del ácido sulfúrico, llamado "SEP". Al separar los sulfatos, la corriente contiene principalmente agua y etilenglicol, éste manda a una columna de destilación llamada "COLUMN" donde se recupera etilenglicol al 98%.

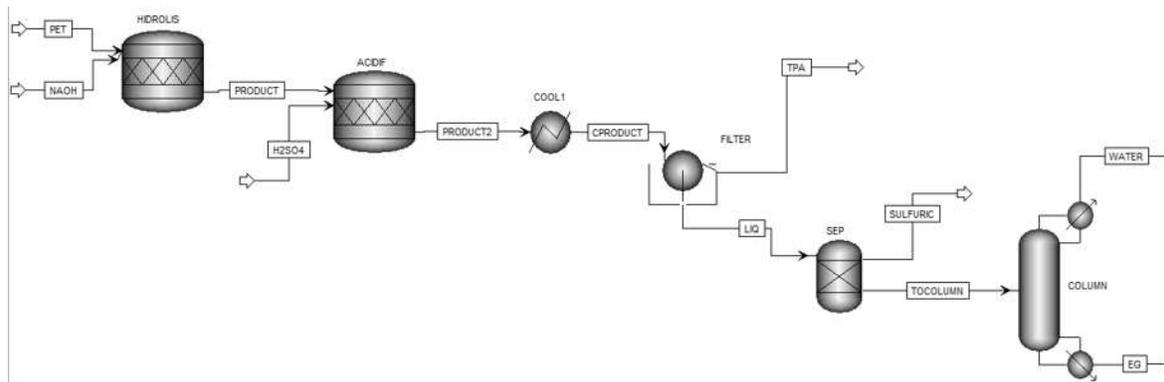


Figura 41. Diagrama de flujo para caso hidrólisis alcalina de PET.

La hidrólisis alcalina exhibe el menor rendimiento económico, en comparación con las otras hidrólisis; su tasa interna de retorno es 44.62%, lo que se puede justificar por la parte de inversión, que aumenta por el segundo reactor que se utiliza para la acidificación, así como por la adición del ácido. También se calcularon los costos variables de operación para este caso (Figura 42).

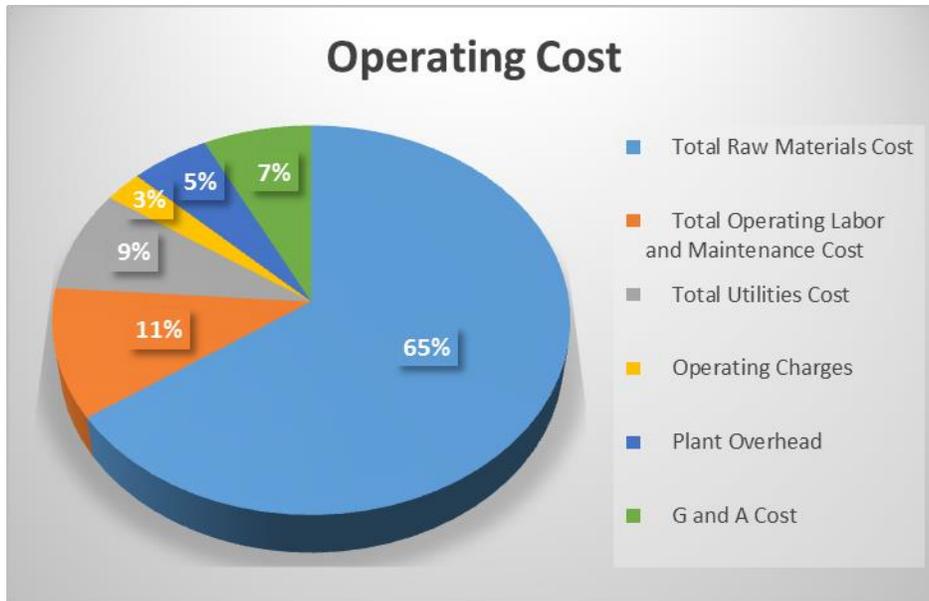


Figura 42. Costos variables de operación del caso hidrólisis alcalina de PET.

La principal ventaja de la integración de procesos es que considera al sistema como un todo, a fin de mejorar su diseño y su operación. En contraste, una aproximación analítica intenta mejorar u optimizar un proceso considerando a todas sus unidades por separado, sin necesariamente aprovechar las potenciales interacciones presentes entre las unidades. En la Figura 43 se muestra la integración térmica y los objetivos del proceso de hidrólisis alcalina.

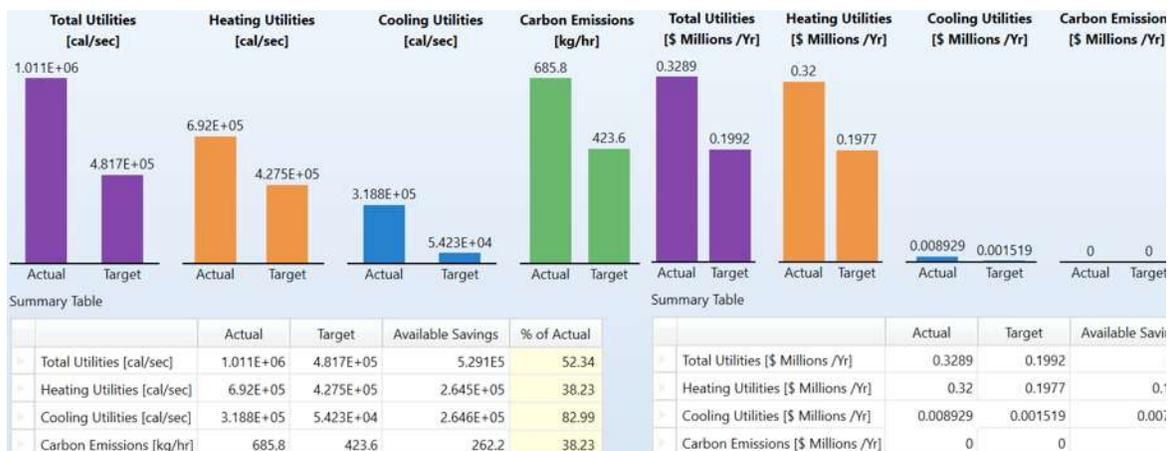


Figura 43. Comparación de gasto energético con y sin integración térmica para proceso de hidrólisis alcalina de PET.



Figura 45. Costos variables de operación del caso gasificación de PET.

La gasificación es un proceso en el cual no existen emisiones de CO₂ u otros gases de efecto invernadero, ya que en lo particular son parte del producto de salida, habiendo sido usados como reactivos. Por este motivo, la gasificación exhibe gran potencial para aprovechar la mayor parte de la energía contenida en el producto y en las unidades de proceso. En este caso también resulta muy atractivo practicar la integración térmica del proceso (Figura 46).

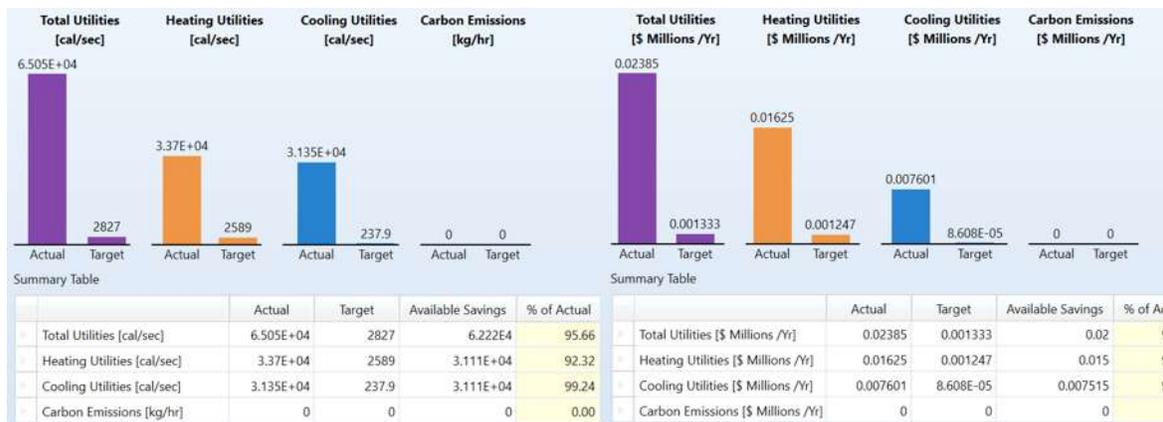


Figura 46. Comparación del gasto energético, con y sin integración térmica, para el proceso de gasificación de PET.

En el mismo proceso, pero con diferente materia prima se puede tomar el caso para el polietileno, en la figura 42 se muestra los costos operativos para el caso de gasificación de polietileno, se reduce en gasto de materia prima ya que en el mercado es más barato el polietileno que el PET, adicional a eso se puede ver un aumento en el costo por insumos, básicamente se puede ver que en la gasificación de polietileno es por la cantidad teórica requerida para llegar al equilibrio y obtener los compuestos de producto.



Figura 47. Costos variables de operación del caso gasificación de PE.

4.2.5. Pirólisis de PE

Al igual que la gasificación, en la pirólisis se produce hidrogeno, monóxido de carbono y metano. Sin embargo, se puede mencionar que la pirólisis es el primer paso hacia la gasificación en algunos procesos; por ello en la pirólisis de polietileno de alta y baja densidad se reporta producción de etileno y propileno principalmente. Para la separación de olefinas gaseosas se utiliza destilación criogénica, como se utiliza en las refinерías de petróleo actuales, teniendo como principales productos el etileno y propileno, ya que en la literatura como en la simulación son los mas abundantes en la corriente de salida. Así, el análisis se realiza para la producción de olefinas a partir de polímeros (Figura 48).

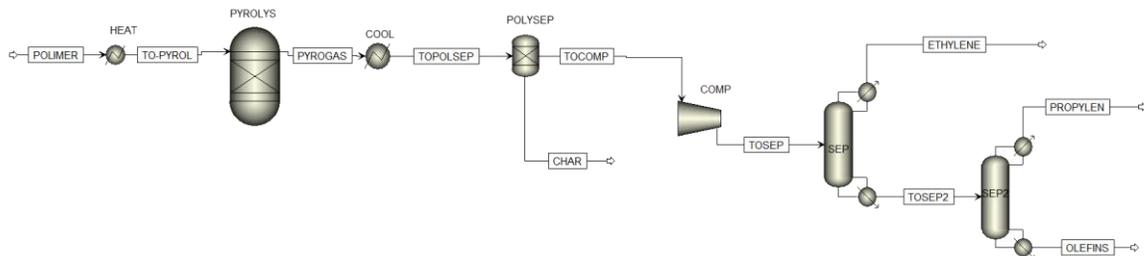


Figura 48. Producción de olefinas a partir de polímeros (PEHD y PEBD).

Después de obtener especificaciones de proceso consultado en la literatura, las olefinas como productos exhiben pureza de 99.6% para etileno y en la segunda columna de 99.3% de propileno. Utilizando los resultados de la pirólisis antes obtenidos en los cuales se utilizan los modelos termodinámicos POLYNRTL, y posteriormente el PENG-ROBINSON para la separación de olefinas resultantes de la pirólisis. En la Figura 49 se puede notar que el

costo de materia prima en este caso es mayor que cualquier otro insumo, adicionando se puede ver en la Figura 50 que aun con la integración energética es aun mayor la reducción del costo del proceso, esto gracias a que la pirólisis se puede considerar como una reacción exotérmica.

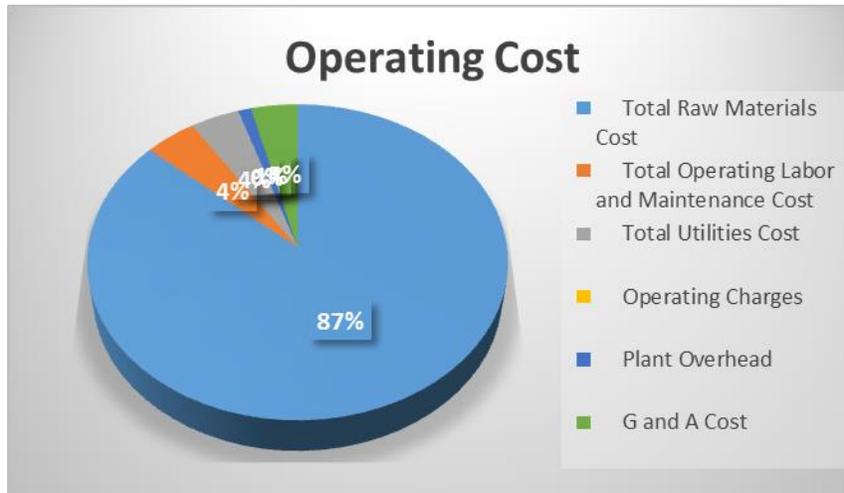


Figura 49. Costos variables de operación del caso pirólisis de PE.

A través de integración energética se pueden obtener ahorros en insumos energéticos de hasta 33.19% (Figura 50). Se puede notar que los objetivos que se tienen tanto en calentamiento como en enfriamiento de las columnas en los condensadores además del ahorro económico posible con la integración térmica.

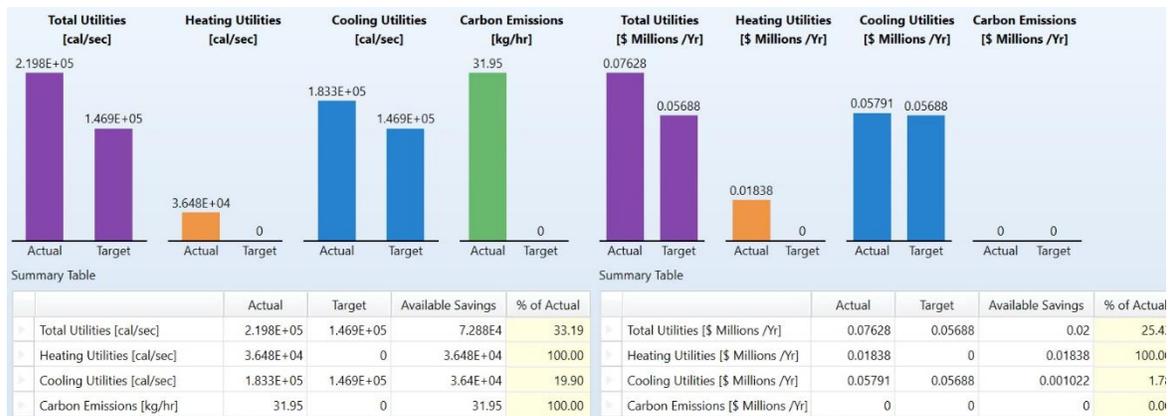


Figura 50. Comparación de gasto energético con y sin integración térmica del caso pirólisis de PE.

4.3. Comparación de los diferentes procesos

Como se puede ver en todos los procesos, el costo de materia prima es la más alto de todos. La comparación entre los costos de inversión en USD de cada uno de los procesos (Figura 50), refleja cuál de los seis procesos tiene más costoso de instalar. Es una de las razones por la que la hidrólisis alcalina tiene una menor tasa interna de retorno, ya que en la pirólisis tiene un elevado costo de inversión, pero se tienen mejores ganancias con los productos.

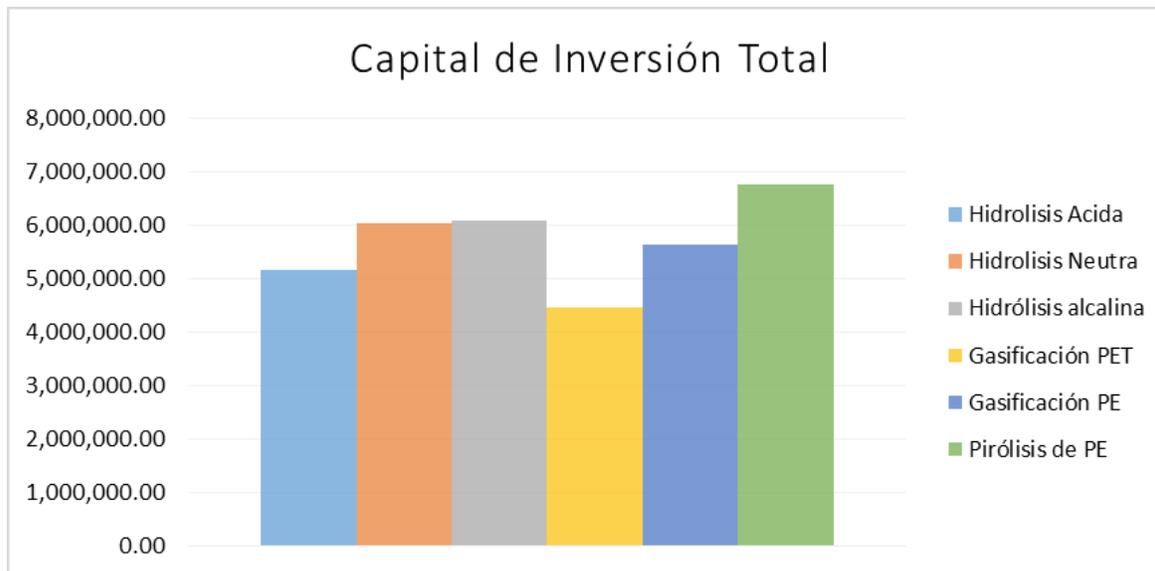


Figura 51. Costo de inversión para los diferentes procesos.

Además del costo de inversión también existe el costo de operación, que anteriormente ya se calculó para cada uno de los casos. La comparación de costos de operación (Figura 52) muestra que la hidrólisis neutra tiene el mayor costo de operación.

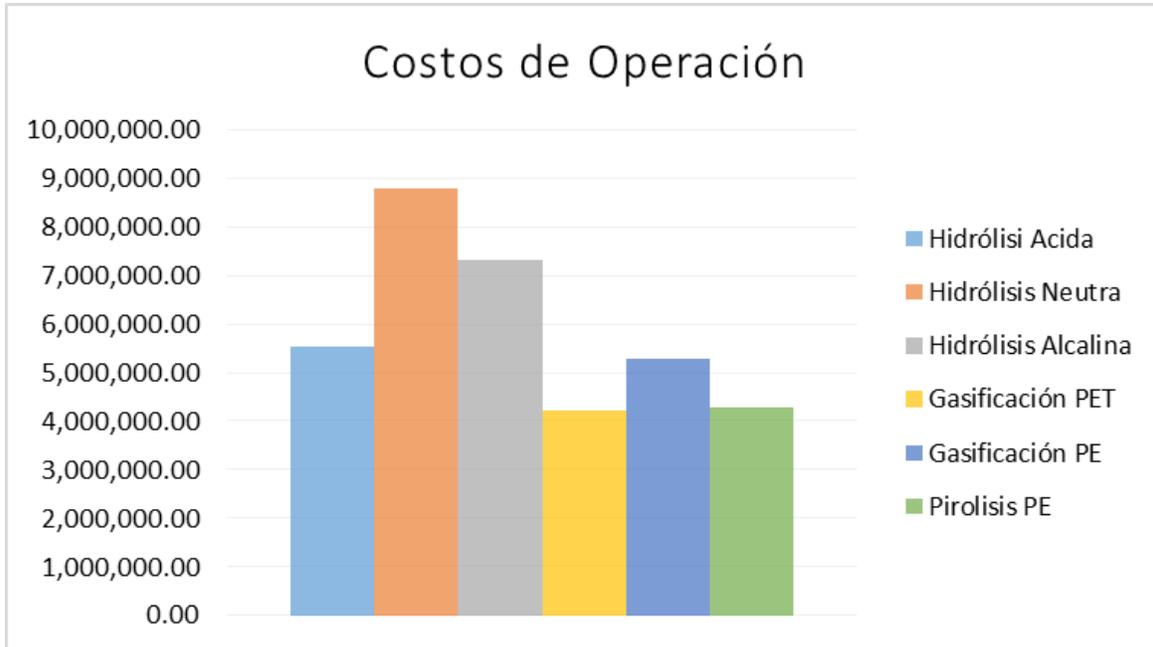


Figura 52. Costos de operación en cada proceso.

El requerimiento energético de cada uno de los procesos en cal/s (Figura 47) es un factor muy importante para que la hidrólisis neutra tenga el mayor costo de operación, y que la gasificación de PET y la pirólisis de PE tengan los menores costos.

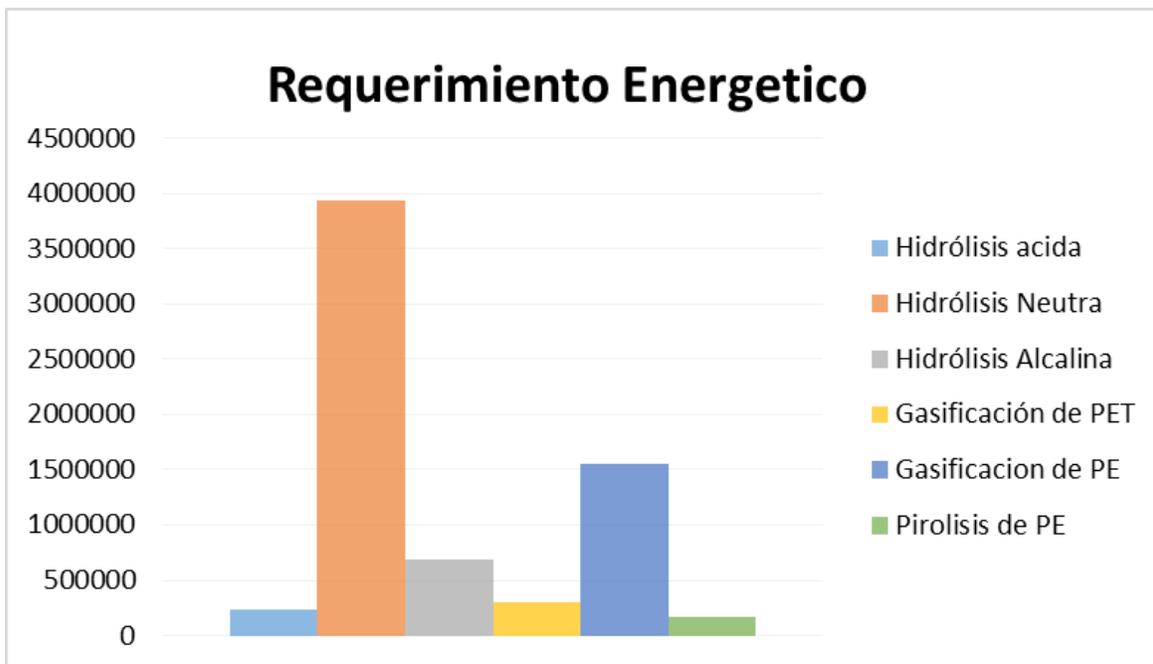


Figura 53. Requerimiento energético de cada uno de los procesos.

Después de ver la comparación de costo de inversión y de operación, se puede comparar la tasa interna de retorno (Figura 54), la cual posiciona a la hidrólisis ácida como la más costosa de las tres opciones de proceso.

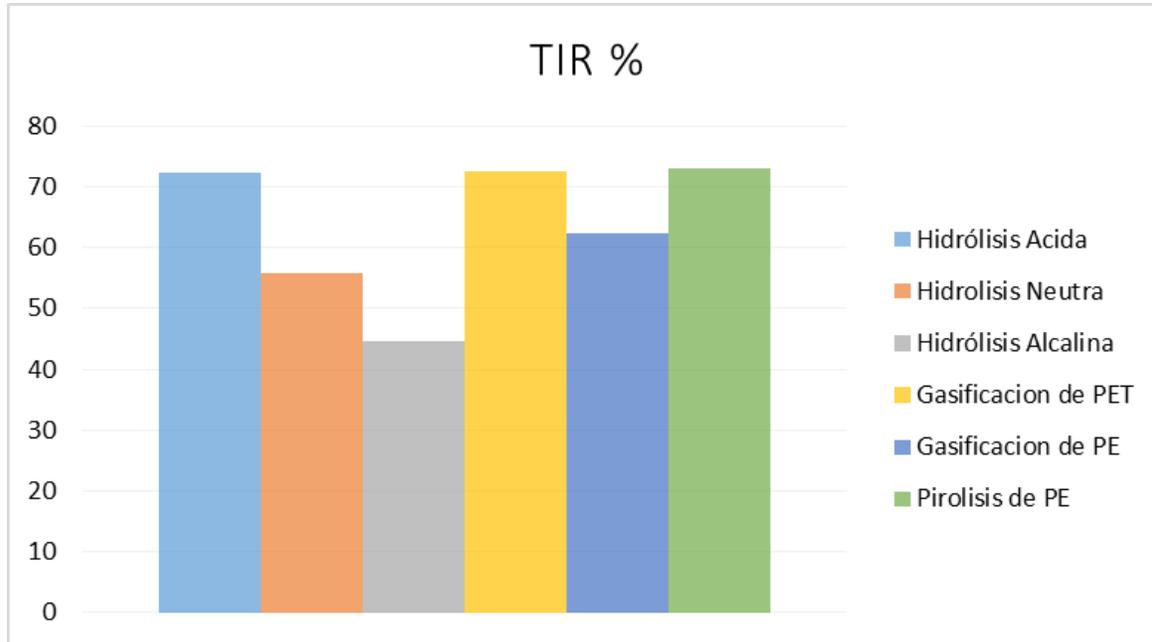


Figura 54. Tasa interna de retorno para cada proceso.

En este sentido, se puede decir que la pirólisis de PE exhibe mejor tasa interna de retorno, gracias a los posibles productos obtenidos y a sus costos de operación bajos; a pesar de exhibir alto costo de capital de inversión, exhibe mejor rendimiento que los otros procesos.

4.4 Propuesta de planta de Pirólisis de PE

Teniendo los resultados y la validación del proceso de pirólisis, además de comprobar que es la mejor opción en cuanto a la parte económica, se lleva a cabo el diseño de una planta en la que se pretende producir olefinas, etileno y propileno, ya que tienen un valor considerable en el mercado el proceso de su purificación es bien conocido en los procesos petroquímicos (Figura 55).

Considerando alimentación de 20 ton/D de polietileno de baja densidad en el proceso, el reactor produce 16000 m³ de etileno y 4.2 m³ de propileno. El gas pasa por dos destiladores criogénicos que logran obtener purezas del 99.8% para el etileno y 98% para el propileno. Después del reactor se hace un ciclo en el que pasa agua líquida y la sobrecalienta para alimentarla a una turbina que genera electricidad en un ciclo de Carnot (Figura 55). Enseguida, se realiza un análisis económico, considerando tanto el costo de cada equipo como el costo de operación calculados con Aspen Process Economic Analyser (Tabla 8).

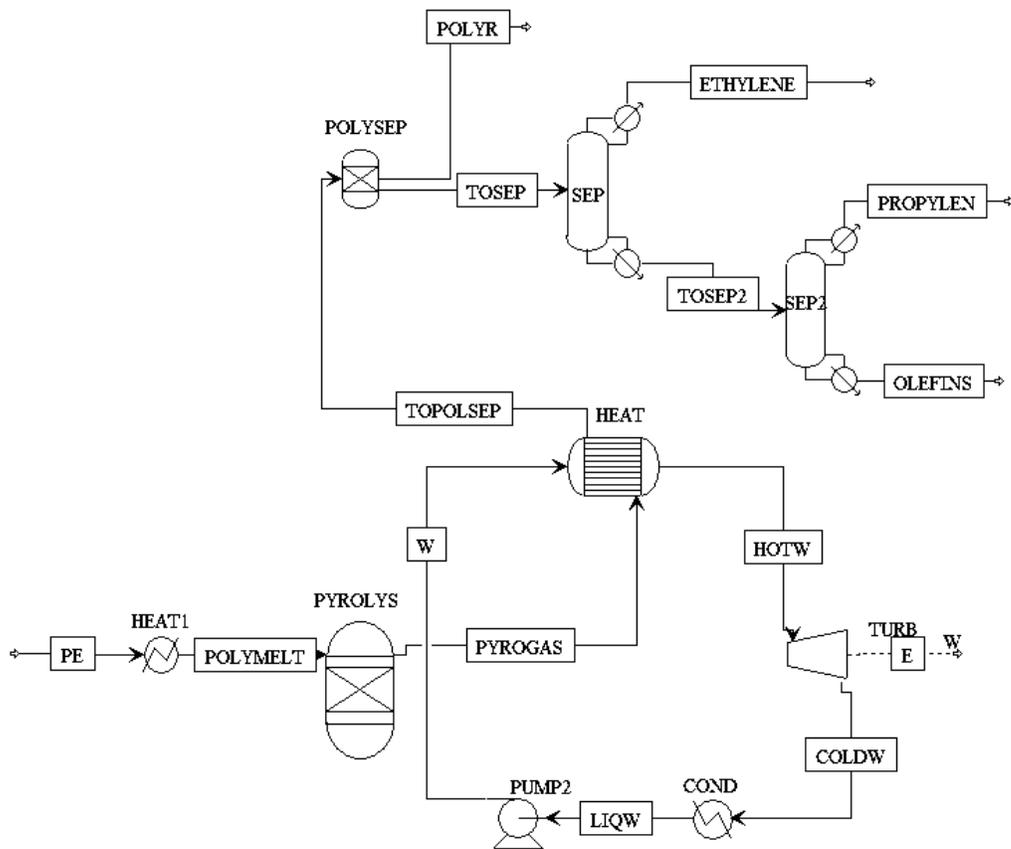


Figura 55. Caso base producción de olefinas y separación.

Tabla 8. Resumen de análisis económico.		
Costo total de Proyecto	17058500	USD
Costo total de operación	52673700	USD/año
Costo total de materia prima	39620300	USD/año
Costo total de servicios	8647600	USD/año
Ventas totales	262293000	USD/año
Valor presente neto	Cost/Period	0
Tasa interna de retorno	Porcentaje	177.78
Tasa interna de retorno modificada	Porcentaje	27.6857
Tasa de retorno neto	Porcentaje	86.1583
Período de pago	Periodo	1.33405
Tasa de distribución de Retorno	Porcentaje	1467.38
Índice de Rentabilidad		1.86042

Con el propósito del Congreso Internacional de Energía 2017, se presentó un escenario de producción de olefinas a partir de pirólisis, adicionando la producción de etanol por hidratación directa de etileno (Figura 56).

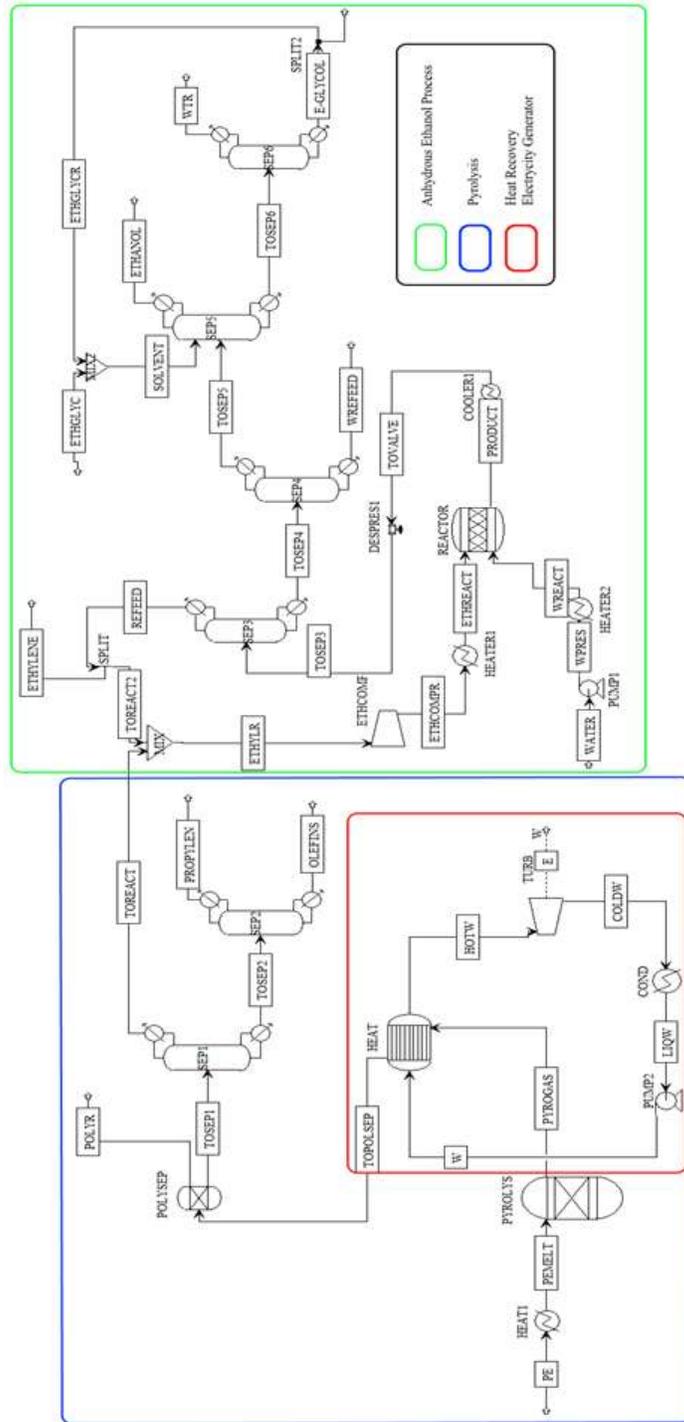


Figura 56. Producción de olefinas y etanol.

El análisis económico, obtenido en Aspen Process Economic Analyser, indicó un panorama prometedor, exhibiendo la tasa interna de retorno modificada de 21.95%, cuando la exigencia se estableció de 20% (Tabla 6).

Costo total de proyecto	USD	44,215,046.46
Total de ventas	USD/año	266,467,941.74
Costo total de materias primas	USD/año	70,443,787.35
Costo total de servicios	USD/año	25,631,792.43
Costo total de operación	USD/año	104,647,593.37
Tasa interna de retorno	%	73.83
Tasa interna de retorno modificada	%	21.95

Como se puede observar, el proceso exhibe rentabilidad en el caso base, con la producción de etanol como subproducto del etileno. Esto se debe a que la hidratación de etileno para producir etanol es un proceso costoso por la necesidad de separar el etanol. Adicionalmente a eso, el etanol se está obteniendo con pureza de 99.7%, lo que lo hace energéticamente costoso.

4.5. Resultados de impacto ambiental

Después de encontrar un proceso que puede fundamentarse satisfactoriamente con datos experimentales, analizar los resultados económicos, y diseñar la configuración adecuada, se realiza un análisis de impacto ambiental para encontrar la posible configuración con menor impacto al ambiente. Para ello se utiliza el modelo WARM (Waste Reduction Model) en toneladas CO₂ y MW por año (Tabla 10).

Destino	Ton CO ₂ /año	MW/año
PE Vertedero	283.087099	1128.3
PE Reciclado	-6425.9848	-107735.2
PET Vertedero	283.087099	1128.2
PET Reciclado	-8257.9172	-68568.3

Como se puede notar (Tabla 10), cuando el plástico se va a vertedero, provoca aporte positivo a la generación de CO₂ emitido a la atmosfera, así como consumo de energía por desecharlos. Por el contrario, los números negativos indican el posible ahorro de energía y disminución de gas de efecto invernadero tras procesos de reciclado.

Al igual que WARM existe la herramienta WAR (Waste Reduction Algorithm) la cual ayuda a obtener información del posible daño ambiental y de toxicidad de un proceso, en base a la materia generada durante el proceso y a la cantidad de energía producida por el sistema. El WAR mide el potencial que tiene un proceso para causar daño ambiental, teniendo en cuenta diferentes aspectos, como se explican en el apartado 3.2.3. Teniendo en cuenta las diferentes categorías de de impacto ambiental potencial, se muestra en cada categoría lo que aportaría cada proceso en las mismas condiciones de tratamiento de los polímeros de interés (Figura 57).

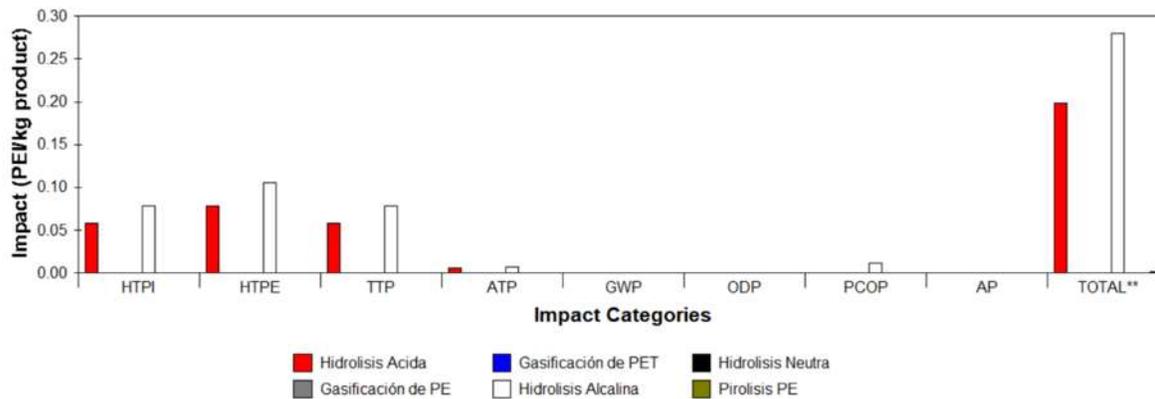


Figura 57. Impacto ambiental, por kilogramo de producto, en cada proceso analizado.

Se puede apreciar claramente en el impacto ambiental específico total, por kg de producto, que la hidrólisis alcalina genera mayor impacto, al utilizar primero un medio alcalino y luego un medio ácido (Figura 57).

5. CONCLUSIONES

- El análisis técnico de la pirólisis fue obtenido satisfactoriamente, habiendo simulado su comportamiento de acuerdo con los estudios experimentales de diferentes autores. Los componentes introducidos al reactor RGibbs son de suma importancia para que el simulador realice la matriz adecuada de reacciones posibles en el equilibrio.
- La cinética de reacción de la hidrólisis de PET pudo ser reproducida y avalada con datos de la literatura.
- Con un análisis de sensibilidad se pueden obtener las condiciones necesarias para que en el proceso de gasificación se obtenga producción favorable de gas de síntesis, H_2 y CO , teniendo una relación de agente gasificante de 12 como la mejor opción; así se pudieron reproducir los resultados reportados por diversos autores.
- El análisis económico predice que la pirólisis de PE tiene el mayor costo de inversión, a pesar de ello es el que tiene la mejor tasa de retorno del 73.03%, haciéndolo el proceso con mejores rendimientos.
- La hidrólisis alcalina es la que tiene mayor costo de operación, esto se debe al costo de materia prima y el requerimiento energético elevado.
- Teniendo en cuenta el análisis de impacto ambiental, se puede concluir que el proceso de hidrólisis alcalina es el más contaminante teniendo como materia prima ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, provocando descargas de estos reactivos al ambiente. En el caso de la pirólisis puede existir un potencial de impacto mayor al reportado si no se tiene cuidado con la emisión de gases producidos por el proceso.
- Después de obtener los análisis técnico, económico y ambiental, se puede concluir que la pirólisis de PE es la mejor opción de reciclado químico.
- En el análisis económico se encuentra la factibilidad que puede tener una planta de pirólisis de PE a nivel industrial, con una TIR de 177% para la obtención de olefinas, y de 73.8% para la obtención de olefinas y etanol.
- Una planta se puede instalar en el centro de México con la posibilidad de tener la materia prima que se requiere, para una producción de 16000 m^3 de etileno; más aún, éste puede distribuirse sin elevados costos de transporte.
- A partir de la pirólisis se pueden generar nuevos productos que pueden ser atractivos desde el punto de vista económico.
- Finalmente, es posible obtener rutas de proceso integrales para la valorización de PET y PE de desecho, disminuyendo el impacto ambiental que produce el desperdicio de estos plásticos.

Recomendaciones para trabajos futuros

- Realizar optimización además de la integración termica de cada proceso para comprobar la veracidad de los resultados.
- Comparar los resultados del estudio ambiental realizado mediante WAR con un análisis de ciclo de vida.
- Realizar la comparación con las demás tecnologías que existes como son la glicólisis, aminolisis, cracking catalítico, etc. Asi como comprobarlo con otro tipo de desechos plásticos como lo son el PS, PU, etc.

BIBLIOGRAFIA

- Achilias D.S. and Karayannidis, G. (2004). The Chemical Recycling of PET in the Framework of Sustainable Development. *Water, Air and Soil Pollution*, 385.
- Aguado, J. S. (1977). Catalytic Conversion of Polyolefins into Liquid Fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and Amorphous SiO₂-Al₂O₃. *Energy Fuels*, 1225-1231.
- Aguado, J. S. (2007). European Trends in the Feedstock Recycling of Plastic Wastes.
- Al-Salem, S.L. (2009). Thermal pyrolysis of high density polyethylene (HDPE). . *Proceedings of the Ninth European Gasification Conference: Clean Energy and Chemicals*, 23–25.
- Al-Salem, S., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 2625–2643.
- Alter, H. (1968). *Disposal and reuse of plastics, Encyclopedia of polymer science and engineering, vol 5*. New York: Wiley.
- Anuar Sharuddin, S. D., & Abnisa, F. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, 308–326.
- APME. (2001). Plastics - a material of choice for the packaging industry. Insight into consumption and recovery in Western Europe. *APME*.
- APME. (2003). Plastics. An analysis of plastics consumption and recovery in Europe 2001 & 2002. *APME*.
- APME. (2004). Plastics. An analysis of plastics consumption and recovery in Europe 2002 & 2003. *APME*.
- APME. (2007). Assessing the potential for post-use plastics waste recycling-predicting recovery in 2001 and 2006. *APME*.
- Aspen Technology, Inc. (1995). *ASPEN PLUS User Guide Vol. 1, Release 9*. Cambridge, MA : Aspen Technology, Inc.
- Azapagic, A., & Perdan, S. (2000). Indicators of sustainable development for industry: a general framework. *Trans IChemE*, 243–261.
- Aznar, M.C. (2006). Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant. *Fuel Processing Technology*, 409-420.
- Bawn, C. (1975). *Macromolecular Science*. Woburd, Mass. : Butterworth.
- Blumenstock, M.Z. (1999). Estimation of the dioxin emission (PCDD/FI-TEQ) from the concentration of low chlorinated aromatic compounds in the flue and stack gas of a hazardous waste incinerator. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 179-190.
- Borgianni, C., Filippis, P., Pochetti, F., & Paolucci, M. (2002). Gasification process of wastes containing PVC. *Fuel*, 1827–1833.

- Brophy, J., Hardmann, S., & Wilson, D. (1997). *Polymer cracking for feedstock Polymer cracking for feedstock recycling of mixed plastic wastes.* . UK: Hoyle, W., Karsa, D.R.
- Brown, G.J., & O'Brien, R. (1976). US Patent 3,952,053.
- Buekens, A. (1978). Resource recovery and waste treatment in Japan. *Recovery and Conservation*, 275–306.
- Campanelli J.R., C.D. (1992). Proceedings of Society of Plastics Engineers Annual Conference ANTEC. *Proceedings of Society of Plastics Engineers Annual Conference ANTEC*, (p. 50).
- Campanelli J.R., K.M. (2003). A kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high temperatures. *J. Appl. Polym. Sci.*, 443.
- Campanelli, J., Cooper, D., & Kamal, M. (1994). Catalyzed hydrolysis of polyethylene terephthalate melts. *J. Appl. Polym. Sci.*, 985.
- Carlson, E. (1996). Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. *CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS*.
- Carta D., C.G. (2003). Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (pet) by hydrolysis and glycolysis. *Sci. Pol lut. Res. Int.*, 390.
- Chausin, E. R. (2002). *Manual de plásticos*. Barcelona – España: Hispano Europa.
- Chen, J., YC, O., & Lin, C. (1991). Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) resin under pressure. *J Appl Polym Sci*, 42:1501.
- Cobb, C., Schuster, D., Beloff, B., & Tanzil, D. (2009). The AIChE Sustainability Index: The Factors in Detail. . *Chem. Eng. Prog.*, 60–63.
- Conde, O.P. (2013). *Presente Futuro de la Industriadel Plástico en México*. Ambiente Plástico Revista con Visión Global.
- Cozzani, V.N. (1997). Influence of gas phase reactions on the product yields obtained in the pyrolysis of polyethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* , 342–348.
- Croezen, H., & Sas, H. (1997). *Evaluation of the Texaco gasification process for treatment of mixed household waste.* . Netherlands: Final Report of Phase 1 and 2, .
- Datye, K., & Raje, H. (1984). *Polyethylene Terephthalate Waste and it's Utilisation: A Review*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers .
- Dimov, K., & Terlemezyan, E. (1972). Catalytic action of calcium acetate and the manganese acetate–sodium acetate mixture in the pre-esterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol. *J Polym Sci Part I*, 3133.
- DOAK, K.J. (1990). Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. *Ethylene Polymers, in KROSCWITZ, J.I.* New York: John Wiley & Sons.
- Doerr, M.L. (1986). US Patent No. 4578510.
- DuBois, J.H. (1971). *Plastics History – USA*. Cahners Boston.
- ECVM. (1997). *PVC feedstock recycling in Europe: an overview of processes and recent developments*. ECVM.

- Ellen McArthur, F. (2013). *Towards the circular economy*.
- Ellen McArthur, F. (2017). *THE NEW PLASTICS ECONOMY: RETHINKING THE FUTURE OF PLASTICS & CATALYSING ACTION*. Barcelona: GAM Digital, Barcelone.
- Fakhrhoseini, S., & Dastanian, M. (2013). Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model. . *Hindawi Publishing Corporation*, 1–5.
- Ferdinand, R. (1984). *Principios de sistemas de polímeros*. Editorial el Manual Moderno SA. De CV.
- Fernández, T.R. (1997). La recuperación de los residuos plásticos. *Ing. Quim*, 153-157.
- Fujita A., M.S. (1985). Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) resin under pressure. *Jpn. Appl. Polym.*, 248,646.
- Fujita, A., Sato, M., & Murakami, M. (1985). Japan Patent 06,248,646.
- García, S., Pérez, B., & Cocero, M. J. (2007). New trends for design towards sustainability in chemical engineering: Green engineering. *Chem. Eng.*, 7–30.
- Garraín Daniel, M.P. (2009). *Análisis del Ciclo de Vida del Reciclado del Polietileno de alta Densidad*. Valencia: Universitat Jaume I Dpto. de Ingeniería Mecánica y Construcción. Grupo de Ingeniería del Diseño (GID). AIMPLAS, Instituto Tecnológico del Plástico.
- Glatzer, H., & Doraiswamy, L. (2000). Rate enhancements due to autocatalysis and heterogenization in phase transfer catalysis: a comparative study. *Chem Eng Sci*, 5149-5160.
- Gonzalez, M.A., & Smith, R.L. (2003). A methodology to evaluate process sustainability. *Environ. Prog.*, 269–276.
- González, S. (1999). Qué hacer con los residuos plasticos. Diferentes alternativas para resolver el problema. *Ing. Quim.*, 211-219.
- GRI. (2010). *Sustainability Reporting Guidelines*. <http://www.globalreporting.org/Home> .
- Hachi Quintana, J.G. (2010). *Estudio de Factividad para Reciclar Envases de Plastico de PET*,. Ciudad de Guayaquil.
- Hasegawa, M., Fukuda, X., & Kunii, D. (1974). Gasification of solid waste in a fluidized with circulating sand. . *Conservation & Recycling*, 143–153.
- Heyde, M., & Kremer, S. (1999). *LCA Packaging Plastics Waste. LCA Documents Vol. 2*. Landsberg, Germany.: EcoMed.
- Horvat, N., & Ng, F. (2005). Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel. *Fuel*, 459–470.
- IChemE. (2002). *The sustainability metrics: Sustainable development progress metrics recommended for use in the process industries*. Rugby, UK: IChemE.
- Jadhav J.Y., K.S. (1986). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: Wiley.
- John, M. (1993). *Cleaning up the Waste Stream: Recycling Plastics*. Missouri: WM2.

- Kamal, M., Lai-Fook, R., & Yalcinyuva, T. (1997). REACTIVE EXTRUSION FOR THE HYDROLYTIC DEPOLYMERISATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE . *Ind Eng Chem Res*, 1381.
- Kaminsky, W., Schlesselmann, B., & Simon, C. (1995). Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis. *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 19-27.
- Kannan P., S.A. (2014). Temperature Effects on the Yield of Gaseous Olefins from Waste Polyethylene via Flash Pyrolysis. *Energy Fuels*, 3363 –3366.
- Kannan Pravin, A.A. (2011). Optimization of Waste Plastics Gasification Process Using Aspen-Plus. *INTECH*, Chapter 11.
- Karayannidis I., P.G. (1993). Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. . *J. Appl. Polym.*, 2135.
- Karayannidis, G., Chatziavgoustis, A., & Achilias, A. (2002). Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis. *Adv Polym Technol*, 29(9):708.
- Kozlov, N., Korotysko, G., Kashinskii, A., & Gavrilenko, N. (1984). Preparation of Terephthalic and Benzoic acid by Simultaneous Alkaline Hydrolysis of Wastes from PET and Methyl Benzoate. *Vesti Akad. Nauk BSSR, Ser. Khim. Nauk*, CA 102: 113984s.
- Krajnc, D., & Glavic, P. (2003). Indicators of sustainable production. *Clean Technol Environ Policy*, 279–288.
- Krishna, D., & Soni, R. (2013). A Review on Synthesis of Value Added Products from Polyethylene Terephthalate (PET) Waste. *Polymer Science*, 430–452.
- Launay, A., ThomINETTE, F., & Verdu, J. (1994). Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate): a kinetic study. *Polymer Degradation and Stability*.
- Lazarus, S., Twilley, J., & Snider, O. (1967). *US Patent 3,317,519*.
- Malkow, T. (2004). Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. *Waste Management*, 53–79.
- Mandoki, J. (1986). *US Patent 4,605,762*.
- ManoFActura, R. (2017). México es el 12 consumidor mundial de plásticos. *ManoFActura*, 14-16.
- Marathe M.N., D.D. (1980). UK Patent No. 2041916.
- MARK F., R.J. (1999). Energy recovery of greenhouse PE film: co-combustion in a coal-fired power plant. *APME*.
- Martínez, L., Torrico, J., Pallarés, J., & Gil, A. (2013). Thermal valorization of post-consumer film waste in a bubbling bed gasifier. . *Waste Manag*, 1640–7.
- Mastellone, M. (1999). *Thermal treatments of plastic wastes by means of fluidized bed reactors*. Italy: Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Second University of Naples.

- Masuda T., M.Y. (1997). Degradation of waste poly(ethylene terephthalate) in a steam atmosphere to recover terephthalic acid and to minimize carbonaceous residue. *Polym. Degrad. Stab.*, 315.
- Matsunami, J., Yoshida, S., Yokota, O., Nezuka, M. T., & Tamaura, Y. (1999). Gasification of waste tyre and plastic (PET) by solar thermochemical process for solar energy utilization. *Solar Energy*, 21–23.
- Mehrabzadeh, M., Shodjaei, S., & Khosravi, M. (2007). Chemical Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate). *Iranian Polymer Journal*, 73-80.
- Michalski, A. (1987). Polish Patent 140015.
- Michalski, A. (1993). *Ekoplast*, p. 2:52.
- Miranda, M.M., D., L.F., & D., F.B. (2014). *Introducción a los Polímeros*. Escuela de Ingeniería de Minas: Energía y Materiales de Oviedo.
- Mitta N.R., F.-N. S. (2006). Modelling and simulation of a tyre gasification plant for synthesis gas production. *Comput. Aided Chem. Eng.*, 1771-1776.
- Muhs P., A.P. (1992). Recycling of PET bottles by Depolymerization. *Egyptian Journal of Petroleum*, 289.
- Nevrekar, N., & Sheth, N. (n.d.). *Man-Made Text India*. 33:7.
- Onwudili, J., Insura, N., & Williams, P. (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 293–303.
- Paszun D, S.T. (1997). Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1373–1383.
- Pitat, J., Holcik, V., & Bacak, M. (1959). *A method of processing waste of polyethylene terephthalate by hydrolysis*. GB Patent 822,834.
- Plastic-Europe. (2017). *Plastics – the Facts 2017*. Association of plastics Manufacturers.
- Pusztaszeri, S. (1982). US Patent No. 4355175.
- Ramsden, M., & Phillips, J. (1996). Factors influencing the kinetics of the alkaline depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) .1. The effect of solvent. *JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY*, 67:131.
- Reklaitis, G. & Schneider, D. (1983). *Introduction to Material and Energy Balances*, Ch. 3. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Rodríguez, F. (1984). *Principios de sistemas de polímeros*. Editorial el Manual Moderno SA. De CV.
- Rollick, K. (1995). WO Patent No. 95-10499.
- Rosen, B. (1991). *US Patent 5,095,145*.
- Rosen, B.I. (1992). US Patent No. 5095145.
- Royall, D., & Harvie, J. (1993). *Eur Patent 550,979*.
- Ruiz Mercado, G.J. (2013). Sustainability Indicators for Chemical Processes: I. Taxonomy. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2309–2328.

- SAM Indexes GmbH. (2010). *Dow Jones Sustainability Indexes*. http://www.sustainability-index.com/07_html/assessment/criteria.
- Scheirs, J. (1998). *Recycling of PET*. In: *Polymer recycling: science, technology and applications*. Chichester, UK: Wiley Series in Polymer.
- Schwartz, J., & A., J. (2000). *United States Patent 6,147,129*. Atlanta, GA: The Coca-Cola Company.
- Sharma, N., & Vaidya, A. (1985). Ind Patent 163,385.
- Sikdar, S.K. (2003). Journey towards sustainable development: A role for chemical engineers. *Environ. Prog*, 227–232.
- Sikdar, S.K. (2003). Sustainable development and sustainability metrics. *AIChE J.*, 1928–1932.
- Socrate, C., & Vosa, R. (1955). Eur. Patent No. 662466.
- Soni, K., T.M. (2010). Studies on synthesis and characterization of N-alkyl terephthalamides using different amines from polyethylene terephthalate waste. *J. Appl. Polym. Sci.*, 3074.
- Soni, R., & Jain, K. (2007). Spectroscopic investigation of end products obtained by ammonolysis of poly (ethylene terephthalate) waste in the presence of zinc acetate as a catalyst. *J. Polym. Res.*, 475.
- Treloar, L. (1970). *Introduction to Polymer Science*. New York: Springer-Verlag.
- Tukker, A., de Groot, H., Simons, L., & Wieggersma, S. (1999). *Chemical recycling of plastic waste: PVC and other resins*. European Commission, DG III, Final Report. Netherlands: STB-99-55 Final.
- Tustin G.C., P.T. (1995). *US Patent No. 5413681*. Jernigan.
- United Nations . (2007). *Indicators of Sustainable Development: Guidelines and Methodologies*. New York: United Nations Commission on Sustainable Development.
- Vaidya, U., & Nadkarni, V. (1987). Unsaturated polyesters from PET waste: Kinetics of polycondensation. *J Appl Polym Sci*, 34:235.
- Vaidya, U., & Nadkarni, V. (1988). Polyester polyols for polyurethanes from pet waste: Kinetics of polycondensation. *J Appl Polym Sci*, 35:775.
- Van Krevelen, D. (2009). *Properties of polymers : their correlation with chemical structure : their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. AE Amsterdam: Elsevier Radarweg.
- Vargas, F.L. (1994). Reciclado químico de plásticos. *Ing. Quim.*, 153- 159.
- Veleva, V., & Ellenbecker, M. (2001). Indicators of sustainable production: framework and methodology. *J. Cleaner Prod.*, 519–549.
- Vertidos, C. (2015). *Gestión de residuos urbanos e industriales*.
- Vijaykumar, S., Mayank, R.P., & Jigar, V.P. (2010). Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *J Polym Environ*, 8–25.

- VKE. (2004). *Plastics Business Data and Charts*. The Association of German Plastics Manufacturers and VKE Working Group Statistics and Market Research.
- Wan, B.-Z., Kao, C.-Y., & Cheng, W.-H. (2001). *Ind Eng Chem Res*, 40-509.
- Weissman, R. (1997). *Recycling of mixed plastic waste by the Texaco gasification process*. Cambridge, UK: Chemical Aspects of Plastics Recycling.
- Westerhout, R., Kuipers, J., & van Swaaij, W. (1998). Experimental determination of the yield of pyrolysis products of polyethylene and polypropylene. Influence of reaction conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 841–847.
- WGT. (2002). *Waste Gas Technology Energy from Waste*. Available at: <http://www.wgtuk.com/ukindex.html>.
- Wheatley, L., Levendis, Y., & Vouros, P. (1993). Exploratory study on the combustion and PAH emissions of selected municipal waste plastics. *Environ. Sci. Technol.*, 2885-2895.
- Whiteley, K. (1992). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. New York: Weinheim; Basel; Cambridge;
- Xiao, R., Jin, B., Zhou, H., Zhong, Z., & Zhang, M. (2007). Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier. *Energy Conversion and Management*, 778–786.
- Yalcinyuva, T., Kamal, M.R., Lai-Fook, R., & Ozgumus, S. (2000). Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) recycled from post-consumer soft-drink bottles. *Int. Polym. Process.*, 37.
- Yoshioka, T., Motoki, T., & Okuwaki, A. (2001). Kinetics of Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Powder in Sulfuric acid by a Modified Shrinking-Core Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40-75.
- Yoshioka, T., Ota, M., & Okuwaki, A. (2003). Conversion of a Used Poly(ethylene terephthalate) Bottle into Oxalic acid and Terephthalic acid by Oxygen Oxidation in Alkaline Solutions at Elevated Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 675–679.
- Young, D., & Cabezas, H. (1999). Designing sustainable processes with simulation: The waste reduction (WAR) algorithm. *Comp Che Eng*, 23:1477–91.
- Zia, K., Bhatti, H., & Bhatti, I. (2007). Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: a review. *Reactive & Functional Polymers*, 675–692.