



**UNIVERSIDAD
DE GRANADA**



Universidad de Granada

Departamento de Ingeniería Química

**DESARROLLO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOSTENIBLES PARA LA
VALORIZACIÓN DEL PLÁSTICO PROCEDENTE DE LA FRACCIÓN
RECHAZO DE LAS PLANTAS DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS
SÓLIDOS URBANOS.**

Tesis Doctoral

Doctoranda: **Lucía María Quesada Lozano**

Directores: **Dr. Gabriel Blázquez García y Dra. Mónica Calero de Hoces**

Programa de Doctorado en Química.

2021

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Lucía María Quesada Lozano
ISBN: 978-84-1117-043-7
URI: <http://hdl.handle.net/10481/70727>

A mi familia

“Pocas veces pensamos en lo que tenemos; pero siempre en lo que nos falta” Shopenhaur

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mis tutores Gabriel Blázquez García y Mónica Calero de Hoces, quienes con sus conocimientos y apoyo me han guiado a través de esta etapa maravillosa, ayudándome a alcanzar mi sueño. No solo agradecer desde el punto de vista académico, sino también desde el punto personal, ya que me han hecho sentir parte de una pequeña familia científica, siempre tratándome desde el más profundo amor.

Agradecer también a cada miembro del gran equipo de investigación RNM-152 ‘Concentración de sólidos y biorrecuperación’, por ayudarme en todo lo referente a la investigación y por hacer cada día de trabajo un día especial, y por supuesto por hacerme este camino fácil y divertido.

También quiero agradecer el Ministerio de Educación por proporcionarme una beca FPU con la que poder realizar mi doctorado y por la oportunidad de poder impartir docencia en la Universidad de Granada, lo cual ha sido una experiencia inolvidable.

Gracias a mis padres y a mi hermana por ser los principales promotores de mis sueños gracias a ellos por cada día confiar en mí y en mis expectativas, por darme la oportunidad de poder formarme académicamente cuando ellos nunca pudieron, gracias por hacerme una mujer libre e independiente. Mis logros son los suyos, ya que ellos han forjado la persona que soy.

En especial gracias a mi madre por leerse cada uno de mis trabajos sin tener ni idea de lo que ponía, para solo decir que estaba perfecto, has sido mi guía en la oscuridad.

A mi familia por acompañarme en este camino que es la vida.

Y por último a mis amigas de toda la vida (Toguas), por su apoyo incondicional y por los buenos momentos.

Muchas gracias a todos.

“El agradecimiento es la memoria del corazón” Lao Tsé

ÍNDICE.

Resumen.....	13
Justificación y Objetivos.....	21
1. Introducción	29
Bibliografía	65
2. Pirólisis	75
Bibliografía	98
3. Craqueo Catalítico	113
Bibliografía	150
4. Materiales y Métodos	163
Bibliografía	193
5. Discusión de Resultados	203
Bibliografía	218
6. Conclusiones.....	235
ANEXO I	239
Artículo 1.	241
Artículo 2.	269
Artículo 3.	293
Artículo 4.	323
Artículo 5.	351

RESUMEN

RESUMEN

El objetivo general de la Tesis Doctoral que se presenta está centrado en el aprovechamiento de residuos plásticos post-consumo, contenidos en la fracción orgánico-resto de los residuos municipales, mediante pirólisis térmica y catalítica para la obtención de una fracción líquida que puede ser utilizada para la producción de combustibles sustitutivos de los derivados del petróleo.

En primer lugar se realizó una caracterización exhaustiva del material de partida, el film de polietileno post-consumo. Para ello se utilizaron técnicas como espectroscopía de infrarrojos, calorimetría diferencial de barrido o termogravimetría. Además se determinaron otras propiedades como contenido en humedad y suciedad, densidad o contenido en cenizas. El material de partida constituye film de polietileno, estando formado por polietileno de alta densidad y de baja densidad, con un mayor porcentaje del primero. El contenido en humedad es alto, obteniéndose un valor medio en las muestras sin procesar del 29 %. Con respecto al contenido en suciedad, aunque depende del origen, el tipo de lavado y la exposición a la intemperie, se puede indicar un valor medio próximo al 16 %. El estudio de la descomposición térmica de las muestras presenta un comportamiento similar para el polietileno de alta y de baja densidad tanto virgen como procesado, encontrándose la principal diferencia en el residuo final resultante del proceso que es más elevado en el material procesado como consecuencia de los compuestos añadidos en el proceso de elaboración del mismo.

Una vez caracterizado el material, en el siguiente subcapítulo se examinó la posibilidad de producir un combustible líquido a partir de la pirolisis del film de polietileno procedente de la fracción orgánico-resto. Para ello, se llevó a cabo un diseño experimental, variando las condiciones de operación y usando el mismo tipo de reactor discontinuo. Mediante el uso de modelos polinómicos y neuro-borrosos, se realizó un estudio estadístico para determinar las condiciones de operación que hacen óptimo el proceso de pirolisis, en base al rendimiento a líquido y al poder calorífico del mismo. Los resultados mostraron que el rendimiento a líquido obtenido varía entre 13,6 % y 65,5 %, siendo la temperatura de pirolisis la variable que más afecta al proceso. No obstante, a la temperatura más baja (450 °C), el tiempo de residencia tiene una mayor influencia, obteniéndose un mayor rendimiento cuando este aumenta. El modelo neuro-borroso es el que mejor ajusta los resultados experimentales, confirmándose que la temperatura afecta de manera importante al proceso, siendo los mejores resultados a 500 °C. Con respecto al poder calorífico de los líquidos obtenidos en el proceso de pirolisis, no se

encontró una tendencia clara, aunque la variable que más afectó al poder calorífico fue de nuevo la temperatura. Por su parte, los resultados de eficiencia energética obtenidos varían entre 1,48 kcal/g y 7,27 kcal/g en el rango de valores de los parámetros de operación utilizados en el proceso de pirólisis. El estudio matemático realizado permitió determinar las condiciones óptimas de operación que proporcionaban el mayor rendimiento a líquido en el proceso de pirólisis, con el máximo valor del poder calorífico del mismo, siendo estas condiciones una temperatura de 500 °C, un tiempo de residencia de 120 min y una rampa de calentamiento de 20 °C/min.

Una vez fijadas las condiciones óptimas de operación, en el siguiente subcapítulo se realizó una caracterización completa de la fracción líquida obtenida y se comprobó el efecto de las condiciones de operación en la calidad de la misma. Para ello, se determinaron características como pH, densidad, viscosidad, temperatura de ignición o composición química, entre otras. El aceite obtenido presentaba un pH ligeramente ácido (5,9), y una viscosidad muy elevada, aunque disminuye considerablemente con el aumento de la temperatura, pasando de 115,36 cst a una temperatura de 50 °C a 67,50 cst a 60 °C. De hecho, la viscosidad es la característica que más ha diferenciado las muestras de aceite obtenidas de combustibles comerciales como la gasolina o el diésel. La viscosidad del producto obtenido fue muy similar a la viscosidad que presenta el petróleo crudo (80,4 cst a una temperatura de 50 °C). En cuanto a las características químicas, se obtuvieron altos valores de carbono e hidrógeno mientras que no se obtuvo azufre y casi nada de nitrógeno. Los grupos funcionales presentados en el espectro de infrarrojo fueron prácticamente los mismos que los de un diésel comercial, mostrando la presencia de grupos alquenos y alcanos. Así mismo, los resultados del análisis del aceite por cromatografía muestran que estaba compuesto principalmente de 1-alquenos y n-alcanos en el rango de hidrocarburos de C₇ a C₂₈. No obstante, los resultados de caracterización indicaron que la calidad no se ve afectada de forma importante por las condiciones de operación del proceso de pirólisis, pudiendo obtenerse un líquido de calidad a las condiciones óptimas de rendimiento a líquido determinadas.

Una vez conocido el comportamiento de la pirólisis de film de polietileno y dado que este se encuentra junto con otros plásticos presentes en la fracción orgánico-resto, en el siguiente subcapítulo se procedió al estudio de la pirólisis de mezclas de polietileno con otros plásticos como polipropileno y poliestireno. Para ello, se seleccionaron las condiciones óptimas encontradas en los ensayos anteriores y se realizaron ensayos con polietileno, polipropileno, poliestireno, mezclas binarias de polietileno con ambos y una mezcla de los tres. Las mezclas

de plásticos se eligieron en función de su presencia en la fracción orgánico-resto y se caracterizó la fracción líquida obtenida en cada caso. El rendimiento de la fracción líquida varió considerablemente dependiendo de la muestra, obteniéndose un 56,9 % para la muestra 100 % polipropileno, mientras que para la muestra 100 % poliestireno aumentó hasta un 80,6 %. El aspecto de las fracciones líquidas obtenidas era también muy variable, siendo de color marrón y aspecto ceroso en la pirólisis de polietileno o polipropileno y de color casi negro y completamente líquido en la pirólisis de poliestireno. El contenido en carbono de las muestras de aceite obtenidas osciló entre el 76,36 y el 83,29 %, el contenido de hidrógeno entre el 13,38 y el 15,99 % y el contenido de nitrógeno entre el 0,02 y el 0,34 %. Además, ninguno de los productos líquidos obtenidos contenía azufre. Los valores de densidad fueron similares a la de los combustibles comerciales y, de acuerdo a la densidad API, todos los aceites se caracterizaron como petróleo ligero, salvo el obtenido en la pirólisis de poliestireno que correspondió a aceite pesado. Los valores de viscosidad del aceite variaron de forma importante, siendo muy elevada para el polietileno (381,55 cst a 45 °C) y más bajos para el aceite procedente de polipropileno (3,091 cst a 45 °C) y de poliestireno (1,453 cst a 45 °C). La curva de destilación de los aceites de polietileno y polipropileno mostraron resultados similares, ya que están compuestos por nafta, gasoil y cera en proporciones similares, mientras que la muestra líquida de poliestireno estaba formada mayoritariamente por naftas con un 60 % en peso. El análisis químico de las muestras de aceite, mostraron una gran presencia de grupos alquenos y alcanos en las muestras procedentes de polietileno, de olefinas metiladas en las muestras con mayor cantidad de polipropileno, mientras que en el caso del aceite procedente de poliestireno presentaba una gran cantidad de compuestos aromáticos.

Una vez estudiadas todas las características de la fracción líquida obtenida en la pirólisis térmica tanto del film de polietileno, como del polipropileno, poliestireno y sus mezclas, se constató que la viscosidad de la aceite de pirólisis era demasiado elevada y presentaba dificultad para el procesamiento del mismo. Por ello, en el siguiente subcapítulo se estudió el uso de catalizadores en la pirólisis que permitieran mejorar la calidad del aceite. Para ello, se realizaron ensayos con diferentes tipos de catalizadores, en las condiciones óptimas de operación obtenidas en los ensayos anteriores, variando la cantidad de catalizador del 5 al 20 % en peso y obteniendo los valores de rendimiento a productos. A continuación, se estudió el aspecto de la fracción líquida, diferenciando qué catalizadores produjeron una mayor cantidad de fracciones cerosas y cuáles no, mediante la determinación de los valores de viscosidad de las muestras líquidas.

Se comprobó que al introducir el catalizador, las fracciones gaseosa y sólida aumentaban, mientras que la fracción líquida disminuía en comparación con la pirólisis sin catalizador. Los catalizadores que menos disminuyeron este rendimiento fueron el SnCl_2 con un 67,57 % y el CaCO_3 con un 63,38 %. Mientras que los catalizadores tipo zeolitas disminuyeron considerablemente el rendimiento a líquido, con valores en el rango de 20 a 40 % usando zeolitas HUSY y del 35 al 44 % utilizando zeolitas β . En general, cuanto mayor es la acidez del catalizador, mayor es el craqueo, lo que provoca un aumento de la fracción gaseosa o cuanto mayor es la proporción de alúmina en un catalizador, mayor es el rendimiento de la fracción líquida. Los catalizadores como las zeolitas tienen una gran estructura cristalina interna, lo que aumenta el proceso de craqueo, por tanto, aumenta el rendimiento de la fracción gaseosa. En cuanto a la viscosidad del aceite medida a 40 °C, cuando se utilizan las zeolitas β se obtuvo un valor de 89,3-97,9 cst, mientras que usando las zeolitas Y (HUSY), la viscosidad fue de 137,3-209,4 cst. En cambio sí se introduce un metal en la preparación del catalizador HUSY, esto hace que disminuya considerablemente la viscosidad del líquido a 75-97 cst.

Finalmente, en el último subcapítulo se analizaron en profundidad las fracciones líquidas obtenidas de la pirólisis catalítica usando la zeolita HY, HUSY y HBEA, ya que estas fueron las que proporcionaron menores valores de viscosidad, si se compara con la fracción cerosa que fue obtenida en la pirólisis térmica, destacando la zeolita HBEA que es la que más reduce la viscosidad de la fracción de estudio. El uso de esta tipología de catalizadores favorece la ruptura de los enlaces C-C de las cadenas poliméricas, obteniendo mayores rendimientos de las fracciones gaseosas. Este resultado puede estar asociado a las propiedades ácidas de esta zeolita que favorece la degradación del polímero de forma significativa. Sin embargo, esto también podría aumentar la formación de coque. La degradación térmica es muy similar en los tres catalizadores utilizados, mostrando una gran pérdida de peso en la segunda etapa de 100 a 450 °C, esta pérdida de peso se produce a un ritmo mayor que en el producto obtenido en la pirólisis térmica. La pirólisis térmica del residuo de polietileno da lugar a un producto líquido compuesto principalmente por 1-olefinas y n-parafinas, mientras que la pirólisis catalítica hizo que la concentración de compuestos alifáticos disminuyera y la distribución del número de carbonos fuera de C_7 a C_{31} , además de aumentar el contenido de compuestos aromáticos e isoparafinas.

Aunque existen numerosos catalizadores disponibles para el proceso de pirólisis, la idoneidad de la elección de los mismos depende de numerosas variables, condiciones de operación, tipología del reactor y lo más importante la naturaleza de la alimentación, que es

muy desfavorable en nuestro trabajo, ya que el residuo utilizado proviene de la fracción no recogida selectivamente por lo que es bastante heterogéneo tanto desde el punto de vista de la suciedad que le acompaña como en la diferencia de densidad de los diferentes polietilenos que podemos encontrar, ya que de forma aleatoria se puede encontrar HDPE y LDPE. Todos los catalizadores utilizados en este trabajo producen un producto líquido de calidad, con propiedades muy similares entre ellos, siendo las diferencias más relevantes las propiedades de viscosidad y poder calorífico.

- Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral

De los resultados descritos anteriormente se han obtenido cinco publicaciones en revistas de alto impacto indexadas en JRC (Journal Citation Reports).

Quesada, L., Pérez, A., Godoy, V., Peula, F.J., M. Calero*, Blázquez, G. (2019) Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different mathematical models. *Energy Conversion and Management* 188, 19–26.

Quesada, L., Calero, M.*, Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Blázquez, G. (2019). Characterization of fuel produced by pyrolysis of plastic film obtained of municipal solid waste. *Energy* 186, 115874.

Quesada, L., Calero, M.*, Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Blázquez, G. (2020). Production of an alternative fuel by pyrolysis of plastic wastes mixtures. *Energy and fuels*, 34, 2, 1781-1790.

Quesada, L.*, Calero, M.*, Martín-Lara, M.A., Luzón, G., Blázquez, G. (2020). Performance of Different Catalysts for the in Situ Cracking of the Oil-Waxes Obtained by the Pyrolysis of Polyethylene Film Waste. *Sustainability*, 12, 5482.

Quesada, L., Calero, M.*, Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Paucar-Saánchez, M.F., Blázquez, G. (2021). Characterization of the different oils obtained through the catalytic in-situ pyrolysis of polyethylene film from municipal solid waste. *Sustainable Environment Research*. En revisión, 2021.

- Otras publicaciones

Durante la realización de la Tesis Doctoral, la doctoranda ha colaborado además en otras publicaciones que se detallan a continuación.

Calero, M., Martín-Lara, V., **Quesada, L.**, Martínez, D., Peula, F.J., Soto, J.M. (2018). Characterization of plastic materials present in municipal solid waste: Preliminary study for their mechanical recycling. *Detritus*, 4, 104-112.

Soto, J.M., Blázquez, G., Calero, M., **Quesada, L.**, Godoy, V., Martín-Lara, M.A. (2018). A real case study of mechanical recycling as an alternative for managing of polyethylene plastic film presented in mixed municipal solid waste. *Journal of Cleaner Production*, 203, 777-787.

Godoy, V., Blázquez, G., Calero, M., **Quesada, L.**, Martín-Lara, M.A. (2019). The potential of microplastics as carriers of metals. *Environmental Pollution*, 255, 113363.

Soto, J.M., Martín-Lara, Blázquez, G., Godoy, V., **Quesada, L.**, Calero, M. (2020). Novel pre-treatment of dirty post-consumer polyethylene film for its mechanical recycling. *Process Safety and Environmental Protection*, 139, 315-324.

Calero, M., Godoy, V., **Quesada, L.**, Martín-Lara, M.A. (2021). Green strategies for microplastics reduction. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 28, 100442.

Martín-Lara, M.A., Godoy, V., **Quesada, L.**, Lozano, E.J., Calero, M. (2021). Environmental status of marine plastic pollution in Spain. *Marine Pollution Bulletin* 170, 1126.

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

La sociedad actual es totalmente dependiente de materiales plásticos, cuya producción se basa fundamentalmente en la utilización de materias primas de origen fósil, siendo el sector de los plásticos responsable de aproximadamente el 6 % del consumo mundial de petróleo. Además, según diversas estimaciones esta cifra está en crecimiento y se prevé que, para el año 2050, los plásticos lleguen a representar un 20 % del consumo de petróleo. Los materiales plásticos tienen muy buenas propiedades, como son la ligereza, el bajo precio, la capacidad de aislamiento tanto térmico como eléctrico, la resistencia, la dureza o su facilidad para moldearlos, lo que ha hecho que se impongan en numerosas aplicaciones y sectores como son embalajes, envases, construcción, transporte, agricultura, electrónica, industria mecánica o sector de la medicina, entre otros.

Este aumento, en algunos casos, desmesurado de producción y uso de materiales plásticos, ha llevado también a un aumento en la cantidad de residuos generados que, si no tienen una gestión adecuada, suponen un importante problema para el medioambiente. En Europa en 2019 se generaron un total de 29,1 millones de toneladas de residuos de plásticos, de los cuales se estima que se recuperaron por diversas técnicas de reciclado un 32,5 %, mientras que el 24,9 % fue destinado directamente a vertedero. En el caso particular de España, en 2018 se destinó el 39 % de los residuos plásticos a su eliminación en vertederos y mediante combustión incontrolada.

Una gran proporción de esta fracción se encuentra en los residuos sólidos urbanos, y aunque una parte es recogida selectivamente, otra gran parte se presenta en la fracción orgánico-resto (fracción residual procedente del sector doméstico que se obtiene una vez efectuadas las recogidas selectivas) por lo que es necesario tratarla, tanto por su valor económico como para evitar daños al medioambiente. La composición media de los residuos municipales a nivel nacional contempla como fracción mayoritaria con un 42 % a los biorresiduos, seguida por papel y cartón con un 15 %, mientras que la fracción plástica ocupa el tercer lugar con un 9 %. En el caso particular de la composición de la fracción orgánico resto a nivel nacional, la fracción de materiales plásticos (fracción de interés para el desarrollo de esta Tesis Doctoral) supone un 12,4 %, lo que representa aproximadamente 2.221.021 toneladas de residuos plásticos al año que son desechadas.

Por otra parte, como es sabido el material plástico es difícil de biodegradar, por ello se ha de recurrir a diferentes técnicas como son la reducción, la reutilización, el reciclado (mecánico o químico) y/o la valorización energética, con el objetivo final de recuperar el valor económico y energético que llevan asociados este tipo de materiales y minimizar el impacto ambiental que sus residuos generan. En este sentido, la pirólisis se plantea como una alternativa muy prometedora de reciclado químico de residuos plásticos. La pirolisis consiste, de forma genérica, en la descomposición del material por acción del calor y en ausencia de oxígeno, produciéndose una serie de reacciones químicas con transferencia de calor y masa. A través de la pirólisis, los materiales de partida se transforman en una fracción sólida (char), una fracción líquida que puede contener diversos compuestos de interés como alcoholes, cetonas, compuestos fenólicos, compuestos aromáticos, alcanos y alquenos y/o agua entre otros y una fracción gaseosa en la que se puede encontrar monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, agua, etano, etileno, benceno y acetileno. Los productos de pirólisis dependen de la materia prima que se esté usando, de la temperatura, la rampa de calentamiento, tamaño de partícula y el tiempo de residencia como factores fundamentales. Asimismo, es frecuente el uso de catalizadores en el proceso de pirólisis con el objetivo de que las reacciones sean más rápidas, se reduzca la necesidades energéticas o se modifiquen las características de los productos obtenidos en la pirólisis térmica. La pirólisis catalítica puede producir productos similares al diésel o dirigir el proceso hacia la formación de determinados compuestos en el líquido, como es el caso de la producción de compuestos aromáticos, aunque tiene la desventaja del coste del catalizador y su necesidad de regeneración en algunos casos.

En este contexto, el objetivo general de la Tesis Doctoral que se presenta está centrado en el aprovechamiento de residuos plásticos post-consumo, contenidos en la fracción orgánico-resto de los residuos municipales, mediante pirólisis térmica y catalítica para la obtención de una fracción líquida que puede ser utilizada para la producción de combustibles sustitutivos de los derivados del petróleo. Dentro de este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

-Caracterizar el material de partida con objeto de identificar los principales polímeros de los que está compuestos, principalmente film de polietileno, y determinar las principales propiedades físico-químicas incluyendo contenido en humedad y suciedad, densidad, contenido en cenizas, punto de fusión, etc.

-Optimizar el proceso de pirólisis, determinando las condiciones más adecuadas de operación como temperatura, tiempo de residencia y rampa de calentamiento, que permitan obtener un aceite apto para su conversión en combustibles líquidos a partir de residuos de film de polietileno post-consumo.

-Realizar una completa caracterización del aceite de pirólisis obtenido, determinando las principales propiedades físicas y químicas del mismo y comprobando el efecto que tienen las condiciones de operación en la calidad del aceite.

-Estudiar el efecto de la pirólisis de film de polietileno junto con otros residuos plásticos contenidos en la fracción orgánico-resto, como polipropileno y poliestireno. De nuevo se determinarán las propiedades físicas y químicas de los aceites obtenidos y se comprobará el efecto de la presencia de estos polímeros en las propiedades y calidad de los aceites.

-Estudiar el uso de diferentes catalizadores en la pirólisis de film de polietileno post-consumo, con objeto de mejorar las propiedades del aceite obtenido para su aplicación como combustible, atendiendo también al efecto del catalizador en el rendimiento a líquido del proceso de pirólisis.

-Realizar la caracterización del aceite obtenido en la pirólisis catalítica de film de polietileno y comparar los resultados con los obtenidos sin catalizador, con objeto de determinar la viabilidad del proceso atendiendo a los resultados de mejora en la calidad del producto final y el rendimiento del proceso.

INTRODUCCIÓN

ÍNDICE

1. Introducción.....	29
1.1. Los materiales plásticos.....	29
1.1.1. Introducción histórica	29
1.1.2. Definición y clasificación	30
1.1.3. Producción	35
1.1.4. Consumo	36
1.2. Los residuos plásticos y su reciclado.....	38
1.2.1. Introducción	38
1.2.2. Producción de residuos plásticos	38
1.2.3 Plantas de reciclado de plásticos.....	43
1.2.4 Plantas de valorización energética de plásticos	44
1.3. Los plásticos en la fracción orgánica-resto de los residuos municipales	45
1.3.1. Generación y composición de los residuos municipales.....	45
1.3.2. Plantas de Tratamiento mecánico-biológico	52
1.4. Técnicas de reciclado.....	56
1.4.1. Reutilización	56
1.4.2. Reciclado mecánico	56
1.4.3. Reciclado químico	57
1.4.4. Valorización energética	60
1.4.5. Vertedero.....	61
1.4.6. Problemática de las técnicas de reciclado	61
Bibliografía.....	65

1. Introducción

Los plásticos juegan un papel fundamental en la humanidad desde hace más de 50 años. Han permitido desarrollar numerosas innovaciones en sectores como la construcción, la sanidad, la automoción y los envases, entre otros sectores.

La humanidad es totalmente dependiente de materiales plásticos, cuya producción se basa fundamentalmente en la utilización de materias primas de origen fósil, siendo el sector de los plásticos el responsable del 6 % del consumo mundial de petróleo (Plaza y Pacheco, 2000). Pero estas cifras, según diversas estimaciones, están en crecimiento, y se prevé que, para el año 2050, los plásticos lleguen a representar un 20 % del consumo de petróleo (PlasticsEurope, 2016). En definitiva la sociedad de la que formamos parte depende de forma drástica de un recurso limitado.

Por tanto, de forma evidente la humanidad se enfrenta a la dependencia de un recurso agotable además de un importante problema ambiental, ya que el aumento desmesurado de producción y uso de materiales plásticos conlleva un aumento de la cantidad de residuos generados.

1.1. Los materiales plásticos

1.1.1. Introducción histórica

En la humanidad siempre han estado presentes los polímeros naturales, hasta que en el S.XIX se desarrollan los primeros polímeros artificiales en base de la transformación de polímeros naturales. Así, la mayoría de los plásticos se fabricaban con resinas de origen vegetal, como la celulosa (del algodón), el furfural (de la cáscara de la avena), aceites (de semillas), derivados del almidón o el carbón.

Se sospecha que en 1839, Charles Goodyear creó el primer polímero a partir del caucho. Años más tarde se sintetizó celuloide, de forma accidental, a partir de nitrato de celulosa (celuloide es el nombre comercial del material plástico artificial sintetizado mezclando nitrato de celulosa y alcanfor). El científico Christian Friedrich Schönbein sintetizó el nitrato de celulosa en 1846, mientras que John W. Hysatt sintetizó el celuloide en 1868. Pero la primera sustancia plástica totalmente sintética, creada en 1907, fue la baquelita y nombrada así en honor a su creador, el belga Leo Hendrik Baekeland. Otros polímeros como el poliestireno y el policloruro de vinilo fueron sintetizados entre los años 1911 y 1912.

Uno de los grandes avances fue desarrollado en 1926, por Hermann Staudinger, quien reveló que los polímeros se trataban de largas cadenas de unidades pequeñas unidas por enlaces covalentes, proponiendo así las fórmulas estructurales del polioximetileno y el poliestireno.

El proceso que condujo a los plásticos modernos fue la sintetización a partir de monómeros o moléculas sencillas, para obtener polímeros mediante una reacción química polimerizante. Los resultados alcanzados por los primeros plásticos incentivaron a los químicos y a la industria a buscar otras moléculas sencillas que pudieran enlazarse para crear polímeros. Por ejemplo, durante la segunda guerra mundial, debido a la falta de materias primas suministradas por otros países, se investigaron nuevas maneras para producir caucho sintético o nylon. El primer uso del nylon fue la fabricación de paracaídas para las fuerzas armadas estadounidenses, extendiéndose rápidamente a la industria textil.

Tras la posguerra y hasta nuestros días se ha avanzado enormemente en este sector, creando nuevos polímeros como polietileno (químicos ingleses descubrieron que el gas etileno polimerizaba bajo la acción del calor y la presión, formando un termoplástico al que llamaron polietileno) o el polipropileno y nuevas técnicas de obtención de estos materiales.

1.1.2. Definición y clasificación

Los plásticos son aquellos materiales poliméricos, constituidos por largas cadenas de átomos de carbono, aunque pueden poseer otros componentes en su estructura como puede ser oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y azufre (González y Mayorga, 2017). Se obtienen por medio de reacciones de polimerización de compuestos derivados del petróleo y el gas natural.

Los plásticos se clasifican según su naturaleza en tres grupos dependiendo de sus propiedades y de las macromoléculas que los componen:

- Termoplásticos: este tipo de material polimérico está compuesto de moléculas lineales sin entrelazarse. Éstos se reblandecen con el calor adquiriendo la forma deseada y al enfriarse se vuelven sólidos (Cristán et al., 2003).
- Termoestables: este tipo de material polimérico consiste, en una forma inicial, de moléculas lineales que por el calor se entrecruzan formando una red de malla cerrada, dando lugar a un producto final más duro, fuerte y resistente al calor que el termoplástico (Cristán et al., 2003).
- Elastómeros: este tipo de material polimérico ésta formado por macromoléculas entrecruzadas débilmente (Cristán et al., 2003).

En la Tabla 1 se presentan los usos más frecuentes de los diferentes materiales plásticos y su código de identificación.

Tabla 1: Materiales plásticos junto a su código de identificación y sus usos más frecuentes.

Material	Código	Usos más frecuentes
Polietilentereftalato	1-PET	Recipientes de uso alimenticio, botellas de refrescos carbónicos...
Polietileno de alta densidad	2-HDPE	Botellas de detergentes, botellas para productos lácteos...
Policloruro de Vinilo	3-PVC	Tuberías, tarjetas, accesorios sanitarios...
Polietileno de baja densidad	4-LDPE	Envases, film...
Polipropileno	5-PP	Cajas, tapas...
Poliestireno	6-PS	Envases, cubertería de un solo uso...
Otros plásticos	7-Otros	Varios

Debido a las magníficas propiedades de estos polímeros como es la ligereza, el bajo precio, el aislamiento tanto térmico como eléctrico, la resistencia, la dureza y su facilidad para moldearlos, éstos se usan en numerosas aplicaciones como son embalajes, envases, construcción, transporte, agricultura, electrónica, industria mecánica, entre otras muchas (PlasticsEurope, 2017). En las Figuras 1 y 2, se muestran las aplicaciones de los materiales plásticos por sectores en Europa y España. Se puede ver que los sectores que más usan los materiales plásticos, son el sector envase seguido del sector de la construcción.

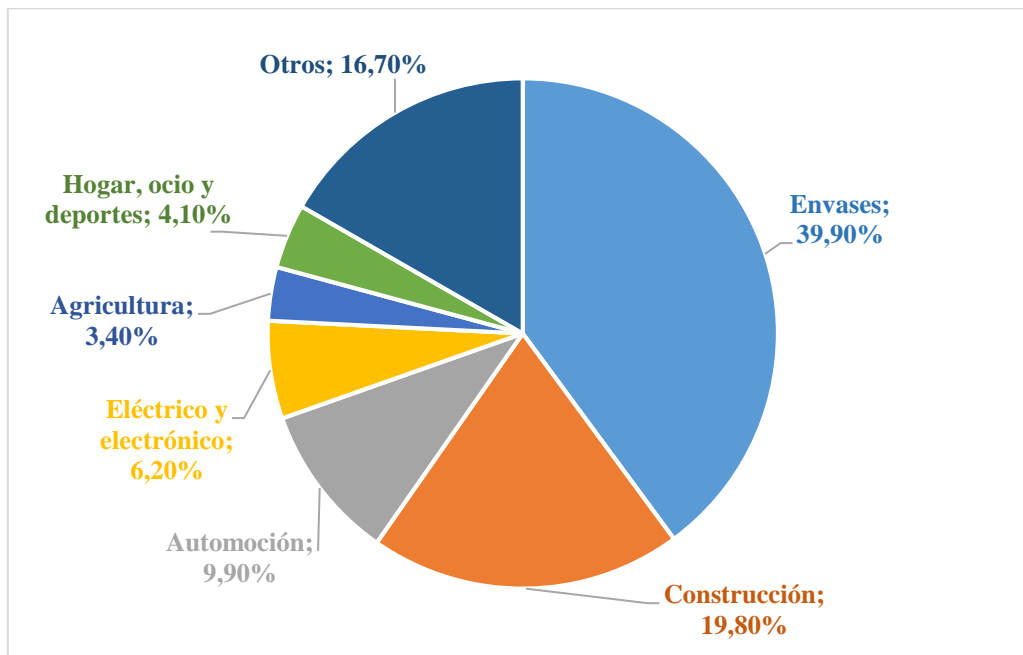


Figura 1: Aplicaciones de los materiales plásticos por sectores (%) en EU en 2018. Fuente: PlasticsEurope, (2019).

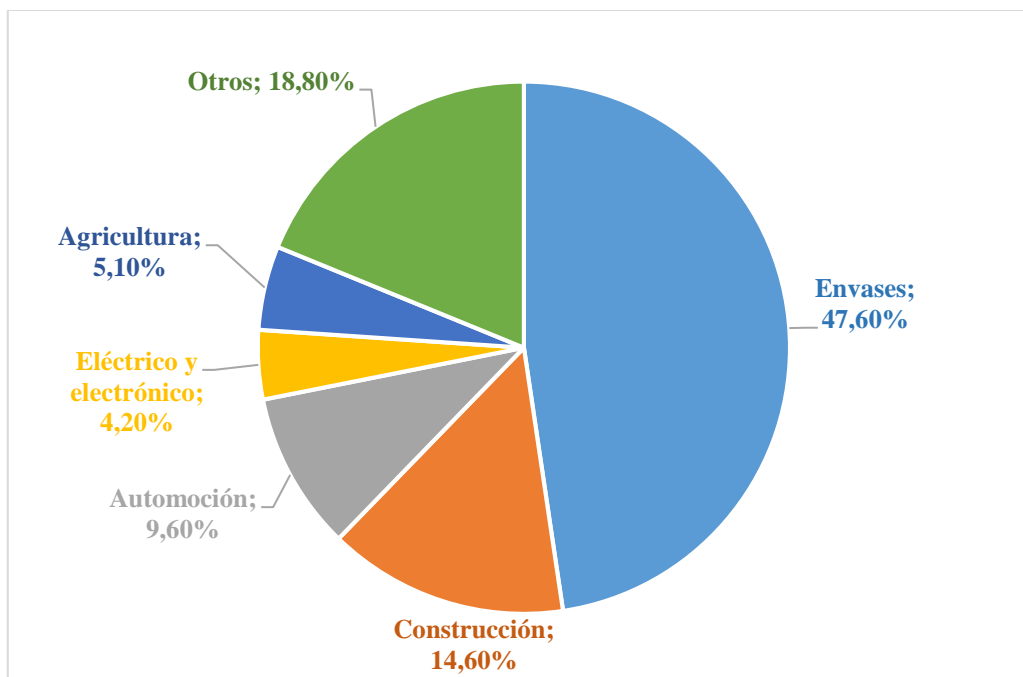


Figura 2: Aplicaciones de los materiales plásticos por sectores (%) en España en 2015. Fuente: PlasticsEurope, (2016).

En la Figura 3 se muestra un gráfico que correlaciona el sector de aplicación con cada tipo de polímero (PE, PP, PVC, PET, etc.). Por ejemplo en el sector envase, los polímeros más utilizados son el PE, PP o PET, mientras que en el sector de la construcción el más utilizado es el PVC.

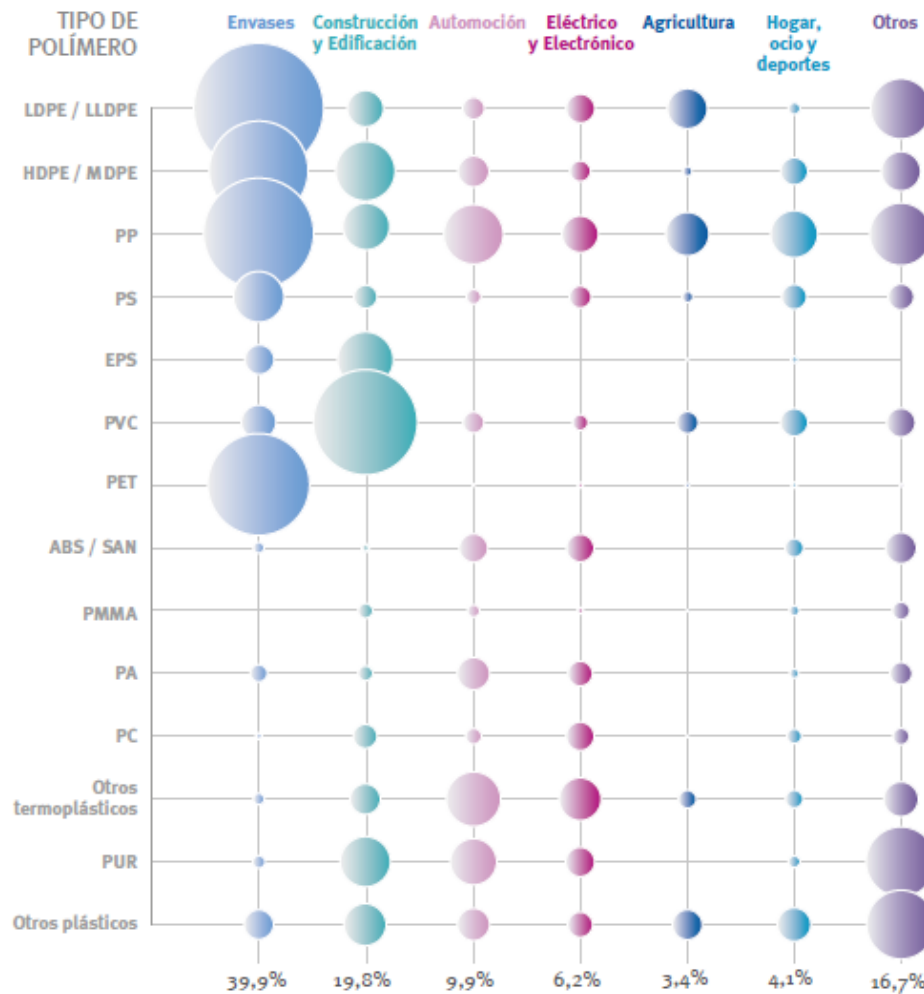


Figura 3: Uso de materiales plásticos en cada sector de aplicación en EU en 2018. Fuente: PlasticsEurope, (2019).

Los plásticos también se pueden clasificar atendiendo a su aplicación en los siguientes grupos (AIMPLAS, 2020):

- Plásticos estándar o commodities: este tipo son los más usados, debido a su bajo precio y a sus propiedades. En este grupo destacan: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y policloruro de vinilo (PVC).
- Plásticos técnicos: éstos poseen buenas propiedades estructurales. En este grupo destacan: poliamida (PA), polióxido de metileno (POM), policarbonato (PC) y polietilentereftalato (PET).
- Plásticos especiales: en este grupo se encuentra el poli-metil-metacrilato (PMMA) el cual se caracteriza por su transparencia y su estabilidad a la luz y el poli-tetrafluoretileno (TEFLON) que se caracteriza por su gran resistencia a la temperatura y a los productos químicos.

- Plásticos de altas prestaciones: en este grupo se encuentran los polímeros con alta resistencia mecánica a las altas temperaturas, por ejemplo poliimida (P), polisulfona (PSU).

Las principales materias primas plásticas utilizadas según su uso son el polipropileno (PP) y el polietileno de baja densidad (LDPE). A estas le siguen el polietileno de alta densidad (HDPE), después el policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno (PS) y el polietilentereftalato (PET). El porcentaje de uso de estas materias primas tanto a nivel europeo como nacional se refleja en las Figuras 4 y 5, donde en la categoría de "Otros" se incluyen los polímeros tereftalato de polibuteno (PBT), policarbonato o acrilonitrilo butadieno (ABS).

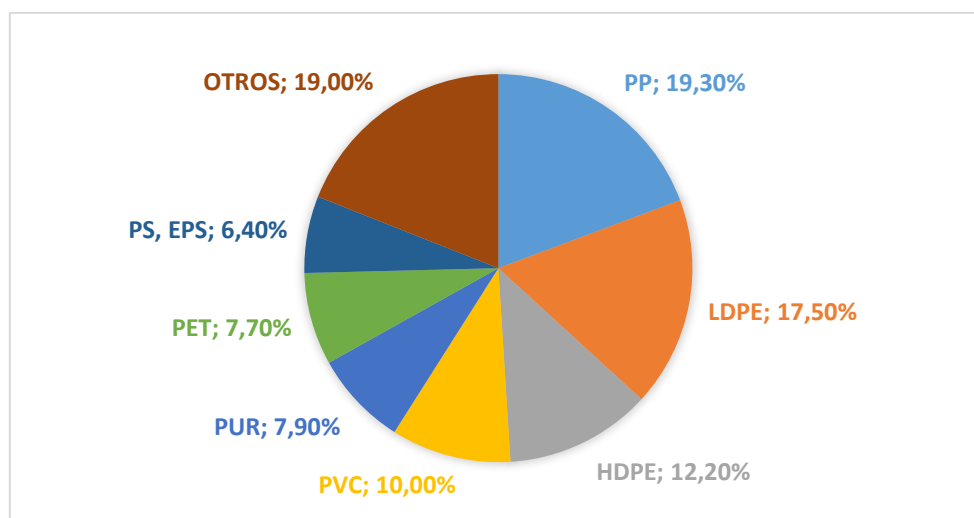


Figura 4: Distribución del porcentaje de uso de las materias primas a nivel europeo en 2018. Fuente: *PlasticsEurope*, (2019).

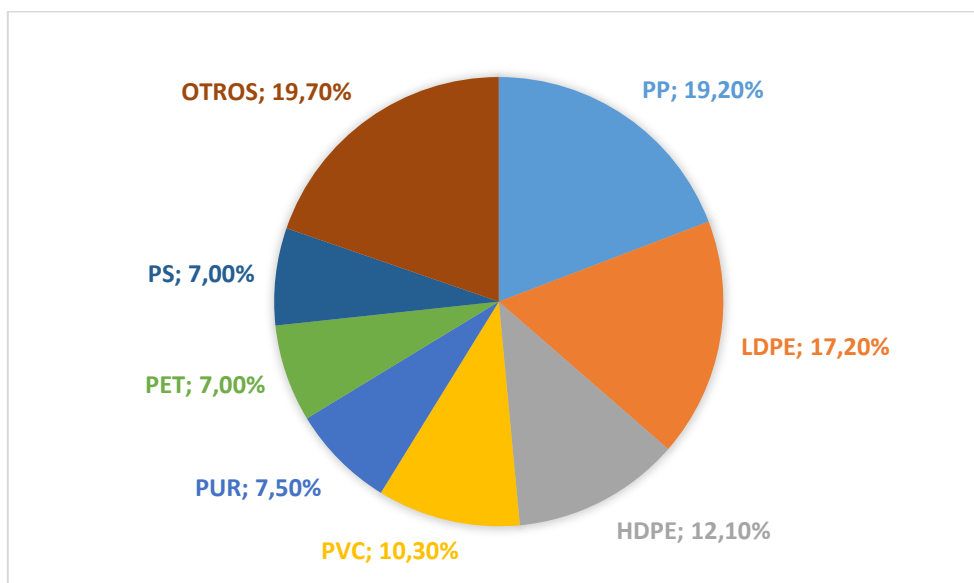


Figura 5: Distribución del porcentaje de uso de las materias primas a nivel nacional en 2015. Fuente: *PlasticsEurope*, (2016).

1.1.3. Producción

La demanda de productos plásticos está en constante crecimiento desde los años sesenta y en los últimos años esta producción ha crecido de manera desorbitada (PlasticsEurope, 2010). La producción mundial de plástico fue de 368 millones de toneladas en 2019 de éstas, 57,9 millones de toneladas fueron producidas en Europa (PlasticsEurope, 2020), tal y como muestra la Figura 6.

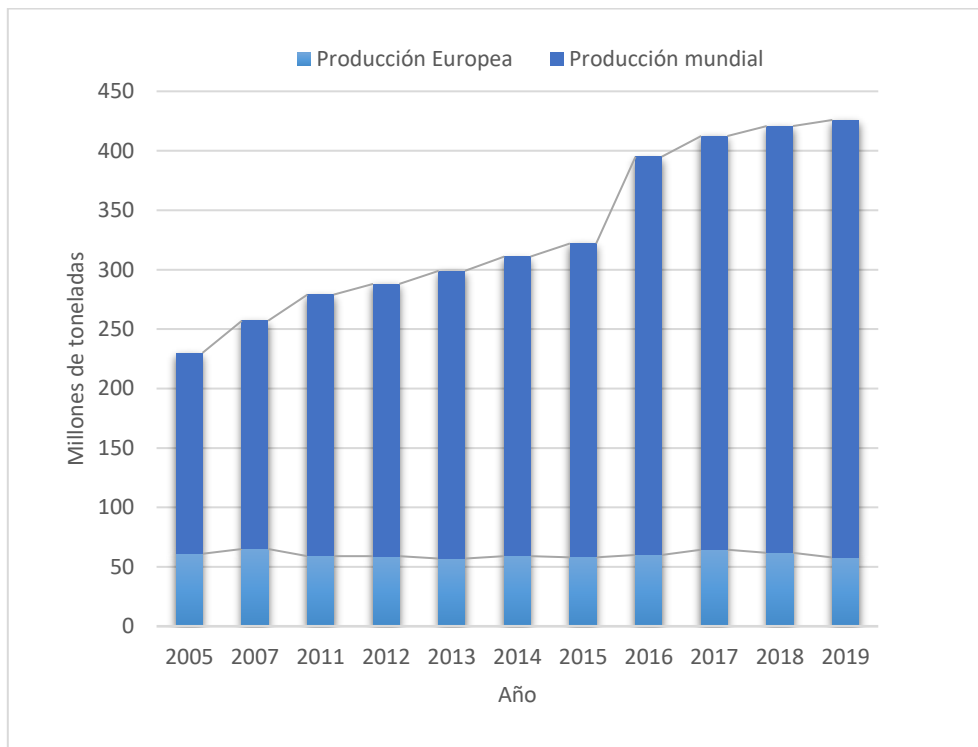


Figura 6: Producción de plásticos a nivel mundial y a nivel europeo, en los últimos años.

Fuente: PlasticsEurope (2011-2020).

En la Figura 6 se puede ver también como a nivel mundial la producción posee aproximadamente una tendencia de crecimiento anual medio del 4,55 %, a excepción del año 2015, donde la producción aumento aproximadamente en un 25 %., mientras que a nivel europeo, permanece la producción prácticamente constante.

Respecto a la producción de plásticos por continentes, ésta se concentra de manera mayoritaria en Asia con un 51 %, seguida de Norteamérica con un 19 % y en tercer lugar Europa con un 16 %, lo que sugiere que Europa ocupa un puesto de relevancia en cuanto a la producción de este tipo de material (PlasticsEurope, 2020).

En Europa se demandó 50,7 millones de toneladas en 2019. El mayor demandante de plástico es Alemania con un 24,2 %, seguido de Italia, Francia, España, Reino Unido y Polonia.

En estos 6 países se concentra el 70% de demanda de plásticos de toda Europa como se refleja en la Figura 7.

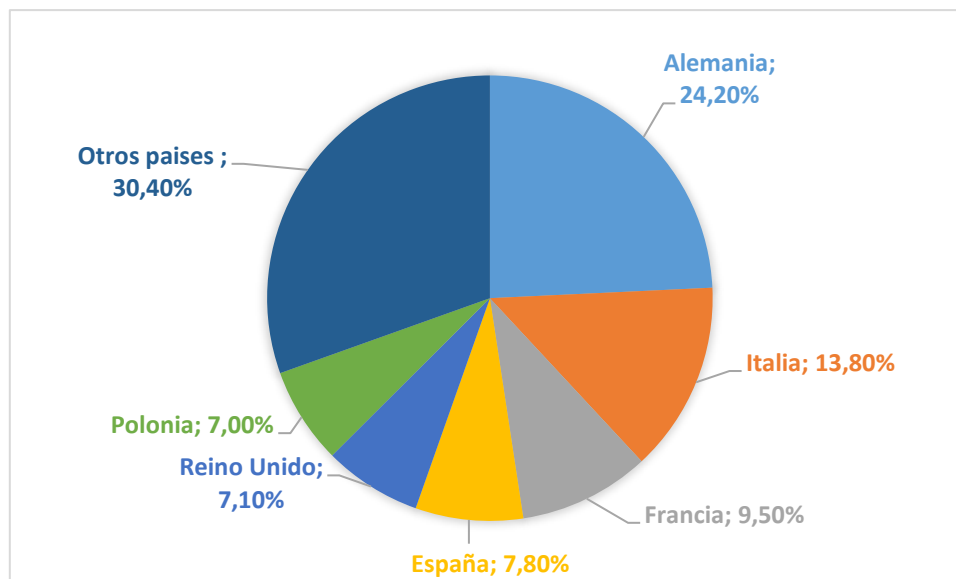


Figura 7: Producción Europea de plásticos según países en el 2018. Fuente: PlasticsEurope, (2020).

En el año 2015, Europa poseía unas 60.000 empresas dedicadas a la industria transformadora de plástico, de las cuales 3.940 empresas se localizaban en España (DIRCE, 2017). Las comunidades autónomas con mayor número de empresas son Cataluña (1.045), la Comunidad Valenciana (807), Madrid (393), Andalucía (344) y el País Vasco (332). Estas comunidades concentran el 75% de las empresas fabricantes de productos plásticos, principalmente grana, en España. Entre estas empresas destacan las grandes multinacionales como Solvay, BASF, Bayer, Dow Chemical, Ube Industries, Lanxess o Indorama. Destacan también dentro del sector, empresas españolas como Ercros (fabricantes de grana de PVC) y las divisiones de grandes petroquímicas, como Repsol y Cepsa.

1.1.4. Consumo

El consumo de plásticos es muy elevado en todos los países desarrollados. En España, según Cicloplast, el crecimiento medio anual del consumo de plástico desde el año 1999 hasta el año 2007, fue de un 3,2%, mientras que en 2008 se redujo bastante la tasa de consumo, en total un 11% con respecto al año 2007. Igualmente, en 2009 se redujo un 13,5% respecto al 2008 como se muestra en la Figura 8, lo que puede deberse fundamentalmente a la crisis económica en la que España estaba sumergida. Tras la crisis de 2008, el consumo de plásticos, ha comenzado a recuperarse, aunque sin llegar a los niveles de consumo del 2007, el último dato que se dispone es del año 2018, donde se consumieron aproximadamente 3,89 millones de toneladas.

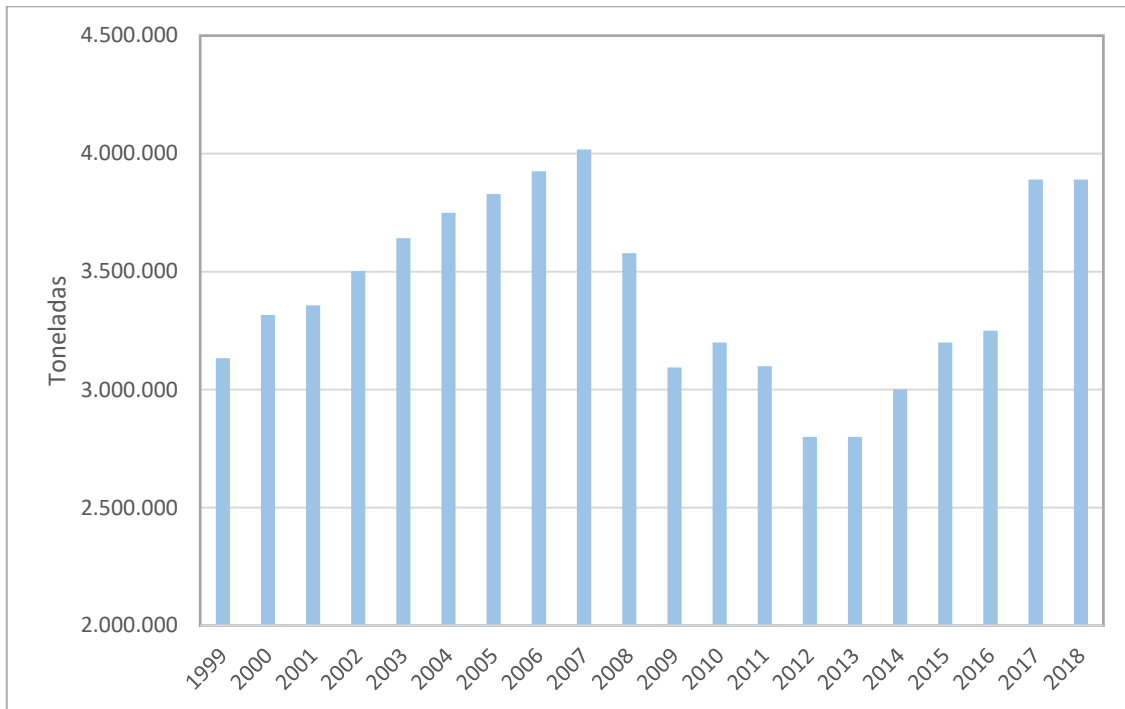


Figura 8: Evolución del consumo de plásticos en España. Fuente: Informe Anuales de Cicloplast; Anarpla; PlasticsEurope (2016-2019).

Si atendemos al tipo de polímero, se puede hacer una estimación de las toneladas que se consumen en Europa y en España de cada tipo de polímero. En las Figuras 9 y 10 se puede ver que los polímeros más demandados son el PP y el LDPE; en concreto para el LDPE, en Europa se consumen al año unas 8,48 millones de toneladas y en España unas 650.000 toneladas.

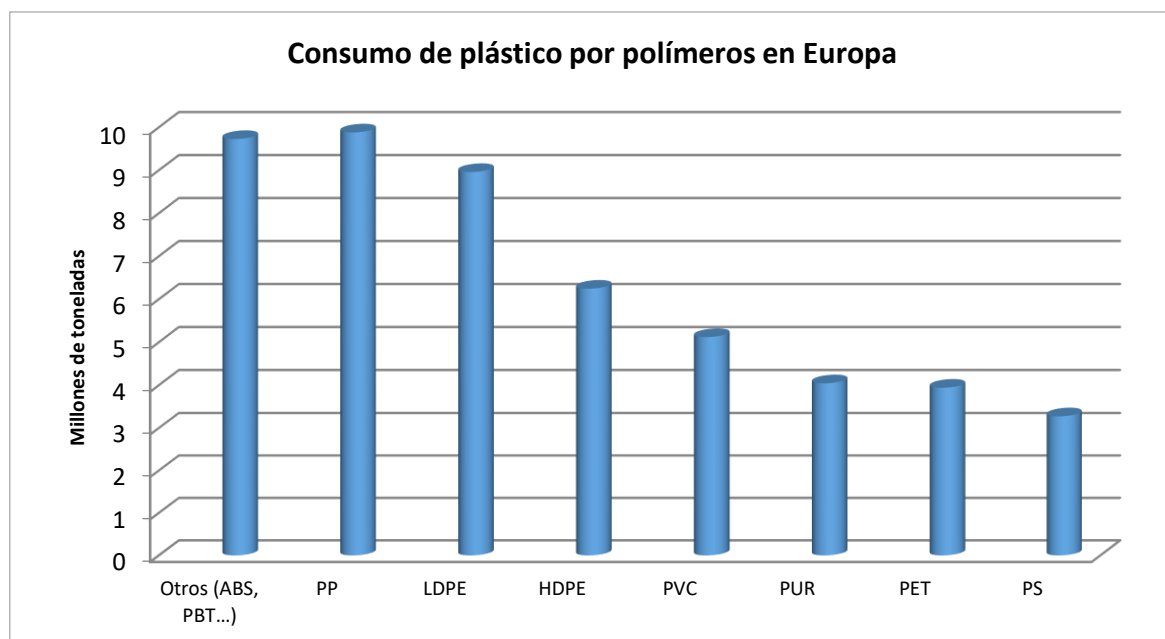


Figura 9: Consumo de polímeros por tipología en Europa en el año 2018. Fuente: PlasticsEurope, (2019).

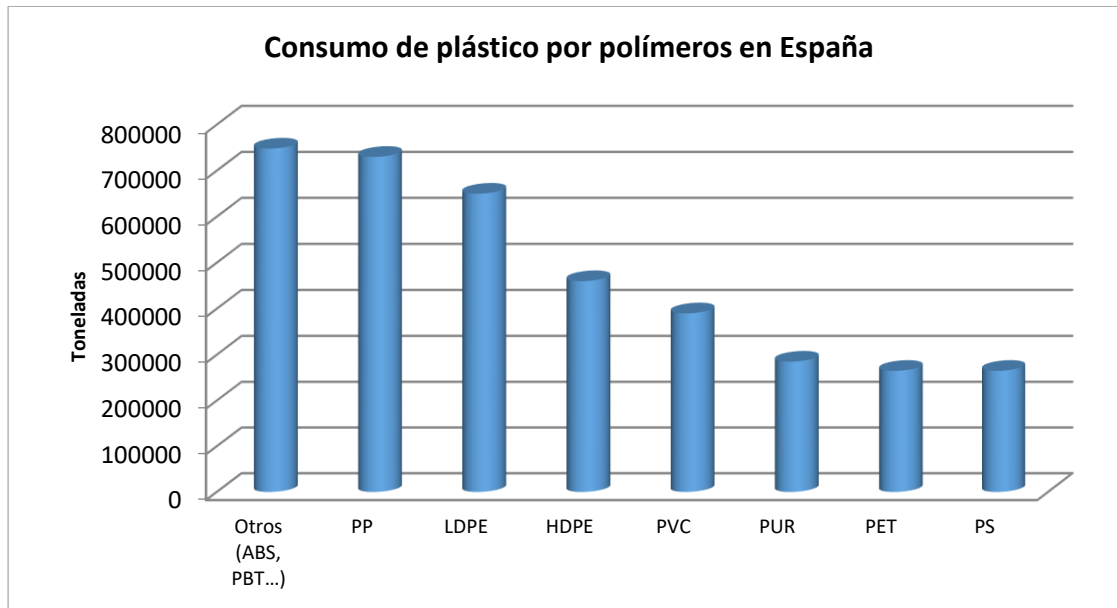


Figura 10: Consumo de polímeros por tipología en España en el año 2018. Fuente: PlasticsEurope, (2019).

1.2. Los residuos plásticos y su reciclado

1.2.1. Introducción

La gran demanda de materiales plásticos conduce de manera inevitable a la producción de residuos. Una gran proporción de esta fracción se encuentra en los residuos sólidos urbanos, y aunque una parte es recogida selectivamente, otra gran parte de esta fracción se presenta en la fracción orgánico-resto (fracción residual procedente del sector doméstico que se obtiene una vez efectuadas las recogidas selectivas) por lo que es necesario tratarla, tanto por su valor económico como para evitar daños al medioambiente. La sociedad se enfrenta a un problema de inmensas cantidades de residuos plásticos, los cuales poseen un importante valor como recurso y que actualmente no están siendo aprovechados.

1.2.2. Producción de residuos plásticos

Se puede definir plástico post-consumo como todos aquellos materiales plásticos generados por los usuarios finales, que han cumplido con su uso previsto o ya no puede ser utilizado (NTE INEN 2634:2012).

En Europa se generaron, en 2019 un total de 29,1 millones de toneladas de residuos de plástico post-consumo, de los cuales se estima que se recuperaron por diversas técnicas de reciclado un 32,5 %, mientras que el 24,9 % fue destinado directamente a vertederos (PlasticsEurope, 2020).

En la Figura 11 se comparan las tasas de reciclado y generación de residuos a nivel europeo en el periodo comprendido entre 2006 y 2019. Se observa que la tasa de generación de residuos es muy elevada en comparación con las demás técnicas de reciclado, valorización o recuperación.

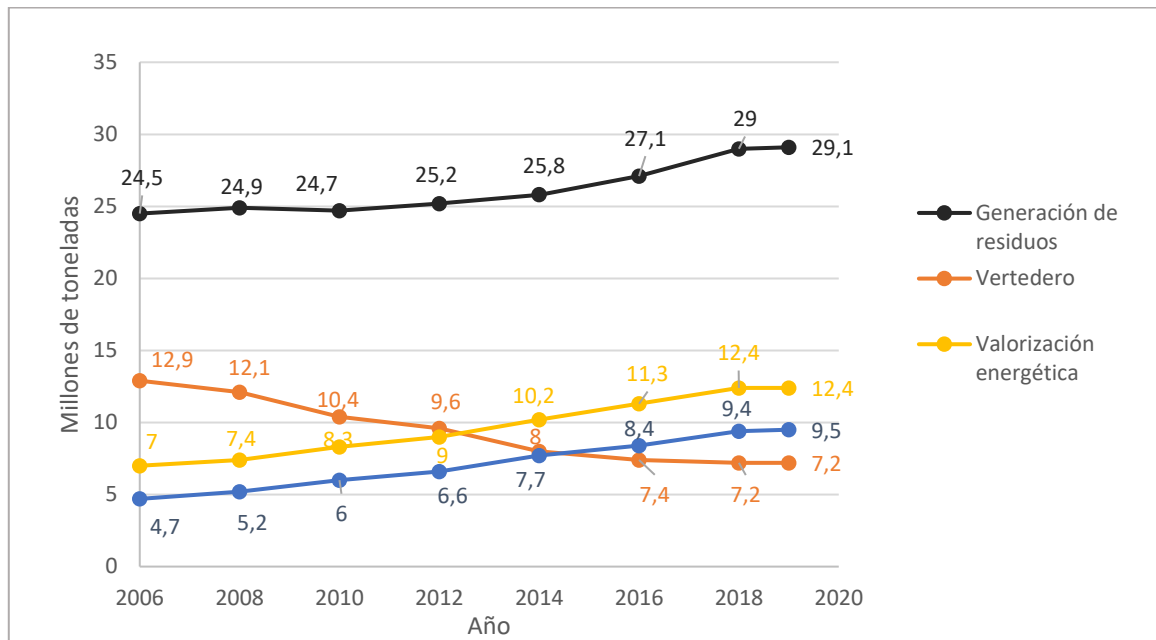


Figura 11: Reciclaje y recuperación de los residuos plásticos en 2006 al 2018. Fuente: PlasticsEurope (2016-2020).

La Figura 12 refleja la tasa de recuperación de los residuos plásticos en Europa según cada país, donde se muestra que la tasa de reciclaje se sitúa entre el 21 y 44 % y la tasa de recuperación de energía se sitúa entre un 0 y un 78 %, y el resto son vertidos al vertedero. Según la información presentada, países como Suiza, Alemania, Austria, Suecia y Dinamarca, entre otros, reducen el impacto medioambiental de sus residuos plásticos debido a la eficacia de la utilización de los recursos que proporcionan estos residuos (véase la baja tasa de vertido de estos materiales en vertedero). Pero, en cambio, existen otros países con tasas ineficientes de reciclado y recuperación de energía, aunque se estima que esta tasa de reciclado crece en un 5% de forma anual.

Habría que destacar que existe una proporción de residuos plásticos recogidos para su reciclaje, que son exportados por la Unión Europea a países asiáticos como China, Hong Kong, India, Malasia o Vietnam. Se estima que en 2016, se exportaron aproximadamente 4 millones de toneladas de residuos plásticos, donde China fue el principal importador con un total de 1,6 millones de toneladas. De tal manera que la Unión Europea es en parte dependiente de estas exportaciones para mantener sus sistemas de reciclaje de residuos plásticos, siendo sus mayores

exportadores Alemania, Reino Unido y Francia. En la actualidad ha entrado en vigor una serie de restricciones en cuanto a las importaciones de estos residuos a China, de tal manera que ahora la mayoría de estos residuos acaban en Malasia, aunque aún no se tienen cifras concretas de importaciones a este país (Zero Waste Europe, 2018).

El mayor generador de residuos plásticos es Alemania con aproximadamente 6 millones de toneladas anuales seguido de Italia, Francia y Reino Unido, mientras que España ocupa en quinto lugar en Europa. La generación de residuos en España fue de 2,6 millones de toneladas en el 2018, de tal manera que el incremento de los residuos plásticos en los últimos años, ha sido de un 3,5 %, aunque aún sin alcanzar los niveles de generación del año 2007, donde se produjeron 2,8 millones de toneladas (Cicloplast, 2017; PlasticsEuropea, 2019; PlasticsEuropeb, 2019).

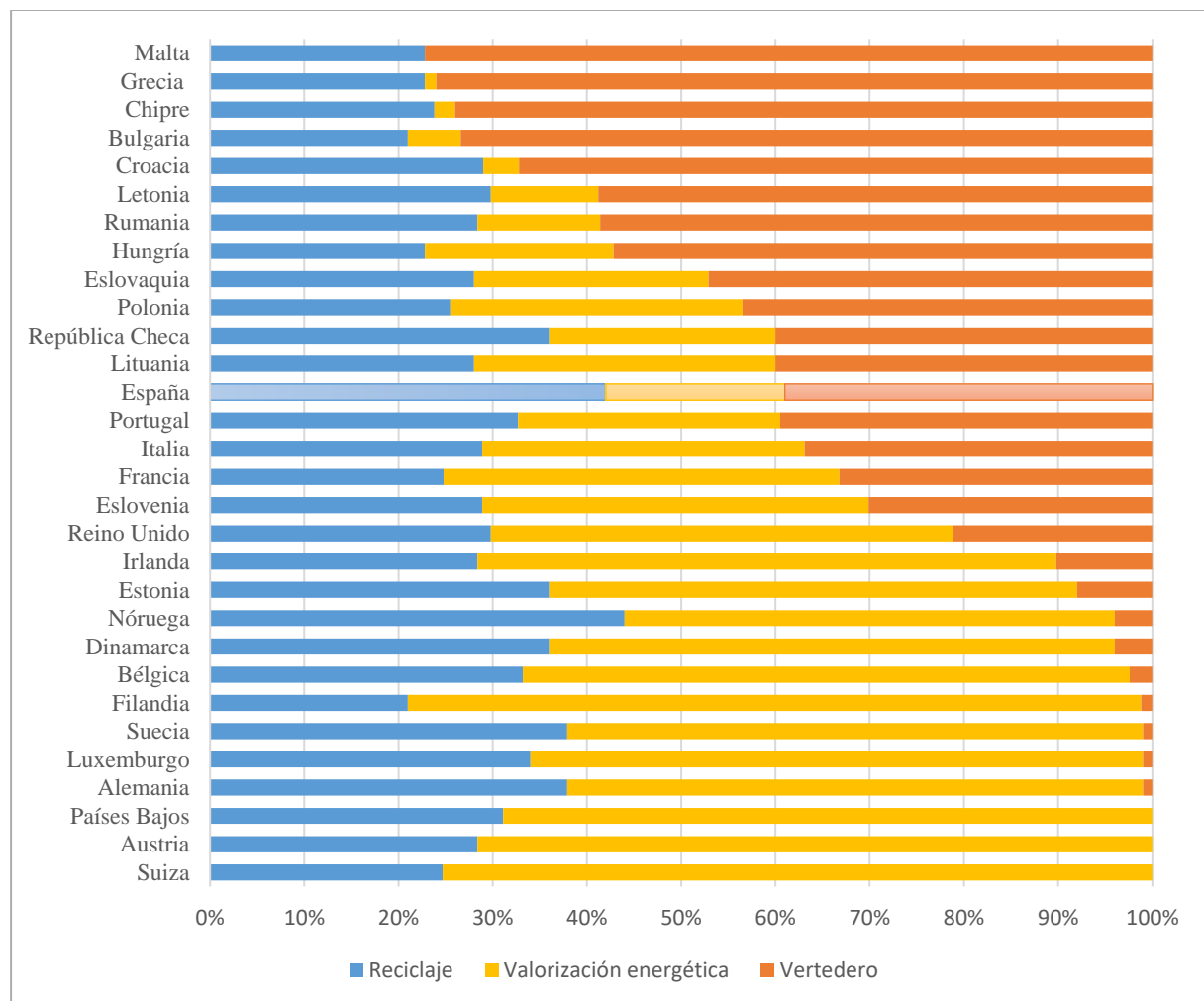


Figura 12: Tasas de reciclaje, recuperación energética y depósito en vertederos de residuos plásticos post-consumo por países en 2018. Fuente: PlasticsEuropeb, (2019).

España es uno de los países que más está incrementando su tasa de recuperación cada año. En 2012 presentó una recuperación del 45,40 % y en el año 2018 una recuperación del

61,0 %. De ese porcentaje, el 42 % se destinó a reciclado mecánico, y tan solo el 19 % a valorización energética, frente a países como Suiza o Austria, que destinan alrededor del 78% de sus residuos a este fin. En 2018, España destinó el 39 % de los residuos a eliminación en vertederos y mediante combustión incontrolada.

Según Cicloplast, el reciclaje de plástico en España aumentaba a principios de la década del 2000 una media del 13% anual hasta 2007, momento en que comenzó a descender y hasta 2010 no volvió a crecer. En 2014 la tasa de reciclado fue un 5% superior al año 2013, y la tendencia parece ser positiva en los años siguientes. En total se reciclan al año unas 1.077.000 toneladas de plástico en nuestro país, como se puede ver en la Figura 13.

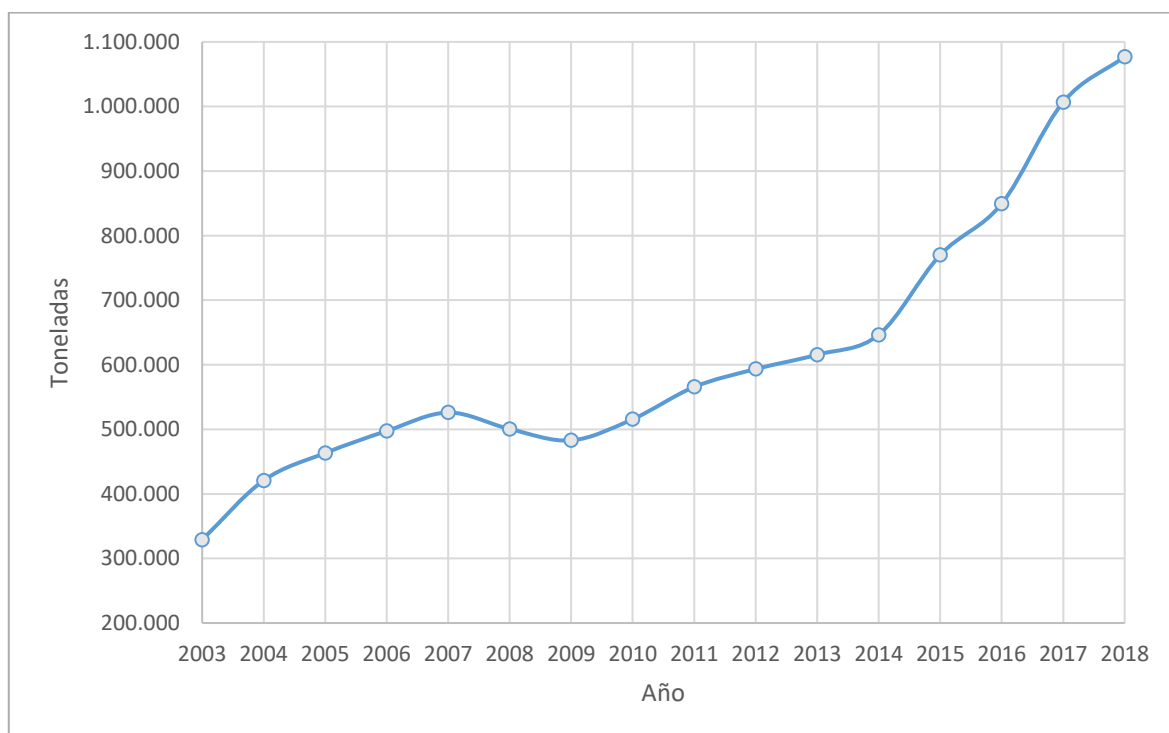


Figura 13: Evolución del reciclado en España. Fuente: Cicloplast, 2017; PlasticsEurope, (2019).

Hay que destacar que una proporción de los residuos plásticos reciclados en España son exportados a países asiáticos como ya se ha comentado anteriormente. Según los datos aportados por Zero Waste Europe, 2018, España habría exportado un total de 318.926 toneladas de residuos plásticos en 2016, de los cuales no se pueden identificar cuáles son envases y cuáles no. En cuanto a las tipologías de polímero más exportadas, destaca principalmente el PE, seguido del PP y el PVC. Con estos porcentajes de exportación, España ocupa el sexto lugar en cuanto al top de exportadores de la Unión Europea, siendo altamente dependiente a estas exportaciones. En definitiva las exportaciones pueden cambiar mucho de un año a otro, ya que

éstas dependen en gran medida de la legislación vigente, de la capacidad de procesamiento, de la demanda del mercado o del coste de las materias vírgenes.

El residuo plástico líder en el reciclado es el envase, suponiendo más del 75 % del reciclado total, donde solo el envase doméstico equivale al 52 %. Mientras que los residuos plásticos que acaban en la fracción municipal no recogida selectivamente (Municipal no envases) tan solo suponen un 4 % de la fracción plástica reciclada en España, tal y como se muestra en la Figura 14.

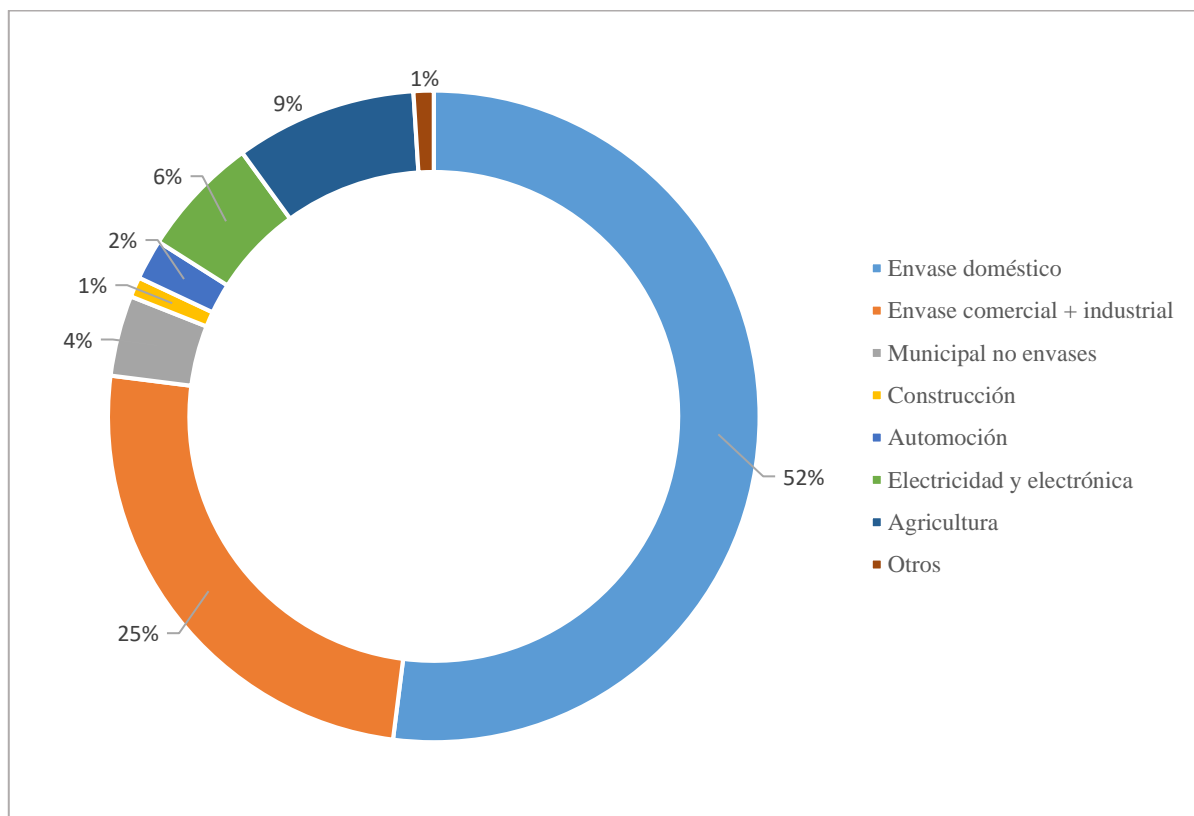


Figura 14: Reciclado por aplicación de origen en España en 2017. Cicloplast, (2017).

Los polímeros más reciclados son el PET y el HDPE procedentes de envases rígidos. La distribución del plástico post-consumo en general y en el sector de envases en particular junto a su tratamiento se refleja en la Figura 15. Se puede ver que el sector donde más se recicla y se recupera energía en España es el sector de los envases con un 65 % en total, a pesar de esto, acabaron en vertedero 560.000 toneladas de residuos post-consumo de envases plástico en 2018.

Por último destacar las nuevas restricciones impuestas por la Unión Europea en el paquete de economía circular, donde se establece que se debe alcanzar un mínimo del 50 % en peso de los residuos domésticos y del reciclado del plástico para el 2020, reciclar el 60 % de

los residuos envases para el 2020 y el 80 % para el 2030, además de reducir la tasa de depósito en vertedero a un máximo del 10 %. Por lo que aún queda un camino bastante largo para acercarse a los objetivos impuestos (Comisión Europea, 2015).

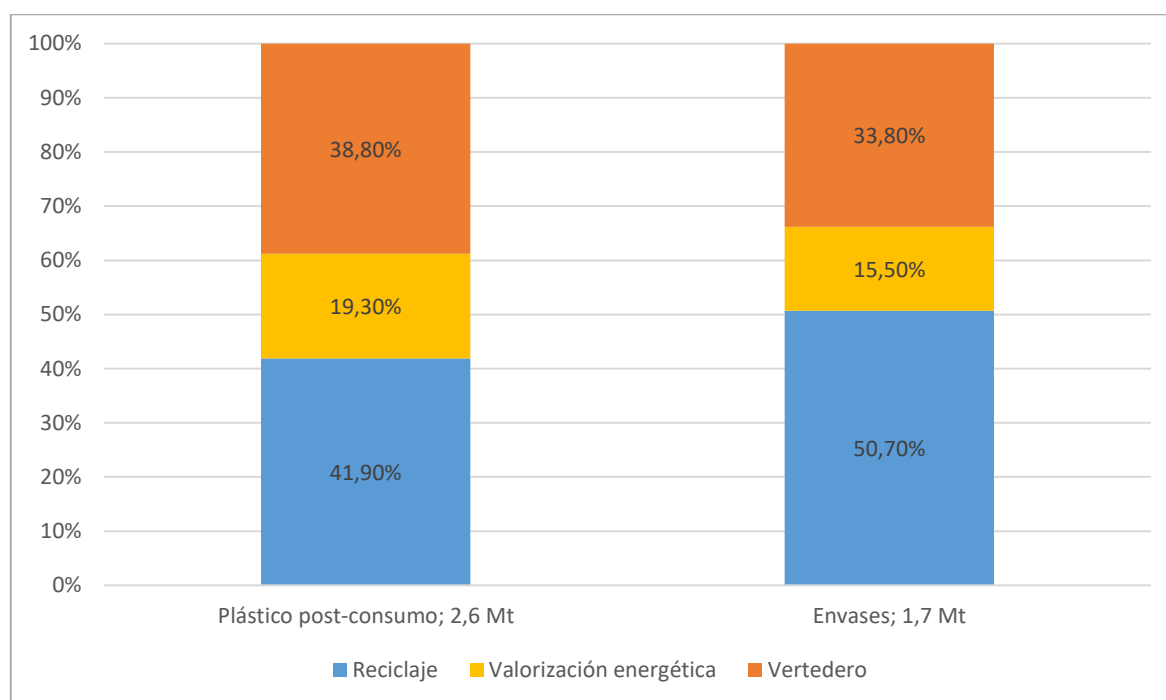


Figura 15: Tasas de reciclaje, recuperación energética y depósito en vertederos por sectores en España en 2018.

Fuente: *PlasticsEurope*, (2019).

1.2.3 Plantas de reciclado mecánico de plásticos

Según ANARPLA, 2017 (Asociación Nacional de Recicladores de Plástico), en España el 61% de las empresas recicladoras se concentra en Cataluña (25%), Comunidad Valenciana (24%) y Andalucía (12%). La distribución de esas empresas por Comunidad Autónoma queda reflejada en el mapa presentado en la Figura 16. Así mismo, ANARPLA dispone de una serie de empresas recicladoras asociadas, de las cuales 17 se dedican especialmente al reciclaje de film de LDPE, y están concentradas mayoritariamente en Barcelona y Valencia (puntos rojos en la Figura 16).

En total, España cuenta con unas 127 empresas dedicadas al reciclaje de plástico, un número deficiente si tenemos en cuenta que posee un total de 3.500 empresas dedicadas al sector de plástico (ANAIP, 2017), donde la mayoría de estas se dedican a la transformación, ya que es el cuarto país que más plástico consume de Europa. El reciclaje debería ser proporcional.

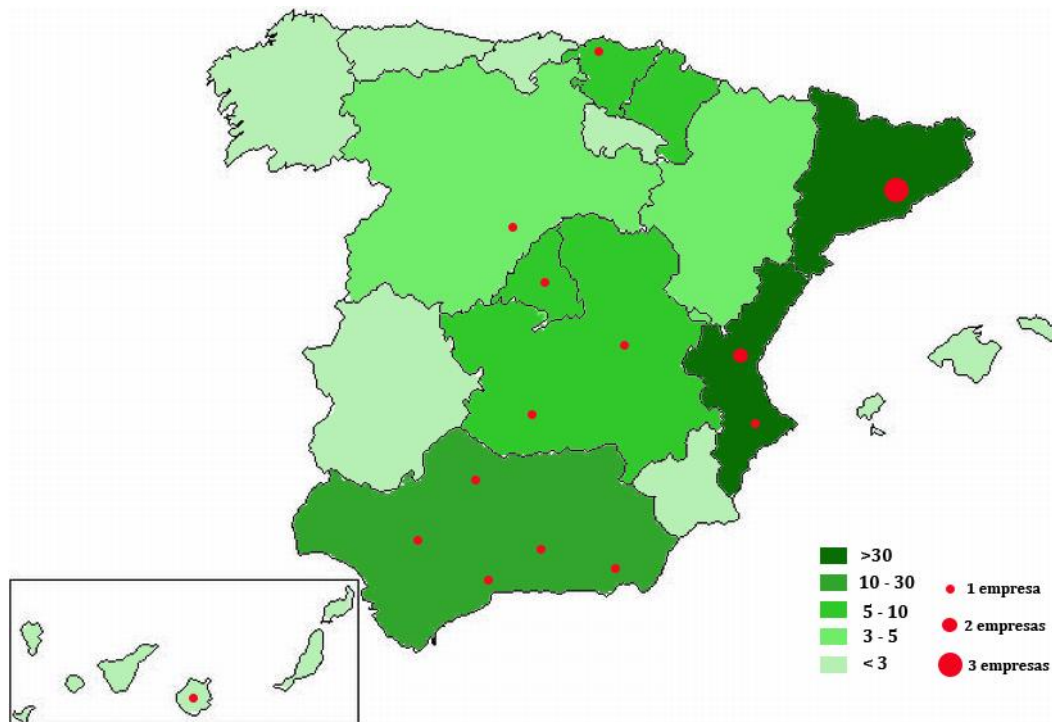


Figura 16: Distribución de las empresas de reciclado de plásticos en España. Fuente: Elaboración propia.

No obstante, cada vez se utiliza una mayor proporción de plástico reciclado en diferentes aplicaciones, las más frecuentes son láminas y bolsas que proceden del polietileno reciclado, especialmente el LDPE, tuberías que proceden del reciclado del HDPE, mobiliario urbano procedente del reciclado del plástico mezcla o del polipropileno, o botellas procedentes del reciclado del PET.

1.2.4 Plantas de valorización energética de plásticos

El proceso de valorización energética complementa al proceso de reciclado mecánico, evitando que ciertos residuos plásticos acaben en vertedero, siendo los más utilizados aquellos que poseen un elevado valor energético. En España la valorización energética ha tratado un total de 501.800 toneladas de residuos plásticos en el 2018 (PlasticsEurope, 2019).

Según Cicloplast, en España existen un total de 10 plantas de valorización energética de residuos sólidos urbanos, tal y como se puede ver en la Figura 17. Además de este tipo de empresas, se encuentran diversas industrias como la cementera que usa diversos plásticos como combustible, debido a que posee un poder calorífico bastante elevado de aproximadamente 45 MJ/kg.



Figura 17: Distribución de las empresas de valorización energética de plásticos en España. Fuente: Elaboración propia.

1.3. Los plásticos en la fracción orgánica-resto de los residuos municipales

1.3.1. Generación y composición de los residuos municipales

Los residuos municipales también conocidos como residuos sólidos urbanos (RSU) son recogidos de forma selectiva o mezclados. Los residuos recogidos selectivamente solo equivalen al 18 % del total de RSU, mientras que el 82 % se recogen de forma no selectiva en lo que se denomina la fracción orgánico-resto. Por lo que los materiales que se recuperan de esta fracción son de baja calidad y con una elevada cantidad de impuros, obstaculizando así su reciclado (Greenpeace, 2019).

La fracción orgánico-resto se define como la fracción residual procedente del sector doméstico que se obtiene una vez efectuadas las recogidas selectivas (Mapama, 2017). Esta fracción se destina a empresas de tratamiento de resto, con el objetivo de realizar un procesado mecánico-biológico en la mayoría de los casos. En la Tabla 2 se presentan los tratamientos más habituales según las fracciones recogidas en la fracción orgánico-resto. El rechazo de esta fracción puede ser sometida, en el mejor de los casos, a valorización energética o incineración, siempre dependiendo del tipo de instalación, mientras que en otras instalaciones una cantidad importante de este rechazo suele ser depositado en vertedero, debido a una mala gestión.

Se está ante un problema de vertido en cuanto a esta fracción, además de que, al no realizarse un reciclaje adecuado, esta fracción contiene una gran cantidad de materiales valorizables que no son aprovechados.

Tabla 2: Sistemas de tratamiento según fracciones.

Fracción	Tratamiento
Fracción orgánica	Instalación de compostaje Instalación de biometanización
Resto	Instalación de tratamiento mecánico Instalación de tratamiento mecánico-biológico Triaje + Compostaje Triaje + biometización + compostaje Incineradora Depósito controlado

Fuente: PEMAR, (2016-2022).

La generación de residuos sólidos urbanos (RSU) depende evidentemente del nivel socioeconómico del país, creciendo conforme las regiones se van urbanizando. En el año 2010 se generaron más de 1.277 millones de toneladas a nivel mundial y se espera que lleguen a 2.190 millones de toneladas en el año 2025, siendo Norteamérica y Europa Occidental las mayores regiones generadoras de RSU (Hoornweg y Bhada-Tata, 2012). Uno de los problemas se encuentra en los países emergentes, ya que estos aún no han alcanzado su producción máxima, mientras que los países más desarrollados ya están tratando de tomar medidas ante este problema, reduciendo las tasas de generación de residuos. Hoornweg et al., (2013) estiman que los países de la OCDE (Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos) llegarán a alcanzar su máximo en el 2050, mientras que la región de Asia-Pacífico será en el 2075 y por último África Subsahariana lo haga como pronto en el 2100.

En España, se estima que se generaron 22 millones de toneladas de residuos domésticos en el año 2017 (MITECO, 2017). En la Tabla 3 se presentan las cantidades de residuos domésticos recogidos en España, estas cantidades no incluyen los residuos comerciales ni industriales. Se puede ver como la cantidad de residuos mezclados que corresponde a la fracción orgánico-resto es muy superior al resto de fracciones recogidas de forma selectiva, con un total de 17,5 millones de toneladas al año.

Tabla 3: Cantidad de residuos de competencia municipal recogidos en España, (2017).

Modalidad de recogida	Código LER-Residuo		t/año	%
Residuos mezclados	20 03 01	Mezclas de residuos municipales	17.457.709	82
Residuos recogidos selectivamente	20 01 01	Papel y cartón	1.061.380	14
	20 01 02	Vidrio	13.176	
	20 01 08	Residuos biodegradables de cocinas y restaurantes	610.043	
	20 02 01	Residuos biodegradables de parques y jardines	266.779	
	15 01 06	Envases mezclados	660.932	
	15 01 07	Envases de vidrio	802.706	

Fuente: MITECO, 2017

En la Figura 18 se muestra la generación de residuos domésticos para cada comunidad autónoma. Se observa como Andalucía es la comunidad autónoma que genera una mayor cantidad de estos residuos alcanzando aproximadamente las 4.237.900 t/año, seguida de Barcelona con 3.555.200 t/año y Madrid con 2.328.800 t/año, mientras que las comunidades con menos generación de residuos son La Rioja, Navarra y Cantabria.

En la Figura 19 se presentan la recogida selectiva comparativa de la comunidad autónoma de Andalucía con España. Si se compara la cantidad de residuos que se generaron en Andalucía en 2015, que se estima que esta cifra será muy similar al año 2017, de las 4.237.900 toneladas tan solo se recogieron selectivamente 372.138 toneladas, es decir un 8,8 % de los RSU fueron recogidos de forma selectiva en Andalucía en 2017, mientras que 91,2 % acabó en la fracción orgánico resto.

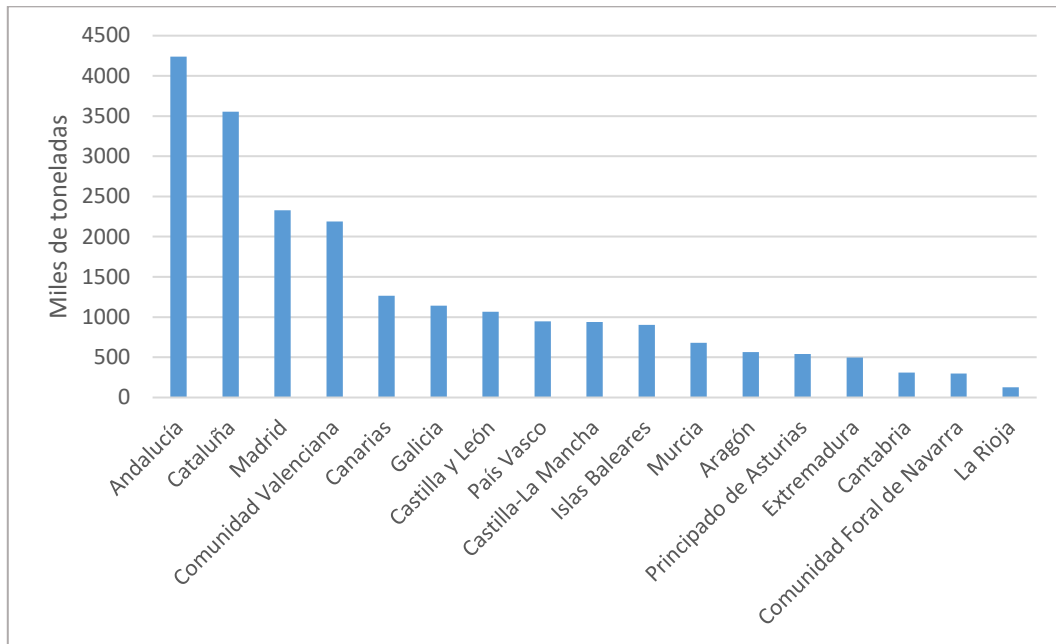


Figura 18: Generación de residuos domésticos por comunidad autónoma en España. Fuente: INE, (2015).

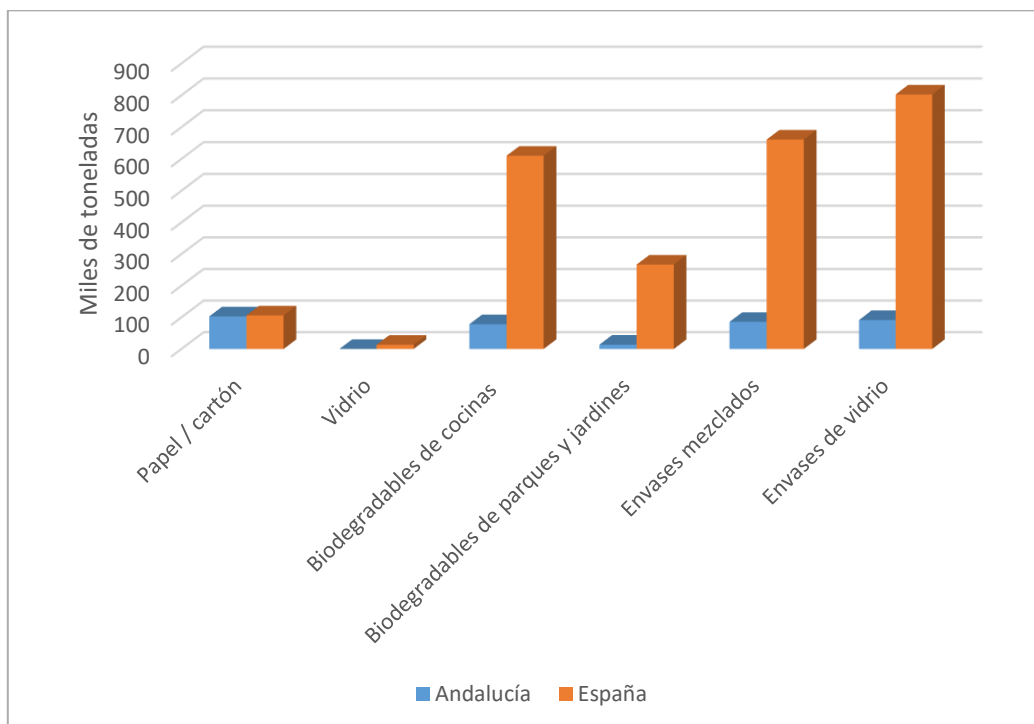


Figura 19: Recogidas selectivamente en Andalucía y en España en 2017. Fuente: MITECO, (2017).

En los últimos años las técnicas de reciclado están en constante crecimiento y esto está íntimamente relacionado con la recogida selectiva (vidrio, envases, cartón y papel), la cual se ha desarrollado gracias a la implantación de una gran cantidad de contenedores específicos y a la conciencia ciudadana por el medioambiente. La Figura 20 refleja la cantidad de residuos

recuperados en la recogida selectiva del total de los RSU generados en España, a lo largo de los años.

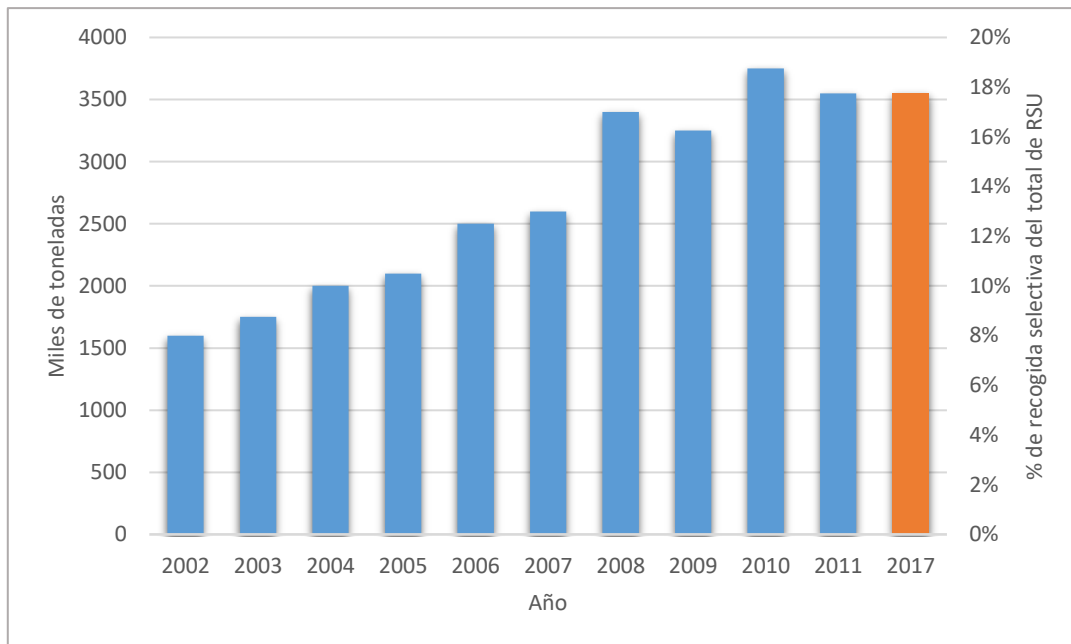


Figura 20: Cantidad de residuos recogidos selectivamente en España. Fuente: Mapama y PEMAR.

La composición media de los residuos municipales a nivel nacional se refleja en la Figura 21. Los biorresiduos son la fracción mayoritaria con un 42% seguida del papel y cartón con un 15%, mientras que la fracción plástica ocupa un tercer lugar con un 9%.

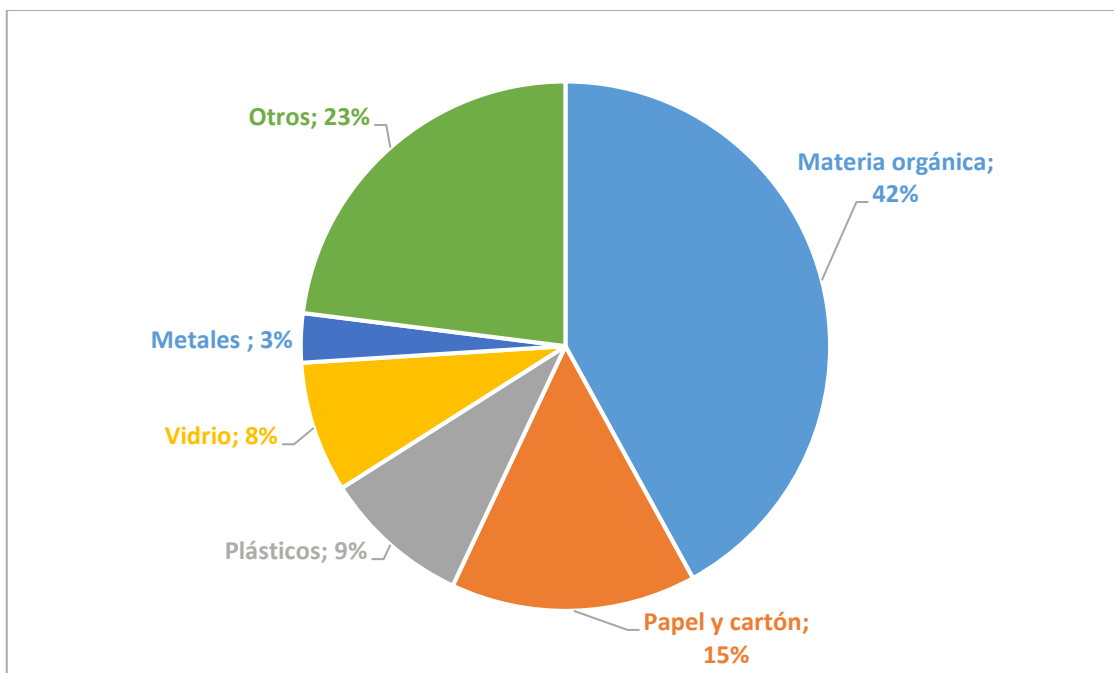


Figura 21: Composición media de los residuos municipales en España. Fuente: PEMAR, (2016-2022).

Como se comentó anteriormente la fracción orgánico-resto puede poseer materiales de alto valor, como puede ser vidrio, metales, papel o plásticos entre otros. En la Figura 22 se muestra una estimación de la composición de la fracción orgánico-resto a nivel nacional, donde la fracción interesante para el trabajo que se va a desarrollar en esta Tesis Doctoral (fracción de material plástico) supone un 12,4%, lo que representa 2.221.021 toneladas de plástico al año que son desechadas.

Los datos representados han sido obtenidos mediante la realización de caracterizaciones de los materiales en la planta de tratamiento de RSU situada en Alhendín, Granada y del complejo Medioambiental de Vélez de Benaudalla para el año 2017 y contrastados con otras fuentes como son planes de gestión de residuos (PEMAR), Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente o información obtenida en diversas instalaciones.

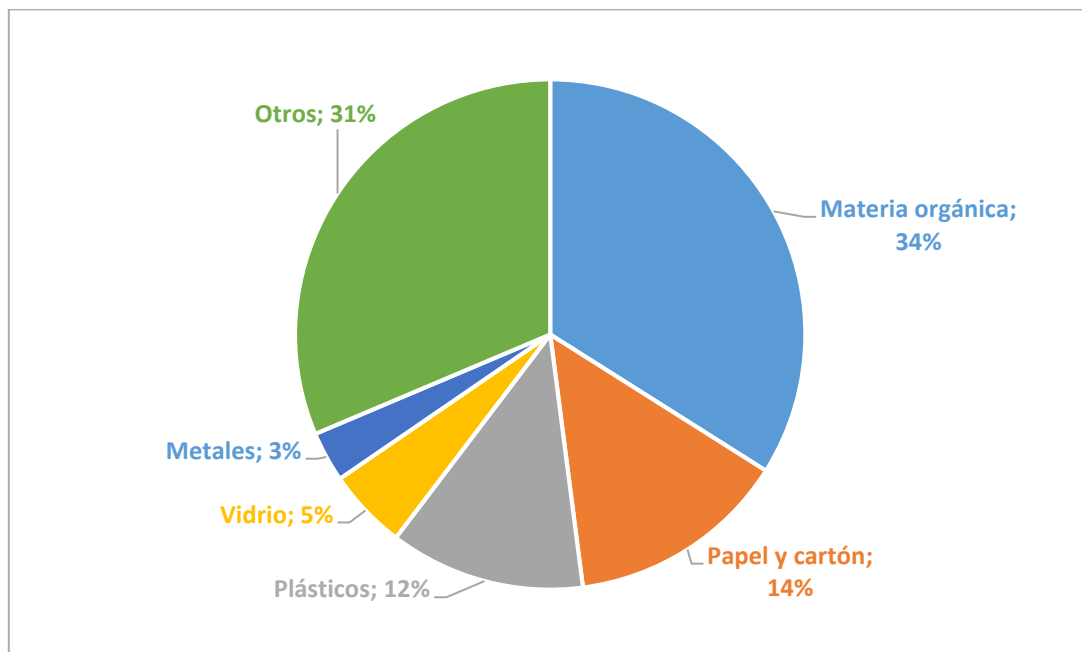


Figura 22: Composición estimada de la fracción orgánico-resto a nivel nacional. Fuente: Elaboración propia.

Así mismo, se realizó una caracterización del material plástico hallado en la fracción orgánico-resto analizada anteriormente, para su identificación por tipología de polímeros. Los resultados encontrados se muestran en la Figura 23. Se observa que el mayor porcentaje lo compone el film de polietileno (43 %), seguido de PET (15 %) y PP (6 %). Por tanto, se puede estimar que existen aproximadamente 955.039 toneladas de film vertidas junto a los residuos mezclados, lo que representa un 4,2 % de la fracción orgánico-resto. Además, una caracterización más específica de esta fracción de film, permitió estimar que más del 35 %

procedía de bolsas de basura, es decir que el film procedente de bolsas de basura representa un 1,5 % de la fracción orgánico-resto.

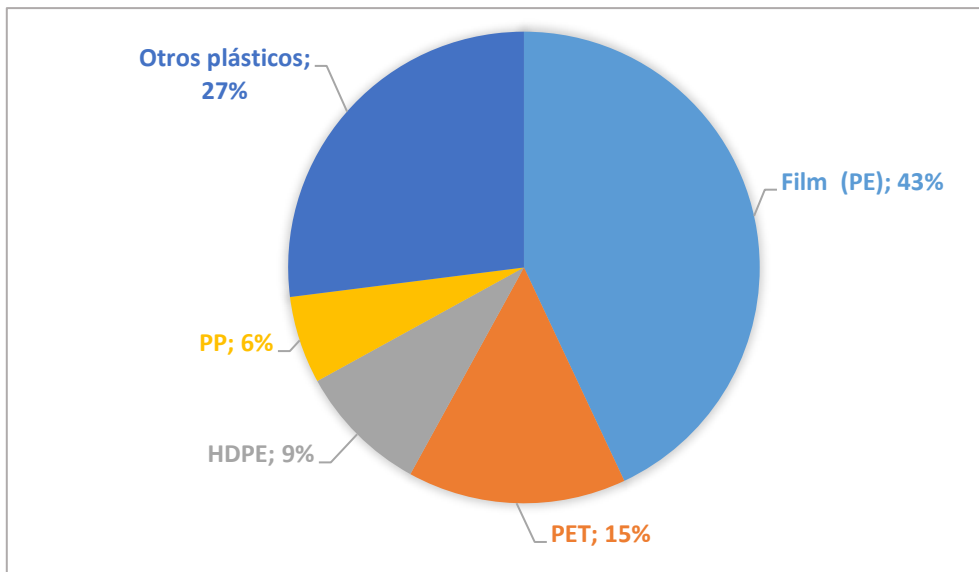


Figura 23: Composición del plástico encontrado en la fracción orgánico-resto. Fuente: Elaboración propia.

En este sub-apartado se ha visto como la composición de la fracción orgánico-resto es muy variada y algunos de sus componentes tienen un alto valor asociado, por lo que de manera ideal lo único que se debería verter a vertedero serían los residuos de los cuales no exista un tratamiento alternativo de gestión, pero aún en España más del 40 % de los RSU son llevados a vertedero. La jerarquía de técnicas de tratamiento, que se ha de seguir se presenta en la Figura 24.

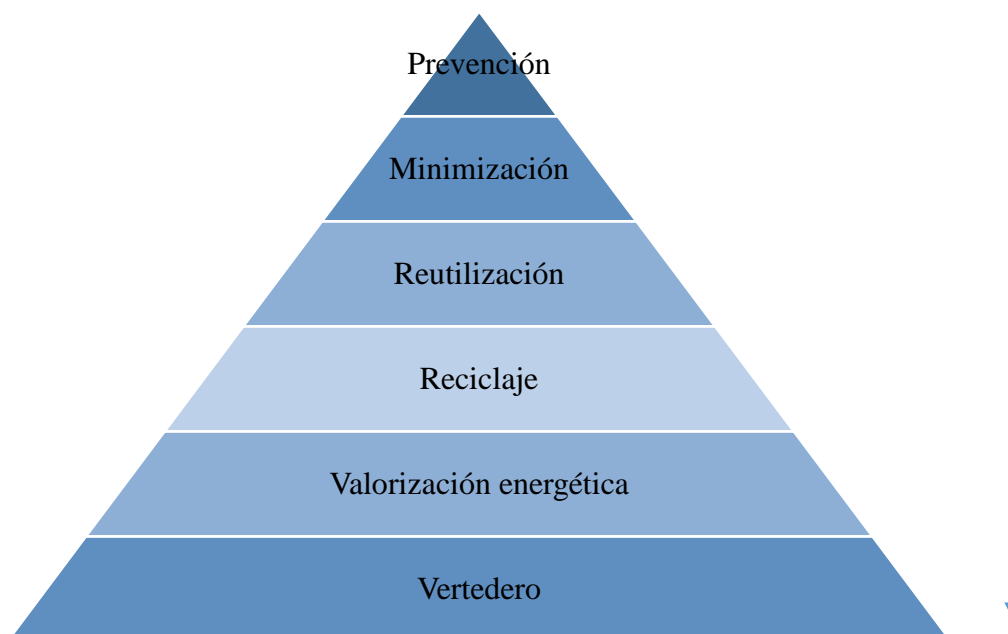


Figura 24: Jerarquía de la gestión de RSU. Fuente: Elaboración propia.

1.3.2. Plantas de Tratamiento mecánico-biológico

Las plantas de Tratamiento mecánico-biológico tratan los residuos que proceden de la fracción orgánico-resto a través de dos líneas diferentes, una para la fracción orgánica y otra para el resto.

A partir de estas fracciones se pueden obtener diversos recursos, como son:

- Biogás; obtenido por la degradación de la materia orgánica, utilizado para producir calor o electricidad.
- Compost; abono químico que dependiendo de su calidad se utiliza para diferentes aplicaciones.
- Ciertos materiales como envases metálicos, plásticos o bricks.

Lo primero que se hace en este tipo de plantas, es un pretratamiento mecánico a las dos fracciones por separado, con el objetivo de separar los materiales orgánicos de los que no son y poder así recuperar ciertos tipos de materiales, de la siguiente manera:

- Los residuos se depositan en un foso, tras este foso son traspasados a una cinta transportadora a través de un pulpo-grúa y comienza así el proceso de selección.
- Estos pasan a través de una primera criba para separar los materiales más voluminosos, luego pasan por una serie de cribas con diferentes tamaños, con el objetivo de ser clasificados.

Tras los dos pasos anteriores la fracción orgánico-resto ya está separada en dos líneas de tratamiento, que se procede a explicar a continuación:

1. Línea de la fracción resto

Tras las cribas se encuentran un separador balístico, con el objetivo de separar los objetos ligeros; tras esta etapa se presenta un electroimán (separar objetos que contiene hierro) y un inductor Foucault (separar objetos que contienen aluminio).

A continuación la fracción resto pasa a través de varias cabinas de separación manual, para separar el material que se puede aprovechar y reciclar.

2. Línea de la fracción orgánica

Tras las cribas, esta fracción pasa por un electroimán, para eliminar objetos que hayan podido llegar a esa etapa.

A continuación, comienza el proceso de digestión que se basa en las siguientes etapas:

- Pulpers, con el objetivo de separar elementos flotantes, a través de un baño de agua.
- Hidrociclones, con el objetivo de separar material particulado (arena).
- Digestores, para el mantenimiento del agua diluida a una temperatura controlada.
- Gasómetros, para almacenar el biogás procedente del digestor.

A parte de las plantas de tratamiento mecánico-biológico, existen otras tipologías como son las plantas de clasificación de la fracción resto, las plantas de clasificación de envases o plantas de compostaje. En el mapa inferior (Figura 25), se representan las plantas que existen actualmente en España de cada uno de estos tipos.

Como muestra la Figura 25, la comunidad autónoma con mayor número de plantas es Cataluña con un total de 37 y 48 líneas de tratamiento, seguido de Andalucía con un total 28 y 67 líneas de tratamiento, mientras que otras comunidades autónomas como Asturias y La Rioja, tan solo presentan una empresa de esta tipología.

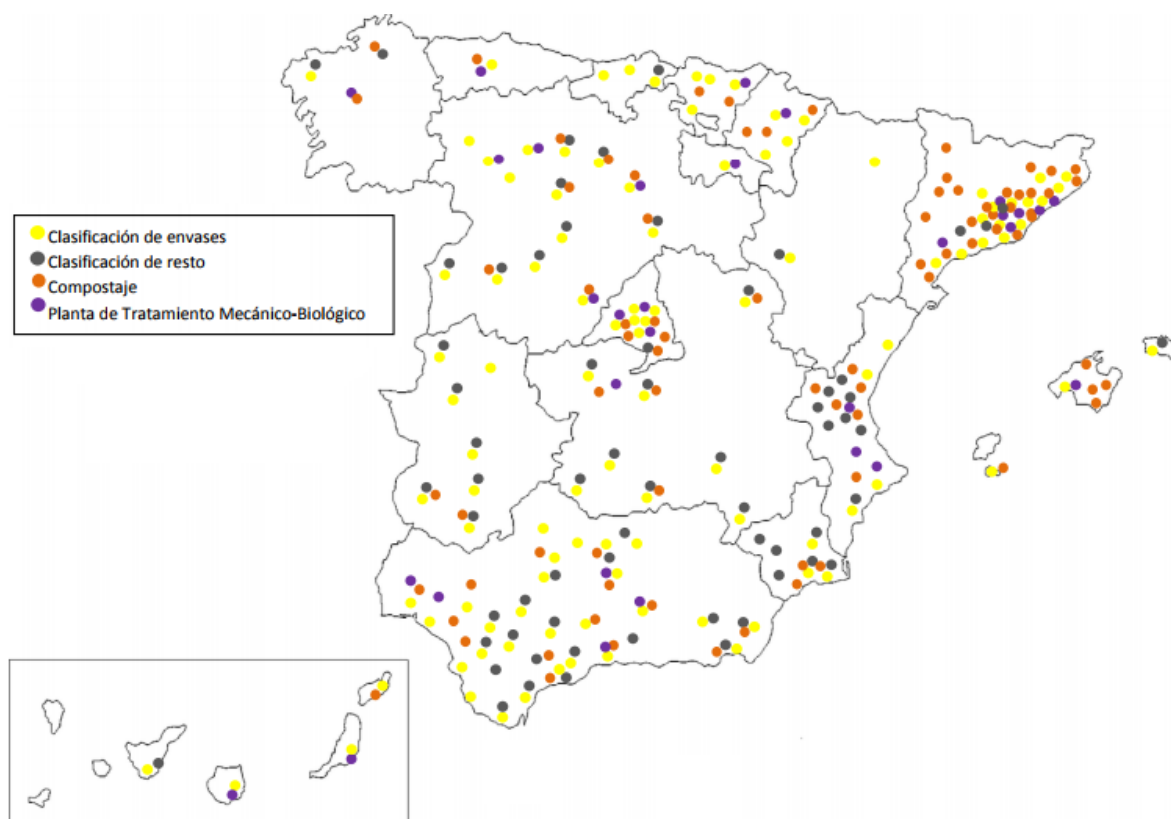


Figura 25: Plantas de tratamiento de residuos en España. Fuente: González, (2013).

Por último en la Tabla 4, se incluyen las plantas de tratamiento de la fracción orgánico-resto de Andalucía, estableciendo la ciudad y provincia en la que se encuentran y las líneas de tratamiento que posee cada una.

Tabla 4: Plantas de tratamiento de la fracción orgánico-resto en Andalucía.

PLANTA	PROVINCIA	TRATAMIENTO	GESTIÓN
Almería	Almería	- Clasificación resto - Clasificación envases - Compostaje	CESPA
Albox	Almería	- Clasificación resto - Clasificación envases - Compostaje	UTE Almanzora
Gádor	Almería	- Clasificación resto - Clasificación envases - Compostaje	UTE Poniente Almeriense FCC-Abensur
Puerto de Santa María	Cádiz	- Clasificación envases	CESPA
Los Barrios	Cádiz	- Clasificación envases - Clasificación resto	URBASER
Jerez de la Frontera	Cádiz	- Clasificación envases - Clasificación resto	UTE Verinsur-Sufi
Medina Sidonia	Cádiz	- Clasificación envases - Compostaje	Bioreciclaje de Cádiz S.A.
Montalbán - Complejo Medioambiental	Córdoba	- Clasificación resto - Clasificación envases - Compostaje	EPREMASA
Córdoba - Complejo Medioambiental	Córdoba	- Clasificación resto - Clasificación envases - Compostaje	SADECO
Loma de Manzanares – Alhendín	Granada	- Tratamiento mecánico- biológico - Clasificación envases - Compostaje	RESUR Granada
Vélez de Benaudalla	Granada	- Tratamiento mecánico- biológico - Clasificación envases - Compostaje	RESUR Granada
Trigueros	Huelva	- Clasificación envases	GIAHSA
Huelva	Huelva	- Clasificación envases	UTE Tratamiento Huelva
Alosno (Tharsis)	Huelva	- Tratamiento mecánico- biológico -Compostaje	CESPA

Villarrasa	Huelva	- Tratamiento mecánico-biológico	CESPA
Ibros	Jaén	- Clasificación envases	RESUR Jaén - URBASER S.A.
Jaén Capital	Jaén	- Clasificación resto - Clasificación envases - Compostaje	Ayuntamiento de Jaén
Linares Guadiel	Jaén	- Clasificación resto - Clasificación envases - Compostaje	RESUR Jaén - URBASER S.A. (resto)
Jaén Sierra Sur	Jaén	- Tratamiento mecánico-biológico - Clasificación envases - Compostaje	RESUR Jaén
Casares	Málaga	- Clasificación resto - Clasificación envases - Compostaje	URBASER S.A.
Málaga	Málaga	- Clasificación envases - Clasificación resto	LIMASA
Antequera	Málaga	- Clasificación envases	CESPA
Mijas	Málaga	- Clasificación resto - Clasificación envases - Compostaje	Ayto. de Mijas
Alcalá de Guadaira	Sevilla	- Clasificación resto - Clasificación envases - Compostaje	Abonos Orgánicos Ibéricos, S.A.
Alcalá del Rio	Sevilla	- Clasificación resto - Clasificación envases - Compostaje	CESPA
Estepa	Sevilla	- Clasificación resto - Clasificación envases- Compostaje	Consortio Medio Ambiente Estepa-Sierra Sur-El Peñón
Bollullos Mitación	Sevilla	-Clasificación envases	Abonos Orgánicos Ibéricos, S.A.
Marchena	Sevilla	- Clasificación resto - Clasificación envases - Compostaje	Manc.Intermuni.Campiña
Utrera	Sevilla	- Clasificación envases - Clasificación resto	UTE ABENGOA S.A.
<i>TOTAL DE EMPRESAS 28</i>		- <i>Clasificación envases (27)</i> - <i>Compostaje (17)</i> - <i>Clasificación resto (17)</i> <i>Tratamiento mecánico-biológico (6)</i>	

Fuente: González, (2013).

1.4. Técnicas de reciclado

Como es sabido el material plástico es difícil de biodegradar, por ello se ha de recurrir a diferentes técnicas como son la reducción, la reutilización, el reciclado (mecánico o químico) y/o la valorización energética, con el objetivo final de recuperar el valor económico y energético que llevan asociados este tipo de residuos.

A continuación, se van a comentar algunas de las principales opciones para el aprovechamiento de los residuos plásticos.

1.4.1. Reutilización

La reutilización es una técnica que consiste en la comprobación, limpieza o reparación, mediante la cual productos o componentes de productos que se hayan convertido en residuos se preparan para que puedan reutilizarse sin ninguna otra transformación previa (Mapama, 2014). Por tanto, mediante esta opción, se conseguiría alargar la vida útil del producto, dando lugar a una reducción de los impactos medioambientales.

1.4.2. Reciclado mecánico

El reciclado mecánico o reciclado secundario consiste en un proceso de valorización que, mediante temperatura y cizalla, convierte un residuo en un material reciclado que puede ser empleado para la misma aplicación o para otra distinta (AIMPLAS, 2016; Al-Salem et al., 2017).

De forma general, el reciclado mecánico se basa en una serie de etapas de troceado, lavado y secado como se esquematiza en la Figura 26. En este proceso la cadena polimérica se mantiene, no produciéndose una ruptura de la misma, salvo la debida a la propia degradación del polímero.

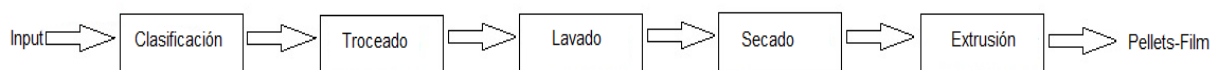


Figura 26: Diagrama de bloques generalizado del reciclado mecánico de plásticos. Fuente: Elaboración propia.

Existen ciertas ventajas de este tipo de reciclado frente a otras, pero la más destacada es que, tras esta operación, se recupera una materia prima de alta calidad que puede llegar a ser utilizada en el mismo sector u otro, dependiendo de la legislación vigente, evitando que el residuo llegue al vertedero.

Pero no todos los plásticos pueden someterse a un reciclado mecánico, debido bien a que están mezclados con otros materiales, por lo que el proceso de separación y limpieza no resultaría rentable o, bien porque estos materiales estén muy degradados.

1.4.3. Reciclado químico

El reciclado químico o reciclado terciario consiste en la obtención de monómeros de partida u otros productos de interés industrial a partir de la ruptura de la cadena polimérica. Esta ruptura puede realizarse añadiendo un agente químico o mediante temperatura (Aimplast, 2016).

En este tipo de reciclado se pueden encontrar numerosas técnicas, algunas de ellas se mencionan a continuación:

- **Solvólisis**

La solvolisis es un tipo de reciclado químico donde se usa un disolvente, teniendo lugar reacciones nucleófilas, entre el disolvente y los enlaces débiles de las cadenas de polímeros, con el objetivo de producir el monómero de la molécula. Las reacciones más importantes son las reacciones de metanólisis, glicólisis e hidrólisis (Salbidegoitia, 2016).

- **Pirólisis**

La pirólisis consiste, de forma genérica, en la descomposición de la materia orgánica por acción del calor y en ausencia de oxígeno (Sharuddin et al., 2016). La descomposición térmica se produce a través de una serie de reacciones químicas, con transferencia de calor y masa.

Los constituyentes se transforman en una fracción sólida, una fracción líquida y una fracción gaseosa (Xue et al., 2017). La fracción sólida es principalmente coque, la fracción líquida puede contener diversos compuestos como alcoholes, cetonas, compuestos fenólicos, alquitranes, ácidos aldehídos y agua y, en la fracción gaseosa, se puede encontrar monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, agua, etano, etileno, benceno y acetileno. Los productos de pirólisis dependen de la materia prima que se esté usando, de la temperatura, ratio de calor, tamaño de partícula y el tiempo de residencia como factores fundamentales.

Los productos que se obtienen en la pirólisis y sus posibles aplicaciones se pueden ver esquematizados en la Figura 27.

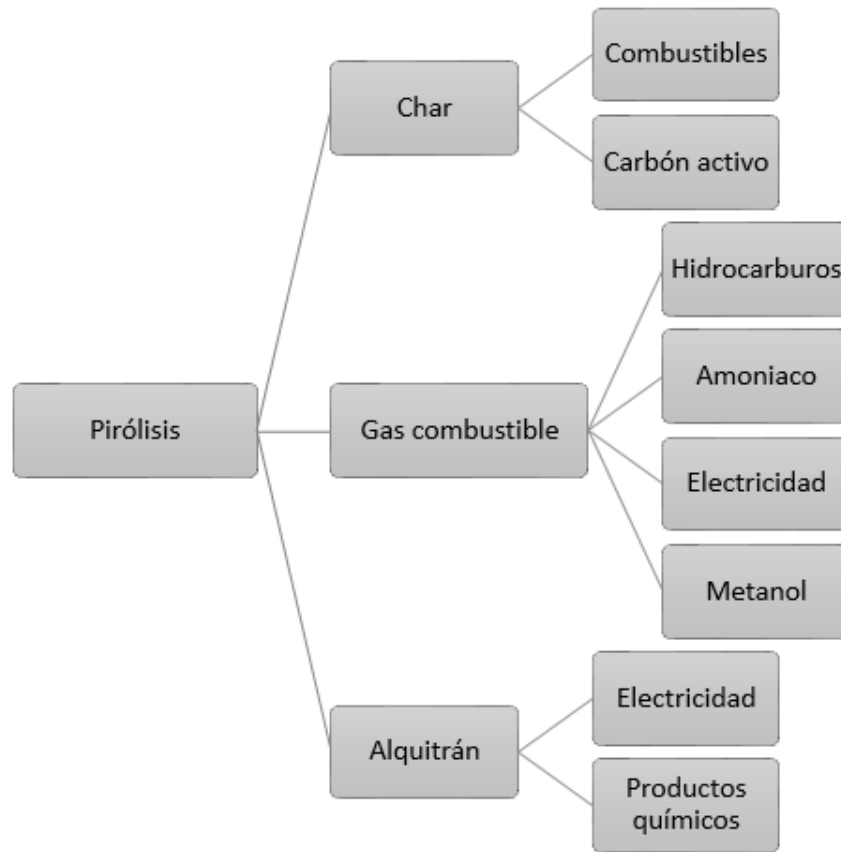


Figura 27: Productos y aplicaciones de la pirólisis. Fuente: Elaboración propia.

Cabe indicar que uno de los grandes problemas de la pirólisis, es que el producto más pesado tras la destilación, ‘cera’, no posee un uso adecuado para su venta (Lovás et al., 2017).

- **Craqueo catalítico**

El craqueo catalítico se basa en el uso de catalizadores en el proceso de pirólisis. El uso de catalizadores permite condiciones de reacción menos estrictas, reduciendo la temperatura y el tiempo de reacción, de tal manera que se reduce el consumo de energía del proceso global. Este proceso permite mejorar la selectividad del producto y de las valiosas sustancias químicas producidas (Ragaert et al., 2017). Hay algunas publicaciones acerca de este tipo de operación para la degradación de los residuos plásticos y la mayoría coincide en el uso de catalizadores ácidos debido a sus propiedades para romper los enlaces C-C de las cadenas poliméricas. La fracción líquida obtenida en procesos de atmósferas inertes con craqueo catalítico, principalmente contienen compuestos aromáticos, como son los fenoles. Estos compuestos aromáticos están principalmente presentes en el PS y también se producen debido a la abstracción del hidrógeno de los hidrocarburos y a las reacciones de ciclación (Salbidegoitia, 2016).

- **Hidrocracking**

Tras el proceso de pirólisis de los residuos plásticos se puede realizar un hidrocracking con el objetivo de mejorar las características del aceite de pirólisis. El hidrocracking es un craqueo catalítico que tiene lugar a un nivel elevado de hidrógeno y a alta presión (200-300 bares), en un rango de temperaturas (350-430 °C) más bajas que los procesos de pirólisis y craqueo catalítico. La presencia de hidrógeno mejora significativamente la calidad del producto, aumentando la relación H/C y disminuyendo la cantidad de aromáticos, en cambio su gran desventaja es el coste del uso de hidrógeno (Ragaert et al., 2017).

Normalmente se suele utilizar catalizadores bifuncionales, los cuales activan el reactivo nucleofílico y el electrofílico a la vez, con el objetivo de imitar los procesos enzimáticos naturales. Uno de estos catalizadores más conocidos son las zeolitas (Fuentes, 2015).

Esta operación da lugar a la formación de productos altamente saturados, por lo que se pueden utilizar como combustible líquido (CEDEX, 2017). Ya que en este proceso se combina la degradación de los plásticos y la reducción de la concentración de aromáticos y heteroátomos por hidrogenación y reacciones de sustitución (Salbidegoitia, 2016).

Las tecnologías con hidrógeno poseen ciertas desventajas, ya que requiere de medidas de seguridad y son costosas, debido al uso de hidrógeno. De tal manera que este tipo de tecnología no se suelen utilizar a escala industrial.

- **Gasificación**

Gasificación es un proceso termoquímico, donde la materia carbonada es transformada en un gas combustible, conocido como gas pobre, que es una mezcla de hidrógeno, metano y monóxido de carbono, con menores proporciones de nitrógeno y monóxido de carbono, mediante una serie de reacciones que ocurren promovidas por altas temperaturas en presencia de un agente gasificante.

Los tipos de gasificación se pueden clasificar según diversos criterios, como se observa en la Figura 28.

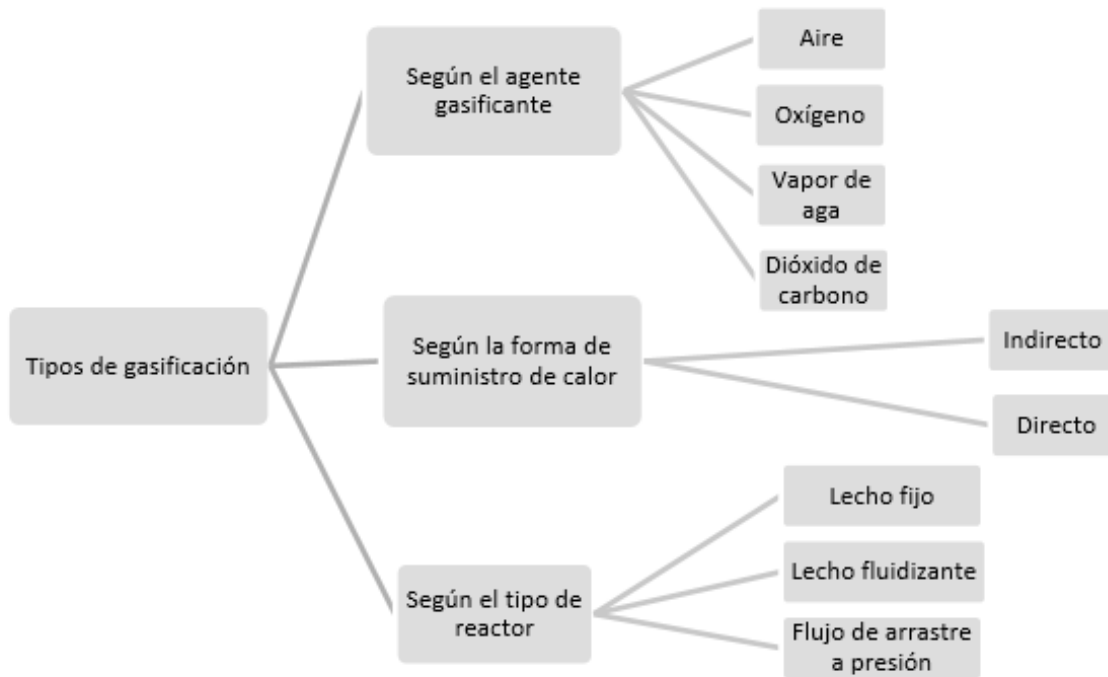


Figura 28: Tipos de gasificación. Fuente: Elaboración propia.

El tipo de gasificante más utilizado es el aire, debido a que es más económico. Además el aire se introduce en defecto del necesario a una combustión completa, por lo que tiene lugar una oxidación parcial (Nogués, 2010).

1.4.4. Valorización energética

La valorización energética o reciclado cuaternario de un residuo se puede definir como cualquier operación cuyo objetivo sea generar energía a partir del mismo, como es el caso de la incineración.

La incineración se trata de un proceso de oxidación térmica, en el que se produce una combustión total del sólido, utilizando exceso de oxígeno. Tras este proceso se obtienen determinados gases de combustión como son, CO_2 , H_2O , O_2 , N_2 del aire empleado para la combustión y otros gases en menor cantidad, que en general son perjudiciales para el medio ambiente (Aimplast, 2016).

También, dentro de la valorización energética, podrían contemplarse algunas de las operaciones de reciclado químico comentadas anteriormente, en la medida que su finalidad sea la obtención de un combustible.

1.4.5. Vertedero

Hasta hace pocos años, el vertedero ha sido la manera más usada para disponer los residuos sólidos. Existen numerosas desventajas del uso de esta medida, pero en especial, en el caso de los plásticos, es el tiempo que tardan en degradarse. También cabe destacar en este tipo de medida la formación de los lixiviados, que originan un importante problema de contaminación de las aguas subterráneas.

1.4.6. Problemática de las técnicas de reciclado

Por último, en este apartado hay que tener en cuenta que existen ciertos factores que influyen en las técnicas de reciclado de materiales poliméricos, que pueden llegar a afectar su viabilidad tanto por motivos técnicos como económicos. Los factores que afectan en mayor proporción se enumeran a continuación:

- **Deterioro debido a su uso**

En este caso los materiales plásticos pueden llegar a perder sus propiedades debido a la degradación que sufren durante su vida útil. La degradación con mayor relevancia en este tipo de materiales es la oxidación, pero también pueden deteriorarse debido a la aparición de ramificaciones o a la formación de entrecruzamientos.

- **Incompatibilidad de las diferentes tipologías de plástico**

Este problema es especialmente importante en el reciclado de los residuos procedentes de la fracción no selectiva de los RSU.

Existen numerosas causas de incompatibilidad entre las que destacan la diferencia del rango de fusión, la naturaleza química o las impurezas que presentan estos materiales.

En la Tabla 5, se presentan las diferentes compatibilidades de los materiales plásticos. Para el caso del polietileno (PE), la única compatibilidad total es con el polipropileno (PP), mientras que éste es incompatible con casi todos los demás tipos de plásticos; en el caso del polietilentereftalato (PET) es compatible con más polímeros, como el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), el acrilonitrilo estireno acrilato (ASAM), el polibutileno tereftalato (PBT), el policarbonato (PC) y el estireno acrilonitrilo (SAN) y, por destacar, la poliamida (PA) es incompatible total o parcialmente con todos los tipos de plásticos presentados en la tabla 5.

Tabla 5: Compatibilidad de los diferentes materiales plásticos

	ABS	ASA	PA	PBT	PC	PE	PET	PMMA	POM	PP	PS	PVC	SAN
ABS	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+
ASA	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+
PA	-	-	+	-	0	-	-	-	-	-	-	0	-
PBT	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	0	+
PC	+	+	0	+	+	-	+	+	0	-	-	0	+
PE	0	0	0	0	-	+	0	0	0	+	0	-	0
PET	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-	-	0	+
PMMA	+	+	-	-	+	-	-	+	0	-	-	-	+
POM	-	-	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-	-
PP	0	0	-	0	0	-	0	0	0	+	0	-	0
PS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
PVC	+	+	0	0	0	-	0	+	+	-	-	+	+
SAN	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+

+: Totalmente compatible -: Parcialmente compatible 0: Incompatible

Fuente: Parres, (2005).

3. Diferencias con el material virgen

Las diferencias más relevantes entre un plástico reciclado y uno virgen, son sus propiedades y el precio. Con respecto a las propiedades, los materiales reciclados representan desventajas ya que su calidad es inferior, mientras que el precio de éstos es una ventaja.

El precio tanto de la granza virgen como de la reciclada puede variar dependiendo tanto del precio de la materia prima (petróleo), como de la complejidad del proceso de producción.

Según Plastics Information Europe (2016-2020), el precio de granza virgen para film de distintos polímeros como el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno de alta densidad (HDPE) y el polipropileno (PP) han evolucionado de manera conjunta en los últimos años con algunos picos de descenso importantes, principalmente en Julio de 2012 y Enero-Febrero de 2015. Durante el año 2016 los precios se mantuvieron más estables e igualmente ocurre en

2017. Si atendemos al tipo de polímero, las granzas más caras son las de film polietileno de baja densidad (LDPE) y la de film polipropileno (PP) copolímero, que se sitúan actualmente en 1,42 €/kg, mientras que las más baratas son las de film polietileno de alta densidad (HDPE) y film polipropileno (PP) homopolímero, que cuesta en torno a 1,39 €/kg.

Con respecto al precio de granza reciclada de film de polietileno de baja densidad (LDPE) a nivel europeo, éste se ha mantenido bastante estable en los últimos años. Atendiendo al tipo de granza, la más cara ha sido hasta ahora la natural, y conforme tiene más color va disminuyendo su precio. Actualmente la granza natural cuesta en torno a 0,97 €/kg, mientras que la granza de colores oscuros baja su precio hasta los 0,74 €/kg aproximadamente. Según la propia organización, la granza natural es más cara porque permite añadir los aditivos y tintes que cada empresa necesite. En comparación con el precio de la granza de polietileno de baja densidad (LDPE) virgen, la reciclada resulta mucho más barata, por lo que el reciclaje de plásticos fabricados con este polímero permitiría abaratar notablemente los costes de la materia prima para fabricar nuevos plásticos (Plastics Information Europe).

Si se analiza los mismos datos a nivel nacional como se refleja en la Tabla 6, según ANARPLA en España la granza reciclada natural del polietileno de baja densidad (LDPE) se vende a unos 0,911 €/kg, y su precio se ha mantenido bastante estable en los últimos años, siendo una de las granzas más cara igual que ocurre a nivel europeo, pero aun así bastante más barata que el mismo tipo de granza virgen, cuyo precio ronda entre 1,440 y 1,530 €/kg. Al igual ocurre con el HDPE reciclado, cuyo valor ronda entre 0,755 y 0,936 €/kg dependiendo de la tipología, en cambio la granza virgen de este polímero es bastante más cara con precios entre 1,435 y 1,505 €/kg. Estas diferencias de precio se mantienen para el resto de polímeros como el PP y PS. También en España la granza de color y la granza negra presentan un precio muy inferior a la granza natural, en torno a 0,76 €/kg. Podría decirse a nivel general que los precios de granza reciclada en Europa y en España son muy similares, aunque dependen mucho de la situación económica del país como del precio de la materia prima (petróleo).

Tabla 6: Precios de la granza virgen y reciclada para diferentes tipologías de plástico en diciembre de 2015.

Material	VIRGEN		RECICLADO	
	Grado	(€/kg)	Grado	(€/kg)
PE	PE primera	1,440	LDPE natural	0,911
	PE lineal octeno	1,530	LDPE color	0,732
	PE lineal bucteno	1,460	LDPE negro	0,762
	HDPE soplado	1,435	HDPE natural	0,936
	HDPE inyección	1,505	HDPE color	0,755
			HDPE negro	0,762
PP	PP homopolímero	1,280	PP natural	0,848
	PP copolímero	1,305		
PS	PS alto impacto	1,350	PS blanco	0,923
	PS cristal	1,250	PS negro	0,865

Fuente: ANARPLA, (2017).

Bibliografía

Aimplas (2020). Reciclado de materiales plásticos. Módulo 1: Introducción a los residuos plásticos y sus residuos. Caracterización de materiales plásticos. Instituto Tecnológico del Plástico, Aimplas. Paterna.
<https://www.aimplas.es/plasticsacademy/convocatoria/reciclado-de-materiales-plasticos-8a-edicion/>

Al-Salem, S.M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., Dutta, A. (2017). A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). Journal of Environmental Management. 197, 177-198.

ANAIP. (2017). La Estrategia de Plásticos de la Comisión Europea, visión de la industria: Claves para fomentar el uso de material reciclado post-consumo y casos de éxito. Recuperado de: <https://bem2017.basqueecodesigncenter.net/wp-content/uploads/2017/09/P5-MariCarmenDelAmo.pdf>

Asociación Nacional de Recicladores de Plástico (2017, Noviembre 2). ANARPLA. Recuperado de <http://anarpla.com/>.

Asociación Nacional de Recicladores de Plástico (2017, Noviembre 18). Precios. Recuperado de <http://anarpla.com/>.

Cicloplast (2009). Resultados Informes Anuales Cicloplast. Evolución Reciclado plásticos España 1999-2009. Recuperado de: <http://www.cicloplast.com/index.php?accion=actividades&subAccion=estudios-estadisticos&actopc=45>

Cicloplast (2015). Resultados Informes Anuales Cicloplast Evolución Reciclado plásticos España, 2015. Recuperado de: <http://www.cicloplast.com/index.php?accion=actividades&subAccion=estudios-estadisticos&actopc=45>

Cicloplast y Anarpla (2017). Cifras y datos clave de los plásticos y su reciclado en España. Datos 2017. Recuperado de: http://www.cicloplast.com/ftp/cifras_datos_clave_plasticos_y_su_reciclado_en_espana.pdf

Comisión Europea (2015). Comunicación de la comisión al parlamento europeo, al consejo, al comité económico y social europeo y al comité de las regiones. Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular.

Cristán, A., Ize, I., Gavilán, A. (2003). La situación de los envases de plástico en México. *Gaceta Ecológica*. 69, 67-82.

Fuentes, E.G. (2015). Diseño de catalizadores bifuncionales para el proceso de hidrocrqueo de poliestireno en fase líquida aplicado a la valorización de residuos plásticos. Tesis doctoral, Universidad del País Vasco. País Vasco.

González, J.M. (2013). Análisis, diseño, optimización e implementación de un nuevo modelo de compras basado en las compras transversales (TFG). Escuela técnica superior de ingenieros en Barcelona, Barcelona.

González, M.D., Mayorga, N.E. (2017). Aprovechamiento y Clasificación de Residuos Plásticos para la elaboración de materia prima Base. (Tesis Doctoral). Universidad de Guayaquil.

Greenpeace, 2019. Reciclar no es suficiente. La gestión de residuos de envases plástico en España.

Hoorweg, D., Bhada-Tata, P. (2012). What a waste: a global review of solid waste management. Urban Development and Local Unit of the World Bank, Washington DC, USA. 15, 1–116.

D., Bhada-Tata, P., Kennedy, C. (2013). Environment: Waste production must peak this century. *Nature*. 502.

Instituto Nacional de Estadística (2015). Estadísticas sobre la Recogida y Tratamiento de residuos. Estadísticas sobre generación de residuos.

Instituto Nacional de estadística (2017, Octubre 15). DIRCE. Recuperado de <http://www.ine.es/dynt3/inebase/es/index.htm?padre=51&dh=1>.

Lovás, P., Hudec, P., Jambor, B., Hájeková, E., Hornáček, M. (2017). Catalytic cracking of heavy fractions from the pyrolysis of waste HDPE and PP. *Fuel*. 203, 244–252.

Martín, A. (2010, Abril 14). La contribución de los materiales plásticos al desarrollo sostenible. I Congreso de estudiantes de Ingeniería Química de la UA. Plastics Europe, Alicante.

Ministerio de Agricultura y Pesca. Alimentación y Medio Ambiente (2017, Noviembre 10). Prevención y gestión de residuos. Recuperado de <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/default.aspx>.

Ministerio de Agricultura y Pesca. Alimentación y Medio Ambiente (2017, Noviembre 27). CEDEX. Reciclado de plásticos en España. Recuperado de <http://www.cedexmateriales.es/catalogo-de-residuos/37/residuos-plasticos/gestion-del-residuo/valorizacion-material/250/reciclaje-quimico.html>.

Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio ambiente (2014). Programa estatal de prevención de residuos. Recuperado de: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-estrategias/Planes-y-Programas.aspx>

Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio ambiente. Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) 2016-2022. Recuperado de: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-estrategias/Planes-y-Programas.aspx>

Ministerio de Medio Ambiente (2012). Generación y gestión de residuos de competencia municipal. Recuperado de: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-estrategias/Planes-y-Programas.aspx>

Ministerio para la Transición Ecológica (2017). Memoria anual de generación y gestión de residuos de competencia municipal. Recuperado de: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/Memoria-anual-generacion-gestion-residuos.aspx>

Nogués, F.S., García-Galindo, D., Rezeau, A. (2010). Energía de la Biomasa. Prensas Universitarias de Zaragoza. 1, 557.

NTE (Norma técnica ecuatoriana). Disposición de desechos plásticos post-consumo. Descriptores: Protección ambiental y sanitaria, seguridad, desechos y plásticos post-consumo, requisitos.

Parres, F.J. (2005). Investigación de las variables limitantes en la recuperación de residuos de poliestireno procedentes del sector envase. (Tesis doctoral). Universidad politécnica de Valencia. Valencia.

Plastics Information Europe. (Acceso restringido a socios). Recuperado de <https://pieweb.plasteurope.com/>.

PlasticsEurope (2011). Análisis de la producción, la demanda y la recuperación de plásticos en Europa en 2010. Recuperado de: <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/327-plasticos-situacion-en-2011>

PlasticsEurope (2012). Plásticos – Situación en 2012 Análisis de la producción, la demanda y de la recuperación de plástico en Europa en 2011. Recuperado de: <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/322-plasticos-situacion-en-2012>

PlasticsEurope (2015). An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics - the Facts 2015. Recuperado de: https://www.plasticseurope.org/application/files/3715/1689/8308/2015plastics_the_facts_14122015.pdf

PlasticsEurope (2016). An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics - the Facts 2016. Recuperado de: <https://www.plasticseurope.org/application/files/4315/1310/4805/plastic-the-fact-2016.pdf>

PlasticsEurope (2017). Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos de plásticos en Europa. Plásticos situación en 2017. Recuperado de: <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/363-plasticos-situacion-en-2017>

PlasticsEurope_a (2019). Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos de plásticos en Europa. Plásticos situación en 2019. Recuperado de: <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/2511-plasticos-situacion-en-2019>

PlasticsEurope_b (2019). An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics - the Facts 2019. Recuperado de: <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/1804-plastics-facts-2019>

PlasticsEurope (2020). An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics - the Facts 2020. Recuperado de: <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/4312-plastics-facts-2020>

Plaza, G., Pacheco, O. (2000). Propuesta de gestión integral de residuos en la Provincia de Salta. Importancia energética y ambiental. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. 4, 169-174.

Ragaert, K., Delva, L., Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 69, 24-58.

Salbidegoitia, J.A. (2016). Alternative catalytic processes for the valorization of plastics wastes to fuels. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad del País Vasco.

Sharuddin, S.F., Abnisa, F., Daud, W.M.A.W., Aroua, M.K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*. 115, 308–326.

Xue, Y., Johnston, P., Bai, X. (2017). Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics. *Energy Conversion and Management*. 142, 441–451.

Zero Waste Europe (November, 2018). Changing trends in plastic waste trade. Plastic waste shipments report. Recuperado de: www.zerowasteurope.eu.

PIRÓLISIS

ÍNDICE

2. Pirólisis	75
2.1. Clasificación de los procesos de pirólisis	76
2.2. Productos de pirólisis.....	77
2.3. Factores que influyen en el proceso de pirólisis.....	81
2.3.1. Tipo de reactor	81
2.3.2. Temperatura	84
2.3.3. Velocidad de calentamiento	84
2.3.4. Tiempo de residencia	84
2.3.5. Tipo de residuos plásticos	85
2.3.6. Catalizadores	85
2.4. Mecanismos de reacción.....	85
2.5. Estado del arte de la pirolisis térmica de residuos plásticos.....	87
2.5.1. Producción de productos según la materia prima	87
2.5.2. Producción de productos según las condiciones de operación	92
2.5.3. Tipo de reactor	94
Bibliografía	98

2. Pirólisis

El reciclado químico consiste en someter el residuo plástico a una serie de procesos a altas temperaturas. A través de estos procesos, las largas cadenas de polímeros se rompen en los monómeros que las forman. Estos monómeros pueden ser utilizados para diversas aplicaciones como es la producción de nuevos materiales plásticos o como combustible.

El reciclaje químico puede realizarse mediante una serie de procesos distintos, entre los cuales, los más destacados son los basados en despolimerización, aunque hay muchos otros, tal y como se puede observar en la Figura 29.

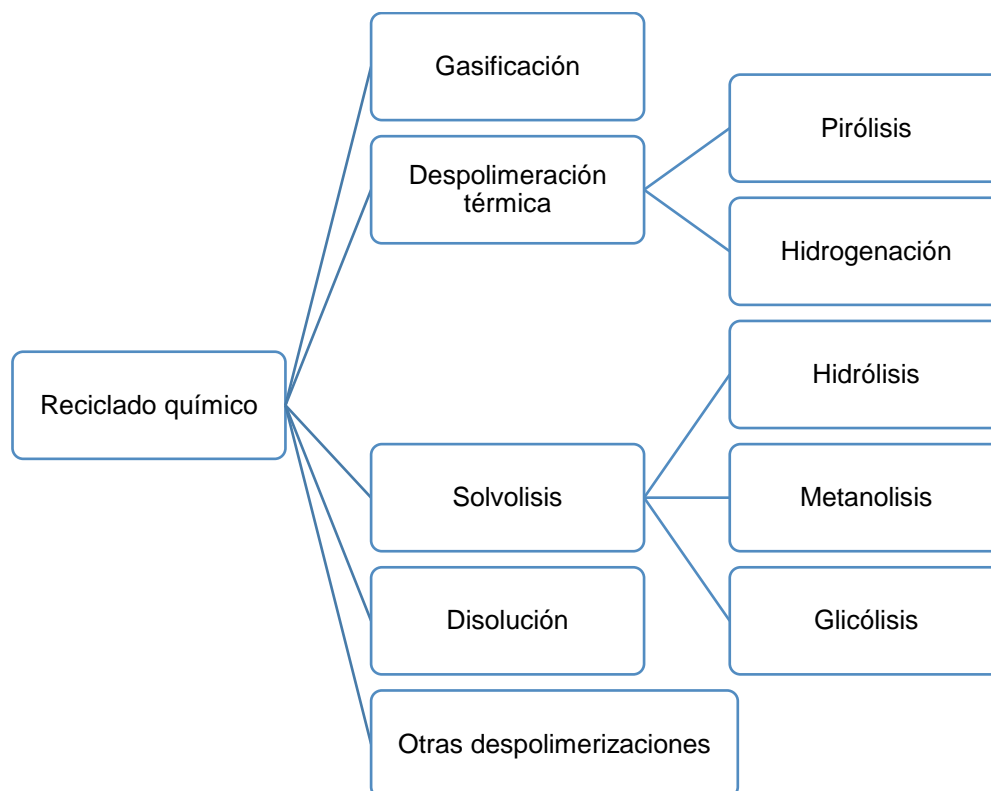


Figura 29: Tipos de reciclado químico. Fuente: Elaboración propia.

El proceso de craqueo térmico, consiste en la ruptura de las cadenas por aporte de calor, normalmente a unas temperaturas de 500 y 800°C, en ausencia de oxígeno. En este proceso se suele usar como producto de reacción una mezcla heterogénea de hidrocarburos.

La palabra pirólisis está formada por dos términos de procedencia griega: *pyro* que significa calor y *lisis* que significa ruptura. El proceso de pirólisis consiste en la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno u otros reactivos. La descomposición térmica se produce a través de una serie de reacciones químicas, que provocan la ruptura de las largas

cadena de polímeros, para obtener pequeñas moléculas y monómeros de carbono (Chua et al., 2019).

Durante este proceso de descomposición ocurren cientos de reacciones químicas. Para que el resultado de dichas reacciones sea satisfactorio, hay que ajustar una serie de factores que influyen en este proceso, como son la temperatura, el tiempo de residencia del material, la velocidad de calentamiento, la composición del polímero inicial y la presencia de humedad o elementos tóxicos.

Los constituyentes se transforman en una fracción sólida, una líquida y una gaseosa. La fracción sólida o char es principalmente un residuo carbonoso; la fracción líquida puede contener diversos compuestos como alcoholes, cetonas, compuestos fenólicos, alquitranes, ácidos aldehídos y agua; por último, en la fracción gaseosa se puede encontrar monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, agua, etano, etileno, benceno y acetileno. Los productos de pirólisis dependen del polímero que se esté usando, de la temperatura, velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia como factores fundamentales.

A continuación en el apartado 2.1, se clasificará los diferentes tipos de pirólisis.

2.1. Clasificación de los procesos de pirólisis

La literatura científica ofrece diferentes clasificaciones para los distintos procesos de pirólisis. La primera clasificación se basa en la distinción entre pirólisis térmica y pirólisis catalítica (Contreras, 2014).

- Pirólisis térmica, es un proceso endotérmico en el cual son necesarias temperaturas elevadas, en un rango de 300 a 550°C dependiendo del polímero (Cunliffe et al., 2003)
- Pirólisis catalítica, sigue el mismo procedimiento de degradación que la pirólisis térmica pero con la adición de un catalizador, disminuyendo así las temperaturas y tiempos de pirólisis (Xue et al., 2017). Además presenta cierta selectividad de productos en el rango C₅-C₁₂ y un mayor rendimiento de la fracción gaseosa (Scheirs y Kaminsky, 2006).

Otro tipo de clasificación se basa en las condiciones de operación y se incluyen en este grupo la pirólisis convencional, pirólisis rápida y pirólisis Flash (Demirbas, 2004). En la Tabla 7 se presenta las características principales de estos tipos de pirólisis.

Tabla 7: Parámetros de operación para los diferentes tipos de pirólisis

	Pirólisis Convencional	Pirólisis Rápida	Pirólisis Flash
Temperatura (K)	550-950	850-1250	1050-1300
Velocidad de calentamiento (K/s)	0,1-1	10-200	>1000
Tamaño de partícula (mm)	5-50	<1	<0,2
Tiempo de residencia (s)	450-550	0.5-10	<0,5

Fuente: Demirbas, (2004).

Como se refleja en la Tabla 7, el proceso de pirólisis rápida se realiza a altas temperaturas y tiempo de residencia cortos, el proceso convencional también llamado pirólisis lenta emplea condiciones de operación contrarias a la pirólisis rápida, ya que su velocidad de calentamiento es lenta y, por último, la pirólisis flash sigue prácticamente las mismas condiciones de operación de la pirólisis rápida a excepción de su alta velocidad de calentamiento.

2.2. Productos de pirólisis

Los productos más importantes que se obtienen en este tipo de proceso termoquímico son tres:

- Fracción sólida, que se basa en carbono o coque.

Esta fracción sólida es conocida como char o residuo carbonoso. Está formada por los sólidos orgánicos que no reaccionaron durante la pirólisis, la materia inorgánica que se transformara en cenizas y el residuo sólido producido tras la descomposición térmica de los compuestos orgánicos (Bridgwater, 2003.).

- Fracción líquida, que se basa en alquitranes o aceites.

Esta fracción condensable está compuesta de una mezcla compleja de hidrocarburos oxigenados (Demirbas, 2002). Esta fracción contiene cierta cantidad de agua que está relacionada con la cantidad de humedad del polímero a pirolizar.

- Fracción gaseosa

Este tipo de fracción está formada por CO, CO₂, CH₄ y H₂ y diferentes hidrocarburos ligeros como el C₂H₆ (Fernández, 2010).

Tanto la cantidad como la presencia de cada tipo de fracción dependen directamente de los tipos de compuestos que se van a pirolizar, así como de los parámetros de trabajo de este proceso (Banu et al., 2020).

Cada una de estas fracciones va destinada a diferentes aplicaciones. El char suele usarse como fuente de energía en hornos de diferentes industrias. La fracción gaseosa se usa como combustible y en el caso que ésta posea un alto contenido en hidrógeno se puede emplear en diversos procesos de hidrotreatmento. Por último la fracción líquida es destilada, con el objetivo de obtener diferentes aceites que se usan de manera directa como combustible de alta eficiencia energética, para motores, turbinas, calderas, hornos o centrales termoeléctricas, en diferentes aplicaciones como son la calefacción, calor industrial, electricidad, cogeneración y combustible para transporte entre otras aplicaciones (San Miguel y Gutiérrez, 2015). Además existen ciertas aplicaciones indirectas como puede ser como sustrato de gasificación o como materia prima en refinerías convencionales.

El aceite de pirólisis es el producto en el que está centrado esta Tesis Doctoral. Este aceite es un líquido de color pardo y un olor similar al ahumado, cuya apariencia es homogénea.

Las ventajas principales de los aceites obtenidos a partir de biomasa son sus características de densidad energética y su estado líquido, que permiten su uso en motores de alta eficiencia energética, pero actualmente este producto no tiene éxito en el mercado comercial debido a su elevado coste de producción y a la calidad del combustible que es inferior a la de los combustibles derivados del petróleo. La mayoría de estos bioaceites son obtenidos a partir de biomasa, pero cada vez más se usan procesos de pirólisis térmica para obtener aceites a partir de polímeros.

Las características fundamentales de un aceite obtenido de la pirólisis de residuos plásticos de polietileno (PE), se enuncia en la Tabla 8, comparándolas con las que poseen otros combustibles líquidos convencionales. Cabe destacar:

- Cantidad de humedad que se encuentra en esta tipología de aceite es menor del 0,1 % (Chen et al., 2017) que procede en su mayoría de la humedad inicial del producto a pirolizar y del agua que se forma en las reacciones de pirolisis. La presencia de una gran cantidad de humedad es perjudicial en cuanto a la aplicación como combustible ya que reduce su poder calorífico, reduce su temperatura de combustión, incrementa la de ignición y da lugar a la formación de inquemadores.

- Acidez y compatibilidad de materiales, el pH de este producto es casi neutro, lo que favorece la compatibilidad con diversos materiales (Chen et al., 2017).
- El análisis elemental suele rondar entre un 85 % de Carbono, un 15 % de Hidrógeno, < 1% de Nitrógeno y la presencia de oxígeno y azufre suele ser nula (Kunwar et al., 2016).
- El peso molecular medio del aceite de pirólisis del polietileno es aproximadamente 182 g/mol, según los investigadores Rahman et al., (2018).
- El poder calorífico ronda en torno a 43,2-45,4 MJ/kg, este alto valor se debe fundamentalmente a la baja concentración de oxígeno y agua (Chen et al., 2017).
- La viscosidad es aproximadamente 5,46 CP (Chen et al., 2017, este valor tan alto, dificulta su bombeo e inyección. Para solucionar este inconveniente se suele precalentar el aceite o añadir disolventes polares.
- La temperatura de inflamación de estos aceites suele rondar los 90°C (Miskolczi et al., 2006).
- Estabilidad química, térmica y envejecimiento, las propiedades combustibles de este producto cambian con el tiempo debido a su inestabilidad química, ya que se producen reacciones de envejecimiento como son la esterificación entre grupos carbonilo e hidroxilo, esterificación entre grupos carboxilos y carbonilos o recombinación por reacción entre hidrocarburos insaturados. Para reducir esta inestabilidad se puede añadir disolventes polares.
- La composición química puede variar en función de la tipología de residuo o de las condiciones de operación, pero los compuestos más habituales son alquenos y alcanos (Kusch, 2016), con el rango de número de carbonos de C₄ a C₂₈ (Rahman et al., 2018).
- Los aceites de pirólisis de residuos plásticos suelen necesitar una temperatura mayor que los combustibles convencionales para su ignición, por ejemplo el aceite de PP se autoinflama alrededor de los 374 °C (Zhao et al., 2018).
- La solubilidad del aceite de pirólisis de los residuos plásticos en agua es nula.

Tabla 8: Características del aceite de pirólisis de un residuo plástico comparado con otros combustibles líquidos convencionales.

		Aceite de pirólisis de PE	Fueloil pesado	Diésel	Biodiesel	Etanol (100%)
Contenido en humedad (wt %)		<0,1	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05
pH		6,5-7,4	-	-	-	-
Densidad (kg/m³)		806-846	950	820-860	860-900	794
Análisis elemental (%masa base seca)	C	85,1	85	84-87	75-80	52,2
	H	15,5	11	15-32	12-15	13,1
	N	0,4	0,3	<0,1	<0,1	-
	O	0	1,0	<0,1	10-11	34,7
	S	0	1,5-2,5	<0,001	<0,001	-
Peso molecular medio (g/mol)		182	Aprox. 500	Aprox. 200	Aprox. 250	46,07
Poder calorífico superior (MJ/kg)		43,2-45,4	40	45	36	30
Densidad energética (GJ/m³)		-	38	38	31	24
Viscosidad a 40°C (cP)		2,96-5,46	180	2-5	3,5-5,0	1,2
Temperatura de inflamación (°C)		90	90	60	150	12,8
Temperatura de autoignición (°C)		374*	290	260	180	365
Solubilidad en agua		No	No	No	No	No
Referencias		Chen et al., (2017); Kunwar et al., (2016); Rahman et al., (2018); Miskolczi et al., (2006); Zhao et al., 2018 San Miguel y Gutiérrez, (2015), Khan et al., (2016).				

*Aceite obtenido de la pirólisis de PP.

2.3. Factores que influyen en el proceso de pirólisis

Como se ha comentado anteriormente, en un proceso de pirólisis se obtienen tres fracciones de productos diferentes: fracción gas, líquida y sólida. La proporción en la que se produce cada una de estas fracciones y la composición de las mismas depende de una serie de factores que se van a comentar brevemente a continuación.

2.3.1. Tipo de reactor

El tipo de reactor en estos procesos es una variable a tener en cuenta, ya que condiciona los rangos de operación que se pueden usar, por lo que establece la obtención de diferentes productos. En bibliografía existen una gran cantidad de trabajos de pirólisis donde se emplean diferentes tipos de reactores. Entre los tipos de reactores más utilizados se encuentran los siguientes:

- **Reactor discontinuo**

Este tipo de reactores trabajan por ciclos, introduciendo el residuo polimérico antes de que comience el proceso de pirólisis, se pone a punto las condiciones de reacción y las condiciones de descarga y, tras un tiempo residencia, se genera el producto y así sucesivamente tras las diferentes cargas.

Este reactor opera en estado no estacionario y son los reactores más usados en investigación para diferentes tipos de polímeros como es el polietileno (Shah et al., 2005, Serrano et al. 2003; Ballice et al., 1998; Cozzani et al., 1997) o mezclas de diferentes polímeros (Bhaskar et al., 2005; Bhaskar et al., 2004; Williams et al., 1999). En esta tesis doctoral se usara este tipo de reactor.

- **Reactor semicontinuo**

Este tipo de reactor es una variación del reactor discontinuo por lo que opera en régimen no estacionario. Éste puede tener algunos elementos en continuo y otros en discontinuo. Se puede añadir la materia prima y retirar el producto, de forma intermitente o de forma continua. El sistema de reacción puede ser homogéneo o heterogéneo, es decir, de una sola fase o multifásico.

El reactor semicontinuo es posiblemente uno de los tipos de reactores que más se utilizan en la industria química, ya que permite diferentes operaciones como son:

- Controlar las concentraciones y mejorar la selectividad

- Controlar la temperatura
- Evitar la toxicidad de la materia prima
- Evitar la acumulación de reactantes
- Similar al estado estacionario (reactores continuos) a escala de laboratorio.

○ **Reactor continuo**

Este tipo de reactores trabajan siempre en estado estacionario, por lo que las variables de estado en cada punto del sistema no cambian con el tiempo.

Este tipo de reactores se utilizan para grandes producciones (escala industrial) ya que son más seguros (Zadgaonkar, 2006; Lee, 2006), mientras que para escalas más pequeñas se suelen utilizar los reactores discontinuos debido a que son más flexibles (Williams y Williams, 1997; Miranda et al., 2001; Serrano et al., 2001).

En la Tabla 9 se presenta las ventajas y desventajas de operar en continuo o discontinuo de una manera resumida.

Tabla 9: Ventajas y desventajas de trabajar en reactores continuo y discontinuo.

Reactores discontinuos	Reactores continuos
Mejor para pequeños volúmenes de producción	Mejor para grandes volúmenes de producción
Más flexible en operaciones multiproducto	
Coste inicial bajo	Coste inicial alto
Fácil de parar y limpiar	
Es necesario un tiempo de parada para cada carga	No es necesario ningún tiempo parada para cada carga
Coste de operación alto	Coste de operación bajo
Estado no estacionario, es más difícil de conseguir un producto uniforme	Estado estacionario, es fácil de conseguir un producto uniforme

Fuente: Cunill et al., (2010).

Existen ciertos factores que hay que tener en cuenta para decidir qué tipo de lecho usar, como son el control de temperatura, el tamaño de partícula, el tipo de contacto sólido-fluido o el tiempo para la desactivación del catalizador que se utilice.

A continuación se describirán cada tipo de lecho.

- **Reactor de lecho móvil**

Las partículas sólidas pueden moverse en contracorriente o en flujo cruzado respecto a la corriente de fluido reactante. Si no existen zonas muertas, el lecho móvil tiene las características de un lecho fijo y las ventajas de un reactor con gradiente axial de concentración. Normalmente se suelen obtener elevadas conversiones y una buena selectividad. Estos reactores son adecuados para trabajar en régimen adiabático, utilizando el catalizador como agente de calefacción, en especial con reacciones endotérmicas. El lecho móvil es útil cuando el catalizador sufre desactivación rápida y puede ser regenerado de forma continua (Onwudili et al., 2018).

- **Reactor de lecho fijo**

En este tipo de reactor las partículas sólidas se encuentran inmovilizadas, es decir en contacto unas con otras, normalmente estas partículas sólidas son grandes (>1mm).

Éstos suelen operar en condiciones adiabáticas, por lo que es necesario controlar los sobrecalentamientos cuando tienen lugar reacciones exotérmicas (Bagri y Williams, 2002)

- **Reactor de lecho fluidizado**

Un lecho fluidizado es un lecho de partículas sólidas en suspensión por efecto del flujo ascendente de un fluido.

Una de las características de los lechos fluidizados es la intensa mezcla del sólido. Normalmente se trabaja de forma isoterma, incluso en reacciones exotérmicas (Arena et al., 2006)

Estos se suelen utilizar cuando se requieren altos coeficientes de transferencia de calor o cuando se produce una rápida desactivación del catalizador. Especialmente adecuados para reacciones muy exotérmicas o aquellas que requieren un control de temperatura exhaustivo (Santamaría, 1999).

Debido a todas las características anteriores, el reactor de lecho fluidizado es muy usado en procesos de degradación de polímeros, además de que poseen una gran versatilidad a la hora de trabajar con mezclas de materiales poliméricos. Otros investigadores han realizado sus estudios en este tipo de reactores para diversos polímeros (Hernández et al., 2007a; Green et al., 2004; Mastral et al., 2003; Arena et al., 2000).

Hay que tener en cuenta que estos tipos de reactores también presentan ciertas desventajas, como es el manejo de gran cantidad de material inerte (arena), lo que podría dar lugar a que en el proceso de pirólisis se adhieran las partículas inertes al material fundido (en este caso plástico). Otros de los posibles inconvenientes es la posible aparición de zonas muertas en el lecho o la limitación del tiempo de residencia.

2.3.2. Temperatura

La temperatura es una de las variables más importantes en un proceso de pirolisis. Esto es, afecta, de manera relevante, a la generación de cada tipo de fracción (Irawan et al 2019). Cuanto mayor es la temperatura de pirolisis mayor será el craqueo producido, por lo que se favorecerán los productos volátiles frente al resto de compuestos generados.

De manera general para todos los tipos de polímeros, se distinguen ciertas distribuciones de temperaturas para cada fracción:

- De 220 a 330°C, la fracción mayoritaria obtenida es la fracción sólida puesto que la descomposición del material tiene lugar en una baja extensión.
- De 330 a 450°C, la fracción líquida posee un mayor rendimiento.
- A temperaturas superiores a 500°C, la fracción gaseosa posee un mayor rendimiento.
- A temperaturas próximas a los 700°C, la fracción sólida posee un mayor rendimiento.

En este factor hay que tener en cuenta la cantidad de humedad que posee la materia prima, puesto que dependiendo de esta cantidad, el proceso de pirólisis se realizará a diferente temperatura estimada, para evaporar el agua (Irawan et al 2019).

2.3.3. Velocidad de calentamiento

Con este parámetro se puede clasificar el tipo de pirólisis en lenta, rápida o flash como se comentó en el apartado 2.1. En la pirólisis lenta los tiempos de reacción son de horas o días, esto es, la velocidad de calefacción es del orden de °C/min o incluso °C/h. En este caso, la fracción sólida aumenta su rendimiento descendiendo el de gases y líquidos. En la pirólisis flash se emplean velocidades de calefacción superiores a 250 °C/s y se favorece la formación de productos líquidos y gaseosos. Por último, la pirólisis rápida posee características intermedias entre los otros dos tipos de pirólisis (Demirbas, 2004).

2.3.4. Tiempo de residencia

El tiempo de residencia se define como el tiempo en que los volátiles generados están en el interior del reactor.

Durante el tiempo de residencia, se pueden dar lugar numerosas reacciones, que modifican los diferentes productos obtenidos. De manera que si el tiempo de residencia aumenta, aumenta el rendimiento de los productos sólidos y gaseosos mientras que el rendimiento de los productos líquidos disminuye (Aracil Sáez, 2008; Hernández et al., 2006; Aguado et al., 2007; Miller et al., 2005; Ludlow-Palafox y Chase, 2001).

2.3.5. Tipo de residuos plásticos

Una de las grandes ventajas del proceso de pirólisis con respecto al reciclado mecánico, es que no necesario una clasificación intensa del material de partida, mientras que en el reciclado mecánico la mayoría de los plásticos no son compatibles entre sí.

El tipo de producto pirolizado depende de la composición y estructura química del material a pirolizar. Es decir dependiendo del tipo de mezcla se obtendrá un rendimiento y una composición de la fracción líquida diferente, tal y como se podrá ver en el apartado 3.5.

2.3.6. Catalizadores

La pirolisis se puede clasificar en térmica o catalítica dependiendo de si se usan o no catalizadores. Los catalizadores influyen en los diferentes mecanismos de reacción, dando lugar en la mayoría de los casos a la aceleración de la descomposición de los compuestos (Xue et al., 2017).

En numerosas investigaciones se emplean, debido a una serie de ventajas como es la rapidez de degradación, las bajas temperaturas de operación, menos cantidad de energía necesaria o la calidad de los productos. Pero, el uso de catalizadores, también posee desventajas como es la necesidad de la regeneración del catalizador debido a la formación del char (Al-Salem et al., 2017).

Según la literatura científica, en general, el uso de catalizadores en la pirólisis de plásticos, disminuye el tiempo de residencia y la temperatura, aumentando la selectividad (Mendoza, 2016; Panda, 2011). Por lo que si se hace una elección óptima del catalizador, se pueden obtener mayor cantidad de bioaceite y una mayor calidad de este producto como combustible, que el proporcionado por la pirólisis térmica (Berenguer, 2008).

2.4. Mecanismos de reacción

De forma general, la degradación térmica de los plásticos más comunes tiene lugar a través de mecanismos de formación de radicales libres (Mastral et al., 2007). Esta descomposición de

manera global ocurre principalmente a través de tres etapas (Simha et al., 1958; Conesa et al., 1996; Horvat y Ng, 1999; Oh et al., 2003).

- Reacciones de iniciación de cadena. En estas reacciones se forman los radicales libres, a través de la ruptura homolítica de los enlaces carbono-carbono o carbono-hidrógeno. La energía de cada enlace determina que se rompa uno u otro enlace, por lo que en el caso de las parafinas, la ruptura predominante tendría lugar en los enlaces carbono-carbono, porque requieren menor nivel energético que los enlaces carbono-hidrógeno. Pero conforme aumenta la temperatura, todos los enlaces considerados pueden romperse en mayor o menor extensión.
- Reacciones de propagación de cadena. Los radicales libres son muy reactivos, por lo que su vida es muy corta y están presentes en concentraciones muy bajas, tomando parte de múltiples reacciones que dan lugar a productos distintos. Esta etapa es una de las más importantes, ya que determinan la velocidad de polimerización. Pueden producirse diversas reacciones, como las reacciones de activación, donde un radical libre puede entrar en contacto con una molécula de hidrocarburo, tomando un átomo de hidrógeno para estabilizarse y formar un nuevo radical. También pueden producirse reacciones de fisión β , donde la presencia de un electrón desapareado debilita extraordinariamente el enlace carbono-carbono situado en posición β , por lo que los radicales libres pueden estabilizarse rompiendo ese enlace, para formar olefinas y otros radicales. Por último pueden producirse reacciones de isomerización, donde los radicales libres primarios suficientemente largos pueden enrollarse sobre sí mismos, tomando un electrón de su propia cadena, originando radicales secundarios que pueden sufrir seguidamente reacciones de fisión. Estas reacciones de isomerización reducen la formación de etileno y propileno, aumentando la formación de olefinas que se destilan en el intervalo de las naftas.
- Reacciones de terminación de cadena. En esta etapa final se producen combinaciones de los radicales libres producidos, de forma que quedan neutralizados, finalizando así la reacción en cadena. Aquí se pueden dar tres casos, reacciones de saturación con hidrógeno, reacciones de saturación mutua y reacciones de desproporción.

Autores como Poutsma, (2003), establecen los mecanismos de degradación térmica del polietileno virgen., aunque estos mecanismos pueden llegar a ser mucho más complejos que los presentados por este autor, ya que podría dar lugar a reacciones secundarias por la presencia de impurezas o compuestos aromáticos.

2.5. Estado del arte de la pirólisis térmica de residuos plásticos

A continuación se presentara una revisión bibliográfica con los principales factores que influyen en los procesos de pirólisis térmica de los últimos años.

2.5.1. Producción de productos según la materia prima

El principal objetivo de la pirólisis es obtener productos de características similares a los combustibles convencionales. Para ello se ha investigado a cerca de la pirólisis térmica en relación con la tipología de plástico tratado. La gama de temperaturas de pirólisis térmica se encuentra entre 350 y 900°C, la cual produce un aceite liquido rico en largas cadenas de carbono con bajo índice de octanaje, que es comparable con los combustibles convencionales (Lopez-Urionabarrenechea et al., 2012).

Los polímeros como el PE, PP y PS son los más estudiados en este tipo de procesos, ya que son los más abundantes en los residuos sólidos plásticos, estos se estudian tanto de forma individual o mezclados entre sí. A continuación se describirán brevemente algunos de las investigaciones realizadas de forma individualizada para el HDPE, LDPE, PP, PS y mezclas de diferentes polímeros.

2.5.1.1. HDPE

Ahmad et al., (2014) estudiaron la pirólisis del HDPE utilizando un reactor de microacero, con una temperatura de pirólisis de 300-400 °C y una velocidad de calentamiento de 5-10 °C/min. En este rango de condiciones, el mayor rendimiento para la fracción líquida se produjo a 350 °C con un rendimiento del 80,88 % en peso. Mientras que la fracción sólida a 300 °C fue muy alta, con un rendimiento del 33,05 % en peso y para la temperatura de 400 °C se redujo a 0,54 % en peso.

Por otra parte, Marcilla et al., (2009_a), también estudiaron la pirólisis del HDPE, utilizando un reactor discontinuo a 550 °C. El rendimiento del aceite líquido fue de 84,7 % en peso y del producto gaseoso un 16,3 % en peso, estos resultados dan pie a que se obtiene un mayor rendimiento de aceite líquido a mayor temperatura, pero hasta un cierto límite, ya que a temperaturas demasiado altas el rendimiento del producto gaseoso aumenta, disminuyendo así la del líquido.

Mastral et al., (2001) investigaron sobre la pirólisis del HDPE en un reactor de lecho fluidizado a 650 °C y descubrieron que el rendimiento del producto líquido fue de 68,55 % en

peso y 31,5 % en peso del producto gaseoso, por lo que demuestran que a temperaturas por encima de 550 °C la fracción gaseosa aumenta.

Horvat y Ng (1999), realizó la pirólisis en un reactor semidiscontinuo para el HDPE a una temperatura de 460 °C, obteniendo una fracción líquida del 90 % en peso. Sakata et al., 1999, estudiaron la pirólisis HDPE en un rango de temperaturas de 380 a 430 °C, de forma térmica y catalítica. En la pirólisis térmica, se determinó un rendimiento de 69,3 % en peso de la fracción líquida.

Investigadores como Singh et al., (2020), estudiaron la pirólisis térmica de residuos de HDPE en un reactor continuo en una rango de temperaturas de 450 a 600 °C y en un tiempo de residencia de 60 a 90 min, obteniendo una fracción líquida con buenas propiedades. Una densidad de 0,76 g/cm³, una viscosidad cinemática de 1,98 cst, un punto de inflamabilidad de 46,7 °C, un residuo carbonoso menor del 0,03 %, una cantidad de aromáticos media del 14 % y un poder calorífico de 42,25 MJ/kg. Además en este artículo se puede encontrar las fracciones de hidrocarburos de la que está compuesta la fracción líquida, que depende drásticamente de la temperatura. Para una temperatura de 500 °C, se obtuvo un 78,90 % de C₅-C₁₂, un 7,20 % de C₁₃-C₁₉ y un 13,89 % de >C₁₉, con una fuerte presencia de alcanos y alquenos.

Otros autores como Kumar y Singh, (2011), realizaron un estudio de pirólisis para el HDPE, usando un reactor semidiscontinuo en un rango de temperatura de 400 a 550°C. Éstos obtuvieron para la temperatura de 550 °C, un rendimiento de la fracción líquida de 79,08 % en peso y para la fracción gaseosa 24,75 % en peso. A temperaturas más altas de 500 a 550 °C la cera comenzó a ser el producto más dominante en peso. El producto líquido de pirólisis (aceite) poseía propiedades similares a los combustibles comerciales, tal y como se puede ver en la Tabla 10. Además, este poseía un contenido en azufre muy bajo del 0,019 %, lo que favorece el desarrollo sostenible.

Tabla 10: Comparación de las propiedades del aceite de pirólisis procedente del HDPE y de los combustibles comerciales.

Tipo de aceite		Punto de ebullición (°C)	Poder calorífico (MJ/kg)
Aceite de pirólisis	HDPE	82-352	42,9
Combustibles convencionales	Gasolina	40-200	43,4-46,5
	Queroseno	150-300	43,0-46,2
	Diesel	150-390	42,8-45,8

Fuente: Kumar y Singh, (2011).

2.5.1.2. LDPE

Autores como Bagri and Williams, (2001), estudiaron la operación de pirólisis del LDPE en un reactor de lecho fijo a 500 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, un tiempo de residencia de 20 min y el nitrógeno fue utilizado como gas fluidizante. Obtuvieron así un alto rendimiento de la fracción líquida con un 95 % en peso, bajo rendimiento respecto a la fracción gaseosa y una cantidad de char insignificante.

Otro autores como Marcilla et al., (2009_a), también consiguieron altos rendimientos de la fracción líquida (93,1 % en peso) a través de un reactor discontinuo a una temperatura de 550 °C y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Por otro lado unos investigadores decidieron estudiar la pirólisis del LDPE a temperaturas inferiores a las destacadas anteriormente (<500°C). Según Uddin et al., (1996), los cuales usaron un reactor discontinuo a una temperatura de 430 °C, obtuvieron una fracción líquida de 75,6 % en peso, al igual que otros autores, como Aguado et al., (2007) que utilizaron el mismo tipo de reactor a una temperatura de 450 °C, dando lugar a un rendimiento de la fracción líquida de 74,7 % en peso.

Autores como Onwudili et al., (2009), usando un reactor discontinuo presurizado, encontraron que el rendimiento de la fracción líquida podría aumentar si se le aplica presión al reactor (0,8-4,3 MPa) a lo largo de la operación de pirólisis, a bajas temperaturas (425 °C), dando lugar a un rendimiento a líquido del 89,5 %, a gas del 10 % y un 0,5 % en peso de char. Otros autores como Desai y Galage (2015), estudiaron la pirólisis del LDPE, obteniendo un aceite de pirólisis con un poder calorífico de 39,5 MJ/kg.

Al mismo tiempo existen autores que usan el PE, constituido por HDPE y LDPE, como Sorum et al., (2011) y Encinar y González (2008), que midieron al PE, su contenido de carbono obteniendo 83,9 a 86,1 % en peso, respectivamente. Este alto contenido de carbono hace que la pirólisis sea un buen tratamiento para los residuos plásticos. Otros autores como Irawan et al., (2019) investigaron acerca de la pirólisis térmica de residuos de PE, obteniendo un rendimiento del 65 % para la fracción líquida, además determinaron diversas propiedades, como fue la densidad, 0,8 g/cm³, una viscosidad de 1,9 mPa·s y un punto de inflamabilidad de 30 °C. La presencia de HDPE y LDPE, produce componentes gaseosos, como el etano, etileno y n-butano (Singh y Ruj, 2016).

2.5.1.3. PP

Éste posee una estructura química con un punto de fusión más elevado que el PE, la temperatura de pirólisis suele encontrarse en el rango de 250 °C y 400 °C, con un rendimiento de la fracción líquida del 69% en peso (Ahmad et al., 2014).

Autores como Williams y Stanley (2007) realizaron la pirólisis del PP a 500 °C obteniendo un rendimiento a líquido del 93 % en peso. Por otro lado autores como Fakhrhoseini y Dastania (2013) realizaron la pirólisis a 500 °C, obteniendo un 82,13 % en peso de fracción líquida.

Otros autores como Sakata et al., (1999), estudiaron la pirólisis del PP en un rango de temperaturas de 380 a 430 °C, de forma térmica y catalítica. Obtuvieron resultados donde el rendimiento de la fracción líquida era menor en la pirólisis catalítica que en la térmica. En la pirólisis térmica, se determinó un rendimiento de 80,1 % en peso. En la pirólisis catalítica (usando sílice-alúmina y HZSM-5), obtuvieron rendimientos del 47-78 % en peso. Aunque para otros tipos de catalizadores como puede ser la sílice mesoporosa mejora ligeramente el rendimiento de la fracción líquida. En definitiva diferentes catalizadores tienen diferentes efectos en la operación de pirólisis dependiendo de la tipología del polímero.

Sorum et al., (2011) y Encinar y González, (2008), determinaron la cantidad de contenido en carbono del polímero PP con un 85,5 a 86,1 % en peso. Investigadores como Irawan et al., (2019) estudiaron la pirólisis térmica de residuos de PP, obteniendo un rendimiento del 70 % para la fracción líquida, además determinaron diversas propiedades, como fue la densidad, 0,78 g/cm³, una viscosidad de 1,3 mPa·s y un punto de inflamabilidad de 30°C.

Singh et al., (2020) estudiaron la pirólisis térmica del PP y caracterizaron dicha fracción de oil, obteniendo una densidad de 0,74 g/cm³, una viscosidad de 2,14 cst medida a 50°C, un punto de inflamabilidad de 29,3 °C, una cantidad de residuo carbonoso <0,02 %, un poder calorífico de 42 MJ/kg y una cantidad de compuestos aromáticos del 21,67 %. Además en este artículo se puede encontrar las fracciones de hidrocarburos de la que está compuesta la fracción líquida, que depende drásticamente de la temperatura, para una temperatura de 500 °C, se obtuvo un 60,60 % de C₅-C₁₂, un 20,62 % de C₁₃-C₁₉ y un 10,77 % de >C₁₉.

2.5.1.4 PS

Banu et al., (2020), estudiaron la pirólisis térmica del PS, a una temperatura de 450 °C durante el tiempo de procesamiento de 75 min. Este produjo un 80,8% de aceite líquido. El

producto estaba compuesto principalmente de estireno con una pequeña cantidad de etilbenceno y tolueno. Se requería mejorar la calidad del aceite para que el aceite de pirólisis fuera adecuado.

Nhamo et al., (2016) realizaron una revisión acerca de las alternativas del reciclado del PS, donde establecieron que con la pirólisis térmica se pueden llegar a obtener un rendimiento del 80 % de la fracción líquida, que está compuesta principalmente por estireno.

Singh et al., (2020) estudiaron la pirólisis térmica del PS y caracterizaron dicha fracción de oil, determinando una densidad de 0,88 g/cm³, una viscosidad de 3,84 cst medida a 50 °C, un punto de inflamabilidad de 51 °C, una cantidad de residuo carbonoso <0,08 %, un poder calorífico de 39,2 MJ/kg y una cantidad de compuestos aromáticos del 77 %. La composición de la fracción líquida depende drásticamente de la temperatura, para una temperatura de 500 °C, se obtuvo un 47,38 % de C₅-C₁₂, un 47,18 % de C₁₃-C₁₉ y un 12,44 % de >C₁₉, con una fuerte presencia de compuestos como estireno y tolueno.

2.5.1.5 Mezclas

Numerosos autores investigaron acerca de la pirólisis de mezclas de plásticos, por ejemplo Kaminsky et al., 1996, estudiaron una mezcla formada por 75 % de poliolefinas (PE, PP), un 25 % (PS) y una cantidad insignificante de PVC (<1 % en peso) todos ellos residuos domésticos. La investigación se realizó en un reactor de lecho fluido a 730 °C, dando lugar a un rendimiento de la fracción líquida de un 48,4 %. Estos resultados son similares a los obtenidos por Dermibas, (2004) el cual estudió una mezcla similar (PP, PE y PS) procedente de residuos de vertedero, realizando el proceso de pirólisis en las mismas condiciones para diferentes polímeros. Obtuvo diferentes resultados de rendimientos de la fracción líquida, para el PS un 24,6 %, para el PP un 48,7 %, para el PE un 42,4 % y por último para la mezcla de estos tres polímeros un 46,6 %. Respecto a la composición de este aceite se encontró un contenido en cloro de 4 ppm, por lo que en la mezcla contenía PVC, debido a que esta concentración de cloro no es muy elevada (inferior a 10 ppm) no afectó a la calidad del aceite.

Por otro lado, autores como Donaj et al., (2008) estudiaron mezclas formadas por 46 % en peso de LDPE, 30 % en peso de HDPE y 24 % en peso de PP, a un rango de temperaturas de 650 a 730 °C. De esta manera se determinó que el rendimiento de la fracción líquida era más alto a temperaturas inferiores a los 650 °C (48 % de rendimiento). Si se compara la pirólisis de un solo polímero con la pirólisis de mezclas, se determina que la pirólisis de mezclas posee un menor rendimiento de la fracción líquida (< 50% en peso), mientras que la calidad del aceite que se producido era similar en ambas.

Singh et al., (2019) trabajaron sobre la pirólisis térmica de los residuos plásticos post-consumo, produciendo una fracción líquida con una densidad de $0,72 \text{ g/cm}^3$, una viscosidad cinemática de 3,2 cst medida a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, un punto de inflamabilidad de $42 \text{ }^\circ\text{C}$, un poder calorífico de $42,3 \text{ MJ/kg}$ y una cantidad de aromáticos de aproximadamente un 38 %. Otros investigadores como Tulashie et al., (2019) estudiaron acerca de la pirólisis térmica de una mezcla de HDPE, LDPE y PP en un reactor discontinuo a una temperatura de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de residencia de 2 h y 40 min, obteniendo una fracción líquida del 81 % y un residuo carbonoso del 12 %. Además la caracterización de la fracción líquida proporcionó una viscosidad cinemática de 1,04 cst y una composición de alquenos y alcanos de C_3 a C_{40} .

2.5.2. Producción de productos según las condiciones de operación

La eficacia de un proceso de pirólisis va a depender fundamentalmente de factores como la temperatura, tipo de reactor, tiempo de residencia y presencia de catalizador (Bonus et al., 2020). En este apartado se abordan como afectan cada uno de estos parámetros, salvo la presencia de catalizador, ya que esto se tratará en el apartado de pirólisis catalítica.

2.5.2.1. Temperatura

La temperatura es uno de los principales factores, ya que controla la descomposición del material plástico y el agrietamiento de los plásticos dependiente de las fuerzas de Van der Waals (López et al., 2011).

Chin et al., (2014), estudiaron el efecto de la temperatura en la operación de pirólisis para el HDPE, donde determinaron que la degradación térmica comenzaba a $378\text{-}404 \text{ }^\circ\text{C}$ y terminaba a $517\text{-}539 \text{ }^\circ\text{C}$, a través de un análisis termogravimétrico (TG) en un rango de velocidades de calentamiento de $10\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Otro estudio realizado por Marcilla et al., (2005), demostró que la tasa máxima de degradación del HDPE fue a $467 \text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo un rendimiento de la fracción líquida óptimo.

Con respecto a la temperatura de pirólisis de LDPE, Marcilla et al., (2009_b), establecieron que la formación de la fracción líquida comenzó a una temperatura de $360\text{-}385 \text{ }^\circ\text{C}$. Otros autores como Onwudili et al., (2009) determinaron una temperatura de formación a partir de $425 \text{ }^\circ\text{C}$. Otro estudio realizado por Marcilla et al., (2009_a), determinó una temperatura óptima para la formación de la fracción líquida de $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Se puede generalizar según los diferentes autores que la degradación térmica del LDPE ocurre a temperaturas de $360\text{-}550 \text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte autores como Jung et al., (2010) determinaron que la degradación del PP ocurre a una temperatura por debajo de 400°C .

Investigadores como Irawan et al., (2019) estudiaron la influencia de la temperatura en la pirólisis térmica de los residuos de PE y PP, en un rango de temperaturas de 300 a 400 °C, estableciendo que conforme aumenta la temperatura mayor es el rendimiento de la fracción líquida, en el rango estudiado.

Por último mencionar que los autores Singh y Ruj, (2016) y Adrados et al., (2012), observaron que la pirólisis a temperaturas altas, produce una mayor formación de la fracción gaseosa con un aumento de hidrocarburos pesados en los productos (temperaturas > 400 °C).

2.5.2.2. Tiempo de residencia

Autores como Mastral et al., (2002), investigaron acerca del efecto del tiempo de residencia en los productos de pirólisis del HDPE, en un reactor de lecho fluidizado a diferentes temperaturas. A 640 °C el principal producto obtenido fue cera con rendimientos variables dependiendo del tiempo de residencia, de 79,7 % en peso a 0,8 s y de 68,5 % en peso a 1,5 s. En estas condiciones el rendimiento de gas varió entre 11,4 % a 1 s y 31,5 % a 1,5 s. Los mayores rendimientos de gas se obtuvieron a 780 °C, con un 86,4 % de producto gaseoso y un 9,6 % de producto líquido a 1,34 s. También destacar que los rendimientos del metano e hidrógeno aumentaron con el tiempo de residencia.

Otros autores como Onwudili et al., (2009), estudiaron el efecto de la temperatura y el tiempo de residencia en la degradación del LDPE. Determinaron que largos tiempos de residencia daban lugar a la producción de reacciones secundarias y craqueo del oil hacia la producción de gas y carbón. Este polímero obtuvo un rendimiento de la fracción líquida de 91,1 % en peso a bajos tiempos de residencia y un rendimiento de la fracción líquida del 61 % en peso y de gas del 28,5 % a un tiempo de 120 min y una temperatura de 450 °C.

2.5.2.3. Presión

Murata et al., (2004) estudiaron el efecto de la presión (0,1-0,8 MPa) en la pirólisis de HDPE en un reactor de tanque con agitación continua y temperatura elevada. Estos autores encontraron que la presión influye en la fracción gaseosa a altas temperaturas. Además, la tasa de formación de los dobles enlaces disminuye conforme aumenta la presión, ya que esta afecta a los enlaces carbono-carbono del polímero. Estos autores sugieren que la presión influye en el tiempo de residencia a temperaturas bajas (< 430 °C), pero conforme aumentan las temperaturas estas variaciones no son apreciables.

En definitiva, la presión y el tiempo de residencia son factores que dependen de la temperatura y que pueden influir en la distribución del producto de pirólisis. Por lo que la

mayoría de los autores consultados se centran en la variable de la temperatura como factor predominante, debido fundamentalmente a los elevados costes de operación, cuando el factor de presión se considera.

2.5.3. Tipo de reactor

2.5.3.1. Reactor por discontinuo o semidiscontinuo

Numerosos investigadores deciden usar reactores discontinuo o semidiscontinuo a escala de laboratorio para la operación de pirólisis de plásticos, ya que poseen ciertas ventajas como es su diseño sencillo y la facilidad de control de los parámetros (Jan et al., 2010; Miskolcki et al., 2004; Adnan et al., 2014; García et al., 2005; Kim et al., 2004; Cardona et al., 2000; Adrados et al., 2004; Uemura et al., 2001; Lee et al., 2007; Shah et al., 2010).

Abbas-Abadi et al., (2014), realizaron la pirólisis del PP en un reactor semidiscontinuo con catalizador a una temperatura de 450 °C, obteniendo un rendimiento de la fracción líquida de 92,3 % en peso.

A través de esta revisión de la literatura científica, se puede definir que los reactores discontinuos o semidiscontinuos son los reactores que se deben usar para la operación de pirólisis térmica, con el objetivo de obtener un alto rendimiento de la fracción líquida, debido a que los parámetros de operación pueden ser controlados fácilmente, a escala de laboratorio. Sin embargo este tipo de reactores no se aconsejan para la pirólisis catalítica.

2.5.3.2. Reactor de lecho fijo y fluidizado

El reactor de lecho fijo es fácil de diseñar, pero posee ciertos problemas en el proceso de alimentación al reactor debido al tamaño y la forma irregular de los plásticos. Debido a esta desventaja, los reactores de lecho fijo suelen usarse en una segunda etapa de pirólisis, introduciendo el producto de pirólisis primario en este tipo de reactores (Onu et al., 1998; Vasile et al., 2000).

Una de las ventajas del reactor de lecho fluidizado con respecto al de lecho fijo, es que existe un mejor acceso al catalizador, ya que el catalizador está bien mezclado con el fluido, por lo que existe una mayor superficie para la reacción (Kaminsky y Kim, 1999). Este tipo de reactor es el más utilizado en la escala a planta piloto cuando se usan catalizadores, debido a que reduce la variabilidad de las condiciones de proceso, reduciendo así los costes de operación. Autores como Jung et al., (2010), utilizaron un reactor de lecho fluidizado para la pirólisis del PP y PE, debido a que permite reducir el tiempo de residencia y obtener un espectro uniforme del producto final.

En este tipo de reactores el rango de temperaturas que se usó varía de 290 a 850 °C dependiendo de si es pirólisis térmica o catalítica. De tal manera que autores como Luo et al., (2000), realizaron la pirólisis catalítica (silica-alúmina) del HDPE y PP, obteniendo un rendimiento de la fracción líquida de 87 % en peso para el PP y un 85 % en peso para el HDPE, esto es debido a que el HDPE tiene propiedades más altas de resistencia que el PP. En definitiva según los autores citados, el reactor de lecho fluidizado es el mejor reactor para realizar pirólisis catalítica, ya que el catalizador puede ser reutilizado muchas veces sin necesidad de descarga, reduciendo así los costes de operación debido a su elevado precio. Por lo que, como ya se ha comentado anteriormente, este tipo de reactores son más adecuadas para escala de laboratorio desde el punto de vista económico.

En la tabla 11, se presentan los diferentes estudios realizados con reactores de lecho fluidizado para la pirólisis de diferentes materias primas.

Tabla 11: Estudios de pirólisis en reactores de lecho fluidizado.

Tipo de plástico	Comentarios	Referencia
PS	Rendimiento del 80 % para la fracción líquida a 700 °C	Williams y Williams, (1999 _a)
Aparatos electrónicos	A 500 °C, produjo una fracción gaseosa del 58 %, con alta concentración de benceno	Hall and Williams, (2006)
Chatarra	Entre 450 y 600 °C, se obtuvo un 55 % de rendimiento de la fracción líquido	Williams y Brindle, (2003 _a)
LDPE	Entre 500 y 700 °C se obtuvo un 51 % de rendimiento de la fracción líquida	Williams and Williams, (1999 _b)
PE	Se estudiaron diferentes temperaturas, pero en todas la fracción dominante era la líquida	Mastellone et al., (2002)
Mezcla de residuos plásticos	Los productos obtenían el 36 % de etano, 15 % propano y el 9 % de butano	Kaminsky et al., (1995)
LDPE	La fracción gas obtenida poseía un 75 % de olefinas ligeras, obtenidas a 800°C	Sodero et al., (1996)
HDPE	Se usaron temperaturas entre 500 y 900 °C, obteniendo una gran cantidad de fracción gaseosa, hasta el 75 % para los 700 °C	Conesa et al., (1994)

2.5.3.3 Reactor de lecho cónico (Conical spouted bed reactor)

Autores como Olazar et al., (2009), afirmaron que este tipo de reactores producían un menor desgaste que los reactores de lecho fluidizado burbujeante. Pero este tipo de reactor también posee una serie de dificultades a lo largo de su funcionamiento como puede ser la alimentación, el arrastre y la recogida de catalizadores que se realizan de manera desfavorable (Fogler, 2010), además de poseer un alto coste debido a la necesidad del uso de bombas.

Por otro lado Elordi et al., (2007), utilizaron este tipo de reactor para la pirólisis catalítica (HY catalizador de zeolita) a una temperatura de 500 °C, obteniendo un rendimiento de la fracción líquida de 68,7 % en peso (C₅-C₁₀).

Otros autores como Arabiourrutia et al., (2012), realizaron la pirólisis del HDPE, LDPE y PP a una temperatura de 450 a 600 °C, encontrando que estos tipos de reactores podían manejar sólidos viscosos los cuales eran difícil de manejar en el reactor de lecho fluidizado. Éstos observaron que la cantidad de ceras que se producían en este proceso disminuían con la temperatura, ya que se convertían en productos líquidos o gaseosos. La producción de ceras de HDPE y LDPE era muy similar alrededor del 80 % de peso, mientras que el PP producía una mayor cantidad de ceras a una temperatura más baja (92 % en peso).

2.5.4.4 Pirólisis asistida por microondas

Este tipo de pirólisis es relativamente nueva, por lo que en general ha sido poco estudiada. Ésta posee una buena eficiencia térmica (Appleton et al., 2005), la materia prima es suministrada mediante interacción molecular a través de un campo electromagnético, reduce los costes operativos y el tiempo de calentamiento (Fernández, 2010). Pero a pesar de estas ventajas, este tipo de reactor también posee una serie de desventajas, ya que el plástico tiene una constante dieléctrica baja, por lo que debe ser mezclado con material con una constante dieléctrica alta. Un material como el carbono puede absorber la energía de microondas y alcanzar la temperatura deseada, estos pueden elevar la temperatura del aire hasta 1000 °C (Hussain et al., 2012).

Autores como Undri et al., (2014), pirolizaron el HDPE y PP utilizando llantas y carbono como absorbentes de microondas. La temperatura fue muy alta y la potencia se elevó a 6 kW, logrando así un rendimiento de la fracción líquida del 37 % en peso para el HDPE.

Por otro lado Ludlow y Chase, (2001), investigaron la pirólisis inducida por microondas del HDPE, en un rango de temperatura de 500 a 700 °C, obteniendo un rendimiento de aceites/ceras del 81-93 %, cuyos principales productos fueron hidrocarburos lineales, en

concreto, alquenos, alcanos y dialquenos; el resto de los productos era una mezcla compleja de cíclico, ramificado alifático y compuestos aromáticos.

Bibliografía

Abbas-Abadi, M.S., Haghghi, M.N., Yeganeh, H., McDonald, A.G. (2014). Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 109, 272-7.

Adnan, Shah, J., Jan, M.R. (2014). Thermo-catalytic pyrolysis of polystyrene in the presence of zinc bulk catalysts. *Journal of the Taiwan Institute Chemical Engineering*. 45, 2494-500.

Adrados, A., De Marco, I., Caballero, B., Lopez, A., Laresgoiti, M., Torres, A. (2012). Pyrolysis of plastic packaging waste: a comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. *Waste Management* 32, 826-832.

Aguado, J., Serrano, D.P., Vicente, G. (2007). Enhanced production of α -olefins by thermal degradation of High-Density Polyethylene (HDPE) in decalin solvent: Effect of the reaction time and temperature. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 46 (11), 3497-3504.

Ahmad, I., Khan, M.I., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K. (2014). Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. *International Journal of Green Energy*. 12, 663-671.

Al-Salem, S.M. (2019). Thermal pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) in a novel fixed bed reactor system for the production of high value gasoline range hydrocarbons (HC). *Process Safety and Environmental Protection* 127, 171–179.

Al-Salem, S.M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., Dutta, A. (2017). A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*. 197, 177-198.

Appleton, T.J., Colder, R.I., Kingman, S.W., Lowndes, I.S., Read, A.G. (2005). Microwave Technology for energy-efficient processing of waste. *Applied Energy* 81, 85-113.

Arabiourrutia, M., Elordi, G., Lopez, G., Borsella, E., Bilbao, J., Olazar, M. (2012). Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 94, 230-7.

Aracil, I. (2008). Formación de contaminantes y estudio cinético en la pirólisis y combustión de plásticos (PE, PVC y PCP). (Tesis Doctoral). Universidad de Alicante. Alicante.

Arena, U., Mastellone, M.L. (2000). The role of some variables in the operation of fluidized bed pyrolysers of plastic wastes. *Polymer Recycling*. 6 (1), 35-41.

Arena, U., Mastellone, M.L. (2006). Fluidized Bed Pyrolysis of Plastic Wastes, in *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. J.S.a.W. Kaminsky. John Wiley and Sons, Ltd: Caserta, Italy, 440.

Bagri, R., Williams, P.T. (2001). Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 63, 29-41.

Ballice, L., Yueksel, M., Saglam, M., Reimert, R., Schulz, H. (1998). Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of low and high density polyethylene. *Energy and Fuels* 12, 925-928.

Banu, J.R., Sharmila, V.G., Ushani, U., Amudha, V., Kumar, G. (2020). Impervious and influence in the liquid fuel production from municipal plastic waste through thermos-chemical biomass conversion technologies- A review. *Science of the total environment*, 718, 137287.

Berenguer, D. (2008). Craqueo catalítico; estudio de diferentes sistemas polímero/catalizador. (Tesis Doctoral). Universidad de Alicante. Alicante

Bhaskar, T., Kaneko, J., Muto, A., Sakata, Y., Jakab, E., Matsui, T., Uddin, Md.A.. (2004). Pyrolysis studies of PP/PE/PS/PVC/HIPS Br plastics with PET and dehalogenation (Br, Cl) of the liquids products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72, 2733.

Bhaskar, T., Tanabe, M., Muto, A., Sakata, Y., Liu, C.F., Chen, M.D., Cao, C.C. (2005). Analysis of chlorine distribution in the pyrolysis products of poly (vinylidene) mixed with polyethylene, polypropylene or polystyrene polymer. *Degradation and Stability* 89, 38-42.

Boundy, B., Diegel, S.W., Wright, L., Davis, S.C. (2011), *Biomass Energy Data Book*. Fourth ed. Oak Ridge National Laboratory.

Bridgwater, A.V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* 91, 87–102.

Cardona, S.C., Corma, A. (2000). Tertiary recycling of polypropylene by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor: use of spent equilibrium FCC commercial catalyst. *Applied Catalytic B: Environmental*. 25, 151-62.

Cedex materiales (2013). Residuos plásticos.

Chen, W., Shi, S., Chen, M., Zhou, X. (2017). Fast co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene for high yields of alcohols and hydrocarbons. *Waste Management*, 67, 155-62.

Chin, B.L.F., Yusup, S., Al Shoaibi, A., Kannan, P., Srinivasakannan, C., Sulaiman, S.A. (2014). Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene. *Energy Conversion and Management*. 87, 746-753.

Chua, H.S., Bashir, M.J.K., Tan, K.T., Soon Chua, H. (2019). A sustainable pyrolysis technology for the treatment of municipal solid waste in Malasya. 6th International Conference on Environment. AIP Conference Proceedings 2124, 020016.

Conesa, J.A., Marcilla, A., Font, R. (1994). Kinetic model of the pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 30, 101-120.

Conesa, J.A., Marcilla, A., Font, R., Caballero, J.A. (1996). Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 36, 1-15.

Contreras, F.E. (2014). Estudio de la pirólisis catalítica de polietileno en un reactor semi-batch. (Tesis Doctoral). Santiago de Chile.

Cozzani, V., Nicolella, C., Rovatti, M., Tognotti, L. (1997). Influence of gas-phase reactions on the product yields obtained in the pyrolysis of polyethylene. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36, 342-348.

Cunill, F., Iborra, M., Tejero, J. (2010). *Apuntes de Reactores Químicos*. Universidad de Barcelona.

Cunliffe, A.M., Jones, N., Williams, P.T. (2003). Pyrolysis of composite plastic waste. *Environmental Technology*. 24 (5), 653-663.

Demirbas, A. (2002). Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate. *Energy Conversion and Management*. 43, 1801-1809.

Demirbas, A. (2004). Current Technologies for the Thermo-Conversion of Biomass into Fuels and Chemicals. *Energy Sources*. 26, 715-730.

Demirbas, A. (2004). Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72, 97-102.

Desai, S.B., Galage, C.K. (2015). Production and analysis of pyrolysis oil from waste plastic in Kolhapur city. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*. 3, 590-595.

Elordi, G., Olazar, M., Aguado, R., Lopez, G., Arabiourrutia, M., Bilbao, J. (2007) Catalytic pyrolysis of high density polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 79, 450-5.

Encinar, J.M., Gonzalez, J.F. (2008.) Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study. *Fuel Processing Technology*. 89, 678-686.

Fakhrhoseini, S.M., Dastanian, M. (2013). Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model. *Journal of Chemistry*. 1-5.

Fernández, Y. (2010). Tratamientos térmicos asistidos con microondas en procesos de valorización energética. (Tesis Doctoral). Universidad de Oviedo. Oviedo.

Fogler, H.S. (2010). *Elements of chemical reaction engineering*. Fourth ed. New Jersey: Pearson Education.

García, R.A., Serrano, D.P., Otero, D (2005). Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic–mesoporous materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 74, 379-86.

Garfoth, A.A., Lin, Y.H., Sharratt, P.N., Dwyer, J. (1998). Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidized bed reactor. *Applied Catalysis A*. 169, 331-342.

Green, A.E.S., Sadrameli, S.M. (2004). Analytical representations of experimental polyethylene pyrolysis yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72, 329-335.

Hall, W.J., Williams, P.T. (2006). Fast pyrolysis of halogenated plastics recovered from waste computers. *Energy Fuels*. 20, 1536-1549.

Hernández, M.R., García, A., Gómez, A., Agulló, J., Marcilla, A. (2006). Effect of residence time on volatile products obtained in the HDPE pyrolysis in the presence and absence of HZSM-5. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 45(26), 8770-8778.

Hernández, M.R., García, A.N., Marcilla, A. (2007). Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 78, 272-281.

Horvat, N., Ng, F.T.T. (1999). Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel. *Fuel* 78, 459-470.

Hussain, Z., Khan, K.M., Perveen, S., Hussain, K., Voelter, W. (2012). The conversion of waste polystyrene into useful hydrocarbons by microwave-metal interaction pyrolysis. *Fuel Processing Technology*. 94, 145-150.

Irawan, A., Bindar, Y., Kurniawan, T., Alwan, H., Hidayat, A., Putru, A.H.I (2019). Fuel oil production from thermal pyrolysis of packaging plastic. *Material science and engineering*, 673, 012018.

Jan, M.R., Shah, J., Gulab, H. (2010). Catalytic degradation of waste high-density polyethylene into fuel products using BaCO₃ as a catalyst. *Fuel Processing Technology*. 91, 1428-37.

Jung, S.H., Cho, M.H., Kang, B.S., Kim, J.S. (2010). Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technol.* 91, 277-284.

Kaminsky, W., Kim, J.S. (1999) Pyrolysis of mixed plastics into aromatics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 51, 127-34.

Kaminsky, W., Schlesselmann, B., Simon, C. (1995). Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 32, 19-27.

Kaminsky, W., Schlesselmann, B., Simon, C.M. (1996). Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas. *Polymer Degradation and Stability*. 53,189–97.

Khan, M.Z.H., Sultana, M., Al-Mamun, M.R., Hasan, M.R. (2016). Pyrolytic Waste Plastic Oil and Its Diesel Blend: Fuel Characterization. *Journal of Environmental and Public Health*, 7869080, 6.

Kim, S.S., Kim, S. (2004). Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. *Chemical Engineering Journal*. 98, 53-60.

Kunwar, B., Moser, B.R., Chandrasekaran, S.R., Rajagopalan, N., Sharma, B.K. (2016). Catalytic and thermal depolymerization of low value post-consumer high density polyethylene plastic. *Energy*, 111, 884–892.

Kumar, S., Singh, R.K., (2011). Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 28, 659-667.

Kusch, P. (2016). Application of Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC/MS). *Comprehensive Analytical Chemistry*, 75.

Lee, K.H, Shin, D.H. (2007). Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: influence of lapse time of reaction. *Waste Management*. 27,168-76.

Lee, K.H. (2006). Thermal and Catalytic Degradation of Waste HDPE, in *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. J. Scheirs and W. Kaminsky. John Wiley and Sons, Ltd: Korea. 130.

López, A., Marco, I.D., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A. (2011). Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*. 173, 62-71.

Lopez-Urionabarrenechea, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A. (2012). Catalytic step wise pyrolysis of packaging plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 96, 54-62.

Ludlow-Palafox, C., Chase, H.A. (2001). Microwave-induced pyrolysis of plastic wastes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 40 (22), 4749-4756.

Luo, G., Suto, T., Yasu, S., Kato, K. (2000). Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed. *Polymer Degradation and Stability*. 70, 97-102.

Marcilla, A., Beltrán, M.I., Navarro, R. (2009_a). Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 86, 78-86.

Marcilla, A., Beltrán, M.I., Navarro, R. (2009b). Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 86, 14-21.

Marcilla, A., García-Quesada, J.C., Sanchez, S., Ruiz, R. (2005). Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene polypropylene mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 74, 387-392.

Mastellone, M.L. (1999). *Thermal treatments of Plastic Wastes by Means of Fluidized Bed Reactors*. University of Naples, Italy.

Mastral, F.J., Esperanza E, Garcia, P, Juste, M. (2001). Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 63, 1-15.

Mastral, F.J., Esperanza, E., Berruoco, C., Juste, M., Ceamanos, J. (2003). Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and air-nitrogen. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 70, 1-17.

Mastral, J.F., Berruoco, C., Ceamanos, J. (2007). Theoretical prediction of product distribution of pyrolysis of high density polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 80, 427-438.

Mendoza, A. E. (2016). *Caracterización del proceso de conversión de residuos plásticos en combustible por medio de pirólisis*. (Tesis Doctoral). Universidad de Guanajuato. Salamanca.

Miller, S.J., Shah, N., Huffman, G.P. (2005). Conversion of waste plastic to lubricating base oil. *Energy and Fuels*, 19 (4), 1580-1586.

Miranda, R., Yang, J., Roy, C., Vasile, C. (2001). Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC. I kinetic study. *Polymer Degradation and Stability*. 73(1), 4767.

Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G., Jóver, B., Kalló, D. (2004). Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72, 235-42.

Miskolczi, N., Bartha, L., Deak, Gy. (2006) Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polymer Degradation and Stability* 91(3), 517-526.

Murata, K., Sato, K., Sakata, Y. (2004). Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 71, 569-89.

Nhamo, C., Willis, G., Tavengwa, B., Deborah, T.R., Innocent, P. (2016). Potential uses and value-added products derived from waste polystyrene in developing countries: a review. *Resources Conservation and Recycling*, 7, 157–165.

Oh, S.C., Jun, H.C., Kim, H.T. (2003). Thermogravimetric evaluation for pyrolysis kinetics of styrene-butadiene rubber. *Journal of chemical engineering of Japan*. 36, 1016-1022.

Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Aguado, R., Bilbao, J. (2009) Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 85, 359-65.

Onu, P., Vasile, C., Ciocilteu, S., Iojoiu, E., Darie, H. (1998). Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 49, 145-53.

Onwudili, J.A., Insura, N., Williams, P.T. (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 86, 293-303.

Onwudili, J.A., Muhammad, C., Williams, P.T. (2018). Influence of catalyst bed temperature and properties of zeolite catalysts on pyrolysis-catalysis of a simulated mixed plastics sample for the production of upgraded fuels and chemicals. *Journal of the Energy Institute*. 92, 1337-1347.

Panda, K. (2011). Studies on process optimization for production of liquid fuels from waste plastics. Rourkela: Department of Chemical Engineering National Institute of Technology

Poustma M.L. (2003). “Reexamination of the pyrolysis of polyethylene: data needs, free radical mechanistic considerations, and thermochemical kinetic simulation of initial product-forming pathways” *Macromolecules* 36, 8931-8957.

Rahman, S.; Hawboldt, K.; Helleur, R.; Macquarrie, S. (2018). Pyrolysis of Waste Plastic Fish Bags to Useable Fuel Oil; Harris Centre MMSB. Waste Management Applied Research Fund, 2016-2017.

Sakata, Y., Uddin, M.A., Muto, A. (1999). Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-solid acid catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 51, 135-55.

Sam Miguel, G., Gutiérrez, F. (2015). *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*, Madrid y España, Ed: Mundi-prensa.

Santamaría, J., Herguido, J., Menéndez, M.A., Monzón, A. (1999). *Ingeniería de reactores*, Madrid y España. Ed: Síntesis.

Scheirs, J., Kaminsky, W. (2006). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. Londres, John Wiley and Sons. 816.

Serrano, D.P., Aguado, J., Escola, J.M., Garagorri, E. (2001). Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 58-59, 789-801.

Serrano, D.P., Aguado, J., Escola, J.M., Rodriguez, J.M., Morselli, L., Orsi, R. (2003). Thermal and catalytic cracking of a LDPE-EVA copolymer mixture. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 68-69, 481-494.

Shah, J., Jan, M.R., Mabood, F., Jabeen, F. (2010). Catalytic pyrolysis of LDPE leads to valuable resource recovery and reduction of waste problems. *Energy Conversion and Management*. 51, 2791-2801.

Shah, J., Jan, R.M., Hussain, Z. (2005). Catalytic pyrolysis of low-density polyethylene with lead sulphide into fuel oil. *Polymer Degradation and Stability*, 329-333.

Sharuddin, S.D.A., Abnisa, F., Daud, W.M.A.W., Aroua, M.K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*. 115, 308–326.

Simha, R., Wall, L.A., Bram, J. (1958). High-speed computations in the kinetics of freeradical degradation. I. Random initiation. *Journal of Physical Chemistry*. 29, 894-904.

Singh, R.K., Ruj, B. (2016). Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste. *Fuel* 174, 164-171.

Singh, R.K., Ruj, B., Sadhukhan, A.K., Gupta, P. (2019). Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization. *Journal of the Energy Institute*, 92, 1647-1657.

Singh, R.K., Ruj, B., Sadhukhan, A.K., Gupta, P. (2020). Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 2: Effect of process temperature on product characteristics and their future applications. *Journal of Environmental Management* 261, 110112.

Sodero, S.F., Berruti, F., Behie, L.A. (1996). Ultraprolytic cracking of polyethylene - a high yield recycling method. *Chemical Engineering Science*. 51, 2805-2810.

Sorum, L., Gronli, M.G., Hustad, J.E. (2001). Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel* 80, 1217-1227.

Thakur, S., Verma, A., Sharma, B., Chaudhary, J., Tamulevicius, S., Thakur, V.K. (2018). Recent developments in recycling of polystyrene based plastics. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 13, 32–38.

Tulashie, S.K., Boadu, E.K., Dapaah, S. (2019). Plastic waste to fuel via pyrolysis: A key way to solving the severe plastic waste problem in Ghana. *Thermal Science and Engineering Progress*, 11, 417-424.

Uddin, M.A., Koizumi, K., Murata, K., Sakata, Y. (1996). Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. *Polymer Degradation and Stability*. 56, 37-44.

Uemura, Y., Azeura, M., Ohzuno, Y., Hatate, Y. (2001). Flash-pyrolyzed product distribution of major plastics in a batch reactor. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 34, 1293-9.

Undri, A, Rosi, L., Frediani, M., Frediani, P. (2014). Efficient disposal of waste polyolefins through microwave assisted pyrolysis. *Fuel*, 116, 662-71.

Vasile, C., Pakdel, H., Mihai, B., Onu, P., Darie, H., Ciocalteu, S. (2000). Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 57. 287-303.

Williams, E.A., Williams, P.T. (1997). Pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 70 (1), 9-20.

Williams, P.T., Brindle, A.J. (2003a). Fluidised bed pyrolysis and catalytic pyrolysis of scrap tyres. *Environmental Technology*. 921-929.

Williams, P.T., Stanley, E. (2007). Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling*. 51, 754-769.

Williams, P.T., Williams, E.A. (1999). Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis. *Energy and Fuels* 13 (1), 188-196.

Williams, P.T., Williams, E.A. (1999a). Product composition from the fast pyrolysis of polystyrene. *Environmental Technology* 20, 1109-1118.

Williams, P.T., Williams, E.A. (1999b). Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 51, 107-126.

Xue, Y., Johnston, P., Bai, X. (2017). Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics. *Energy Conversion and Management*. 142, 441–451.

Zadgaonkar, A. (2006). Process and Equipment for Conversions of Waste Plastics into Fuels, in *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*. J.S.a.W. Kaminsky. John Wiley and Sons, Ltd: Nagpur India. 709-728.

Zhao, X., Zhan, L., Xie, B., Gao, B. (2018). Products derived from waste plastics (PC, HIPS, ABS, PP and PA6) via hydrothermal treatment: characterization and potential applications. *Chemosphere*, 207, 742-52.

CRAQUEO CATALÍTICO

ÍNDICE

3. Craqueo catalítico	113
3.1. Tipos de craqueo catalítico	114
3.1.1. Pirólisis catalítica	114
3.1.2. Hidrocraqueo.....	115
3.2. Catalizadores	117
3.2.1. Propiedades de los catalizadores.....	117
3.2.2. Tipos de catalizadores.....	118
3.2.2.1. Zeolitas	119
3.2.2.2. Catalizador FCC.....	120
3.3. Productos del craqueo catalítico	121
3.4. Mecanismos de reacción.....	122
3.5. Estado del arte	125
3.5.1. Transformación catalítica in situ.....	125
3.5.1.1. Rendimientos de los productos	125
3.5.1.2. Composición de la fracción líquida.....	135
3.5.2. Transformación catalítica en dos etapas	143
3.5.2.1. Rendimientos de los productos	143
3.5.2.2. Composición de la fracción líquida.....	146
Bibliografía	150

3. Craqueo Catalítico

Existen cuatro categorías generales de reciclado, éstas se muestran en la Figura 30, donde se desarrolla el reciclado terciario o reciclado químico, el cual va a ser desarrollado en esta tesis doctoral. Este capítulo se va a centrar en el uso de catalizadores en el reciclado químico, de tal manera que se abordara tanto la pirólisis catalítica como el hidrocrqueo.

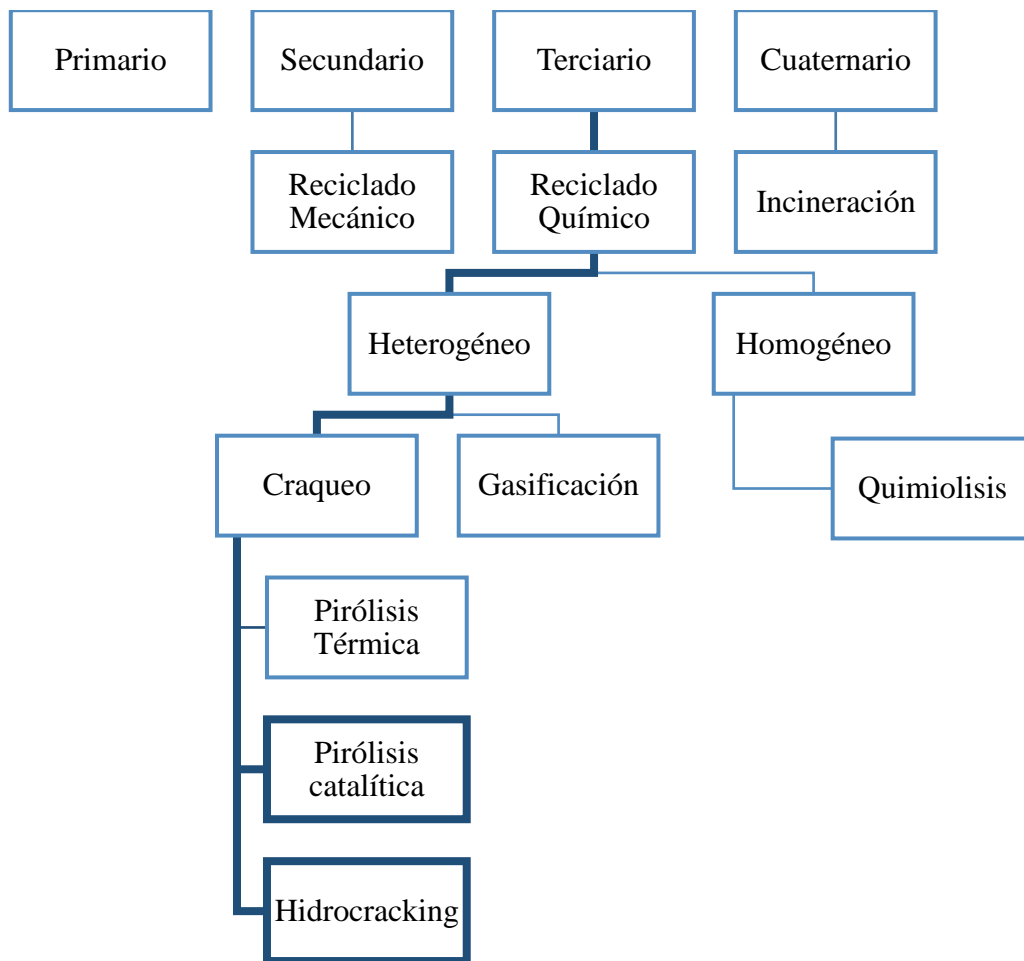


Figura 30: Rutas de reciclado de residuos plásticos. Fuente: Solis y Silveira, 2020.

Al introducir un catalizador adecuado en el reciclado de residuos plásticos, se pretende el ahorro de energía y con ello reducir los costes de operación, ya que en muchos procesos, tanto la temperatura como el tiempo de reacción se reducen (Passamonti y Sedran, 2012; Thegarid et al, 2014). Por otro lado, se pretende aumentar el rendimiento a productos de cierto valor añadido y/o de mayor calidad (Almeida y De Fátima Marques, 2016).

Normalmente se usan catalizadores para el craqueo de polímeros puros, debido a que las impurezas que llevan consigo los residuos plásticos afectan a la actividad del catalizador,

pudiendo provocar la desactivación de éste (Ragaert et al., 2017). Si se usan catalizadores adecuados según el tipo de residuo y las condiciones de operación, se pueden lograr conversiones muy cercanas al 100 % y rendimientos a fracciones líquidas de aproximadamente el 90 % (Solis y Silveira, 2020).

En definitiva, el objetivo de usar catalizadores para el reciclado de residuos plásticos, en el ámbito de obtención de combustibles, es optimizar la selectividad, la calidad y cantidad de los productos resultantes (Miandad et al., 2016).

3.1. Tipos de craqueo catalítico

3.1.1. Pirólisis catalítica

Una de las tecnologías más usadas para el reciclado de residuos plásticos que son difíciles de reciclar mecánicamente es la pirólisis. La pirólisis, a diferencia del reciclado mecánico, puede tratar mezclas de polímeros, además las impurezas que contienen no son un problema, como ya se ha visto en el capítulo de pirólisis térmica.

Los catalizadores se usan en pirólisis con el objetivo de que las reacciones sean más rápidas, se reduzca la necesidades energéticas o simplemente para modificar las características de los productos obtenidos en la pirólisis térmica. La pirólisis catalítica produce productos similares al diésel con un punto de ebullición alrededor de 390 y 425 °C. Pero una de sus grandes desventajas es que se forma char, lo que provoca que el catalizador este impregnado de este char y requiera de una regeneración para ser usado nuevamente (Ragaert et al., 2017).

Los factores que influyen considerablemente en el proceso de pirólisis catalítica se enuncian a continuación:

- Temperatura
- Tiempo de retención
- Velocidad de calentamiento
- Composición de la alimentación
- Catalizador

Estos factores son los mismos que en la pirólisis térmica a excepción del catalizador usado, por ello en este capítulo solo se tratara la tipología de catalizador como factor principal para las modificaciones de los productos en el craqueo catalítico (Apartado 3.2).

En la Figura 31, se presentan las principales diferencias entre la pirólisis térmica y catalítica en cuanto a los productos obtenidos. Se ve que la introducción del catalizador provoca

un aumento en el rendimiento de la fracción gaseosa con respecto a la fracción líquida, además produce un combustible más ligero que en la pirólisis térmica, en la cual se obtiene una fracción líquida pesada con alta viscosidad. Por último mencionar que, de forma general, se obtiene una gran cantidad de compuestos aromáticos en la pirólisis catalítica.

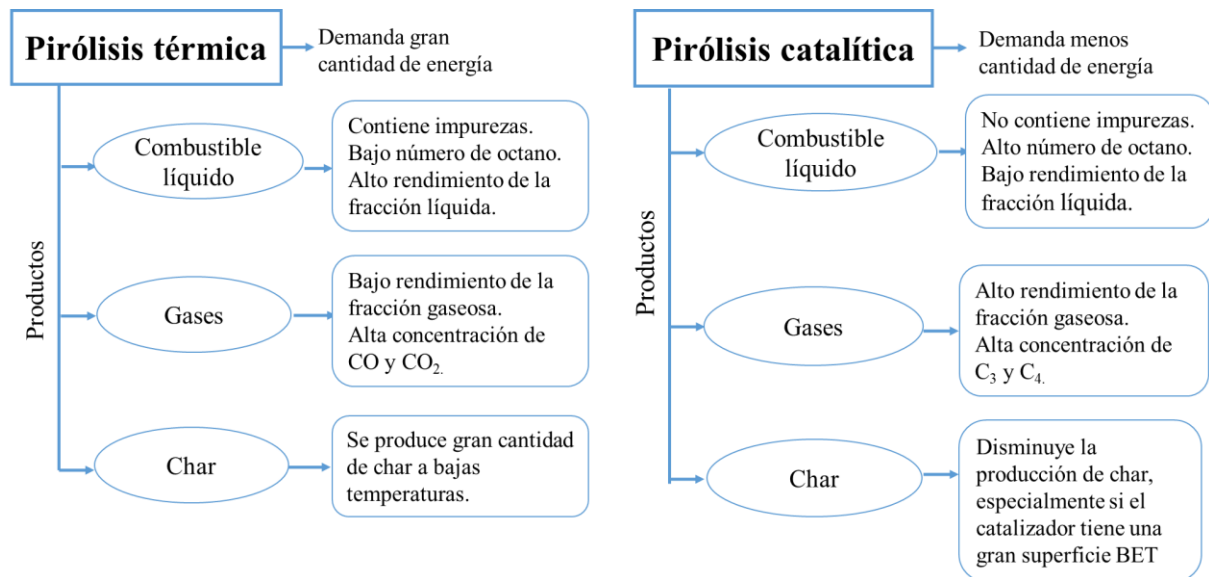


Figura 31: Diferencias principales entre la pirólisis térmica y catalítica. Fuente: Miandad et al., (2017).

3.1.2. Hidrocraqueo

El hidrocraqueo es un craqueo catalítico que tiene lugar a un nivel elevado de hidrógeno y a alta presión, en un rango de temperaturas más bajas que los procesos de pirólisis térmica y catalítica. La presencia de hidrógeno mejora significativamente la calidad del producto, aumentando la relación H/C y disminuyendo la cantidad de aromáticos, en cambio su gran desventaja es el coste del uso de hidrógeno (Ragaert et al., 2017).

El proceso de hidrocraqueo rompe los enlaces carbono-carbono, junto con la hidrogenación simultánea o sucesiva de los insaturados, las moléculas formadas durante el proceso, mejorando las propiedades de los productos finales a bajas temperaturas. Es más ventajoso en comparación con la pirólisis térmica y catalítica, ya que entrega un líquido altamente saturado que se utiliza directamente, sin procesamiento posterior, como combustible para el transporte o como fuel-oil necesario para la producción de energía. En cambio se considera que la pirólisis térmica y catalítica dan como resultado hidrocarburos, una gran cantidad de coque, y un producto con una amplia distribución de peso molecular (Munir et al., 2018).

El hidrocrqueo de un polímero generalmente ocurre en presencia de un catalizador bifuncional, a una temperatura moderada y presiones de hidrógeno relativamente altas. Los catalizadores bifuncionales son aquellos que tiene una parte de hidro/deshidrogenación proveniente de los centros metálicos y la función de craqueo/isomeración viene dada por la acidez la cual proviene del soporte. Hay que tener especial interés en los residuos plásticos, ya que las impurezas (compuestos de cloruro y compuestos nitrógenados) pueden dar lugar a la desactivación del catalizador, pero la presencia de hidrógeno puede provocar la eliminación de heteroátomos como el flúor o el cloro que puede existir en los desechos de plástico. El soporte ácido suele ser una sílica-alúmina, zeolita cristalina y el metal puede ser un metal noble (paladio o platino) o metal no noble del grupo VI-A (molibdeno o tungsteno) y del grupo VIII-A (cobalto o níquel) (Munir et al., 2018).

Se puede utilizar un proceso de hidrocrqueo in situ con el plástico o un proceso en dos etapas donde el material plástico es primero pirolizado térmicamente y luego el producto resultante se somete a hidrocrqueo para mejorar la calidad del líquido final producido, este producto se puede usar como combustible directamente. El uso más habitual del hidrocrqueo es para tratar las fracciones de petróleo pesadas, es decir usando dos etapas de operación. Las condiciones convencionales de operación del hidrocrqueo se presentan en la Tabla 12 y la composición típica de los productos obtenidos en el hidrocrqueo, se establecen en la Tabla 13.

Tabla 12: Condiciones de operación convencionales del hidrocrqueo.

Condiciones de operación	
Presión, bar	100-200
Temperatura, °C	350-430
H ₂ /HC (m ³ /m ³)	800-2000
Tipo de reactor	Lecho fijo
LHSV (h ⁻¹)	0,2-2
Hidrógeno (wt% de alimentación)	1,4-4
Tipo de catalizador	Bifuncional
Forma de los catalizadores	Extruidos

Fuente: Bertoncini et al., (2013)

Tabla 13: Composición típica de los productos obtenidos en el hidrocrqueo de las fracciones pesadas de petróleo.

Composición			
Gas (C₁-C₄)	Gasolina (C₅-C₁₂)	Destilados medios (C₁₃-C₂₂)	Productos pesados (C₂₃-C₆₀)
6 %	28%	56%	10 %

Fuente: Toulhoat y Rayband, (2013).

3.2. Catalizadores

3.2.1. Propiedades de los catalizadores

Las características deseadas de un catalizador son las siguientes:

- Actividad catalítica, la cual se refiere a la velocidad a la que se induce la reacción.
- Selectividad de un catalizador, que se refiere a la cantidad de reactivo que se consume para formar los productos deseados.
- Estabilidad, que puede definirse como la capacidad de un catalizador para mantener sus propiedades a lo largo de su uso.

Estas características que establecen el comportamiento de los catalizadores están íntimamente relacionadas con su estructura y composición. Las propiedades fundamentales de los catalizadores se van a enunciar a continuación (Miandad et al., 2017).

A. Área superficial BET

- a. A mayor superficie BET, mayor agrietamiento.
- b. Una superficie BET alta da lugar a un aumento del rendimiento de la fracción gaseosa y disminuye el rendimiento de la fracción líquida.
- c. La superficie puede ser modificada mediante un tratamiento térmico o un proceso de fresado.

B. Tamaño del poro

- a. En base al tamaño de los poros tenemos dos tipos de catalizadores, microporosos y macroporosos.
- b. Los microporosos producen más gases, mientras que los macroporosos favorecen el rendimiento de la fracción líquida.
- c. El agrietamiento se da en primer lugar en la superficie exterior del catalizador y la molécula entra en los poros del catalizador, donde se ha producido un agrietamiento adicional.

C. Estructura cristalina

- a. La estructura cristalina está directamente relacionada con la ratio Si/Al.
- b. Conforme aumenta la estructura cristalina interna, aumenta la actividad del catalizador.
- c. Catalizadores como las zeolitas tienen una gran estructura cristalina interna que aumenta el proceso de craqueo y, por lo tanto, aumenta el rendimiento de la fracción gaseosa con la disminución del rendimiento de la fracción líquida.

D. Acidez

- a. La acidez está directamente relacionada con los ácidos de Brønsted y Lewis.
- b. Los catalizadores ácidos provocan mayor agrietamiento en el proceso de pirólisis en comparación con el catalizador básico.
- c. Los catalizadores ácidos producen mayor rendimiento de la fracción gaseosa y un menor rendimiento de la fracción líquida.
- d. Los catalizadores ácidos eliminan las impurezas que se producen en la fracción líquida.

Además, los catalizadores que tienen estabilidad térmica muestran una excelente actividad catalítica a alta temperatura. Y los catalizadores con base ácida dopados con metales, conocidos como catalizadores bifuncionales mejoran la actividad catalítica del catalizador.

3.2.2. Tipos de catalizadores

Los catalizadores se pueden clasificar de diversas maneras, una de ellas es homogéneos o heterogéneos. Los catalizadores de cloruro (AlCl_3) es un tipo de catalizadores homogéneos que se usan comúnmente en la pirólisis de plásticos (Westerhout et al., 1998a, 1998b). Pero los más usados son los heterogéneos, debido a que es fácil de separar el catalizador, por lo que es fácil de regenerar y reutilizar. Uno de los ejemplos más comunes de este tipo son las zeolitas nanocristalinas (Shah et al., 2010). Los catalizadores heterogéneos están formados por los siguientes elementos (Zayas, 2005):

- Soporte o sustrato: es una matriz donde se deposita la fase activa del catalizador. Dicho soporte debe poseer ciertas características como son una elevada porosidad, una elevada área superficial y elevada resistencia mecánica y térmica. Los soportes más utilizados suelen ser la sílice (SiO_2), alúminas (Al_2O_3), aluminosilicatos o zeolitas, principalmente.
- Fase activa: ésta suele ser un metal, un óxido o una combinación de éstos. Según esta fase activa se pueden encontrar dos tipos de catalizadores, los másicos que son aquellos

que no presentan sitios activos y los soportados que son aquellos en los cual la fase activa interacciona con el soporte de manera directa.

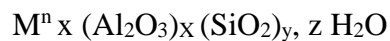
- Promotor: existen dos tipos de sustancias promotores. Los textuales, donde se añade una sustancia a la fase activa-soporte con el objetivo de provocar una mayor estabilidad y los electrónicos, donde se añade un tipo de sustancia con el objetivo de aumentar la actividad del catalizador.

En el siguiente apartado se mencionarán dos de los catalizadores más importantes usados en la actualidad las zeolitas y los catalizadores FCC.

3.2.2.1. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos e hidratados, constituidos por un marco tridimensional donde los átomos de oxígeno conectan en tetraedros XO_4 (donde X puede ser Silicio o Aluminio); poseen propiedades de mallas moleculares debido a un sistema de cavidades y de canales de dimensiones moleculares y capacidad de intercambio iónico. La reactividad y la eficacia de la zeolita dependen de la proporción SiO_2/Al_2O_3 . (Kasar et al., 2020). Las zeolitas naturales son minerales de estructura compleja y contienen cationes metálicos intercambiables como Na, Ca, K, entre otros.

Las zeolitas presentan la siguiente fórmula:



El agua corresponde entre un 10 % y un 20 % en peso de la zeolita, esta se puede extraer a través de un calentamiento a unos 350 °C, de tal manera que los canales quedan vacíos y son capaces de adsorber cationes o radicales, ocupando posiciones internas, próximas a los tetraedros estructurales (Costafreda, 2014).

Las zeolitas se utilizan en numerosas aplicaciones industriales, sin embargo la aplicación más relevante es su uso como catalizador en el craqueo catalítico del petróleo, debido a las características que estos materiales poseen y que se enuncian a continuación (Nizami et al., 2016; Zabala, 2015):

- Poseen áreas superficiales BET grandes, en un rango de 3.000 a 10.000 m^2/g .
- Poseen volúmenes de poro de 0,01 a 0,06 cm^3/g y tamaño de poro de 8 a 20 Å.
- Su capacidad de adsorción puede controlarse, modificando su capacidad hidrofílica o hidrofóbica.
- Pueden generarse sitios ácidos en la red cristalina, modificando su fuerza.

- Poseen selectividad hacia los productos que se forman evitando así ciertos subproductos indeseables.
- Presentan buena estabilidad hidrotérmica, química y mecánica, pudiendo regenerarse para su reutilización.

Existen unas 40 zeolitas naturales y alrededor de 200 sintéticas (Baerlocher et al., 2007; Database of zeolite structures, 2017). Dentro de las zeolitas naturales, solo 7 se usan industrialmente, entre ellas se encuentran Mordenita, Clinoptilolita, Chabazita, Erionita, Ferriertira, Phillipsita y Alnalcima.

Tanto las zeolitas naturales como las zeolitas sintéticas se usan en el reciclado químico de residuos plásticos, siendo las más utilizadas las zeolitas sintéticas como las zeolitas Y, las zeolitas β o las zeolitas ZSM-5.

Se han estudiado mayoritariamente las zeolitas de naturaleza ácida por su importancia industrial, pero las ventajas medioambientales que presentan las zeolitas básicas hacen que su estudio se encuentre en pleno desarrollo. Para potenciar la basicidad de la zeolita es necesario aumentar el número de cargas negativas, disminuyendo la relación molar Si/Al y compensar esas cargas negativas con cationes de baja electronegatividad (metales alcalinos), de manera que exista una mayor densidad de carga negativa en los oxígenos. De tal manera que cada vez más se trabaja con zeolitas impregnadas con metales en el reciclado químico.

3.2.2.2. Catalizador FCC

El catalizador de craqueo catalítico (FCC) es un catalizador con base silicoaluminosa y con estructura zeolítica. Este catalizador está formado principalmente por zeolitas Y en una matriz de aluminosilicato amorfo. Su composición química es básicamente sílice y alúmina. Se usa fundamentalmente en las refinerías de petróleo, para producir un petróleo más ligero en la gama de la fracción de la gasolina y la producción de gases licuados (Marcilly, 2000). El lecho fluidizado es uno de los métodos más utilizados en las refinerías de petróleo, donde los catalizadores FCC están suspendidos en un flujo creciente de materia prima en un lecho fluidizado (Speight, 2014).

La zeolita Y es el mayor componente del catalizador FCC debido a su alta estabilidad térmica y a su gran selectividad (Rajendran et al., 2020). Estos catalizadores tienen un coste elevado, pero poseen una ventaja económica, ya que se produce un catalizador gastado que todavía se puede usar en procesos sucesivos. Según el estado del catalizador FCC se obtendrá diferentes cantidades de hidrocarburos. Un resumen se muestra en la Tabla 14.

Tabla 14: Distribución de productos de la FCC en estado fresco y vaporizado.

Tipo de catalizador FCC	C ₁ -C ₄ (%)	C ₅ -C ₉ (%)	C ₁₀ + (%)
FCC fresco	52	35	15
Vapor suave	25	38	40
Vapor severo	5	20	70

Fuente: Mehrdad et al., (2014).

3.3. Productos del craqueo catalítico

De manera simplificada los productos que se obtienen tras el craqueo catalítico son tres:

- Fracción sólida, que se basa en carbono o coque, conocida como char. Está formada por los sólidos orgánicos que no reaccionaron durante la pirólisis, la materia inorgánica que se transformara en cenizas y el residuo sólido producido tras la descomposición térmica de los compuestos orgánicos. La principal aplicación de este producto es como fuente de energía en hornos industriales.
- Fracción gaseosa, que se basa en la fracción incondensable, dicha fracción está formada por CO, CO₂, CH₄ y H₂ y diferentes hidrocarburos ligeros. La composición de dicha fracción depende principalmente del tipo de catalizador, las condiciones de operación y la alimentación. Las principales aplicaciones de esta fracción es su uso como combustible o en el caso de que ésta contenga un alto contenido de hidrógeno usarla para procesos de hidrotratamiento.
- Fracción líquida, que se basa en la fracción condensable, son alquitranes y aceites. Esta fracción es una mezcla compleja de hidrocarburos, principalmente alcanos, alquenos y compuestos aromáticos. Al igual que el resto de productos, la composición de dicha fracción va a depender principalmente del tipo de catalizador, las condiciones de operación y la alimentación. La aplicación más directa de esta fracción es su uso como combustible.

Este capítulo se centra en la fracción líquida, ya que es el producto de interés de esta Tesis Doctoral. Si se compara el producto obtenido en un proceso con y sin catalizador se puede decir que, de forma general, cuando se usa un proceso térmico sin catalizador se obtiene una fracción líquida de color marrón oscuro, olor penetrante, alto poder calorífico y con elevada viscosidad, mientras que la introducción del catalizador en el proceso de reciclado químico da lugar a una fracción líquida de un color ligeramente amarillo, olor penetrante, alto poder calorífico y una

densidad y viscosidad menor que respecto a la obtenida sin catalizador (Eze et al., 2020). A modo de ejemplo se presenta en la Tabla 15 algunas de las propiedades físicas de la fracción líquida, obtenidas por Budsareechai et al., (2019), los cuales investigan el craqueo catalítico de diferentes plásticos con una arcilla como catalizador.

Tabla 15: Propiedades físicas de producto líquido obtenido en el craqueo catalítico de diferentes plásticos.

Plástico	Poder calorífico (MJ/kg)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (cp)	Punto de ignición (°C)	Punto de fusión (°C)
HDPE	44,35	0,902	2,0	59	24
LDPE	44,25	0,901	2,0	57	21
PP	44,76	0,898	2,0	44	15
PS	44,46	0,845	1,8	51,2	17

Fuente: Budsareechai et al., (2019).

3.4. Mecanismos de reacción

Generalmente, existen grandes diferencias en cuanto a la composición de los productos respecto al uso de un catalizador. En el craqueo térmico, los productos obtenidos son mayoritariamente C₂, metano y una gasolina rica en olefinas con productos poco ramificados, mientras que en el craqueo catalítico se produce una mayor cantidad de gasolinas con compuestos ramificados y gran cantidad de aromáticos.

La teoría del ion carbenio proporcionada por Whitmore, 1934 junto a los estudios de Hansford, 1947 y Thomas, 1949, explican el craqueo catalítico de los hidrocarburos, a través de carbocationes, especies iónicas con carga positiva, en los centros ácidos del catalizador.

El craqueo catalítico sigue un mecanismo de reacción en cadena que consta de tres etapas fundamentales (Mengual, 2009).

- Etapas de iniciación de la cadena

Consiste en que un centro ácido ataca a una molécula produciendo un complejo activado, es decir un carbocatión. Existen dos tipos de carbocationes en estas reacciones, el ion carbenio, que contiene un átomo de carbono di o tricoordinado cargado positivamente y el ion carbonio que contiene un átomo de carbono tetra o pentacoordinado cargado positivamente. En literatura se contemplan varios mecanismos de reacción para la etapa de iniciación de cadena, ya que el

mecanismo de craqueo de parafinas aún no está completamente definido (Corma y Orchillés, 2000).

A continuación se establecen algunos de los mecanismos propuestos para esta etapa:

- Adición de protón a molécula saturada en centro Brønsted.

Consiste en dos etapas, la protonación del enlace C-H y la protonación del enlace C-C. En la protonación del enlace C-H se produce un ion carbonio por el ataque del centro Brønsted al enlace C-H, para más tarde producir H₂ y un ion carbenio adsorbido (Planelles et al., 1985; Abbot y Head, 1990). En la protonación del enlace C-C, se produce un ataque sobre el enlace C-C para producir un ion carbonio, de tal manera que tras el craqueo se produce una parafina y un ion carbenio sobre el centro Brønsted (Haag y Dessau, 1984).

- Abstracción de ion hidruro (H⁻) en centro Lewis.

El centro de Lewis abstrae un ion hidruro produciendo un ion carbenio (Brait et al., 1998).

- Adición de protón a molécula insaturada en centro Brønsted.

Existen numerosas propuestas de los mecanismos de reacción que se dan en este caso. Uno de estos ejemplos es el estudio realizado por Kissin, (1998), donde la parafina reacciona con el centro Brønsted y forma un ion hidroxiloxonio, de tal manera que el craqueo ocurre en el enlace C-C, produciendo una gran cantidad de olefinas e H₂ molecular. Pero hay que destacar que las reacciones implicadas en esta tipología son dependientes de las condiciones de operación usadas.

▪ Etapa de propagación

En esta etapa se produce una transferencia de un ion hidruro desde una molécula reactante a un carbocatión inestable y la posterior transformación del carbocatión. Existen muchos mecanismos algunos de los principales se comentan a continuación:

- Abstracción de ion hidruro (H⁻) mediante reacción bimolecular.

Tras la generación del ion carbenio, este es capaz de abstraer un ion hidruro de la molécula reactiva, desorbiendo como una parafina. Tras esto, de nuevo la molécula reactiva se transforma en un ion carbenio que continúa con la etapa de propagación.

- Isomerización de carga.

Tiene lugar la transferencia de un hidruro intramolecular, de tal manera que el ion hidruro se mueve a lo largo de la cadena de un ion carbenio.

- Isomerización de cadena.

Existen dos mecanismos donde se produce la isomerización en cadena. El primero consiste en el desplazamiento del grupo metilo sin producir cambios en la ramificación de la cadena. El segundo de ellos es similar al primero solo que sí se producen variación en la ramificación de la cadena.

- Roturas de enlaces C-C.

En la etapa de iniciación ya se producen craqueo protolítico de los iones carbonio, aquí en la etapa de propagación se pueden dar nuevamente roturas de enlaces C-C. Estas roturas pueden tener lugar por los siguientes mecanismos:

- Rotura monomolecular por β -escisión (iones carbenio).
- Rotura monomolecular a través de una especie dialquiciclopropano protonada.

- Formación de enlaces C-C.

Estas reacciones se favorecen en condiciones opuestas a la rotura de enlaces C-C, es decir se favorecen a bajas temperaturas. Suele darse en reacciones secundarias en el craqueo de parafinas. Las reacciones secundarias que se pueden encontrar son principalmente reacciones de polimerización y reacciones de alquilación.

- Desproporción

La desproporción ocurre entre las reacciones de formación y rotura de enlaces C- donde primero se produce la formación del enlace y luego se rompe un enlace diferente al formado. Puede ocurrir reacciones de oligomerización seguidas de β -escisión (Yaluris et al., 1995) o se puede producir por ataque de un ion carbenio a una parafina seguido de craqueo protolítico (Bamwenda et al., 1994).

- Ciclación.

En el proceso de ciclación se producen compuestos aromáticos mediante la formación de un ion carbenio olefínico por transferencia de un hidruro de un doble enlace, de tal manera que cuando se genera el ion carbenio cíclico, se deshidrogena hasta producir un compuesto aromático.

- Transferencia de hidrógeno y formación de coque.

Estas reacciones producen una reducción de olefinas, deshidrogenación de cicloalcanos y una gran cantidad de formación de coque (Suarez et al., 1990). Las reacciones de transferencia de hidrógeno ocurren en dos etapas, en la primera se produce un transferencia de ion hidruro y

luego una transferencia de un protón. Un ejemplo de esto es la reacción entre nafteno y olefinas que producen aromáticos y parafinas (Bolton, 1971).

- Etapas de terminación

Consiste en la desorción del carbocatión adsorbido, restaurando el centro activo y produciendo una olefina.

Hay que destacar que los mecanismos de reacción de cracking catalítico son muy complejos y puede existir más de una ruta de reacción que actualmente no son contempladas, debido a la existencia de ciertas lagunas en dichos mecanismos de reacción (Corma y Orchillés, 2000; Mengual, 2009).

3.5. Estado del arte

3.5.1. Transformación catalítica in situ

3.5.1.1. Rendimientos de los productos

En la pirólisis catalítica el rendimiento de la fracción gaseosa suele aumentar, mientras que la temperatura o el tiempo de reacción disminuyen. Además hay que destacar que los catalizadores tienen alta selectividad en la conversión a compuestos aromáticos y cíclicos en el rendimiento de la fracción líquida.

En las Tablas 16-23 se establece un resumen del rendimiento de los productos obtenidos en la pirólisis catalítica tanto para los polímeros vírgenes como para los residuos en un proceso in situ, encontrados por otros investigadores. En este caso se ha mostrado los principales polímeros que se encuentran en los residuos sólidos urbanos, HDPE, LDPE, PP, PS y mezclas de polímeros.

La Tabla 16 muestra el rendimiento de los diferentes productos obtenidos en la pirólisis catalítica del HDPE, LDPE y PE (HDPE+LDPE) puros. Los resultados encontrados son muy variados, ya que influyen numerosos parámetros, principalmente temperatura, tipología de catalizador y de alimentación. En cuanto al rendimiento de la fracción líquida existe un amplio rango, que va del 16 % usando un catalizador HZSM-5 (Aguado et al., 2007) al 85 % de rendimiento usando una zeolita Y (Bagri y Williams, 2002). Para el caso del rendimiento a gas se ha encontrado un mínimo de un 7 % con el uso de una zeolita Y (Bagri y Williams, 2002) y un máximo de 74 % usando un catalizador HZSM-5 (Aguado et al., 2007). Por último la cantidad de char encontrada es muy baja para la mayoría de los catalizadores, menor de un 5 %, pero también existen altos valores de char, como en encontrado por Manos et al., (2001),

que determinaron un 14 % de rendimiento a char para la pirólisis catalítica del HDPE con una zeolita USY.

Tabla 16: Rendimientos de los productos obtenidos en la pirólisis catalítica para el polietileno virgen.

PE	Catalizador			T, °C	Rendimiento, %			Referencia
	Tipología	Si/Al	%		Líquido, %	Gas, %	Char, %	
LDPE	ZSM-5	50	10	500	75	20	5	Bagri y Williams, 2002
	HZSM-5	-	10	550	18,3	70,7	0,5	Marcilla et al., (2009)
	HZSM-5	36	10	450	16,4	73,5	1,3	Aguado et al., (2007)
	Zeolita Y	11	10	500	85	7	8	Bagri y Williams, (2002)
	USY	-	50	400	44,0	34,0	11,0	Manos et al., (2001)
	HUSY	-	10	550	61,6	34,5	1,9	Marcilla et al., (2009)
	AL- MCM-41	38	10	450	33,7	58,2	1,5	Aguado et al., (2007)
	FCC	-	50	450	72,1	19,4	8,5	Achilias et al., (2007)
	Caolín	-	10	340	76	19,5	4,5	Attique et al., (2018)
HDPE	Zeolita Y	2,5	50	360	41	-	<10	Manos et al., (2000)
	USY	-	50	400	43,0	29,0	14,0	Manos et al., (2001)
	USY	5,7	50	360	50	-	<10	Manos et al., (2000)
	HUSY	-	10	550	41,0	39,5	1,9	Marcilla et al., (2009)

	HZSM-5	-	10	550	17,3	72,6	0,7	Marcilla et al., (2009)
	HZSM-5	25	10	430	74,7	25,0	0,23	Liu et al., (2014)
	ZSM-5	20	50	360	39	-	<10	Manos et al., (2000)
	Beta	25	50	360	48	-	<10	Manos et al., (2000)
	Modernita	20	50	360	45	-	<10	Manos et al., (2000)
	FCC	-	50	450	44,2	42,5	3,3	Achilias et al., (2007)
	Arcilla	-	10	450	41,4	-	-	Patil et al., (2018)
	MCM-41	-	10	430	39,9	60,0	0,08	Liu et al., (2014)
	Al ₂ O ₃	-	10	430	61,9	18,0	0,0	Liu et al., (2014)
	CaO	-	10	430	82,0	18,0	0,0	Liu et al., (2014)
	Arcilla	-	10	430	80,0	20,0	0,0	Liu et al., (2014)
HDPE+LDPE	Silica-Alúmina	2,49	10	430	67,8	23,7	8,5	Sakata et al., (1999)
	ZSM-5	48,3	10	430	49,8	44,3	5,8	Sakata et al., (1999)
	HUSY	2,47	50	500	42	46	10	Lerici et al., (2015)

La Tabla 17 muestra el rendimiento de los diferentes productos obtenidos en la pirólisis catalítica del PP virgen.

En cuanto al rendimiento de la fracción líquida existe un amplio rango, que va del 1 % usando un catalizador HUSY en la investigación de Lin y Yen, (2005) al 91 % de rendimiento usando un catalizador sílica-alúmina en el estudio de Panda y Singh, (2011). Para el caso del rendimiento a gas se ha encontrado un mínimo de un 8 % con el uso de un catalizador sílica-alúmina (Panda y Singh, 2011) y un máximo de un 95 % (Lin y Yen, 2005). Por último la cantidad de char encontrada es muy baja para la mayoría de los catalizadores, menor de un 10 %, a excepción de las investigaciones de Sakata et al., (1999) que usaron un catalizador sílice-

gel, obteniendo un 11 % de char y Achilias et al., (2007) que determinaron un rendimiento alrededor del 16 % usando un catalizador FCC.

Tabla 17: Rendimientos de los productos obtenidos en la pirólisis catalítica para el polipropileno virgen.

Catalizador			T, °C	Rendimiento, %			Referencia
Tipología	Si/Al	%		Líquido, %	Gas, %	Char, %	
HUSY	6	40	360	3,75	89,49	6,76	Lin y Yen, (2005)
HUSY	6	40	430	1,12	93,71	5,27	Lin y Yen, (2005)
HUSY	6	10	360	1,97	91,51	6,52	Lin y Yen, (2005)
HUSY	2,47	50	500	44	52	8	Lerici et al., (2015)
HZSM-5	17	40	360	2,31	94,77	3,92	Lin y Yen, 2005
ZSM-5	48,3	10	380	44,7	50,0	3,0	Sakata et al., (1999)
HMOR	6,3	40	360	4,54	88,29	7,17	Lin y Yen, (2005)
SAHA	2,6	40	360	4,73	86,44	9,83	Lin y Yen, (2005)
MCM-41	17,5	40	360	5,07	86,19	8,74	Lin y Yen, (2005)
Caolín	-	10	500	89,5	9,75	0,75	Panda y Singh, (2011)
Silica-Alúmina	-	10	500	91,0	8,0	1,0	Panda y Singh, (2011)
Silicato	-	10	380	75,4	12,1	12,5	Sakata et al., (1999)
Silica-gel	-	10	380	80,6	8,6	10,8	Sakata et al., (1999)
FCC	-	50	450	64,7	20	15,3	Achilias et al., (2007)

La Tabla 18 muestra el rendimiento de los diferentes productos obtenidos en la pirólisis catalítica del PS virgen. De forma general el rendimiento de la fracción líquida obtenida a partir

del PS es mucho mayor que los obtenidos con PE o PP, obteniendo valores mínimos del 71 % en el estudio de Lerici et al., (2015) hasta valores de 97 % en la investigación de Adnan et al., (2014). En el caso del rendimiento a gas se ha encontrado un mínimo del 3 % con el uso del catalizador Zn (Adnan et al., 2014) y un máximo del 24 % (Lerici et al., 2015). Por último la cantidad de char encontrada es muy baja (menos de un 5 %) para todos los catalizadores usados en las investigaciones consultadas.

Tabla 18: Rendimientos de los productos obtenidos en la pirólisis catalítica para el poliestireno virgen.

Catalizador			T, °C	Rendimiento, %			Referencia
Tipología	Si/Al	%		Líquido, %	Gas, %	Char, %	
HUSY	2,47	50	500	71,0	24,0	5,0	Lerici et al., (2015)
Zn	-	20	450	96,7	3,2	0,0	Adnan et al., (2014)
ZnO	-	20	450	84,7	15,2	0,0	Adnan et al., (2014)
ZnCl ₂	-	10	500	79,6	20,4	0,0	Adnan et al., (2014)
FCC	-	10	400	90,0	6,0	4,0	Kyong et al., (2002)

La Tabla 19 muestra el rendimiento de los diferentes productos obtenidos en la pirólisis catalítica de mezclas de polímeros vírgenes, en este caso las principales mezclas estudiadas están basadas en la proporción en la que se pueden encontrar en los residuos municipales, los cuales están compuestos principalmente por PE, PP, PS, PVC y PET.

En cuanto al rendimiento de la fracción líquida, se encuentran valores desde un 40 % para el catalizador ZSM-5 a un 76 % con el catalizador Red Mud, determinados por la investigación de López et al., (2011). Para el caso del rendimiento a gas se ha encontrado un mínimo de un 17 % con el uso de un catalizador ZSM-5 aportado en el estudio de Onwudili et al., (2019) y un máximo de 58 % determinado por la investigación de López et al., (2011). Por último la cantidad de char encontrada es muy baja para todos los catalizadores, menor de un 4 %. Por ejemplo en la investigación de Onwudili et al., (2019) se encontró una cantidad de char

del 3,5 % usando zeolitas Y o en la investigación de López et al., (2011), que determinó un rendimiento a char del 1,7 % con el uso de catalizadores Red Mud.

Tabla 19: Rendimientos de los productos obtenidos en la pirólisis catalítica para mezclas de diferentes polímeros vírgenes.

Composición	Catalizador			T, °C	Rendimiento, %			Referencia
	Tipología	Si/Al	%		Líquido, %	Gas, %	Char, %	
40% PE, 35% PP, 18% PS, 4% PET y 3% PVC	ZSM-5	-	10	440	56,9	40,4	3,2	López et al., (2011)
	ZSM-5	-	10	500	39,8	58,4	1,8	López et al., (2011)
	Red Mud	-	10	440	76,2	21,6	2,2	López et al., (2011)
	Red Mud	-	10	500	57,0	41,3	1,7	López et al., (2011)
19% HDPE, 43% LDPE, 8%PP, 15% PS y 15% PET	FCC	16,4	10	500	69,0	18,0	4,0	Onwudili et al., (2019)
	Zeolita Y	5,2	10	500	70,0	22,0	3,5	Onwudili et al., (2019)
	Zeolita Y	80	10	500	75	19	3,5	Onwudili et al., (2019)
	ZSM-5	80	10	500	68,0	17,0	3,5	Onwudili et al., (2019)

La Tabla 20 muestra el rendimiento de los diferentes productos obtenidos en la pirólisis catalítica del PE residual. En cuanto al rendimiento de la fracción líquida existe un amplio rango, que va del 16 % usando una zeolita natural (Miandad et al., 2017) a un 88 % usando una arcilla como catalizador (Budsarrechai et al., 2019). Para el caso del rendimiento en gas se ha encontrado un mínimo de un 6 % con el uso de una zeolita cliptonita (Miskolczi et al., 2014) y un máximo del 81 % con zeolitas β (Hbeta) (Obeid et al., 2014). Por último la cantidad de char encontrada es muy baja para la mayoría de los catalizadores, menor de un 10 %, al contrario

que en el estudio aportado por Miandad et al., (2017), que encontraron un rendimiento a char de casi el 50 % usando una zeolita natural, un valor excesivamente alto para una pirólisis de residuos plásticos.

Tabla 20: Rendimientos de los productos obtenidos en la pirólisis catalítica para el residuo de polietileno.

PE	Catalizador			T, °C	Rendimiento, %			Referencia
	Tipología	Si/Al	%		Líquido, %	Gas, %	Char, %	
HDPE	HUSY	2,6	-	450	22,0	73,0	5,0	Obeid et al., (2014)
	HBeta	150	-	450	16,0	81,0	3,0	Obeid et al., (2014)
	NaOH	-	-	450	81,0	19,0	0,0	Obeid et al., (2014)
	Cemento	-	-	450	82,0	18,0	0	Obeid et al., (2014)
	Arcilla	-	10	500	88,4	-	-	Budsarrechai et al., (2019)
	Zeolita cliptonita	5,67	5	450	78,5	6,3	15,2	Miskolczi et al., (2004)
	FCC	16,4	5	450	82,5	6,3	11,0	Miskolczi et al., (2004)
	HZSM-5	28,11	5	450	81,0	15,1	3,9	Miskolczi et al., (2004)
	CaCO ₃	-	20	460	52,33	-	-	Lee y Shin, (2003)
LDPE	Arcilla	-	10	500	87,0	-	-	Budsarrechai et al., (2019)
	Caolín	-	50	450	79,5	-	-	Panda y Singh (2014)
LDPE+HDPE	Zeolita Natural	9,2	10	450	16,0	34,2	49,8	Miandad et al., (2017)
	Zeolita Sintética	2,6	10	450	16,0	71,4	12,7	Miandad et al., (2017)

La Tabla 21 muestra el rendimiento de los diferentes productos obtenidos en la pirólisis catalítica del PP residual. Con respecto a la fracción líquida, el valor mínimo es de un 14 % usando una zeolita natural (Miandad et al., 2017) mientras que el valor máximo es de 90 % usando una arcilla como catalizador (Budsarrechai et al., 2019). Con respecto a la fracción gaseosa, ésta se encuentra en un rango algo más estrecho que en los demás casos estudiados, donde el valor mínimo es de un 21 % usando un catalizador caolín (Hakeem et al., 2018) y un valor máximo del 75 % usando una zeolita natural (Miandad et al., 2017). Por último el rendimiento a char va de un 2 % a un 13 % usando diversos catalizadores.

Tabla 21: Rendimientos de los productos obtenidos en la pirólisis catalítica para el residuo de polipropileno.

Catalizador			T, °C	Rendimiento, %			Referencia
Tipología	Si/Al	%		Líquido, %	Gas, %	Char, %	
Arcilla	-	10	500	90,5	-	-	Budsarrechai et al., (2019)
Caolín	-	25	450	76,49	21,52	1,99	Hakeem et al., (2018)
Zeolita Natural	9,2	10	450	14,0	75,4	10,6	Miandad et al., (2017)
Zeolita Sintética	2,6	10	450	26,0	61,3	12,7	Miandad et al., (2017)

La Tabla 22 muestra el rendimiento de los diferentes productos obtenidos en la pirólisis catalítica del PS residual. Se puede ver como el rendimiento de la fracción líquida al igual que ocurre para el PS virgen es bastante elevado, el valor mínimo obtenido fue de un 34 % con el catalizador ZrO según el estudio de Park et al., (2003), y el valor máximo de casi el 92 % para catalizadores bifuncionales, en este caso níquel con sílice, según la investigación de Maryudi et al., (2018). En el caso de los productos gaseosos y del char, hay pocas investigaciones que se centren en el estudio de estos productos, encontrándose en el caso del rendimiento gaseoso valores de un 13 % a un 23 % y de char valores muy elevados, casi de un 50 % en peso (Miandad et al., 2017).

Tabla 22: Rendimientos de los productos obtenidos en la pirólisis catalítica para el residuo de poliestireno.

Catalizador			T, °C	Rendimiento, %			Referencia
Tipología	Si/Al	% en peso		Líquido, %	Gas, %	Char, %	
BaO	-	50	350	73,2	-	-	Park et al., (2003)
ZnO	-	50	350	53,8	-	-	Park et al., (2003)
ZrO	-	50	350	34,24	-	-	Park et al., (2003)
Al ₂ O ₃	-	50	350	29,73	-	-	Park et al., (2003)
Zn-Al ₂ O ₃	-	33,3	450	91,5	-	-	Jan et al., (2013)
Arcilla	-	10	500	87,9	-	-	Budsarrechai et al., (2019)
Zeolita Natural	9,2	10	450	54,0	12,8	33,2	Miandad et al., (2017)
Zeolita Sintética	2,6	10	450	50	22,8	50	Miandad et al., (2017)
Ni/Sílice	-	10	360-460	91,65	-	-	Maryudi et al., (2018)

La Tabla 23 muestra el rendimiento de los diferentes productos obtenidos en la pirólisis catalítica de mezclas de polímeros residuales, en este caso las principales mezclas son de los polímeros que se pueden encontrar en los residuos municipales, principalmente PE, PP, PS, PVC y PET o el estudio de mezclas de los polímeros más problemáticos para su reciclado, como el caso del PE o el PP. En cuanto al rendimiento de la fracción líquida, se encuentran valores del 10 % para el catalizador NH₄ZSM5 a un 79 % con el uso del catalizador FCC, determinados por los estudios de Santos et al., (2018) y Lee, (2009). Para el caso del rendimiento de la fracción gaseosa se ha encontrado un mínimo de un 5 % con el uso de un catalizador USY aportado por el estudio de Santos et al., (2018) y un máximo del 69 % con una zeolita

natural según la investigación de Miandad et al., (2017). Por último la cantidad de char encontrada es muy diversa y bastante elevada, uno de los valores más altos de rendimiento de este producto es el aportado por la investigación de Santos et al., (2018), con un 38 %, usando un catalizador HZSM5 para pirolizar una mezcla de PE y PP.

Tabla 23: Rendimientos de los productos obtenidos en la pirólisis catalítica para el residuo de mezclas de diferentes polímeros.

Composición de la alimentación	Catalizador			T, °C	Rendimiento, %			Referencia
	Tipo	Si/Al	%		Líquido, %	Gas, %	Char, %	
45% PE, 30% PP, 20% PS y 5% PET	HUSY	15	30	450	74,1	20,1	5,8	Colantonio et al., (2020)
	HZSM-5	750	30	450	70,9	28,9	0,19	Colantonio et al., (2020)
50% PE y 50% PP	HZSM-5	41	5	450	18,0	44,0	38,0	Santos et al., (2018)
	USY	2,83	5	450	70,0	5,0	25,0	Santos et al., (2018)
	NH ₄ -ZSM5	12,9	5	450	10,0	60,0	30,0	Santos et al., (2018)
90% HDPE y 10% PS	Zeolita cliptonite	5,67	-	430	52,5	10,0	37,5	Miskolczi et al., (2006)
	FCC	46,4	-	430	53,0	12,0	35	Miskolczi et al., (2006)
	ZSM-5	28,1	-	430	55,0	15,0	30,0	Miskolczi et al., (2006)
50% PS y 50% PP	Zeolita Natural	9,2	10	450	50	39,8	10,2	Miandad et al., (2017)
	Zeolita Sintética	2,6	10	450	40,0	43,5	16,5	Miandad et al., (2017)
50% PS y 50% PE	Zeolita Natural	9,2	10	450	34,0	40,5	25,5	Miandad et al., (2017)
	Zeolita Sintética	2,6	10	450	34,0	49,3	16,7	Miandad et al., (2017)

50%PP y 50% PE	Zeolita Natural	9,2	10	450	18	69,2	12,8	Miandad et al., (2017)
	Zeolita Sintética	2,6	10	450	22	65,3	12,7	Miandad et al., (2017)
PE/PP/PS	Zeolita Natural	9,2	10	450	38	40,6	21,4	Miandad et al., (2017)
	Zeolita Sintética	2,6	10	450	60	25,8	14,2	Miandad et al., (2017)
Residuos plásticos municipales	Red Mud	-	10	440	76,2	21,6	2,2	Kasar et al., (2020)
	Red Mud	-	10	500	57,0	41,3	1,7	Kasar et al., (2020)
	FCC gastado	-	10	420	78,13	13,14	8,73	Lee, (2009)
	FCC fresco	-	10	450	79,08	13,05	7,88	Lee, (2009)
	Zeolita Y	40	50	450	52,0	36,0	12,0	Symasiro et al., (2014)
	Zeolita Natural	4,21	50	450	50,0	34,0	16,0	Symasiro et al., (2014)
Residuos sólidos urbanos	Zeolita Natural	-	0,5	400	23,6	49,4	27	Gandidi et al., (2018)
	Caolín	-	0,5	400	21,4	48,6	30,0	Gandidi et al., (2018)

3.5.1.2. Composición de la fracción líquida

La presencia de un catalizador en el proceso de pirólisis de residuos plásticos reduce el contenido de agua del producto líquido y puede producir una mejora en la calidad de los productos obtenidos, debido a la multitud de reacciones que se producen durante el proceso pirolítico. De forma general, la introducción de un catalizador en este proceso produce un aumento de la concentración de los compuestos aromáticos (Kasar et al., 2020).

Manos et al., (2000) estudiaron la degradación catalítica del HDPE sobre diferentes zeolitas, obteniendo un rango de hidrocarburos de C₃-C₁₅. Se estudiaron como catalizadores

zeolita USY con una relación Si/Al de 5,7, zeolita Y con una relación Si/Al de 2,5, zeolita β (Beta) con una relación Si/Al de 25, modernita con una relación Si/Al de 20 y zeolita ZSM5 con una relación Si/Al de 20. Las zeolitas Y como la zeolita β produjeron una mayor cantidad de alcanos, con menos cantidad de alquenos y aromáticos y cantidades muy pequeñas de cicloalcanos y cicloalquenos; en cambio la modernita y la ZSM5 dieron una mayor cantidad de olefinas, tal y como se puede ver en la Figura 32. La mayoría de los alcanos eran isoparafinas, teniendo un alto número de octano, lo que produce un combustible de alta calidad.

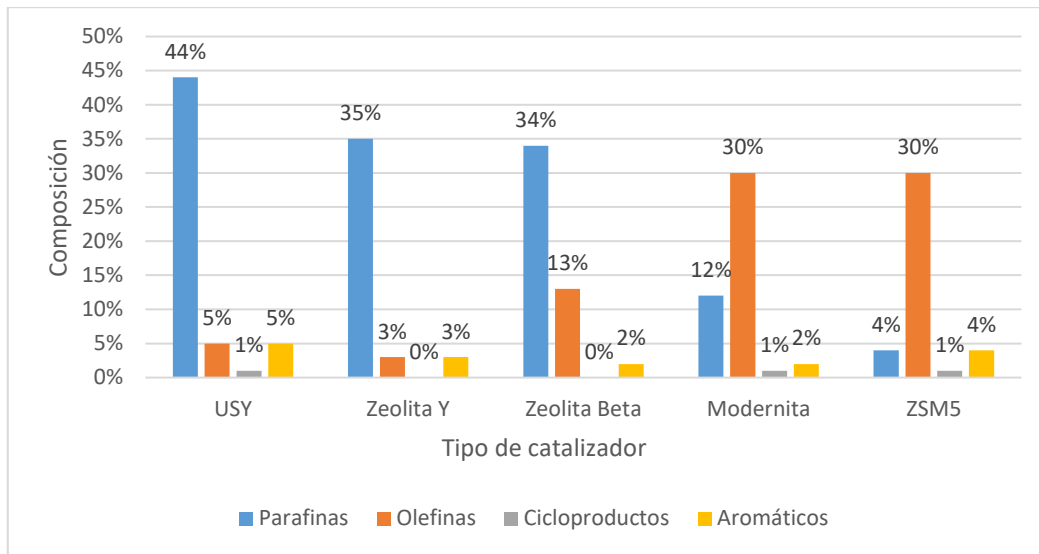


Figura 32: Composición de la fracción líquida de la pirólisis catalítica del HDPE virgen con diferentes catalizadores.

Fuente: Manos et al., (2000).

Otros autores como Patil et al., (2018) estudiaron la pirólisis del HDPE virgen con arcilla como catalizador. En este estudio se determinó la composición de la fracción líquida tal y como se refleja en la Figura 33, donde se observa que la composición no varía prácticamente con el catalizador, estando formando principalmente por parafinas y olefinas.

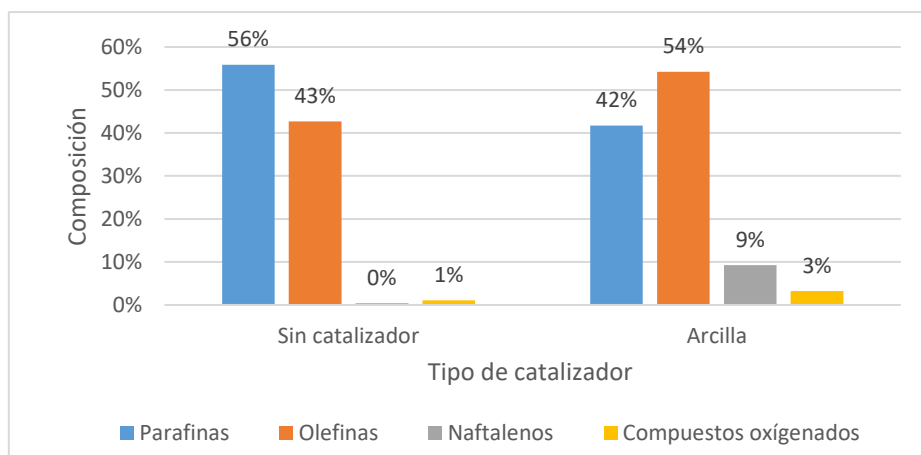


Figura 33: Composición de la fracción líquida obtenida en la pirólisis del HDPE virgen. Fuente: Patil et al., (2018).

Autores como Attique et al., (2018), estudiaron la pirólisis catalítica del LDPE virgen con caolín como catalizador, caracterizando la fracción líquida a través de GC-MS. Obtuvieron una distribución de hidrocarburos de C₉–C₂₅, principalmente alcanos y alquenos, donde los componentes con mayor presencia se presentan en la Tabla 24.

Tabla 24: Identificación de hidrocarburos a través de la pirólisis del LDPE virgen con caolín como catalizador.

Compuesto	Abundancia relativa, %
1-C ₁₂	4,80
n-C ₁₂	4,67
1-C ₁₃	5,62
n-C ₁₃	5,82
1-C ₁₄	4,40
n-C ₁₄	6,13
1-C ₁₅	5,12
n-C ₁₅	6,16
n-C ₁₆	5,14
n-C ₁₇	4,18

Fuente: Attique et al., (2018).

Marcilla et al., (2009) estudiaron la pirólisis térmica y catalítica del LDPE y HDPE vírgenes con catalizadores HZSM5 y HUSY. En la Figura 34 se presenta la composición principal de la fracción líquida obtenida, observándose como en la pirólisis térmica los compuestos más abundantes son n-parafinas y olefinas, mientras que en la pirólisis catalítica estos compuestos disminuyen considerablemente apareciendo así una gran cantidad de compuestos aromáticos. Por ejemplo en el caso del LDPE, el porcentaje de n-parafinas disminuye de un 33 % en la pirólisis térmica, a un 23 % en la pirólisis catalítica, al igual que el contenido de las 1-olefinas que disminuye de un 51 % a un 16 %, mientras que el contenido de iso-parafinas y aromáticos aumenta considerablemente en el proceso de pirólisis catalítica, de un 0 % a un 11 % para las iso-parafinas y de un 0 % a un 31 % para los compuestos aromáticos.

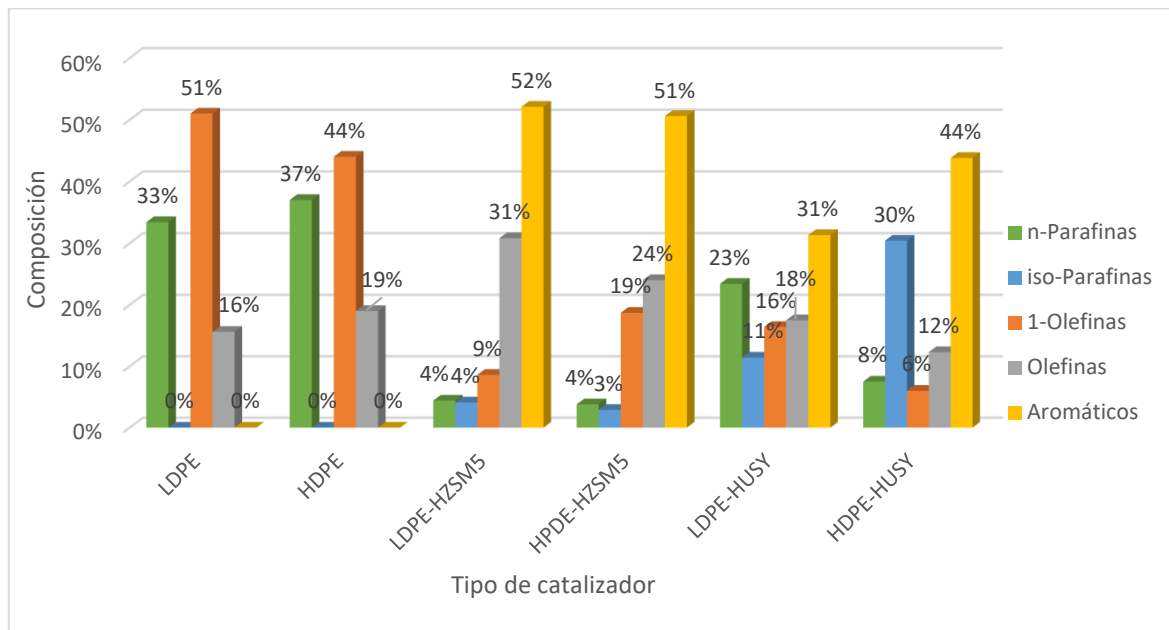


Figura 34: Composición de la fracción líquida tanto en la pirólisis térmica como catalítica del LDPE y HDPE con catalizadores HZSM5 y HUSY. Fuente: Marcilla et al., (2009).

En esta misma investigación se estudió la distribución de los átomos de carbono para la pirólisis térmica, donde se encuentra una distribución muy amplia de C_1 - C_{42} , en cambio en los procesos catalíticos esta distribución es menos amplia, para el LDPE-HZSM5 se encuentra entre C_1 - C_{13} , para el LDPE-HUSY entre C_1 - C_{29} , para el HDPE-HZSM5 entre C_1 - C_{15} y para el HDPE-HUSY entre C_1 - C_{19} . Como se observa la distribución de los átomos de carbono es más amplia para el catalizador HUSY que para el HZSM5, esto se debe a la actividad de dichos catalizadores dada por sus propiedades estructurales; además se observa que en el caso del catalizador HZSM5 la distribución es prácticamente la misma independientemente del polietileno utilizado, en cambio para el catalizador HUSY, la distribución de productos obtenidos para el HDPE es menos amplio que para el LDPE. La Tabla 25 presenta los principales compuestos presentes en la fracción líquida tanto para la pirólisis térmica como catalítica del LDPE y HDPE para los catalizadores HZSM5 y HUSY (los componentes se han ordenado de mayor a menor presencia). El componente de mayor presencia en la fracción líquida obtenida del LDPE es 1-Olefina C_{20} , mientras que con el catalizador HZSM-5 el compuesto con mayor presencia es 2-Metil-2-buteno y con el catalizador HUSY el 2-cis-Buteno. En el caso del HDPE en la pirólisis térmica, el componente mayoritario es 1-Olefina C_{22} , mientras que con el catalizador HZSM5 el compuesto con mayor presencia es el propano y con el catalizador HUSY es el 2-cis-Buteno.

Tabla 25: Principales componentes de la fracción líquida tanto en la pirólisis térmica como catalítica del LDPE y HDPE con catalizadores HZSM5 y HUSY.

LDPE	HDPE	LDPE- HZSM5	LDPE- HUSY	HDPE- HZSM5	HDPE- HUSY
1-Olefina C ₂₀	1-Olefina C ₂₂	2-Metil-2- buteno	2-cis-Buteno	Propano	2-cis-Buteno
1-Olefina C ₁₉	1-Olefina C ₂₃	Isobuteno	Isobutano	Isobuteno	Propeno
1-Olefina C ₂₂	1-Olefina C ₂₀	Propeno	2- Metilpentano	Propano	Isopropeno
1-Olefina C ₁₈	1-Olefina C ₂₁	4-Metil-2- cis-penteno	Trimetilbenc eno	2-Metil-2- buteno	Isobutano
1-Olefina C ₂₁	1-Olefina C ₂₄	2-trans- Buteno	Propeno	2-trans- Buteno	2-trans- Penteno
1-Olefina C ₂₃	1-Olefina C ₁₉	2-cis- Penteno	1-Olefina C ₁₂	Isobutano	Isobuteno
1-Olefina C ₁₆	1-Olefina C ₂₅	2-trans- Penteno	2-Metil-2- buteno	4-Metil-2- cis-penteno	2-trans- Buteno
1-Olefina C ₂₄	1-Hexeno	2-cis-Buteno	1- Metilpropilb enceno	n-Butano	3-Metil-1- buteno
1-Olefina C ₁₇	1-Olefina C ₂₈	1-Buteno	1-Olefina C ₁₁	2-cis-pentene	1-Penteno
1-Olefina C ₂₅	1-Olefina C ₂₆	Propano	Isobuteno	Isopentano	Trimetilbenc eno

Fuente: Marcilla et al., (2009).

Miandad et al., (2017) estudiaron la pirólisis catalítica de diferentes residuos plásticos a partir de una zeolita natural y una zeolita sintética, determinando la composición principal de la fracción líquida, tal y como se muestra en la Tabla 26. En el caso del PE residual se obtuvieron principalmente hidrocarburos aromáticos como el etilbenceno y naftaleno. En el caso del PP residual las zeolitas provocaron una composición del aceite líquido bastante más compleja que con otros residuos. Por último para el PS residual, la mayoría de sus compuestos fueron aromáticos, aunque difirieron mucho del uso de una zeolita natural a una zeolita

sintética, como en el caso de la cantidad de etilbenceno, donde con la zeolita natural se obtiene un 60,8%, mientras que con la zeolita sintética tan solo se obtiene un 10%.

Tabla 26: Composición de la fracción líquida de la pirólisis catalítica de residuos de PE, PP y PS.

Tipo de residuo	Catalizador	Composición de la fracción líquida (%)
PE	Zeolita Natural	Etilbenceno (4,2), Estireno (10,2) Naftaleno (3,4)
	Zeolita Sintética	Etilbenceno (10,4) Tolueno (15,3) 1,3,5,7-ciclooctaetraeno 1-Metiletlenilo Azuleno (5,2) 1-Metil-Naftaleno (3,3)
PP	Zeolita Natural	Etilbenceno (7,1) 1-Propenilbenceno (7,1) 1,3-Dietilbenceno (9) α -Metilestireno (3,9) o-xileno, (8,8) 1-Metil-2-ciclopropeno Benceno (4) 1-Metil-Naftaleno (6,2)
	Zeolita Sintética	Azuleno (7,6) Ácido benzoico (3,6) Fenantreno (4,4) Octadecametil-cicloxilosano (22,8) Hexadecamentil-cicloxilosano (4,1) 1,2-ácido bencenedicarboxílico- 2-metil ester (19,7) Tetracosometilciclododecasiloxano (28,9)
PS	Zeolita Natural	Etilbenceno (60,8) Benceno (3,8) Estireno (7,6) α -Metilestireno (10,7) Azuleno (4,8)
	Zeolita Sintética	Etilbenceno (10), Benceno (16,3) Estireno (15,8) α -Metilestireno (38,3) Propilbenceno (4,2) Isopropilbenceno (8)

Fuente: Miandad et al., (2017).

Mayurdi et al., (2018) caracterizaron el producto líquido obtenido en la pirólisis del PS, dicho producto contiene muchos compuestos aromáticos como el benceno, el tolueno, estireno y otros. El uso de una zeolita natural provoca una disminución de la cantidad de tolueno y se forman nuevos compuestos como las cetonas o los difenilos. En cambio catalizadores como el silicato de alúmina impregnado con níquel produce una gran cantidad de estireno (alrededor del 60 %), compuestos difenilos con un 11,49 %, además de cetona y ácido carboxílico, entre otros.

López et al., (2011) estudiaron la pirólisis catalítica de una mezcla de polímeros vírgenes, 40% PE, 35% PP, 18% PS, 4% PET y 3% PVC con catalizador ZSM5 y Red Mud a una temperatura de 500 °C, obteniendo un mayor contenido de compuestos aromáticos que en la pirólisis sin catalizador, como se puede ver en la Figura 35.

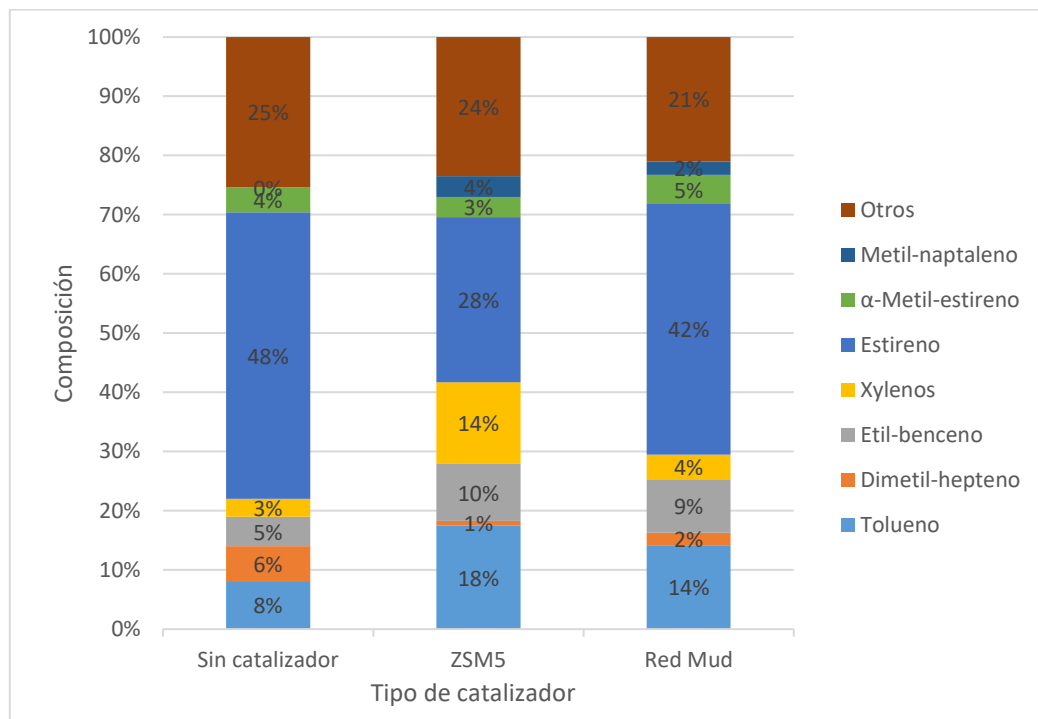


Figura 35: Composición de la fracción líquida de una mezcla de polímeros obtenida en la pirólisis térmica y catalítica con catalizadores ZSM5 y Red Mud. Fuente: López et al., (2011).

En este mismo estudio se determinó la distribución del número de carbonos de la fracción líquida obtenida a 500 °C, obteniéndose para la pirólisis térmica una distribución de C₇-C₂₀, mientras que para la pirólisis catalítica esta distribución fue menos amplia de C₇-C₁₆. Tanto para la pirólisis térmica como catalítica la mayor proporción se encuentra en el rango C₇-C₁₀.

Miskolczi et al., (2004) estudiaron la pirólisis de residuos de HDPE con catalizadores FCC y HZSM5. Cuando realizaron una pirólisis térmica obtuvieron una fracción líquida con un rango de hidrocarburos de C₅-C₂₈, mientras que cuando se usaron los catalizadores el rango fue de C₅-C₂₅ para una misma temperatura, ya que este parámetro afecta significativamente al rango de distribución de hidrocarburos.

Rajendran et al., (2020) determinaron la composición del producto líquido obtenido en la pirólisis del PP residual con un catalizador FCC al 10% en peso, encontrando que su composición fue principalmente parafinas con un 32,87 %, olefinas con un 44,63 % y naftenos con un 17,23 %, en menor cantidad se encontraron aromáticos con un 5,27 %.

Autores como Miskolczi et al., (2006) estudiaron la composición de la fracción líquida obtenida en la pirólisis térmica como catalítica del HDPE y PS residual con catalizadores FCC, ZSM5 y zeolita cliptonita. La fracción líquida de la pirólisis térmica poseía una gran distribución del número de átomos de carbono en un rango C₅-C₂₈, con una concentración de alrededor del 60 % de olefinas; en el caso del HDPE se obtuvieron estructuras lineales no ramificadas, mientras que el PS se obtuvieron compuestos más aromáticos como el estireno, tolueno o benceno. De forma general la fracción líquida contenía parafinas, olefinas e hidrocarburos aromáticos, al introducir el catalizador en el proceso y disminuir la temperatura, aumento la concentración de compuestos insaturados, por otro lado la temperatura también tiene un efecto significativo en la composición de esta fracción, conforme aumentó la temperatura, disminuyó el contenido de aromáticos, mientras que el contenido de olefinas y parafinas aumentó. También estudiaron la pirólisis a 450 °C para una mezcla del 90 % de HDPE y del 10 % de PS, cuya composición de la fracción líquida se presenta en la Figura 36, donde se puede comprobar la escasa variación de la mismas con el catalizador, siendo su principal contenido parafinas y olefinas.

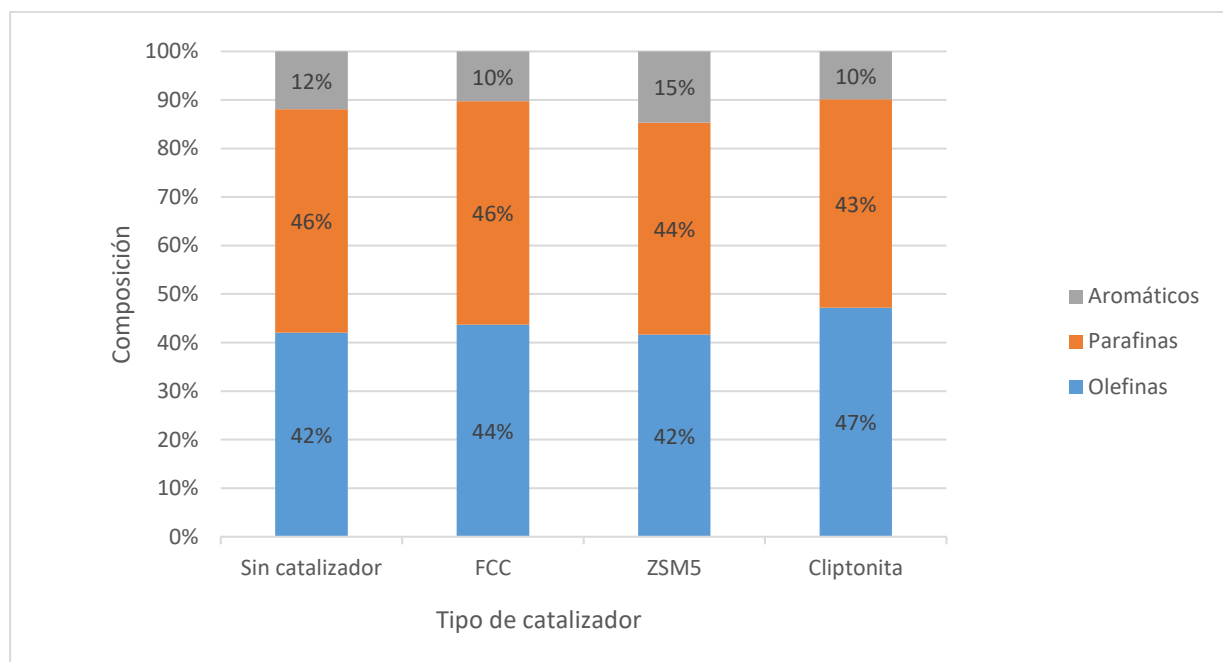


Figura 36: Composición de la fracción líquida para la pirólisis de una mezcla de HDPE y PS residual con catalizadores, FCC, ZSM5 y zeolita cliptonita. Fuente: Miskolczi et al., (2006).

Por último Colantonio et al., (2020) estudiaron la composición de la fracción líquida obtenida de una mezcla residual formada por un 45 % de film de PE, 30 % de PP, 20 % de PS y 5 % de PET. Tras la caracterización determinaron un amplio rango de hidrocarburos, aunque

la mayor cantidad se encontró en el rango de C₅-C₉ con una gran cantidad de compuestos ramificados y aromáticos, sin encontrar compuestos oxigenados (Figura 37).

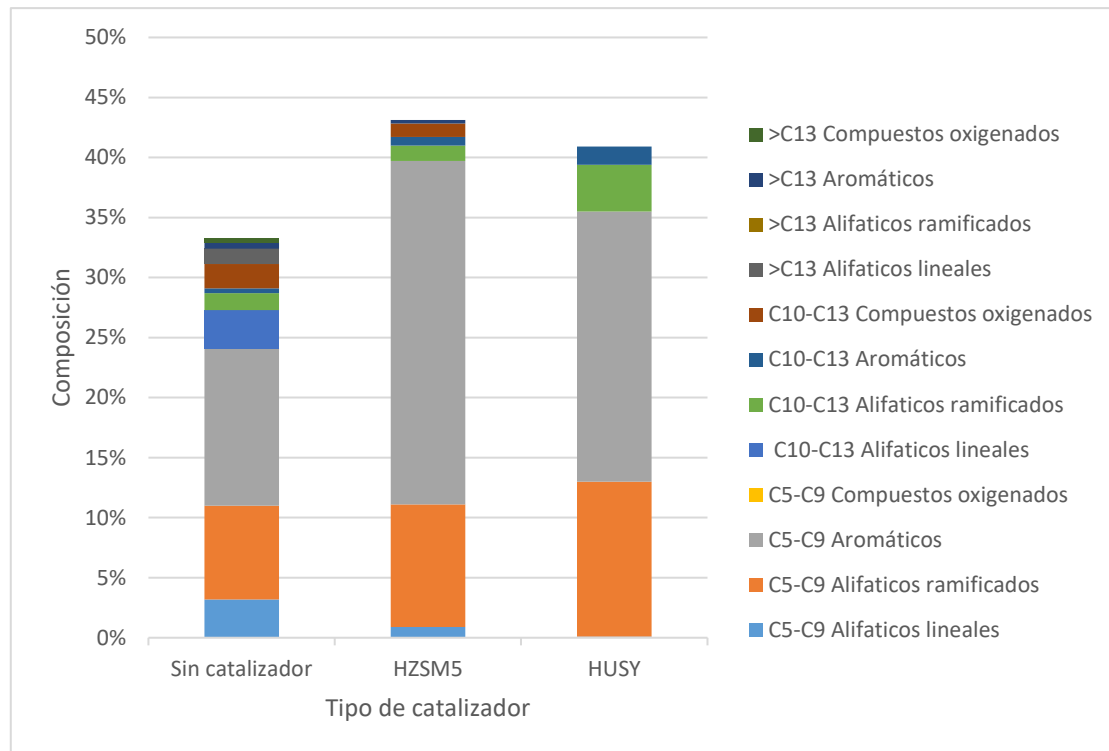


Figura 37: Composición principal de la fracción líquida obtenida en pirólisis sin catalizador y con catalizadores HZSM5 y HUSY para una mezcla de residuos plásticos. Fuente: Colantonio et al., (2019).

Otros investigadores han explorado la posibilidad de realizar el craqueo de los residuos plásticos en dos pasos, incorporando en una primera etapa un proceso térmico seguido de una segunda etapa que consiste en un proceso catalítico. En literatura lo que se encuentra principalmente es un primer paso basado en una pirólisis térmica seguido de un proceso de craqueo en lecho fijo o un hidrotratamiento/hidrocrqueo, dicho proceso se estudiara a continuación.

3.5.2. Transformación catalítica en dos etapas

3.5.2.1. Rendimientos de los productos

Bagri y Williams, (2002) trabajaron en el craqueo de del LDPE virgen con un sistema de dos etapas, sin hidrocrqueo. En una primera etapa basada en una pirólisis térmica en un reactor de lecho fijo trabajando a una temperatura de 500 °C, se obtenía un gas de pirólisis que pasaba a un segundo reactor donde se encontraba el catalizador en un lecho fijo. Estos autores estudiaron tanto el efecto de la temperatura como el tipo de catalizador, usando ZSM5 y zeolita Y. En la primera etapa se consiguió un 95 % de rendimiento en líquido sin usar catalizador, cuando se introdujo una segunda etapa, obtuvieron un rendimiento del 85 % de fracción líquida

con la zeolita Y y un 88 % de fracción líquida con el catalizador ZSM5. De igual manera este rendimiento a líquido disminuyó conforme se aumentaba la temperatura.

Akubo et al., (2019) estudiaron la degradación del HDPE virgen en un reactor de lecho fijo de dos etapas, la primera etapa consistía en un proceso térmico a 600 °C y la segunda etapa consistía en un lecho catalítico con zeolita Y sin impregnar y con zeolita Y impregnada con diferentes metales (impregnación del 5 % en peso). Los rendimientos obtenidos de las diferentes fracciones se muestran en la Figura 38, donde se observa que el rendimiento en líquido disminuye considerablemente al introducir el catalizador, al igual que disminuye aún más si la zeolita está impregnada con metal.

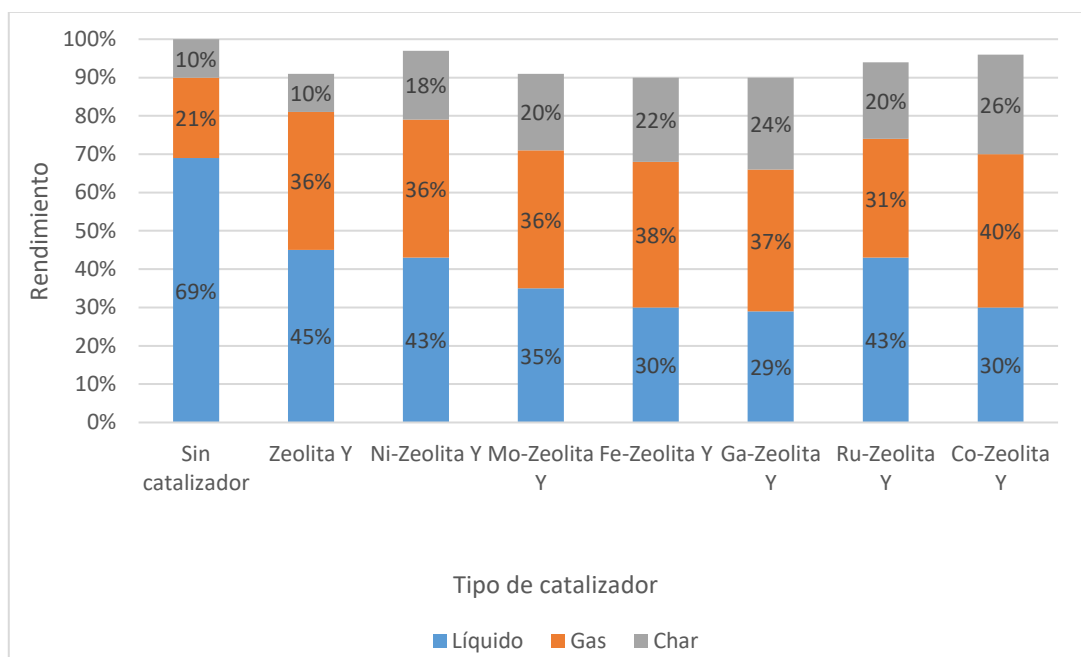


Figura 38: Rendimiento de los productos obtenidos en la degradación del HDPE en un proceso de dos etapas con zeolita Y y con zeolita Y impregnada con un 5% en peso de metal. Fuente: Akubo et al., (2019).

Sriningsih et al., (2014) usó un proceso de dos etapas para el reciclado químico de residuos de LDPE, la primera etapa consistió en un degradación térmica a 500 °C y la corriente de volátiles fue pasada a un reactor de hidrocrqueo, con una corriente de hidrógeno constante de 20 ml/min estudiando diferentes temperaturas de 350 a 450 °C y usando catalizadores bifuncionales en esta segunda etapa, en concreto zeolita natural y modernita impregnadas con níquel y cobalto. Determinaron el rendimiento de los productos obtenidos en la etapa final de hidrocrqueo a 350 °C, tal y como se refleja en la Figura 39, donde se ve que el rendimiento en gas es considerablemente superior al rendimiento en líquido.

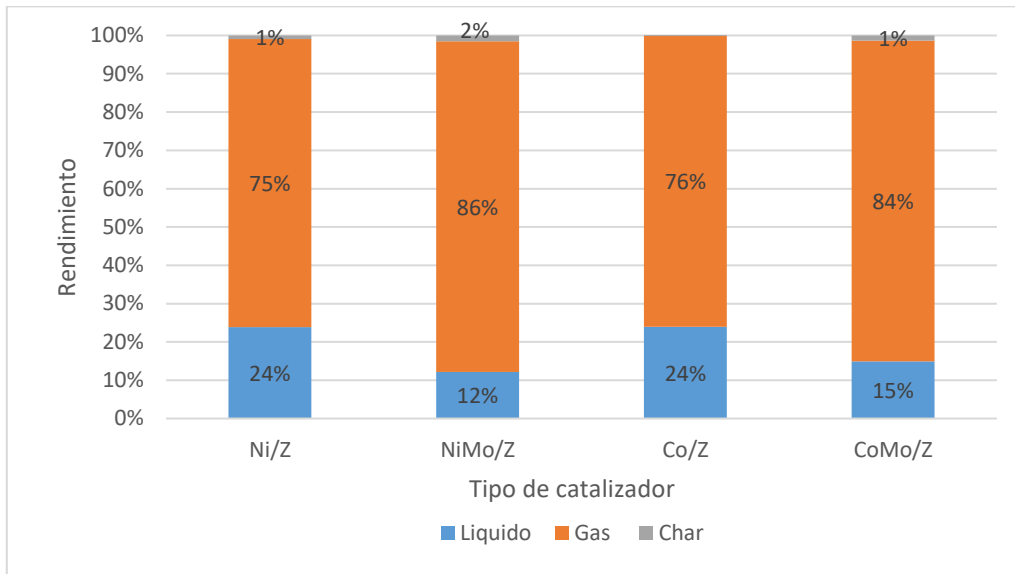


Figura 39: Rendimiento de los productos obtenidos en el hidrocrqueo del residuo de LDPE sobre varios catalizadores bifuncionales. Fuente: Sriningsih et al., (2014).

Karayildirim et al., (2001) estudiaron el hidrocrqueo de una mezcla compuesta por 20 % de LDPE, 5 % de PVC y gasóleo en un reactor de autoclave con un catalizador comercial, con hidrógeno y con una presión de 6,5 MPa. Primero la muestra fue sometida a 350 °C en la primera etapa y luego en la segunda etapa de hidrocrqueo trabajaron a temperaturas entre 400 y 450 °C. Después de la etapa de hidrocrqueo a 450 °C, el rendimiento líquido fue del 64 %, y un 55 % de éste, se encontraba en el rango de la gasolina.

Ali et al., (2011) estudiaron el hidrocrqueo del PP disuelto en gasóleo en un microreactor a 430 °C bajo una presión de 8,3 MPa con hidrógeno. Evaluaron el rendimiento de varios catalizadores incluyendo diferentes soportes y fases metálicas y obtuvieron los resultados que se reflejan en la Figura 40.

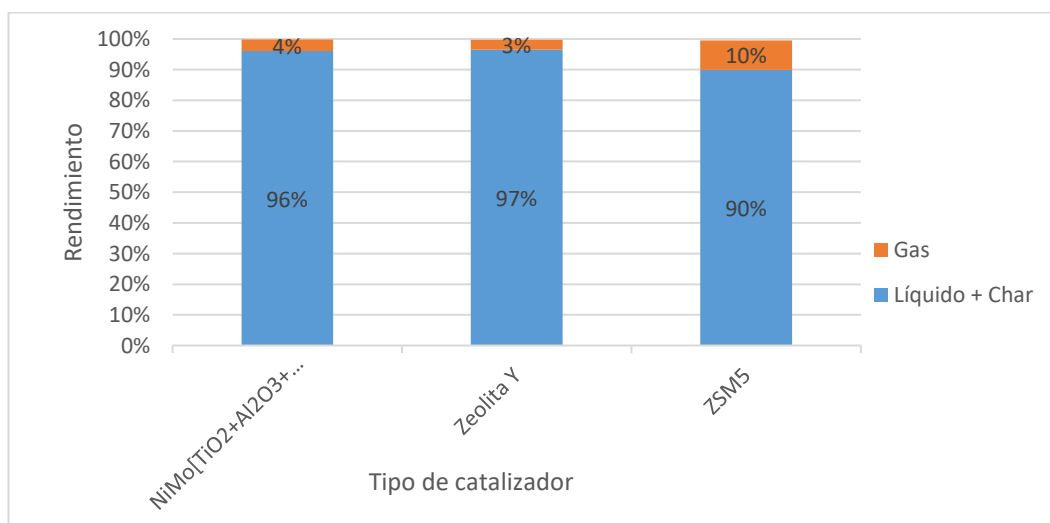


Figura 40: Rendimientos del proceso de hidrocrqueo para la mezcla PP+gasóleo. Fuente: Ali et al., (2011).

Walendziewski y Steininger, (2001), trabajaron con un proceso de hidrocrqueo con residuos de polietileno y poliestireno con zeolitas YH impregnadas con un 10 % NiW. Los ensayos fueron realizados en autoclaves, la cantidad de catalizador usada fue de 0,3-0,5 % en peso de plástico. El autoclave se alimentó con los residuos de plástico y con hidrógeno hasta una presión de 2 a 5 MPa. Éstos fueron calentados a 2 °C/min hasta la temperatura de reacción, 370-450°C y luego se mantuvo constante durante 0,5 a 2 h. Además estos investigadores usaron un disolvente para introducir los residuos plásticos en el proceso del hidrocrqueo. Con este proceso consiguieron aumentar el rendimiento de líquido a un 71 %, mientras que sin hidrocrqueo solo conseguían un 65 % de fracción líquida.

Autores como Zhang et al., (2008), usaron la zeolita Y/mesoporosa Al-SBA-15 como soporte y con metales Ni y W, para hidrocrquear un oil pesado, obteniendo productos de calidad y con un rendimiento del gasóleo del 67,53 % en peso. Al igual que Joo y Guin, 1997 que estudiaron mezcla de plásticos (PE, PP y PS), usando catalizadores de NiMo soportados en una zeolita-alúmina, tiempos de reacción de 0,5-1 h, temperaturas de 370-430 °C, y a 69 atm en presencia de hidrógeno, obteniendo rendimientos de gasóleo del 70 %.

Seo et al., (2015), sintetizaron un catalizador bifuncional que consistía en un aluminosilicato mesoporoso cargado de Pt (Pt/Al-SBA-15) para el hidrocrqueo de las ceras, principalmente n-parafina del rango C₂₁-C₃₄. El hidrocrqueo se realizó en un reactor de autoclave, donde se introdujo el catalizador reducido a un 3 % en peso de la cera, todo el sistema fue calentado a 380 °C y luego se presurizó con 60 bares de hidrógeno, durante 60 min. La reacción se produjo fundamentalmente en los sitios de ácido Brønsted, en lugar de los sitios de ácido Lewis, de Al-SBA-15. Con el catalizador compuesto de 0,5 % en peso de Pt y Al-SBA-15 con relación molar de Si/Al de 14,5, se obtuvo un 70,8 % de gasolina y un 13,1 % de diésel, mientras que con el catalizador compuestos de 0,5 % en peso de Pt y zeolita β con una relación molar de Si/Al de 12,5, se obtuvo un 38,9 % de gasolina y un 29,1 % de diésel.

3.5.2.2. Composición de la fracción líquida

Bagri y Williams, 2002 trabajaron en el craqueo del LDPE virgen con un sistema de dos etapas, sin hidrocrqueo. Primero una pirólisis térmica seguida de un craqueo en lecho fijo con catalizador ZSM5 y zeolita Y. El aceite obtenido en la pirólisis térmica era un aceite con bajo contenido de compuestos aromáticos, al introducir el catalizador aumentó el contenido de aromáticos, este contenido también aumentó conforme aumenta la temperatura. Estos autores encontraron que la fracción líquida de los experimentos sin catalizador poseía un amplio rango de hidrocarburos de C₉-C₅₀, los compuestos alifáticos contenían una serie de picos trillizos, que

fueron identificados como alquenos y alcanos. La introducción de la segunda etapa disminuyó el rango de hidrocarburos detectados y aumentó considerablemente el rendimiento de los compuestos aromáticos en la fracción líquida.

El contenido de aromáticos en % en peso se presenta en la Tabla 27. Los principales hidrocarburos aromáticos que encontraron fueron tolueno, etilbenceno y xilenos, y los hidrocarburos aromáticos de mayor peso molecular eran principalmente naftalina y fenantreno y sus derivados metílicos. Si se compara un catalizador con otro, se puede ver como la zeolita Y produjo una mayor concentración de compuestos aromáticos, en particular de tolueno y etilbenceno.

Tabla 27: Compuestos aromáticos presentes en la fracción líquida de la pirólisis catalítica del polietileno a 500°C.

	Contenido de aromáticos, (%)		
	Sin catalizador	Zeolita Y	ZSM5
Tolueno	0,01	7,93	0,22
Etilbenceno	0,01	8,13	0,55
Xilenos	0,03	3,1	0,37
Aromáticos de un anillo	0,1	4	2,87
Aromáticos de dos anillos	0,16	2,24	1,81
Aromáticos de tres anillos	0,02	0,35	0,17
Aromáticos de cuatro anillos	0,01	0,16	0,02
Total de aromáticos	0,34	25,91	6,01

Fuente: Bagri y Williams, 2002.

Akubo et al., (2019) estudiaron la degradación del HDPE virgen en un reactor de lecho fijo de dos etapas, con zeolita Y sin impregnar y con zeolita Y impregnada con diferentes metales. Los rendimientos de los productos obtenidos por estos autores se presentan en la Figura 41. Se observa que la adición de un mayor contenido de metal provocó una disminución de la concentración de compuestos aromáticos, principalmente para los metales Mo, Ga y Co. Por ejemplo, el catalizador de Mo-zeolita Y (cantidad de catalizador un 5 % en peso de la alimentación) mostró una reducción en el contenido de hidrocarburos aromáticos del 86,3 % para el catalizador de 1 % en peso de impregnación de metal, a un 70,6 % con un contenido de metal del 5 % en peso. Los resultados mostraron que la mayoría de los hidrocarburos son aromáticos de uno y dos anillos, por ejemplo la zeolita Y sin metal produjo un aceite con un

95,3 % de aromáticos de uno y dos anillos además, al introducir el metal, este contenido aumentó a un 97 %. Este tipo de hidrocarburos aromáticos eran principalmente tolueno, etilbenceno y xileno.

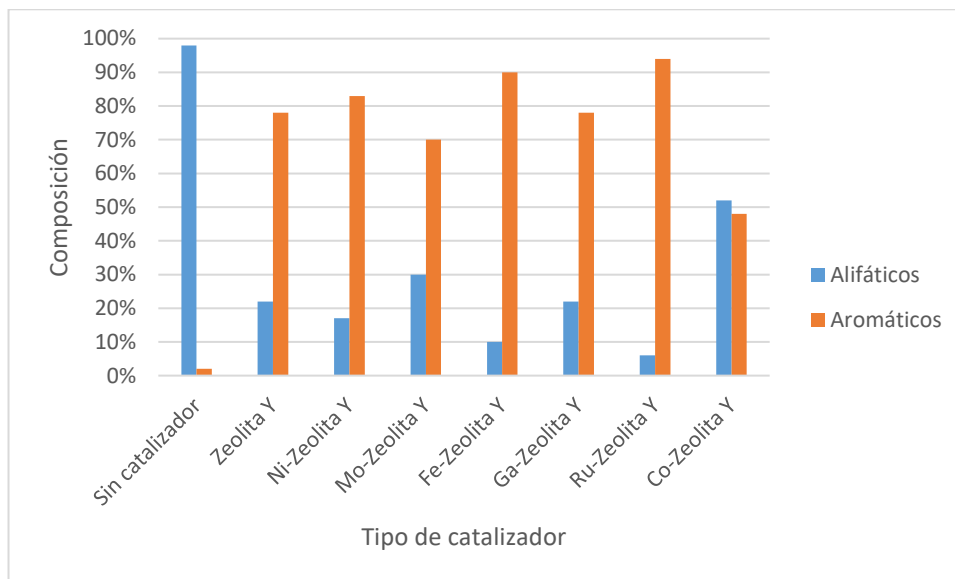


Figura 41: Composición de la fracción líquida obtenida en un proceso de dos etapas térmica-catalítica del HDPE con zeolitas Y sin impregnar y con zeolitas Y impregnadas con un 5% en peso de metal. Fuente: Akubo et al., (2019).

Sriningsih et al., (2014) usaron un proceso de dos etapas para el reciclado químico de residuos de LDPE, una pirólisis térmica seguida de un hidrocrqueo y caracterización del producto líquido obtenido a través de diferentes catalizadores bifuncionales como se ha comentado anteriormente. Se determinó que el proceso de hidrocrqueo produjo una fracción líquida más rica en C₅-C₁₂ (gasolina) que en C₁₃-C₂₀ (diésel), además se estableció que conforme aumenta la acidez del catalizador el producto líquido es más rico en gasolina. Por ejemplo con el catalizador Ni-Mo-Zeolita Natural se obtuvo una fracción líquida que consistía en un 4,97 % de isoparafinas, 58,07 % olefinas y 14,12 % naftenos con un rango de carbonos entre C₆ y C₁₉.

Como ya se ha comentado anteriormente autores como Walendziewski y Steininger, (2001), realizaron un proceso de hidrocrqueo de residuos plásticos, donde los productos líquidos obtenidos del desecho de polietileno, contenían parafinas, olefinas y pequeñas cantidades de aromáticos. La composición del líquido obtenido tras el proceso del hidrocrqueo se muestra en la Tabla 28.

Escola et al., (2015), llevaron a cabo un hidrocrqueo con catalizadores bifuncionales con la parte metálica de Ni y el soporte una zeolita β, realizando este proceso al líquido obtenido en una etapa previa de pirólisis térmica de residuos de LDPE. Estos aceites procedentes del

tratamiento térmico son una mezcla de hidrocarburos en un rango de átomos de carbono de C₄-C₄₀, los principales componentes fueron n-parafinas y 1-olefinas. Tras el hidro craqueo consiguieron una fracción líquida con un contenido total de aromáticos del 13,5 % en peso y un contenido de iso-parafinas en gasolina de 24,7 % en peso.

Tabla 28: Composición del producto líquido obtenido en el hidro craqueo de poliolefinas residuales.

Fracción	Térmico, %	Hidro craqueo, %
<180	72,4	84,0
180-220	16,4	3,0
>220	11,2	13
Benceno	1,1	0,7
Tolueno	10,6	3,5
Aromáticos	18,1	4,8

Fuente: Walendziewski y Steininger, (2001).

Vela et al., (2019), realizaron un hidro craqueo a la mezcla de HDPE con gasoil. Las condiciones de operación usadas en el reactor fueron una temperatura de 400-440 °C, una presión de 80 bares y un tiempo de reacción de 2 h. Se usaron tres catalizadores bifuncionales diferentes, con el PtPd/Y se determinó el mayor rendimiento de nafta con un 31,8 %, la cual tiene un mayor contenido de aromáticos que de compuestos parafínicos, Con el catalizador NiW/Y se determinó un 24,8 % de nafta y un 28,1 % de aceite ligero, en este caso la nafta obtenida es ligeramente olefínica y parafínica y menos aromática que la obtenida con el catalizador PtPd/Y.

Por último investigadores como Serrano et al., (2017), estudiaron el hidro craqueo del aceite obtenido en una etapa previa de pirólisis térmica del LDPE, el cual estaba formado por olefinas y parafinas. Para ello usaron el catalizador Pd/ZSM5 en un 3 % en peso a 20 bares en presencia de hidrógeno, estudiando diferentes temperaturas de reacción de 250-350 °C en un rango de tiempo de 0-180 min. Como consecuencia de este tratamiento, los hidrocarburos de la gama de la gasolina y el diésel se producen con un mayor contenido de isoparafinas y aromáticos, mientras que la presencia de olefinas es fuertemente reducida. En general, el uso de catalizadores bifuncionales permite el hidro procesamiento del aceite de craqueo térmico del polietileno de manera efectiva mejorando significativamente las propiedades de los productos obtenidos.

Bibliografía

Abbot, J., Head, I.D. (1990). Hydrogen formation, chain reactions, and inhibition during cracking reactions of hydrocarbons. *Journal of Catalysis*, 125(1), 187-196.

Achilias, D.S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A.a., Antonakou, E.V. (2007). Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, 149, 536-542.

Adnan, Shah J., Jan, M.R. (2014). Thermo-catalytic pyrolysis of polystyrene in the presence of zinc bulk catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 2494-500.

Aguado, J., Serrano, D.P., San Miguel, G., Castro, M.C., Madrid, S. (2007). Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 415-423.

Akubo, K., Anas Nahil, M., Williams, P.T. (2019). Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts. *Journal of the Energy Institute*, 92, 195-202.

Ali, M.F., Ahmed, S., Qureshi, M.S. (2011). Catalytic coprocessing of coal and petroleum residues with waste plastics to produce transportations fuels. *Fuel Processing Technology*, 92, 1109–1120.

Almeida, D., De Fátima Marques, M. (2016). Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. *Polymers*, 26, 44–51.

Bagri, R., Williams, P. (2002). Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63, 29–41.

Baerlocher, C., Meier, W.H., Olson, D.H. (2007). *Atlas of Zeolite Framework Types*, sixth ed. Elsevier, Amsterdam, Netherlands. Disponible en: <http://www.iza-structure.org/databases/>

Bamwenda, G.R, Zhao, Y.X., Wojciechowski, B.W. (1994). The influence of reaction temperature on the cracking mechanism of 2-methylhexane. *Journal of Catalysis*, 148(2), 595-606.

Bertoncini, F., Skrzypczak, A.B., Francis, J., Guillon, E., Toulhoat, H., Raybaud, P. (Editors), Paris, (2013) Ed. Technip: 609-677.

Bolton, A.P. (1971). The nature of rare-earth exchanged Y zeolites. *Journal of catalysis*, 22(1), 9-15.

Brait, A., Koopmans, A., Weinstabe, H., Ecker, A., Seshan, K., Lercher, J.A. (1998). Hexadecane Conversion in the Evaluation of Commercial Fluid Catalytic Cracking Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(3), 873-881.

Budsareechar, S., Hunt, A.J., Ngernyen, Y. (2019). Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines. *RSC Advances*, 9, 5844.

Colantonio, S., Cafiero, L., De Angelis, D., Ippolito, N.M., Tuffi, R., Cipriotti, S.V. (2020). Thermal and catalytic pyrolysis of a synthetic mixture representative of packaging plastics residue. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 14(2), 288–303.

Corma, A., Orchillés, A.V. (2000). Current views on the mechanism of catalytic cracking. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36, 21-30.

Costafreda, J.L. (2014). Tectosilicatos con características especiales: las zeolitas naturales. Fundación Gómez Pardo. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía. Universidad Politécnica de Madrid.

Database of Zeolite Structures. (2017). iza-structure.org. International Zeolite Association., Amsterdam, Netherlands. www.iza-structure.org/databases/.

Escola, J.M., Serrano, D.P., Aguado, J., Briones, L. (2015). Hydroreforming of the LDPE Thermal Cracking Oil over Hierarchical Ni/Beta Catalysts with Different Ni Particle Size Distributions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (26), 6660-6668.

Eze, W.U., Madufor, I.C., Onyeagoro, G.N., Obasi, H.C. (2020). The effect of kankara zeolite Y-based catalyst on some physical properties of liquid fuel from mixed waste plastics (MWP) pyrolysis. *Polymer Bulletin*, 77, 1399–1415.

Haag, W.O., Dessau, R.M. (1984). 8th International Congress of Catalysis. Berlin. Proceedings, 2, 305-316.

Hansford, R.C. (1947). Mechanism of Catalytic Cracking. *Industrial and Engineering Chemistry*, 39 (7), 849-852.

Hakeem, I.G., Aberuagba, F., Musa, U. (2018). Catalytic pyrolysis of waste polypropylene using Ahoko kaolin from Nigeria. *Applied Petrochemical Research*, 8, 203–210.

Gandidi, I.M., Susila, M.D., Rustamaji, H. (2018). Effect of natural zeolite and kaolin as a catalyst in the isothermal-catalytic cracking of real municipal solid waste (MSW) for bio-oil production. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 160.

Jan, M.R., Shah, J., Gulab, H. (2013). Conversion of Hospital Low Density Polyethylene Waste into Hydrocarbons Using Fly Ash as Catalyst. Fuel, 105, 595–602.

Joo, H.S., Guin, J.A. (1997). Hydrocracking of a plastics pyrolysis gas oil to naphtha. Energy Fuels, 11, 586–2.

Karayildirim, T., Yanik, J., Ucarr, S., Saglam, M., Yüksel, M. (2001). Conversion of plastics/HVGO mixtures to fuels by two-step processing. Fuel processing technology, 73, 23-35.

Kasar, P., Sharma, D.K., Ahmaruzzaman, M. (2020). Thermal and catalytic decomposition of waste plastics and its co-processing with petroleum residue through pyrolysis process. Journal of Cleaner Production, 265, 121639.

Kissin, Y.V. (1998). Primary products in hydrocarbon cracking over solid acidic catalysts under very mild conditions: Relation to cracking mechanism. Journal of Catalysis, 180(1), 101-105.

Kyong, H.L., Nam, S.N., Dae, H.S, Seo, Y. (2002). Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst. Polymer Degradation and Stability, 78, 539-544.

Lee, K.H., Shin, D.H. (2003). Catalytic Degradation of waste polyolefinic polymers using spent FCC catalyst with various experimental variables. Korean Journal of Chemical Engineering, 20, 89–92.

Lee, K.H. (2009). Thermal and catalytic degradation of pyrolytic oil from pyrolysis of municipal plastic wastes. Journal of Analytical Application and Pyrolysis 85, 372-379.

Lerici, L., Renzini, M., Pierella, L. (2015). Chemical catalyzed recycling of polymers: catalytic conversion of PE, PP and PS into fuels and chemicals over H-Y. Procedia Materials Science, 8, 297-303.

Lin, Y.H., Yen, H.Y. (2005). Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons. Polymer Degradation and Stability, 89, 101-8.

Liu, M., Zhuo, K., Xiong, S.J., Yao, Q. (2014). Catalytic degradation of high-density polyethylene over a clay catalyst compared with other catalysts. *Energy & Fuels*, 28, 6038–6045.

López, A., Marco, I.D., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., Aranzabal, A., 2011. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalytic: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 211–219.

Manos, G., Garforth, A., Dwyer, J. (2000). Catalytic degradation of high density polyethylene over different zeolitic structures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 1198-1202.

Manos, G., Yusof, I.Y., Papayannakos, N., Gangas, N.H. (2001). Catalytic Cracking of Polyethylene over Clay Catalysts. Comparison with an Ultrastable Y Zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 2220–2225.

Marcilla, A., Beltrán, M.I., Navarro, R. (2009). Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 86, 78–86.

Marcilly, C.R. (2000). Where and how shape selectivity of molecular sieves operates in refining and petrochemistry catalytic processes. *Topics in Catalysis*, 13, 357-366.

Maryudi, Salamah, S., Aktawan, A. (2018). Product distribution of pyrolysis of polystyrene foam waste using catalyst of natural zeolite and nickel/silica. *Earth and Environmental Science*, 175, 012012.

Mehrdad, A.G.M., Haghghi, M.N., Yeganeh, H., Abbas-Abadi, M.S., Haghghi, M.N., Yeganeh, H., McDonald, A.G. (2014). Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109, 272–277.

Mengual, J. (2009). Craqueo térmico y catalítico, con y sin vapor de agua, de alcanos sobre zeolitas. Cinética, desactivación y estabilización del catalizador. (Tesis doctoral). Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Valencia, Valencia.

Miandad, R., Barakat, M.A., Aburiazaiza, A.S., Rehan, M., Nizami, A.S. (2016). Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 822–838.

Miandad, R., Barakat, M.A., Rehan, M., Aburiazaiza, A.S., Ismail, I.M.I., Nizami, A.S. (2017). Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts. *Waste Management*, 69, 66–78.

Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G. (2006). Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 517-526.

Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G., Jóver, B., Kalló, D. (2004). Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72 (2004) 235–242.

Munir, D., Irfan, M.F., Usman, M.R. (2018). Hydrocracking of virgin and waste plastics: A detailed review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 490-515.

Nizami, A.S., Ouda, O.K.M., Rehan, M., El-Maghraby, A.M.O., Gardy, J., Hassanpour, A., Kumar, S., Ismail, I.M.I. (2016). The potential of Saudi Arabian natural zeolites in energy recovery technologies. *Energy*, 108, 162-171.

Obeid, F., Zeaiter, J., Al-Muhtaseb, A.H., Bouhadir, K. (2014). Thermo-catalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed materials and catalysts, *Energy Conversion Management*, 1–6.

Panda, A.K., Singh, R.K. (2014). Thermo-catalytic degradation of low density polyethylene to liquid fuel over kaolin catalyst. *International Journal of Environment and Waste Management*, 13, 104-114.

Park, J.J., Park, K., Kim, J.S., Maken, S., Song, H., Shin, H., Park, J.W., Choi, M.J. (2003). Characterization of styrene recovery from the pyrolysis of waste expandable polystyrene, *Energy Fuels*, 17, 1576–1582.

Passamonti, F.J., Sedran, U. (2012). Recycling of waste plastics into fuels. LDPE conversion in FCC. *Applied and Catalysis, B* 125, 499–506.

Patil, L., Varma, A., Singh, G., Mondal, P. (2018). Thermocatalytic degradation of high density polyethylene into liquid product. *Journal of polymer and the Environment*, 26, 1920-1929.

Planelles, J., Sánchez-Marín, J., Tomás, F., Corma, A. (1985). On the formation of methane and hydrogen during cracking of alkanes. *Journal of Molecular Catalysis*, 32(3), 365-375.

Ragaert, K., Delva, L., Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 69, 24-58.

Rajendran, K.M., Chintala, V., Sharma, A., Pal, S., Pandey, J.J., Ghodke, P. (2020). Review of catalyst materials in achieving the liquid hydrocarbon fuels from municipal mixed plastic e;waste (MMPW). *Materials Today Communications*, 24, 100982.

Rodiansono, R., Trisunaryanti, W. (2005). Activity test and regeneration of NiMo/Z catalyst for hydrocracking of waste plastic fraction to gasoline fraction. *Indones Journal of Chemistry* 5, 261–8.

Sakata, Y., Uddin, A., Muto, A. (1999). Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 135-155.

Santos, B.P., Almeida, D., Marques, M.F., Henriques, C. (2018). Petrochemical feedstock from pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene using different catalysts. *Fuel* 215, 515–521.

Seo, M-g., Lee, DW, Lee, K-Y., Moon, D.J. (2015). Pt/Al-SBA-15 catalysts for hydrocracking of C21–C34 n-paraffin mixture into gasoline and diesel fractions. *Fuel*, 143, 63–1.

Serrano, D.P., Escola, J.M., Briones, L., Arroyo, M. (2017). Hydroprocessing of the LDPE thermal cracking oil into transportation fuels over Pd supported on hierarchical ZSM-5 catalyst. *Fuel*, 206, 190–198.

Shah, J., Jan, M.R., Mabood, F., Jabeen, F. (2010). Catalytic pyrolysis of LDPE leads to valuable resource recovery and reduction of waste problems. *Energy Conversion and Mangement*. 51, 2791-2801.

Solis, M., Silveira, S. (2020). Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment. *Waste Management*, 105, 128-138.

Speight, J.G. (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum*, vol. 137. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. Chemical industries. trove.nla.gov.au/work/10004350.

Sriningsih, W., Saerodji, M.G., Trisunaryanti, W., Armunanto, R., Falah, I.I. (2014). Fuel production from LDPE plastic waste over natural zeolite supported Ni, Ni-Mo, Co and Co-Mo metals. *Procedia Environmental Sciences* 20, 215-224.

Suarez, W., Cheng, W.C., Rajagopalan, A.W., Peters, A.W. (1990). Estimation of hydrogen transfer rates over zeolite catalysts. *Chemical Engineering Science*, 45(8), 2581-2588.

Syamsiro, M., Saptoadi, H., Norsujianto, T., Cheng, S., Alimuddin, Z., Yoshikawa, K. (2014). Fuel oil production from Municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors. *Energy Procedia*, 47, 180-188.

Thegarid, N., Fogassy, G., Schuurman, Y., Mirodatos, C., Stefanidis, S., Iliopoulou, E., Kalogiannis, K., Lappas, A., 2014. Second-generation biofuels by co-processing catalytic pyrolysis oil in FCC units. *Appl. Catal. B* 145, 161–166.

Thomas, C.L. (1949). *Chemistry of Cracking Catalysts*. *Industrial and Engineering Chemistry*, 41(11), 2564–2573.

Vela, F.J., Palos, R., Bilbao, J., Arandes, J.M., Gutierrez, A. (2019). Effect of co-feeding HDPE on the product distribution in the hydrocracking of VGO. *Catalysis Today*. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.010>.

Walendziewski, J., Steininger, M. (2001). Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines. *Catalysis Today*, 65, 323–0.

Westerhout, R.W.J., Kuipers, J.A.M., Van Swaaij, W.P.M. (1998a). Experimental determination of the yield of pyrolysis products of polyethylene and polypropylene. Influence of reaction conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 37, 841-847.

Westerhout, R.W.J., Waanders, J., Kuipers, J.A.M., van Swaaij, W.P.M. (1998b). Development of a continuous rotating cone reactor pilot plant for the pyrolysis of polyethylene and polypropylene. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 36, 2316-2322.

Whitmore, F.C. (1934). Mechanism of the Polymerization of Olefins by Acid Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry*, 26(1), 94-95.

Yaluris, G., Rekoske, J.E., Aparicio, L.M., Madon, R.J., Dumesic, J.A. (1995). Isobutane cracking over Y-Zeolites: I. Development of a kinetic model. *Journal of Catalysis*, 153(1), 54-64.

Zabala, J. (2015). Modelado y simulación de un proceso de despolimerización vía pirólisis catalítica: Polietileno de alta densidad (HDPE). (Tesis Doctoral). Centro de Investigación en Química Aplicada, México.

Zayas, M.L. (2005). Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores AG/Al₂O₃-CeO₂ para la eliminación del óxido nítrico. (Tesis doctoral). Benemérita. Universidad Autónoma de Puebla.

Zhang, X., Zhang, F., Yan, X., Zhang, Z., Sun, F., Wang, Z., et al. (2008). Hydrocracking of heavy oil using zeolites Y/Al-SBA-15 composites as catalyst supports. *Journal of Porous Materials*, 15, 145–0.

MATERIALES Y MÉTODOS

ÍNDICE

4. Materiales y Métodos	163
4.1. Materiales y métodos del Material Nativo	163
4.1.1. Material Nativo	163
4.1.2. Caracterización del material nativo	166
4.1.2.1. Humedad	166
4.1.2.2. Separación por densidad.....	166
4.1.2.3. Densidad.....	168
4.1.2.4. Espesor	169
4.1.2.5. Determinación del contenido en cenizas	169
4.1.2.6. Análisis FTIR	170
4.1.2.7. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	170
4.1.2.8. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	172
4.2. Materiales y métodos de la pirólisis térmica	174
4.2.1 Fracción líquida	174
4.2.1.1. Fracción líquida del polietileno.....	174
4.2.1.2. Fracción líquida de las mezclas de plásticos	174
4.2.2 Modelos matemáticos	175
4.2.2.1. Diseño de experimentos	175
4.2.2.2. Modelo polinómico	176
4.2.2.3 Modelo neuro-borroso.....	177
4.2.3 Caracterización de la fracción líquida.....	178
4.2.3.1. pH.....	178
4.2.3.2. Densidad.....	178
4.2.3.3. Viscosidad	178
4.2.3.4. API	179
4.2.3.5. Curva de destilación	180

4.2.3.6. Índice de cetano.....	181
4.2.3.7. Temperatura de ebullición.....	182
4.2.3.8. Análisis elemental	183
4.2.3.9. Poder calorífico	183
4.2.3.10. Análisis FTIR	184
4.2.3.11. Análisis termogravimétrico (TGA).....	184
4.2.3.12. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	184
4.2.3.13. Cromatografía.....	185
4.3. Materiales y métodos de la catálisis	186
4.3.1. Materiales de la pirólisis catalítica.....	186
4.3.2. Preparación de los catalizadores	187
4.3.3. Caracterización de los catalizadores	187
4.3.3.1. Propiedades texturales.....	187
4.3.3.2. Difracción de Rayos X	190
4.3.4. Pirólisis catalítica.....	192
Bibliografía	193

4. Materiales y Métodos

4.1. Materiales y métodos del Material Nativo

4.1.1. Material Nativo

En esta Tesis Doctoral se va a trabajar con diferentes residuos plásticos en formato film, procedentes de una Planta de Tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos (Ecocentral Granada) situada en el municipio de Alhendín, provincia de Granada (España).

En primer lugar, se realizó una caracterización de los residuos sólidos urbanos (RSU) presentes en el municipio de Granada, con el objetivo de determinar la cantidad de cada fracción, en especial la cantidad de residuos plásticos que contienen, antes de ser separados en la Ecocentral.

La Figura 42 muestra el porcentaje de cada fracción presente en los RSU que no han sido recogidos selectivamente. La fracción orgánica representa un 33,4 % del total, mientras que un 12,4 % corresponde a la fracción plástica. La Figura 43 muestra la caracterización de esta fracción, observándose que el 43,0 % corresponde a plástico tipo film.

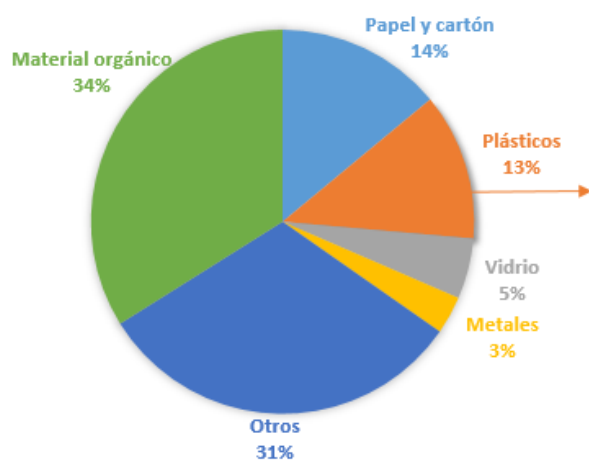


Figura 42: Caracterización global de los RSU. Fuente: Elaboración propia.

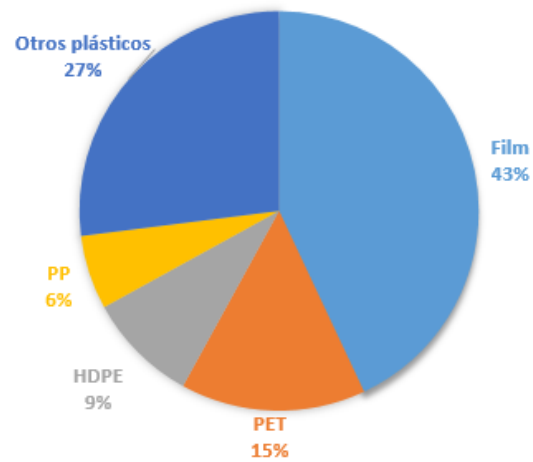


Figura 43: Caracterización de la fracción plástica. Fuente: Elaboración propia

En la planta de tratamiento mecánico-biológico de Ecocentral Granada se realiza un pre-tratamiento mecánico para la recuperación de film que, de forma genérica, se puede esquematizar en cuatro etapas, tal y como se puede ver en la Figura 44.



Figura 44: Tratamiento mecánico para la recuperación del film. Fuente: Elaboración propia.

El material proveniente de la recogida municipal no selectiva, se vierte en una serie de fosos para su posterior alimentación en el proceso de tratamiento mecánico mediante una cuchara hidráulica que suministra el material a un alimentador de cadenas, para verterlo mediante una cinta transportadora hacia el trómel. Una vez en el trómel, comienza la separación de la fracción orgánica e inorgánica, a través de una serie de cribas cilíndricas con luz de malla de 80 mm.

La fracción rica en residuos plásticos (>80 mm), se dirige a un separador balístico, que separa entre materiales planares y rodantes, por lo que el plástico film, se recupera con los materiales planares (papel, tejidos, etc.). Pero los elementos rodantes también pueden contener film, por lo que éstos son llevados a un separador óptico que funciona por el método de cascada.

Una vez separados los planares, este flujo es dirigido a un equipo de separación por aire, en el que aprovechando la volatilidad que tiene el plástico film, se puede llegar a separar por aspiración. El flujo aspirado, rico en plástico film, pasa a una cabina de control para la eliminación manual de materiales impropios, para terminar pasando a un búnker de almacenamiento temporal.

Por último el film contenido en el búnker se termina dirigiendo a una prensa multiproducto, en la que se prensa en balas de aproximadamente 1 m³ para su posterior transporte a los centros de reciclado, tal y como se observa en la Figura 45.

Se realizó una caracterización exhaustiva del material proveniente de las balas. Para ello se cogieron muestras de 12 balas de film diferentes, con el objetivo de determinar la tipología de materiales presentes, obteniéndose un valor medio de un 74,7 % de polietileno en las balas, el 25,3 % restante está compuesto principalmente de film de polipropileno, aunque también se puede encontrar poliestireno.



Figura 45: Bala de film. Fuente: Elaboración propia.

Este material podría poseer numerosas salidas comerciales ya que es uno de los plásticos más utilizados en los diferentes sectores, pero el film de polietileno post-consumo posee unas características físicas y químicas que dificultan su reciclado mecánico, principalmente su contenido en suciedad y humedad. De ahí que una gran parte de esta fracción acabe en vertedero, ocasionando graves problemas medioambientales.

En esta Tesis Doctoral se va a caracterizar el film procedente de la bala, el búnker y los separadores ópticos (film ya reprocesado en la planta). Para una mayor visualización de estas etapas en la Figura 46, se presenta un esquema del sistema de pre-tratamiento mecánico del film en la Ecocentral de Granada.

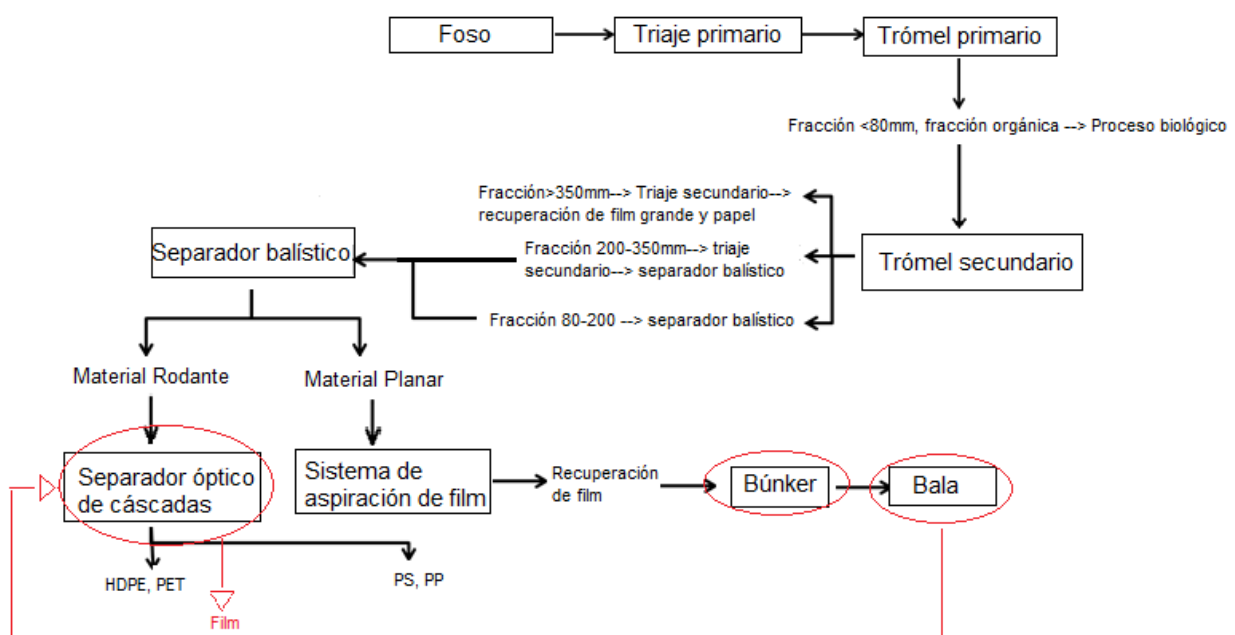


Figura 46: Esquema del pre-tratamiento mecánico realizado en el interior de la Ecocentral (Granada).

Fuente: Elaboración propia.

4.1.2. Caracterización del material nativo

4.1.2.1. Humedad

El contenido de humedad de los diferentes films, se determinó con el analizador halógeno de humedad Mettler Toledo HE53 (230 V), que posee una legibilidad de 0,01 % (Figura 47). Para su determinación se usó alrededor de 6 mg de muestra que fueron secados en el analizador a unos 80 °C.



Figura 47: Mettler Toledo HE53. Fuente: Equipos de Mettler Toledo.

4.1.2.2. Separación por densidad

La densidad es una propiedad característica de cada material, por lo que a la hora de identificar diversas tipologías de plástico se puede hacer a través de esta propiedad. Se trata de una técnica visual, donde se ponen los plásticos en una serie de líquidos, separando así éstos en función de si se flotan o se hunden en el mismo.

La Tabla 29, presenta las densidades medias de los principales polímeros, se puede ver como los polímeros más densos son el PVC y el PET con una densidad de 1,40 g/cm³ para ambos polímeros, mientras que los menos densos son el PP y el LDPE con una densidad de 0,9 g/cm³. La diferencia de densidad entre los diferentes polietilenos es clara, por un lado el LDPE posee una densidad de 0,9 g/cm³, por otro lado el HDPE posee una densidad de 0,95 g/cm³.

Tabla 29: Densidades de polímeros.

Material	Densidad (g/cm ³)
PP	0,90
LDPE	0,90
HDPE	0,95
PS	1,05
PVC	1,40
PET	1,40
PA6	1,15

Fuente: Aimplas, 2016.

En la Figura 48, se puede ver el procedimiento para separar tipologías de polímeros por diferencia de densidad. En este caso la fracción interesante es la de polietileno, por lo que se seguirá la separación de ésta, con el objetivo de cuantificar la cantidad de polietileno de alta densidad (HDPE) y de polietileno de baja densidad (LDPE), ya que la materia prima está compuesta por aproximadamente un 98 % de polietileno.

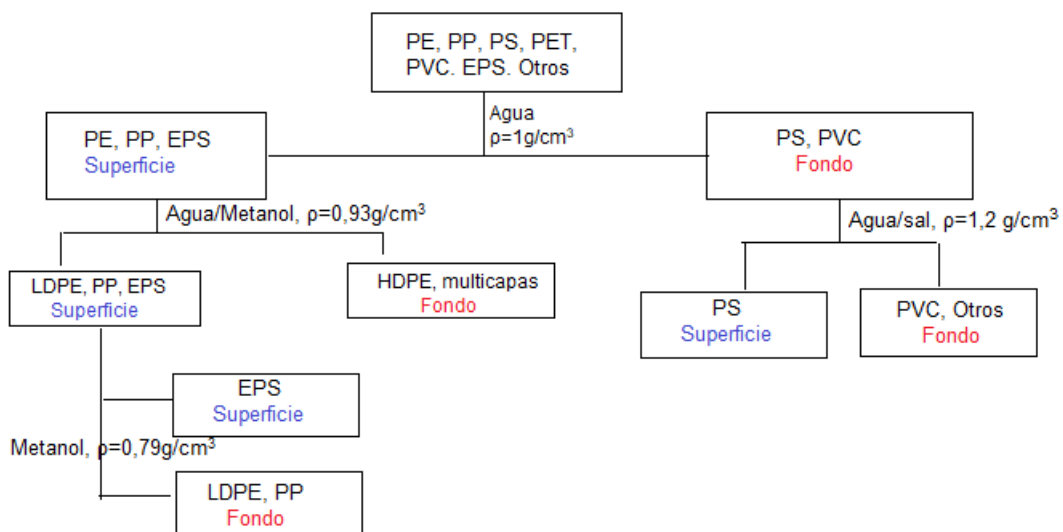


Figura 48: Procedimiento de separación por densidad. Fuente: Elaboración propia.

En primer lugar los materiales se introducen en agua con una densidad de 1 g/cm³, aquellos que presenten una densidad menor a ésta flotarían como es el caso del PE y PP, mientras que los que poseen una densidad mayor a 1 g/cm³ se hundirán, como son PA6, PS, PVC y PET. Una vez separada la fracción que queda en la superficie (PE y PP), ésta se introduce

en una mezcla etanol y agua, con una densidad de $0,93 \text{ g/cm}^3$, de esta forma se podrá separar el LDPE y el PP que flota y el HDPE que se hunde, con el objetivo de cuantificar la cantidad de cada fracción de polietileno.

Hay que tener en cuenta que este ensayo de separación por densidad es bastante aproximado, debido a que pueden existir materiales cargados (aumenta la densidad), materiales espumados (disminuye la densidad), y materiales multicapa, cada una de las cuales puede tener una densidad distinta. También puede afectar la forma del material, ya que se puede dar lugar a la formación de burbujas (aumento de densidad).

4.1.2.3. Densidad

Se realizaron varios ensayos de densidad para distintos materiales. Para ello se usó un kit de densidad Mettler ME 33340, tal y como se puede ver en la Figura 49.



Figura 49: Densímetro.

El densímetro se basa en el principio de Arquímedes, el cual establece que un cuerpo sólido sumergido en un fluido (en este caso etanol), presenta una pérdida aparente de peso igual a la del fluido que desplaza, por ello la densidad del sólido viene determinada por la Ecuación 1 (Eq.1):

$$\rho = \frac{m_a}{m_a - m_e} * (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad \text{Eq.1}$$

Donde;

ρ = densidad de la muestra

m_a = peso de la muestra en el aire

Lucía María Quesada Lozano

m_e = peso de la muestra dentro del etanol

ρ_0 = densidad del etanol

ρ_L = densidad del aire

4.1.2.4. Espesor

El espesor se ha determinado con un micrómetro marca Baxlo, con un rango de medida de 12,5 a 0,001 mm y una sensibilidad de 0,001 mm. El dispositivo se puede ver en la Figura 50.



Figura 50: Micrómetro Baxlo.

4.1.2.5. Determinación del contenido en cenizas

La determinación del contenido en cenizas del plástico se realizó por calcinación en un horno de mufla modelo L 5/11, tal y como se muestra en la Figura 51. Las condiciones de operación usadas fueron 600 °C con un tiempo de residencia de 30 minutos, según la norma internacional ISO 3451-1:2019.



Figura 51: Horno de mufla. Fuente: Catálogo de Nabertherm.

4.1.2.6. Análisis FTIR

El análisis infrarrojo se realizó con un espectrofotómetro de IR por Transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum-65, provisto de dispositivo ATR, que permite medir la muestra directamente sin preparación previa, en el rango de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ y con una resolución de 2 cm^{-1} , dicho equipo se presenta en la Figura 52. El fundamento de este análisis se basa en que las bandas a diferentes números de onda que aparecen en el espectro infrarrojo (IR) y que representan los diferentes tipos de enlace en un compuesto químico, son únicas en cuanto a su longitud de onda y a su forma. Un espectro de IR es como una “huella dactilar” de la molécula y esto implica que es una técnica idónea para identificar compuestos orgánicos o inorgánicos, aunque no es tan adecuada para determinaciones cuantitativas. (Skoog et al., 2008).



Figura 52: Espectrofotómetro de IR, modelo Spectrum-65 de Perkin-Elmer.

4.1.2.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico es, por definición, la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura mientras la muestra se calienta (o se enfría) con un programa de temperaturas controlado. La ICTAC (Confederación Internacional para el Análisis Térmico y la Calorimetría) lo define como: “conjunto de técnicas mediante las cuales el cambio de una propiedad física o química de un material es medida en función del tiempo controlando la temperatura”.

La técnica de Análisis Termogravimétrico, (del acrónimo inglés TGA, Thermal Gravimetric Analysis), mide la cantidad y rapidez del cambio en masa de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada. Los resultados obtenidos

mediante dicha técnica son muy adecuados si se quiere estudiar el curso de los procesos de degradación de un determinado material, a través de la identificación de los procesos que experimenta la muestra y la estimación de los principales parámetros cinéticos. Además, la curva resultante del cambio de masa frente a la temperatura proporciona información de la estabilidad térmica y la composición de la muestra inicial, de cualquier compuesto intermedio y del producto final si lo hay, de tal manera que se puede determinar el contenido de humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas.

Se pueden realizar diferentes tipos de análisis termogravimétrico, en todos ellos se registra la masa de una determinada muestra colocada en una atmósfera controlada.

- **Termogravimetría dinámica:**

Se estudia la masa en función de la temperatura, se estaría hablando de un experimento dinámico en el que la temperatura va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo).

- **Termogravimetría isoterma:**

Si se estudia la masa en función del tiempo corresponde a un experimento isoterma (debido a que la temperatura se mantiene constante durante todo el proceso).

- **Termogravimetría no isoterma:**

También pueden encontrarse ensayos no isotermos que tienen lugar mediante escalones o steps que combinan etapas de calentamiento controlado con etapas de temperatura constante.

En concreto, en este trabajo se ha empleado la termogravimetría dinámica como técnica para el estudio de los procesos de degradación. Se han llevado a cabo un análisis termogravimétrico, utilizando una termobalanza de Perkin-Elmer modelo STA 6000, que se observa en la Figura 53.

Todos los ensayos, tanto para los polímeros vírgenes, como para los residuos plásticos, se han realizado para ver su rango de descomposición, su cantidad de humedad, cantidad de volátiles y cantidad de residuo. Para ello se han usado 3-5 mg aproximadamente, para una misma velocidad de calefacción de 15 °C/min para un rango de temperaturas de 30 °C a 900 °C y en diferentes atmósferas como son:

- 1) Atmósfera inerte, es decir un proceso de pirólisis con un caudal de 20 ml/min de nitrógeno, durante el calentamiento de 30 °C a 900 °C.

- 2) Atmósfera de aire, con un caudal de 16 ml/min de nitrógeno y 4 ml/min de oxígeno, se introduce cuando el test llega a 900 °C y se mantiene 30 minutos esta corriente, con el objetivo de determinar la cantidad de residuo de las muestras plásticas.



Figura 53: Termobalanza Pekin-Elmer modelo STA 6000.

4.1.2.8. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas (Suriñach et al., 1992).

Se analizaron diferentes muestras de film utilizando la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), con el objetivo de identificar qué tipo de plástico conforma el material analizado en laboratorio (polietileno de alta densidad rígido (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) o mezcla de éstos). Dicha técnica permite determinar la temperatura de fusión y, por tanto, el tipo de material. Dentro del grupo de los polímeros más utilizados actualmente, cada uno tiene una temperatura de fusión diferente, tal como se observa en la Tabla 30.

Tabla 30: Temperaturas de fusión para los diferentes polímeros.

Tipología	Temperatura de fusión, °C	Referencias
PET	250	EAG Laboratories, (2018)
PP	165	Mofokeng et al., (2011)
PS	100*	Oliveira et al., (2013)
HDPE	120-130	Chianelli et al., (2013)
LDPE	115-125	Batra, (2014)

*En el caso del PS se trata de la temperatura de transición vítrea, ya que este material no presenta temperatura de fusión por ser un polímero amorfo.

Para llevar a cabo la identificación polimérica, se cogieron aleatoriamente varias muestras de film. La determinación de la temperatura de fusión y evaporación se realizó en una termobalanza Perkin-Elmer modelo STA 6000 (Figura 53), de acuerdo con la norma ISO 11357-3:2011.

El análisis se realizó siguiendo un procedimiento adecuado para este tipo de material y teniendo en cuenta la corrección por efecto memoria, las etapas de calentamiento y enfriamiento se enuncian a continuación:

- 1) Calentamiento de 30 °C a 300 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.
- 2) Enfriamiento de 300 °C a 30 °C con una rampa de enfriamiento de 10 °C/min.
- 3) Calentamiento de 30 °C a 300 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

4.2. Materiales y métodos de la pirólisis térmica

4.2.1 Fracción líquida

4.2.1.1. Fracción líquida del polietileno

En este capítulo se trabajó principalmente con polietileno (PE) procedente de la fracción orgánico-resto. Diferentes muestras de PE fueron sometidas a un proceso de pirólisis térmica con diferentes condiciones de funcionamiento, según el diseño de experimentos del apartado 4.2.2.1.: temperatura (450-550 °C), tiempo de residencia (40-120 min) y velocidad de calentamiento (20-50 °C/min) en atmósfera inerte de nitrógeno y en un reactor discontinuo de Nabertherm, el cual se muestra en la Figura 54, el objetivo será obtener una fracción líquida, a la que se le llamara oil.



Figura 54: Montaje del proceso de pirólisis.

4.2.1.2. Fracción líquida de las mezclas de plásticos

En este capítulo se utilizaron tres tipos diferentes de residuos plásticos proporcionados por la Ecocentral de Granada, polietileno (PE), polipropileno (PP) y poliestireno (PS). En particular, estos plásticos corresponden a la fracción orgánico-resto.

Estas mezclas se llevaron a cabo con el objetivo de mejorar las propiedades del oil de PE, usando otros residuos mayoritarios de la fracción orgánico-resto. Estas tipologías de plástico fueron sometidas a una pirólisis térmica tanto de forma individual como mezcladas en diferentes proporciones tal y como se muestra en la Tabla 31. Las mezclas se realizan siempre con una mayor proporción de PE, ya que esta es la fracción más problemática a la hora de su reciclado.

Tabla 31: Experimentos realizados para las mezclas de polímeros.

Experimentos	PE, %	PP, %	PS, %
E1	100	0	0
E2	0	100	0
E3	25	75	0
E4	50	50	0
E5	75	25	0
E6	0	0	100
E7	25	0	75
E8	50	0	50
E9	75	0	25
E10	90	5	5
E11	70	15	15
E12	50	25	25

Una vez realizado el diseño de experimentos y estudiado los modelos matemáticos para la fracción de PE (apartado 4.2), se determinaron unas condiciones óptimas de operación, las cuales fueron usadas para llevar a cabo la pirólisis térmica para los experimentos expuestos en la Tabla 31.

4.2.2 Modelos matemáticos

4.2.2.1. Diseño de experimentos

A través del diseño factorial se estudió un modelo empírico con una serie de variables independientes, para establecer el rendimiento de aceite líquido, el porcentaje de char, el poder calorífico y análisis elemental de la fracción líquida.

Para ello, se va a usó un diseño factorial de composición central, normalizando los valores entre -1 a 1, con el objetivo de estudiar la influencia de la temperatura, el tiempo o la rampa de calentamiento en la pirólisis del film de polietileno procedente de la fracción orgánico-resto.

El modelo empírico, para determinar los términos del modelo polinomial a neuroborroso, establece un punto con las condiciones de operación centrales a alrededor de este una

serie de puntos con las condiciones de operación máximas y mínimas, para no determinar un número excesivo de experimentos.

Para este diseño se usaran tres parámetros:

- k, números de variables, por lo que en este caso $k = 3$
- n_c , números de puntos centrales, por lo que $n_c = 1$
- p, constante que para valores de $k < 5$, $p = 0$, mientras que para valores de $k > 5$, $p = n_c$.

De tal manera que los parámetros anteriormente definidos, establecen una serie de puntos:

- 2^{k-p} , puntos que determinan el diseño factorial
- $2*k$, puntos axiales
- n_c , puntos centrales

El número de experimentos viene dado por la Ecuación 2 (Eq.2):

$$n = 2^{k-p} + 2 * k + n_c \quad \text{Eq.2}$$

$$n = 2^3 + 2 * 3 + 1 = 15 \text{ experimentos}$$

En definitiva tras el diseño factorial, se realizará un total de 15 experimentos con el objetivo de establecer la influencia de tres variables operacionales, la temperatura (450 °C, 500 °C a 550 °C), el tiempo (40 min, 80 min a 120 min), la rampa de calentamiento (20 °C/min, 35 °C/min a 50 °C/min) con las variables dependientes (porcentaje de char, rendimiento de la fracción líquida, el poder calorífico y el análisis elemental de la fracción líquida), a través de un modelo polinomial y un modelo neuro-borroso (Mongomery, 1991).

4.2.2.2. Modelo polinómico

Los datos experimentales deben seguir el modelo polinómico de segundo orden, tal y como se establece en la Ecuación 3.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n b_i * x_{ni} + \sum_{i=1}^n c_i * x_{ni}^2 + \sum_{i=1; j=1}^n d_{ij} * x_{ni} * x_{nj} \quad (i < j) \quad \text{Eq.3}$$

Donde x_n , valor de las variables operacionales se normalizan a valores de -1 a +1, cuyo valor se define en la Ecuación 4.

$$x_n = 2 * \frac{x - \bar{x}}{x_{max} - x_{min}} \quad \text{Eq.4}$$

La variable dependiente, A, es decir las características del proceso de pirólisis (el porcentaje de char, el rendimiento de aceite, el poder calorífico y el análisis elemental de la fracción líquida). Las variables independientes, x_n representa los valores normalizados de las condiciones de operación (temperatura, tiempo y rampa de calentamiento), x es el valor experimental absoluto, \bar{x} es el promedio de x_{max} y x_{min} , y éstos son los valores máximo y mínimo de la variable estudiada. El resto de coeficientes, a_0 , b_i , c_i , d_{ij} , son constantes desconocidas, que se determinan a través de los datos experimentales a través del Software Statgraphics.

4.2.2.3 Modelo neuro-borroso

Los modelos neuro-borrosos se pueden usar para establecer comportamientos complejos, no lineales. La expresión matemática (Jahed, 1965; Works, 1989 a Jang et al., 1997) que predice el comportamiento de las variables dependientes viene definido en la Ecuación 5.

$$y_e = \frac{\sum_{l=1}^m y^l * [\prod_{i=1}^n \mu_{Fi}^l(x_i, \theta_i^l)]}{\sum_{l=1}^m [\prod_{i=1}^n \mu_{Fi}^l(x_i, \theta_i^l)]} \quad \text{Eq.5}$$

Donde:

a_e ; es el valor estimado de la característica que se quiere estudiar.

m ; el número de reglas borrosas.

n ; el número de variables independientes.

a_i^l ; el consecuente de una regla borrosa.

$\mu_{Fi}(x_i, \theta_i^l)$; la función de dependencia gaussiana, donde x_i son los valores de las variables independientes (temperatura, tiempo a rampa de calentamiento) con tres niveles.

Por lo que la función de dependencia gaussiana, viene dada por la Ecuación 6.

$$\mu_{Fi} = \exp(-0,5 * (\frac{x-xc}{L})^2) \quad \text{Eq.6}$$

Donde:

x ; es el valor absoluto de la variable estudiada.

xc ; el valor de la variable estudiada.

L ; es el ancho de la distribución gaussiana.

Para determinar los parámetros de la Ecuación 6, se usara la herramienta del software Matlab, el ANFIS (adaptative neural fuzzy inference system).

4.2.3 Caracterización de la fracción líquida

En este apartado se explicará brevemente las diferentes propiedades que han sido medidas a las diferentes fracciones líquidas (oil) obtenidas en el proceso de pirólisis, tanto procedente del PE como de las mezclas de PE con PP y PS.

4.2.3.1. pH

El valor del pH del oil se midió con multímetro portátil digital MM 40 (Marca Crison), tal y como se muestra en la Figura 55.



Figura 55: Multímetro portátil MM 40 de la marca Crison.

4.2.3.2. Densidad

Se realizaron varios ensayos de densidad para los distintos oil. Para ello se usó un kit de densidad Mettler ME 33340, tal y como se puede ver en la Figura 49, de este capítulo. El funcionamiento del densímetro se basa en el principio de Arquímedes, dicho procedimiento viene explicado en el apartado 4.1.2.3.

4.2.3.3. Viscosidad

Las muestras de oil se dispusieron en un reómetro Malvern Kinexus (Figura 56) usando una placa plana de 20 mm de diámetro a diferentes temperaturas (30-60 °C), con el objetivo de determinar la viscosidad dinámica de las muestras según la norma ASTM D445.



Figura 56: Reómetro Malvern Kinexus. Fuente: Catálogo de Kinexus.

Para obtener la viscosidad cinemática, se tuvo en cuenta que este parámetro se relaciona con la viscosidad dinámica a través de la densidad, según la Ecuación 7.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad \text{Eq.7}$$

Donde:

ν ; es la viscosidad cinemática.

μ ; es la viscosidad dinámica.

ρ ; es la densidad.

4.2.3.4. API

La gravedad API, o grados API, de sus siglas en inglés, American Petroleum Institute, es la densidad medida en unas condiciones normalizadas (ASTM D 287 y 1298). Este parámetro es una característica fundamental de los crudos, la cual establece el rendimiento de productos ligeros que se va a poder obtener en su fraccionamiento, siendo por ello un indicador de calidad. La gravedad API de los diferentes oil se calculó a partir de las Ecuaciones 8 y 9.

$$API = \left(\frac{141.5}{SG} \right) - 131.5 \quad \text{Eq.8}$$

$$SG = \frac{\rho_{oil}}{\rho_{agua}} \quad \text{Eq.9}$$

Siendo ‘SG’ la gravedad específica, que es la densidad relativa 60/60, es decir, la del oil a 60 °F (15,6 °C) con respecto a la del agua a 60 °F.

De forma resumida las diferentes tipologías de oil según el valor de densidad API se enuncian a continuación (Gaurh and Pramanik, 2018):

- Oil ligero → API >31.1
- Oil medio → API between 22.3 and 31.1
- Oil pesado → API <22.3
- Oil extrapesados → API <10

4.2.3.5. Curva de destilación

Los productos de petróleo comerciales tienen su origen en los cortes de destilado, es decir que las fracciones que están presentes destilan en un rango concreto de temperaturas. Por ello en la industria el primer control de un producto petrolífero consiste en un proceso de destilación, donde el punto de ebullición inicial (IBP), corresponde con la primera gota de condensado, tras esto se toman diversos valores de temperatura en los que se recogen diversos volúmenes de destilado y la temperatura máxima lograda en el proceso de destilación corresponde con el punto final de ebullición (EBP). Todos estos datos se representan en un diagrama, donde se representa la temperatura frente al volumen de destilado, obteniéndose de esta forma la curva de destilado (Gonzalez, 2008).

Para determinar la curva de destilación de los diferentes oil de este capítulo se siguió la norma ASTM D86, en un dispositivo similar al que se representa en la Figura 57. Consistió en una destilación simple discontinua que puede ser usada en aceites caloríficos, donde se usó como alimentación un volumen de 100 ml de oil, que fueron cargados en un matraz, al cual se le fue suministrando continuamente calor a presión atmosférica. Se fue tomando los valores de volumen destilados de 10 %, 30 %, 50 %, 70 % y 90 % y sus correspondientes temperaturas, obteniéndose así las curvas de destilado de los diferentes oil.

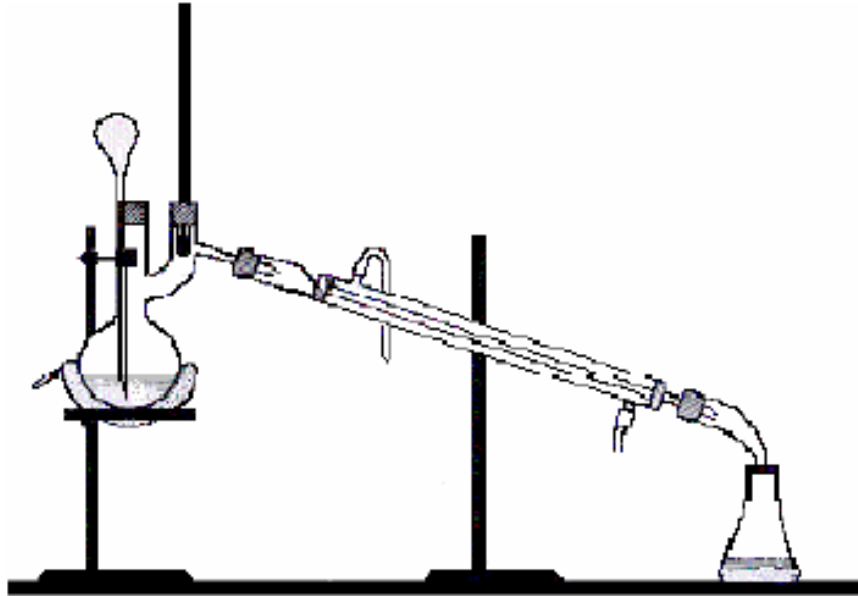


Figura 57: Representación de una destilación ASTM D86. Fuente: Gonzalez, 2008.

4.2.3.6. Índice de cetano

El índice de cetano (IC), establece la capacidad de auto-ignición del combustible. Su determinación se realizó a través de la UNE-EN ISO 4264, a partir de los valores obtenidos en la curva de destilación. Para el cálculo del índice de cetano es necesario el uso de las Ecuaciones 10-15.

$$IC = 45,2 + 0,089 * T_{10N} + (0,131 + 0,901 * B) * T_{50N} + (0,0523 - 0,42 * B) * T_{90N} + 0,00049 * (T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107 * B + 60 * B^2 \quad \text{Eq.10}$$

$$T_{10N} = T_{10} - 215 \quad \text{Eq.11}$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260 \quad \text{Eq.12}$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310 \quad \text{Eq.13}$$

$$B = [\exp(-0,0035 * D_N)] - 1 \quad \text{Eq.14}$$

$$D_N = D - 850 \quad \text{Eq.15}$$

Donde:

T_{10} ; es la temperatura correspondiente al 10 % (V/V) destilado, en grados Celsius.

T_{50} ; es la temperatura correspondiente al 50 % (V/V) destilado, en grados Celsius.

T_{90} ; es la temperatura correspondiente al 90 % (V/V) destilado, en grados Celsius.

D ; es la densidad a 15 °C, en kg/m^3 .

4.2.3.7. Temperatura de ebullición

La caracterización de las fracciones de petróleo, desde el enfoque de la estimación de sus propiedades físico-químicas, ha sido abordada a través de diversas correlaciones basadas fundamentalmente en la temperatura de ebullición.

Los datos obtenidos en la curva de destilación según la ASTM D86 y la gravedad API obtenida, permiten obtener diversa información, como puede ser la temperatura de ebullición a partir del Método Riazi y Daubert (Wauquier, 1995). Para ello se comienza con el promedio volumétrico del punto de ebullición (VABP), a partir de la Ecuación 16 así como el punto de ebullición promedio (MeABP), a partir de la Ecuaciones 17 y 18 (Stedile et al., 2019).

$$VABP = \frac{T_{10}+T_{30}+T_{50}+T_{70}+T_{90}}{5} \quad \text{Eq.16}$$

Donde:

T_i ; son las diferentes temperaturas según el volumen destilado, según el apartado 4.2.3.7.

$$MeABP = VABP + \Delta \quad \text{Eq.17}$$

$$\ln \Delta = -0,94402 - 0,00865 * (VABP - 32)^{0,6667} + (2,99791 * \frac{T_{90}-T_{10}}{90-10})^{0,333} \quad \text{Eq.18}$$

El factor más ampliamente usado para definir la naturaleza de un crudo o una fracción de oil, es el factor de caracterización de Watson, que se define en la Ecuación 19. Dicho parámetro establece si los compuestos son muy aromáticos cuando el factor de Watson es inferior a 10, nafténicos-aromáticos alrededor de 11, nafténicos-parafínicos alrededor de 12 y parafínicos un factor de Watson de 13 aproximadamente (Fahim et al., 2010).

$$K_w = \frac{MeABP^{1/3}}{SG} \quad \text{Eq.19}$$

Donde:

MeABP; es el punto de ebullición promedio en °Rankine.

SG; es la gravedad específica.

El punto de inflamación de un líquido a lo que se le conoce comúnmente como “flash point” es la temperatura más baja a la que se emite vapor suficiente como para formar una mezcla inflamable en el aire a presión atmosférica. El valor de flash point puede ser estimado usando la Ecuación 20 (Hristova y Tchaoshev, 2006).

$$T_f = 0,683 * MeABP - 71,7 \quad \text{Eq.20}$$

Donde:

T_f ; es el flash point, en grados Celsius.

MeABP; es el punto de ebullición medio, en grados Celsius.

4.2.3.8. Análisis elemental

El análisis elemental de los diferentes oil estudiados, se realiza utilizando un analizador elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS (Figura 58), el cual se fundamenta en una combustión rápida o flash de las muestras orgánicas, que permite realizar la determinación simultánea del porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en 15 min.

Mediante el uso de catalizadores es posible quemar, las muestras orgánicas, transformando todo el hidrógeno en H₂O, el nitrógeno en N₂, el carbono en CO₂ y el azufre en SO₂. Los gases resultantes se pasan por una columna cromatográfica para separarlos y cuantificarlos.



Figura 58: Analizador elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS.

4.2.3.9. Poder calorífico

El poder calorífico es la cantidad de calor que se emite durante el proceso de combustión de un combustible determinado. La determinación del poder calorífico superior se realizó mediante una bomba calorimétrica modelo Phywe LEC-02 según el procedimiento descrito en la norma UNE-EN ISO 18125:2017. El dispositivo se muestra en la Figura 59.

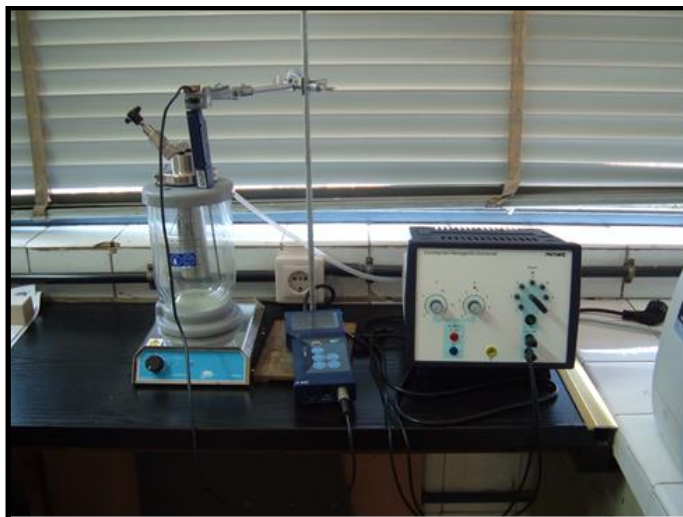


Figura 59: Bomba calorimétrica modelo Phywe LEC-02.

El poder calorífico de ciertas muestras de oil, no pudieron ser medidas a partir de la bomba calorimétrica debido a su estado, de tal manera que se determinó mediante métodos numéricos, usando la ecuación de Dulong, que se refleja en la Ecuación 21.

$$PCS = 8140 * C + 34400 * \left[H - \frac{O}{8} \right] + 2220 * S \quad \text{Eq.21}$$

Donde:

C, H, O y S; son los porcentajes en masa del carbón, hidrógeno, oxígeno y azufre.

PCS; es el poder calorífico superior.

4.2.3.10. Análisis FTIR

El análisis infrarrojo se realizó con un espectrofotómetro de IR por Transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum-65. Dicho método se explica en el apartado 4.1.2.6. de materiales y métodos del material nativo de este capítulo.

4.2.3.11. Análisis termogravimétrico (TGA)

El Análisis Termogravimétrico para las muestras de oil se ha llevado a cabo utilizando una termobalanza de Perkin-Elmer modelo STA 6000, siguiendo el método explicado en el apartado 4.1.2.7., para el Análisis Termogravimétrico del plástico film.

4.2.3.12. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La determinación de la temperatura de fusión y evaporación se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma UNE EN-ISO 11357-3.

El análisis se realizó siguiendo un procedimiento adecuado para este tipo de material, tal y como se puede ver en el apartado 4.1.2.8. de dicho capítulo. Todos los experimentos se llevaron a cabo en la balanza termogravimétrica Perkin-Elmer modelo STA 6000.

4.2.3.13. Cromatografía

La cromatografía agrupa un conjunto importante de métodos que facilitan la separación, identificación y determinación de componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas. La combinación de cromatografía de gases con varios detectores espectroscópicos, en particular la espectrometría de masas, mejora sin lugar a dudas la identificación de componentes. De hecho, la cromatografía de gases junto con la espectrometría de masas (GC-MS) es ahora la técnica principal para separar e identificar especies en mezclas (Skoog et al., 2008).

Las muestras de oil se caracterizaron mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS). Los análisis se realizaron utilizando un cromatógrafo de gases de alta resolución modelo 7890 A de Agilent (USA) acoplado a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo modelo Quattro microGC de Waters (USA), este dispositivo se presenta en la Figura 60. El objetivo principal de esta técnica era identificar los componentes del aceite obtenido por pirólisis.

La temperatura del inyector GC y de la línea de transferencia se fijó en 250 °C y el inyector funcionó en modo split. El gas portador era el helio con un flujo constante de 1 ml/min. Se utilizó una columna capilar de fase polar ZB-5MS, Phenomenex (USA), (30 m x 0,25 mm, ID x 0,25 µm de película). El horno GC se programó para que mantuviera una temperatura de 40 °C durante 4 min, la rampa a 6 °C/min a 280 °C y manteniendo durante 6 min. El MSD funcionó bajo las siguientes condiciones: temperatura de la interfaz, 250 °C, exploración completa, 30 Da-650 Da y energía de ionización de electrones, 70 eV. La identificación de los compuestos se basó en la biblioteca de espectro de masas del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST).



Figura 60: Cromatógrafo de gases AGILET modelo 7890A

4.3. Materiales y métodos de la catálisis

4.3.1. Materiales de la pirólisis catalítica

Se sometió a pirólisis catalítica la granza de film de polietileno de la fracción orgánico-resto (material nativo). Este residuo se pirolizó catalíticamente in situ en el reactor discontinuo Nabertherm con diferentes catalizadores, a unas condiciones de operación de 500 °C, 20 °C/min y 120 min. El objetivo era obtener un oil procedente de este residuo mejorando ciertas propiedades, con respecto al producto obtenido en pirólisis térmica. Fundamentalmente se pretendía mejorar la viscosidad, ya que en la pirólisis térmica se obtuvo un oil con una viscosidad muy elevada.

Para ello se usaron numerosos catalizadores, entre los más conocidos se pueden encontrar el catalizador ZSM-5, FCC, zeolitas Y, zeolitas β , SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 , óxidos de metales o catalizadores ácidos principalmente. Los catalizadores utilizados se presentan en las Tabla 32 y 33, donde la mayoría de ellos son catalizadores comerciales, pero también se usaron catalizadores modificados, unos mediante impregnación de metales y otros tratados con ácidos.

Tabla 32: Catalizadores usados en la pirólisis catalítica del residuo del film de polietileno.

Catalizador	Nombre comercial	Tipo	Si/Al
ZSM-5	CBV3024E	ZSM-5	38
FCC	-	Y	23.2
HUSY-5.1	CBV-600	H-Y	2.6
HUSY-5.1-Metal	CBV-600	H-Y-Metal	2.6
HUSY-30	CBV-720	H-USY	15
HBEA-25	CPE 814E	NH_4	12.5
HBEA-75	CPE 814E	NH_4	32.5
HBEA-150	CPE 814E	NH_4	75
Zeocel clinoptilolite	Clinoptilolite	Clinoptilolite	5.67
NaY-Geace	CBV-100	NaY	2.5
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}$	-	1% SiO_2 , 99% Al_2O_3 + Cobalto	-
SiO_2	SiO_2	-	-

Tabla 33: Catalizadores usados en la pirólisis catalítica del residuo del film de polietileno.

Catalizador	Nombre comercial	Tipo	Si/Al
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	-	
CaCO ₃	CaCO ₃	-	-
ZHA	*	H-Y-HCl	2.6
13X	13X	NaX	1-1.5
Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	-	-
NH ₂ SO ₃ H	NH ₂ SO ₃ H	-	-
SnCl ₂	SnCl ₂	-	-

*zeolita Y tratada con ácido clorhídrico.

4.3.2. Preparación de los catalizadores

Como ya se ha mencionado, la mayoría de los catalizadores no fueron modificados, se usaron en su forma comercial. En cambio, la síntesis del catalizador SiO₂-Al₂O₃-Co se llevó a cabo siguiendo los estudios ya publicados por Cunping Huang et al., (2015). Este catalizador consistía en un soporte formado por un 1 % de SiO₂ y un 99 % de Al₂O₃, impregnado por el método de humedad incipiente con un 1 % del metal cobalto. La ZHA es una zeolita comercial HUSY.5.1 (CBV-600) tratada con HCl. Esta misma zeolita HUSY.5.1 sin tratar con ningún ácido fue impregnada con diferentes metales Ni, Pd y Ru. Todos los catalizadores se prepararon mediante el método de impregnación por humedad incipiente (Hongloi et al., 2019). La impregnación de estos metales fue del 1 % en peso. El método de impregnación por humedad incipiente consiste en la impregnación de los carbones con una solución de una sal del metal que se va a utilizar, o de un complejo organometálico, seguida de una etapa de secado y reducción para que las partículas metálicas consigan anclarse a la superficie del carbón.

Todos los catalizadores comerciales utilizados en este trabajo fueron sometidos a una activación térmica en un horno de mufla modelo L 5/11 de Naberthem. Las condiciones de activación fueron un flujo de aire de 300 ml/min, en una tasa de calentamiento de 53 °C/min hasta 550 °C, manteniendo a esta temperatura durante 5 h.

4.3.3. Caracterización de los catalizadores

4.3.3.1. Propiedades texturales

El principal método para la determinación de las propiedades texturales de un catalizador es a través de la adsorción de una especie molecular, desde un gas o un líquido, sobre la superficie a determinar. Para determinar dichas propiedades se requiere de una

adsorción física no selectiva. El tipo de isoterma depende de la porosidad del sólido y el valor relativo del calor de adsorción y el calor de licuefacción de la molécula adsorbida (Bradford y Vannice, 1999). El método BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (Richardson y Papipatyadar, 1990); es el más usado para el análisis de los datos de adsorción.

Según el tipo de sólido que estemos caracterizando tendremos un tipo de isoterma u otro, hay seis tipos de isotermas según el fenómeno de fisisorción. La Figura 61 presenta la clasificación de las isotermas de adsorción aportadas por la IUPAC (Sing et al., 1985), que distingue seis tipos de isotermas.

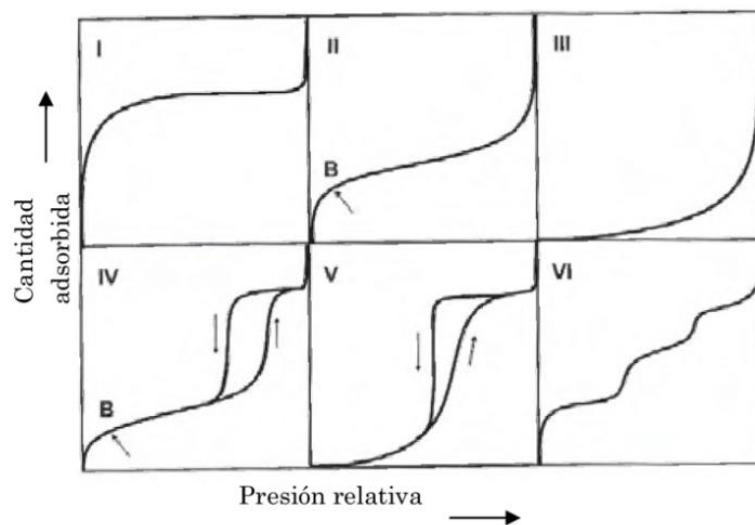


Figura 61: Isotermas de adsorción según la IUPAC. Fuente: Sing et al., (1985).

- Tipo I, esta isoterma la aportan los sólidos microporosos, cuyo límite de adsorción es proporcionado por la accesibilidad al volumen,
- Tipo II, esta isoterma la aportan los sólidos macroporos, los cuales producen adsorción en multicapa a altas presiones.
- Tipo III, esta isoterma la aportan los sólidos macroporosos e indica interacciones adsorbente-adsorbato débiles.
- Tipo IV, esta isoterma es característico de los sólidos mesoporosos.
- Tipo V, esta isoterma la aportan los sólidos microporoso o mesoporoso e indica interacciones adsorbente-adsorbato débiles.
- Tipo VI, se asocia con la adsorción en multicapas sobre una superficie no porosa.

Los siguientes parámetros textuales fueron estimados a partir de isotermas de adsorción de N_2 medidas a $-196^\circ C$ en un equipo de Micromeritics ASAP 2010, dicho equipo se refleja en la Figura 62. Antes de la adsorción, las muestras de zeolita se desgasificaron en vacío a 363 K durante 1 h y luego a 623 K durante 3 h. Autores como Graça et al., (2014) y Gerards et al., Lucía María Quesada Lozano

(2020) usaron este mismo procedimiento para la caracterización textual de los catalizadores. Los parámetros determinados fueron el volumen microporoso (V_{micro}), el área superficial específica externa (S_{ext}), el volumen total de los poros (V_{t}), el volumen mesoporoso (V_{meso}) el área superficial específica BET (SBET), y el ancho de los poros correspondiente al máximo de la curva de distribución del tamaño de los poros BJH para la isoterma de adsorción (d_p).



Figura 62: de Micromeritics ASAP 2010.

El volumen microporoso y el área superficial externa se calcularon utilizando el método de la gráfica t-plot (Greggs y Sing, 1982; Leofanti et al., 1998), el volumen total de los poros se estimó a partir del volumen de nitrógeno adsorbido para una presión relativa P/P_0 de 0,95, el volumen mesoporoso se estimó por la diferencia $V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$ y el área superficial específica BET se calculó utilizando la teoría Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Eq.22., Eq.23 y Eq.24).

$$1/(v * [p_0/p - 1]) = (c - 1)/(vm * c) * p/p_0 + 1/(vm * c) \quad \text{Eq.22}$$

Donde,

p y p_0 : son el equilibrio y la presión de saturación de los adsorbidos a la temperatura de adsorción.

v : es la cantidad de gas adsorbido.

vm : es la cantidad de gas adsorbido de una sola capa.

c : es la constante BET.

La Eq.23 es una isoterma de adsorción y puede trazarse como una línea recta, determinando así el valor de su pendiente y orden, que estima el valor de vm y c .

$$St = (vm * N * s)/V \quad \text{Eq.23}$$

$$SBET = St/a \quad \text{Eq.24}$$

Donde,

N: es el número de Avogadro.

s: es la sección transversal de absorción de la especie de absorción.

V: el volumen molar del gas adsorbente.

a: la masa de la muestra sólida o adsorbente.

4.3.3.2. Difracción de Rayos X

La radiación X tiene lugar cuando se hace incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial sobre un blanco metálico, produciendo radiación X por efecto del bombardeo electrónico. El metal corresponde con el ánodo y filamento de tungsteno es el cátodo, de tal manera que la diferencia de potencial se aplica entre el filamento de tungsteno y el metal que sirve de blanco.

El haz de rayos es monocromático y el ángulo de incidencia emitido es variable, lo que produce un conjunto de conos de difracción sobre un sólido cristalino. Esto depende de las siguientes variables:

- Ángulo de incidencia.
- Distancia interplanar.
- Longitud de onda empleada.

Las diversas variables enunciadas anteriormente se relacionan entre sí a través de la ley de Bragg, dicha ley se expresa a través de la Ecuación 25 (Suryanarayana, 1998).

$$n * \lambda = 2 * d * \text{sen } \Theta \quad \text{Eq.25}$$

Donde:

d; distancia interplanar.

Θ ; ángulo de incidencia.

λ ; longitud de onda.

n; número entero.

Cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal con un determinado ángulo de incidencia, una parte de ésta es reflejada por la superficie, mientras que la parte no reflejada penetra hasta una segunda capa de átomos, donde nuevamente una parte es reflejada. Todas estas reflexiones dan lugar a una serie de interferencias, tanto constructivas como destructivas, dando lugar a la difracción del haz incidente (Ocsachoque, 2012).

Los patrones de difracción que se adquieren se utilizan para la identificación de los diversos compuestos químicos presentes en la muestra de catalizador, incluso se puede estimar la cantidad relativa de dichos compuestos o el tamaño del cristal. Normalmente el difractograma es comparado con los patrones de difracción EVA de Bruker software y comparados con la base de datos del ICDD. (Ertl et al., 2000; Imelik y Vedrino, 1994).

Para la determinación de la difracción de los Rayos X se siguió un sistema repetitivo, donde se preparaba la muestra de catalizador de forma secuencial, tras ésto se introducía en el equipo de difracción.

Para la preparación de la muestra de los catalizadores se siguieron los siguientes pasos:

- a. Triturar la muestra catalizador con el uso de un mortero.
- b. Rellenar el portador de muestra, haciendo surcos hasta el relleno total.
- c. Prensar la muestra.
- d. Limpiar el portador de muestra, para que no quede muestra alrededor.

Tras la preparación de la muestra de catalizador, ésta se introdujo en la cámara de un difractómetro de rayos X. La caracterización estructural de las muestras originales y modificadas se realizó a partir de patrones de difracción de polvos de rayos X (DRX) que se obtuvieron en un difractómetro Bruker AXS AdvanceD8, utilizando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ y operando a 40 kV y 40 Ma, dicho equipo se presenta en la Figura 63. Los difractogramas se obtuvieron por escaneo continuo de 5° a 80° (2θ), con un tamaño de paso de $0,05^\circ$ y $0,05^\circ/\text{s}$ (Gerards et al., 2020).



Figura 63: Difractómetro Bruker AXS AdvanceD8.

4.3.4. Pirólisis catalítica

Se realizó una pirólisis catalítica, donde el catalizador y el material nativo (residuo film de polietileno) se introdujeron in situ en el mismo reactor usado para la pirólisis térmica (Apartado 4.2). Las condiciones de operación fueron una temperatura de 500 °C, una rampa de calentamiento de 20 °C/min y un tiempo de residencia de 2 h. El producto más interesante de este proceso era la fracción líquida, de la cual se pretende que se mejoren propiedades como la viscosidad en comparación con la fracción líquida obtenida en la pirólisis térmica.

Tras la separación de los productos de la pirólisis catalítica, se pasó a caracterizar la fracción líquida siguiendo los métodos usados en la pirólisis térmica, tal y como se puede ver en el Apartado 4.2.3. En la Figura 64 se enuncian las características medidas a dicho producto.

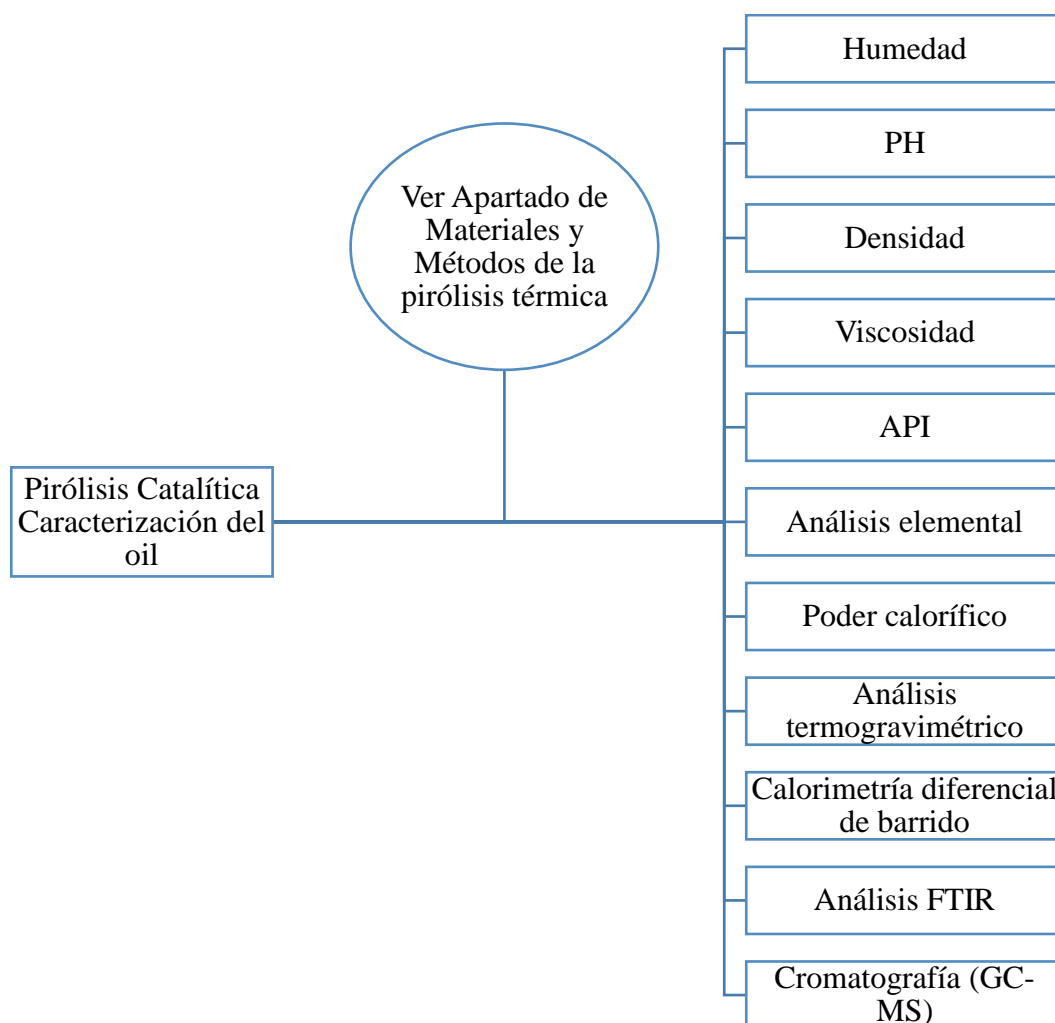


Figura 64: Características medidas de la fracción líquida del oil procedente de la pirólisis catalítica.

Bibliografía

Aimplas (2016). Módulo 1: Introducción a los residuos plásticos y sus residuos. Caracterización de materiales plásticos. Instituto Tecnológico del Plástico, Aimplas. Paterna.

ASTM D287-1298. Método de prueba estándar para densidad, densidad relativa (gravedad específica), o gravedad API del petróleo y productos líquidos de petróleo por el método del hidrómetro.

ASTM D445-19a. Método de prueba estándar para determinación de la viscosidad cinemática de los líquidos transparentes y opacos (y cálculo de la viscosidad dinámica).

ASTM D86-16a. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure.

Batra, K. (2014). Role of additives in linear low density polyethylene (LLDPE) films. Project Report. Indian Institute of Technology Kharagpur. 26.

Bradford, M.C.J., Vannice, M.A. (1999). CO₂ Reforming of CH₄. Catalysis Reviews - Science and Engineering, 41 (1), 1-42.

Campelo, J.M., Lafont, F., Marinas, J.M. (1995). Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 as catalysts for the hydroisomerization and hydrocracking of *n*-octane. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 91, 1551-1555.

Chianelli-Junior, R., Reis, J.M.L., Cardoso, J.L., Castro, P.F. (2013). Mechanical characterization of sisal fiber-reinforced recycled HDPE composites. Materials Research, 16 (6), 1393-1397.

Cunping Huang, A., Gujar, M., Rodgers, M. (2015). Methods of producing liquid hydrocarbon fuels from solid plastic wastes. Patent: US 9,200,207 B2.

EAG Laboratories (2018). Using differential scanning calorimetry to characterize polymers. United States: Azo Materials. Recovered from <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=15458> on 4 June 2018.

Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. Hand-book of Heterogeneous Catalysis, Eds. Wiley., New Cork, 2000, (1), 80-91.

Fahim, M.A., Al-Sahhaf, T.A., Elkilani, A.S. (2010). Fundamentals of petroleum refining, first ed., Elsevier.

Gaurh, P., Pramanik, H. (2018). Production and characterization of pyrolysis oil using waste polyethylene in a semi batch reactor. *Indian Journal of Chemical Technology*, 25 (4), 336-344.

Gerards, R.T.J., Fernandes, A., Graça, I., Ribeiro, M.F. (2020). Towards understanding of phenolic compounds impact on Ni and V-USY zeolites during bio-oils co-processing in FCC units. *Fuel*, 260, 116375.

Gonzalez, Y.K. (2008). Caracterización de las corrientes del reactor del proceso de hidrotratamiento de gasóleo para su aplicación a un nuevo modelo cinético predictivo. (Tesis). Escuela técnica superior de ingenieros industriales, Venezuela.

Graça, I., González, L.V., Bacariza, M.C., Fernandes, A., Henriques, C., Lopes, J.M., Ribeiro, M.F. (2014). CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 101– 110.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W. *Adsorption Surface Area and Porosity*, 2nd Ed., Academic Press, London, 1982.

Guisnet, M., Ayrault, P., Datka, J. (1997). Acid properties of dealuminated mordenites studied by IR spectroscopy. 2. Concentration, acid strength and heterogeneity of OH groups. *Journal of Chemistry*, 71, 1455-1461.

Hongloi, N., Prapainainar, P., Seubsai, A., Sudsakorn, K., Prapainainar, C. (2019). Nickel catalyst with different supports for green diesel production. *Energy* 182, 306-320.

Hristova, M., Tchaoushev, S. (2006). Calculation of flash points and flammability limits of substances and mixtures. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41 (3), 291-296.

Imelik B., Vedrine J.C. *Catalyst Characterization Physical Techniques for solid Materials.*, New Cork 1994, 1-3, 11-14, 521.

Jang, J.S.R., Sun, C.T., Mizutani, E. (1997). *Neuro-fuzzy and soft computing: a computational approach to learning and machine intelligence*. Prentice Hall.

Kinexus. Catálogo. Recuperado de: [\[https://www.sysmex.nl/fileadmin/media/f102/MLS/Brochure/Malvern_Kinexus_Brochure.pdf\]](https://www.sysmex.nl/fileadmin/media/f102/MLS/Brochure/Malvern_Kinexus_Brochure.pdf)

Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* 41, 207–219.

Lima, S., Atunes, M.M., Fernandes, A., Pillinger, M., Ribeiro, M.F., Valente, A.A. (2010). Catalytic cyclodehydration of xylose to furfural in the presence of zeolite H-Beta and a micro/mesoporous Beta/TUD-1 composite material. *Applied Catalysis A: General* 388, 141–148.

Mettler Toledo. Equipos. Recuperado de [\[https://www.mt.com/es/es/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/moisture-analyzer/entry_moistureanalyzer.html\]](https://www.mt.com/es/es/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/moisture-analyzer/entry_moistureanalyzer.html)

Mofokeng, J., Luyt, A., Tábi, T. and Kovács, J. (2011). Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. *Journal of Thermoplastic Composite Material*, 25 (8), 927-948.

Mohammadzadeh, M. (2009). Characterization of recycled thermoplastic polymers. (Tesis doctoral). University of Boras, Boras.

Montgomery, D.C. (1991). *Diseño a análisis de experimentos*. Grupo Editorial Iberoamericana, Mexico.

Nabertherm, 2016. Laboratorio. Recuperado de: [\[https://www.nabertherm.es/produkte/labor/laboratory_spanish.pdf\]](https://www.nabertherm.es/produkte/labor/laboratory_spanish.pdf)

Nabertherm. Catálogo de Nabertherm, 2019. Disponible en: <https://www.nabertherm.es/>

Ocsachoque, M.A. (2012). Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis. (Tesis doctoral). Universidad nacional de la Plata, Argentina.

Oliveira, R., Ferreira, C., Peixoto, L., Bianchi, O., Silva, P., Demori, R., Silva, R. and Veronese, V. (2013). Mistura polipropileno/poliestireno: um exemplo da relação processamento-estrutura-propriedade no ensino de polímeros. *Polímeros*, 23(1), 91-96.

Pereira, M.M., Figueiredo, J.L., Pereira, M.M. (2015). *Catalysis from theory to application: an integrated course*. Ed: Universidad de Coimbra. Coimbra, Portugal.

Quesada, L., Calero, M., Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Blázquez, G., (2019). Characterization of fuel produced by pyrolysis of plastic film obtained of municipal solid waste. *Energy* 186, 115874.

Ragaert, K., Delva, L., Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Management*, 69, 24-58.

Richardson, J.T., Papipatyadar, S.A. (1990). Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. *Applied Catalysis*, 61, 293-309.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R.S., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619.

Sook, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Ed: Cengage Learning, 6ª Edición, México.

Stedile, T., Beims, R. F., Ender, L., Scharf, D. R., Simionatto, E. L., Meier, H. F., Wiggers, V. R. (2019). Evaluations of distillation curves for bio-oil obtained from thermal cracking of waste cooking oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36, 573–585.

Suriñach, S., Baro, M.D., Bordas, S., Clavaguera, N., Clavaguera-Mora, M.T. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 31 (1), 11-17.

Suryanarayana, C., *X-RAY Diffraction*. Ed. Plenum Press New York and London. 1998.

UNE EN ISO 3451-1:2019. Plásticos. Determinación del contenido en cenizas. Parte 1: Métodos generales.

UNE-EN ISO 11357-3:2011. Plásticos. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Parte 3: Determinación de la temperatura y de la entalpía de fusión y de cristalización.

UNE-EN ISO 18125:2017. Biocombustibles sólidos. Determinación del poder calorífico.

UNE-EN ISO 18134-3:2016. Biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de humedad. Método de secado en estufa. Parte 3. Humedad de la muestra para análisis general.

UNE-EN ISO 4264:2018. Productos petrolíferos. Cálculo del índice de cetano de los destilados medios por la ecuación de las cuatro variables.

UNE-EN ISO 6060:1989 .Water quality -- Determination of the chemical oxygen demand.

Wauquier, J. P. (1995). Crude oil. Petroleum products, Process flowsheets, Paris: Editions Technip.

Webster, C.E., Drago, R.S., Zerner, M.C. (1998). Molecular Dimensions for Adsorptives. Journal of the American Chemical Society, 120, 5509-5516.

Works, G.A. (1989). Neural network basics. Proc. AUTOFACT, 89 29-1-29-9.

Zadeh, L.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

ÍNDICE

5. Discusión de resultados	203
5.1. Material Nativo	203
5.1.1. Caracterización del material nativo	203
5.1.1.1. Determinación de humedad y suciedad	204
5.1.1.2. Separación por densidad	207
5.1.1.3. Densidad	208
5.1.1.4. Espesor	208
5.1.1.5. Determinación del contenido en cenizas.....	208
5.1.1.6. Análisis FTIR.....	209
5.1.1.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)	213
5.1.1.8. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	216
Bibliografía.....	186
5.2. Optimización del proceso de pirólisis	221
5.3 Caracterización del oil obtenido en la pirólisis térmica del PE.....	223
5.4 Caracterización del oil obtenido en la pirólisis térmica de las mezclas de residuos plásticos.....	225
5.5. Estudio de diferentes catalizadores in situ en la pirólisis del PE	229
5.6 Caracterización del oil obtenido en la pirólisis catalítica del residuo de PE.....	229

5. Discusión de Resultados

En este capítulo se resumen los resultados más importantes obtenidos en esta tesis doctoral. Este capítulo se ha dividido en seis subcapítulos, cinco de ellos correspondientes a los trabajos publicados, derivados de los resultados obtenidos.

5.1. Material Nativo

5.1.1. Caracterización del material nativo

Como se comentó en apartados anteriores, las muestras analizadas proceden de la planta de tratamiento de residuos sólidos urbanos situada en Alhendín (Granada). En la Tabla 34 se presenta una serie de imágenes del lugar de procedencia de estas muestras.

Tabla 34: Lugar de procedencia de las diferentes muestras tomadas.



Búnker de la Planta de Alhendín



Muestras del búnker a la interperie



Bala de la Planta de Alhendín



Reprocesado procedente de los separadores ópticos

5.1.1.1. Determinación de humedad y suciedad

En la Tabla 35, se presentan los valores medios de humedad obtenidos según el origen de cada muestra. Tras el estudio realizado sobre el contenido en humedad del plástico film recuperado de la planta de RSU, se puede concluir que la humedad de las muestras disminuye conforme éstas se procesan, dando lugar a que la humedad media inicial de las muestras sin procesar sea del 29 %, mientras que las muestras reprocesadas poseen una humedad media del 14 %.

Otros autores como Carranza et al., (2010) obtuvieron un porcentaje de humedad entre el 10-20 % dependiendo de la temporada, al igual que Calero et al., (2018).

Tabla 35: Humedad de las muestras plásticas según su origen.

Origen	Humedad (%)
Bala	29,32
Búnker	28,81
Reprocesado	14,04

También se ha estudiado la variación de la humedad de las muestras de film a lo largo del tiempo. En la Figura 65, se presenta la variación de la humedad con el tiempo de las distintas muestras procedentes del búnker, las cuales han estado expuestas a la intemperie. Se observa cómo se produce una disminución importante de la primera a la segunda semana de exposición (de un 26 % a un 4,5 %), para después disminuir ligeramente y mantenerse prácticamente constante con el tiempo.

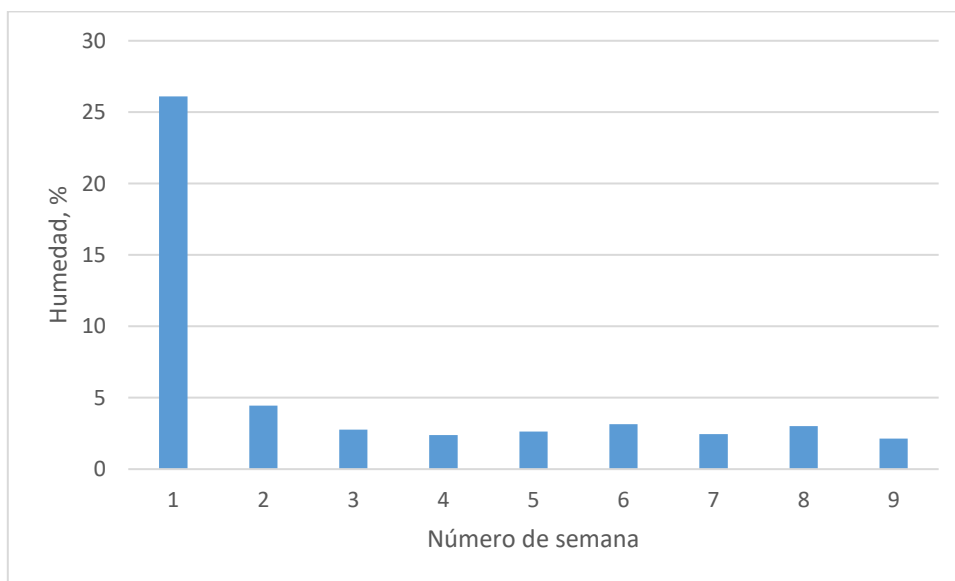


Figura 65: Porcentajes de humedad de las distintas muestras del búnker.

Con respecto a la suciedad, en la Tabla 36, se refleja la pérdida de suciedad de los materiales plásticos según su procedencia y la temperatura de lavado. Además en las Figuras 66 y 67, se puede visualizar un ejemplo de la muestra sucia y después del lavado. Con respecto a la pérdida de suciedad del material original, se concluye que ésta no varía en gran proporción con respecto al origen de la muestra, aunque tiende a disminuir con la manipulación del material. De igual manera ocurre con la temperatura del agua de lavado, ya que la pérdida de suciedad no es muy significativa con respecto a este parámetro, que parece traducirse más en una pérdida de grasa ya que, aunque si mejora el aspecto del material lavado, no influye de forma importante en la pérdida de peso.



Figura 66: Muestra sucia.



Figura 67: Muestra limpia y triturada.

Tabla 36: Suciedad de las muestras plásticas según la temperatura de lavado y su origen.

Origen	Pérdida de suciedad (%)	
	Temperatura=Ambiente	Temperatura=60°C
Bala	21,17	21,86
Búnker	16,57	17,93
Reprocesado	15,98	14,99

Con respecto a la pérdida de suciedad a lo largo del tiempo en el material expuesto a la intemperie, se observa una disminución importante entre la muestra de la primera semana y las siguientes, probablemente por la acumulación en el fondo de la saca de almacenamiento al secarse la muestra y desprenderse parte de la suciedad que contiene. Por último, reflejar como la pérdida de suciedad en el lavado a 60 °C (pérdida de suciedad media 14,19 %) es algo más elevada que para el lavado a temperatura ambiente (pérdida de suciedad media 12,61 %), pero es relativamente despreciable la diferencia. Esta tendencia se muestra en la Figura 68.

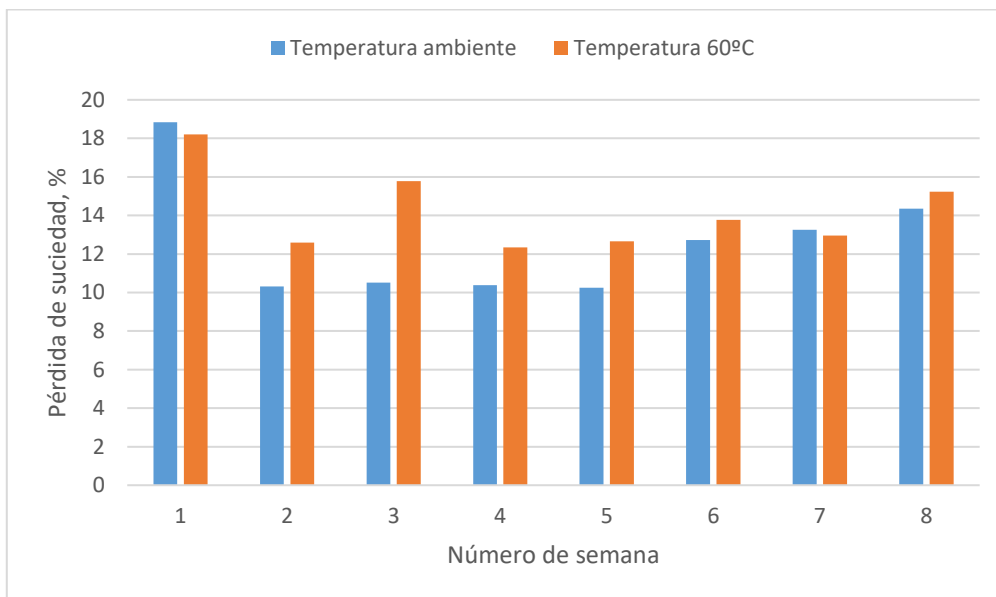


Figura 68: Pérdida de suciedad a lo largo de tiempo para muestras del búnker a la intemperie.

Se observa que los resultados son bastante heterogéneos, tanto según la procedencia del material y de las condiciones de lavado. Además en algunos casos se realizaron dos lavados para comprobar la efectividad del mismo, observándose que no hay una mejora sustancial con el segundo lavado, con respecto a la suciedad de las muestras.

5.1.1.2. Separación por densidad

En lo que respecta a la identificación del contenido en LDPE y HDPE en las muestras de film (Tabla 37), se observa que es muy similar, independientemente de su origen. Un ejemplo de esta separación se visualiza en la Figura 69.

Tabla 37: Separación por diferencia de densidad.

Origen	LDPE*	HDPE
Reprocesado	30,05	69,95
Búnker	31,80	68,20

*Puede contener polipropileno



Figura 69: Plásticos triturados de la muestra reprocesada sumergidos en la disolución etanol-agua.

Hay que tener en cuenta como ya se ha comentado anteriormente, que esta técnica de cuantificación no es muy precisa, ya que el film lleva consigo contaminantes que provocan errores, por lo que la determinación del porcentaje de las diferentes tipologías de polietileno en la muestra se hará en un apartado posterior a través de la técnica de calorimetría diferencial de barrido.

Hay que recordar que la fracción que se va a estudiar en los apartados siguientes de este trabajo procede del reprocesado, las muestras de dicha procedencia están compuestas por un 98 % de film de polietileno, mientras que el 2 % restante está compuesto principalmente de polipropileno. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, el resto de características determinadas se realizaron para los materiales encontrados en el film, HDPE y LDPE y para materiales que contienen mezcla de ambos.

5.1.1.3. Densidad

Debido a la gran heterogeneidad de la composición de los film estudiados, en la Tabla 38, se presenta un rango de densidad en el que se encuentran las distintas muestras analizadas en función del tipo de polietileno encontrado.

Tabla 38: Valores de densidades.

Densidad (g/cm ³)	HDPE	Mezcla	LDPE
	1,09-0,94	0,96-0,93	0,93-0,91

5.1.1.4. Espesor

Igual que se ha indicado para la densidad, dada la heterogeneidad de materiales encontrados, en la Tabla 39 se muestran los valores medios de espesor obtenidos por tipología de polietileno encontrado.

Tabla 39: Valores medios de espesor.

Espesor (µm)	HDPE	Mezcla	LDPE
	29	71	96

5.1.1.5. Determinación del contenido en cenizas

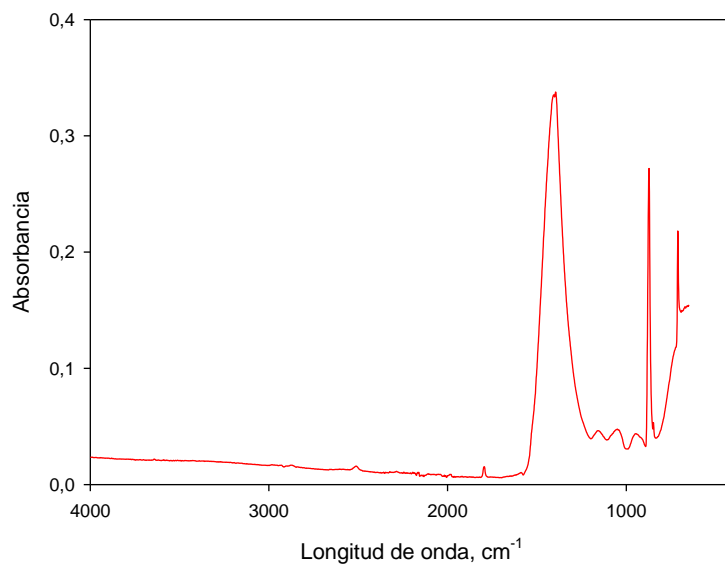
El valor medio del contenido en cenizas para cada uno de los materiales se presenta en la Tabla 40.

Tabla 40: Contenido de cenizas en las diferentes tipologías de plástico en RSU.

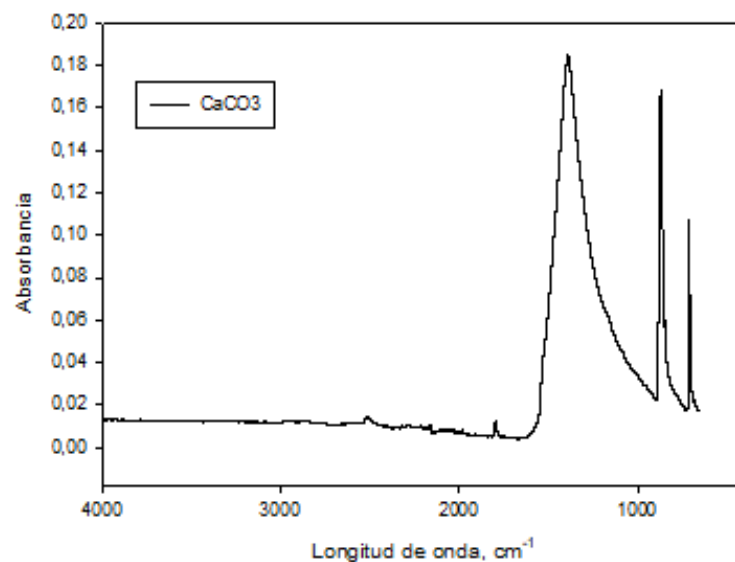
Contenido de cenizas (%)	HDPE	LDPE	Mezcla
	16,08	0,54	8,05

El alto contenido en cenizas del HDPE y de mezcla, es indicativo de la presencia de una gran cantidad de aditivos y otras sustancias (impurezas) en el material, salvo en el caso del LDPE que no contenía prácticamente ningún aditivo.

En la Figura 70, se presenta el IR de las cenizas del film y el IR del CaCO₃ puro, dado que es uno de los compuestos más comúnmente utilizados como aditivo en la fabricación del film. Se puede ver claramente la presencia de CaCO₃ en las cenizas dada la amplia coincidencia de ambos espectros.



a)



b)

Figura 70: Espectro del IR de las cenizas del film (a) y del CaCO_3 puro (b).

5.1.1.6. Análisis FTIR

La Figura 71, muestra el espectro IR de una muestra de film de HDPE. Así mismo, la Tabla 41 muestra un resumen de los picos observados. Cada banda está relacionada con un grupo funcional según la literatura científica.

El espectro se corresponde claramente con el polietileno. El pico ($729,73 \text{ cm}^{-1}$) es el pico que representa la presencia de polietileno de alta densidad (HDPE). Por el contrario,

el pico representativo del LDPE (a 1.377 cm^{-1}) está ausente, por lo que parece que la bolsa está fabricada con HDPE. Sin embargo, en el espectro se puede comprobar que la muestra contiene otros compuestos como puede ser carbonato cálcico, representado por el pico más ancho que aparece justo por debajo de 1.500 cm^{-1} . Hay otro pico, a 873 cm^{-1} , que no corresponde con ninguno de los dos tipos de polietileno, lo que indica la presencia de otras impurezas.

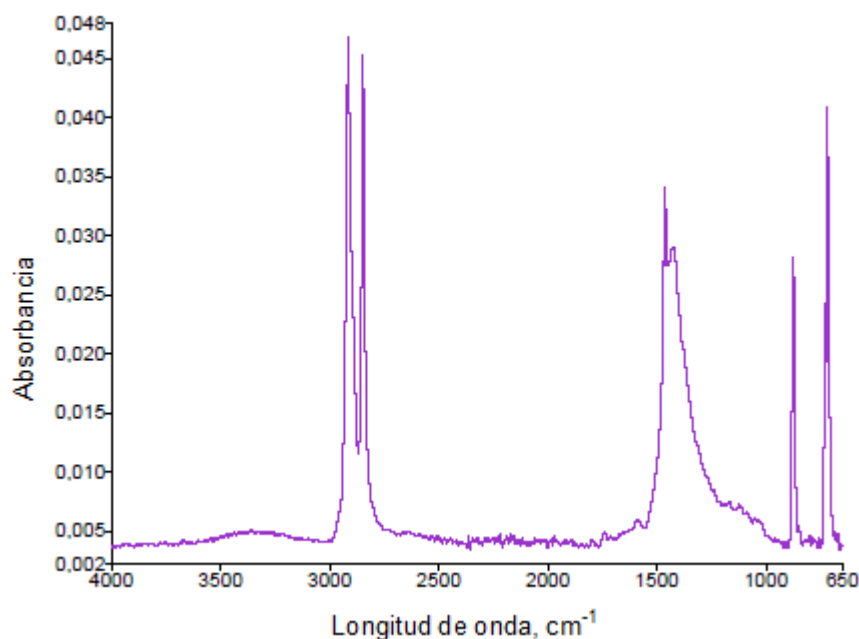


Figura 71: Espectro IR del film de HDPE.

Tabla 41: Tabla de los principales picos del IR del film de HDPE.

Longitud de onda, cm^{-1}	Absorbancia
2914,88	0,0469
2847,25	0,0452
1461,58	0,0341
873,84	0,0281
729,73	0,0242
718,35	0,0409

La Figura 72, muestra el espectro IR de una muestra de film de LDPE. Igualmente, la Tabla 42, muestra un resumen de los picos observados. El espectro se corresponde con el del polietileno. Presenta el pico característico de LDPE a 1.369 cm^{-1} y no contiene el

pico característico del HDPE, por lo que se podría confirmar que esta muestra está elaborada con LDPE. Aparte de este material, hay presentes otras impurezas que vienen representadas por picos más pequeños.

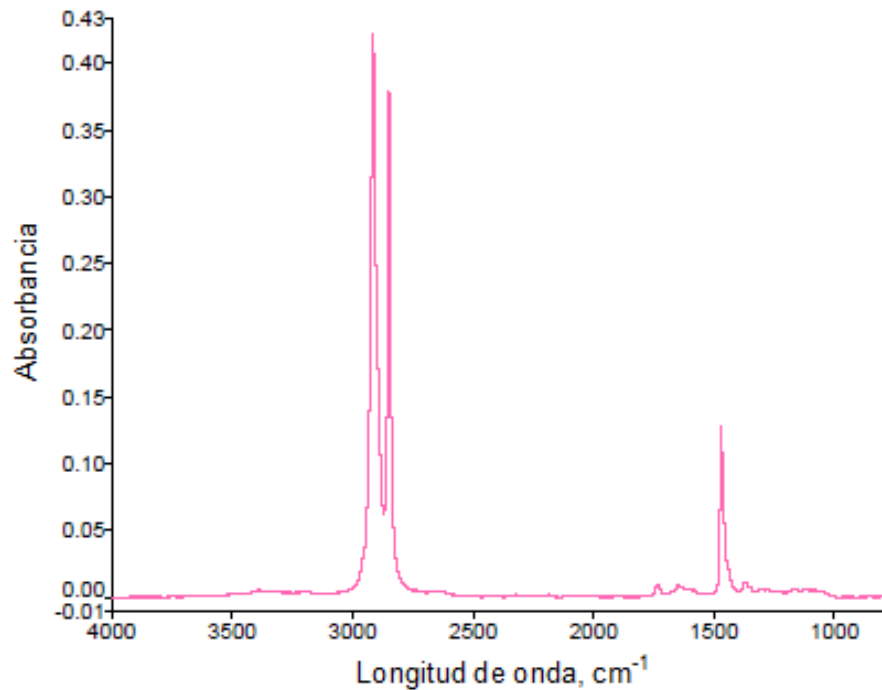


Figura 72: Espectro IR del film de LDPE.

Tabla 42: Tabla de los principales picos del IR del film de LDPE.

Longitud de onda, cm ⁻¹	Absorbancia
2914,72	0,4228
2848,25	0,3792
1470,76	0,128
1369,38	0,0109

La Figura 73, muestra el espectro IR de una muestra de film mezcla y la Tabla 43, incluye un resumen de los picos observados. El espectro se corresponde claramente con el polietileno. Este representa el pico característico del LDPE a 1377 cm⁻¹ y el pico del HDPE a 717 cm⁻¹, por lo que esta muestra estaría compuesta de LDPE y HDPE.

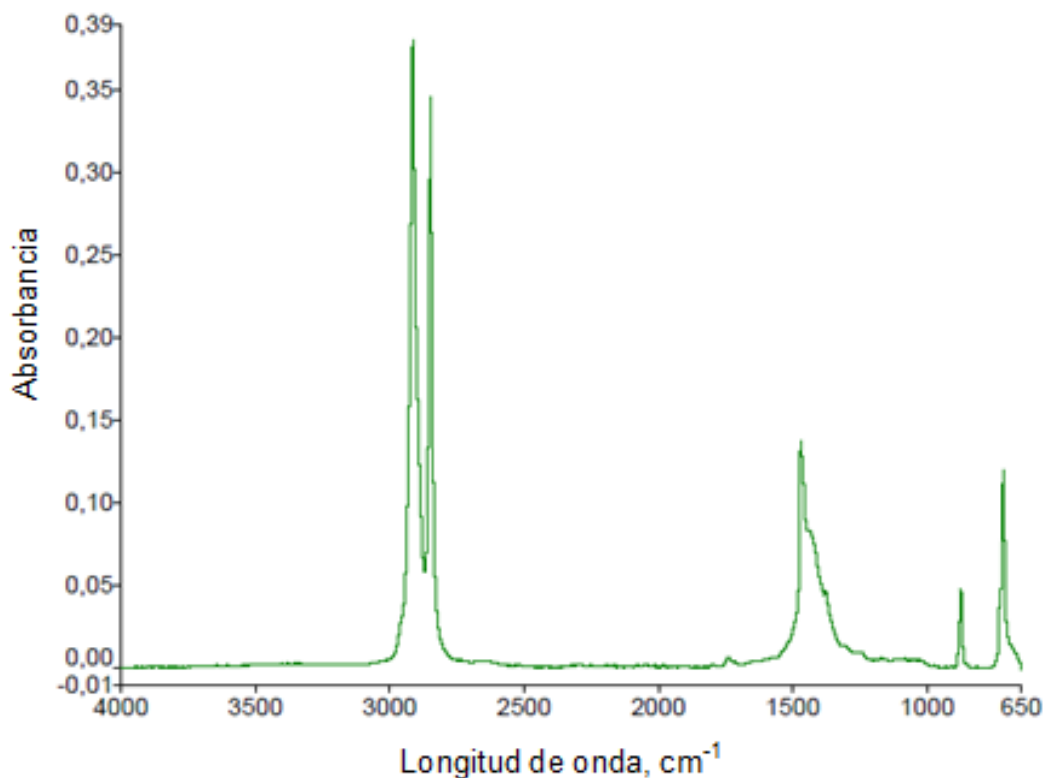


Figura 73: Espectro IR del film de mezcla.

Tabla 43: Tabla de los principales picos del IR del film de mezcla.

Longitud de onda, cm ⁻¹	Absorbancia
2914,63	0,38
2848,28	0,3451
1377,97	0,0461
874,44	0,0478
717,00	0,1188

La Tabla 44, muestra un resumen de los picos observados en los espectros IR de las muestras analizadas y los correspondientes grupos funcionales asociados, de acuerdo con la bibliografía consultada.

Los resultados obtenidos son conformes a los encontrados por otros autores (Rodríguez-Bruceta et al., 2014; Kochetov et al., 2017). Rodríguez-Bruceta et al., (2014) que obtuvieron el espectro IR puro del HDPE, cuyas bandas correspondían a la vibración

de los enlaces C-H y C-C. Estos autores también indican que, según los espectros IR, el residuo correspondía principalmente a CaCO₃, que es un aditivo típico en este tipo de materiales. Kochetov et al., (2017), estudiaron el espectro IR del LDPE, observando los picos del C-H a 2915 cm⁻¹ y 2848 cm⁻¹, el pico característico del carbonilo a 1722 cm⁻¹ (C=O vibración de estiramiento). Los picos en el rango de 1472-1462 cm⁻¹, corresponden con la banda del metileno (CH₂) y por último el pico de 1376 cm⁻¹ lo asignan a la vibración de deformación del CH₃.

Tabla 44: Frecuencia y grupos funcionales de cada pico observados en IR del film.

Origen	Pico de frecuencia, cm ⁻¹	Grupo funcional	Referencia
CH ₂	2915	Methylene asymmetric stretch	Coates, (2000); Krimm et al., (1956); Mandelkern and Alamo (1999)
CH ₂	2848	Methylene symmetric stretch	Coates, (2000); Krimm et al., (1956); Mandelkern and Alamo (1999)
CH ₂	1472-1462	CH ₂ bending	Coates, (2000); Krimm et al., (1956); Mandelkern and Alamo (1999)
CH ₃	1377-1379	CH ₃ Umbrella mode	Smith, (1999)
C-O-O-C	875	Peroxides, C-O-O stretch	Coates, (2000)
CH ₂	729-718	Methylene rocking	Kossack et al., (2011); Coates, (2000); Krimm et al., (1956); Mandelkern and Alamo (1999)

5.1.1.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 74 se muestran las curvas TG obtenidas para las diferentes muestras de film analizadas, así como para una muestra de granza virgen de HDPE y de granza virgen de LDPE. En la figura se ha representado la pérdida de masa con respecto a la temperatura.

Se observa que las dos muestras de granza virgen se comportan de manera similar, descomponiéndose completamente en una sola etapa en un rango de temperaturas muy

estrecho, 401-500 °C para el HDPE y 403-497 °C para el LDPE. Además, en ambos casos no queda nada de residuo al finalizar el proceso de descomposición térmica.

En el caso de la muestra de film de HDPE analizada (figura 74c), se observa una primera pérdida de masa en el rango de 410-500 °C que representa el 80,8 % y una segunda pérdida de masa que comienza aproximadamente a los 600 °C que representa un 9,0 %, quedando un residuo final del 10,2 %. Esta pérdida de peso en el rango de los 580-680 °C puede estar relacionada con la descomposición del CaCO_3 que, como se ha podido mostrar con el estudio de IR, está presente en las muestras de film (Mohammadzadeh, 2009). Además, el porcentaje de residuo final obtenido está dentro del orden del encontrado en este tipo de muestras en los ensayos de calcinación y, como se ha indicado, es consecuencia principalmente de los distintos compuestos que se adicionan durante el proceso de fabricación del film, aunque hay que tener en cuenta que la temperatura a la que se ha realizado el ensayo de calcinación es inferior a la alcanzada en este estudio de descomposición térmica. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros autores como Surenderan et al., (2018), los cuales realizan una TGA a un residuo de polietileno de alta densidad, donde la muestra se descompone rápidamente en el rango de 300 °C a 500 °C.

Con respecto a la muestras de film de LDPE analizada (figura 74d), se observa que los resultados son muy similares a los encontrados para la muestra de LDPE virgen, encontrándose una sola etapa de descomposición que comienza a 400 °C y finaliza a 495 °C correspondiendo a una pérdida de masa prácticamente del 100 %. El hecho de que no quede residuo final está de acuerdo con los resultados encontrados en el ensayo realizado para la determinación del contenido en cenizas por calcinación.

Finalmente, los resultados encontrados para la muestra del film mezcla (figura 74e) muestran una pérdida de masa correspondiente aproximadamente a un 83 % en el rango de temperaturas 403-500 °C, que coincide con las encontradas en las muestras de film de HDPE y de LDPE. Hay otra pérdida de masa correspondiente a un 5,2 % aproximadamente que comienza a 550 °C y finaliza a 690 °C y que podría corresponder, como se ha indicado anteriormente, a la descomposición de los aditivos presentes en las muestras, como es el caso del CaCO_3 . Además de estas dos pérdidas de masa claramente identificadas, hay una variación anómala de la masa al inicio del proceso de descomposición que puede deberse a la humedad que las muestras pueden contener. Por último, en la descomposición de esta

muestra de film mezcla, queda un residuo final del 7,3 %, lo que resulta lógico si se tiene en cuenta los resultados encontrados para las muestras de film de HDPE y LDPE por separado. Todos estos resultados son muy similares a los obtenidos por Mohammadzadeh et al., (2009).

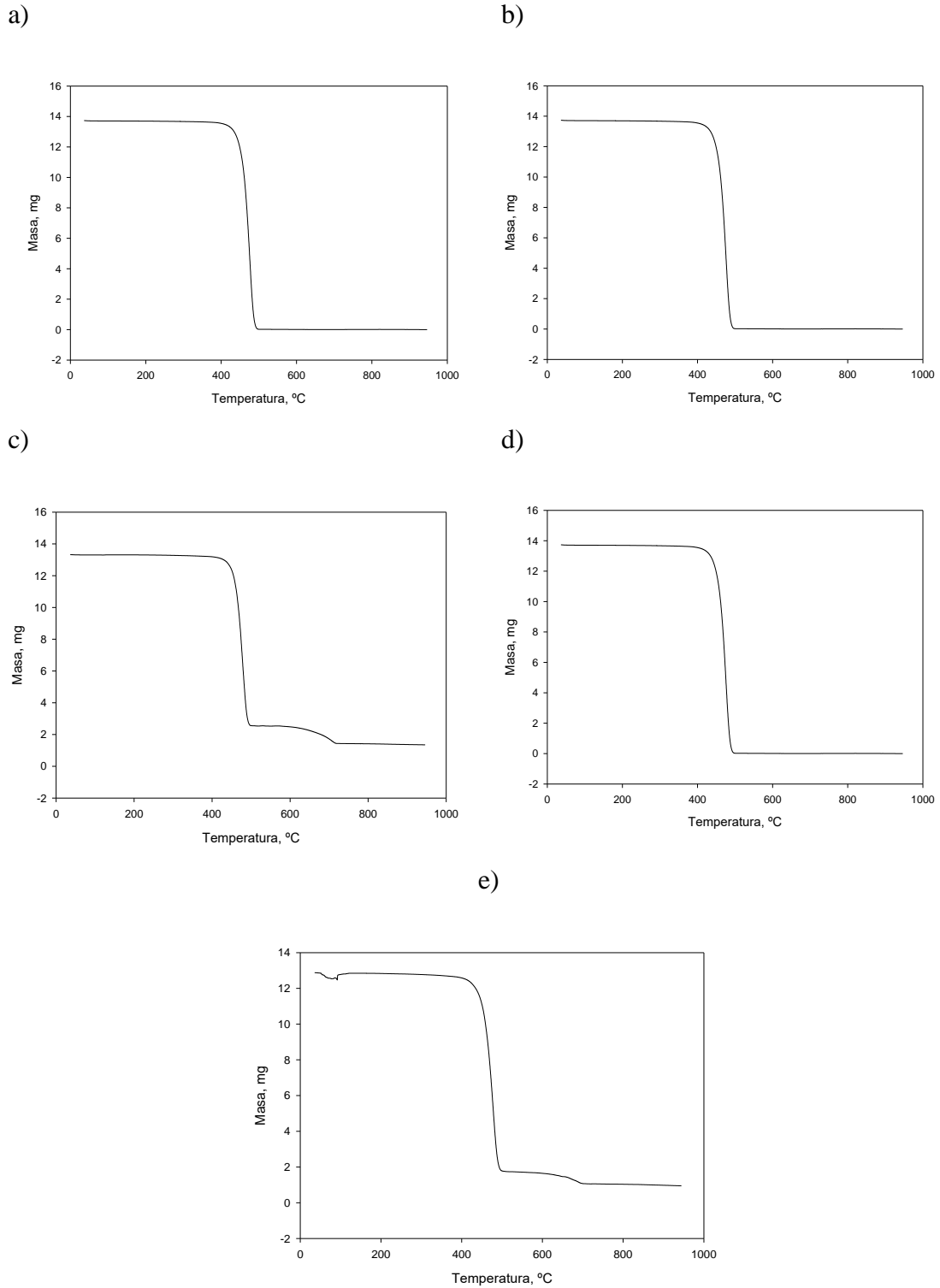


Figura 74: Curva TG correspondiente a la descomposición térmica de a) granza virgen de HDPE, b) granza virgen de LDPE, c) muestra de film de HDPE, d) muestra de film de LDPE, e) muestra de film mezcla.

5.1.1.8. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las Figuras 75, 76 y 77 muestran los resultados del análisis por Calorimetría Diferencia de Barrido Diferencial (DSC) de los diferentes film estudiados.

En las tres Figuras se observa claramente la temperatura de fusión, que es característica de cada material. Así, en la Figura 75, el pico de fusión aparece a una temperatura de 130°C, que se encuentra en el rango del punto de fusión del polietileno de alta densidad.

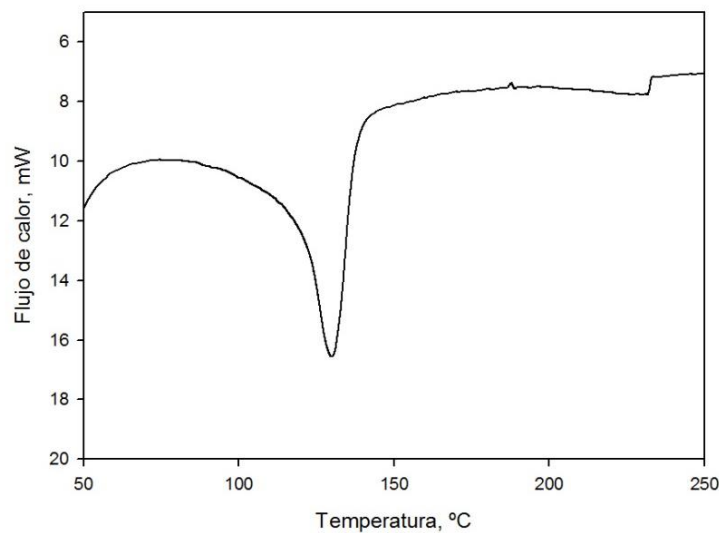


Figura 75: DSC del film de HDPE.

La temperatura del pico de la Figura 76, posee un valor de 117°C, que se encuentra en el rango del punto de fusión del polietileno de baja densidad.

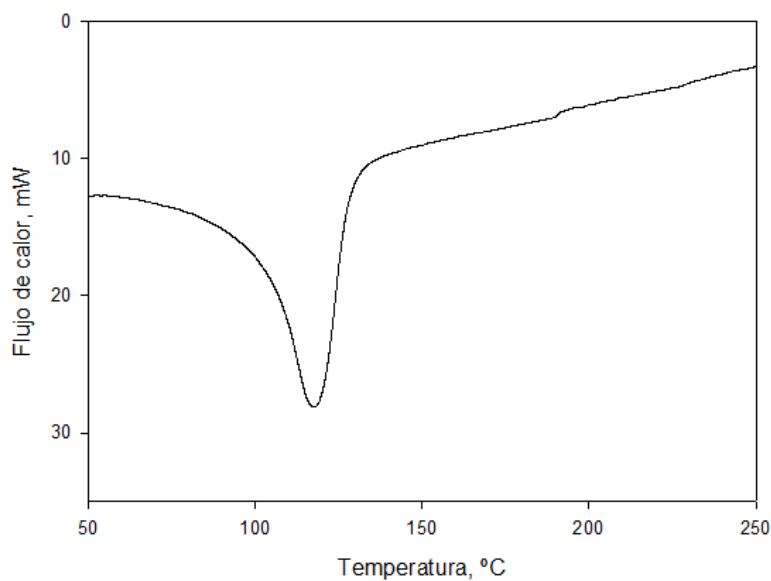


Figura 76: DSC del film de LDPE.

Por último en la Figura 77 se observa dos picos de fusión uno a 114 °C y otro a 125 °C, por lo que probablemente el film está compuesto de una mezcla de polietileno de alta y baja densidad y la temperatura de fusión del HDPE sea más baja de lo normal debido a la propia mezcla.

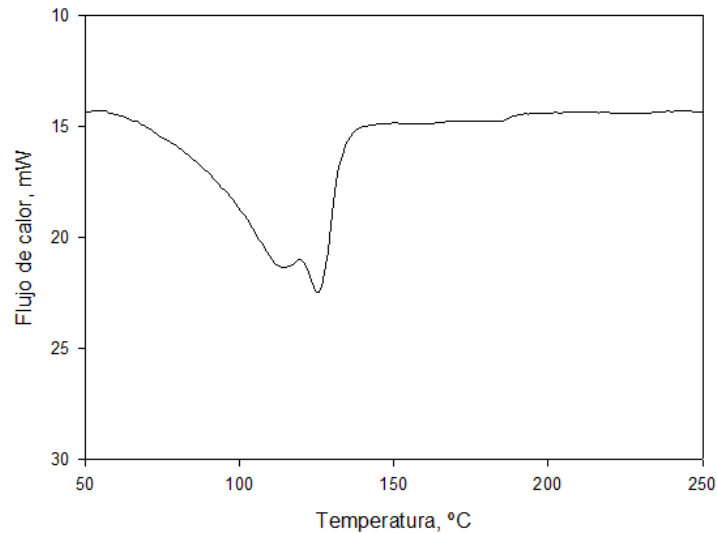


Figura 77: DSC del film de mezcla.

Estos valores fueron similar a los reportados por otros autores, por ejemplo, Chong et al., (2017) realizaron el análisis DSC de diferentes muestras de HDPE reciclado y obtuvieron temperaturas de 136 °C y 142 °C. Asimismo, Rodríguez-Bruceta et al., (2014) obtuvieron curvas DSC para diferentes tipos de HDPE, indicando que el material virgen mostró un punto de fusión de 122 °C, mientras que una mezcla de HDPE reciclado y material virgen con un contenido del 20 % obtuvo un pico de fusión a 127 °C y el HDPE totalmente reciclado poseía un pico de fusión a 129 °C. Otros autores como, Radini et al., (2017) estudiaron diferentes propiedades de diferentes bolsas plásticas, obteniendo valores de punto de fusión en torno a 126 °C. Finalmente, Chaparro et al., (1990) obtuvieron curvas DSC para el LDPE con una temperatura de fusión de 118°C.

Bibliografía

Calero, M., Martín-Lara, M. A., Godoy, V., Quesada, L., Martínez, D., Peula, F., Soto, J. M. (2018). Characterization of plastic materials present in municipal solid waste: preliminary study for their mechanical recycling. *Detritus*, 4, 104-112.

Carranza, N.P. (2010). Diseño del proceso de lavado de residuos plásticos provenientes de invernadero. (Tesis doctoral). Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Ecuador.

Chaparro, L.R, Perilla, J.E, Huertas, J., Castro, G. (1990). Mezcla de Materiales Poliméricos 11. Evaluación de las Propiedades Físicas, Mecánicas y de Proceso en Mezclas de Polietileno Virgen y Reciclado. *Revista de Ingeniería e Investigación*, 44.

Chong, S., Pan, G.T., Khalid, M., Yang, T., Hung, S.T., Huang, C.M. (2017). Physical Characterization and Pre-assessment of Recycled High-Density Polyethylene as 3D Printing Material. *Journal Polymer Environmental*. 25, 136–145.

Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of analytical chemistry* ed. R.A. Meyers. 10815-10837. Chichester, John Wiley & Sons Ltd.

Cossu, R., Lai, T., Pivnenko, K. (2012). Waste washing pre-treatment of municipal and special waste. *Journal of Hazardous Materials*. 207-208, 65-72.

Kochetov, R., Christen, T. (2017). FTIR analysis of LDPE and XLPE thin samples pressed between different protective anti-adhesive films. 1st International Conference on Electrical Materials and Power Equipment. 49-52.

Kossack, W., Papadopoulos, P., Parkinson, M., Prades, F., Kremer, F. (2011). IR transition moment orientational analysis on semi-crystalline polyethylene films. *Polymer*, 52 (26), 6061-6065.

Krimm, S., Liang, C.Y., Sutherland, G.B.B.M. (1956). Infrared spectra of high polymers. II Polyethylene *Journal of Physical Chemistry*, 25 (3), 549-562.

Luijsterburg, B.J. (2015). Mechanical recycling of plastic packaging waste. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. DOI: 10.6100/IR783771.

Mandelkern L., Alamo R.G. (1999). Polyethylene, linear high-density. *Polymer Data Handbook* ed. J.E. Mark. 493. Oxford University Press.

Mohammadzadeh, M. (2009). Characterization of recycled thermoplastic polymers. (Tesis doctoral). University of Boras, Boras.

Radini, F.A., Wulandari, R., Nasiri, S.J.A. and Winarto, D.A. (2017). Performance comparison of plastic shopping bags in modern and traditional retail. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 223.

Rodríguez-Bruceta, P.A., Pérez-Rodríguez, A.T., Velázquez-Infante, J.C. (2014). Propuesta de un procedimiento para el reciclado del polietileno de alta densidad. *Revista Cubana de Química*. 27 (1), 32-54.

Smith, B, (1999). *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, Estados Unidos. Ed: CRC Press.

Surenderan, L., Saad, J.M.D., Zhou, H., Neshaeimoghaddam, H., Rahman, A.A. (2018). Characterization studies on waste plastics as a feedstock for energy recovery in Malaysia. *International Journal of Engineering and Technology*, 7 (435), 534-537.

5.2. Optimización del proceso de pirólisis

El contenido de este subcapítulo ha sido publicado en:

Artículo 1: Quesada, L., Pérez, A., Godoy, V., Peula, F.J., M. Calero*, Blázquez, G. (2019) Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different. *Energy Conversion and Management* 188, 19–26.

En ese subcapítulo se examina la posibilidad de producir un combustible líquido a partir de la pirolisis del film de polietileno procedente de la fracción orgánico-resto. Esta idea surge por la problemática actual debido a la gran cantidad de residuos plásticos que se generan mundialmente y en concreto en España que acaban en el vertedero, agravando así la situación de contaminación marina y terrestre que existe en la actualidad. Para proporcionar una alternativa al reciclado mecánico del film de polietileno, se planteó la posibilidad de realizar un reciclado químico para obtener un combustible líquido mediante pirólisis.

Para ello, se llevó a cabo un diseño experimental, variando condiciones de operación como la temperatura, el tiempo o la rampa de calentamiento y usando el mismo tipo de reactor discontinuo, en un proceso de pirólisis térmica. Mediante el uso de modelos polinómicos y neuro-borrosos, se realizó un estudio estadístico para determinar las condiciones de operación que hacen óptimo el proceso de pirolisis, en base al rendimiento a líquido y al poder calorífico del mismo.

Los resultados mostraron que el rendimiento a líquido obtenido varía entre 13,6 % y 65,5 % y que éste presentaba un aspecto físico similar a la cera. La temperatura de pirólisis afecta de forma importante al rendimiento a líquido, mientras que la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia afectan de manera menos significativa. No obstante, a la temperatura más baja (450 °C), el tiempo tiene una mayor influencia, obteniéndose un mayor rendimiento cuando el tiempo de residencia aumenta.

El modelo neuro-borroso ajusta muy bien los resultados experimentales, obteniéndose valores de r^2 próximos a la unidad. Los resultados del modelo confirman que la temperatura es la variable que más afecta al proceso de pirolisis, encontrándose los mejores resultados a 500 °C y que el tiempo de residencia solo tiene efecto a bajas temperaturas.

El modelo polinomial también proporcionó un buen ajuste, indicando de nuevo que la temperatura es la variable que más influye en el proceso. Las superficies de respuesta

son similares con ambos modelos, aunque en el modelo neuro-borroso es menos rígida y con un perfil más adaptado a los resultados experimentales.

Aunque la finalidad del trabajo era la obtención de un líquido de pirolisis, también se analizó el rendimiento a sólido, obteniéndose unos resultados que varían entre 4,0% y 9,0%. Los dos modelos utilizados, neuro-borroso y polinomial, reproducen bien los resultados experimentales, encontrándose que la temperatura y el tiempo de residencia son los factores que más afectan, mientras que la velocidad de calentamiento tiene poca importancia. Además, cuanto más baja es la temperatura el tiempo de residencia tiene una mayor influencia.

Con respecto al poder calorífico de los líquidos obtenidos en el proceso de pirolisis, no se encontró una tendencia clara, aunque la variable que más afectó al poder calorífico fue la temperatura, mientras que el tiempo de residencia y la velocidad de calentamiento tienen menos influencia. En general, se encontró un valor ligeramente más alto de poder calorífico a la temperatura de pirolisis intermedia (500°C). Aunque el poder calorífico es un parámetro que define el contenido energético del líquido obtenido, se determinó la eficiencia energética que relaciona este parámetro con el rendimiento a líquido y es más representativo del proceso. Los resultados de eficiencia energética obtenidos varían entre 1,48 kcal/g y 7,27 kcal/g en el rango de valores de los parámetros de operación utilizados en el proceso de pirolisis. Tanto el modelo polinomial como el neuro-borroso reproducen bien los resultados experimentales, encontrándose que la temperatura es la variable que más influye en la eficiencia energética. Se confirmó, por tanto, que el valor óptimo de temperatura es 500 °C, y que el tiempo de residencia no influye significativamente a esta temperatura, aunque tienen un mayor efecto cuando se trabaja a la menor temperatura de pirolisis.

Finalmente, el estudio matemático realizado permitió determinar las condiciones óptimas de operación que proporcionaban el mayor rendimiento a líquido en el proceso de pirolisis, con el máximo valor del poder calorífico de este líquido. Estas condiciones de operación fueron una temperatura de 500 °C, un tiempo de residencia de 120 min y una rampa de calentamiento de 20 °C/min.

Los resultados más detallados se muestran en el artículo publicado que viene descrito en el [ANEXO I](#).

5.3 Caracterización del oil obtenido en la pirólisis térmica del PE

El contenido de este subcapítulo ha sido publicado en:

Artículo 2. Quesada, L., Calero, M.*, Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Blázquez, G. (2019). Characterization of fuel produced by pyrolysis of plastic film obtained of municipal solid waste. Energy 186, 115874.

En el capítulo anterior se establecieron las condiciones de operación óptimas para el proceso de obtención de un combustible a partir de la pirólisis térmica del film de polietileno procedente de la fracción orgánico-resto, como alternativa para reducir los problemas medioambientales y el agotamiento de los recursos fósiles. En este capítulo, se procedió a la obtención de suficiente cantidad de fracción líquida mediante pirólisis térmica, con objeto de realizar la caracterización completa de dicha fracción líquida y comprobar el efecto de las condiciones de operación en la calidad de la misma.

Se determinaron características como el pH, densidad, viscosidad, gravedad API, índice de cetano, análisis termogravimétrico (TG), contenido de agua, contenido de residuo carbonoso, temperatura de ignición, calorimetría diferencial de barrido (DSC), composición química mediante espectroscopía de infrarrojos (FTIR) y cromatografía (GC-MS).

En cuanto a las características físicas, este aceite de aspecto ceroso tenía un pH ligeramente ácido (5,9), y una viscosidad muy elevada, aunque disminuye considerablemente con el aumento de la temperatura, pasando de 115,36 cst a una temperatura de 50 °C a 67,50 cst a 60 °C. El aceite tenía una densidad alrededor de 0,809 g/cm³, una gravedad API de 42,85, lo que permite clasificar esta fracción líquida como petróleo ligero y un índice de cetano de 74,07.

Los resultados acerca de las características físicas de las muestras de aceite son muy similares a las de los combustibles comerciales (gasolina y diésel), a excepción de la viscosidad, ya que el combustible estudiado no ha sido fraccionado y, por tanto, tiene naftas ligeras y pesadas. La viscosidad de este producto fue muy similar a la viscosidad que presenta el petróleo crudo (80,4 cst a una temperatura de 50 °C).

En cuanto a las características químicas, se obtuvieron altos valores de carbono e hidrógeno mientras que no se obtuvo azufre y casi nada de nitrógeno. Los valores medios de las muestras de aceite obtenidas fueron de 81,24 % de carbono, 14,69 % de hidrógeno, 0,13 % de nitrógeno, 0,0 % de azufre y 3,95 % de oxígeno. La degradación térmica de esta

fracción líquida presenta tres etapas, la primera etapa corresponde a un rango de temperatura de 50 a 110 °C, la cual corresponde con la eliminación de los hidrocarburos ligeros (como aldehídos, alcoholes y ácidos carboxílicos), así como el contenido de humedad en la muestra, la segunda etapa se produce a una temperatura de 100 a 800 °C, la cual corresponde con la eliminación de los compuestos volátiles, y la última etapa que corresponde con el contenido de cenizas, es cual es prácticamente despreciable.

La muestra estudiada presenta una temperatura de ignición que oscila entre los 135 °C y los 194 °C. Además la muestra fue sometida a calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde se puede observar un pico exotérmico en el rango de temperaturas de 25 a 75 °C, correspondiente al punto de fusión. Los grupos funcionales obtenidos en el espectro de infrarrojo fueron prácticamente los mismos que los de un diésel comercial, mostrando la presencia de grupos alquenos y alcanos. Así mismo, los resultados del análisis del aceite por cromatografía muestran que el aceite estaba compuesto principalmente de 1-alquenos y n-alcanos en el rango de hidrocarburos de C₇ a C₂₈.

Finalmente, los resultados de la caracterización del aceite indicaron que la calidad no se ve afectada por las condiciones de funcionamiento del proceso de pirólisis. Por lo tanto, es posible utilizar las condiciones óptimas del proceso de pirólisis que permiten obtener el máximo rendimiento a líquido con el máximo poder calorífico de este. Además, en estas condiciones se obtiene un combustible de buena calidad, con características similares a los combustibles comerciales, a excepción de la viscosidad.

Los resultados más detallados se muestran en el artículo publicado que viene descrito en el [ANEXO I](#).

5.4 Caracterización del oil obtenido en la pirólisis térmica de las mezclas de residuos plásticos

El contenido de este subcapítulo ha sido publicado en:

Artículo 3. Quesada, L., Calero, M.*, Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Blázquez, G. (2020). Production of an alternative fuel by pyrolysis of plastic wastes mixtures. Energy and fuels, 34, 2, 1781-1790.

Tras la caracterización completa del líquido obtenido en la pirólisis térmica del film de polietileno y comprobando que las condiciones óptimas no modifican las características de dicho producto final, se procedió al estudio de la búsqueda de un combustible líquido a partir de varios residuos plásticos contenidos también junto con el film en la fracción orgánico-resto, mediante pirólisis térmica.

No solo el polietileno es un residuo medioambientalmente problemático, en esta misma fracción residual (orgánico-resto), sino que también se encuentran una gran cantidad de otros residuos plásticos muy abundantes y que acaban en el vertedero, como puede ser el polipropileno o el poliestireno. Debido a esto, en este subcapítulo se van a realizar diferentes experimentos de pirólisis térmica en las condiciones de operación óptimas proporcionadas en los estudios anteriores (500 °C, 120 min y 20 °C/min), utilizando polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), mezclas binarias (PE-PP y PE-PS) y una mezcla terciaria (PE-PP-PS), con diferentes proporciones de cada uno de estos materiales.

Estos residuos plásticos son los más abundantes en la fracción no recogida selectivamente. Concretamente, el film de polietileno comprende el 43% del total de plástico de esta fracción, el polipropileno comprende el 10,04 % de la fracción plástica y el poliestireno el 5,69 %. Las mezclas de plásticos se eligieron en función de la composición del plástico de esta fracción. La fracción líquida obtenida de la pirólisis térmica de estas muestras fue caracterizada.

El rendimiento a sólido (char) varió considerablemente, la muestra que tenía una menor cantidad de char es la correspondiente a 100 % PP con un 1,1 %, mientras que la muestra que más char produjo es la mezcla de PP-PS con un 8,0 %. El rendimiento de la fracción líquida varió considerablemente dependiendo de la muestra, obteniéndose un 56,9 % para la muestra 100 % PP, mientras que para la muestra 100 % PS aumentó hasta un 80,6 %.

El aspecto y la textura de las fracciones líquidas obtenidas eran también muy variables. La fracción líquida procedente de la pirolisis de PE y PP, poseía un color marrón claro y un aspecto ceroso, al contrario que el producto obtenido a partir del PS, que era de color marrón muy oscuro y textura totalmente líquida.

El contenido de agua en ninguna de las muestras superó el 8 %, oscilando entre el 1,83 % para el aceite procedente de la muestra de 100 % PE a 7,74 % para el obtenido a partir de la muestra de 100 % PP. El contenido de carbono presente en el aceite de PE, PP y PS varió entre el 76,36 y el 83,29 %, el contenido de hidrógeno varió entre el 13,38 y el 15,99 % y el contenido de nitrógeno varió entre el 0,02 y el 0,34 %. Además, ninguno de los productos líquidos obtenidos contenía azufre. En cuanto al contenido de oxígeno, se observaron variaciones significativas, siendo el valor más bajo de 1,06 % en el aceite obtenido de PE y el más alto de 9,77 % en el aceite obtenido del PP.

La densidad de las muestras de aceite osciló entre 0,787 g/cm³ para el PP y 0,939 g/cm³ para el PS, valores similares a los de los combustibles comerciales, a excepción de la muestra de PS. Con respecto a la densidad API, todos los aceites se caracterizaron como petróleo ligero, ya que el valor de la gravedad API es mayor que 31,1, salvo el aceite obtenido a partir de la muestra de 100 % PS que corresponde a un aceite pesado (API < 22,3). Las muestras obtenidas poseen elevados poderes caloríficos, todas ellas superan los 43 MJ/kg, valores similares a los de los combustibles comerciales.

Como ya se esperaba por el aspecto y la textura del aceite obtenido, la viscosidad del aceite derivado del PE es muy elevada (381,55 cst a 45 °C); los valores de viscosidad del aceite procedente de la pirolisis de PP es menor, variando desde 3,091 a 45 °C hasta 2,086 cst a 60 °C, mientras que el aceite procedente de PS muestra viscosidades comprendidas entre 1,453 cst a 45 °C y 1,197 cst a 60 °C.

La curva de destilación de los aceites de PE y PP mostraron resultados similares, ya que están compuestos por nafta, gasoil y cera en proporciones similares, mientras que la muestra líquida de PS estaba formada mayoritariamente por naftas con un 60 % en peso.

La fracción líquida de las muestras presenta el mismo comportamiento de descomposición térmica, formado por tres etapas similares a las encontradas para el aceite obtenido mediante pirolisis de PE, ya comentado en el capítulo anterior, a excepción de las muestras que tenían un mayor contenido de PS; esto se debe a que este compuesto se descompone a temperaturas más bajas que los aceites de PE y PP. Debido a este hecho, en

la primera etapa de la curva TG de las muestras de aceite con un mayor contenido de PS, se pierde una cantidad apreciable de volátiles.

Los espectros de IR de las muestras de aceite, mostraron una gran presencia de grupos alquenos y alcanos en las muestras procedentes de PE, en cambio las muestras de aceite procedente de PS tienen una presencia mayoritaria de compuestos aromáticos.

En este sentido, la composición de la fracción líquida cambia considerablemente dependiendo de la procedencia. Las muestras que poseían una mayor cantidad de PE estaban compuestas principalmente por 1-alquenos y n-alcanos, las muestras que contenían mayor cantidad de PP, estaban compuestas por olefinas metiladas, por ejemplo la muestra de 100 % de PP, está formada por un 19,79 % de 2-4-dimetil-1-heptano. Al contrario las muestras con mayor contenido de PS, se caracterizan por la presencia de compuestos aromáticos, como por ejemplo la muestra de 100 % PS, que contenía un 39,71 % de estireno.

En resumen, el combustible líquido del film de polietileno tiene características muy similares a los combustibles comerciales, en particular, al gasóleo, pero tenía una viscosidad muy alta y un aspecto ceroso. El combustible líquido procedente del poliestireno tiene un aspecto muy fluido, pero poseía un gran número de compuestos aromáticos, siendo útil para la síntesis de productos químicos básicos. El líquido obtenido a partir del polipropileno tiene un aspecto semiceroso y un gran número de olefinas. Por último, las mezclas de estos residuos produjeron características compatibles con lo obtenido en los materiales por separado. La viscosidad y el aspecto ceroso aumentan cuando se incrementa la cantidad de polietileno, mientras que la fluidez y la cantidad de compuestos aromáticos también aumentan cuando se incrementa la cantidad de poliestireno.

Los resultados más detallados se muestran en el artículo publicado que viene descrito en el [ANEXO I](#).

5.5. Estudio de diferentes catalizadores in situ en la pirólisis del PE

El contenido de este subcapítulo ha sido publicado en:

Artículo 4. Quesada, L.*, Calero, M.*, Martín-Lara, M.A., Luzón, G., Blázquez, G. (2020). Performance of Different Catalysts for the in Situ Cracking of the Oil-Waxes Obtained by the Pyrolysis of Polyethylene Film Waste. Sustainability, 12, 5482.

Una vez estudiadas todas las características de la fracción líquida obtenida en la pirólisis térmica tanto del film de polietileno, como del polipropileno, poliestireno y mezclas de ellos, se puso de manifiesto la dificultad que se planteaba ante la obtención de un producto ceroso de difícil manipulación. Por ello, en este capítulo se pretende disminuir la viscosidad de la fracción líquida procedente de la pirolisis del film de polietileno mediante el uso de catalizadores.

Para ello, se realizaron ensayos de pirolisis utilizando diferentes tipos de catalizadores, con unas condiciones de operación de 500 °C, 20 °C/min y 120 min, variando la cantidad de catalizador del 5 al 20 % en peso y obteniendo los valores de rendimiento a productos. A continuación, se estudió el aspecto de la fracción líquida, diferenciando qué catalizadores produjeron una mayor cantidad de fracciones cerosas y cuáles no, mediante la determinación de los valores de viscosidad de las muestras líquidas.

Se comprobó que al introducir el catalizador, las fracciones gaseosa y sólida aumentaban, mientras que la fracción líquida disminuía en comparación con la pirólisis térmica sin catalizador, donde se obtuvo un 72,85 % de rendimiento a líquido. Los catalizadores que menos disminuyeron este rendimiento fueron el SnCl₂ con un 67,57 % y el CaCO₃ con un 63,38 %. Mientras que los catalizadores tipo zeolitas disminuyeron considerablemente esta fracción, con el uso de las zeolitas HUSY se obtuvieron rendimientos en el rango de 20 a 40 %, y para las zeolitas β un rango de 35 a 44 %.

De tal manera que, dependiendo de las características del catalizador, se pueden obtener diferentes rendimientos de la fracción gaseosa, líquida o sólida. Por ejemplo cuanto mayor es la acidez del catalizador, mayor es el craqueo, lo que provoca un aumento de la fracción gaseosa o cuanto mayor sea la proporción de alúmina en un catalizador, mayor será el rendimiento de la fracción líquida. Los catalizadores como las zeolitas tienen una gran estructura cristalina interna, lo que aumenta el proceso de craqueo, por tanto, aumenta el rendimiento de la fracción gaseosa.

La introducción de un catalizador en el proceso de pirólisis pretende, entre otros objetivos reducir la viscosidad del aceite producido. Generalmente, los catalizadores ácidos provocan un aumento en la formación de hidrocarburos ligeros. La viscosidad del aceite medida a 40 °C, cuando se utilizan las zeolitas β fue alrededor de 89,3-97,9 cst, mientras que usando las zeolitas Y (HUSY), la viscosidad fue de 137,3-209,4 cst. En cambio si se introduce un metal en la preparación del catalizador HUSY, esto hace que disminuya considerablemente la viscosidad del líquido a 75-97 cst.

Los resultados mostraron que el uso de catalizadores en el proceso de pirolisis como las zeolitas Y, las zeolitas β y clinoptilolita favorecen la obtención de un compuesto líquido con menor cantidad de ceras que, por ejemplo, catalizadores como FCC, ZSM-5, CaCO_3 , 13X, Fe_2O_3 , $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ o SnCl_2 .

Los resultados más detallados se muestran en el artículo publicado que viene descrito en el [ANEXO I](#).

5.6 Caracterización del oil obtenido en la pirólisis catalítica del residuo de PE

El contenido de este subcapítulo ha sido enviado para su publicación a Sustainable Environment Research.

Quesada, L., Calero, M.*, Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Paucar-Saánchez, M.F., Blázquez, G. (2021). Characterization of the different oils obtained through the catalytic in-situ pyrolysis of polyethylene film from municipal solid waste. Sustainable Environment Research. En revisión, 2021.

Tras el estudio de diferentes catalizadores en la obtención de oil en el capítulo anterior, se determinó cuáles de ellos producían una disminución en la viscosidad de la fracción líquida de manera significativa con respecto a la pirólisis térmica. De tal manera que los catalizadores que disminuyeron el valor de la viscosidad fueron las zeolitas Y y β , en concreto las zeolitas HY, HUSY y HBEA.

Así, en este trabajo se ha estudiado la pirólisis catalítica de residuos de film de polietileno procedente de los residuos sólidos urbanos, utilizando catalizadores HY, HUSY y HBEA en condiciones dinámicas de operación y en un reactor discontinuo. Para ver las posibles diferencias según el tipo de catalizador, éstos han sido caracterizados por propiedades textuales mediante isotermas de adsorción-desorción con N_2 y caracterizados con difracción de rayos X. Una vez obtenidos los diferentes productos líquidos en la pirólisis del material con cada uno de los catalizadores, se han analizado comparando los resultados con los obtenidos en la pirólisis térmica.

Los resultados muestran que todos los catalizadores producen una disminución de la viscosidad del líquido obtenido. Así, con el catalizador HY se obtuvo una viscosidad de 137,28 cst, con la zeolita HUSY 209,38 cst y por último con la zeolita HBEA una viscosidad de 89,37 cst, todas ellas medidas a 40 °C, mientras que en las mismas condiciones el producto obtenido sin catalizador poseía una viscosidad de 1351,60 cst.

Por otra parte, la pirólisis térmica del residuo de polietileno produce mayor cantidad de líquidos que de gases, mientras que la pirólisis catalítica con catalizadores HY, HUSY y HBEA produce mayor cantidad de gases. Este hecho demuestra el papel de los catalizadores en la degradación de los materiales plásticos, facilitando el proceso de craqueo. De tal manera que con el uso de catalizadores Y y β , se pudo reducir la temperatura

y el tiempo de reacción en comparación con el proceso de pirólisis térmica, ya que el uso de esta tipología de catalizadores favorece la ruptura de los enlaces C-C de las cadenas poliméricas, obteniendo mayores rendimientos de las fracciones gaseosas especialmente con los catalizadores HY y HUSY. Este resultado puede estar asociado a las propiedades ácidas de esta zeolita que favorece la degradación del polímero de forma significativa. Sin embargo, esto también podría aumentar la formación de coque.

Se ha prestado especial atención a las similitudes y diferencias con la pirólisis térmica. Se ha llevado a cabo la caracterización de la fracción líquida incluyendo las propiedades físicas y químicas. El rendimiento a líquido varía entre el 37,33 % y el 42,96 %, con importantes poderes caloríficos de 31,95-46,31 MJ/kg, y una densidad media de 0,82 g/cm³. Estas características son similares a las de los combustibles convencionales.

La degradación térmica es muy similar en los tres catalizadores utilizados, ambas curvas TG muestran una gran pérdida de peso en la segunda etapa 100 a 450°C, produciéndose a un ritmo mayor que en la pirólisis térmica.

En cuanto a su composición, se atribuye principalmente a alcanos, alquenos, alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres, aldehídos y cetonas. La distribución general de los carbonos es de C₇ a C₃₁, y la presencia de catalizadores aumenta la concentración de compuestos aromáticos e isoparafinas. Los tiempos de retención de los aceites mostraron que hay cortes valiosos en el rango de la nafta pesada, el queroseno y el gasóleo, aunque su proporción disminuye según el tipo de catalizador utilizado.

Aunque existen numerosos catalizadores disponibles para el proceso de pirólisis la idoneidad de la elección de los mismos depende de numerosas variables, condiciones de operación, tipología del reactor y lo más importante la naturaleza de la alimentación, que es muy desfavorable en nuestro trabajo, ya que el residuo utilizado proviene de la fracción no recogida selectivamente, por lo que es bastante heterogéneo tanto en la suciedad que le acompaña como en la diferencia de proporción que se puede encontrar de PEBD y PEAD en la muestra elegida en cada experimento. Todos los catalizadores utilizados en este trabajo producen un producto líquido de calidad, con propiedades muy similares entre ellos, siendo las diferencias más relevantes las propiedades de viscosidad y poder calorífico.

Los resultados más detallados se muestran en el artículo publicado que viene descrito en el [ANEXO I](#).

CONCLUSIONES

6. Conclusiones

El estudio del efecto de las condiciones de operación en la pirólisis de film de polietileno procedente de residuos sólidos urbanos, mostró que los rendimientos a líquido varían entre 13,61% y 66,41%, siendo los valores más altos obtenidos en condiciones de temperatura, tiempo de residencia y rampa de calentamiento intermedias. Sin embargo, el poder calorífico superior del líquido obtenido se mantiene prácticamente constante, con la excepción de un máximo que aparece a tiempos de residencia muy altos.

Los modelos matemáticos utilizados para relacionar las condiciones operativas y las características del proceso con la composición del producto, permitieron determinar que las condiciones óptimas de operación fueron una temperatura de 500°C, un tiempo de residencia de 120 min y una rampa de calentamiento de 20°C/min, produciendo un 73,11% de rendimiento a líquido con un poder calorífico superior de 11,42 kcal/g (47,73 MJ/kg). En todos los casos, el modelo neuronal es más flexible y reproduce mejor los resultados experimentales con un coeficiente de correlación de prácticamente la unidad.

Se analizó la calidad de las muestras de aceite obtenidas en la pirólisis de film procedente de residuos sólidos urbanos, bajo diferentes condiciones de operación. En general, todas las muestras de aceite mostraron propiedades físicas y químicas similares. Además, las propiedades físicas eran muy similares a las de los combustibles comerciales como el diesel y la gasolina. Así, las muestras de aceite de pirólisis obtenidas mostraron un valor de pH medio de 5,9, una densidad de 0,809 g/cm³, una densidad específica de 0,812, una densidad API de 42,85 y un índice de cetano de 74,07. Sin embargo, la viscosidad de las muestras de aceite fue relativamente alta en comparación con las de combustibles comerciales, encontrándose dos tendencias diferentes, a baja temperatura el aceite muestra un estado semi-sólido (cera) con muy alta viscosidad, que disminuye de forma importante al aumentar la temperatura. Así, la viscosidad obtenida a 50 °C fue 115,36 cst bajando hasta 67,50 cst al subir la temperatura a 60 °C.

En cuanto a las propiedades químicas, las técnicas FTIR y GC-MS encontraron espectros de las muestras de aceite prácticamente idénticos a los del combustible diesel comercial. Además, los compuestos presentes en las muestras son principalmente 1-alquenos y n-alquenos en el rango C7-C28. Por lo tanto, en base a los resultados de las diferentes propiedades del aceite obtenido en la pirólisis de film de polietileno post-

consumo, éste tiene potencial para poder reemplazar en el futuro a combustibles comerciales como es el diesel.

Mediante el proceso de pirólisis de polietileno, polipropileno, poliestireno y sus mezclas en condiciones de operación de 500 °C, 20 °C/min y 120 min, se obtuvieron dos líquidos claramente diferenciados, el líquido obtenido a partir de la pirólisis de polietileno 100% y el combustible líquido obtenido a partir de la pirólisis de poliestireno 100%. El resto de combustibles sintetizados tanto a partir de polipropileno 100% como mezclas binarias y mezclas terciarias de los polímeros puros tienen una composición que incluye compuestos que se encuentran en el aceite obtenido a partir de los polímeros de partida. Además, sus características concuerdan con los resultados obtenidos para los polímeros puros. Todos los líquidos tenían un alto poder calorífico superior y muy similar para todos ellos, variando entre 43.88 MJ/kg y 50.39 MJ/kg. Las mayores diferencias estaban en propiedades como la viscosidad, la gravedad API y la composición química de los aceites. El valor más alto de viscosidad se obtiene con el polietileno 100 % debido a su carácter ceroso, mientras que el resto de aceites tienen viscosidades similares a las de los combustibles comerciales. En cuanto a la gravedad API, cabe señalar que aceite procedente de poliestireno 100% corresponde a aceite pesado, mientras que el resto son todos aceites ligeros.

En cuanto a la composición química, existe una gran diferencia en los compuestos presentes en los aceites obtenidos. El aceite obtenido a partir de la pirólisis de polietileno 100%, está compuesto por hidrocarburos C7-C35, similar a la composición de los combustibles comerciales, específicamente el diesel. Sin embargo, el líquido obtenido a partir de la pirólisis de poliestireno 100% está compuesto mayoritariamente por estireno. Por tanto, en función del tipo de polímero y sus mezclas, el aceite de pirólisis obtenido podría destinarse a su uso como combustible o a la síntesis de productos químicos.

Dado que el aceite obtenido en la pirólisis térmica de algunos residuos plásticos como el film de polietileno contiene una alta proporción de ceras lo que dificulta su aplicación, se analizó el uso de catalizadores que permitieran mejorar el proceso. Para ello se estudiaron numerosos catalizadores, algunos de ellos fueron utilizados en su forma comercial, otros fueron sometidos a diferentes tratamientos para su modificación química y otros fueron impregnados con diferentes metales. Catalizadores como ZSM-5, FCC, SiO₂-Al₂O₃-Co, SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, 13X, Fe₂O₃, NH₂SO₃ y SnCl₂, no mejoraron las

propiedades de la fracción líquida de la pirólisis de polietileno, obteniéndose un contenido en cera similar y una viscosidad próxima a los 1000 cst a una temperatura de 40 °C. Otros catalizadores como HUSY-5.1, HUSY-5.1, HUSY-30, Zeocel clioptilolite, HBEA-25, HBEA-75, HBEA-150 y NaY-Geace, mejoraron las propiedades de la fracción líquida obtenida, ya que el contenido de cera disminuyó y por lo tanto, su viscosidad en comparación con la pirólisis sin catalizador. Además, se produjo una mayor cantidad de fracción gaseosa en la pirólisis catalítica cuando se introdujeron estos catalizadores, debido al extenso craqueo que producen.

Finalmente, cabe destacar algunos valores de viscosidad obtenidos con los catalizadores más relevantes. En el caso de las zeolitas Y (HUSY) se obtuvo un rango de viscosidad de 75,00 a 137,28 cst a 40 °C y para las zeolitas β (HBEA) de 89,37 a 99,62 cst a 40 °C. Así mismo, en el caso del catalizador HUSY-5.1, a medida que se incrementó la cantidad utilizada en el proceso de pirólisis, la viscosidad disminuyó considerablemente, pasando de 1440,78 cst con un 5% en peso de catalizador a 53,21 cst cuando se utiliza un 20 %.

ANEXO I

Artículo 1.

Quesada, L., Pérez, A., Godoy, V., Peula, F.J., M. Calero*, Blázquez, G. (2019) Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different. Energy Conversion and Management 188, 19–26.

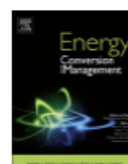
Energy Conversion and Management 188 (2019) 19–26



Contents lists available at ScienceDirect

Energy Conversion and Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/enconman



Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different mathematical models



L. Quesada^a, A. Pérez^a, V. Godoy^a, F.J. Peula^b, M. Calero^{a,*}, G. Blázquez^a

^a Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071 Granada, Spain

^b NGO Rethinking, Waste Observatory, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Polyethylene film
Plastics pyrolysis
Polynomial modelling
Neural fuzzy modelling

ABSTRACT

This study examines the possibility of using plastic film waste presented in municipal solid waste as a fuel. There is a large amount of this waste that is currently not treated and ends up in landfills aggravating the global problem of marine and land pollution. A pyrolysis process was performed on this plastic waste to obtain a liquid fuel. For this, an experimental design was carried out, varying the operating conditions. The physical and chemical characteristics of the fuel, such as liquid fraction yield and higher calorific value, were determined and a statistical analysis has been carried out using polynomial and neural fuzzy models. In all the adjustments an r^2 greater than 0.95 was obtained and the neural fuzzy model fit the experimental data better than the polynomial model. The optimum operating conditions for the production of this oil are: a temperature of 500 °C, a residence time of 120 min, and 20 °C/min of heating rate.

INDICIOS DE CALIDAD

Categoría	Cuartil
Energy Engineering and Power Technology	Q1
Fuel Technology	Q1
Nuclear Energy and Engineering	Q1
Renewable Energy, Sustainability and the Environment	Q1

Abstract

This study examines the possibility of using plastic film waste presented in municipal solid waste as a fuel. There is a large amount of this waste that is currently not treated and ends up in landfills aggravating the global problem of marine and land pollution. A pyrolysis process was performed on this plastic waste to obtain a liquid fuel. For this, an experimental design was carried out, varying the operating conditions. The physical and chemical characteristics of the fuel, such as liquid fraction yield and higher calorific value, were determined and a statistical analysis has been carried out using polynomial and neural fuzzy models. In all the adjustments an r^2 greater than 0.95 was obtained and the neural fuzzy model fit the experimental data better than the polynomial model. The optimum operating conditions for the production of this oil are: a temperature of 500°C, a residence time of 120 min, and 20°C/min of heating rate.

Keywords: Polyethylene film, plastics pyrolysis, polynomial modelling, neural fuzzy modelling

1. Introduction

Polymers are an integral part of the global economy. While they bring numerous benefits to society, they also come with disadvantages, since many plastic materials are used only once and discarded, thus losing 95% of their value. Poor management of plastic materials causes many problems. One of them is the large amount of oil needed, between 4% - 6% of global production every year [1-2]. Other problems include greenhouse gases emissions and the dumping of waste into seas [3]. Greenhouse gas emissions are generated primarily as a result of energy consumption in the plastics processing industry [4].

Possibly the biggest problem is the amount of plastic waste generated. The total plastic production in the world was around 335 million tons in 2016, of which 60 million tonnes were produced in Europe [5]. After the useful life of plastic products, many are collected as plastic waste which can either be further treated, recycled, or discarded, often into landfills or the ocean. In Europe in 2016, 27.1 million tonnes of post-consumer plastic waste were collected for further treatment, more than 27.3% of plastic waste was deposited in landfills, 31.1% of plastics waste was recycled and 41.6% was recovered energetically. Although the situation in the EU is improving, landfilling is still, in many countries, the first option for post-consumer plastic waste treatment, as is the case in Spain. In Spain, 2.3 million tonnes of post-consumer plastics waste were collected for further treatment. Only 0.8 million tonnes were recovered for recycling, resulting in a poor recycling ratio. Furthermore, less than 17% was recovered energetically and more than 46% of the plastic waste was landfilled [1].

Plastic materials are a very efficient resource in many sectors (packaging, construction, automotive, electric, agriculture, etc.) and they can help to reduce CO₂ emissions and save energy. Energy consumption and greenhouse gas emissions would increase significantly if plastic products were replaced by other materials. In other words, substituting more traditional materials with a plastic product can help reduce energy consumption and the emission of greenhouse gas [4].

However, for the full potential of these plastic products to be realised, at the end of their useful life they must be turned into a new resource. Thus it becomes vitally important to promote mechanical and chemical recycling and to avoid depositing the plastic waste into landfills [6]. The oil obtained through the pyrolysis of plastic waste is a valuable source of fuel [7].

In this paper non-catalytic pyrolysis has been proposed as an alternative processing of a plastic waste in order to avoid placing the waste in a landfill. Many authors such as Sharuddin et al. [8], Al-Salem et al. [9], Dermibas [10], Kumari and Kumar [11], Sogancioglu et al. [12] and Syamsiro et al. [13], have studied the pyrolysis of plastic waste, but few authors have studied plastic film from municipal solid waste, which had not been collected selectively. This fraction of municipal solid waste is a mixture of different plastic products [14], mainly low density polyethylene (LDPE), high density polyethylene (HDPE), polystyrene (PS), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC) and polyethylene-terephthalate (PET). The most abundant type of plastic is polyethylene which represents more than 90% of the waste [15]. For the study of the pyrolysis of this fraction (PE) an experimental design was developed to establish several experiments. After that, a statistical study was carried out, using a polynomial model and a neural fuzzy model. Neural fuzzy model has been studied by others authors for the modelling of various processes to establish the dependence between the independent variables and the response variable. In adsorption processes [16-17], torrefaction [18], autohydrolysis [19] and pulping of raw materials [20-21], among others were studied previously.

This work presents a statistical study using different mathematical models (polynomial and neural fuzzy), to establish the behaviour and characteristics of pyrolysis products through operational variables (temperature, heating rate and time), and to determine the effect on the liquid fraction yields, the char yields, the higher calorific value of the liquid fraction and energy efficiency.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The plastic material studied in this work was collected from a mechanical-biological treatment plant of municipal solid waste located in Alhendín (Granada), Spain. This plastic waste was not collected selectively. The plastic waste was 100% film and mainly formed by polyethylene (PE). First a characterization was made at the treatment plant (Alhendín), where several samples were taken from the bunker of the film. After this, a series of separations were made in order to isolate the PE to perform the experiments in the laboratory. The composition of the waste was found to be 86% polyethylene, 6.7% PP, 3% paper-cardboard and 4.3% plastic containers and impurities (mainly organic matter).

Pellets were used to carry out the pyrolysis experiments because the film was incompatible with the reactor dimensions. To manufacture the pellets, the film was washed,

dried and pelletized. The final size of the pellets was 3-4 mm and the moisture content was less than 1%, according to UNE-EN 18134-3:2016.

2.2 Pyrolysis test

For pyrolysis tests, a horizontal tubular reactor of Nabertherm was used [22]. Dimensions of this reactor are shown in Table 1. Approximately 40 g of sample were used for each experiment and a constant nitrogen flow rate of 50 l/h was used to ensure an inert atmosphere.

Table 1: Reactor dimensions



External dimensions, mm			Tube outside diameter, mm	Tube length, mm
Width	Depth	Height		
434	340	508	50	450

A total of 15 experiments were carried out in the reactor. The objective of these experiments was to determine the effect of three operational variables: temperature, residence time and heating rate. Liquid and solid fractions were collected.

The experiments carried out and their corresponding operating conditions are shown in Table 2.

Table 2: Experiments, operations conditions and nomenclature used in the work.

Test	Temperature, °C	Heating rate, °C/min	Residence time, min
T1	500	35	80
T2	550	50	120
T3	550	50	40
T4	550	20	120
T5	450	50	120
T6	550	20	40
T7	450	50	40
T8	450	20	120
T9	450	20	40
T10	550	35	80
T11	450	35	80
T12	500	50	80
T13	500	20	80
T14	500	35	120
T15	500	35	40

Nomenclature:

T: Temperature, R: Heating Rate, t: Residence Time; exp: Experimental, polyn: Polynomial, η_{oil} : Liquid Fraction Yield, η_{char} : Char Yield, HHV: Higher Calorific Value, η_{energy} : Energy Efficiency.

2.3 Determination of liquid fraction yields (η_{oil})

After the pyrolysis process, the yield of the liquid fraction was determined by weight difference using the following equation,

$$\eta_{oil} = \frac{ow_f}{ow_i} * 100 \quad \text{Eq.1}$$

Where:

ow_f , final weight of oil

ow_i , initial weight of polymer

2.4 Determination of char yields (η_{char})

After the pyrolysis process, the yield of the char was determined by weight difference using the following equation,

$$\eta_{char} = \frac{cw_f}{cw_i} * 100 \quad \text{Eq.2}$$

Where:

cw_f , final weight of char

cw_i , initial weight of polymer

2.5 Higher calorific value of liquid fraction

Higher calorific value (HHV) is the amount of heat that is broadcasted under the combustion process of a certain fuel. The higher calorific value of the liquid fraction obtained in the pyrolysis process was determined using a calorimetric pump (Phywe LEC-02) according to UNE-EN ISO 18125:2018.

2.6 Energy efficiency

Finally, using the data obtained from the oil yield and higher calorific value, the energy yield was calculated using the following equation,

$$\eta_{energy} = HCV * \eta_{oil} \quad \text{Eq.3}$$

In this paper the energy yield is understood as the amount of energy that is obtained from the oil in relation to the amount of material that is used.

2.7. Experimental design

Through factorial design, an empirical model with a series of independent variables (temperature, residence time, heating rate) was studied to establish liquid oil yield, char yield, higher calorific value and energy efficiency. For this purpose, a central composition factorial design was used. The values were normalized between -1 and 1.

The design used is defined by three parameters: number of variables, k ; constant, p , which takes the values 0 for $k < 5$ and 1 for $k > 5$; and number of central points, n_c . Examinations of the central points will be performed in triplicate in order to obtain average values.

These parameters represent three groups of points:

- 2^{k-p} points constituting a factorial design.
- $2 * k$ axial points.
- n_c central points.

The total number of points (experiments) is given by the following equation,

$$n = 2^{(k-p)} + 2 * k + n_c \quad \text{Eq.4}$$

$$n = 2^{3-0} + 2 * 3 + 1 = 15$$

The operating conditions were established by means of tests previously carried out in the laboratory and the information obtained from works published by other researchers. According to Sharuddin et al. [8] liquid yield values ranging from 51-95% were obtained under different operating conditions, different reactors types, different temperatures (ranging from 350°C to 650°C), different heating rates (ranging from 3 to 25°C/min) and different residence times (ranging from 20 min to 150 min). Al-Salem et al [9] studied temperatures from 500°C to 900°C, obtaining yield values of liquid fraction in a range of 51%-95% in a fluidised bed reactor. The ranges of study are comparable to values close to the optimal ones of operation which were studied previously.

2.7.1 Statistical analysis by adaptive neural fuzzy inference system (ANFIS)

The neural fuzzy system is a powerful tool, which provides excellent adjustments. The combination of neural networks in fuzzy systems allows for the characterization of the non-linear data.

The mathematical expression that predicts the behaviour of the dependent variables is [23-26].

$$y_e = \frac{\sum_{l=1}^m a_l * \prod_{i=1}^n \mu_{F_i}^l(x_i, \theta_i^l)}{\sum_{l=1}^m \prod_{i=1}^n \mu_{F_i}^l(x_i, \theta_i^l)} \quad \text{Eq.5}$$

Where:

y_e , estimated value of the characteristic you want to study

m , number of rules

n , number of independent variables

a_l constant model

With 3 independent variables, the combination of membership functions supplied is 12 (3 level for temperature, 2 level for residence time and 2 level for heating rate) rules number (R_i) depending, note that each a_l constant corresponds to a rule number, as shown below:

$R_1 \rightarrow$ (low temperature, low heating rate, low residence time), a_1

$R_2 \rightarrow$ (low temperature, low heating rate, high residence time), a_2

$R_3 \rightarrow$ (low temperature, high heating rate, low residence time), a_3

$R_4 \rightarrow$ (low temperature, high heating rate, high residence time), a_4

$R_5 \rightarrow$ (intermediate temperature, low heating rate, low residence time), a_5

$R_6 \rightarrow$ (intermediate temperature, low heating rate, high residence time), a_6

$R_7 \rightarrow$ (intermediate temperature, high heating rate, low residence time), a_7

$R_8 \rightarrow$ (intermediate temperature, high heating rate, high residence time), a_8

$R_9 \rightarrow$ (high temperature, low heating rate, low residence time), a_9

$R_{10} \rightarrow$ (high temperature, low heating rate, high residence time), a_{10}

$R_{11} \rightarrow$ (high temperature, high heating rate, low residence time), a_{11}

$R_{12} \rightarrow$ (high temperature, high heating rate, high residence time), a_{12}

$\mu_{Fi}^l(x_i, \Theta_i^l)$ Gaussian dependency function, which is the combination of the three levels (low, medium and high) for each independent variable, where x_i are independent variables (temperature, heating rate, residence time).

Determination of Gaussian dependency function was possible using the following equation [20].

$$\mu_{Fi}^l = \exp\left[-0.5 * \left[\frac{(x-c_n)}{an}\right]^2\right] \quad \text{Eq.6}$$

Where:

x , the absolute value of the variable studied

c_n , the variable value studied

an , the width of the Gaussian distribution

To determine the parameters of Eq 6, the Matlab software tool, ANFIS (Adaptive neural fuzzy inference system) was used.

2.7.2 Statistical analysis by polynomial model

Another model that was used for statistical analysis was the polynomial model. The experimental data were adjusted to a second order polynomial model. This model was described by the following equation,

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n b_i * x_{ni} + \sum_{i=1}^n c_i * x_{ni}^2 + \sum_{i=1; j=1}^n d_{ij} * x_{ni} * x_{nij} \quad (i < j) \quad \text{Eq.7}$$

Where:

Y , dependent variable (char yield, liquid yield, higher calorific value and energy efficiency)

x_n , normalized values of independent variables (temperature, heating rate and residence time)

a_0, b_i, c_i, d_{ij} , model constants

Operational variables values, x_n , were normalized between -1 and 1 using,

$$x_n = 2 * \frac{x - \bar{x}}{x_{max} - x_{min}} \quad \text{Eq.8}$$

Where:

x , absolute experimental value

x_{max} and x_{min} , maximum and minimum values of the variables studied

\bar{x} , average of x_{max} y x_{min}

Unknown coefficients were determined through a polynomial adjustment using Statgraphics software.

3. Results and discussion

3.1 Liquid fraction yield

Table 3 shows the oil yield obtained in the experiments, which varies between 13.6% and 66.5%. It should be noted that, in most cases, the liquid fraction had a physical appearance similar to wax [27]. It is observed that the temperature strongly affects. Heating rates and residence times had less influence on yield at high temperatures. At the lowest temperature (450 °C), the time has a greater influence; higher yield is obtained when the time is longer. These results were similar to others found in the literature. Mastral et al. [28], obtained a maximum liquid fraction yield value of 79.7% for a temperature of 645 °C, Miskolczi et al. [29] obtained a maximum liquid yield value of 74.5% for a temperature of 450 °C and Sakata et al. [30] obtained a liquid yield value of 69.3% for a temperature of 430 °C.

Table 3 shows all the parameters obtained in the adjustment to a neural fuzzy model and Figure 1.a shows the liquid yield obtained versus temperature and residence time, keeping the heating rate constant. An r^2 value of approximately 1 was obtained which verifies that this model is a good fit for the data in the range of study.

The constants obtained through this model have physical significance. Constants a_6 and a_7 are the optimal values. When working at intermediate temperature, low heating rate and high residence time (a_6) 73.11% liquid fraction yield was obtained and when working at intermediate temperature, high heating rate and low residence time (a_7) 71.21% liquid fraction yield was obtained. It was confirmed that the optimum temperature is 500°C. At 500°C it is possible to obtain a high liquid fraction yield, with residence time being an inconsequential factor. At lower temperatures residence time has a greater impact on yield with shorter residence times resulting in lower yields. It should be noted that, regardless of the residence time and the heating rate, at low temperature, the yield obtained at high temperature are not achieved.

Table 3 shows all the parameters obtained in the adjustment to a polynomial model.

The coefficient of the temperature variable are the highest values which indicates that temperature is the variable which most strongly influences the data. The coefficient of quadratic term of the temperature variable is -18.5207. Because the term is negative, it indicates that the optimum value at the middle level (when the normalized variable is 0). Temperature is

negative and lower with lower heating rate and negative and higher with higher residence time with a parameter value of -8.758.

Figure 1.b shows the liquid yield in relation to temperature and residence time. It can be seen that the surface has the same tendency as in the previous case but it is more rigid and its profile less adapted to the real results.

Table 3: Experimental results for liquid fraction yield, neural fuzzy model data and polynomial model data.

Test	η_{oil} exp, %	η_{oil} neural fuzzy, %	η_{oil} polyn, %	Coefficients, neural fuzzy				Coefficients, polynomial	
				a_i	c_{ij}	an_{ij}			
T1	63.91	64.39	65.16	a_1	9.300	c_{11}	450	Constant	65.1633
T2	56.08	56.27	54.79	a_2	45.61	an_{11}	21.21	T	13.5320
T3	59.21	59.32	59.53	a_3	6.194	c_{12}	500	R	-0.81930
T4	59.70	59.81	57.34	a_4	48.28	an_{12}	21.21	t	6.2591
T5	48.38	48.38	46.41	a_5	62.29	c_{13}	550	T^2	-18.5207
T6	60.48	60.55	62.60	a_6	73.11	an_{13}	21.21	TR	-0.58475
T7	13.61	13.59	16.12	a_7	71.21	c_{21}	18.51	Tt	-8.7580
T8	46.79	46.78	46.22	a_8	62.03	an_{21}	11.11	R^2	-0.52116
T9	15.40	15.39	16.85	a_9	60.63	c_{22}	48.98	Rt	0.13025
T10	58.97	58.47	60.17	a_{10}	59.35	an_{22}	13.46	t^2	-1.0892
T11	34.94	34.91	33.11	a_{11}	58.89	c_{31}	35.95	$r^2 = 0.9746$	
T12	63.41	63.15	63.83	a_{12}	55.77	an_{31}	29.52		
T13	66.51	66.35	65.46	$r^2 = 0.9998$		c_{32}	117.2		
T14	64.56	64.51	70.33		an_{32}	35.91			
T15	64.22	64.19	57.82						

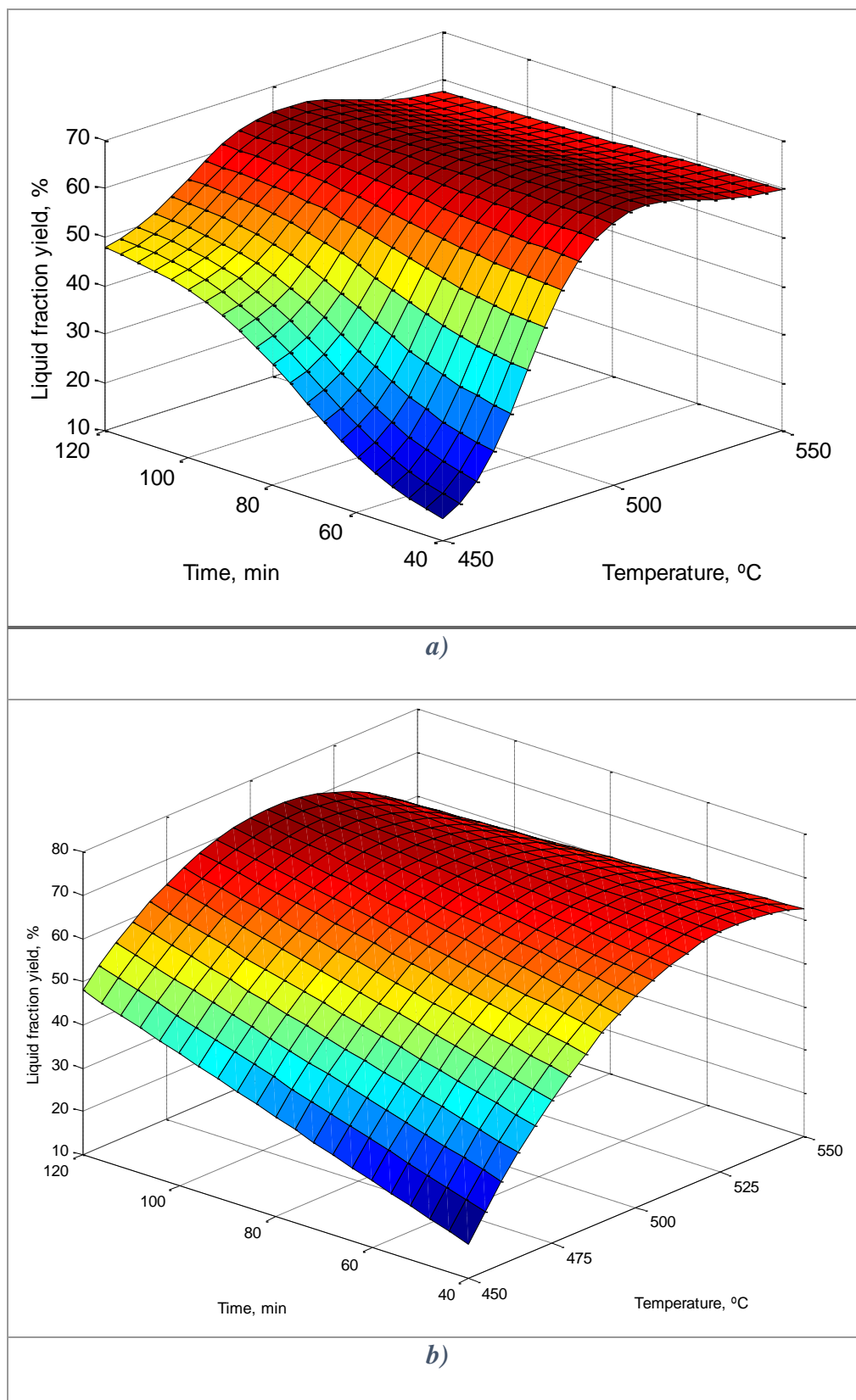


Figure 1: Liquid fraction yield as a function of temperature and time: a) neural fuzzy model; b) polynomial model

3.2 Char yield

Table 4 shows the char yield obtained in the experiments, which varies between 4.0% and 9.0%. The experimental data is similar to that found by other authors such as Beltrame et al. [31] who obtained average values of 7% of char for PE and Sarker et al. [32] who obtained average values of 5% of char for mixed plastics. Similarly, other authors such as Symasiro et al. [13] obtained 14% of char for municipal plastic waste.

It should be noted that, in the experiments carried out at 450 °C and 40 min, the pellets have not been completely degraded due to the low temperature and the short residence time. For this reason, the value of char yield obtained has not been taken into account.

The highest char values were obtained experimentally at intermediate residence times, so the residence time variable is the one that most greatly influences this parameter. However, the temperature variable and the heating rate also affect this parameter considerably in combination with the residence time. In order to study the influence of the process variables on the yield of char obtained, the adjustments were made using the ANFIS and the polynomial model.

Table 4 shows all the parameters obtained in the adjustment to the ANFIS model and Figure 2.a shows the char yield obtained in relation to temperature and residence time, keeping the heating rate constant. An r^2 value of approximately 1 was obtained which verifies that this model is a good fit for the data in the range of study. In this case, the negative variables obtained lose their physical meaning.

Residence times of 80 min and 120 min resulted in the highest formations of char, however the purpose of the study is to high liquid fraction. Constants a_1 and a_4 were identified as the optimal values. When working at low temperature, low heating rate and low residence time (a_1) 0% char was obtained and when working at low temperature, high heating rate and high residence time (a_4) 0% char was also obtained. Temperature and residence time are the most important factors while heating rate has little importance. At low temperature, residence time has a greater influence.

Table 4 shows all the parameters obtained in the adjustment to the polynomial model and Figure 2.b shows the char yield in relation to temperature and residence time. It can be seen that the surface has the same trend as in the previous case but it is more rigid and its profile less adapted to the real results.

It is seen that the coefficient of the residence time and temperature are of greater importance and, therefore, these are the variables that most influence yield. The coefficient of the quadratic term of residence time is negative (-2.90828); the value is highest in the middle level (when the normalized variable is 0). In relation to the synergy of time with the other variables, it is negative and of little importance in terms of heating rate (-0.669375), whereas the synergy of time with temperature is very important with a term of -2.06237. Lastly the coefficient of the temperature term is positive (1.3886) and has great influence on the extreme conditions.

Table 4: Experimental results for char yield, neural fuzzy model data and polynomial model data.

Test	$\eta_{\text{char exp, \%}}$	$\eta_{\text{char neural fuzzy, \%}}$	$\eta_{\text{char polyn., \%}}$	Coefficient, neural fuzzy				Coefficient, polynomial	
				a_i	c_{ij}	an_{ij}			
T1	8.23	8.77	9.29	a_1	-1.590	c_{11}	442.4	Constant	9.29182
T2	5.20	5.20	5.03	a_2	10.86	an_{11}	32.98	T	1.38860
T3	8.20	8.20	7.67	a_3	7.697	c_{12}	545.6	R	-0.43780
T4	8.19	8.14	7.40	a_4	-1.276	an_{12}	45.45	t	1.41430
T5	6.17	6.17	6.54	a_5	4.496	c_{21}	21.63	T^2	-0.55977
T6	7.60	7.60	7.36	a_6	6.149	an_{21}	13.81	TR	-0.07862
T7	--	--	--	a_7	7.598	c_{22}	53.63	Tt	-2.06237
T8	7.93	7.91	8.60	a_8	8.369	an_{22}	6.994	R^2	-0.34777
T9	--	--	--	a_9	8.130	c_{31}	40	Rt	-0.66937
T10	8.40	8.43	10.12	a_{10}	8.130	an_{31}	16.98	t^2	-2.90828
T11	9.60	9.61	7.34	a_{11}	11.43	c_{32}	80	$r^2 = 0.9045$	
T12	9.10	9.07	8.51	a_{12}	4.365	an_{32}	16.99		
T13	9.32	8.76	9.38	$r^2 = 0.9951$		c_{33}	120		
T14	7.88	7.94	7.80		an_{33}	16.99			
T15	5.42	5.41	4.97						

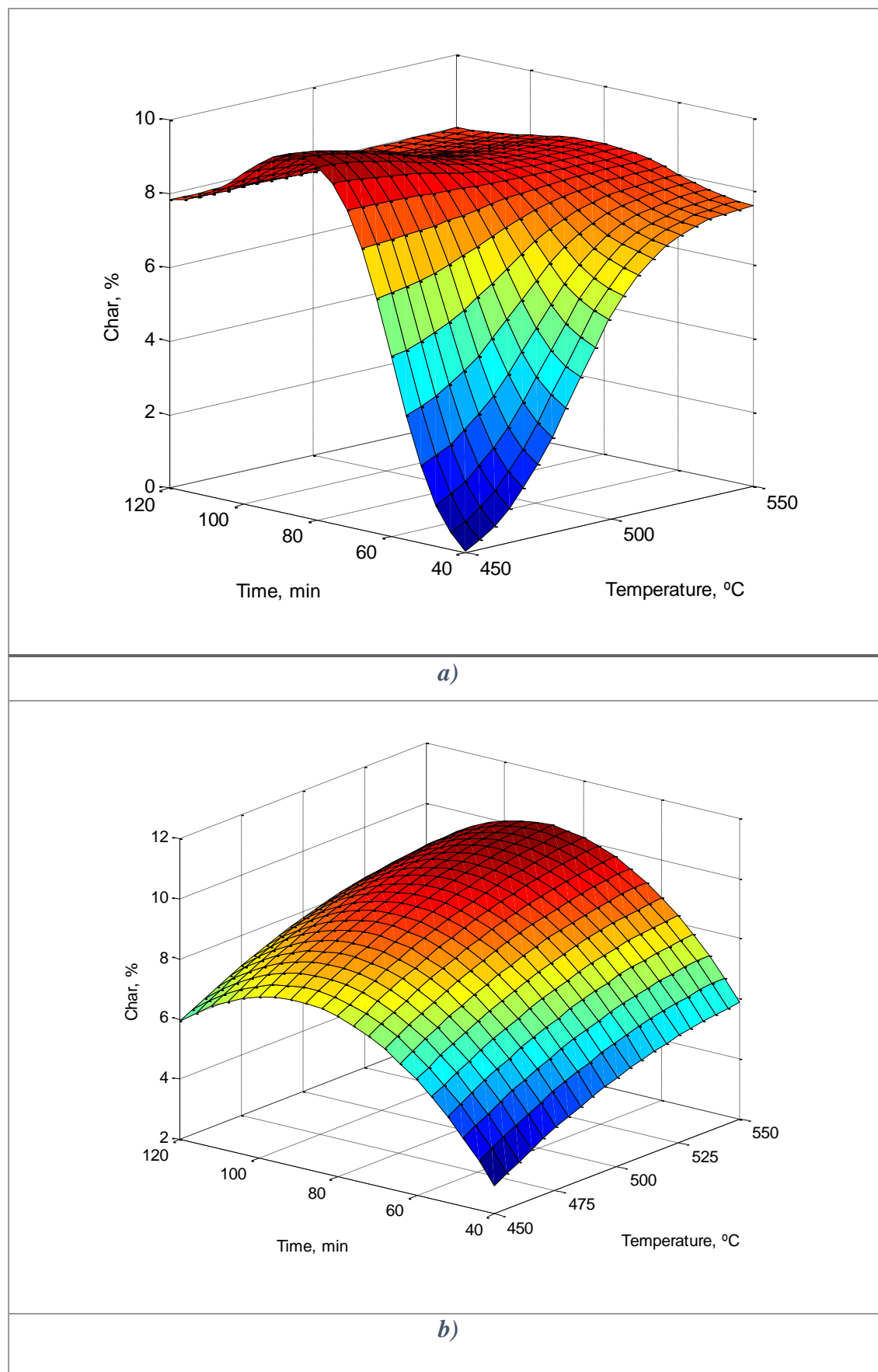


Figure 2: Char yield as a function of temperature and time: a) neural fuzzy model; b) polynomial model

3.3 Higher calorific value (HHV)

Table 5 shows the higher calorific value (HHV) of liquid fraction for each experiment. The average HHV was 10.9 kcal/g. These results were higher than those obtained by other authors, for example Syamsiro et al., [13] studied the calorific value of polyethylene bags, obtaining a value of 9.9 kcal/g. Ahmad et al. [33] obtained a value of 9.67 kcal/g for HDPE, Desai and Galage [34] determined the HHV for LDPE, to be 9.43 kcal/g and Sharuddin et al. [35] obtained a liquid with an HHV of around 9.6 kcal/g.. In addition, the average higher calorific values obtained in the series of experiments carried out in this research were higher than those for diesel, 10.7 kcal/g and biodiesel, 8.8 kcal/g [36]. This may be due to the fact that the liquid fraction recovered, was not cracked, and therefore light and heavy naphtha were found in the characterized fraction.

There is no clear difference between the HHVs obtained, but a slight tendency for the highest calorific value to be at intermediate temperature (500°C), is observed. The variable that most affected the calorific value was temperature, while residence time and the heating rate have less influence. In order to determine the influence of the process variables on the HHV, adjustments were made using both models.

Table 5 shows all the parameters obtained in the adjustment to a neural fuzzy model and Figure 3.a shows the higher calorific value obtained in relation to temperature and residence time, keeping the heating rate constant. A good fit of the model was verified with an r^2 of 0.98. The optimal value of the constant a_6 is 11.42 kcal/g which verifies that the optimum operating conditions were at intermediate temperature and at high residence time.

Table 5 show all the parameters obtained in the adjustment to the polynomial model and Figure 3.b shows the higher calorific value in relation to temperature and residence time. In this case, the surface is more rigid and less adapted to the experimental values but maintains the shape of the previous case.

The polynomial model shows that the coefficients of the temperature and heating rate are of greater value than those of residence time. With respect to the quadratic terms, the temperature (-0.0644062) and the heating rate (-0.0327563) have a negative value thus the optimum value of these parameters is in the middle level. In regard to residence time, the quadratic value is positive so the optimum value of this is in the extreme values, yet note that residence time had only minor effects on product composition. With respect to the synergies,

the most important is the temperature and the heating rate, being this positive and optimal to high values of the variables.

Table 5: Experimental results for higher calorific value, neural fuzzy model data. And polynomial model data.

Test	HHV exp, kcal/g	HHV neural fuzzy, kcal/g	HHV polyn, kcal/g	Coefficients, neural fuzzy				Coefficients, polyn.	
				a _i	10.93	c _{i1}	450	Constant	10.9719
T1	10.8057	10.8300	10.8350	a ₁	10.93	c ₁₁	450	Constant	10.9719
T2	10.8279	10.8254	10.8580	a ₂	10.93	an ₁₁	21.16	T	-0.02976
T3	10.9741	10.9729	10.9382	a ₃	10.90	c ₁₂	500	R	0.00975
T4	10.8444	10.8446	10.8339	a ₄	10.90	an ₁₂	21.45	t	0.00565
T5	10.8901	10.8930	10.8773	a ₅	10.92	c ₁₃	550.1	T ²	-0.06441
T6	10.7742	10.7609	10.7870	a ₆	11.42	an ₁₃	21.10	TR	0.03409
T7	10.8911	10.9054	10.9016	a ₇	10.96	c ₂₁	20.19	Tt	-0.01396
T8	10.9536	10.9532	10.9895	a ₈	10.68	an ₂₁	12.98	R ²	-0.03276
T9	10.9169	10.9280	10.8868	a ₉	10.75	c ₂₂	50.18	Rt	-0.03176
T10	10.8742	10.8671	10.8777	a ₁₀	10.82	an ₂₂	12.52	t ²	0.00934
T11	10.9407	10.9176	10.9372	a ₁₁	10.99	c ₃₁	44.27	r ² =0.8409	
T12	10.9408	10.9416	10.9488	a ₁₂	10.81	an ₃₁	36.75		
T13	10.9374	10.9403	10.9293	r ² = 0.9819		c ₃₂	129.3		
T14	11.0296	11.0310	10.9868			an ₃₂	19.62		
T15	10.9328	10.9339	10.9756						

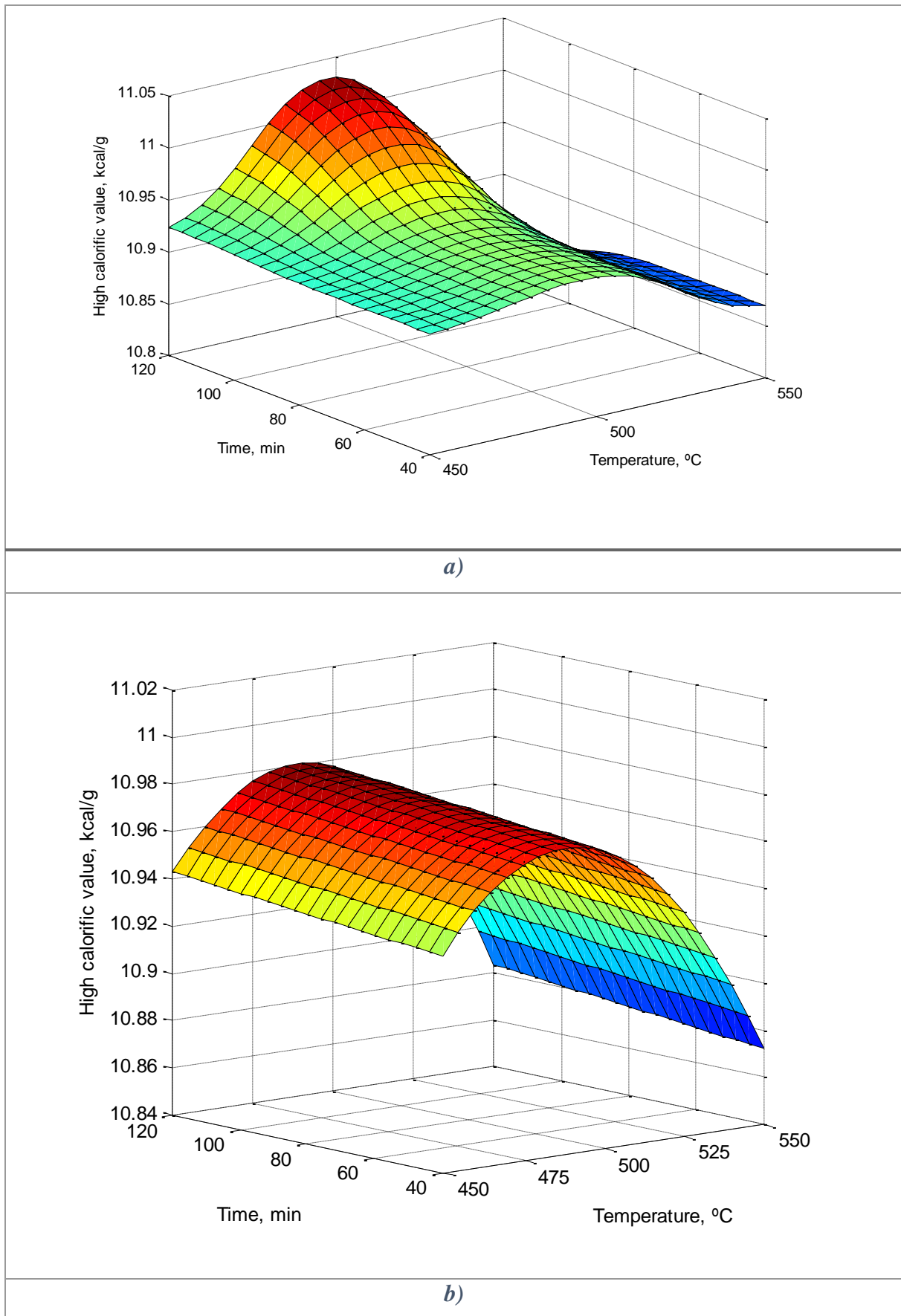


Figure 3: Higher calorific value as a function of temperature and time: a) neural fuzzy model; b) polynomial model

3.4 Energy efficiency (η_{energy})

Table 6 shows the experimental energy efficiency of the liquid fraction after the pyrolysis process. This parameter varies between 1.48 kcal/g and 7.27 kcal/g. This analysis indicates the importance of studying the relationship between higher calorific value and liquid yield.

As can be seen from the values obtained, energy efficiency behaves in the same way as liquid yield. Therefore, the best energy efficiency is obtained at intermediate temperature (500°C), because temperature is the variable which most strongly impacts the energy efficiency.

Table 6 shows all the parameters obtained in the adjustment to neural fuzzy model and Figure 4.a shows the energy efficiency obtained in relation to temperature and residence time, keeping the heating rate constant. A good fit of the model can be verified with an r^2 of approximately 1 and the surface predicts the behaviour of the process in the study range. The constants a_6 and a_7 are the optimal values. When working at intermediate temperature, low heating rate and high residence time (a_6) 8.092 kcal/g energy efficiency was obtained and when working at intermediate temperature, high heating rate and low residence time (a_7) 7.783 kcal/g energy efficiency was obtained. It was confirmed that the optimum temperature value is 500°C, and that residence time does not significantly impact yield at this temperature (500°C). However at low temperature (450°C), residence time had a greater influence on yield, as very small values of energy efficiency were obtained at short residence time.

Table 6 shows all the parameters obtained in the adjustment to the polynomial model and Figure 4.b shows the energy efficiency in relation to temperature and residence time. These results indicate that the parameter which most greatly influences energy efficiency is temperature. The parameter that multiplies the quadratic term of the temperature (-2.0515) is negative indicating that the optimum value is in the middle level (when the standard variable is 0). The synergy of temperature with the other two variables is negative but with very small values.

Table 6: Experimental results for energy efficiency, neural fuzzy model data and polynomial model data.

Test	$\eta_{\text{energy exp., kcal/g}}$	$\eta_{\text{energy neural fuzzy, kcal/g}}$	$\eta_{\text{energy polyn, kcal/g}}$	Coefficient, neural fuzzy				Coefficient, polynomial	
				a_i		c_{ij}			
T1	6.9059	7.0371	7.1166	a_1	1.023	c_{11}	450	Constant	7.11658
T2	6.0724	6.0982	5.9543	a_2	4.993	an_{11}	21.21	T	1.45929
T3	6.4974	6.5131	6.5161	a_3	0.6739	c_{12}	500	R	-0.081305
T4	6.4737	6.4881	6.2177	a_4	5.254	an_{12}	21.24	t	0.686248
T5	5.2683	5.2712	5.0509	a_5	6.654	c_{13}	550	T^2	-2.05154
T6	6.5159	6.5255	6.7596	a_6	8.092	an_{13}	21.23	TR	-0.045432
T7	1.4817	1.4844	1.7640	a_7	7.783	c_{21}	18.34	Tt	-0.962156
T8	5.1249	5.1261	5.1326	a_8	6.798	an_{21}	10.87	R^2	-0.063717
T9	1.6814	1.6823	1.8259	a_9	6.518	c_{22}	48.9	Rt	-0.004959
T10	6.4127	6.3484	6.5243	a_{10}	6.431	an_{22}	13.5	t^2	-0.098695
T11	3.8228	3.8171	3.6058	a_{11}	6.479	c_{31}	35.91	$r^2 = 0.9753$	
T12	6.9370	6.9082	6.9716	a_{12}	6.039	an_{31}	29.47		
T13	7.2740	7.2570	7.1342	$r^2 = 0.9994$		c_{32}	117.2		
T14	7.1204	7.0681	7.7041		an_{32}	35.92			
T15	7.0207	6.9887	6.3316						

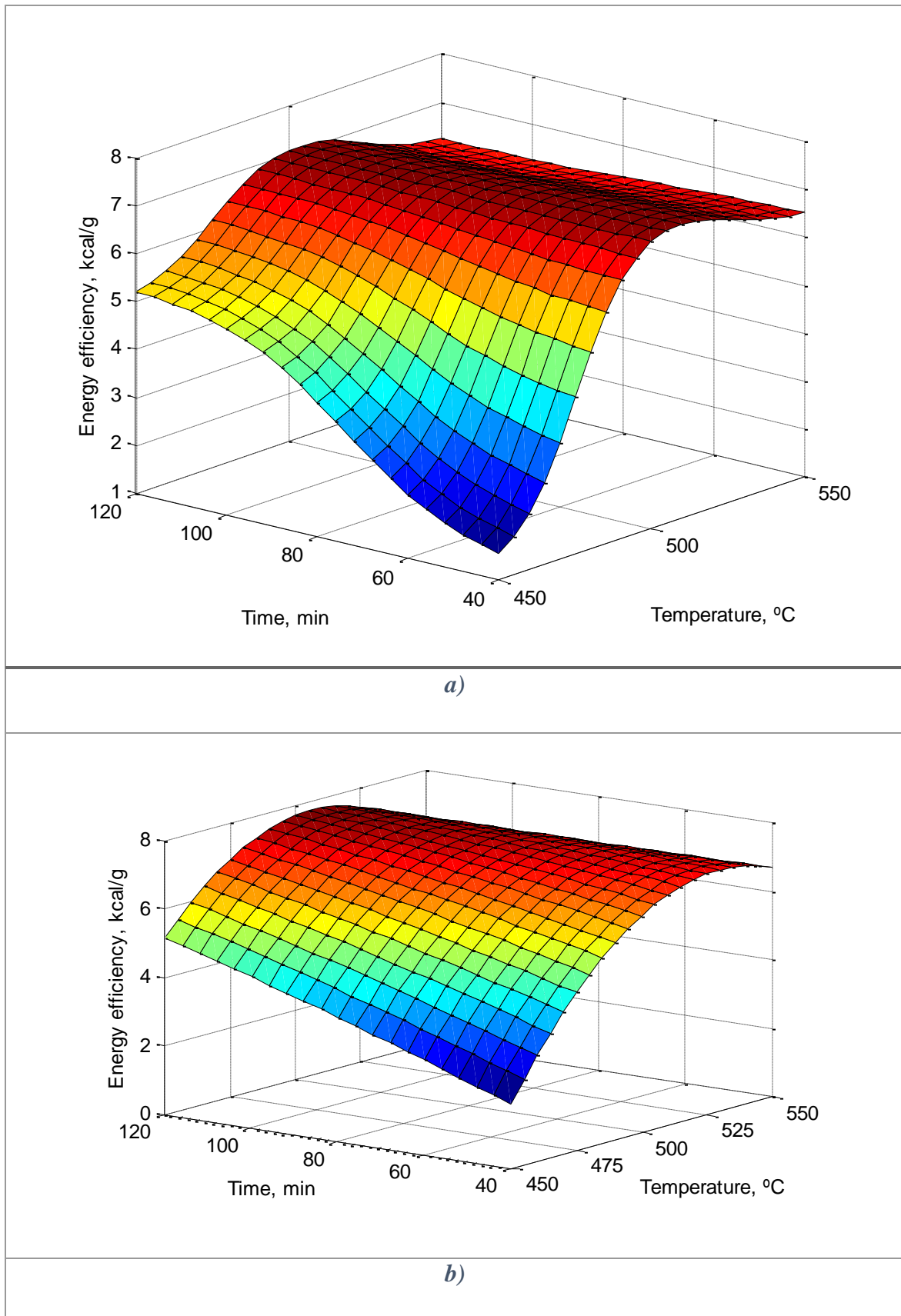


Figure 4: Energy efficiency as a function of temperature and time: a) neural fuzzy model; b) polynomial model

The objective of the work is to find the value of the variables that optimize the process to obtain the greatest amount of liquid fraction, HHV and the highest energy yield. The results show that the intermediate temperature (500 °C) produces the best liquid yields, while the residence time only slightly affects the calorific value being higher at high residence times. On the other hand, intermediate temperature gave the highest yield of char at high times and high heating rate. Therefore, the optimum values of the process are at a temperature of 500 °C, a residence time of 120 minutes and a low heating rate in the conditions of the R6 fuzzy rule (intermediate temperature, low heating rate, high residence time), whose constant is a_6 .

More experiments were done to verify the use of the models. Three experiments with different T, r and t have been carried out (Table 7). The results obtained by applying the neural fuzzy model are shown in Table 7.

Table 7: Experimental results for three not covered experiments and neural fuzzy model data.

Test (T,r,t)	η_{oil} exp, %	η_{char} exp, %	HHV exp, kcal/g	Energy Efficiency kcal/g
475, 30, 60	40.1	1.83	10.92	4.38
525, 40, 90	63.9	7.42	10.91	6.97
475, 40, 60	40.1	2.10	10.93	4.39
Neural fuzzy model				
Test (T,r,t)	η_{oil} exp, %	η_{char} exp, %	HHV exp, kcal/g	Energy Efficiency kcal/g
475, 30, 60	39.57	1.87	10.93	4.66
525, 40, 90	64.38	7.39	10.92	6.64
475, 40, 60	40.23	2.09	10.93	4.72

The results indicate that the model is valid for the operational variable combinations not covered by the reported 15 experimental sets. The highest difference appears in the energy efficiency variable because it is a combination of two variables, and therefore the errors are cumulative.

4. Conclusions

The objective of this research is the conversion of plastic waste into fuel via pyrolysis. Two important parameters to study in the pyrolysis process are the higher calorific value of oil and the oil fractional yield. In the case of liquid fractional yields, the highest values are obtained at intermediate operation conditions, whereas the higher calorific value is relatively constant over all the conditions of operation, with the exception of a maximum that appears at very high residence times. However, in general the difference of higher calorific values are negligible, so it is more efficient to use shorter residence times.

Mathematical models were used to relate the operating conditions and process characteristics to product composition and the resulting data was used to determine the optimal operating conditions to obtain the desired product characteristics. It can be concluded that the optimum operating conditions for the production of this oil are at a temperature of 500°C, a residence time of 120 min and a heating rate of 20°C/min, yielding 73.11% of liquid fractional yield and 11.42 kcal/g higher calorific value.

Also, by comparing the mathematical models used in this work, it was observed that for all the cases, the neural fuzzy model fitting was better than the polynomial fitting. Because the neural model is more flexible, it adjusts the data better, resulting in a correlation coefficient close to one.

References

- [1] Plastics Europe. Plastics – the Facts 2017: Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos de plásticos en Europa. <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/363-plasticos-situacion-en-2017>
- [2] B.B. Uzoejinwaa, X. Hea, S. Wanga, A.E.F. Abomohraa, Y. Hua, Q. Wanga, Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide, *Energy Conv. Manag.* 163 (2018) 468–492. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.004>
- [3] UNEP, (2005). Marine litter, an analytical overview.
- [4] H. Pilz, B. Brandt, R. Fehringer. The impact of plastic on life cycle energy consumption and greenhouse gas emissions in Europe. Denkstatt GmbH Hietzinger Hauptstraße 28 · 1130 Vienna, Austria (2010). <http://plasticseurope.org/september-2010-the-impact-of-plastic-2.pdf>
- [5] X. Kaia, T. Yangb, S. Shena, R. Lib, TG-FTIR-MS study of synergistic effects during co-pyrolysis of corn stalk and high-density polyethylene (HDPE), *Energy Conv. Manag.* 181 (2019) 202–213. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.11.065>
- [6] A. Aboulkas, K. El harfi, A. El Bouadili, Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms, *Energy Conv. Manag.* 51 (2010) 1363–1369. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.12>
- [7] S. Kumar, R. Prakash, S. Murugan, R.K. Singh, Performance and emission analysis of blends of waste plastic oil obtained by catalytic pyrolysis of waste HDPE with diesel in a CI engine, *Energy Conv. Manag.* 74 (2013) 323–331. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.05.028>
- [8] S.D.A. Sharuddin, F. Abnisa, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Conv. Manag.* 115 (2016) 308–326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
- [9] S.M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW), *Int. J. Environ. Manag.* 197 (2017) 177–198. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.084>

[10] A. Dermibas, Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 72 (2004) 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.03.001>

[11] A. Kumari, S. Kumar, Pyrolytic degradation of polyethylene in autoclave under high pressure to obtain fuel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 124 (2017) 298–302. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.020>

[12] M. Sogancioglu, E. Yel, G. Ahmetli, Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars, *J. Clean Prod.* 165 (2017) 369–381. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.157>

[13] M. Symasiro, H. Saptoadi, T. Norsujianto, P. Noviasri, S. Cheng, Z. Alimuddin, K. Yoshikawa, Fuel oil production from Municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors, *Energy Procedia.* 47 (2014) 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.212>

[14] R. Miandad, M.A. Barakat, A.S. Aburiazaiza, M. Rehan, A.S. Nizami, Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 119 (2017) 239–252. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.017>

[15] J.A. Onwudili, N. Insura, P.T. Williams, 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.* 86 (2009) 293–303. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.07.008>

[16] A. Ronda, M.A. Martín-Lara, A. Pérez, A.I. Almendros, G. Blázquez, Comparison of two models for the biosorption of Pb(II) using untreated and chemically treated olive stone: experimental design methodology and adaptive neural fuzzy inference system (ANFIS), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 54 (2015) 45–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.03.004>

[17] M. Calero, I. Iáñez-Rodríguez, A. Pérez, M.A. Martín-Lara, G. Blázquez, Neural fuzzy modelization of copper removal from water by biosorption in fixed-bed columns using olive stone and pinion shell, *Bioresour. Technol.* 252 (2017) 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.074>

[18] I. Iáñez-Rodríguez, M.A. Martín-Lara, G. Blázquez, A. Pérez, M. Calero, Effect of torrefaction conditions on greenhouse crop residue: Optimization of conditions to upgrade solid

characteristics, *Bioresour. Technol.* 244 (2017) 741-749.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.031>

[19] M.A.M. Zamudio, A. Pérez, F. López, J.C. García, M.J. Ferial, A. Alfaro, Neural fuzzy model applied to autohydrolysis *Paulownia trihybrid*, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42 (2) (2011) 292- 297. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.07.008>

[20] L. Jiménez, V. Angulo, S. Caparrós, A. Pérez, J.L. Ferrer, Neural fuzzy modeling of ethanolamine pulping of vine shoots, *Biochem. Eng. J.* 34 (1) (2007) 62-68.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.002>

[21] L. Jiménez, A. Pérez, M.J. De la Torre, A. Rodríguez, V. Angulo, Ethyleneglycol pulp from tagasaste, *Bioresour. Technol.* 99 (7) (2008) 2170-2176.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.044>

[22] Nabertherm, 2016. Laboratorio.
https://www.nabertherm.es/produkte/labor/laboratory_spanish.pdf

[23] J.S.R. Jang, C.T. Sun, E. Mizutani, *Neuro-fuzzy and soft computing: a computational approach to learning and machine intelligence*, Prentice Hall, (1997).

[24] D.C. Montgomery, *Diseño a análisis de experimentos*, Grupo Editorial Iberoamericana, Mexico. (1991).

[25] L.A. Zadeh, Fuzzy sets, *Information and Control*, 8, (1965) 338–353.
[https://doi.org/10.1016/S0019-9958\(65\)90241-X](https://doi.org/10.1016/S0019-9958(65)90241-X)

[26] G.A. Works, Neural network basics. *Proc. AUTOFACT*, 89 (1989) 29-1-29-9.

[27] R. Miandad, M.A. Barakat, A.S. Aburizaiza, M. Rehan, A.S. Nizami, Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review, *Process Saf. Environ. Protect.* 102 (2016) 822-838.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022>

[28] F.J. Mastral, E. Esperanza, P. Garcia, M. Juste, Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor. Influence of the temperature and residence time, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 63 (2001) 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00137-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00137-1)

[29] N. Miskolczi, L. Bartha, G. Deák, B. Jóver, D. Kalló, Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 72 (2004) 235–42.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.002>

[30] Y. Sakata, M.A. Uddin, A. Muto. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-solid acid catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 51 (1999) 135-55. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00013-3)

[31] PL. Beltrame, P. Carniti G. Audisio, F. Bertini, Catalytic degradation of polymers: Part II-Degradation of polyethylene. *Polymer Degrad. Stab.* 26 (3) (1989) 209–20. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(89\)90074-8](https://doi.org/10.1016/0141-3910(89)90074-8)

[32] M. Sarker, MM. Rashid, M. Molla. Converting Waste Plastic to Hydrocarbon Fuel Materials. *Energy Eng.* 108(2) (2011) 35-43. <https://doi.org/10.1080/01998595.2011.10389018>

[33] I. Ahmad, MI. Khan, H. Khan, M. Ishaq, R. Tariq, K. Gul, Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products, *Int. J. Green Energy* 12, (2014) 663–71. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.880146>

[34] S.B. Desai, C.K. Galage, Production and analysis of pyrolysis oil from waste plastic in Kolhapur city, *Int. J. Eng. Res. Sci.* 3 (2015) 590–595.

[35] S.D.A. Sharuddin, F. Abnisa, W.M Ashri W. Daud, M.K. Aroua, Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: Study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste, *Energy Conv. Manag.* 148 (2017) 925–934. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.046>

[36] Eurostat, AIE y Resolución de la Secretaría de Estado de Energía de 27 de diciembre de 2013 que modifica a la Orden ITC/2877/2008.

Artículo 2.

Quesada, L., Calero, M.*, Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Blázquez, G. (2019). Characterization of fuel produced by pyrolysis of plastic film obtained of municipal solid waste. Energy 186, 115874.

Energy 186 (2019) 115874



Contents lists available at ScienceDirect

Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/energy

Characterization of fuel produced by pyrolysis of plastic film obtained of municipal solid waste



L. Quesada, M. Calero*, M.A. Martín-Lara, A. Pérez, G. Blázquez

Department of Chemical Engineering University of Granada, 18071 Granada, Spain

ARTICLE INFO*Article history:*

Received 28 May 2019

Received in revised form

23 July 2019

Accepted 2 August 2019

Available online 2 August 2019

Keywords:

Polyethylene film

Plastic pyrolysis

Liquid fuel

Characterization

Waste recycling

Municipal solid waste

ABSTRACT

The plastics have produced a lot of serious environmental problems because there are large quantities of which the majority ends up in landfills or even in the seas. In addition, they are produced from exhaustible fossil fuels. For these reasons, recycling plastics is an alternative which may reduce environmental problems and resource depletion. Currently, the most common technique used for chemical recycling of plastics is pyrolysis. In this work, the pyrolysis process was carried out on a plastic waste (polyethylene film) from the fraction not collected selectively, with the aim of obtaining a liquid fuel. Both physical and chemical characterization of different oil samples was performed, which were obtained under different operating conditions. The main objective was to determine the quality of the fuel and whether this quality depended on the operating conditions used. It was determined that the properties of the fuel studied do not vary depending on the operating conditions used. The physical and chemical characteristics of the oil samples were very similar to those of commercial fuels (gasoline and diesel), with the exception of viscosity because the fuel studied has not been fractionated and therefore has light and heavy naphthas.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

INDICIOS DE CALIDAD

Categoría	Cuartil
Building and Construction	Q1
Civil and Structural Engineering	Q1
Electrical and Electronic Engineering	Q1
Energy Engineering and Power Technology	Q1
Energy (miscellaneous)	Q1
Fuel Technology	Q1
Industrial and Manufacturing Engineering	Q1
Mechanical Engineering	Q1
Modeling and Simulation	Q1
Pollution	Q1
Renewable Energy, Sustainability and the Environment	Q1

Abstract

The plastics have produced a lot of serious environmental problems because there are large quantities of which the majority ends up in landfills or even in the seas. In addition, they are produced from exhaustible fossil fuels. For these reasons, recycling plastics is an alternative which may reduce environmental problems and resource depletion. Currently, the most common technique used for chemical recycling of plastics is pyrolysis. In this work, the pyrolysis process was carried out on a plastic waste (polyethylene film) from the fraction not collected selectively, with the aim of obtaining a liquid fuel. Both physical and chemical characterization of different oil samples was performed, which were obtained under different operating conditions. The main objective was to determine the quality of the fuel and whether this quality depended on the operating conditions used. It was determined that the properties of the fuel studied do not vary depending on the operating conditions used. The physical and chemical characteristics of the oil samples were very similar to those of commercial fuels (gasoline and diesel), with the exception of viscosity because the fuel studied has not been fractionated and therefore has light and heavy naphthas.

Keywords: polyethylene film; plastic pyrolysis; liquid fuel; characterization; waste recycling; municipal solid waste.

1. Introduction

Nowadays, the fast growth of the population and the industrial sector has led to an increase in the demand for energy and the consumption of plastic products. This has caused the two major problems of today, high energy consumption and high generation of waste [1].

Most plastics materials are originated from fossil feedstocks such as coal, natural gas or oil. In addition, it is important to stress that 4 to 6 % of all the oil in Europe is employed in the production of plastic materials [2]. Therefore it is necessary to search for new alternatives to solve these problems.

The total plastic production was 335 million tonnes in the world in 2016, while 60 million tonnes were produced in Europe in the same year. Thermoplastics are general-purpose plastics that are common in our daily lives, in sectors such as packaging (39.9 %), building and construction (19.7 %), automotive (10 %), electrical and electronic (6.2 %), household, leisure and sports (4.2 %), agriculture (3.3 %) and others (16.7 %) [2].

Thermoplastics generally end up as solid municipal waste. The 96 % of this plastic fraction is composed of polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS) and polyvinyl chloride (PVC) [3]. In Europe, 27.3 % of plastic waste was deposited in landfills, 31.1 % of plastics waste was recycled and 41.6 % was recovered energetically. Although the situation in the EU is improving, in a lot of countries such as Spain, a landfill is still the first or second option of treatment for plastic post-consumer waste. In the case of Spain, around 46 % of the plastic waste ends up in a landfill, while only 33.7 % of this waste is recycled [2]. If the current treatment of plastic waste in Spain does not improve; it will not achieve the level of efficiency proposed by the European regulations in the circular economy package. This requires that more than 50 % of plastics wastes generated in Europe are recycled; landfill deposits must be reduced to a maximum of 10 % by 2030 and marine litter must be reduced by 13 % by 2020 and 27 % by 2030, among many other proposed strategies [4].

At the end of their life, plastics are still very useful resources that can be transformed into new feedstock or energy. Therefore in this paper the objective is to convert plastic waste into a quality fuel, with the aim of being able to use this product to generate energy. This study focuses on polyethylene plastic waste, since around 40 % of municipal waste plastics are film mainly used for packaging, and the main component of plastic bags and more than 86 % of this film fraction is composed of polyethylene (PE) [5]

For this purpose, the plastic waste was transformed into fuel through a pyrolysis process. The pyrolysis process has been explained as one of the environmentally acceptable treatment of waste plastics which at the same time preserving the petroleum resources [6]. Many authors such as Ahmad et al. [7], Marcilla et al. [8] or Mastral et al [9], have studied the pyrolysis of high-density polyethylene (HDPE) and many authors such as Bagri and Williams [10] or Onwudili et al. [11] have studied the pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE). However, no researcher has analysed the characteristics of the bio-oil obtained by pyrolysis of the film from the fraction not collected selectively from municipal solid waste plants. In some countries like Spain, this type of plastic waste (polyethylene film) is not collected in a specific container. The plastic film (mainly bags) accompanies the rest of urban solid waste (mainly organic materials), thus the processing is more complicated.

The objective of this work is to carry out a complete characterization of the oil obtained by pyrolysis of plastic film fraction (PE) that had not been collected selectively from municipal solid waste treatment plants. The effect of operating conditions in quality of obtained fuel was especially analysed.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The plastic material used in this study comes from the municipal solid waste collected and treated in the waste recovery and recycling plant, 'Ecocentral' in Granada (Spain), and corresponds to the plastic film fraction that had not been collected selectively.

In the Ecocentral of Granada, plastic waste is mechanically pre-treated to separate the different materials and facilitate subsequent recycling and baling. The samples treated in the laboratory come from the bunker corresponding to each type of plastic separated inside the plant. The plastic was film and mainly compounded by polyethylene (PE).

This material was subjected to a pyrolysis process under different operating conditions: temperature (450 °C, 500 °C and 550 °C), residence time (40 min, 80 min and 120 min) and heating rate (20 °C/min, 35 °C/min and 50 °C/min), in order to obtain a liquid fraction. Table 1 presents the operating conditions that were used to obtain each oil sample. Table 1 follows the nomenclature acquired in a previous published work [5], in which different mathematical models were used to analyse the effect of operating conditions on liquid and char yields, the high calorific value of the liquid fraction and energy efficiency of pyrolysis [5].

Table 1: Operating conditions used in experimental tests to obtain each oil sample by pyrolysis.

Samples	T, °C	R, °C/min	t, min
P1	500	35	80
P2	550	50	120
P3	550	50	40
P4	550	20	120
P5	450	50	120
P6	550	20	40
P7	450	50	40
P8	450	20	120
P9	450	20	40
P10	550	35	80
P11	450	35	80
P12	500	50	80
P13	500	20	80
P14	500	35	120
P15	500	35	40

2.2 Physical characterization of oil

2.2.1 pH, viscosity and density

The pH value of oil was measured using a digital pH-meter (HANNA instruments) at room temperature.

For determination of viscosity, samples were tested in a Malvern Kinexus Rheometer using a flat plate of 20 mm diameter at different temperatures (30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C, 50 °C, 55 °C and 60 °C). The viscosity testing has been made immediately after obtaining the oil samples, and also after several days. In the last, the samples were stored at a temperature of -10 °C. The samples were placed at room temperature just before making the viscosity measurement. No differences were observed between the values obtained in both cases.

The density (ρ) was measured according to Archimedes' Principle using an Ohaus's density kit for precision balance at room temperature.

2.2.2 American Petroleum Institute (API) gravity

The American Petroleum Institute (API) gravity was calculated according to ASTM D-1298 [12], measuring the oil sample specific gravity at 15.6 °C. The API gravity of the pyrolysis oil sample was calculated by the following Equation (1).

$$API = \left(\frac{141.5}{\rho_{\text{pyrolysis oil}}} \right) - 131.5 \quad \text{Eq. (1)}$$

Where, $\rho_{\text{pyrolysis oil}}$ = specific gravity of fraction at 15.6 °C. The specific gravity was calculated by the following Equation (2).

$$\text{specific gravity} = \frac{\rho_{\text{oil}}}{\rho_{\text{agua}}} \quad \text{Eq. (2)}$$

The oil types are reported as follows [13-14]:

Light oil → API >31.1

Medium oil → API between 22.3 and 31.1

Heavy oil → API <22.3

Extra Heavy oil → API <10

2.2.3 Cetane index

Cetane index of each material were determined according to ISO 4264:2018 [15], using Equation (3).

$$IC = 45.2 + 0.0892 * T_{10N} + (0.131 + 0.901 * B) * T_{50N} + (0.0523 - 0.42 * B) * T_{90N} + 0.00049 * (T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107 * B + 60 * B^2 \quad \text{Eq. (3)}$$

Where:

$$T_{10N} = T_{10} - 215;$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260;$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310;$$

T₁₀ is the 10 % (v/v) distillation recovery temperature, degrees Celsius;

T₅₀ is the 50 % (v/v) distillation recovery temperature, degrees Celsius;

T₉₀ is the 90 % (v/v) distillation recovery temperature, degrees Celsius;

$$B = [\exp(-0.003 * \rho_N) - 1];$$

$$\rho_N = \rho - 850;$$

ρ is density at 15.6 °C, kg/m³

2.3 Chemical characterization of oil

2.3.1 Elemental analysis

Elemental analysis of oil sample was completed by combustion analysis using an Elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS.

2.3.2 Thermogravimetry Analysis

Thermogravimetry Analysis was conducted from 25 °C to 800 °C at a constant heating rate 20 °C/min and nitrogen flow rate 20 ml/min and when it reached 800 °C an oxygen stream was introduced for about half an hour.

2.3.3 Water and carbon residue content

Water content of oil samples were determined by Karl Fischer Titration Method according to ASTM D6304 [16].

Carbon residue content of oil samples was determined according to standard ISO 10370:2014 [17].

2.3.4 Ignition temperature

The ignition temperature of a fuel can be determined by use of a thermogravimetric analyser (TGA). Tognotti et al. [18] described a method in terms of the intersection of two tangents along a TGA curve to determine the ignition temperature of a fuel [19-20]. This method was used to determine the ignition temperature, which is shown in Table 4.

2.3.5 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The analysis was performed in a Perkin-Elmer thermobalance (model STA 6000). About 2-3 mg of oil was used and heated from room temperature to 400 °C at a heating rate of 10 °C/min under a flow rate of air of 20 ml/min. The memory effect was taken into account for analysis. Determination of melting temperature was performed by DSC according to standard ISO 11357-3:2018 [21].

2.3.6 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis

In order to determine the main functional groups of the composed oil samples, the FTIR spectra of different oil samples were recorded between 4000 and 400 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} wavenumber using a spectrophotometer Perkin-Elmer, model Spectrum-65. This method is suitable for identifying pure organic and inorganic compounds, although it is not appropriate for quantitative determinations.

2.3.7 Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)

The oil samples were characterized by gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS). The analyses were performed using a high-resolution gas chromatograph model 7890A from Agilent (USA) coupled to a triple-quadrupole mass spectrometer model Quattro microGC from Waters (USA).

The GC injector and transfer line temperature were set at 250 °C and the injector operated in split mode. The carrier gas was helium with a constant flow of 1ml/min. A polar phase ZB-5MS capillary column, Phenomenex (USA), (30 m x 0.25 mm, ID x 0.25 µm film) was used. The GC oven was programmed to hold at 40 °C for 4 min, ramp at 6 °C/min to 280 °C and hold for 6 min. The MSD was operated under the following conditions: interface temperature, 250 °C, fullscan, 30 Da-650 Da and electron ionization energy, 70 eV. The identification of compounds was based on the National Institute of Standards and Technology (NIST) mass spectrum library.

3. Results and discussion

3.1 Physical characterization of oil

The liquid fraction at room temperature had a physical appearance similar to oil-wax. The summary of the physical properties of the oil is presented in Table 2, which shows the average values, since the differences obtained in the 15 samples are negligible. Also, in Table 2 the properties of two commercial fuels (gasoline and diesel) and crude oil have been included. Crude oil is made up of several components that have different chemical properties; its composition is variable depending on the place of origin of the crude oil, while commercial fuels have an almost constant composition. For this reason, the following sections only compare the characteristics of oil with commercial fuels.

3.1.1 pH

The average pH obtained for the samples in this study varies between 6.5 and 5.5 so oil is a weak acid. The values are similar to those of commercial gasoline or diesel [22-23].

3.1.2 Viscosity

The stability of pyrolysis oils affects the handling or storage of products. Viscosity is a property closely related to the management of oil product [24]. As an example, Figure 1 shows the study carried out on viscosity at different temperatures (30 °C-60 °C) for sample P1. The rest of the samples have similar results. The study shows two different trends, at low

temperatures the oil is in a solid state (wax) with very high viscosity, while at high temperatures the oil is in a liquid state with lower viscosities. The viscosity of oil decreases with an increase in temperature. With respect to liquid oil, the viscosity obtained at 50 °C was 115.36 cst and 60 °C 67.50 cst, respectively. Authors such as Chen et al. [25] determined the viscosity of oil from HDPE at 40 °C obtaining a range of 33.24-47.72 cst. Other authors like Miskolczi and Ates [26] studied the viscosity of oil coming from municipal plastic waste, they determined a viscosity of 156.84 cst at 40 °C and 110.85 cst at 50 °C, similar to those obtained in this study. Commercial fuels [27-28] have a lower viscosity than that obtained in this study; Table 2 shows these data. This is due to the fact that the sample of oil used has not been fractionated, so it has both light and heavy naphthas. Finally, the viscosity of crude oil (80.4 cst) [33] was very similar to that obtained in this investigation.

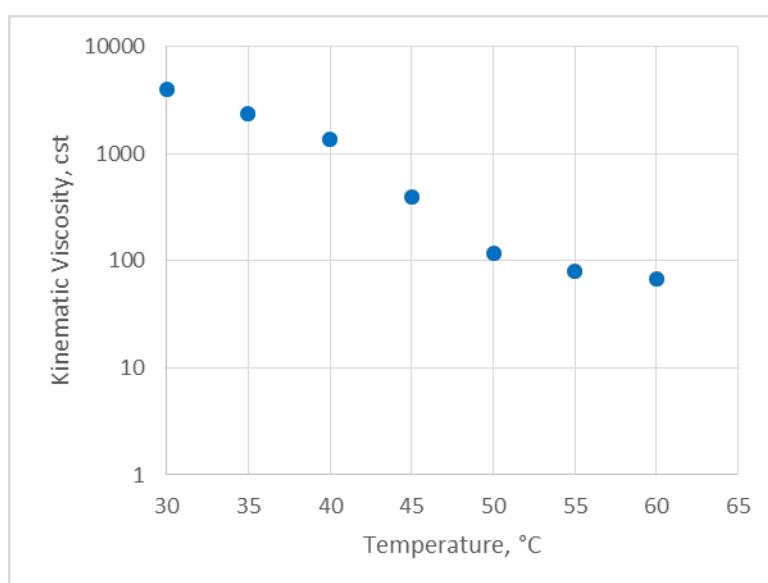


Figure 1: Kinematic viscosity (cst) of oil (sample P1)

3.1.3 Density

The average density of the different samples was 0.809 g/cm³. The value is similar to the density of diesel 0.835 g/cm³ [29]. Other authors such as Ahmad et al. [7] determined the density for HDPE oil obtaining a value of 0.89 g/cm³, Khan et al. [30] determined the density of oil from HDPE residue at 40 °C obtaining a value of 0.7477 g/cm³ and Desai and Galage, [31] determined the density of LDPE oil obtaining a value of 0.78 g/cm³. Crude densities found in the literature were quite heterogeneous, 0.944 g/cm³ [33], 0.780-0.893 g/cm³ [34] and 0.806-0.846 g/cm³ [35], but with ranges similar to those of this paper.

3.1.4 American Petroleum Institute (API) gravity

The average specific gravity was 0.812 g/cm^3 and the average API gravity of oil obtained was 42.85. According to Tiab et al. [14] an API gravity of oil greater than 31.1 is designated as light oil, which is composed of a high number of paraffins. Other authors obtained similar values. Janyalertadun et al. [27] obtained a specific gravity of 0.802 g/cm^3 for polyethylene oil and 0.834 g/cm^3 for diesel and Desai and Galage, [31] obtained an API gravity of 47.75 for low density polyethylene oil. Finally, API gravity values found in the crude oil were in the range of 26.8-49.8 [34], very similar results to our determined data.

3.1.5 Cetane index

The average cetane index for oil was 74.07. Other researchers such as Janyalertadun et al. [28] studied this property, obtaining a cetane index of 65 for oil from plastics landfills and a cetane index of 60 for diesel. Gaurh and Pramanik, [14] determined a cetane index of oil from polyethylene of 46. The cetane index of diesel [27] is very similar to the sample studied, but the cetane index of gasoline [32] was lower than that obtained in this study.

Table 2: Average values of physical characteristics of oil samples obtained by pyrolysis.

Property	Sample	Diesel	Gasoline	Crude oil
pH	5.9 ± 0.1	5-6 ^[22]	5 ^[23]	--
Viscosity at 50°, cst	115.36 ± 2.896	3.162 ^{[27]*}	0.37-0.44 ^{[28]**}	80.4 ^[33]
Density, g/cm^3	0.809 ± 0.008	0.82-0.85 ^[29]	0.72-0.78 ^[29]	0.944 ^[33] 0.780-0.983 ^[34] 0.806-0.846 ^[35]
Specific gravity	0.812 ± 0.008	0.834 ^[27]	0.72-0.78 ^[29]	0.945 ^[33] 0.7805-0.894 ^[34]
API gravity	42.85 ± 1.799	38.16 ^[27]	49-64 ^[29]	18.2 ^[33] 26.8-49.8 ^[34]
Cetane index	74.07 ± 3.067	60 ^[27]	11.13 ^[32]	--

*viscosity of diesel measured at 40 °C

**viscosity of petrol measured at 20 °C

3.2 Chemical characterization of oil

In a previous study [5] the high calorific value (HCV) of these same samples (oil) was determined, obtaining an average value of 10,900 kcal/kg.

The chemical characterization carried out on the samples is presented below. Characteristics such as elemental analysis, TGA, proximate analysis, ignition temperature, DSC, FTIR and GC-MS had been studied.

3.2.1 Elemental analysis

The elemental analysis values of each oil sample are presented in Table 3. High values of carbon and hydrogen were obtained, while no sulphur and almost no nitrogen were obtained. The results of the elemental analysis are very similar in all the samples studied. The average values of the oil samples obtained were 81.24 % carbon, 14.69 % hydrogen, 0.13 % nitrogen, 0.0 % sulphur and 3.95 % oxygen. These are similar to the values obtained by other authors [36-37].

Table 3: Elemental analysis and water content of oil samples obtained by pyrolysis.

Samples	Elemental analysis, %					Water content
	C	H	N	S	O	
P1	78	14.5	0.04	0	7.5	2.32
P2	79.6	12.9	0.36	0	7.19	2.24
P3	83.4	14.4	1.06	0	1.13	3.86
P4	82.9	14.8	0.04	0	2.18	3.15
P5	77.7	14.6	0.05	0	7.66	2.82
P6	81.7	14.8	0.04	0	3.5	2.73
P7	82.1	15.3	0.06	0	2.58	1.54
P8	82.3	14.9	0.04	0	2.73	1.63
P9	81.4	15.1	0.07	0	3.42	1.85
P10	80	14.9	0.04	0	5.03	4.8
P11	81.4	15.1	0.03	0	3.49	2.45
P12	82.8	15.1	0.04	0	2.12	1.65
P13	81.9	14.9	0.02	0	3.16	2.02
P14	80.7	15.2	0.01	0	4.17	1.24
P15	82.7	13.8	0.07	0	3.38	2.12

C: Carbon, H; Hydrogen, N: Nitrogen, S: Sulfur, O: Oxygen

3.2.2 Thermogravimetry Analysis

This section aims to investigate the thermal degradation and stability of samples. For this purpose, the thermogravimetric analysis (TGA) was performed. As an example, the TGA data corresponding to samples P1, P10 and P11 is displayed in Figure 2. The first stage of the TG curve is the degradation, which occurred at temperatures ranging from 50 to 110 °C approximately and corresponds to the removal of light hydrocarbons (such as aldehydes, alcohols and carboxylic acids) as well as moisture content in the oil. This also indicated that temperatures lower than 100 °C; the volatilization absorbed a great deal of heat [38-39]. The second stage corresponding to the elimination of the volatiles is in a temperature range between 110 °C and 800 °C approximately. The last stage observed in thermogravimetric analysis (oxygen input) corresponds to the ash content [40]. In Figure 2 it can be seen that the TGA of the represented samples were not present significant changes in their trend. However, the curve corresponding to a temperature of 550 °C is slightly advanced with respect to the other two curves. This can be due to the fact that there are compounds that volatilize at a lower temperature. The same applies to non-represented samples.

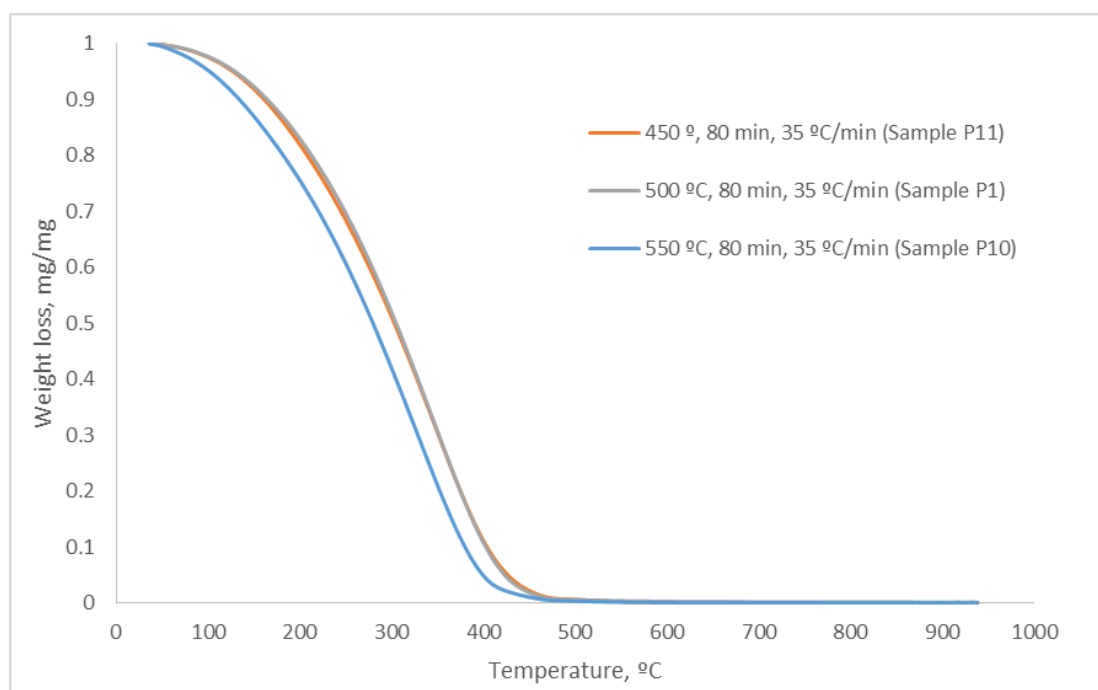


Figure 2: Thermogravimetry analysis of oil (samples P11, P1 and P10)

3.2.3 Water and carbon residue content

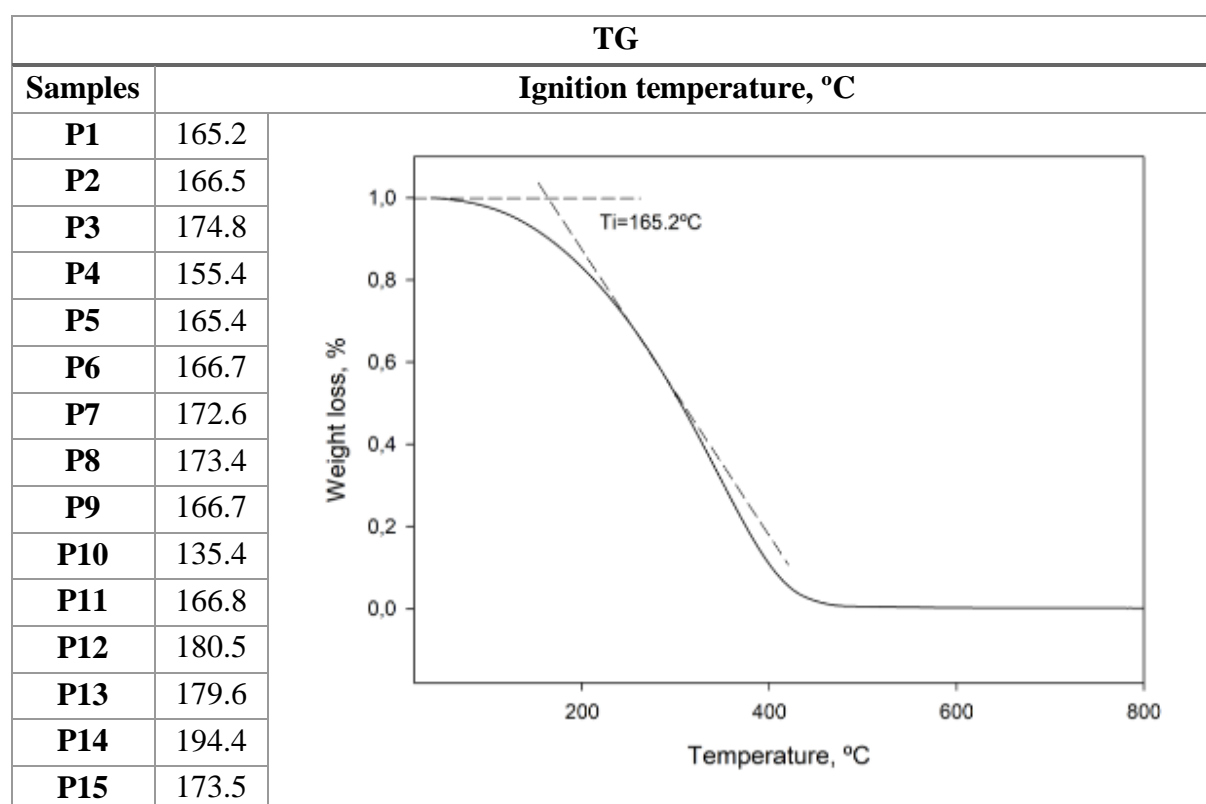
The water content of all the samples is between 1.65 % for sample P12 and 4.8 % of the sample P10 (Table 3). There is no relationship between the operating conditions and the water content of the obtained oil.

The content of carbon residue is zero in all the samples analysed.

3.2.4 Ignition temperature

TG graph is used to determine the ignition temperature T_i as it can be seen in Table 4 by the method of tangents as indicated in section 2.3.4. The ignition temperature of this study ranges from 135 °C to 194 °C. The lowest ignition temperature, 135 °C, corresponds to sample P10 (550 °C, 35 °C/min and 80 min) and the sample with the highest ignition temperature, 194 °C, corresponds to sample P14 (500 °C, 35 °C/min and 120 min). No references have been found on the ignition temperature for waste similar to the one analyzed in this work.

Table 4: Thermogravimetry analysis and ignition temperature of oil samples obtained by pyrolysis.



3.2.5 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The melting points of the samples are obtained from DSC curves. Table 5 shows the DSC curve of one of the analysed samples and the results of all the samples. The results indicate the presence of a typical exothermic peak in the range of 25 °C to 75 °C for all samples. The melting points of the samples studied in this work range from 43.22 °C to 57.54 °C. The lowest melting point, 43.22 °C, corresponds to sample P1 (500 °C, 35 °C/min and 80 min) and the sample with the highest melting point, 57.54 °C, corresponds to sample P14 (500 °C, 35 °C/min

and 120 min). Other researchers such as Ahmad et al. [7] determined a melting point of 62.2 °C for a polyethylene waste.

Table 5: Differential Scanning Calorimetry and melting point of oil samples obtained by pyrolysis.

DSC	
Samples	Melting point, °C
P1	43.22
P2	43.55
P3	51.27
P4	49.25
P5	51.85
P6	51.26
P7	54.34
P8	55.90
P9	51.73
P10	45.91
P11	52.57
P12	53.18
P13	52.85
P14	57.54
P15	55.56

3.2.6 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis

As an example, the results obtained after oil sample (P1) analysis by FTIR are shown in Table 6. The characteristics of FTIR for the rest of samples did not present significant differences. Some characteristic peaks could be observed through the FTIR oil spectrum that determines the presence of alkane and alkyne groups. In this FTIR analysis the following functional groups were found: C-H stretching at 2917.32 cm^{-1} , C=C stretching at 2849.18 cm^{-1} , 1641.53 cm^{-1} and 1462.57 cm^{-1} ; C-H scissoring and bending at 1377.73 cm^{-1} , C-H out-of-plane bending at 909.05 cm^{-1} and, finally, a C-H bend at 719.49 cm^{-1} . Other studies such as Kumar, [41] performed an FTIR analysis of oil from high density polyethylene and Sarker et al. [42] performed an FTIR analysis of oil from plastic waste; both studies obtained results very similar to those obtained in this work.

Table 6: FTIR assignments of oil (Sample P1) obtained by pyrolysis.

Oil of PE			
Wavelength, cm^{-1}	Absorbance	Group	Compound
2917.32	0.1493	C-H stretching	Alkane
2849.18	0.1136	C-H stretching	Alkane
1641.53	0.0144	C=C stretching	Alkene/ fingerprint region
1462.57	0.0521	C=C stretching	Alkene/ fingerprint region
1377.73	0.0209	C-H Scissoring and Bending	Alkane
909.05	0.0403	C-H out-of-plane bending	Alkene
719.49	0.0523	C-H bend	Alkenes Bands

Table 7 shows the FTIR of a commercial gasoline and diesel which were made in the laboratory. The peaks observed in the FTIR of the oil sample are similar to those obtained in commercial diesel, while gasoline has a greater number of peaks.

Table 7: FTIR assignments of diesel and gasoline.

DIESEL			
Wavelength, cm⁻¹	Absorbance	Group	Compound
2953.95	0.1238	C-H stretching	Alkane
2922.06	0.2187	C-H stretching	Alkane
2853.35	0.1361	C-H stretching	Alkane
1457.52	0.0896	C=C stretching	Alkene/ fingerprint region
1377.04	0.0511	C-H Scissoring and Bending	Alkane
722.41	0.0299	C-H bend	Alkenes Bands
GASOLINE			
Wavelength, cm⁻¹	Absorbance	Group	Compound
2957.38	0.0677	C-H stretching	Alkane
2925.35	0.0646	C-H stretching	Alkane
2871.09	0.0406	C-H stretching	Alkane
1607.52	0.0294	-	-
1454.49	0.0653	C=C stretching	Alkene/fingerprint region
1377.23	0.0396	C-H Scissoring and Bending	Alkane
1037.79	0.0249		Secondary Cyclic Alcohol
805.93	0.0513	-	-
795.24	0.0427	-	-
768.27	0.0761	-	-
742.14	0.0819	-	-
728.95	0.0604	C-H bend	Alkenes Bands

3.2.7 Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)

The GC-MS analysis of the oil obtained from waste film PE was done to check the composition of the oil. The chromatogram of oil corresponding to sample P1 is given in Figure 3 and the summary of the peaks is shown in Table 8. The GC-MS analysis for the rest of samples is similar. The components present in the sample are mostly 1-alkenes and n-alkanes in the range C7-C28. Some peaks of the chromatogram are not identified by the mass spectrum library used, but it has been determined that they correspond to C29-C34. A mean molecular weight of 286 g/mole for oil from polyethylene was obtained. The results obtained for the rest of the samples are very similar, not finding significant differences with the different operating conditions in which they have been obtained. Authors such as Rahman et al. [43] and Soják et al. [44] obtained very similar results in their chromatograms.

Table 8: Identified compounds present in the oil (Sample P1).

Peak	Time (min)	Compound	Relative Area, %	Molecular weight
1	3.16	Cyclopentane (C7)	0.92	70
2	3.19	n-heptane (C7)	0.65	98
3	5.4	1-Octene (C8)	0.74	114
4	5.66	n-Octane (C8)	0.8	112
5	8.54	1-Nonene (C9)	0.9	128
6	8.81	n-Nonane (C9)	0.77	126
7	11.63	1-Decene (C10)	1.49	142
8	11.87	n-Decane (C10)	0.84	140
9	14.46	1-Undecene (C11)	1.37	156
10	14.69	n-Undecane (C11)	0.99	154
11	17.07	1-Dodecene (C12)	1.23	170
12	17.28	n-Dodecane (C12)	1.26	160
13	19.5	1-Tridecene (C13)	1.23	184
14	19.68	n-Tridecane (C13)	1.39	182
15	21.76	1-Tetradecene (C14)	1.42	198
16	21.93	n-Tetradecane (C14)	1.34	196
17	23.9	1-Pentadecene (C15)	1.35	212
18	24.04	n-Pentadecane (C15)	1.43	210
19	25.91	1-Hexadecene (C16)	1.26	226
20	26.05	n-Hexadecane (C16)	1.47	224
21	27.82	1-Heptadecene (C17)	1.2	240
22	27.95	n-Heptadecane (C17)	1.54	238
23	29.64	1-Octadecene (C18)	1.2	254
24	29.75	n-Octadecane (C18)	1.5	252
25	31.37	1-Nonadecene (C19)	1.49	268
26	31.47	n-Nonadecane (C19)	1.86	266
27	33.03	1-Eicosene (C20)	1.34	282
28	33.12	n-Eicosane (C20)	1.85	280
29	34.6	Heneicosene (C21)	<0.5	296
30	34.69	n-Heneicosane (C21)	3.43	294
31	36.12	1-Docosene (C22)	<0.5	310
32	36.2	n-Docosane (C22)	2.99	308
33	37.59	1-Tricosene (C23)	<0.5	324
34	37.66	n-Tricosane (C23)	3.63	322
35	38.98	1-Tretacosene (C24)	<0.5	338
36	39.05	n-Tretacosane (C24)	2.87	336
37	40.39	1-Pentacosene (C25)	3.13	352
38	40.4	n-Pentacosane (C25)	<0.5	350
39	41.65	1-Hexacosene (C26)	<0.5	366
40	41.7	n-Hexacosane (C26)	3.65	364
41	42.91	1-Heptacosene (C27)	<0.5	380
42	42.97	n-Heptacosane (C27)	3.35	378

43	44.15	1-Octacosene(C28)	<0.5	394
44	44.2	n-Octacosane (C28)	3.67	392
45	45.5	Not correctly identified C29	3.15	406
46	47.03	Not correctly identified C30	2.99	420
47	48.89	Not correctly identified C31	6.48	434
48	49.93	Not correctly identified C32	10.59	448
49	50.88	Not correctly identified C33	3.19	462
50	52.58	Not correctly identified C34	1.88	476

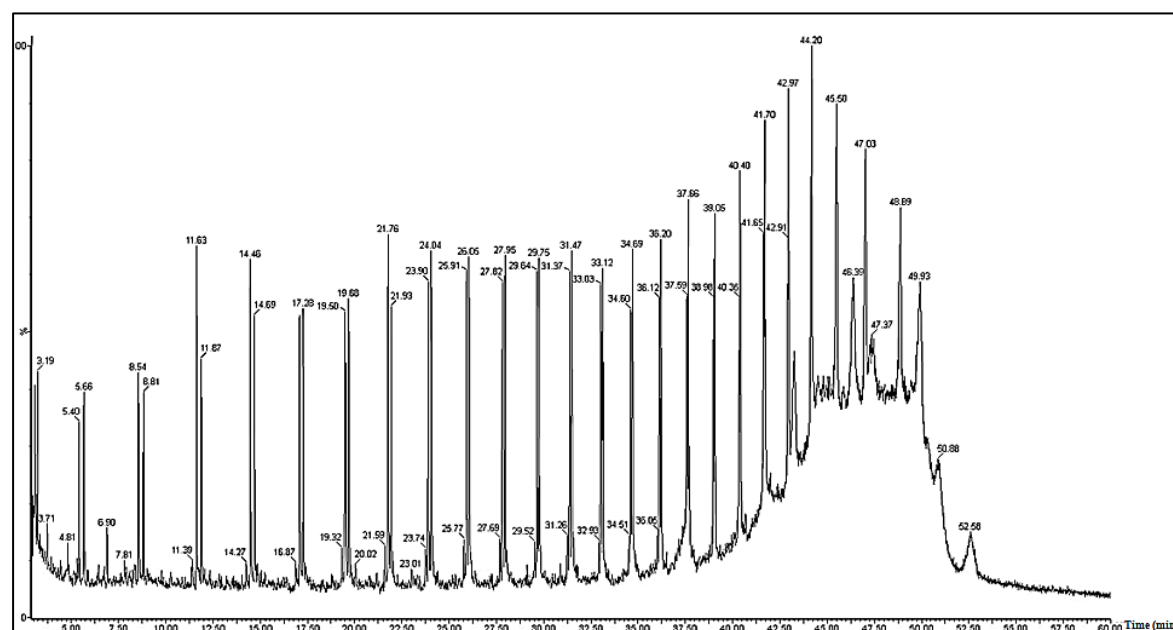


Figure 3: GC-MS chromatogram of oil (sample P1)

In a previous work, the authors have determined the optimal conditions to carry out the pyrolysis process (temperature, residence time and heating rate), in terms of higher calorific value of oil and liquid fraction yield [5]. After observing the results obtained in the characterization of the oil in this work, it can be seen that the quality of the oil does not vary depending on the operating conditions used in pyrolysis process.

Therefore, this paper works under optimum conditions of the pyrolysis process with the aim of obtaining maximum higher calorific value and maximum liquid fraction yield. In addition these conditions can be used to obtain a good quality fuel.

4. Conclusions

The objective of this research is to determine the quality of the oil samples obtained by pyrolysis under different operating conditions of plastic film obtained of municipal solid waste. In general, all oil samples showed similar physical and chemical properties. In addition, physical properties were very similar to those of commercial fuels such as diesel and gasoline. For example, oil samples obtained by pyrolysis showed mean pH value of 5.9, a density of 0.809 g/cm^3 , a specific gravity of 0.812, an API gravity of 42.85 and a cetane index of 74.07. However, viscosity of oil samples was relatively high in comparison with that of diesel and gasoline. Regarding to chemical properties, FTIR and GC-MS techniques found practically identical spectra of oil samples than those of commercial diesel fuel. Therefore, oil obtained by pyrolysis of plastic film could replace commercial fuels (mainly diesel) in future applications.

References

- [1] Nugroho, A.S., Rahmad, Chamim, M., Hidayah, F.N. Plastic waste as an alternative energy. AIP Conference Proceedings, 1977 (1) (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5043022>.
- [2] PlasticsEurope. Plastics – the Facts 2017: An analysis of European plastics production, demand and waste data. [[https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics the facts 2017 FINAL for website one page.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf)].
- [3] Mikata, N., Takeuchi, T., Hashimoto, S., Nishiyama, H. Research in thermal cracking properties of waste plastics. Nippon Steel Technical Report, 70 (1996) 45-53.
- [4] European Comissions, 2018. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy.
- [5] Quesada, L., Pérez, A., Godoy, G., Peula, F.J., Calero, M., Blázquez, G. Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different mathematical models. Energy Conversion and Management, 188 (2019) 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.03.054>
- [6] Miandad, R., Barakat, M.A., Rehan, M., Aburiazaiza, A.S., Ismail, I.M.I., Nizami, A.S. Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts. Waste Management, 69 (2017) 66-78. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.032>.
- [7] Ahmad, I., Khan, M.I., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K., Ahmad, W. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. International Journal of Green Energy, 12 (2014) 663-671. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.880146>.
- [8] Marcilla, A., Beltrán, M.I., Navarro, R. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. Applied Catalysis B: Environmental, 86 (2009) 78-86. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.026>.
- [9] Mastral, F.J., Esperanza, E., Garcia, P., Juste, M. Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor. Influence of the temperature and residence time. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63 (2002) 1-15. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00137](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00137).

[10] Bagri, R., Williams, P.T. Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63 (2001) 29-41. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00139-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00139-5).

[11] Onwudili, J.A., Insura, N., Williams, P.T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86 (2) (2009) 293-303. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.07.008>

[12] ASTM D-1298. Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.

[13] Tiab, D., Donaldson, E.C. Density, Specific Gravity, and API Gravity. *Petrophysics*, 2 (2004) 773.

[14] Gaurh, P., Pramanik, H. Production and characterization of pyrolysis oil using waste polyethylene in a semi batch reactor. *Indian Journal of Chemical Technology*, 25 (4) (2018) 336-344.

[15] ISO 4268:2018. Petroleum products -- Calculation of cetane index of middle-distillate fuels by the four variable equation.

[16] ASTM D6304. Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration.

[17] ISO 10370:2014. Petroleum products -- Determination of carbon residue -- Micro method.

[18] Tognotti, L., Malotti, A., Petarca, L., Zanelli, S. Measurement of ignition temperature of coal particles using a thermogravimetric technique. *Combustion Science and Technology* 44 (1-2) (1985) 15-28. <https://doi.org/10.1080/00102208508960290>.

[19] Lu, J.J., Chen, W.H. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. *Applied Energy*, 160 (2015) 49-57. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.026>

[20] Zhao, X., Zhan, L., Xie, B., Gao, B. Products derived from waste plastics (PC, HIPS, ABS, PP and PA6) via hydrothermal treatment: Characterization and potential applications. *Chemosphere*, 207 (2018) 742-752. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.156>.

[21] ISO 11357-3:2018. Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization.

[22] Solak, A., Rutkowski, P. The effect of clay catalyst on the chemical composition of bio-oil obtained by co-pyrolysis of cellulose and polyethylene. *Waste Management*, 34 (2014) 504–12. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.036>.

[23] Supramono, D., Lusiani, S. Improvement of bio-oil yield and quality in co-pyrolysis of corncobs and high density polyethylene in a fixed bed reactor at low heating rate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 162 (2016). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/162/1/012011>.

[24] Radovanovic, M., Venderbosch, R.H., Prins, W., Van Swaij, W.P.M. Some remarks on the viscosity measurement of pyrolysis liquids. *Biomass Bioenergy* 18 (2000) 209–222.

[25] Chen, W., Shi, S., Chen, M., Zhou, X. Fast co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene for high yields of alcohols and hydrocarbons. *Waste Management* 67 (2017) 155–162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.032>.

[26] Miskolczi, N., Ates, F. Thermo-catalytic co-pyrolysis of recovered heavy oil and municipal plastic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 117 (2016) 273–281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.11.005>.

[27] Janyalertadun, A., Santaweasuk, C., Sanongraj, S. Fuel production, performance, and emission of a CI engine using waste plastics oil. *World Journal of Engineering*, 14 (2) (2017) 114–120. <https://doi.org/10.1108/WJE-08-2016-0044>.

[28] Christensen, E., Yanowitz, J., Ratcliff, M., McCormick, R.L. Renewable oxygenate blending effects on gasoline properties. *Energy Fuels*, 25 (2011) 4723–33. <https://doi.org/10.1021/ef2010089>.

[29] Owusu, P.A., Banadda, N., Zziwa, A., Seay, J., Kiggundu, N. Reverse engineering of plastic waste into useful fuel products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 130 (2018) 285–293. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.12.020>.

[30] Khan, M. Z. H., Sultana, M., Al-Mamun, M. R., Hasan, M. R. Pyrolytic Waste Plastic Oil and Its Diesel Blend: Fuel Characterization. *Journal of Environmental and Public Health*, (2016) ID 7869080. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/7869080>.

- [31] Desai, S.B., Galage, C. K. Production and analysis of pyrolysis oil from waste plastic in Kolhapur city. *International Journal of Engineering Research and General Science*, 3 (2015) 590-5.
- [32] Flumignan, D.L., Boralle, N., Oliveira, J.E. Screening Brazilian commercial gasoline quality by hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopic fingerprintings and pattern-recognition multivariate chemometric analysis. *Talanta*, 82 (2010) 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.002>
- [33] Ofodile, S.E., Boisa, N., Obunwo, C.C., Frank, O.M. (2018). Characterisation of Oil Properties from a Niger Delta Crude. *Journal of Environmental and Analytical Toxicology*, 8(2).
- [34] Etim, A.O. (2018). Physicochemical properties of crude oil blends in akwa ibom state, Nigeria. *International Journal of Recent Scientific Research Research*, 9 (5), 26722-26729.
- [35] Babatunde, O., Boichenko, S., Topilnytsky, P., Romanchuk, V. (2017). Comparing physico-chemical properties of oil fields of nigeria and Ukraine. *Chemistry & chemical technology*, 11(2), 220-225.
- [36] Boumanchar, I., Chhiti, Y., Ezzahrae M'hamdi Alaoui, F., El Ouinani, A., Sahibed-Dine, A., Bentiss, F., Jama, C., Bensitel, M. Effect of materials mixture on the higher heating value: Case of biomass, biochar and municipal solid waste. *Waste Management*, 61 (2017) 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.012>.
- [37] Kunwar, B., Moser, B.R., Chandrasekaran, S.R., Rajagopalan, N., Sharma, B.K. Catalytic and thermal depolymerization of low value post-consumer high density polyethylene plastic. *Energy*, 111 (2016) 884–892. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.06.024>.
- [38] Zhang, M., Chen, H.P., Gao, Y., He, R.X., Yang, H.P., Wang, X.H., Zhang, S.H. Experimental study on bio-oil pyrolysis/gasification. *BioResources*, 5(1) (2010) 135-146.
- [39] Shawal, N.N., Murtala, A.M., Adilah, A., Usman, H.D. Identification of functional groups of sustainable bio-oil substrate and its potential for specialty chemicals source. *Advanced Materials Research*, 557–559 (2012) 1179–1185 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.557-559.1179>.
- [40] Mourad, A.H.I., Akkad, R.O., Soliman, A.A., Madkour, T.M. Characterisation of thermally treated and untreated polyethylene–polypropylene blends using DSC, TGA and IR

techniques. *Plastics Rubber and Composites*. 38 (2009) 265–278.
<http://dx.doi.org/10.1179/146580109X12473409436625>.

[41] Kumar, S. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28 (2011) 659-667.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322011000400011>.

[42] Sarker, M., Rashid, M., Molla, M., Rahman, M.S. Method of Converting Municipal Proportional Waste Plastics into Liquid Hydrocarbon Fuel by Using Activated Carbon. *International Journal of Materials and Chemistry*, 2(5) (2012) 208-217.
<https://doi.org/10.5923/j.ijmc.20120205.05>.

[43] Rahman, S., Hawboldt, K., Helleur, R., Macquarrie, S. Pyrolysis of waste plastic fish bags to useable fuel oil. Harris centre – MMSB waste Management Applied research fund. (2018).

[44] Soják, L., Kubinec, R., Jurdáková, H., Hájeková, E., Bajus, M. GC-MS of polyethylene and polypropylene thermal cracking products. *Petroleum and Coal*, 48(1) (2006) 1-14.

Artículo 3.

Quesada, L., Calero, M.*, Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Blázquez, G. (2020). Production of an alternative fuel by pyrolysis of plastic wastes mixtures. *Energy and fuels*, 34, 2, 1781-1790.

energy&fuels

pubs.acs.org/EF

Article

Production of an Alternative Fuel by Pyrolysis of Plastic Wastes Mixtures

Lucía Quesada, Mónica Calero,* María Ángeles Martín-Lara, Antonio Pérez, and Gabriel Blázquez



Cite This: *Energy Fuels* 2020, 34, 1781–1790



Read Online

ACCESS |



Metrics & More



Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: This paper tries to obtain an alternative liquid fuel from plastic waste from the fraction not collected selectively, through a pyrolysis process. The fuels obtained from three plastic wastes, polyethylene (PE), polypropylene (PP), and polystyrene (PS), and from binary mixtures (PE–PP and PE–PS) and a tertiary mixture (PE–PP–PS) were characterized. These plastic wastes are the most abundant in the fraction not collected selectively. Concretely, the polyethylene film comprises 43% of total plastic of this fraction. The plastic mixtures have been chosen according to the composition of the plastic in this fraction. Liquid fuel from the polyethylene film had very similar characteristics to commercial fuels, in particular, diesel, but had a very high viscosity and a waxy appearance. Liquid fuel from polystyrene had a very fluid appearance, but possessed a large number of aromatic compounds, being useful for the synthesis of basic chemical products. The liquid obtained from polypropylene has a semiwaxy appearance and a large number of olefins. Finally, the mixtures of these wastes produced intermediate characteristics. The viscosity and waxy aspect increases when the quantity of polyethylene increases, while fluidity and the quantity of aromatic compounds also increase when the quantity of polystyrene increases.

INDICIOS DE CALIDAD

Categoría	Cuartil
Chemical Engineering (miscellaneous)	Q1
Energy Engineering and Power Technology	Q1
Fuel Technology	Q1

Abstract

This paper tries to obtain an alternative liquid fuel from plastic waste from the fraction not collected selectively, through a pyrolysis process. The fuels obtained from three plastic wastes, polyethylene (PE), polypropylene (PP) and polystyrene (PS), and from binary mixtures (PE-PP and PE-PS) and tertiary mixture (PE-PP-PS) were characterized. These plastic wastes are the most abundant in the fraction not collected selectively. Concretely polyethylene film comprises 43 % of total plastic of this fraction. The plastic mixtures have been chosen according to the composition of the plastic in this fraction. Liquid fuel from polyethylene film had very similar characteristics to commercial fuels, in particular diesel, but had a very high viscosity and a waxy appearance. Liquid fuel from polystyrene had a very fluid appearance, but possessed a large amount of aromatic compounds, being useful for the synthesis of basic chemical products. The liquid obtained from polypropylene has a semi-waxy appearance and a large quantity of olefins. Finally, the mixtures of these wastes produced intermediate characteristics. The viscosity and waxy aspect increases when the quantity of polyethylene increases, while fluidity and the quantity of aromatic compounds also increases when the quantity of polystyrene increases.

Keywords: plastic wastes; plastic pyrolysis; liquid fuel; characterization; waste recycling; municipal solid waste

1. Introduction

Plastics have played a fundamental role in people's lives for more than 50 years. It has allowed the development of numerous innovations in sectors such as construction, health, automotive and packaging, among others. Humanity is totally dependent on plastic materials. The production of these materials are based primarily on the use of raw materials of fossil origin, being the plastics sector responsible for 6% of global oil consumption [1]. But these quantities are growing, and plastics will be expected to account for 20% of oil consumption by 2050, according to various estimates [2]. In short, current society is drastically dependent on a non-renewable resource and faces environmental problems. Also, the excessive increase in the production and use of plastic materials leads to an increase in the amount of waste generated [3-4].

Most commonly used plastics or commodity plastics are the most frequently consumed in a wide range of applications, due to their low price and their good properties. They includes polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS) and polyvinyl chloride (PVC). In Europe polyethylene is the most used plastic with 29.8%, followed by polypropylene with 19.3% and polystyrene with 6.7%, in Europe [1].

The generation of municipal solid waste (MSW) obviously depends on the socioeconomic level of the country, growing as regions become urbanized. It is estimated that waste generation will increase from 2.01 billion tonnes in 2016 to 3.40 billion tonnes in 2050. In such a way that approximately 33% of this waste is mismanaged globally today [5].

In 2016, 27.1 million tonnes of plastic waste were collected through official schemes in Europe in order to be treated, 27.3% of this waste went to landfill, 31.1% to recycling and the rest of waste were energy recovery, but these recycling rates worsen in the case of Spain, since around 50% of this waste is dumped in landfill [1]. According to Cicloplast [6], plastic recycling in Spain increased at the beginning of the year 2000 and average of 13% per year until 2007, when it began to decrease and did not grow again until 2010. In 2014 the recycling rate was 5% higher than in 2013, and the trend seems to be positive in the following years. A total of 733000 tonnes of plastic was recycled in Spain in 2014. The high demand for plastic materials inevitably leads to the production of waste. A large proportion of this fraction is found in MSW [7], and although a part is collected selectively, another large part of this fraction is presented in the organic-rest fraction (residual fraction from the domestic sector that is obtained once the selective collections had been carried out) [8]. It is necessary to treat this fraction, both for its

economic value and to avoid damage to the environment. Society is faced with a problem of large quantities of plastic waste, which has an important value as a resource and currently, it is not being exploited.

The fraction not collected selectively is destined for treatment plant, with the aim of carrying out a mechanical and biological treatment. The rejected of this fraction can be subjected to energy recovery or incineration, in the best of cases, always depending on the type of plant. In other plants, a significant amount of this rejected is usually deposited in landfill due to poor management. There is a problem of discharge in terms of this fraction, in addition to the fact that, as it is not recycled properly, this fraction contains a large quantity of recoverable materials that are not used [9-10].

A pyrolysis process will be carried out to treat this fraction. The main objective of pyrolysis is to obtain products with characteristics similar to conventional fuels. Numerous authors have investigated the pyrolysis of plastic wastes as separated polymers [11-14] and mixtures [15-17]. But few articles had focused on plastic products that come from municipal solid waste and have not been selectively collected [18].

The general objective of this work is to obtain an alternative liquid fuel by means of pyrolysis of polyethylene, polypropylene, polystyrene and mixtures of them from municipal solid waste that have not been selectively collected. Polyethylene, polypropylene and polystyrene materials were chosen because they are the most abundant polymers in the plastic fraction of municipal solid waste not collected selectively. Concretely, according to a recent analysis, the largest plastic material in this fraction is polyethylene film (43.66%); the second main polymer is PP (10.04%) and the third most abundant plastic is PS (5.69%) [19].

2. Materials and methods

2.1. Materials

In this work three different types of plastics waste provided by Ecocentral, a municipal waste treatment plant located in Granada (Spain) were used: polyethylene (PE), polypropylene (PP) and polystyrene (PS). In particular plastics correspond to the fraction that had not been collected selectively. In Spain there is a container to store fraction that has not been collected selectively, where a large quantity of plastic waste is found [19]. Since this type of plastic waste is not collected in a specific container, so this material has a high moisture and dirt content, making its processing more complicated [19]. In the Ecocentral plant these three fractions are

mechanically pre-treated to separate one plastic type from others to facilitate subsequent recycling.

To better understand the behavior of the waste mixed plastics during the pyrolysis and whether different compositions can lead to different products, a total of 12 samples were tested and reported in Table 1. Each fraction (PE, PP and PS) were studied, unmixed and mixed. The three fractions were mixed in higher proportions for PE film (50%, 70% and 90%) because it is the most interesting fraction as indicated above. Also, mixtures PE-PP and PE-PS in different proportions (25%, 50% and 75% of PE), were studied.

Table 1: Experiments and nomenclature used in the work.

Experiment	PE, %	PP, %	PS, %
E1	100	0	0
E2	0	100	0
E3	25	75	0
E4	50	50	0
E5	75	25	0
E6	0	0	100
E7	25	0	75
E8	50	0	50
E9	75	0	25
E10	90	5	5
E11	70	15	15
E12	50	25	25

2.2. Pyrolysis tests

Pyrolysis experimental tests were carried out in a fixed-bed batch reactor (Nabertherm). The reactor was loaded with about 40 grams of the plastic waste (the plastic was transformed into pellet for a better feeding to the reactor.). Afterwards, the reactor was purged with nitrogen (flow rate of 50 L/h). Then, the furnace was heated from room temperature to 773 K (average heating rate of 293 K/min) and kept at this temperature during 120 min. The condensable volatiles were collected as oil by condensation at 0 °C using ice-bath condensers. After the experiment, the reactor was cooled to room temperature under a constant purge of nitrogen gas and solid residues were collected from the reactor as char. The weight of oil and char were directly measured, and then the yields were calculated according to the following equations,

$$\eta_{oil} = \frac{Weight_{oil}}{Weight_{sample}} \cdot 100 \text{ Eq. (1)}$$

$$\eta_{char} = \frac{Weight_{char}}{Weight_{sample}} \cdot 100 \text{ Eq. (2)}$$

Where:

Weight_{oil}, final weight of oil

Weight_{sample}, initial weight of polymer

Weight_{char}, final weight of char

2.3 Physicochemical characterization of the liquid product (oil)

Different types of characterization techniques were applied to characterizing the oil of the pyrolysis. The determined characteristics and the analytical methods used are reported in Table 2.

Table 2: Techniques used in oil characterization.

Properties	Standards / Analysis methods
Water content (wt, %)	Karl Fischer volumetric titration, ASTM 203
CHNSO content (wt, %)	Elemental Analyzer (Perkin Elmer Series, Model 2400). Oxygen was obtained by difference
Density (kg/dm ³)	Archimedes' Principle (Ohaus's density kit)
Viscosity (cSt)	ASTM D445 and Malvern Kinexus Rheometer using a flat plate of 20 mm diameter
pH	pH-meter (HANNA instruments)
American Petroleum Institute (API) gravity	ASTM D1298
Cetane index	UNE-EN ISO 4264
Distillation curve	ASTM D86
Boiling temperature	Stedile et al. [20]
Flash point	Hristova and Tchaoushev [21]
High heating value (HHV) (MJ/kg)	Dulong equation $HHV = 8140 * C + 34400 * \left[H - \frac{O}{8} \right] + 2220 * S$ C, H, O and S are the mass percentages of carbon, hydrogen, oxygen and sulphide
Melting temperature	UNE-EN ISO 11357-3

2.4 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of oil

In order to determine the main functional groups of the composed oil samples, the FTIR spectra of different oil samples were recorded between 4000 and 400 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} wavenumber using a spectrophotometer Perkin-Elmer, model Spectrum-65. This method is suitable for identifying pure organic and inorganic compounds, although for qualitative and semi-quantitative determinations.

2.5 Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) analysis of oil

The oil samples were characterized by gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS). The analyses were performed using a high-resolution gas chromatograph model 7890 A from Agilent (USA) coupled to a triple-quadrupole mass spectrometer model Quattro microGC from Waters (USA). The main objective of this technique was to identify the components of oil obtained from pyrolysis.

The GC injector and transfer line temperature were set at 523 K and the injector operated in split mode. The carrier gas was helium with a constant flow of 1 ml/min. A polar phase ZB-5MS capillary column, Phenomenex (USA), (30 m x 0.25 mm, ID x 0.25 μm film) was used. The GC oven was programmed to hold at 313 K for 4 min, ramp at 279 K/min to 553 K and hold for 6 min. The MSD was operated under the following conditions: interface temperature, 523 K, full scan, 30 Da-650 Da and electron ionization energy, 70 eV. The identification of compounds was based on the National Institute of Standards and Technology (NIST) mass spectrum library.

3. Results and discussion

3.1. Oil and char production yields

The char and oil yields obtained for each of the tests carried out with the single materials plastics and their mixtures are shown in Figure 1. With respect to the solid fraction (char) it varies between approximately 1-8% (wt.), being 1.104% (wt.) for PP (100%) and 8.409% (wt.) for PP (25%)-PS (75%) mixture. The liquid fraction varies between 56.898% (wt.) for PP (100%) and 80.644% (wt.) for PS (100%). Authors such as Sharma et al. [22] studied the pyrolysis of HDPE, obtaining approximately 74% of liquid fraction a value very similar to that obtained in this paper (where for 100% PE (E1) test a 68.1% of liquid fraction was obtained). It is important make clear that the oil of test E1 is a mixture of liquid and wax at room temperature. Also, authors such as Ucar et al. [23] reported a liquid fraction yield of 56%

(practically equal to that obtained in the present paper). Other authors such as Williams and Staney [24] studied the pyrolysis of PS, obtaining approximately 71% of liquid fraction a value very similar to that obtained in this paper (where for 100% PS (E6) 80.65% of liquid fraction was determined). It is observed, at operating conditions used, mixtures containing PS provided a higher liquid fraction yield than oil samples of PP and PE. These results seem to indicate that the presence of PS in the sample favours the production of oil, while the presence of PP decreases it. Other authors studied thermal pyrolysis of plastic waste mixture, but obtained lower yields than those presented in this work, for example Papuga et al. [25] investigated about PE-PP mixtures, where it obtained a liquid fraction yield of 28.8% or Grause et al. [26] studied mixtures of polyolefins +PS+PET obtaining a liquid fraction yield of approximately 45%. Next, the properties of all the liquids obtained were analysed to determine the effect of the presence of these plastics.

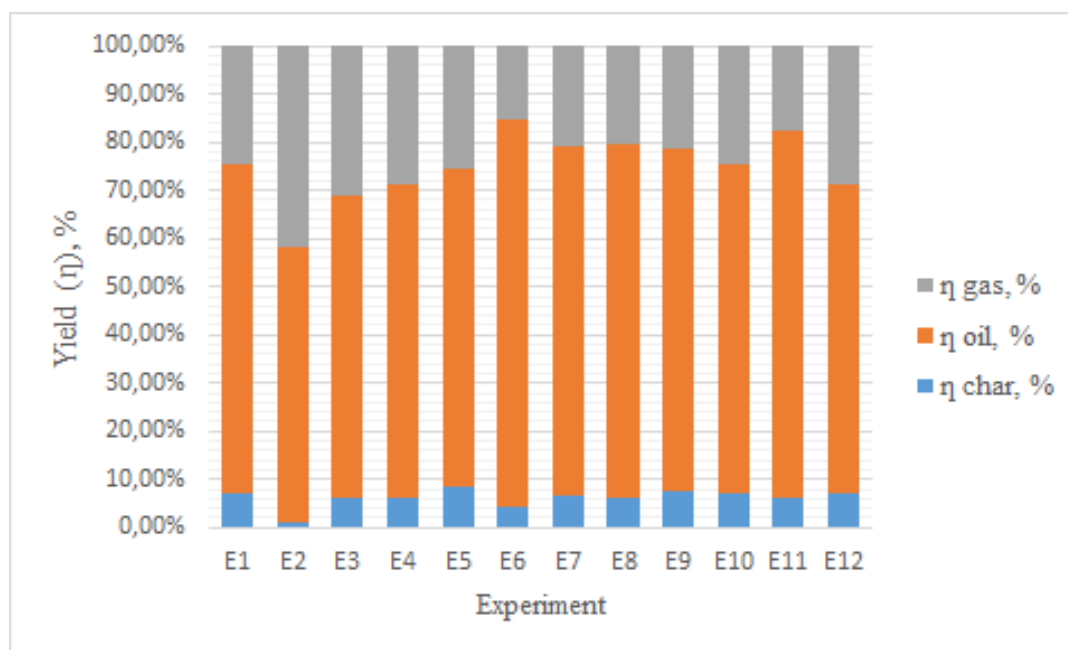


Figure 1: Yield of the liquid (oil) and solid fraction (char) of pyrolysis experiments.

3.2 Physicochemical characterization of oil

The main differences with respect to the aspect of the oil samples were their colour and texture. The oil samples from PE and PP were light brown, while those from PS were dark brown. The PE oil was a more semi-solid material which had a waxy aspect, while the PS oil samples were totally liquid and finally the PP oil had an intermediate texture between PE and PS, being this semi-liquid.

The results of the water content, CNHSO content, density, API gravity and HHV are presented in Table 3. The water content in none of the samples was not exceed 8%, this ranges from 1.83% for 100% PE to 7.74% for 100% PP. The carbon content present in oil from PE, PP and PS varied between 76.36 % and 83.29 %. The content of hydrogen varied between 13.38 % and 15.99 %. The nitrogen content varied between 0.02 % and 0.34 % and all samples were not containing sulphur. With regard to oxygen content showed significant variations from 1.06 % in PE (100%) to 9.77 % in PP (100%). Authors such as Hariram et al. [27] determined the elemental analysis of oil from plastic waste, which had 83.58 % carbon content, 10.31 % hydrogen content, 0.17 % nitrogen content, 0.41 % sulphur content and 5.43 % oxygen content.

The density of oil samples ranges from 0.787 g/cm³ for PP (100%) to 0.939 g/cm³ for PS (100%). It is observed that the lowest densities correspond to the PP samples while the highest densities correspond to the PS samples, as long as the PE (100%) has an intermediate density of 0.821 g/cm³. On the one hand, the density values for PE and PP blends are similar to those of conventional fuels such as diesel (0.807 g/cm³) or gasoline (0.780 g/cm³) [28]. On the other hand, the density of PS is somewhat higher than conventional fuels. Authors such as Owusu et al. [29] obtained very similar values for HDPE, PP and PS were 0.796 g/cm³, 0.786 g/cm³, and 0.894 g/cm³, respectively.

API gravity for PE (100%) was 40.2 for PP (100%) was 47.6 and for PS (100%) was 18.8. According to Tiab and Donaldson, [30], mixtures composed of PP, PE and PS belongs to light oil (API > 31.1), with the exception of PS (100%) which corresponds to heavy oil (API < 22.3). Ahmad et al. [28] determined API gravity for certain conventional fuels, obtaining an API gravity of 55 for gasoline and an API gravity of 38 for diesel.

The high calorific value of PE, PP, PS and the mixtures of these were all above 43 MJ/kg and were considered high for energy utilization. The high calorific values ranged from 43.88 MJ/kg to 50.39 MJ/kg. According to Ahmad et al. [28], the calculated high calorific value for both HDPE and PP were above 40 MJ/kg. Other authors such as Blazso, [31] determined high calorific value of PS obtaining a value of 43 MJ/kg. Other authors such as Mohanraj et al. [32] obtained a high calorific value of plastic waste oil of 45.46 MJ/kg. It should be noted that the values of high calorific value were very similar to those obtained for commercial fuels. For example Ramesha et al. [33] determined that the high calorific value of diesel was 45.14 MJ/kg.

Table 3: Physicochemical characterization of oil samples.

Samples	Water content (wt, %)	C (wt, %)	H (wt, %)	N (wt, %)	O (wt, %)	Density, g/cm ³	API gravity	HHV MJ/kg
E1	1.83	83.19	15.60	0.15	1.06	0.821	40.2	50.39
E2	7.74	76.36	13.77	0.1	9.77	0.787	47.6	43.88
E3	3.49	78.16	14.02	0.23	7.59	0.795	46.0	45.24
E4	2.71	81.08	14.63	0.04	4.25	0.798	45.3	47.70
E5	3.18	81.55	14.65	0.03	3.77	0.817	41.3	47.98
E6	2.54	83.29	15.57	0.06	1.08	0.939	18.8	50.37
E7	1.93	81.26	15.29	0.26	3.25	0.869	30.9	48.88
E8	3.27	80.29	15.99	0.21	3.51	0.860	32.6	49.52
E9	4.18	81.73	13.38	0.02	4.87	0.828	38.8	46.03
E10	3.08	79.66	14.13	0.1	6.11	0.813	42.2	46.17
E11	5.01	82.19	14.12	0.12	3.57	0.818	41.0	47.47
E12	4.35	81.95	13.68	0.34	4.03	0.830	38.4	46.68

Table 4 shows the viscosity values of oil samples. Oil derived from PE (100%) showed a very high viscosity as the sample was waxes (381.55 cst at 318 K). The viscosity values of PP (100%) varied from 3.091 cst at a temperature of 318 K to 2.086 cst at a temperature of 333 K. The viscosity values of oil obtained from PS (100%) varied from 1.453 cst at a temperature of 318 K to 1.197 cst at a temperature of 333 K. These values were very similar to those obtained by Sharuddin et al. [34] who determined a kinematic viscosity of 4.09 cst for PP at a temperature of 313 K and a kinematic viscosity of 1.40 cst for PS at a temperature of 323 K. The results obtained from both pure PP and PS oil were similar to those of commercial fuels. For example, Mohanraj et al. [32] presents a kinematic viscosity value of diesel at 313 K of 2.52 cst.

Table 4: Kinematic viscosity of oil from pyrolysis of 100 % PE, 100 % PP and 100 % PS.

T, K	Kinematic viscosity, cst		
	100% PE (E1)	100% PP (E2)	100% PS (E6)
318	381.55	3.09	1.45
323	110.56	2.51	1.38
328	76.05	2.32	1.34
333	65.06	2.09	1.20

The cetane index of PE was 73.1, for the PP was 61.1 and for the PS was 33.87. Authors such as Owusu et al. [29] obtained values similar to those obtained in this research, a cetane index of 46 for HDPE and 63 for PP. Other authors such as Kumar and Singh, [35] determined a HDPE cetane index of 61.

The distillate curves for oils from 100% PE (E1), 100% PP (E2) and 100% PS (E6) are shown in Figure 2. It is observed how the behaviour of oil from PE and PP were similar among themselves, while PS had a different behaviour. The total pyrolysis oil can render various transportation fuel products, namely naphtha, diesel and wax, of different boiling point ranges, which are set out below:

- Light liquid fraction (0-170 °C) (Naphtha): PE, 25.90%; PP, 21.64%; PS, 60.00 %
- Medium liquid fraction (170-370 °C) (Diesel): PE, 37.56%; PP, 51.94; PS, 38.00%
- Heavy liquid fraction (>370 °C) (Wax): PE, 36.56%; PP, 26.41%; PS, 2.00%

These results were similar to those obtained by other authors such as Bezergianni et al. [36]. Also, these results were consistent with what has been indicated in the article in terms of e.g. viscosity, cetane index wax content, etc.).

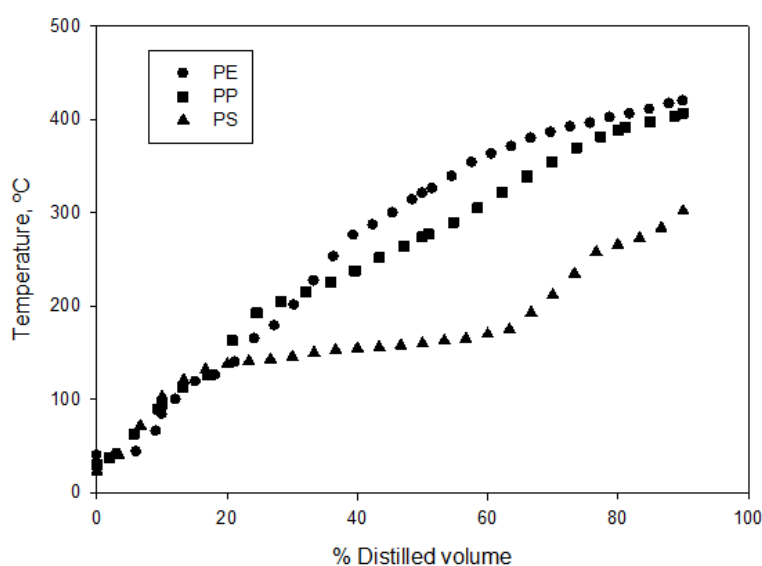


Figure 2: Distillation curves for oils from 100% PE (E1), 100% PP (E2) and 100% PS (E6).

Boiling temperature and flash point of oil samples E1 (100% PE), E2 (100% PP) and E3 (100% PS) are shown in Table 5. From the distillation curve data the boiling temperature values were calculated [20], these values can vary over a wide range (i.e from 423 K to 623 K). The oil obtained from 100% PS (E6) is the one with the lowest boiling temperature value,

459.03 K while the oil obtained from 100% PE (E1) has the highest value, 557.89 K, these values are similar to those obtained by authors such as Walendziewski [37].

Flash point values followed the same behaviour as boiling temperatures. Flash point range varies from 328.41 K (oil from 100% PS) to 395.93 K (oil from 100% PE). Others authors such as Miskolczi et al. [38], who determined the flash point for the oil coming from PE obtaining a value of 363 K very similar to the one obtained in this paper.

Table 5: Boiling temperature and flash point of oil samples.

Samples	Boiling temperature, K	Flash point, K
E1	557.89	395.93
E2	545.89	387.73
E6	459.03	328.41

With respect to pH, the pH of the oil was found to range from 4.69 to 6.00, with the lowest pH values for samples containing PS, which shows that the oil is acidic in nature. The oil obtained from the pyrolysis of plastic waste is less acidic than the oil obtained from the pyrolysis of biomass, so it provides better properties for use as a fuel [39].

The TGA data corresponding to resin (100% PE, 100% PP and 100% PS) are showed in Figure 3.A. The TGA data corresponding to all oil samples (E1-E12) are displayed in Figure 3.B. The first stage of the TG curve happened at temperatures ranging from 323 to 383 K approximately and corresponds to the removal of light hydrocarbons (such as aldehydes, alcohols and carboxylic acids) as well as water content in the oil. This stage corresponded in a weight loss range of 2.32 % for 100 % PE and 14.8 % for 100 % PS. The second stage corresponding to the elimination of the volatiles is in a temperature range between 383 and 1073 K approximately. This stage corresponded to a majority weight loss, which varies from 83.26 % for 75 % PS-25 % PE to 97.68% for 100 % PE. The last stage observed in thermogravimetric analysis (oxygen input) corresponds to the ash content, which was less than 0.32 %.

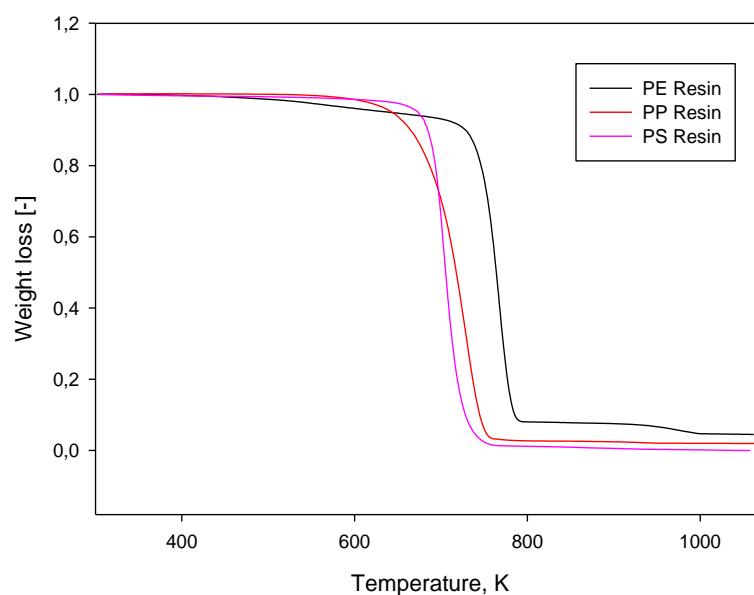


Figure 3.A: Thermogravimetry analysis of resins (100% PE, 100% PP and 100% PS).

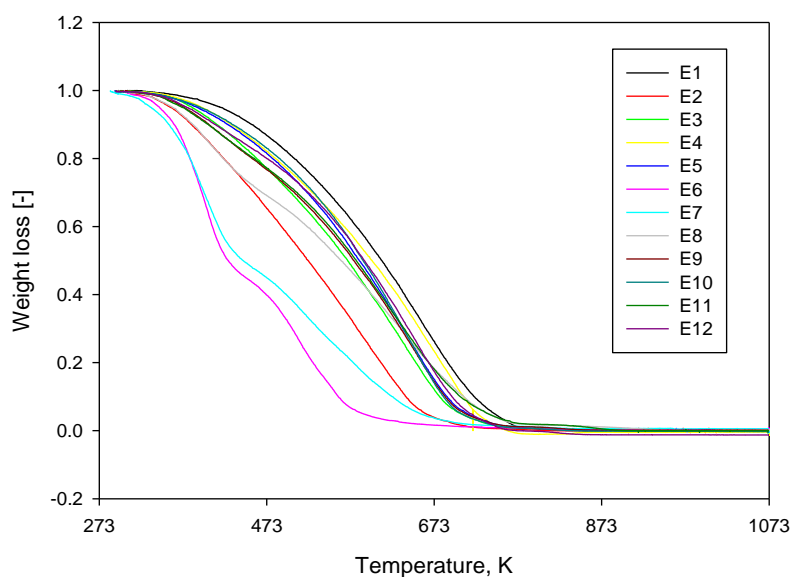


Figure 3.B: Thermogravimetry analysis of oil samples (E1-E12)

It was observed that almost all the samples have the same behaviour except for the TG curves which had a higher PS content; this is due to the fact that this compound decomposes at lower temperatures than PE and PP oil. Due to this fact in the first stage of the TG of oil samples with a higher PS content, an appreciable amount of volatiles is lost.

Table 6 shows the exothermic peaks determined from DSC. For PE and PP samples, it can be determined that this peak corresponds to the melting point. In the case of 100 % PE the melting point was 313.17 K and 100 % PP was 315.09 K. But in the case of the oil samples

derived from pyrolysis of PS were practically liquid so this exothermic peak did not determine a melting point, if not an evaporation point, the oil from 100 % PS sample had an evaporation point between 411.82 K and 430.17 K.

As for the samples of the mixtures, for example the oil from PP-PE mixtures had two melting points as they were different compounds, in the case of 50% PP-50% PE they were 316.87 K and 328.36 K.

As for the mixtures of PS-PE also present two exothermic peaks, the first was due to the melting point of the PE while the second exothermic peak corresponded to the evaporation point of the PS. For example the samples 50 % PS-50% PE was at 316.22 K and 408.54 K.

Table 6: Differential Scanning Calorimetry, melting point or evaporation point of oil samples.

			DSC
Samples	Melting point, K	Evaporation point, K	<div style="text-align: center;">90% PE, 5%PP and 5% PS</div>
E1	313.17	-	
E2	315.09	-	
E3	315.39-322.02	-	
E4	316.87-328.36	-	
E5	319.03	-	
E6		430.17	
E7	314.89	417.39	
E8	316.22	408.54	
E9	317.05	414.18	
E10	321.41	-	
E11	310.59	-	
E12	310.80	-	

3.3. Oil characterization using FTIR

The results obtained after oil sample of PE, PP and PS analysis by FTIR are shown in Table 7. Some characteristic peaks could be observed through the FTIR oil spectrum that determines the presence of alkane and alkene groups and also in the PS there were aromatic compounds.

Table 7: FTIR assignments of oil from 100% PE, 100% PP and 100% PS.

100% PE (E1)			
Wavelength, cm⁻¹	Absorbance	Compound	Group
2955.57	0.0686	Alkanes	C-CH ₃
2916.63	0.0344	Alkanes	C-CH ₃
2848.92	0.2600	Alkanes	C-CH ₃
1729.60	0.0051	Carbonyl group	C=O
1641.64	0.0150	Alkene/ fingerprint region	C=C stretching
1462.77	0.0945	Alkene/ fingerprint region	C=C stretching
1419.40	0.0122	Calcium carbonate	CaCO ₃
1377.56	0.0266	Alkanes	C-H scissoring and bending
991.39	0.0241	Alkenes	CH=CH-trans
909.04	0.0664	Alkenes	C-H out-of-plane bending
895.22	0.0148	Peroxides	C-O-O-C
729.33	0.0664	Alkenes	CH=CH-cis
719.49	0.0889	Alkenes Bands	C-H bend
100% PP (E2)			
Wavelength, cm⁻¹	Absorbance	Compound	Group
2955.44	0.0764	Alkanes	C-CH ₃
2922.40	0.1007	Alkanes	C-CH ₃
2870.78	0.0502	Alkanes	C-CH ₃
1649.47	0.0225	Alkene/ fingerprint region	C=C stretching
1456.76	0.0652	Alkanes	CH ₃ /CH ₂
1427.20	0.0152	Calcium carbonate	CaCO ₃
1376.99	0.0625	Alkanes	CH ₃
972.68	0.0209	Alkenes	C=CH ₂
887.10	0.0989	Peroxides	C-O-O-C
775.44	0.0302	Alkenes	CH=CH-trans
100% PS (E6)			
Wavelength, cm⁻¹	Absorbance	Compound	Group
3026.87	0.0269	Alkanes	C-CH ₃
2925.27	0.0334	Alkanes	C-CH ₃
1629.74	0.0431	Aromatic compounds	C=C Stretch
1601.06	0.0314	-	-
1575.48	0.0317	Alkanes	CH ₃
1494.19	0.0898	Alkanes	CH ₃
1449.20	0.0572	Alkanes	CH ₃ /CH ₂
1412.25	0.0328	Alkanes	CH ₃ /CH ₃
1202.19	0.0221	-	-
1082.51	0.0355	Alkenes	C=C Stretch
1020.29	0.0425	Alkenes	C=C Stretch
990.69	0.0945	Alkenes	CH=CH-trans
905.77	0.1470	Alkenes	CH=CH-trans
845.43	0.0231	Peroxides	C-O-O-C

774.88	0.2743	Alkenes	CH=CH-trans
730.74	0.0746	Alkenes	CH=CH-cis

In FTIR analysis of 100% PE the following functional groups were found: C-CH₃ at 2955.57-2848.92 cm⁻¹, C=O at 1730-1725 cm⁻¹, C=C at 1641.61-1462.77 cm⁻¹; CaCO₃ at 1420 cm⁻¹ C-H scissoring and bending at 1377.56 cm⁻¹; CH=CH trans at 991.39 cm⁻¹; C-H out of plane bending at 909.24 cm⁻¹; C-O-O-C at 890-820 cm⁻¹; CH=CH cis at 729.33 cm⁻¹ and C-H bend at 719.53 cm⁻¹.

In FTIR analysis of 100% PP the following functional groups were found: C-CH₃ at 2955.44 -2922.4 cm⁻¹, C-CH₃ at 2870.78 cm⁻¹; C=C stretching at 1649.47 cm⁻¹; CH₃-CH₂ at 1456.76 cm⁻¹; CaCO₃ at 1420 cm⁻¹; C-CH₃ at 1376.99 cm⁻¹; C=CH₂ at 972.68-887.1 cm⁻¹; ; C-O-O-C at 890-820 cm⁻¹ and, finally CH=CH-trans at 775.44 cm⁻¹. The results of both PE and PP oil indicated that these oils contained paraffinic and olefinic hydrocarbons and that no aromatic or oxygenated compounds were found. PP-PE mixtures all had the same peaks with different intensity, as shown in the Figure 4. Most of these peaks coincide with those obtained in the FTIR of PE and diesel [40], with the exception of the peaks at 972.68 and 887.1 cm⁻¹ which are only presented in the FTIR of the PP and oxygenated compounds C=O, CaCO₃ and C-O-O-C [41]. Other studies such as Ahmad et al. [28] performed an FTIR analysis of oil from PP, obtained results very similar to those obtained in this work.

In FTIR analysis of 100 % PS the following functional groups were found: C-CH₃ at 3026.87 -2925.27 cm⁻¹, C=C Stretch (Aromatic Compounds) at 1629.74 cm⁻¹; CH₃ at 1575.48-1494.19 cm⁻¹; CH₃-CH₂ at 1449.20-1412.25 cm⁻¹, C=C stretch at 1082.51-1020.29 cm⁻¹; C-O-O-C at 890-820 cm⁻¹; CH-CH-trans at 990.69-774.88 cm⁻¹ and, finally CH=CH-cis at 730.74 cm⁻¹. The FTIR peaks of the PS and PE presented significant differences as can be seen in Figure 4, since most of the peaks were not coincide. While PE is very similar to commercial fuels such as diesel [40], PS has a higher number of peaks and even aromatic compounds. With respect to the mixtures of PE-PS these presented peaks of both 100 % PS and 100% PE FTIR (Figure 4).

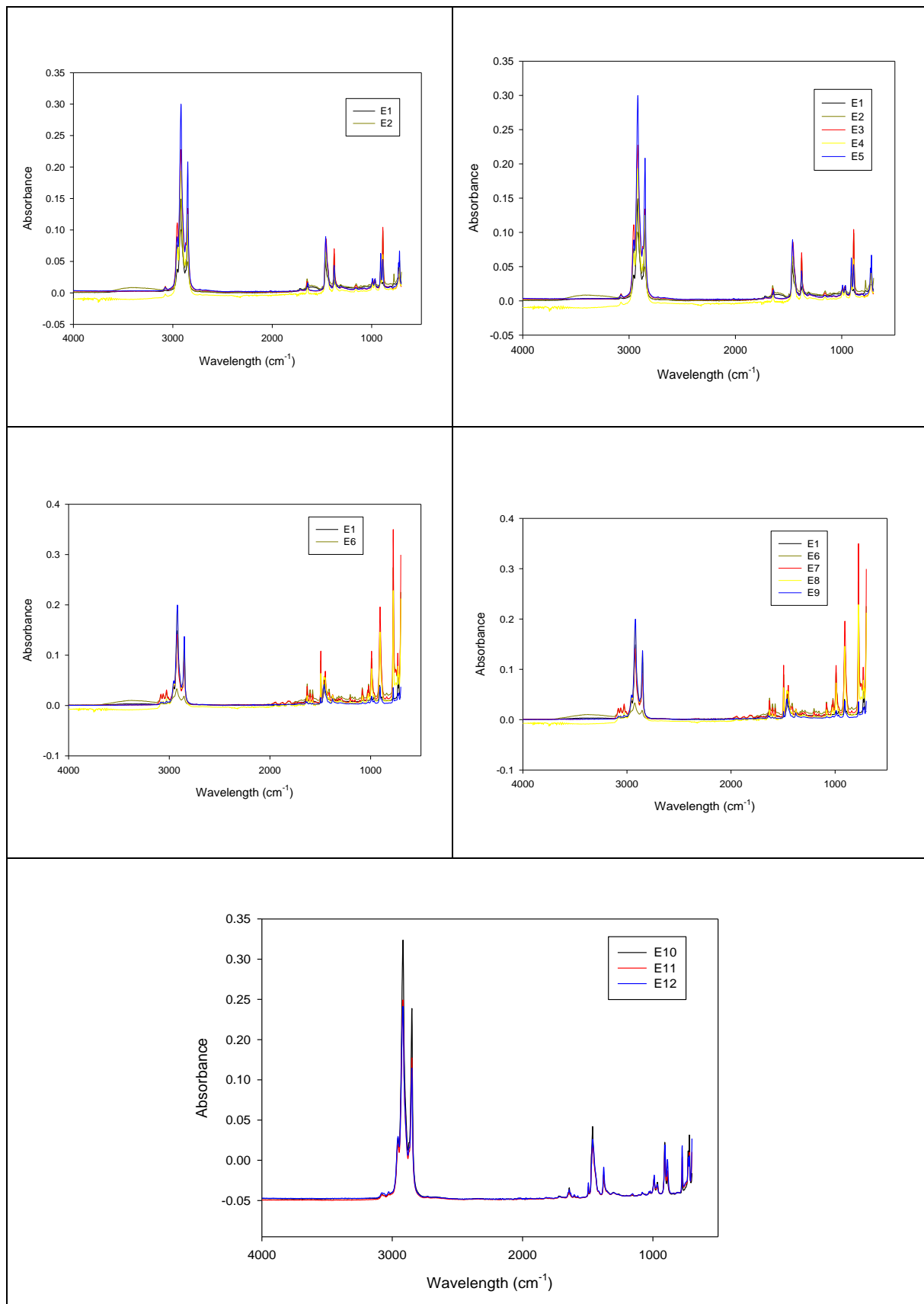


Figure 4: FTIR of binary (PE-PP) and (PE-PS) mixtures and tertiary (PE-PP-PS) mixtures.

3.4. Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) analysis of the oil

The GC-MS analysis of the oil obtained from waste 100% PE (E1), 100% PP (E2) and 100% PS (E6) was done to check the composition of the oil. The chromatogram of oil corresponding to PE (100%) is given in Figure 1-S and the summary of the peaks is shown in Table 8, the components present in the sample were mostly 1-alkenes and n-alkanes in the range C₇-C₃₅. This chromatography was practically identical to the chromatography performed by Rahman et al. [42], who determined that oil from polyethylene possessed n-alkenes and 1-alkenes compounds in the range C₄-C₂₈. In this work it was not possible to identify hydrocarbons in the range C₄-C₆ because it was necessary to use a solvent (chloroform), due to its waxy aspect.

Table 8: Identified compounds present in the oil from 100% PE (E1).

Peak	Time	Compound	Relative Area, %	Molecular weight
1	3.10	Cyclopentane (C ₇ H ₁₄)	0.71	70
2	3.24	n-heptane (C ₇ H ₁₆)	0.69	98
3	5.43	1-Octene (C ₈ H ₁₆)	0.87	114
4	5.68	n-Octane (C ₈ H ₁₈)	1.06	112
5	8.55	1-Nonene (C ₉ H ₁₈)	1.47	128
6	8.81	n-Nonane (C ₉ H ₂₀)	1.43	126
7	11.62	1-Decene (C ₁₀ H ₂₀)	2.90	142
8	11.87	n-Decane (C ₁₀ H ₂₂)	1.70	140
9	14.45	1-Undecene (C ₁₁ H ₂₂)	2.80	156
10	14.67	n-Undecane (C ₁₁ H ₂₄)	2.17	154
11	17.05	1-Dodecene (C ₁₂ H ₂₄)	2.61	170
12	17.25	n-Dodecane (C ₁₂ H ₂₄)	2.28	160
13	19.48	1-Tridecene (C ₁₃ H ₂₆)	2.85	184
14	19.66	n-Tridecane (C ₁₃ H ₂₈)	2.20	182
15	21.74	1-Tetradecene (C ₁₄ H ₂₈)	2.68	198
16	21.91	n-Tetradecane (C ₁₄ H ₃₀)	2.22	196
17	23.87	1-Pentadecene (C ₁₅ H ₃₀)	2.60	212
18	24.03	n-Pentadecane (C ₁₅ H ₃₂)	2.10	210
19	25.89	1-Hexadecene (C ₁₆ H ₃₂)	2.23	226
20	26.03	n-Hexadecane (C ₁₆ H ₃₄)	2.23	224
21	27.80	1-Heptadecene (C ₁₇ H ₃₄)	2.63	240
22	27.93	n-Heptadecane (C ₁₇ H ₃₆)	2.49	238
23	29.61	1-Octadecene (C ₁₈ H ₃₆)	2.51	254
24	29.74	n-Octadecane (C ₁₈ H ₃₈)	2.58	252
25	31.35	1-Nonadecene (C ₁₉ H ₃₈)	2.21	268
26	31.45	n-Nonadecane (C ₁₉ H ₄₀)	2.73	266
27	32.99	1-Eicosene (C ₂₀ H ₄₀)	2.27	282

28	33.10	n-Eicosane (C ₂₀ H ₄₂)	2.65	280
29	34.57	Heneicosene (C ₂₁ H ₄₂)	2.01	296
30	34.66	n-Heneicosane (C ₂₁ H ₄₄)	2.43	294
31	36.08	1-Docosene (C ₂₂ H ₄₄)	1.37	310
32	36.17	n-Docosane (C ₂₂ H ₄₆)	1.92	308
33	37.54	1-Tricosene (C ₂₃ H ₄₆)	1.16	324
34	37.62	n-Tricosane (C ₂₃ H ₄₈)	1.56	322
35	38.92	1-Tretacosene (C ₂₄ H ₄₈)	0.75	338
36	39.00	n-Tretacosane (C ₂₄ H ₅₀)	1.37	336
37	40.27	1-Pentacosene (C ₂₅ H ₅₀)	0.53	352
38	40.33	n-Pentacosane (C ₂₅ H ₅₂)	1.05	350
39	41.62	n-Hexacosane (C ₂₆ H ₅₄)	3.70	364
40	42.86	n-Heptacosane (C ₂₇ H ₅₆)	3.48	378
41	44.05	n-Octacosane (C ₂₈ H ₅₈)	3.34	392
42	45.22	n-Nonacosane (C ₂₉ H ₆₀)	2.93	408
43	46.34	n-Triacontane (C ₃₀ H ₆₂)	2.78	422
44	47.45	n-Hentriacontane (C ₃₁ H ₆₄)	2.43	436
45	48.60	n-Dotriacontane (C ₃₂ H ₆₆)	2.22	450
46	49.92	n-Tritriacontane (C ₃₃ H ₆₈)	1.75	464
47	50.62	n-Tetratriacontane (C ₃₄ H ₇₀)	0.54	478
48	51.47	n-Pentatriacontane (C ₃₅ H ₇₂)	1.50	492

The chromatogram of oil corresponding to PP (100%) is given in Figure 2-S and the summary of the peaks is shown in Table 9. The major peak of PP oil degradation was 2,4-dimethyl-1-heptene, whose relative area was 19.79 %, Most of the peaks identified were methylated olefins. Authors such as Kusch, [43] and Rahman et al. [42] obtained very similar results in their chromatograms.

Table 9: Identified compounds present in the oil from 100% PP (E2).

Peak	Time	Compound	Relative Area, %	Molecular weight
1	4.69	4 Methylheptane	1.42	114
2	6.67	1,3,5-Trimethylcyclohexane	<1%	126
3	6.93	2,4-Dimethyl-1-heptene	19.79	126
4	7.43	1,3,5-Trimethylcyclohexane	1.26	126
5	8.53	Cyclopentane, 1,2,3,4,5-pentamethyl-	3.42	140
6	11.63	Cyclooctane, 1,4-dimethyl-, cis-	<1%	140
7	12.06	Undecane, 4,6-dimethyl-	<1%	184
8	12.18	Nonane, 2,6-dimethyl-	<1%	156
9	14.01	Cyclooctane, 1,4-dimethyl-, cis-	3.79	140
10	14.13	1-Decene, 2,4-dimethyl-	2.15	168

11	15.90	(2,4,6-Trimethylcyclohexyl) methanol	1.62	156
12	19.65	2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol	7.83	172
13	19.86	2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol	2.45	172
14	20.05	2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol	6.11	172
15	20.65	1-Octanol, 2-butyl-	1.03	186
16	21.23	2-Methyl-7-octadecyne	1.81	264
17	23.89	1-Hexadecanol	<1%	242
18	24.32	Acetic acid, 3,7,11,15-tetramethyl-hexadecyl ester	2.21	340
19	24.89	9-Eicosene, (E)-	1.27	280
20	25.74	(2,4,6-Trimethylcyclohexyl) methanol	1.61	156
21	28.40	Trichloroacetic acid, hexadecyl ester	3.26	387
22	28.93	9-Hexacosene	2.46	364
23	29.51	1-Heneicosanol	1.15	312
24	29.69	11,13-Dimethyl-12-tetradecen-1-ol acetate	3.36	282
25	32.07	Acetic acid, 3,7,11,15-tetramethyl-hexadecyl ester	1.35	340
26	33.25	11-Dodecen-1-ol, 2,4,6-trimethyl-, (R,R,R)-	2.1	226
27	35.38	Acetic acid, 3,7,11,15-tetramethyl-hexadecyl ester	1.21	340
28	36.48	1-Octacosanol	2.64	410
29	37.57	1-Decanol, 2-hexyl-	1	242
30	38.40	Heneicosyl heptafluorobutyrate	1.64	508
31	38.98	Octatriacontyl pentafluoropropionate	1.27	697
32	39.43	1-Octacosanol	2.07	410
33	39.61	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, trans-	2.23	332
34	40.30	Octatriacontyl pentafluoropropionate	1.06	696
35	41.19	Octatriacontyl pentafluoropropionate	1.49	696
36	41.59	Octatriacontyl pentafluoropropionate	1.95	696
37	42.15	Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-	2.38	280
38	42.83	Octatriacontyl pentafluoropropionate	1.04	696
39	43.77	Octatriacontyl pentafluoropropionate	1.03	696
40	44.04	Octatriacontyl pentafluoropropionate	1.03	696
41	44.69	Dodecane, 1-cyclopentyl-4-(3-cyclopentylpropyl)-	2.19	348
42	46.56	Octatriacontyl pentafluoropropionate	1.08	696
43	46.78	Octatriacontyl pentafluoropropionate	1.17	696
44	47.87	Octatriacontyl pentafluoropropionate	2.07	696

The chromatogram of oil corresponding to PS (100%) is given in Figure 3-S and the summary of the peaks is shown in Table 10. The major peak of PS oil degradation was styrene, whose relative area was 39.71 %. Two peaks (2-Phenyl-3-[(phenylsulfinyl)methyl]cyclopropyl) benzene and 1,1-Dimethyl-2,2-diphenyl ethene present relative areas of 18.67% and 18.04%, respectively. Authors such as Mayurdi et al. [44] obtained very similar results in their chromatograms.

Table 10: Identified compounds present in the oil from 100% PS (E6).

Peak	Time	Compound	Relative Area, %	Molecular weight
1	4.74	Toluene	2.48	92
2	7.55	Ethylbenzene	2.97	106
3	8.62	Styrene	39.71	104
4	9.53	Ethyltoluene	0.34	120
5	10.8	Benzaldehyde	0.71	106
6	11.34	α -Methylstyrene	5.16	118
7	27.19	1,3-Diphenylpropane	7.14	196
8	28.43	1,1-Dimethyl-2,2-diphenylethene	18.04	208
9	28.74	1,2-Diphenylcyclopropane	0.86	194
10	30.29	3Z)-4-Phenyl-3-butenyl]benzene	0.57	208
11	30.86	2-Butene, 1,4-diol-1,4-diphenyl	0.5	240
12	32.05	1-Pentene, 1,5-diphenyl-	0.49	222
13	39.67	(2-Phenyl-3-[(phenylsulfinyl)methyl]cyclopropyl) benzene	18.67	332
14	43.13	1.2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24-Cyclotetracosadodecaene	0.79	312
15	43.66	1.2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24-Cyclotetracosadodecaene	0.54	312
16	45.32	Octatriacontyl pentafluoropropionate	0.35	696
17	46	1,3,5-Triphenylbenzene	0.69	306

All PE, PP and PS mixtures provide similar chromatograms, consistent with the results obtained for the pure compounds. By way of example, the chromatograms of mixtures E10, E11 and E12 are presented in supplementary material, Figure 4-S, Figure 5.S and Figure 6.S respectively.

4. Conclusions

Through the pyrolysis process under operating conditions of 773 K, 293 K/min and 120 min, two quite different liquid fuels were obtained, the liquid fuel obtained from 100% polyethylene and the liquid fuel obtained from 100% polystyrene. The rest of the fuels synthesized from both 100% polypropylene and binary mixtures and tertiary mixtures of pure polymers have a composition that includes compounds found in the oil obtained from 100% polyethylene and 100% polystyrene. In addition, their characteristics are consistent with the results obtained for the pure polymers. All fuels had high higher calorific value that varies between 43.88-50.39 MJ/kg, the major differences were in properties such as viscosity, API gravity and the compounds of which they were composed. With regard to viscosity, the highest of these is 100% polyethylene due to its waxy appearance, while the rest of the fuels have viscosities similar to those of commercial fuels. With regard to API gravity, it should be noted that 100% polystyrene corresponds to heavy oil, while the rest are all light oils. Finally, there is a great difference of compounds present in the fuels obtained. For the fuel obtained from 100% PE, it is composed of hydrocarbons C7-C35 similar to the composition of commercial fuels, specifically diesel. On the other hand, fuel obtained from 100% PS is composed mostly of styrene, so it could be used for the synthesis of basic chemistry.

References

- [1] Plastics Europe (2017). An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics – the Facts 2017.
- [2] Plastics Europe (2016). An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics - the Facts 2016.
- [3] Al-Salem, S.M., Antelava, A., Constatinou, A., Manos, G., Dutta, A. (2017). A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste. *Journal of Environmental Management*, 197, 177-198.
- [4] Khan, M.Z.H., Sultana, M., Al-Mamun, M.R., Hasan, M.R. (2016). Pyrolytic Waste Plastic Oil and Its Diesel Blend: Fuel Characterization. *Journal of Environmental and Public Health*.
- [5] The World Bank. What a waste 2.0. A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. <http://datatopics.worldbank.org/what-a-waste/>
- [6] Cicloplast (2015). Resultados Informes Anuales Cicloplast Evolución Reciclado plásticos España, 2015.
- [7] Ministerio para la Transición Ecológica. Memoria anual de generación y gestión de residuos residuos de competencia municipal, 2016. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-yevaluacionambiental/publicaciones/memoriaanualdegeneracionygestionderesiduosresiduosecompetenc_tcm30-485708.pdf
- [8] Ministerio de Agricultura y Pesca. Alimentación y Medio Ambiente (2017, Noviembre 27). CEDEX. Reciclado de plásticos en España. .Recuperado de <http://www.cedexmateriales.es/catalogo-de-residuos/37/residuos-plasticos/gestion-del-residuo/valorizacion-material/250/reciclaje-quimico.html>.
- [9] Brems, A., Baeyens, J., Dewil, R. (2012). Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a European context. *Thermal science*, 16 (3), 669-685.
- [10] Ragaert, K., Delva, L., Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management* 69, 24–58.
- [11] Nugroho, A.S., Rahmad, Chamim, M., Hidayah, F.N. (2018). Plastic Waste as an Alternative Energy. *AIP Conference Proceedings*, 1977, 060010.

- [12] Martynis, M., Mulyazmi¹, Praputri¹, E., Witri, R., Putri, N. (2018). The influence of temperature on the formation of liquid fuel from Polypropylene plastic wastes. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 334, 012014.
- [13] Onwudili, J.A., Insura, N., Williams, P.T (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: effects of temperature and residence time. *Journal Analytical Applied Pyrolysis*, 86:293–303.
- [14] Kunwar, B., Cheng, H.N., Chandrashekar, S.R., Sharma, B.K. (2016). Plastics to fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 421–428.
- [15] Kaminsky, W., Schlesselmann, B., Simon, C.M. (1996). Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas. *Polymer Degradation and Stability*. 53,189–97.
- [16] Demirbas, A. (2004). Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72, 97-102.
- [17] Donaj, P.J., Kaminsky, W., Buzeto, F., Yang, W. (2012). Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery. *Waste Management*. 32, 840-846.
- [18] Quesada, L., Pérez, A., Godoy, V., Peula, F.J., Calero, M., Blázquez, G. (2019). Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different mathematical models. *Energy Conversion and Management*. 188, 19–26
- [19] Calero, M., Martín-Lara, M.A., Godoy, V., Quesada, L., Martínez, D., Peula, F., Soto, J.M. (2018). Characterization of plastic materials present in municipal solid waste: preliminary study for their mechanical recycling. *Detritus* 4, 104-112.
- [20] Stedile, T., Beims, R.F., Ender, L., Scharf, D. R., Simionatto, E. L., Meier, H.F., Wiggers, V.R. (2019). Evaluations of distillation curves for bio-oil obtained from thermal cracking of waste cooking oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36, 573-585.
- [21] Hristova, M., Tchaoushev, S. (2006). Calculation of flash points and flammability limits of substances and mixtures. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41 (3), 291-296.
- [22] Sharma, B.K., Moser, B.R., Vermillion, K.E., Doll, K.M., Rajagopalan, N. (2014). Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. *Fuel Processing Technology*, 122, 79–90.
- [23] Ucar, S., Özkan, A.R., Karagöz, S. (2016). Co-pyrolysis of waste polyolefins with waste motor oil. *Journal Analytical Applied Pyrolysis*, 119, 233–41.

[24] Williams, P.T., Stanley, E. (2007). Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling* 51, 754-769.

[25] Papuga, S.V., Gvero, P.M., Vukic, L.M. (2016). Temperature and time influence on the waste plastics pyrolysis in the fixed bed reactor. *Thermal Science*, 20,731–41.

[26] Grause, G., Matsumoto, S., Kameda, T., Yoshioka, T. (2011). Pyrolysis of mixed plastics in a fluidized bed of hard burnt lime. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 5459–66.

[27] Hariram, V., Seralathan, S., Mohammed Raffiq, A. (2017). Formulation and Characterization of Pyrolytic Oil from Waste Tyre and Waste Plastic: A Comparative Study. *Nature Environment and Pollution Technology*, 16 (4), 1183-1188.

[28] Ahmad, I., Khan, M.I., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K. (2014). Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. *International Journal of Green Energy* 12, 663–71.

[29] Owusu, P.A., Banadda, N., Zziwaa, A., Seaya, J., Kiggundu, N. (2018). Reverse engineering of plastic waste into useful fuel products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 130, 285–293.

[30] Tiab, D., Donaldson, E.C (2004). Density, Specific Gravity, and API Gravity. *Petrophysics*, 2, 773.

[31] Blazso, M. (2006). Composition of liquid fuels derived from the pyrolysis of plastics. In: Scheirs J, Kaminsky W, editors. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*. Hungary: John Wiley & Sons, 315–42.

[32] Mohanraj, C., Senthilkumar, T., Chandrasekar, M. (2017). A review on conversion techniques of liquid fuel from waste plastic materials. *International Journal of Energy Research*, 41, 1534–1552.

[33] Ramesha, D.K., Kumara, G.P., Mohammed, A.V.T. (2016). An experimental study on usage of plastic oil and B20 algae biodiesel blend as substitute fuel to diesel engine. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 9432–9439.

[34] Sharuddin, S.D.A., Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A., Aroua, M.K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management* 115, 308–326.

[35] Kumar, S., Singh, R.K. (2011). Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 659–667.

[36] Bezergianni, S., Dimitriadis, A., Fausson, G.C., Karonis, D. (2017). Alternative Diesel from Waste Plastics. *Energies*, 10, 1750.

[37] Walendziewski, J. (2002). Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment. *Fuel*, 81, 473-481.

[38] Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, Gy. (2006). Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polymer Degradation and Stability* 91, 517-526.

[39] Supramono, D., Kusri, E., Yuana, H. (2016). Yield and Composition of Bio-oil from Co-Pyrolysis of Corn Cobs and Plastic Waste of HDPE in a Fixed Bed Reactor. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 95, 621-628.

[40] Qasim, M., Ansari, T., Hussain, M. (2017). Combustion, Performance, and Emission Evaluation of a Diesel Engine with Biodiesel Like Fuel Blends Derived From a Mixture of Pakistani Waste Canola and Waste Transformer Oils. *Energies*, 10, 1023.

[41] Kochetov, R., Christen, T., Gullo, F. (2017). FTIR analysis of LDPE and XLPE thin samples pressed between different protective anti-adhesive films. 1st International Conference on Electrical Materials and Power Equipment. Xi'an, China, 49-52.

[42] Rahman, S., Hawboldt, K., Helleur, R., Macquarrie, S. (2018). Pyrolysis of waste plastic fish bags to useable fuel oil. Harris centre – MMSB waste Management Applied research fund.

[43] Kusch, P. (2016). Application of Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC/MS). *Comprehensive Analytical Chemistry*, 75.

[44] Maryudi, Salamah, S., Aktawan, A. (2018). Product distribution of pyrolysis of polystyrene foam waste using catalyst of natural zeolite and nickel/silica. *Earth and Environmental Science* 175.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

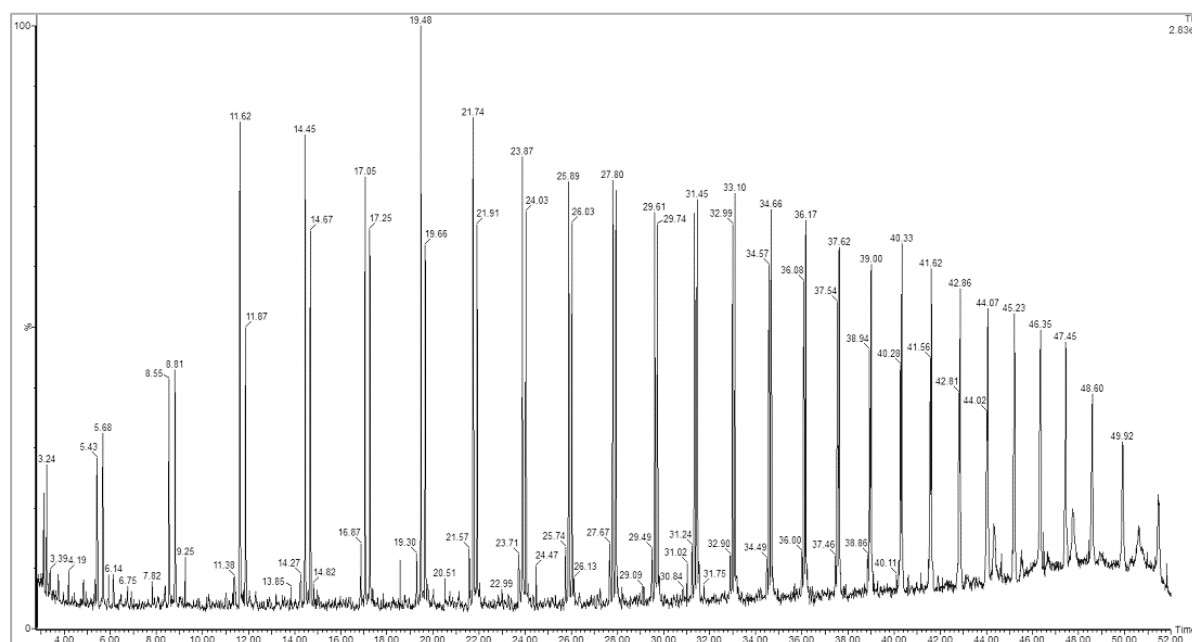


Figure 1-S: GC-MS of 100% PE (E1)

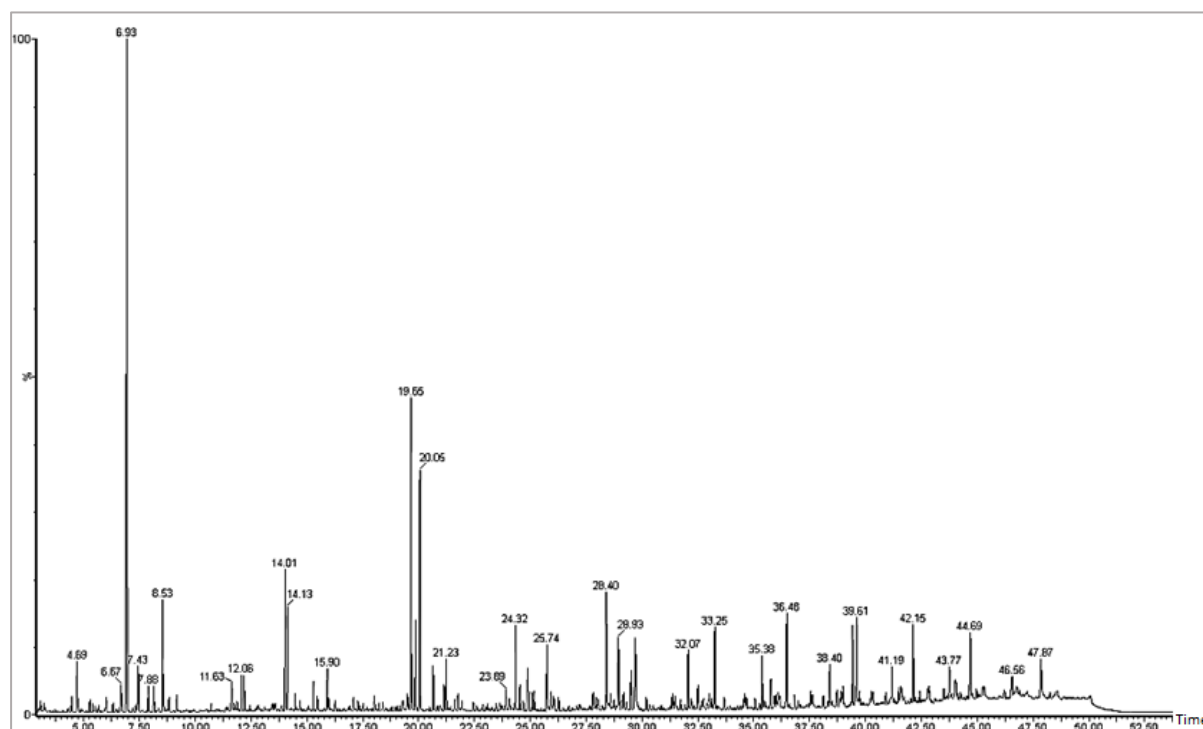


Figure 2-S: GC-MS of 100% PP (E2)

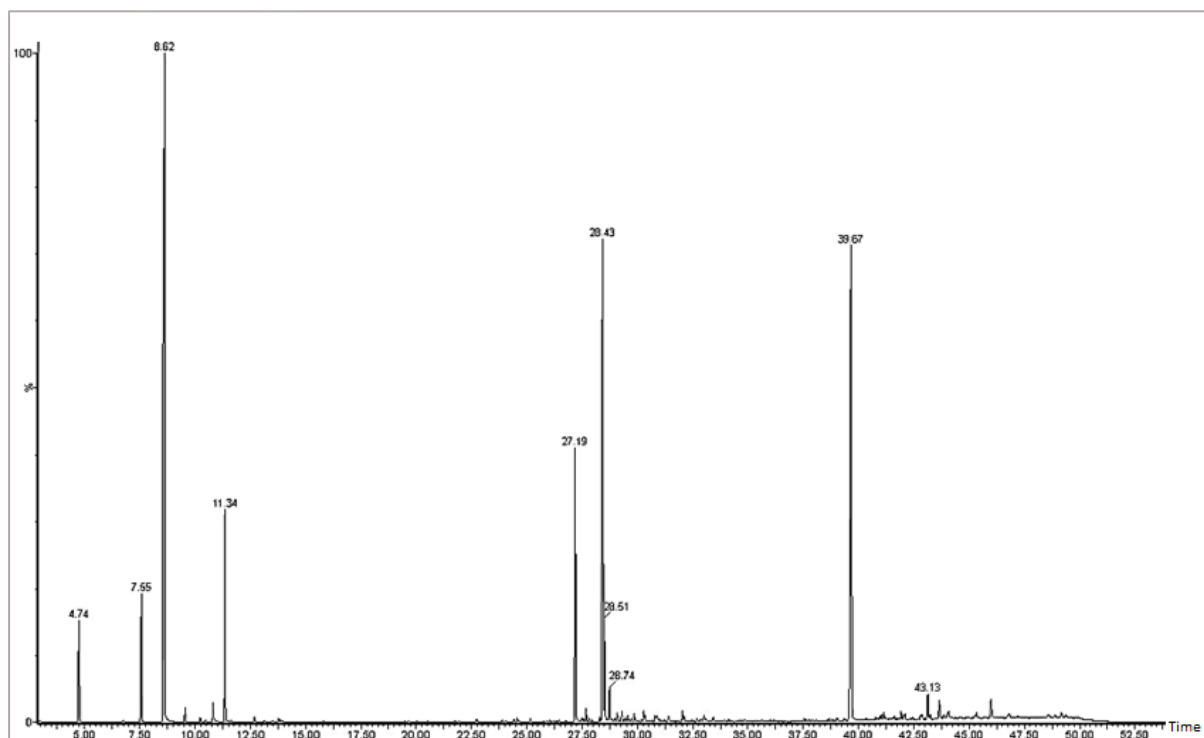


Figure 3-S: GC-MS of 100% PS (E6)

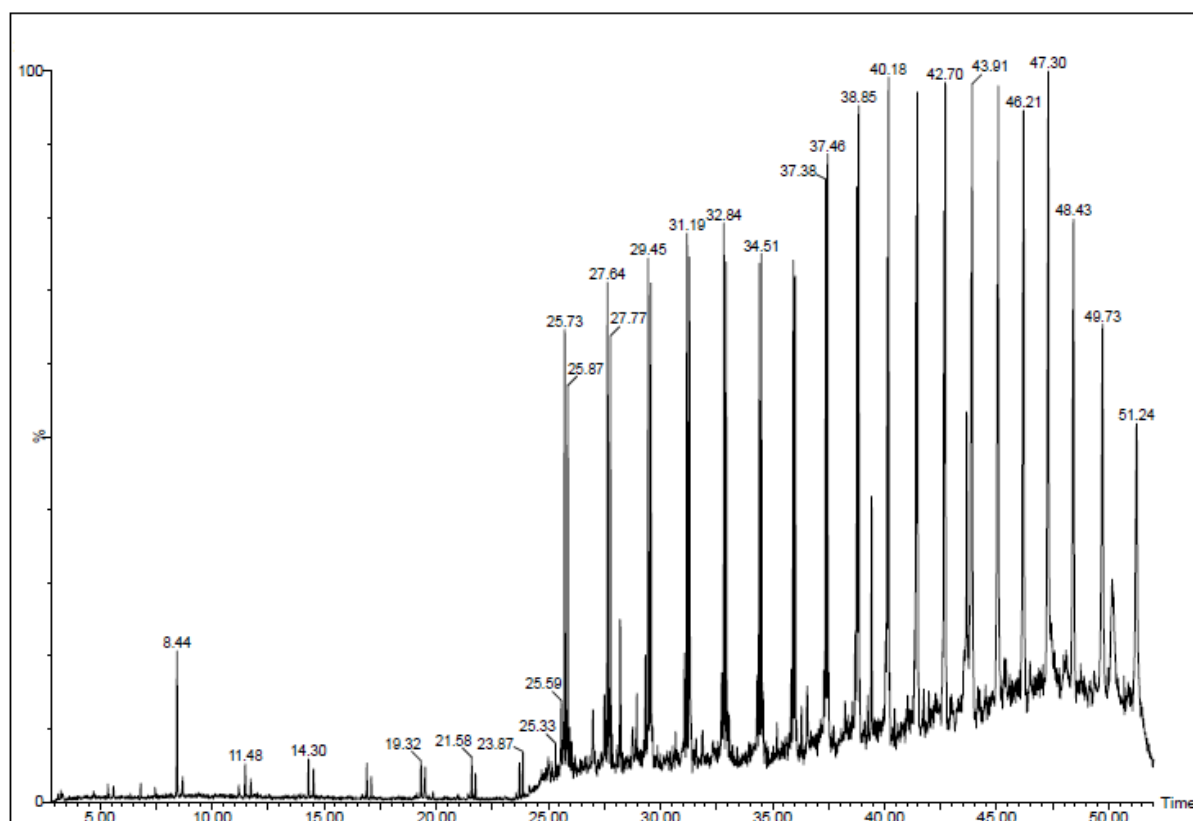


Figure 4-S: GC-MS of 90% PE, 5% PP and 5% PS (E10)

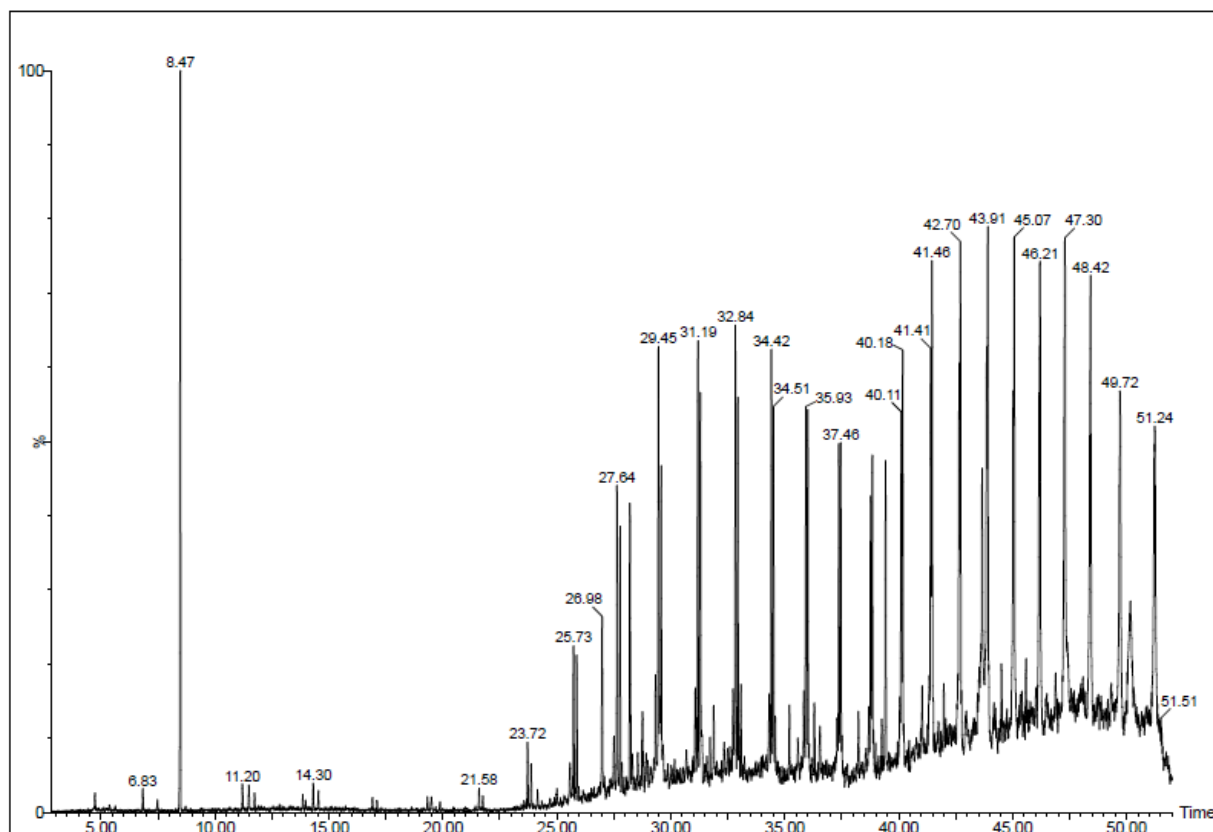


Figure 5-S: GC-MS of 70% PE, 15% PP and 15% PS (E11)

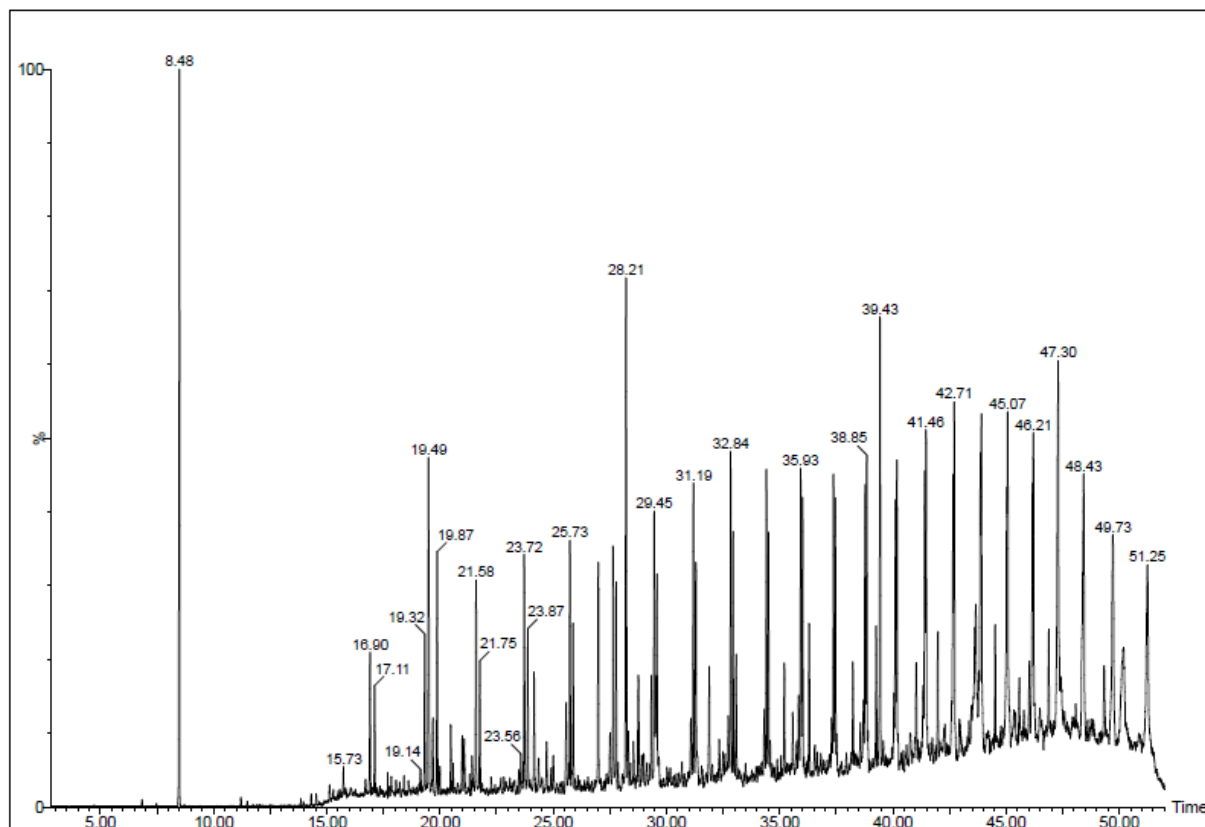


Figure 6-S: GC-MS of 50% PE, 25% PP and 25% PS (E12)




Artículo 4.

Quesada, L.*, Calero, M.*, Martín-Lara, M.A., Luzón, G., Blázquez, G. (2020). Performance of Different Catalysts for the in Situ Cracking of the Oil-Waxes Obtained by the Pyrolysis of Polyethylene Film Waste. *Sustainability*, 12, 5482.



Article

Performance of Different Catalysts for the In Situ Cracking of the Oil-Waxes Obtained by the Pyrolysis of Polyethylene Film Waste

Lucía Quesada *, Mónica Calero de Hoces *, M. A. Martín-Lara , Germán Luzón  and G. Blázquez 

Department of Chemical Engineering, University of Granada, 18071 Granada, Spain; marianml@ugr.es (M.A.M.-L.); german@ugr.es (G.L.); gblazque@ugr.es (G.B.)

* Correspondence: lucia9s@ugr.es (L.Q.); mcalero@ugr.es (M.C.d.H.);
Tel.: +34-958-244075 (L.Q.); +34-958-243315 (M.C.d.H.)

Received: 5 June 2020; Accepted: 5 July 2020; Published: 7 July 2020



Abstract: Currently, society is facing a great environmental problem, due to the large amount of plastic waste generated, most of which is not subjected to any type of treatment. In this work, polyethylene film waste from the non-selectively collected fraction was catalytically pyrolyzed at 500 °C, 20 °C/min for 2 h, in a discontinuous reactor using nitrogen as an inert gas stream. The main objective of this paper is to find catalysts that decrease the viscosity of the liquid fraction, since this property is quite meaningful in thermal pyrolysis. For this purpose, the three products of catalytic pyrolysis, the gaseous fraction, the solid fraction and the liquid fraction, were separated, obtaining the yield values. After that, the aspect of the liquid fraction was studied, differentiating which catalysts produced a larger quantity of waxy fraction and which ones did not. The viscosity of these samples was measured in order to confirm the catalysts that helped to obtain a less waxy fraction. The results showed that the zeolites Y and the zeolites β used in this study favor the obtaining of a compound with a smaller amount of waxes than for example catalysts such as FCC, ZSM-5 or SnCl₂.

INDICIOS DE CALIDAD

Categoría	Cuartil
Energy Engineering and Power Technology	Q2
Environmental Science (miscellaneous)	Q2
Geography, Planning and Development	Q2
Management, Monitoring, Policy and Law	Q2
Renewable Energy, Sustainability and the Environment	Q2

Abstract

Currently, society is facing a great environmental problem, due to the large amount of plastic waste generated, where most of it is not subjected to any type of treatment. In this work, polyethylene film waste from the non-selectively collected fraction was catalytically pyrolyzed at 500 °C, 20 °C/min and 2 h, in a discontinuous reactor using nitrogen as inert gas stream. The main objective of this paper is to find catalysts that decrease the viscosity of the liquid fraction, since this property is quite meaningful in thermal pyrolysis. For this purpose, the three products of catalytic pyrolysis, the gaseous fraction, the solid fraction and the liquid fraction, were separated, obtaining the yield values. After that, the aspect of the liquid fraction was studied, differentiating which catalysts produced more quantity of waxy fraction and which ones did not. To confirm the catalysts that helped to obtain a less waxy fraction, the viscosity of these samples was measured. The results showed that the zeolites Y and the zeolites β used in this study favour the obtaining of a compound with less amount of waxes, than for example catalysts such as FCC, ZSM-5 or SnCl_2 .

Keywords: Plastic waste; Pyrolysis; Catalyst; zeolites; viscosity; wax

1. Introduction

Today plastics play an important role in the daily life of human since there is even a stronger dependence on these materials. This dependence can be justified by the advantages that these materials have over others, due mainly to their lightness and cost. These materials are strategic in sectors such as packaging, construction, motoring, electronics or agriculture, among others [1].

As the country's economy grows the demand for plastic goods increases. In 2018, the global production of plastics was around 360 million tons, of which Europe generated 17 %, corresponding to 62 million tons. As additional, in 2018 data Europe transformed 51.2 million tons (European converts demand) and Spain was among the six countries that cover 80 % of European demand, with 7.6 % of the transformation [1].

This high demand of plastics can only lead to a large production of solid plastic waste, which occupies a large part of the municipal solid waste (MSW). In 2018, 29.1 million tonnes of plastic ended up as post-consumer waste were collected. Of this plastic, 32.5 % was recycled, 42.6 % was used for energy recovery and 24.9 % ended up in landfills. However, in Spain the rate of landfill increases with respect to the rest of European countries, being 39 % [1]. These high values of deposition in landfills and energy recovery, both for developed and underdeveloped countries, give rise to numerous concerns, both health and environmental [2].

In the case of Spain, there is a plastic fraction selectively collected that is managed by Ecoembes organization and a fraction not selectively collected. Special emphasis must be placed on the non-selectively collected fraction as it contains a large percentage of MSW, since currently in Spain selective separation is not very successful among the population; as an example in the province of Granada the 84.45 % of the MSW was organic-rest fraction, while only 15.55 % was collected selectively in the year 2015 [3]. The organic-rest fraction is mainly composed of organic matter, plastics, paper-cardboard and glass. The 12.6 % of this fraction corresponds to the plastic fraction, which is mainly composed of polyethylene film material (43.66 %), the second main polymer is PP (10.04 %), and the third most abundant plastic is PS (5.69 %) [4].

There are two main ways of recycling this plastic waste. Mechanical recycling, where physical treatment (collection, sorting, washing, grinding and extrusion) stages are used to process and convert plastic waste into new materials, [5,6] and chemical recycling which consists in polymer degradation, to obtain starting monomers or the production of a fuel [7,8]. While mechanical recycling has many advantages, since it is an economic and widely developed

process, it has atrocious disadvantages, in terms of the presence of impurities as well as the mixing of polymer typologies, it is these potential limitations that cause the growing interest in chemical recycling, since it can potentially treat heterogeneous plastic waste with impurities [9].

There are many types of chemical recycling, but one of the most used is pyrolysis [10]. There are two main routes, thermal pyrolysis and catalytic pyrolysis. Conventional thermal pyrolysis consists in the degradation of matter in the absence of oxygen in which high temperatures are necessary, in a range of 300 to 550 °C depending on the polymer [11,12]. Catalytic pyrolysis follows the same degradation procedure as thermal pyrolysis, but with the addition of a catalyst, thus decreasing the temperatures and times of pyrolysis. It also presents certain selectivity of products depending on the type of catalyst. Generally, the introduction of a catalyst in this type of process, causes an increase in the yield of the gaseous fraction, a decrease in the liquid fraction and an increase in the amount of char [13–16].

Miandad et al. [13] carried out a review of the catalytic pyrolysis of plastic waste, where they studied how the operating conditions used and the type of catalyst influence the liquid fraction obtained. In this review, catalysts such as ZSM-5, Red Mud, Zeolites Y, natural zeolites, FCC or Al_2O_3 were used. It was determined that the oils from catalytic pyrolysis had very similar characteristics to those of conventional diesel fuel, with a calorific value of 38-45.5 MJ/kg, a density of 0.77-0.84 g/cm³, a kinematic viscosity of 1.1-2.27 cst, a flash point of 26-48 °C and a boiling temperature of 82-352 °C. Moorthy Rajendran et al. [17] attempted to convert municipal plastic waste into quality fuels from catalytic pyrolysis. This study determined that the typology of the catalyst significantly affects the yield of the fractions as well as their characteristics. To this end, several catalysts such as HUSY, HZSM-5, HMOR, Zeolite Y, silica and FCC were studied. Their results assure that with catalysts the selectivity is improved, in addition to the fact that mild acid catalysts produce more liquid hydrocarbons.

Other researchers such as Susastriawan et al. [18] worked with materials similar to those in this paper. They studied the use of zeolites in the catalytic pyrolysis of polyethylene (LDPE, HDPE) waste, and they established that the smaller the size of the zeolite and the higher the temperature, the higher the liquid fraction yield. Onwudili et al. [19] worked with a mixture of plastics through catalytic pyrolysis, using catalysts such as FCC, ZSM-5 and zeolites Y. In this work, the yield of the liquid fraction decreased with the addition of the catalyst, and the liquid fraction had properties suitable for use as fuel, although the amount of aromatic compounds present increased. Santos et al. [20] investigated the catalytic pyrolysis of polyethylene (PE) and polypropylene (PP) plastic waste with catalysts such as HZSM-5, USY, $\text{NH}_4\text{ZSM5}$. The

use of zeolite USY resulted in a higher amount of liquid fraction, whose main components were alkylbenzenes, naphthalenes and olefins.

Kunwar et al. [14] reviewed the catalytic processes of plastic waste to convert it into fuel. It collects information on catalysts such as ZSM-5, Zeolites Y, Zeolites β , Ca(OH)_2 , among others, obtaining that yields of the liquid fraction vary from 15 to 93 %. Besides that, it establishes that the use of high acidity and porosity catalysts and the use of hydrogenation would be necessary. Finally, the paper by López et al. [8] deals with a review of the catalytic pyrolysis of polyolefins, using different catalysts and operating conditions. A wide variety of catalysts have been applied in the recovery of waste polyolefins, the most common being zeolites. According to their results, HZSM-5 proved to be suitable for the production of valuable light olefins. Other larger pore size zeolites such as HY, HUSY or spent FCC catalysts are a better alternative for the production of liquid hydrocarbons. MCM-41 or the less acidic mesoporous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ are also interesting options to produce liquid fuels.

In previous works the thermal pyrolysis of polyethylene film plastic waste of the organic-rest fraction was studied [21], where it was determined that the characteristics of the oil were of quality for its use as a fuel, but this oil was mainly a wax. The problem of the heavy oil-waxes from the pyrolysis is their high viscosity and that they have not a suitable use [22]. High fuel oil viscosity will cause incomplete combustion and lead to the formation of carbon deposits in the combustion vessel or burner. This parameter also affects the difficulty of ignition and pumping [23]. Addition of a catalyst into the process can result in advantages and better properties of the liquid fraction (lower heavy oil-waxes). Nevertheless, some catalysts can result in an extensive liquid fraction loss in favor of gaseous products due to an over-cracking of the material [24], which is undesirable when liquid fuel production is the preferred output. To solve the problem of the presence of a large quantity of heavy oil-waxes, different catalysts are going to be used in this paper, with the aim of obtaining a non-waxy liquid product from the plastic waste of the polyethylene film from the organic-rest fraction without extensive liquid fraction loss. In short, the aim of this paper was obtain a low viscosity liquid fraction at room temperature (non-waxy fraction), in order to use this material as fuel.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The plastic material used in this study comes from the municipal solid waste collected and treated in the waste recovery and recycling plant, 'Ecocentral' in Granada (Spain), and

corresponds to the plastic film fraction that had not been selectively collected, known as the organic-rest fraction.

In the recycling plant plastic waste is mechanically pre-treated to separate the different materials and facilitate subsequent recycling and baling. The samples treated in the laboratory come from the bunker corresponding to each type of plastic separated inside the plant [21]. The plastic was polyethylene film and this polyethylene film was converted into pellets to facilitate feeding to the reactor, in addition, these pellets were crushed and sieved to size of less than 2 mm (Figure 1).

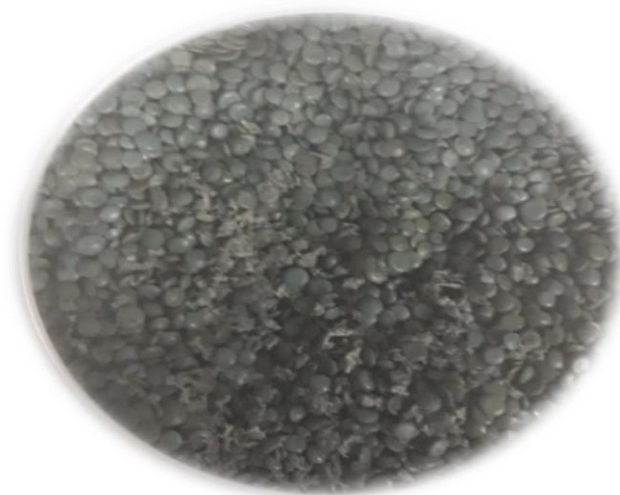


Figure 1. Polyethylene film pellet from the non-selectively collected fraction.

In this work, numerous catalysts were studied, some of them were used in their commercial form, others were subjected to different treatments for their chemical modification and others were impregnated with different metals such as Ni, Co, Pd or Ru, and all these had dimensions of 200 to 500 μm . These catalysts were summarized in Table 1.

Table 1: Catalysts used in in-situ catalytic pyrolysis.

Catalyst	Nominal Cation Form	Si/Al	Na ₂ O w. (%)	Surface area, m ² /g	Pores Volume, cm ³ /g	Acidity	References
Zeolite ZSM-5 (CBV3024E)	NH ₄	15	0.05	405	Micro. 0.13 Meso. 0.11	B/L 2.32 Total acid sites:	[25–28]

						1.10 mmol/g	
FCC	-	23.2	-	192	<i>Micropore Area 94.2 m²/g</i>	0.51 meqv. of NH ₃ /g)	[25,29]
Zeolite Y NaY-Geace (CBV-100)	Na	2.5	13.0	900	Micro. 0.37 Meso. 0.16	Yes	[25,30,31]
Zeolite Y HUSY-5.1 (CBV-600)	H	2.6	0.2	660	Micro. 0.27 Meso. 0.16	B/L 1.51 Total acid sites: 0.99 mmol/g	[22,25– 27,31]
Zeolite Y HUSY-5.1- Metal (CBV-600)	H	2.6	-	-	-	Yes	[32]
Zeolite Y ZHA (CBV-600)	H	2.6	-	-	-	Yes	[33]
Zeolite Y HUSY-30 (CBV-720)	H	15	0.03	780	Micro. 0.36 Meso. 0.23	B/L 3.18 Total acid sites: 1.43 mmol/g	[25,34]
Zeolite β HBEA-25 (CPE 814E)	NH ₄	12.5	0.05	680	Micro. 0.18 Meso. 0.28	B/L 1.67- 0.93	[27,35,36]

						Total acid sites: 1.12 mmol/g	
Zeolite β HBEA-75 (CPE 811E)	NH ₄	37.5	0.05	680	Micro. 0.183 Meso. 0.188	B/L 1.01	[26,37]
Zeolite β HBEA-150 (CPE 814E)	NH ₄	75	0.05	680	-	Yes	[38]
Zeolite Natural Clinoptilolite		5.67	-	80-100	Micro. 0.0254 Meso. 0.028	Yes	[40-41]
SiO₂-Al₂O₃-Co	-	-	-	-	-	Yes	[41]
SiO₂	-	-	-	-	-	Yes	[42]
Al₂O₃	-	-	-	265	Micro. 0.019 Meso. 0.438 Macro. 0.017	Total acid sites 0.21 mmol/g	[27,43]
CaCO₃	-	-	-	-	-	No	[44]
Zeolite powder 13X	-	1-1.5	15.93	729	Micro.0.26 Meso.0.165 Macro.0.027	Yes, strong	[45]
Fe₂O₃	-	-	-	4.3	-	No	[47-48]
NH₂SO₃H	-	-	-	-	-	-	[48]
SnCl₂	-	-	-	-	-	-	[49]

*are CBV-600 zeolites treated with HCl.

B/L: Brønsted/Lewis site ratio

Micro.: Micropore volume

Meso.: Mesopore volume

Macro.: Macropore volume

As mentioned above, most catalysts were not modified in any way. On the other hand, the synthesis of the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ catalyst was carried out following studies already published by Cunping Huang et al. [50]. This catalyst consisted of a support formed by 1 % SiO_2 and 99 % Al_2O_3 , impregnated by incipient wetness with 1 % wt of the cobalt metal. ZHA is a commercial zeolite HUSY.5.1 (CBV-600) that was treated with HCl. This same zeolite HUSY.5.1 was impregnated with different metals Ni, Pd and Ru, all catalysts were prepared via the incipient wetness impregnation method [51]. The impregnation of these metals was 1 % wt. The incipient wetness impregnation method involve the impregnation of the coals with a solution of salt of the metal to be used, or of an organometallic complex, followed by a drying and reduction stage so that the metallic particles manage to anchor to the surface of the coal.

All the catalysts used in this work were subjected to thermal activation in a Naberthem model L 5/11 muffle furnace. The activation conditions were an air flow rate of 300 ml/min, in a heating rate of 53 °C/min up to 550 °C, at this temperature it was maintained for 5 h.

2.2. Catalysis test

The polyethylene film samples were subjected to catalytic pyrolysis, the process installation flowchart is presented in Figure 2. A horizontal batch reactor (Naberthem) was used. In each experiment a constant nitrogen stream of 100 ml/min was introduced to ensure the inert atmosphere. An aluminum container with about 20 g of pellet and the corresponding amount of catalyst from each experiment was introduced into the reactor, this feed stayed as a fixed bed during the course of the experiment. The operation conditions used were a temperature of 500 °C, a heating ramp of 20 °C/min and a residence time of 120 min, understanding as residence time the time in which the pellets and catalyst come into contact inside the reactor. Before the introduction of the pellet-catalyst sample, this mixture was stirred for 10 min at 300 rpm in order to homogenize the mixture. It should be noted that 10 % wt of catalyst was used in most experiments. For some catalysts, different ratios of 5 to 20 wt of catalyst were used, to see how this parameter was affected.

Once the pyrolysis process had started, the polyethylene waste began to degrade. As the experiment progresses, a stream of gases begins to emerge and passes to a condenser, which was an ultrathermostat that allowed these streams to be cooled to a temperature of -4 °C. The volatile products were transferred from the reactor to condenser, aided by the nitrogen stream. After finishing the condensation process, two phases were separated: the gaseous fraction, which is the non-condensable phase, and the liquid fraction, which is the condensable phase.

After completing the total residence time, the aluminum container was removed from the reactor, and here the char and the used catalyst were obtained. All products were recovered, as the transfer lines were completely isolated.

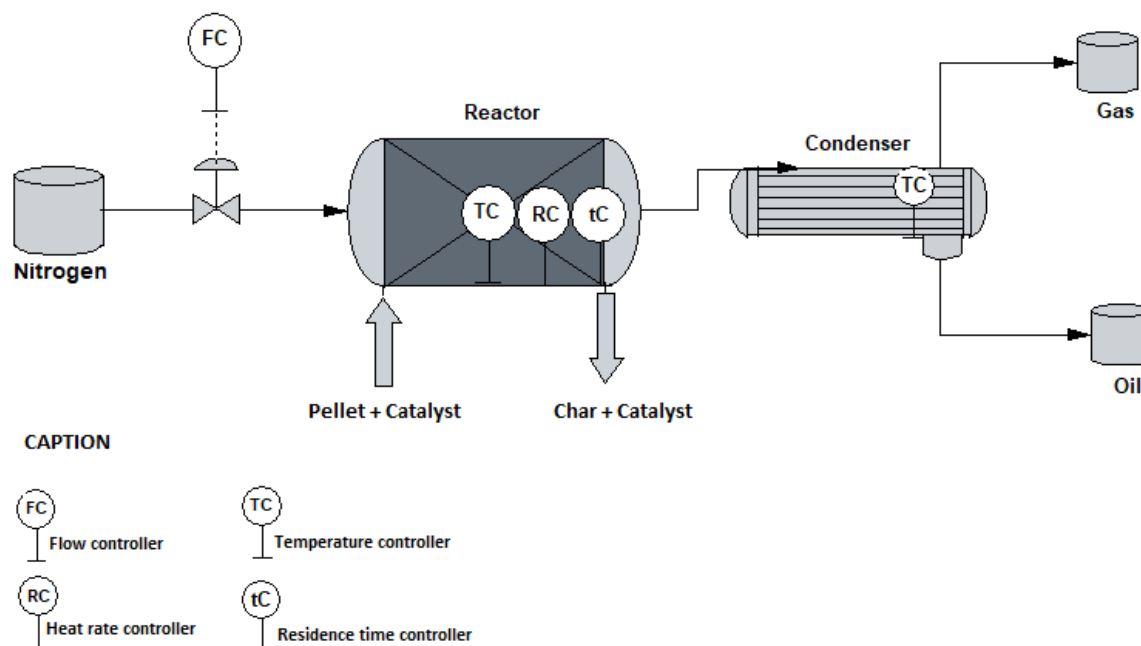


Figure 2. Flowchart of the catalytic pyrolysis process and PID system.

2.3. Determination of liquid, char and gas fraction yields

After the catalytic pyrolysis process, the yield of the liquid fraction and the solid fraction by weight difference and the gaseous fraction by difference of the other two were determined, since the conversion was 100%, according to the following equations:

$$\eta_{oil} = \frac{owf}{pwi} 100 \quad (1)$$

$$\eta_{char} = \frac{cwf}{pwi} 100 \quad (2)$$

$$\eta_{gas} = 100 - \eta_{oil} - \eta_{char} \quad (3)$$

Where owf is final weight of oil, pwi is initial weight of polymer and cwf is final weight of char.

2.4. Characterization of liquid fraction

Those liquid fractions whose physical aspect at first sight was improved with the catalyst have been characterized, that is, those liquid fractions that contain less amount of waxes (non-waxy material). In order to test the effectiveness of the catalyst in terms of the elimination of waxes, the viscosity property has been measured (waxy material is one that has a high viscosity at room temperature).

The oil samples were arranged in a Malvern Kinexus rheometer using a 20 mm diameter flat plate at a constant temperature of 40 °C, so that dynamic viscosity of the samples could be determined according to ASTM D445. Viscosity was measured at constant temperature as it is a non-Newtonian fluid, so its characteristics depend on temperature.

Figure 3 summarizes the research sequence carried out in this paper, specifying that catalysts decreased the viscosity of the liquid fraction obtained by thermal pyrolysis and defining which ones had a higher amount of waxes.

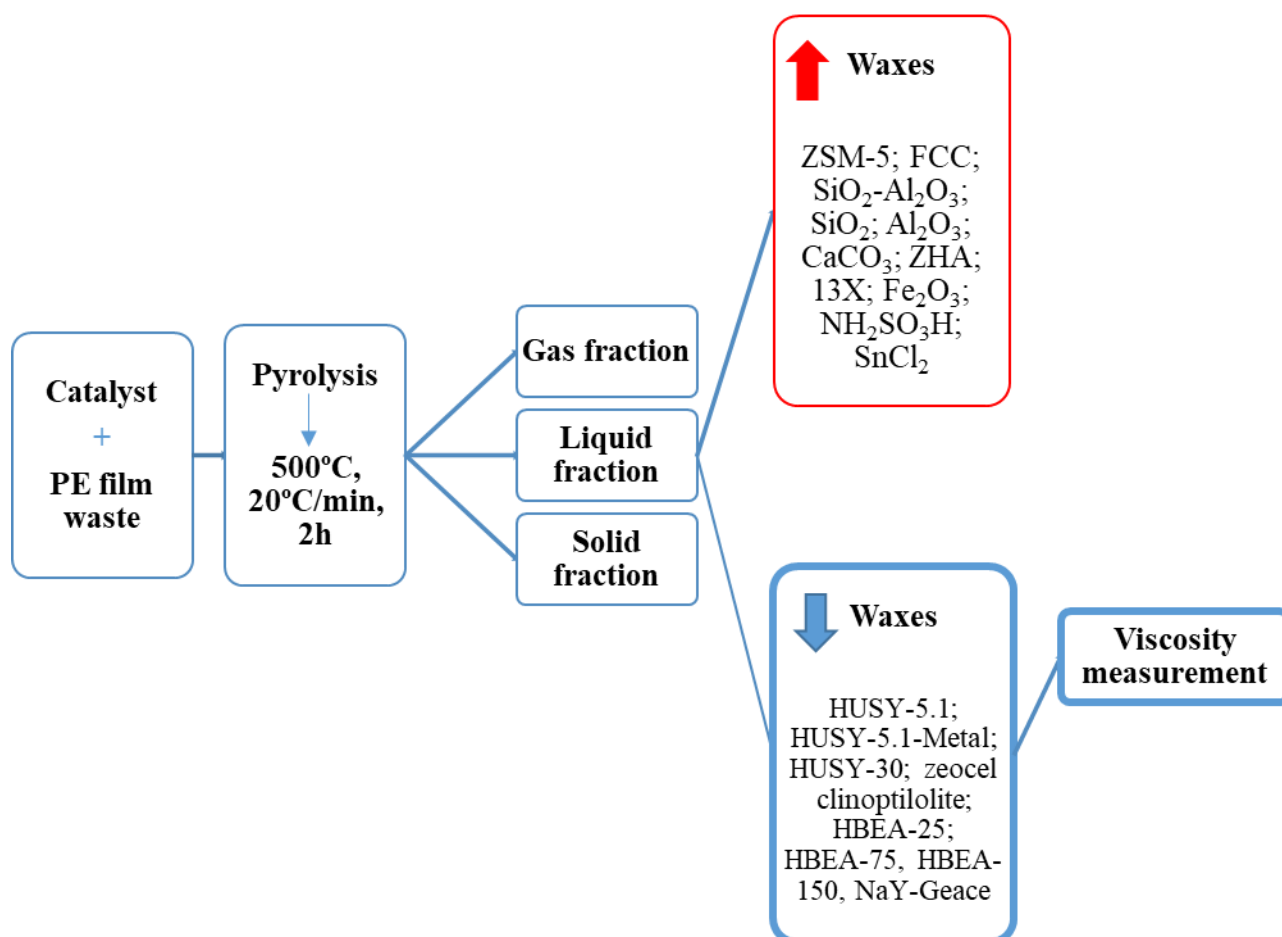


Figure 3. Summary of the investigation sequence.

3. Results and Discussion

3.1. Determination of liquid, char and gas fraction yields

Table 2 shows the yields of the products obtained in the catalytic pyrolysis of polyethylene film using different catalysts at 10 % wt.

Table 2: Yield of products obtained in catalytic pyrolysis for different catalysts at 10 % wt.

Catalyst	Catalytic pyrolysis fractions		
	Liquid, %	Char, %	Gas, %
ZSM-5	56.12	10.27	39.64
FCC	23.92	14.42	61.65
Zeocel clinoptilolite	54.98	3.32	41.70
HBEA-25	42.96	4.22	52.82
HBEA-75	35.04	4.26	60.69
HBEA-150	44.82	1.78	53.40
NaY-Geace	51.56	1.20	47.24
HUSY-5.1	37.33	5.42	57.25
HUSY-5.1- Ni (1%)	24.98	6.29	68.72
HUSY-5.1-Pd (1%)	17.25	1.14	82.89
HUSY-5.1-Ru (1%)	29.06	3.95	66.99
HUSY-30	39.06	7.87	53.08
ZHA	36.40	7.10	56.50
13X	53.97	6.49	39.54
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Co	30.81	3.25	65.94
Al ₂ O ₃	56.68	12.05	31.27
SiO ₂	57.70	5.77	36.53
CaCO ₃	63.38	3.30	33.32
SnCl ₂	67.57	6.92	25.51

It was verified that when introducing the catalyst, the gaseous fraction and the char increased and the liquid fraction decreased compared to the thermal pyrolysis, where in the thermal pyrolysis a 73.11 % yield of the liquid fraction was obtained [52].

Using the ZSM-5 zeolite, a high yield of the liquid fraction of 56.12 % was obtained, but this fraction was mainly wax. Authors such as Ates et al. [29] studied catalytic pyrolysis with

this catalyst for a mixture of plastic waste and obtained a 45 % liquid fraction yield and López et al. [53] also worked with this waste obtaining a 39.8 % oil yield. Other studies such as Gobin and Mandos, [54] obtained a 39 % of liquid fraction using this catalyst to crack low density polyethylene (LDPE) or Manos et al. [55], pyrolyzed the high density polyethylene (HDPE), obtaining a 46 % of yield. Finally, the investigations of Boxiong et al. [56] and Marcilla et al. [57], carried out the catalytic pyrolysis of polyethylene and other plastic waste obtaining the entire liquid fraction in the form of waxes, as in this investigation. These average yield values are due to the fact that the ZSM-5 catalyst is an acid catalyst which causes a higher yield of the gaseous fraction [58], but it also has BET surfaces and Si/Al ratio not very high which causes the increase of the liquid fraction [13,59].

In this work, the FCC catalyst in the catalytic pyrolysis of the polyethylene film produced one of the lowest yields of the liquid fraction one of the lowest yields of the liquid fraction, 23.92 %, the gaseous fraction was the majority fraction with 61.65 %, and even one of the most char producing with 14.42 %. Other authors achieved higher yields, but for pyrolysis of plastic waste mixture, for example Ates et al. [29], got a yield of the liquid fraction of 45 % and Olazar et al. [60] studied the catalytic pyrolysis of HDPE determining that in its entirety the liquid fraction corresponded to wax. This low yield of the liquid fraction obtained with the FCC catalyst may be due to its high Si/Al ratio and its low BET surface [13,59].

Also, natural zeolites such as zeocel clinoptilolite were used, obtaining a considerable liquid fraction yield of 54.98 % and a low amount of char of 3.32 %, in addition in this case the liquid fraction was not completely waxy. Other researchers used this same catalyst, such as Miskolczi et al. [39], achieving a similar liquid fraction yield, approximately 55 %. Authors such as Kim et al. [61], got between 55-65 % of liquid fraction yield in the catalytic pyrolysis of polyolefin mixtures. Its low Si/Al ratio causes an increase in the liquid fraction, while its low BET surface causes a higher yield of the gaseous fraction, so equal values are obtained [59,62].

Zeolites β (HBEA) are one of the most widely used zeolites today. Excellent values were obtained with them, and furthermore the liquid fraction was not a wax. Yields of the liquid fraction of 35.04 to 44.82 % were obtained, as well as low char yields of 1.78 to 4.26 %. There are numerous studies about the catalytic pyrolysis of plastics with zeolites β , for example Ates et al. [29] determined a 50 % liquid yield in the catalytic pyrolysis of mixed plastic waste or Miskolczi and Ates, [63] who produced 34.2 % of mixed polyolefins. Finally, researchers like Manos et al. [64] obtained a liquid fraction yield of 48 % for the catalytic pyrolysis of HDPE. Zeolites β were mesoporous zeolites with not very strong acidity and a high Si/Al ratio, which results in good yield values for the liquid fraction [65].

In this work, Y-zeolites were also used. The use of NaY-Geace zeolite was effective since a high yield of the liquid fraction of 51.56 % and low char content of 1.20 % were obtained, in addition to the fact that the liquid fraction was not a waxy fraction.

Other Y zeolites studied in this work were the HUSY-5.1 and HUSY-30 zeolites, with which an oil yield of 37.33 % and 39.06 % was obtained, being a low waxy liquid fraction. There are numerous studies using these Y-zeolites, such as Ates et al. [29] which determined a liquid fraction of 50 % for mixed plastic waste. Others like Marcilla et al. [57] studied the catalytic pyrolysis of high and low density polyethylene obtaining a yield in the range of 41 to 61.6 % for the oil. Miskolczi and Ates, [63] researched the catalytic pyrolysis of plastic waste using HUSY-5.1 and produced a 32 % liquid fraction or Manos et al. [64] who worked with the catalytic pyrolysis of HDPE with HUSY-5.1 producing a 41 % liquid fraction. In addition, Table 2 shows the yield of the products obtained in the catalytic pyrolysis of polyethylene film using 10 % wt of the HUSY-5.1 catalyst impregnated with different metals, where the zeolite with metal caused a considerable decrease in the liquid fraction. Authors such as Rizkiana et al. [32] studied co-pyrolysis with these types of catalysts, obtaining better results than with the zeolite Y without metal impregnation. Zeolites Y were micro-mesoporous zeolites, with strong acidity and high surface area, which caused high yields of the gaseous fraction [2,58,65].

With the zeolite Y treated with HCl (ZHA), a liquid yield of 36.40 % and a char yield of 7.10 % have been obtained, not significantly improving the properties of the thermal pyrolysis oil. Authors such as Contreras, [66] used this type of catalyst, obtaining a low amount of liquid fraction of approximately 20 %. When zeolite Y was activated with HCl it produced more gas than if it was thermally activated due to its high acidity [67].

There are no studies with the use of type X zeolites in the catalytic pyrolysis of plastic waste, in this work almost 54 % of liquid yield has been obtained, but it was a waxy material.

Thermal pyrolysis was not improved, with respect to being a less waxy oil, with the use of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ catalyst, since low liquid product yields were obtained, in addition to being a wax. On the one hand, the patent published by Cunping Huang et al. [50], who obtained high liquid yields in addition to being completely liquid for polyethylene waste. On the other hand, authors such as Chattopadhyay et al. [41], obtained low liquid product yields with less than 20 % of yield, being a waxy material.

The use of catalysts such as Al_2O_3 and SiO_2 , has not improved the properties of the oil obtained with respect to the oil obtained in thermal pyrolysis, with respect to being less waxy oil, high yields of liquid product were obtained, but it was a waxy product. The use of the catalyst CaCO_3 , is usually used more frequently for the treatment of biomass [44], even so in

this work has been used for the treatment of polyethylene film obtaining a high yield of liquid product, but being waxy. Al_2O_3 , SiO_2 and CaCO_3 catalysts produced high yields of the liquid fraction because they are not acidic catalysts and because of their pore volume [2,13].

The use of the SnCl_2 catalyst causes a large amount of liquid fraction 67.57 %, although it is a waxy fraction. This catalyst is usually used in biomass rather than in plastics [39,52].

Table 3 shows the performance of catalytic pyrolysis products from polyethylene film using different amounts of HUSY-5.1 catalyst, in order to see how the amount of catalyst influences the catalytic pyrolysis, since such catalyst showed an un-waxy appearance. As it can be seen in Table 3, as the amount of catalyst increases the production of the gaseous fraction increases from 52.55 % for 5 % wt of catalyst to 59.09 % for 20 % wt of catalyst, this is because the HUSY catalyst is a mesoporous catalyst, so it promotes the cracking of the gaseous fraction [13]. Therefore, it is not interesting for this study to increase the amount of this catalyst, since it fractionates more the gaseous part. In contrast, Gobin and Manos, [54], studied the catalytic pyrolysis of virgin LDPE with the HUSY-5.1 catalyst, and obtained different results from this work, because as the amount of catalyst increased, the yield of the liquid fraction increased. This contradictory situation was due to the fact that the material used in this paper was a processed material containing a large amount of impurities.

Table 3: Yields of the products obtained in the catalytic pyrolysis for the HUSY-5.1 catalyst.

Catalyst	Catalytic pyrolysis fractions		
	Liquid, %	Char, %	Gas, %
5% HUSY-5.1	39.64	7.82	52.55
10% HUSY-5.1	37.33	5.42	57.25
20% HUSY-5.1	34.94	5.97	59.09

A wide variety of catalysts have been used in this paper, some like Fe_2O_3 and $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ are widely used and cheap catalysts, but the use of 10% wt by weight of catalyst does not give adequate results for such research. Therefore, different amounts of catalyst are present, in order to see if it can influence.

Table 4 shows the yield of catalytic pyrolysis products from the polyethylene film of the organic-residue fraction using different amounts of Fe_2O_3 . High yield values of the liquid fraction of 58.57 % for a 5% wt of catalyst, to 64.33 % for a 20 % wt were determined. That is to say, as the quantity of this catalyst was increased with respect to the weight of the PE waste, the quantity of liquid product increased, but also the quantity of char increased from 6.70 % to

21.24 %. Microporous-mesoporous catalysts produced a higher gas yield, while macroporous catalysts favored the yield of the liquid fraction, while the HUSY catalyst is a mesoporous catalyst, the Fe_2O_3 catalyst is a macro-mesoporous catalyst [13]. Although, by using a macroporous catalyst the yield of the liquid fraction increased, the viscosity of the liquid product was not improved, since the liquid product obtained was a complete wax. Similar results were obtained by Aguirre et al. [46], which determined a liquid product yield of less than 42 %, being a wax just like this work.

Table 4: Yield of products obtained in the catalytic pyrolysis for the Fe_2O_3 catalyst.

Catalyst	Catalytic pyrolysis fractions		
	Liquid, %	Char, %	Gas, %
5% Fe_2O_3	58.57	6.70	34.73
10% Fe_2O_3	59.78	12.90	27.32
20% Fe_2O_3	64.33	21.24	14.43

Table 5, shows the yield of the products obtained in the catalytic pyrolysis of polyethylene film using the $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ catalyst, which produced a large amount of liquid product in the form of wax, from 55.11 % to 63.84 %, with high amounts of char from 9.27 % to 10.84 %. This catalyst has not been used for in situ catalytic pyrolysis, but is usually used for catalytic cracking of oil as a second stage [48].

Table 5: Yield of products obtained in the catalytic pyrolysis for the $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ catalyst.

Catalyst	Catalytic pyrolysis fractions		
	Liquid, %	Char, %	Gas, %
5 % $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	60.02	5.87	34.11
10 % $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	55.11	9.27	35.63
20 % $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	63.84	10.84	25.32

As conclusions, different gaseous, liquid or solid fraction yields can be obtained, depending on the type of catalyst used:

- The higher the acidity of the catalyst, the greater the cracking, which causes an increase in the gaseous fraction [2,58].
- The higher the alumina ratio in a catalyst, it causes a higher yield of the liquid fraction, because it has a larger BET surface and pore volume [62]. In other words, catalysts with a low BET surface area and microporous structures favour the

production of gases [59]. While macroporous catalysts favour the production of the liquid fraction [13].

- Catalysts such as zeolites have a large internal crystalline structure which increases the cracking process and therefore increases the yield of the gaseous fraction with the decrease in the yield of the liquid fraction [13].
- When a zeolite is activated in an acidic rather than a thermal way, it causes a higher production of gases, due to its high acidity [67].

Next, as the liquid fraction was the most interesting product for this work, since this was intended to be used as fuel, in the following section, viscosity was be measured.

3.2. Characterization of liquid fraction

According to previous studies [21], the oil obtained from the thermal pyrolysis of the polyethylene film from the organic-rest fraction was a wax, with a high viscosity for low temperatures, while at high temperatures the oil is in a liquid state with low viscosity values. With respect to this product, the viscosity was 1000 cst at 40 °C, 115.36 cst at 50 °C and 67.50 cst at 60 °C, respectively. In addition, in this previous study, a GC-MS was performed, where it was determined that the components present in the sample were mostly 1-alkenes and n-alkanes in the range C₇ to C₂₈. Researchers such as Kunwar et al. [14], state that the oils from the thermal pyrolysis of plastic waste have a high viscosity, hence it is important to reduce this viscosity for the efficient use of these oils.

The introduction of a catalyst in the pyrolysis process is intended, between others objectives, to reduce the viscosity of the oil produced. The viscosity of the liquid product can be modified according to the properties of the catalyst used. Generally, acid catalysts cause an increase in formation of light hydrocarbons [2]. Authors such as Miskolczi and Ates, [60] established that acid zeolites show high activity in the removal of paraffins and olefins, and an increase in the concentration of aromatic compounds. Also, acid and mesoporous catalysts allow the production of shorter hydrocarbon chains due to the high cracking ability. While microporous and less acidic catalysts favour the production of long hydrocarbon chains [62]. These modifications on composition of liquid product finally derive in different viscosities of the oil.

This section reports the viscosity measurements of some oils obtained for different catalysts. Only the values of the oils whose viscosity decreases significantly with respect to the oils obtained without a catalyst are presented (Table 6 and 7).

In Table 6, the viscosity values at 40 °C are presented for the oils obtained in the catalytic pyrolysis using 10 % wt of the catalysts zeocel clinoptilolite, HBEA, HBEA-75, HBEA-150 and NaY-Geace.

In the case of the zeocel clinoptilolite catalyst, a kinematic viscosity of 115.11 cst was acquired. Authors such as Miskolczi et al. [39] determined the viscosity of polyethylene and polystyrene mixture wastes, obtaining a viscosity of 4.4 cst, but this low viscosity is due to the presence of polystyrene [69]. Nonetheless, if it is compared the different zeolites β studied (HBEA-25, HBEA-75 and HBEA-150), the HBEA-25 zeolite is the one with the lowest kinematic viscosity, 89.37 cst. Authors such as Elordi et al. [26] studied the composition of the oil obtained from the catalytic pyrolysis of HDPE using HBEA-75, where it was seen that the amount of aromatics increased considerably, leading to a decrease in viscosity. Other authors such as Miskolczi and Ates, [63], determined the viscosity of the oil obtained by the catalytic pyrolysis of mixed plastic waste through zeolites β (HBEA) at 40°C, obtaining a kinematic viscosity value of 113 cst. Zeolites β decreased the viscosity value of the liquid fraction, as they are mesoporous zeolites which favours the production of short hydrocarbon chains [65].

Table 6: Viscosity of the oils obtained in the catalytic pyrolysis with different catalysts.

Catalyst	Dynamic Viscosity (Pa·s)	Kinematic viscosity (cst)
Zeocel clinoptilolite	0.09	115.11
HBEA-25	0.07	89.37
HBEA-75	0.08	99.62
HBEA-150	0.08	97.89
NaY-Geace	0.08	93.06

*Viscosity measured at 40 °C

As already seen in the previous section, as the amount of HUSY-5.1 catalyst was increased in this process, the amount of gaseous products increased, but it was also necessary to know if this parameter modifies the viscosity (Table 7). It can be seen that as the amount of catalyst was increased, the kinematic viscosity decreased considerably, from 1440.78 cst with the use of 5 % wt HUSY-5.1 to 53.21 cst with the use of 20 % wt HUSY -5.1. These values are very similar to those obtained by other authors such as Miskolczi and Ates, [63], who studied the catalytic pyrolysis of a mixture of plastic waste with 10 % wt of this zeolite at 40°C, obtaining 119 cst, while in this work 137.28 cst was obtained for those same conditions. In addition, table 7 shows the viscosities of the different oil samples obtained for 10% wt of catalyst, both in its

commercial form and impregnated with different metals, which were slightly lower than the 10 % wt zeolite HUSY-5.1 without impregnation, but higher than the 20 % wt. zeolite HUSY-5.1. Finally, Table 7 also presents the viscosity of the liquid fraction obtained with the 10% wt HUSY-30 catalyst, obtaining a value of 209.38 cst, slightly higher than the 10 % wt zeolite HUSY-5.1 with a value of 137.28 cst. Authors such as William et al. [70] studied the catalytic pyrolysis of rubber gloves in the presence of zeolite Y, where the liquid fraction decreased considerably its viscosity, by introducing this catalyst in the pyrolysis. The zeolites Y decreased the viscosity value of the liquid fraction, as these have a high acidic, their surface area and pore volume properties.

Table 7: Viscosity of the oils obtained in the catalytic pyrolysis with different proportions of the HUSY-5.1 catalyst.

Catalyst	Dynamic Viscosity (Pa·s)	Kinematic viscosity (cst)
5% HUSY-5.1	1.17	1440.78
10% HUSY-5.1	0.11	137.28
20% HUSY-5.1	0.04	53.21
10% HUSY-30	0.17	209.38
10% HUSY-5.1Ni (1%)	0.08	96.72
10% HUSY-5.1 Pd (1%)	0.08	97.64
10% HUSY-5.1 Ru (1%)	0.06	75.00

*Viscosity measured at 40 °C

4. Conclusions

The aim of this work was to reduce the viscosity of the liquid fraction obtained in thermal pyrolysis by using catalysts, in order to obtain a less waxy fuel from the polyethylene film waste from the non-selectively collected fraction. For this purpose, numerous catalysts were studied, some of them were used in their commercial form, others were subjected to different treatments for their chemical modification and others were impregnated with different metals.

Catalysts such as ZSM-5, FCC, SiO₂-Al₂O₃-Co, SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, 13X, Fe₂O₃, NH₂SO₃ and SnCl₂, did not improve the waxy aspect of the liquid fraction of thermal pyrolysis, so their wax content was high as well as their viscosity value, which was around 1000 cst at a temperature of 40 °C.

Other catalysts such as HUSY-5.1, HUSY-5.1, HUSY-30, Zeocel clioptilolite, HBEA-25, HBEA-75, HBEA-150 and NaY-Geace, improved the liquid aspect of the liquid fraction, as the wax content decreased and therefore its viscosity compared to thermal pyrolysis as well. In

addition, a greater amount of gaseous fraction was produced than in thermal pyrolysis when these catalysts were introduced, due to the extensive cracking they produce. Finally, some viscosity values obtained with the most relevant catalysts (10 % wt) should be highlighted. In the case of the Y zeolites (HUSY), a viscosity range of 75 to 137.28 cst was obtained at 40 °C and for the zeolites β (HBEA) 89.37 to 99.62 cst at 40 °C.

In future works, it is intended to analyze completely the liquid fraction obtained with the catalysts that reduced its viscosity, in order to know if this product is suitable to be used as a quality fuel. For this purpose, techniques such as FTIR, GC-MS, among others, will be used.

References

1. PlasticsEurope. An analysis of European plastics production, demand and waste data. *Plastics - the Facts 2019*. PlasticsEurope, 2019.
2. Al-Salem, S.M.; Antelava, A.; Constantinou, A.; Manos, G.; Dutta, A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *J Environ Manage.* 2017, 197(1408), 177–98. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.03.084.
3. Diputación de Granada. *Recogida de residuos municipales en la provincia de Granada*. Granada: Servicio de tratamiento de residuos municipales; 2015.
4. Calero, M.; Martín-Lara, M.A.; Godoy, V.; Quesada, L.; Martínez, D.; Peula, F.; Soto, J.M. Characterization of plastic materials present in municipal solid waste: preliminary study for their mechanical recycling. *Detritus* 2018, (4), 104.
5. Soto JM;Blázquez G;Calero M;Quesada L;Godoy V;Martín-Lara MÁ. A real case study of mechanical recycling as an alternative for managing of polyethylene plastic film presented in mixed municipal solid waste. *J Clean Prod.* 2018, 203, 777–87.
6. Gu, F.; Guo, J.; Zhang, W.; Summers, P.A.; Hall, P. From waste plastics to industrial raw materials: A life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study. *Sci. Total Environ.* 2017, 601–602, 1192–207. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.278.
7. Solis, M.; Silveira, S. Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment. *Waste Manag.* 2020, 105, 128–38. DOI: 10.1016/j.wasman.2020.01.038.
8. Lopez, G.; Artetxe, M.; Amutio, M.; Bilbao, J.; Olazar, M. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2017, 73, 346–68. DOI: 10.1016/j.rser.2017.01.142.
9. Ragaert, K.; Delva, L.; Van Geem, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Manag.* 2017, 69, 24–58. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
10. Bhat, S.; Singh Lather, R. Production of Oil from Waste Plastics and Polythene using Pyrolysis and its Utilization in Compression Ignition (C.I.) Engine. *Indian J Sci Technol.* 2016, 9(48). DOI: 10.17485/ijst/2016/v9i48/105976.11.
11. Ahmad, I.; Khan, M.I.; Khan, H.; Ishaq, M.; Tariq, R.; Gul, K.; Ahmad, W. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. *Int J Green Energy.* 2015, 12(7), 663–71. DOI: 10.1080/15435075.2014.880146.

12. Anuar Sharuddin, S.D.; Abnisa, F.; Wan Daud, W.M.A.; Aroua, M.K. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers Manag.* 2016, 115, 308–26. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.02.037.
13. Miandad, R.; Barakat, M.A.; Aburiazaiza, A.S.; Rehan, M.; Nizami, A.S. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Saf Environ Prot.* 2016, 102, 822–38. DOI: 10.1016/j.psep.2016.06.022.
14. Kunwar, B.; Cheng, H.N.; Chandrashekar, S.R.; Sharma, B.K. Plastics to fuel: a review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2016, 54, 421–8. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.015.
15. Beltrame PL; Carniti P. Catalytic degradation of polymers: Part III-Degradation of polystyrene. *Polym Degrad Stab.* 1989, 26, 109–220.
16. Park DW;Hwang EY;Kim JR;Choi JK;Kim YA;Woo HC. Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts. *Polym Degrad Stab.* 1999, 65(2), 193–8.
17. Moorthy Rajendran, K.; Chintala, V.; Sharma, A.; Pal, S.; Pandey, J.K.; Ghodke, P. Review of catalyst materials in achieving the liquid hydrocarbon fuels from municipal mixed plastic waste (MMPW). *Mater Today Commun.* 2020, 24, 100982. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.100982.
18. Susastriawan, A.A.P.; Purnomo; Sandria, A. Experimental study the influence of zeolite size on low-temperature pyrolysis of low-density polyethylene plastic waste. *Therm Sci Eng Prog.* 2020, 17, 100497. DOI: 10.1016/j.tsep.2020.100497.
19. Onwudili, J.A.; Muhammad, C.; Williams, P.T. Influence of catalyst bed temperature and properties of zeolite catalysts on pyrolysis-catalysis of a simulated mixed plastics sample for the production of upgraded fuels and chemicals. *J Energy Inst.* 2019, 92(5), 1337–47. DOI: 10.1016/j.joei.2018.10.001.
20. Santos, B.P.S.; Almeida, D.; Marques, M.F.V.; Henriques, C.A. Petrochemical feedstock from pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene using different catalysts. *Fuel.* 2018, 215, 515–21. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.11.104.
21. Quesada, L.; Calero, M.; Martín-Lara, M.A.; Pérez, A.; Blázquez, G. Characterization of fuel produced by pyrolysis of plastic film obtained of municipal solid waste. *Energy.* 2019, 186, 115874. DOI:10.1016/j.energy.2019.115874.
22. García, R.A.; Serrano, D.P.; Otero, D. Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic-mesoporous materials. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2005, 74(1), 379–86. DOI: 10.1016/j.jaap.2004.11.002.

23. Suhartono; Kusumo, P.; Romli ,A.; Aulia, M.I.; Yanuar, E.M. Fuel Oil from Municipal Plastic Waste through Pyrolysis with and without Natural Zeolite as Catalysts. E3S Web Conf. 2018, 73. DOI: 10.1051/e3sconf/20187301021.
24. Akpanudoh, N.S.; Gobin, K.; Manos, G. Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts: Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content. *J Mol Catal A Chem.* 2005, 235(1), 67–73. DOI: 10.1016/j.molcata.2005.03.009.
25. Zeolyst. Available online: zeolyst.com (accessed on 24 June 2020).
26. Elordi, G.; Olazar, M.; Lopez, G.; Amutio, M.; Artetxe, M.; Aguado, R. Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2009, 85, 345–51.
27. Chang, C.C.; Green, S.K.; Williams, L.C.; Dauenhauer, P.J.; Fan W. Ultra-Selective Cycloaddition of Dimethylfuran for Renewable p-Xylene with H-BEA. *Green Chem.* 2014, 16, 585-588.
28. Ceña-López, C.; Peláez, Javier; Márquez Álvarez, Carlos ; Franco, María José; Sastre, Enrique ; Lázaro J. Estudio de catalizadores para la reacción de alquilación de benceno. CSIC, 2015.
29. Ates, F.; Miskolczi, N.; Borsodi, N. Comparision of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: Product yields, gas and pyrolysis oil properties. *Bioresour Technol.* 2013, 133, 443–54. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.01.112.
30. Lutz, W. Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. *Hindawi Publ Corp Adv Mater Sci Eng.* 2014, 20. DOI: 10.1155/2014/724248.
31. García-Martínez, J.; Johnson, M.; Valla, J.; Li, K.; Ying, J.Y. Mesostructured zeolite y - High hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance. *Catal Sci Technol.* 2012, 2(5), 987–94.
32. Rizkiana, J.; Guan, G.; Widayatno, W.B.; Yang, J.; Hao, X.; Matsuoka, K.; Abudula, A. Mg-modified ultra-stable y type zeolite for the rapid catalytic co-pyrolysis of low-rank coal and biomass. *RSC Adv.* 2016, 6(3), 2096–105. DOI: 10.1039/c5ra24395e.
33. Yazmín, Y.; Agámez Pertuz, L.; Oviedo Aguiar, L.A.; Navarro, U.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A. Análisis de la microporosidad de catalizadores de FCC. *Rev académica Colomb científica.* 2006, 3(115).
34. Kenvin, J.; Mitchell, S.; Sterling, M.; Warringham, R.; Keller, T.C.; Crivelli, P.; Jagiello, J.; Pérez-Ramírez, J. Quantifying the Complex Pore Architecture of Hierarchical

Faujasite Zeolites and the Impact on Diffusion. *Adv Funct Mater.* 2016, 26(31), 5621–30. DOI: 10.1002/adfm.201601748.

35. Wang, J.; Jiang, J.; Wang, X.; Liu, P.; Li, J.; Liu, G. Catalytic conversion of rubber wastes to produce aromatic hydrocarbons over USY zeolites: Effect of SiO₂/Al₂O₃ mole ratio. *Energy Convers Manag.* 2019, 197.

36. Simon-Masseron, A.; Marques, J.P.; Lopes, J.M.; Ribeiro, F.R.; Gener, I.; Guisnet, M. Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites. *Appl Catal A Gen.* 2007, 316(1), 75–82. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.09.022.

37. Ma, C.; Yu, J.; Wang, B.; Song, Z.; Xiang, J.; Hu, S. Catalytic pyrolysis of flame retarded high impact polystyrene over various solid acid catalysts. *Fuel Process Technol.* 2017, 155, 32–41. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.01.018

38. Agullo, J.; Kumar, N.; Berenguer, D.; Kubicka, D.; Marcilla, A.; Gómez, A.; Salmi, T.; Murzin, D.Y. Catalytic pyrolysis of low density polyethylene over H- β , H-Y, H-Mordenite, and H-Ferrierite zeolite catalysts: Influence of acidity and structures. *Kinet Catal.* 2007, 48(4), 535–40. DOI: 10.1134/S002315840704009X.

39. Miskolczi, N.; Bartha, L.; Deák, G. Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polym Degrad Stab.* 2006, 91(3), 517–26. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.056.

40. Mansouri N; Rikhtegar, N.; Ahmad, Panahi, H.; Atabi, F.; Shahraki, B.K. Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - Clinoptilolite - As a sorbent. *Environ Prot Eng.* 2013, 39(1), 139–52.

41. Chattopadhyay, J.; Pathak, T.S.; Srivastava, R.; Singh, A.C. Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis. *Energy.* 2016, 103, 513–21. DOI: 10.1016/j.energy.2016.03.015.

42. Miteva, K.; Aleksovski, S.; Bogoeva-Gaceva G. Characterisation of fuel produced from polyolefin waste over Al₂O₃-SiO₂ mixture as catalyst. *J Environ Prot Ecol.* 2019, 20(1), 246–53.

43. Yi, H.; Yang, X.; Tang, X.; Zhao, S.; Wang, J.; Cui X. Removal of toluene from industrial gas over 13X zeolite supported catalysts by adsorption-plasma catalytic process. *J Chem Technol Biotechnol.* 2017, 92(9), 2276–86.

44. Gulab, H.; Hussain, K.; Malik, S.; Hussain, Z.; Shah Z. Catalytic co-pyrolysis of Eichhornia Crassipes biomass and polyethylene using waste Fe and CaCO₃ catalysts. *Int J Energy Res.* 2016, 40, 940–951. DOI: 10.1002/er.3489.

45. Cortés, F.B.; Chejne, F.; Carrasco-Marín, F.; Moreno-Castilla, C.; Pérez-Cadenas, A.F. Water adsorption on zeolite 13X: Comparison of the two methods based on mass spectrometry and thermogravimetry. *Adsorption*. 2010, 16(3), 141–6. DOI: 10.1007/s10450-010-9206-5.
46. Aguirre, F.; Calafat, A.; Sanchez, N. metales de transición Degradación catalítica de polietileno de baja densidad mediante óxidos de metales de transición Catalytic degradation of low density polyethylene by transition metal oxides. *Catalisis*. 2012, (1), 42–7.
47. Zhang, H.; Dai, L.; Feng, Y.; Xu, Y.; Liu, Y.; Guo, G. A Resource utilization method for volatile organic compounds emission from the semiconductor industry: Selective catalytic oxidation of isopropanol to acetone Over Au/ α -Fe₂O₃ nanosheets. *Appl Catal B Environ*. 2020, 275, 119011. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119011.
48. De Oliveira, P.M.; Farias, L.M.; Morón-Villarreyes, J.A.; Montes D'Oca, M.G. Eco-friendly Pretreatment of Oil with High Free Fatty Acid Content Using a Sulfamic Acid/Ethanol System. *JAACS, J Am Oil Chem Soc*. 2016, 93(10), 1393–7. DOI: 10.1007/s11746-016-2892-8.
49. Lugovoy, Y.V.; Chalov, K.V.; Kosivtsov, Y.Y.; Stepacheva, A.A; Sulman, E.M. Effect of metal chlorides on the pyrolysis of wheat straw. *Int J Chem Eng*. 2019, 10. DOI: 10.1155/2019/7135235.
50. Cuning Huang, A.; Gujar, M.; Rodgers M. Methods of producing liquid hydrocarbon fuels from solid plastic wastes. United States; US 9,200,207 B2, 2015. p. 50
51. Hongloi, N.; Prapainainar, P.; Seubsai, A.; Sudsakorn, K.; Prapainainar, C. Nickel catalyst with different supports for green diesel production. *Energy*. 2019, 182, 306–20. DOI: 10.1016/j.energy.2019.06.020.
52. Quesada L.; Pérez A.; Godoy V.; Peula, F.J.; Calero, M. ;Blázquez, G. Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different mathematical models. *Energy Convers Manag*. 2019, 188, 19-26. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.03.054.
53. López, A.; De Marco, I.; Caballero, B.M.; Laresgoiti, M.F.; Adrados, A.; Aranzabal, A. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Appl Catal B Environ*. 2011, 104(3), 211–9. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.03.030.
54. Gobin, K.; Manos, G. Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method. *Polym Degrad Stab*. 2004, 83(2), 267–79. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00272-6.

55. Manos, G.; Garforth, A.; Dwyer, J. Catalytic degradation of high-density polyethylene on an ultrastable-Y zeolite. Nature of initial polymer reactions, pattern of formation of gas and liquid products, and temperature effects. *Ind Eng Chem Res.* 2000, 39(5), 1203–8. DOI: 10.1021/ie990513i.
56. Boxiong, S.; Chunfei, W.; Binbin, G.; Rui, W.; Liangcai. Pyrolysis of waste tyres with zeolite USY and ZSM-5 catalysts. *Appl Catal B Environ.* 2007, 73(1), 150–7. DOI: 10.1016/j.apcath2006.07.006.
57. Marcilla, A.; Beltrán, M.I.; Navarro, R. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Appl Catal B Environ.* 2009, 86(1), 78–86. 10.1016/j.apcatb.2008.07.026.
58. López, A.; De Marco, I.; Caballero, B.M.; Laresgoiti, M.F.; Adrados, A.; Torres, A. Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic conditions. *Waste Manag.* 2011, 31, 1973–83. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.05.021.
59. Kim, J.R.; Yoon, J.H.; Park, D.W. Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene. *Polym Degrad Stab.* 2002, 76, 61–67.
60. Olazar, M.; Lopez, G.; Amutio, M.; Elordi, G.; Aguado, R.; Bilbao J. Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2009, 85, 359–65. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.10.016.
61. Kim, J.R.; Van, J.H.; Park, D.W.; Lee M.H. Catalytic degradation of mixed plastics using natural clinoptilolite catalyst. *React Kinet Catal Lett.* 2004, 81(1), 73–81.
62. Sangpatch, T.; Supakata, N.; Kanokkantapong, V.; Jongsomjit, B. Fuel oil generated from the cogon grass-derived Al–Si (*Imperata cylindrica* (L.) Beauv) catalysed pyrolysis of waste plastics. *Heliyon.* 2019, 5, e02324. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02324.
63. Miskolczi, N.; Ateş, F. Thermo-catalytic co-pyrolysis of recovered heavy oil and municipal plastic wastes. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2016, 117, 273–81. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.11.005.
64. Manos, G.; Garforth, A.; Dwyer, J. Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures. *Ind Eng Chem Res.* 2000, 39(5), 1198–202. DOI: 10.1021/ie990512q.
65. Miandad, R.; Rehan, M.; Barakat, M.A.; Aburizaiza, A.S.; Khan, H.; Ismail, I.M.I.; Dhavamani, J., Gardy, J., Hassanpour, A., Nizami, A.S. Catalytic pyrolysis of plastic waste: Moving toward pyrolysis based biorefineries. *Front Energy Res.* 2019, 7. Doi: 10.3389/fenrg.2019.00027.

66. Contretas, F.E. Estudio de la pirólisis catalítica de polietileno en un reactor semi-batch. Thesis. Universidad de Chile, Chile, 2014.
67. Syamsiro, M.; Cheng, S.; Hu, W.; Saptoadi, H.; Pratama, N.N.; Trisunaryanti, W. Liquid and Gaseous Fuel from Waste Plastics by Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Processes over Indonesian Natural Zeolite Catalysts. *Waste Technol.* 2014, 2(2). DOI: 10.12777/wastech.2.2.44-51.
68. Beliy, V.A.; Udoratina, E.V. Kinetic study of wood pyrolysis in presence of metal halides. *Cent Eur J Chem.* 2014, 12(12), 1294–303. DOI: 10.2478/s11532-014-0577-4.
69. Quesada, L.; Calero, M.; Martín-Lara, M.A.; Pérez, A.; Blázquez, G. Production of an Alternative Fuel by Pyrolysis of Plastic Wastes Mixtures. *Energy and Fuels.* 2020, 34(2), 1781–90. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b03350.
70. Williams, P.T.; Hall, W.J.; Zakaria, N. Pyrolysis of latex gloves in the presence of Y-zeolite. *Waste Manag.* 2009, 29(2), 797–803. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.06.031.

Artículo 5.

Quesada, L., Calero, M.*, Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Paucar-Saánchez, M.F., Blázquez, G. (2021). Characterization of the different oils obtained through the catalytic in-situ pyrolysis of polyethylene film from municipal solid waste. Sustainable Environment Research. En revisión, 2021.

INDICIOS DE CALIDAD

Categoría	Cuartil
Environmental Sciences	Q2
Green & Sustainable Science & Technology	Q2
Engineering, Environmental	Q2

Abstract

Nowadays, the thermal and catalytic decomposition of plastic wastes by pyrolysis is one of the best alternatives to convert these wastes into quality fuel oils, thus replenishing part of the petroleum resources. Thus, in this work, the catalytic pyrolysis of polyethylene film waste from the remaining organic fraction has been studied on HY, HUSY and HBEA catalysts under dynamic operating conditions and in a batch reactor. In order to see the possible differences in the use of the catalyst, these have been characterized by textual properties through isotherms of adsorption desorption with N₂ and characterized with X-rays. After obtaining the different products, they have been analyzed and the results obtained have been compared with the pyrolysis of the same material without catalyst and with those found in the literature. Special attention has been paid to the similarities and differences with thermal pyrolysis. The characterization of the liquid fraction including physical and chemical properties has been carried out. The liquid yield varies from 37.33 % to 42.96 %, it has good calorific values of 31.95-46.31 MJ/kg, an average density of 0.82 g/cm³, a fairly low viscosity when compared to the product without catalyst and other similar characteristics when compared to conventional fuel. As for its composition, it is mainly attributed to alkanes, alkenes, alcohols, ethers, carboxylic acids, esters, aldehydes and ketones. The general distribution of carbons is C₇ to C₃₁, and the presence of catalysts increases the concentration of aromatic compounds and isoparaffins. The retention times of oils shown that there are valuable cuts in the range of heavy naphtha, kerosene and diesel, although their proportion decreased according of the catalyst type used.

Keywords: polyethylene film, plastic pyrolysis, catalysis, zeolites, characterization, waste recycling.

1. Introduction

Today humans are dependent on plastic materials because of their uses and their advantages, so that about 368 million tons of plastic are produced worldwide and 58 million tons in Europe, this leads to a large production of plastic waste [1]. In 2018, 29.1 million tonnes of plastic waste were collected in Europe and about 25% of plastic waste ends up in landfills (in Spain this value increase to 39%) [1]. Spain has two collection systems, the selectively collected fractions which are normally recycled in their great majority and the non-selectively collected fractions (organic-rest fraction), which have more disadvantages to recycling due to the impurities it contains. It is also the most popular collection system with 84.45% deposit in this fraction, for provinces such as Granada [2]. This organic-rest fraction is composed of 12.6% of plastics [3] that could be recovered and used through a recycling or valorisation process. Between techniques of recycling or valorisation, conversion of plastics into valuable hydrocarbon fuels has attracted attention [4,5]. In this sense, pyrolysis is an interesting recycling technology for municipal mixed plastic waste such as mixed polyethylene (PE) (HDPE and LDPE) or polyolefin mixtures (polyethylene (PE), polypropylene (PP) and polystyrene (PS)) that are currently not mechanically recycled but incinerated and/or dumped to landfill. Thermal or non-catalytic pyrolysis involves heating of municipal mixed plastic waste at moderate temperatures in an inert atmosphere to produce three main products: gas, liquid (oils) and solid (char). One of the particularities of thermal pyrolysis process is the flexibility to achieve the product of interest by changing the operating parameters mainly temperature, residence time and heating rate [4]. Unlike mechanical recycling, thermal pyrolysis can handle highly contaminated waste and it is also economically viable [6]. There have been numerous studies on the thermal pyrolysis of particular types of plastic waste. For example, authors such as Ahmad et al. [7], Mastral et al. [8], Onwudily et al. [9] and Quesada et al. [10, 11] have carried out thermal pyrolysis tests to convert polyethylene plastic waste into valuable oils. The main disadvantage of this process is that the oil obtained has high wax content and a lot of energy is consumed.

One possibility for improving performance of pyrolysis is the use of specific catalyst (catalytic pyrolysis). The catalyst allows using less stringent reaction conditions, lowering temperature and residence time of the overall process and as such affecting the total operating cost. In addition, the use of the catalyst allows the product spectra to be directed towards fuel, base chemicals and fine chemicals, depending on the process conditions, being more selective [6]. In short, agreeing to literature, the catalyst plays an important role in the demand of energy

and composition and properties of products of pyrolysis process [4, 12-16]. A wide variety of catalysts have been assayed in the pyrolysis of plastic waste, placed in the pyrolysis reactor (in situ) or in an independent catalytic bed (ex situ) [14]. Most of the more used catalysts are structures of aluminon-silicate minerals with high surface area and high acid strength like H-Y, H-USY, H-Beta and H-ZSM-5 zeolites. There are numerous works such as Miandad et al., (2016) and Lopez et al. [14], where the catalytic pyrolysis of plastic waste is carried out in situ in the reactor, introducing the catalyst and the waste. One of the disadvantages of this process is the contaminating species that accompany the plastics, since these can have a direct effect on the acid centres of the catalyst, reducing its catalytic activity or favouring the formation of coke [17].

This article aims to deeply characterise the different oils obtained through the catalytic in-situ pyrolysis of PE film from the non-selectively collected fraction from municipal solid waste in a discontinuous reactor with different catalysts. Also, characterization of catalyst was carried out using different techniques.

2. Materials and methods

2.1. Materials

PE film has been supplied by the municipal solid waste treatment plant Ecocentral, located in the province of Granada (Spain). The characterization of this material can be found in our previous published paper [11], where the material was deeply characterized both physically and chemically. In order to optimize the volume of this plastic waste, it has been used in the shape of a pellet. Such pellets were manufactured following the process described in the study by Soto et al. [18].

To carry out the catalytic pyrolysis tests, the catalysts indicated in Table 1 were used. Prior to experiment, the catalysts were calcinated in a muffle furnace at 500 °C for 5 hours to stabilize it, and was then in a desiccator before use. The catalysts have been characterized according to the methodology indicated in the following subsection.

Table 1: Information of used commercial catalysts.

Zeolite	Molecular formula	Nominal cation form	Si/Al	Commercial name Zeolyst
Zeolite HY	-	Hydrogen	2.6	CBV 600
Zeolite HUSY	$H_{11.3}Al_{11.3}Si_{181}O_{384}$	Hydrogen	15	CBV 720
Zeolite Ammonium Beta	$(NH_4)_{3.33}Al_{3.33}Si_{61}O_{128}$	Ammonium	12.5	CP 814E

2.2. Characterization of the catalysts

2.2.1. Textural parameters

A Micromeritics ASAP 2010 instrument has been used for determining the textural parameters from N₂ adsorption isotherms at 77 K. Before adsorption, the zeolite samples were degassed at 363 K for 1 h and then at 623 K for 3 h under vacuum. The microporous volume and the external surface area were calculated using the t-plot method, the total pore volume was estimated from the adsorbed volume of nitrogen for a relative pressure P/P₀ of 0.95, mesopore volume was estimated by the difference between total pore volume and microporous volume. Finally, BET specific surface area was calculated using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) theory (Eq.1, Eq.2 and Eq.3).

$$\frac{1}{v \cdot \left[\frac{p_0}{p} - 1 \right]} = \frac{c-1}{vm \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{vm \cdot c} \quad \text{Eq.1}$$

$$S_t = \frac{vm \cdot N \cdot s}{V} \quad \text{Eq.2}$$

$$S_{BET} = \frac{S_t}{a} \quad \text{Eq.3}$$

Where,

p and p₀: equilibrium and the saturation pressure of adsorbates at the temperature of adsorption, Pa.

v: adsorbed gas quantity, mL.

vm: monolayer adsorbed gas quantity, mL.

c: BET constant.

N: Avogadro's number.

s: adsorption cross section of the adsorbing species, m².

V: molar volume of the adsorbate gas, mL.

a: mass of the solid sample or adsorbent, g.

Eq.1 can be plotted as a straight line, thus determining the value of its slope and order, which estimates the value of vm and c.

2.2.2. X-ray powder diffraction (XRD)

The structural characterization of the parent and modified samples was made from XRD patterns that were obtained in a Bruker AXSAdvancedD8 diffractometer, using Cu K α radiation

and operating at 40 kV and 40 mA. Diffractograms were obtained by continuous scanning from 5° to 80° (2 θ), with a step size of 0.05° and 0.05°/step.

2.2. Catalytic pyrolysis tests

PE film in the shape of pellets was pyrolysed in a Nabertherm model R50/250/12 horizontal furnace reactor. About 20 g of pellets together with 10% by weight of the different types of catalysts were well-mixed to obtain a homogenous mixture and fed into the pyrolysis reactor. The operating temperature was 500 °C, with a heating rate of 20 °C/min and a residence time of 120 min, in an inert atmosphere with a constant nitrogen flow of 100 ml/min. The exhaust gas condensation system consists of a glass bottle immersed in an ice bath installed at the exit of the reactor. In this bottle the liquid fraction is collected and quantified. Nitrogen was maintained by a continuous flow through the reactor, while the solid was introduced at the initial of the operation and it got out when the residence time finished.

2.3. Physical characterization of the pyrolytic oils

The pH value of oil was determined using a digital pH-meter. Density was determined in accordance with Archimedes' Principle using an Ohaus's density kit for precision balance at room temperature.

The American Petroleum Institute (API) gravity was determined according to ASTM D-1298 (Eq.4 and Eq.5).

$$API = \left(\frac{141.5}{\rho_{pyrolysis\ oil}} \right) - 131.5 \quad \text{Eq.4}$$

$$\rho_{pyrolysis\ oil} = \frac{\rho_{oil}}{\rho_{water}} \quad \text{Eq.5}$$

Where, $\rho_{pyrolysis\ oil}$ is determined at 15.6 °C.

According to API gravity, the oils are classified as [19, 20]:

Light oil \rightarrow API >31.1

Medium oil \rightarrow API between 22.3 and 31.1

Heavy oil \rightarrow API <22.3

Extra Heavy oil \rightarrow API <10

2.4. Chemical characterization of the pyrolytic oils

2.4.1. Elemental analysis and high calorific value

Elemental analysis of oil sample was done by combustion analysis using an Elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS. High heating value (HHV) was determined according to Dulong equation (Eq.6).

$$HHV = 8140 \cdot C + 34400 \cdot \left[H - \frac{O}{8} \right] + 2220 \cdot S \quad \text{Eq.6}$$

Where,

C, H, O and S are the mass percentages of carbon, hydrogen, oxygen and sulphide.

2.4.2. Thermogravimetry Analysis (TA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)

The thermogravimetric analysis is performed on a Perkin-Elmer TGA-DSC thermobalance, model STA 6000. The conditions used were: temperature from 25 °C to 800 °C, heating rate of 20 °C / min, nitrogen flow of 20 mL / min and when the temperature reaches 800 °C an oxygen stream was introduced for about half an hour.

For DSC test, the oil sample was heated from room temperature to 400 °C at a heating rate of 10 °C/min under a flow rate of air of 20 ml/min using the same thermobalance.

2.4.3. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis

In order to determine the FTIR spectrum of the oil samples, a Perkin-Elmer Spectrum 65 spectrophotometer was used. The spectrum was recorded at a wavelength between 4000 and 400 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} . This method is considered appropriate for the qualitative identification of organic and inorganic compounds.

2.4.4. Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)

The analyses were performed using an Agilent high-resolution gas chromatograph, model 7890A, coupled to a Waters triple-quadrupole mass spectrometer, model microGC. The operating conditions were: injector and transfer line temperature, 250°C with the injector operating in split mode; carrier gas (helium) flow of 1 mL / min; polar phase ZB-5MS capillary column, Phenomenex (USA), (30 m x 0.25 mm, ID x 0.25 μm film); the oven was programmed to hold at 40 °C during 4 min, heat to 280 °C with at heating rate of 6°C/min and hold at this

temperature during 6 min. The operation conditions of MSD were: interface temperature, 250 °C, fullscan, 30 Da-650 Da and electron ionization energy, 70 eV. The identification of compounds was based on the National Institute of Standards and Technology (NIST) mass spectrum library [11].

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the catalysts

3.1.1. Textural parameters

Figures 1, 2 and 3 shown the N₂ adsorption-desorption isotherms for the three used zeolites which were classified as a combination of type I and IV isotherms according IUPAC classification with a well-defined plateau at medium relative pressures and an increase at high relative pressures [21]. N₂ adsorption took place at lower P/P₀ in HY CBV 600 and HUSY CBV 720 zeolites than in Ammonium Beta CP 814E zeolite. For HY and HUSY zeolites the initial stage of the isotherms sharply rises and the adsorptions are almost saturated. However, for Ammonium Beta zeolite with increasing the P/P₀, the zeolite shows a higher adsorption amount. The hysteresis loop exists at the relative pressure of above 0.4-0.5, suggests the presence of mesopores. Therefore, all isotherms presented the simultaneous presence of micro and mesopores.

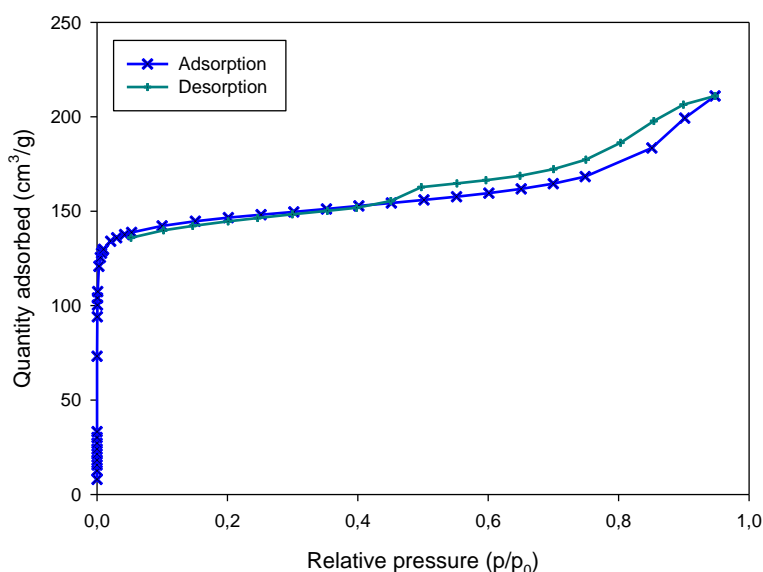


Figure 1: N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K of HY CBV 600 zeolite.

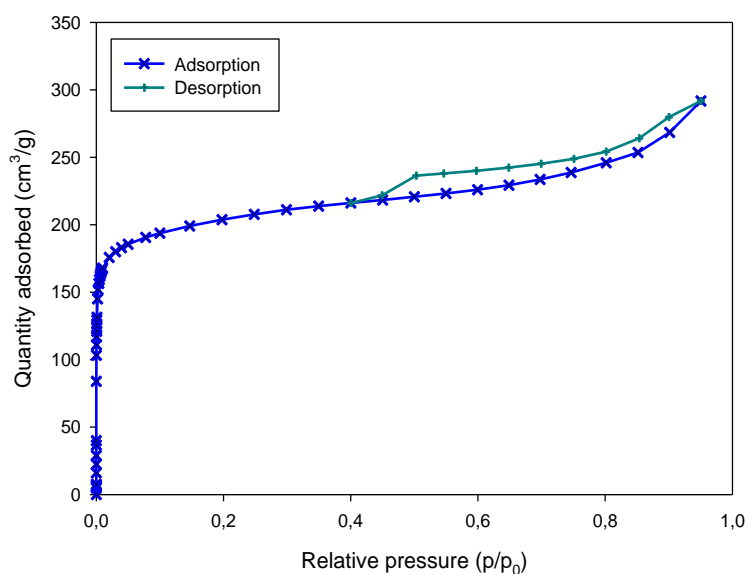


Figure 2: N_2 adsorption-desorption isotherms at 77 K of HUSY CBV 720 zeolite.

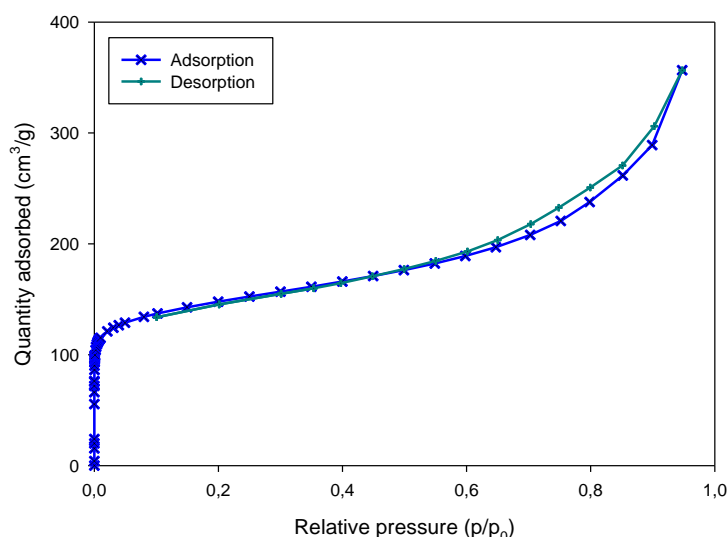


Figure 3: N_2 adsorption-desorption isotherms at 77 K of Ammonium Beta CP 814E zeolite.

Table 2 presents the textural properties of the catalysts. HUSY CBV 720 zeolite showed the higher BET surface area, micropore volume and micropore area with values of 762.069 m^2/g , 0.239 cm^3/g and 588.510 m^2/g , respectively. However, the higher mesopore and total volume was obtained for HY CBV 600 zeolite with values of 0.939 and 1.131 cm^3/g , respectively. Finally, Ammonium Beta zeolite had the higher external surface (218 m^2/g) compared to HY and HUSY zeolites (CBV 600 with 78 m^2/g or CBV 720 with 173 m^2/g).

Authors such as Wei et al. [22] studied the same commercial HY catalysts obtaining similar results to those of this work. Elordi et al. [23] studied the HBEA catalyst, and its

characterization is very different from ours obtaining a micropore volume of $0.041 \text{ cm}^3/\text{g}$ and a mesopore volume of $0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Kenvin et al. [24] also worked with commercial H-USY CBV 720 zeolite, determining similar textual properties. Finally, Simon-Masseron et al. [25], characterised the Ammonium Beta zeolite, obtaining a microporous volume of $0.19\text{-}0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ and a surface area of $178 \text{ m}^2/\text{g}$.

Table 2: Pore volumes and surfaces of parent zeolites by N_2 adsorption-desorption.

Catalyst	HY CBV 600	HUSY CBV 720	Ammonium Beta CP 814E
Micropore Volume (cm^3/g)	0.192	0.239	0.133
Mesopore Volume (cm^3/g)	0.939	0.216	0.423
Total Volume (cm^3/g)	1.131	0.455	0.556
Micropore Area (m^2/g)	474.259	588.510	324.098
External Surface Area (m^2/g)	78.437	173.559	218.329
BET Surface Area (m^2/g)	552.696	762.069	542.427

3.1.2. XRD

XRD pattern of HY and HUSY samples are shown in Figures 4 and 5. Both zeolites were purely crystalline with the typical diffraction pattern of FAU framework. These characterized by peaks at 6° , 10° , 12° , 15° and $18^\circ 2\theta$. The FAU structures, sodalities cages are put in the same way as the carbon atoms in diamond, and are joined to one another via double 6-rings. This results in what is known as supercharges of 1.4 nm at the intersection of the channels and a three-dimensional channel with an equivalent minimum pore size of 0.74 nm [26, 27].

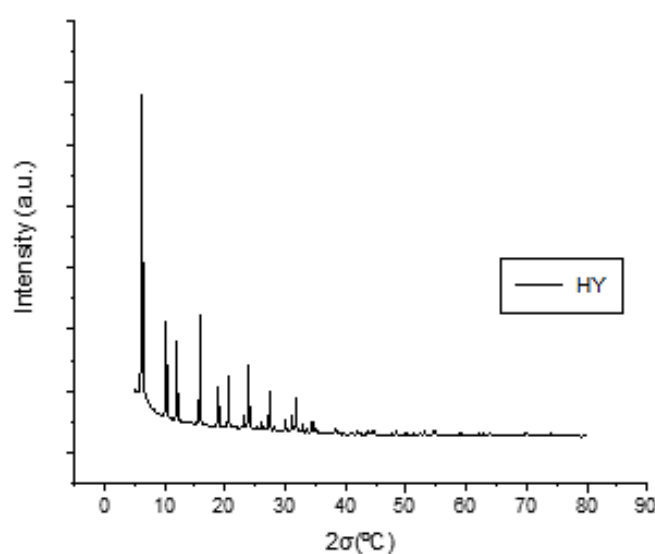


Figure 4: Ray-X pattern of HY CBV 600 zeolite.

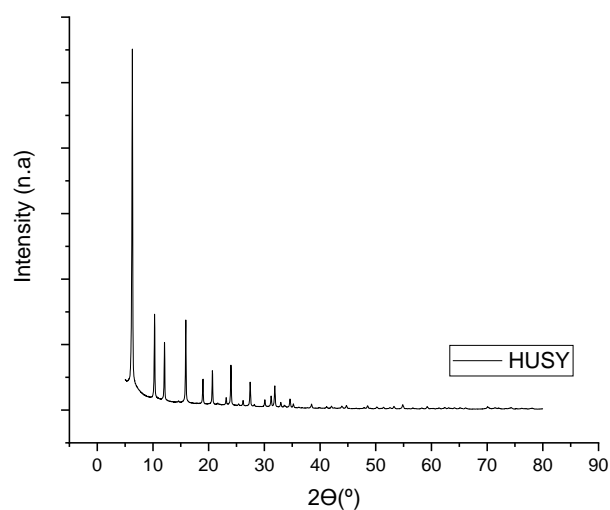


Figure 5: XRD pattern of HUSY CBV 720 zeolite.

Figure 6 shows the XRD pattern of Ammonium Beta CP 814E EA zeolite. It was purely crystalline with the typical diffraction pattern of BEA framework. This is characterized by two main peaks at around 7.6° and 22.4° 2θ . This zeolite is made up of two cross-linked polymorphs (A and B) stacked almost randomly, generating straight 3D channels with an equivalent minimum pore size of 0.66×0.67 nm [27]. This structure gives rise to a significant number of terminal silanol groups. The large diffraction peaks are the result of stacking failures generated by the presence of the two isomorphs [25].

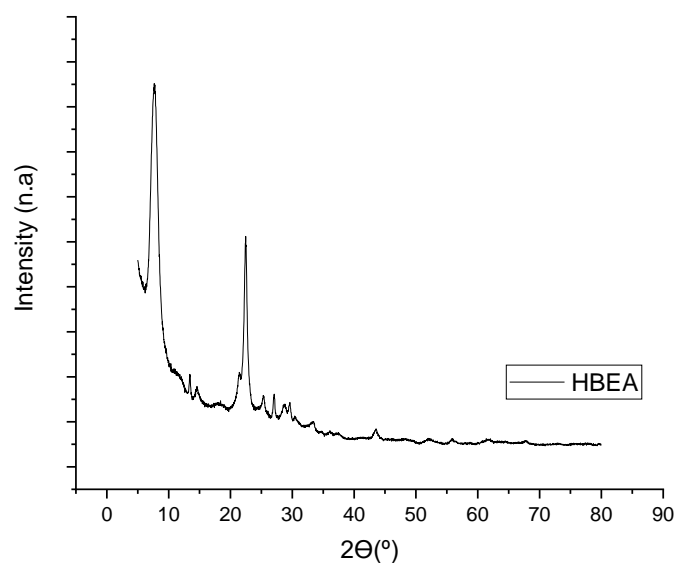


Figure 6: XRD pattern of Ammonium Beta CP 814E

3.2. Physical characterization of pyrolytic oil

In a previous work Quesada et al. [28], a study was carried out on the liquid yields using these catalysts, obtaining a liquid yield of 37.33 % for HY, 39.06 % for HUSY-30 and 42.96 % for HBEA.

The pH and viscosity of oil samples were determined in a previous work [29]. The pH of all the samples was 6. The oil obtained with the HY catalyst had a viscosity of 137.28 cst, the oil obtained with the HUSY zeolite 209.38 cst and the oil obtained with the Ammonium Beta zeolite 89.37 cst at 40°C [28]. Other physical properties measured for the different oils are shown in Table 3.

Table 3: Physical characterization of the pyrolytic oil samples using different zeolites.

Catalyst	Without catalyst	HY CBV 600	HUSY CBV 720	Ammonium Beta CP 814E
C (wt, %)	83.19	79.79	72.27	78.85
H (wt, %)	15.60	3.41	12.12	13.65
N (wt, %)	0.15	0.44	0.25	0.12
O (wt, %)	1.06	16.36	15.36	7.38
Density, g/cm³	0,82	0.82	0.82	0.82
API gravity	40.2	40.71	40.79	41.88
Viscosity, cst*	1351.60	137.28	209.38	89.37
HHV, MJ/kg	50.39	31.95	40.85	46.31
pH*	5.9	6.0	6.0	6.0

* Data from Quesada et al. [11], Quesada et al. [28,29]

The oils obtained with the different catalysts had carbon content close to 80%, slightly lower than the oil obtained without a catalyst. However, the oxygen content is much higher when catalyst is used, while the hydrogen content is lower. The high oxygen content and the low hydrogen content were observed for HY sample. The high presence of oxygen is undesirable as it decreases the calorific value and makes the oil more corrosive. The density of the four samples was 0.82 g/cm³, the API gravity was 40-42 and the calorific value varies between 32 and 50 MJ/kg. The values of the HHV show an interesting result since they are similar to those of commercial diesel. The same catalyst (HUSY) was used by Colantonio et al. [30] for the catalytic pyrolysis of plastic packaging. These authors reported a calorific value between 41 and 43 MJ/kg and carbon, oxygen and hydrogen contents of 87%, 11% and 1%, respectively. If H/C ratio values are compared, an important growth was observed for oil obtained from the catalytic pyrolysis with HUSY CBV 720 and Ammonium Beta CP 814E catalyst.

As it was indicated in materials and methods section, the API gravity is used to classify the pyrolytic oils as light, medium, heavy or extra heavy. According to values reported in Table 3 the pyrolytic oils are categorized as light oil.

Regarding viscosity, the high values show the need of a viscosity reduction process for facilitate the recovery, transportation and use of those pyrolytic oils. The addition of Ammonium Beta CP 814E catalyst promoted the decrease of viscosity however, yet it was a very high value.

3.3. Chemical characterization of pyrolytic oil

3.3.1. Thermogravimetry Analysis (TA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Figure 7 shows the thermogravimetric analysis curves (TGA curves) of the oils. Similar behaviour was shown independently of the catalyst used during the pyrolysis. The pyrolytic oil samples firstly had a small mass loss at about 100 °C, which might be due to moisture evaporation. After that, a large weight loss is shown from approximately 100 °C to approximately 450 °C, which corresponds to the thermal degradation of this polyolefin, similar results are obtained by researchers such as García et al. [31]. A comparison of this TG curve with that obtained without catalyst [11] show that the catalyst reduces the degradation temperature, as is the case in the work of Santos et al. [32].

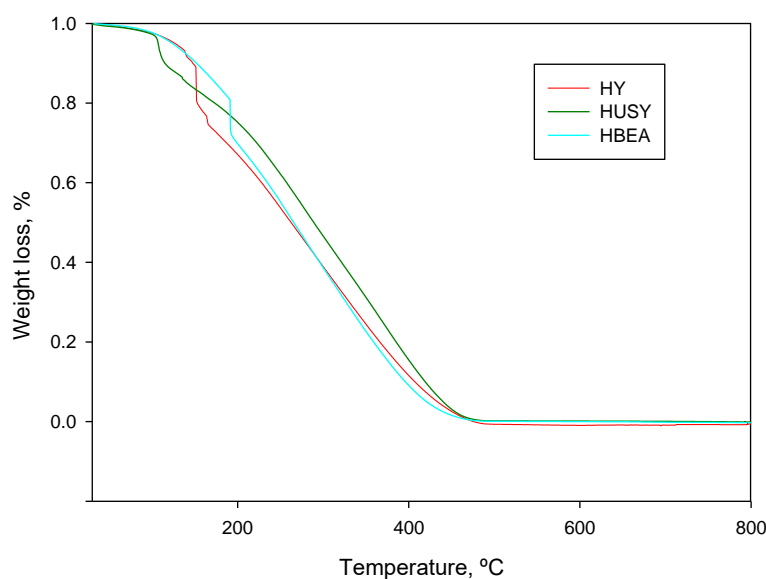


Figure 7: Thermogravimetric analysis of the pyrolytic oil samples using different catalyst (HY, HUSY and HBEA).

DSC combustion curves of the pyrolytic oils are showed in Figure 8. Two main reaction zones were detected for oil samples obtained with the HY and HUSY catalyst with two marked peaks referring low and high temperature regions. The first event started nearly at 100 °C and continued up to 150 °C and the second took place approximately between 300 °C and 400 °C. The first event corresponds to evaporation of water cracking reactions of low molecular weight species (light hydrocarbons). The second event was characterized by an important exothermic peak in HUSY oil sample. However, for HY oil sample, an endothermic and smaller peak was observed. This event involves evaporation of larger molecules and some different chemical reactions that occurs across overlapping temperature ranges [33]. The exothermic reactions are heterogeneous and produce carbon oxides and water [34].

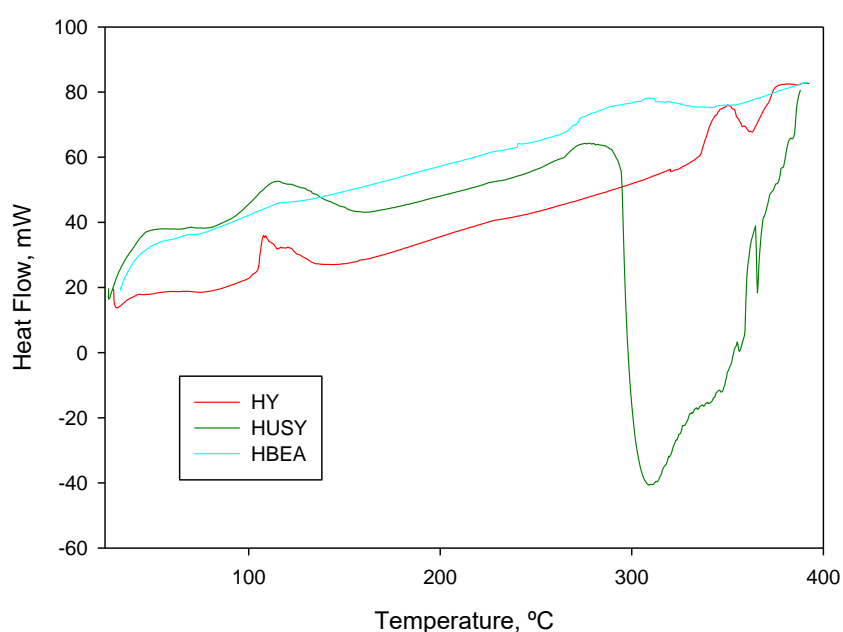


Figure 8: Differential Scanning Calorimetry of the pyrolytic oil samples using different catalyst (HY, HUSY and HBEA).

3.3.2. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of the pyrolytic oil

Figure 9 shows the FTIR spectra of the pyrolytic oil samples obtained from the pyrolysis of PE waste without the use of a catalyst [11] and with the use of the three studied catalysts. The peaks observed in the FTIR of oil without catalyst were practically equal to the peaks obtained with commercial catalysts, but absorbance's without catalyst were higher. The main peaks found were 2917 cm^{-1} (C-H stretching), 2850 cm^{-1} (C-H stretching), 1714 cm^{-1} (C=O stretching), 1642 cm^{-1} (C=C stretching), 1465 cm^{-1} (C=C stretching), 1150 cm^{-1} (C-O stretching), 970 cm^{-1} (C-H bending), 890 cm^{-1} (C-H out of plane bending) and 720 cm^{-1} (C-H bending) mainly attributed to alkane, alkene, alcohols, ethers, carboxylic acids, esters,

aldehydes and ketones functional groups [35]. GC-MS results tabulated in this study further confirms the results of FT-IR.

Authors such as Colantonio et al. [30] study the pyrolysis with HUSY and HZSM5 catalysts of different polymer wastes obtaining peaks very similar to those determined in this work.

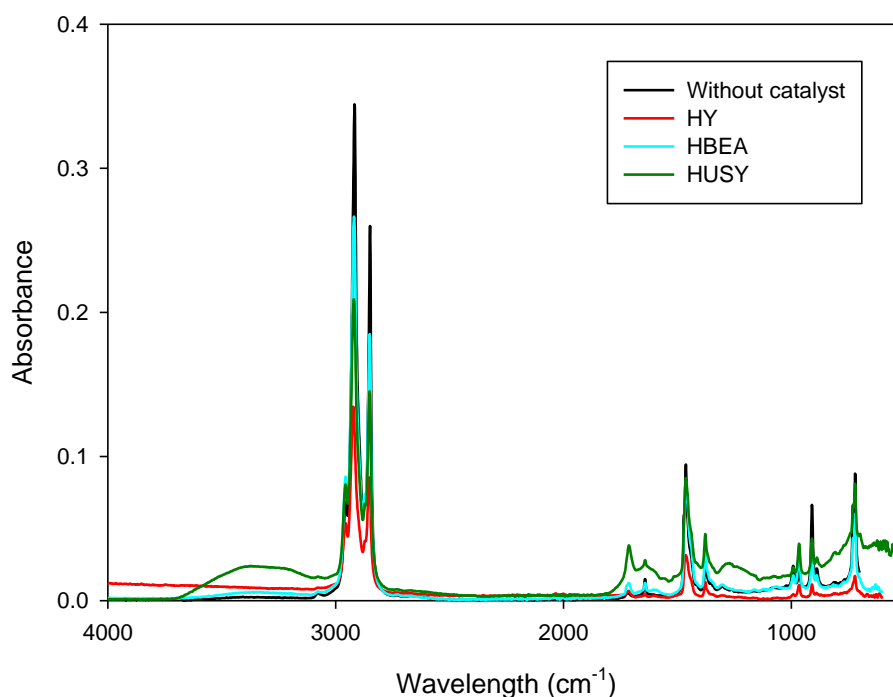


Figure 9: FTIR spectra of the pyrolytic oil samples from non-catalytic and in-situ pyrolysis.

3.3.3. Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)

The presence of a catalyst in the pyrolysis process of plastic waste reduces the water content of the liquid product and can produce an improvement in the quality of the products obtained, due to the multitude of reactions that occur during the pyrolytic process. In general, the introduction of a catalyst in this process produces an increase in the concentration of aromatic compounds [36].

In previous works [11] the oil obtained from the residual polyethylene film without a catalyst was characterized. The components present in this sample were mostly 1-alkenes and n-alkenes in the range C₇-C₃₁. Figure S1 and Table S1 (in Supplementary Materials) show the comparison of the chromatograms and compounds retention time from non-catalytic and catalytic in-situ pyrolysis of the PE samples. In all samples, the pyrolytic oil comprised of complex mixture of organic compounds resulting in the appearance of several peaks in GC-MS

chromatogram. In the presence of the catalysts, the concentration of the aliphatic compounds decreased and the distribution of the number of carbons decreased, although maintaining the pairs of peaks, as well as increasing the content of aromatic compounds and isoparaffins. The carbon chains are practically the same as those obtained without catalyst, approximately from C₇ to C₂₈. Similar results were obtained by Bagri and Williams [37], who worked in the catalytic pyrolysis of polyethylene with zeolites HY and ZSM-5 or Ding et al. [38] who determined that with the thermal degradation of polyethylene it gave a distribution of carbons of C₁-C₂₇ and higher, while the catalytic cracking of polyethylene gave products with an approximate distribution of C₁-C₁₇. Manos et al. [39] studied the catalytic degradation of HDPE on different zeolites; the range of hydrocarbons obtained was C₃-C₁₅. These authors studied the zeolite HY with a Si/Al ratio of 2.5, zeolite β (HBEA) with a Si/Al ratio of 25 that is the same zeolites used in this work, although it also worked with other catalysts such as ZSM-5 and modernite. HY zeolites like HBEA zeolite produced a higher amount of alkanes, with less amount of alkenes and aromatics and very small amounts of cycloalkanes and cycloalkenes, while modernite and ZSM-5 gave a higher amount of olefins. Most of the alkanes were isoparaffins, having a high octane number, which produces a high quality fuel. Authors such as Attique et al. [40] studied the catalytic pyrolysis of virgin LDPE with kaolin as catalyst, where he characterized the liquid fraction through GC-MS. They obtained a distribution of C₉-C₂₅ hydrocarbons, mainly alkanes and alkenes. Also, Colantonio et al. [30] study the thermal and catalytic pyrolysis of a mixture of plastic waste (PE film, PP and PET). The authors find that the use of zeolites produces a decrease in the heavy oil fraction and in wax formation. HUSY has the best results in terms of the total monoaromatic yield and HZSM5 promoted the production of gases.

It has been found compounds such as butene, propane, isobutane, isopropane pentene, or different olefins, similar to the results obtained by Marcilla et al. [16].

Figure 10 shows the liquid products yield of the pyrolytic oil samples from thermal and in-situ catalytic pyrolysis. The retention times of the representative carbon compounds of each oil show that there are valuable cuts in the range of heavy naphtha (C₆-C₁₀), kerosine (C₉-C₁₅) and diesel (C₁₃-C₁₈) [41], yet their proportion decreased according of the catalyst type used because the lighter compounds are cracked to gases and the heaviest to light fractions.

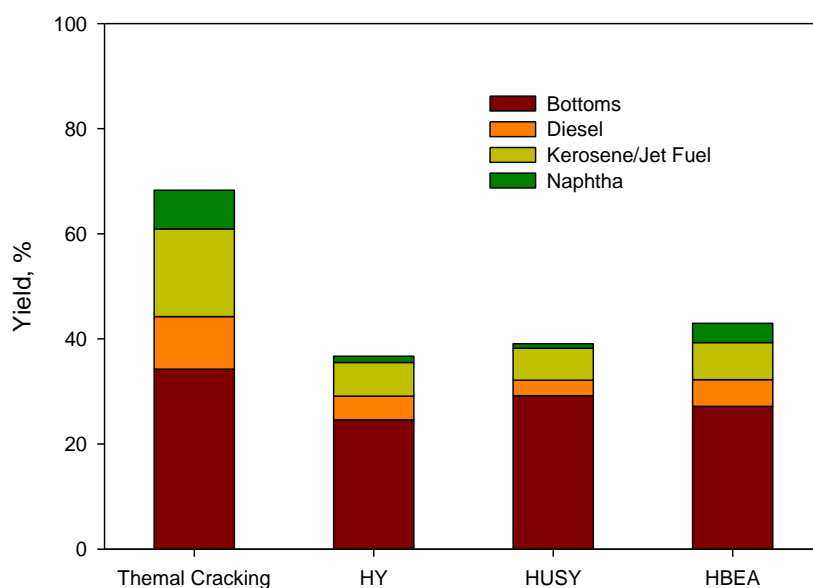


Figure 10: Liquid products yield of the pyrolytic oil samples from thermal and in-situ catalytic pyrolysis.

The catalytic conversion and products yield of the liquid fraction from pyrolytic oil obtained by thermal pyrolysis shown in Figure 11 reflects that the three catalysts are gases selective, but exist an important amount of useful or valuable liquid cuts that have to be added for the activity consideration. In this way, HY zeolite is the most active followed by HBEA and HUSY zeolites.

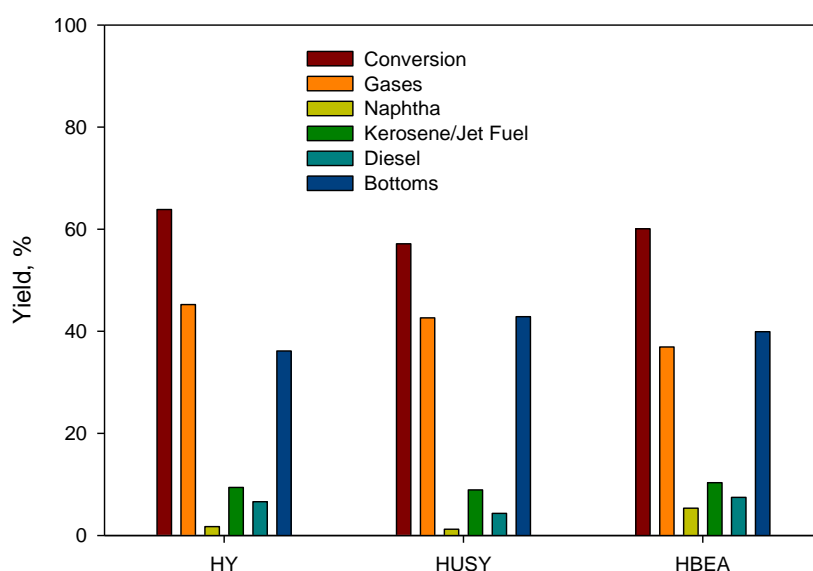


Figure 11: Products yield of catalytic conversion of the liquid fraction obtained by thermal pyrolysis.

Since zeolite provides most of the available activity of a catalyst, as its activity is directly related with Si/Al ratio due to density acid sites by aluminum content [42], Figure 12 shows the

catalytic conversion as a result of the catalytic activity got it by Si/Al ratio. It can be appreciated that conversion decrease when Si/Al rate increase, while the non-cracked bottoms yield increase.

Olivera et al. [43] study the catalytic pyrolysis of low-density polyethylene and find differences in the catalytic activity of the materials used mainly due to differences in their acid properties. Sarker et al. [44] studying the co-pyrolysis of poplar wood sawdust and high-density polyethylene with acid-modified ZSM-5 as a catalyst, found that acid treatment affects the catalytic activity of ZSM-5 by changing the amount of acid sites.

On the other hand, some shape of catalyst selectivity is present by mesopores in the zeolites due to an important number of heavy compounds not being cracked [42]. This behavior is showed in Figure 13 to comparing the conversion increase and bottoms yield reduction while the mesopores volume augment.

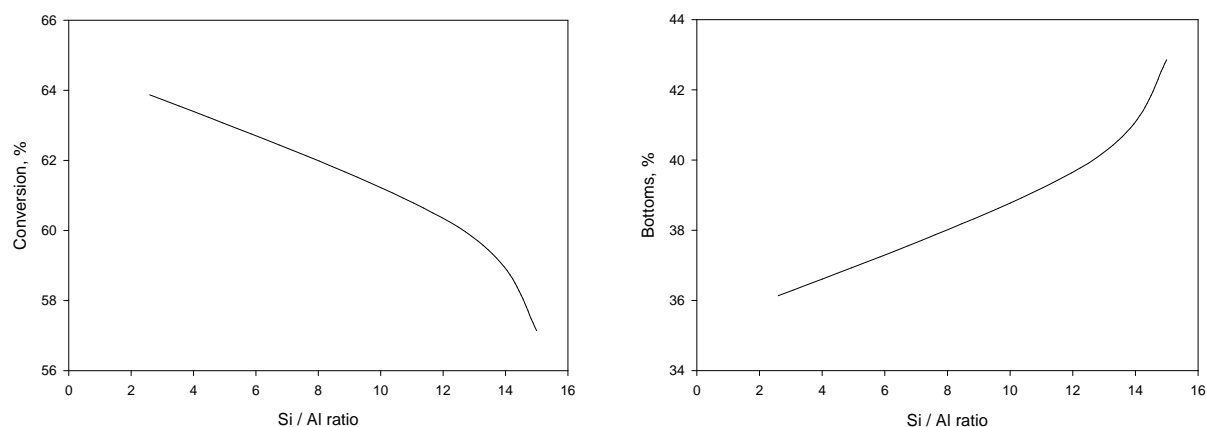


Figure 12: The Si/Al ratio in the conversion catalytic of the liquid fraction obtained by thermal pyrolysis.

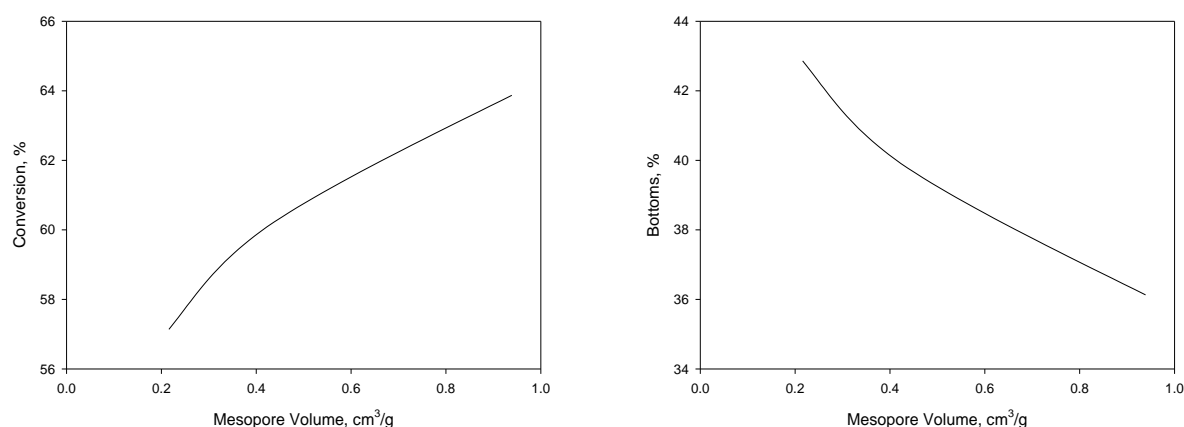


Figure 13: The mesopores volume in the conversion catalytic of the liquid fraction obtained by thermal pyrolysis.

4. Conclusions

Catalytic pyrolysis experiments of PE film from the non-selectively collected fraction from municipal solid waste were investigated in this work.

Thermal pyrolysis of polyethylene residue produces greater quantities of liquids than gases, while catalytic pyrolysis with HY, HUSY and HBEA catalysts produces a greater quantity of gases. This fact demonstrates the role of catalysts in the degradation of plastic materials, facilitating the cracking process. In such a way that with the use of Y and β catalysts, we could reduce the temperature and reaction time compared to the thermal pyrolysis process, since the use of this typology of catalysts favors the breaking of the C-C bonds of the polymeric chains, obtaining higher yields of the gaseous fractions especially with HY and HUSY catalysts. This result may be associated to the acidic properties of this zeolite that promotes polymer degradation significantly. However, this could also increase the formation of coke.

The characteristics of the liquid oil resulting from catalytic pyrolysis reveal a density, API gravity, ash content and calorific value similar to those of fuels from fossil fuels. It is noteworthy how the use of zeolite Y and zeolite β catalysts greatly reduces the viscosity of the liquid product when compared to the wax obtained in thermal pyrolysis; in this area, the HBEA zeolite stands out as the one that reduces the viscosity of the liquid product the most. The thermal degradation is very similar in the three catalysts used, both TG show a great weight loss in the second stage 100 at 450°C, this weight loss occurs at a higher rate than in the product obtained in the thermal pyrolysis.

Thermal pyrolysis of the polyethylene residue results in a liquid product composed mainly of 1-olefins and n-paraffins, whereas in catalytic pyrolysis it caused the concentration of aliphatic compounds to decrease and the carbon number distribution to be from C₇ to C₃₁, as well as increasing the content of aromatic compounds and isoparaffins.

Although there are numerous catalysts available for the pyrolysis process the suitability of the choice of these depend on numerous variables, operating conditions, reactor typology and most importantly the nature of the feed, which is very unfavorable in our work, since the residue used comes from the fraction not selectively collected so it is quite heterogeneous both in the dirt that accompanies it and in the difference in proportion that can be found of LDPE and HDPE in the sample chosen in each experiment. All the catalysts used in this work produce a quality liquid product, with very similar properties among them, the most relevant differences being the viscosity and calorific value properties.

Acknowledgements

This work has received funds from the project PID2019-108826RB-I00/SRA (State Research Agency)/10.13039/501100011033.

References

- [1] PlasticsEurope. An analysis of European plastics production, demand and waste data. *Plastics - the Facts 2020* PlasticsEurope, (2020).
- [2] Diputación de Granada. Servicio de tratamiento de residuos municipales. Recogida de residuos municipales en la provincia de Granada, (2015).
- [3] M. Calero, M.A. Martín-Lara, V. Godoy, L. Quesada, D. Martínez, F. Peula, J.M. Soto. Characterization of plastic materials present in municipal solid waste: preliminary study for their mechanical recycling. *Detritus* 4 (2018) 104-112. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2018.13732>.
- [4] K. Rajendran, V. Chintala, A. Sharma, S. Pal, J.K. Pandey, P. Ghodke. Review of catalyst materials in achieving the liquid hydrocarbon fuels from municipal mixed plastic waste (MMPW). *Mater. Today Commun.* 24 (2020) 100982. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.100982>.
- [5] P.V. Thorat, S. Warulkar, H. Sathone. Thermofuel - Pyrolysis of waste plastic to produce Liquid hydrocarbons. *Adv. Polym. Sci. Technol. An Int. J.* 3 (2013) 14–18.
- [6] K. Ragaert, L. Delva, K. Van Geem. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Manage.* 69 (2017) 24-58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>.
- [7] I. Ahmad, M.I. Khan, H. Khan, M. Ishaq, R. Tariq, K. Gul, W. Ahmad. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. *Int. J. Green Energy* 12 (2014) 663-671. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.880146>.
- [8] F.J. Mastral, E. Esperanza, P. Garcia, M. Juste. Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 63 (2002) 1-15. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00137-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00137-1).
- [9] J.A. Onwudili, N. Insura, P.T. Williams. 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* 86 (2009) 293-303. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.07.008>.

- [10] L. Quesada, A. Pérez, V. Godoy, F.J. Peula, M. Calero, G. Blázquez, Optimization of the pyrolysis process of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different mathematical models. *Energy Convers. Manage.* 188 (2019a) 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.03.054>.
- [11] L. Quesada, M. Calero, M.A. Martín-Lara, A. Pérez, G. Blázquez, Characterization of fuel produced by pyrolysis of plastic film obtained of municipal solid waste. *Energy* 186 (2019b) 115874. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.115874>.
- [12] S.D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua. A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Convers. Manag.* 115 (2016) 308–326, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>.
- [13] B. Kunwar, H.N. Cheng, S.R. Chandrashekar, B.K. Sharma, B.K.S. Bidhya Kunwar, H.N. Cheng, S.R. Chandrashekar. Plastics to fuel: a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 54 (2016) 421–428, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.015>.
- [14] G. Lopez, M. Artetxe, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review, *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 73 (2017) 346–368, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>.
- [15] G. Manos, I.Y. Yusof, N. Papayannakos, N.H. Gangas. Catalytic Cracking of Polyethylene over Clay Catalysts. Comparison with an Ultrastable Y Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2220–2225. <https://doi.org/10.1021/ie001048o>.
- [16] A. Marcilla, M.I. Beltrán, R. Navarro. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Appl. Catal. B-Environ.* 86 (2009) 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.026>.
- [17] J. Aguado, D.P. Serrano, G. San Miguel, J.M. Escola, J.M. Rodríguez. Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78 (2007) 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.06.004>.
- [18] J.M. Soto, G. Blázquez, M. Calero, L. Quesada, V. Godoy, V., M.A. Martín-Lara. A real case study of mechanical recycling as an alternative for managing of polyethylene plastic film presented in mixed municipal solid waste. *J. Clea. Prod.* 203 (2018) 777–787. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.302>.
- [19] D. Tiab, E.C. Donaldson, Density, Specific Gravity, and API Gravity. *Petrophysics*, 2, p. 773, Gulf Professional Publishing, Elsevier (2004).

[20] P. Gaurh, H. Pramanik. Production and characterization of pyrolysis oil using waste polyethylene in a semi batch reactor. *Indian J. Chem. Technol.* 25 (4) (2018) 336-344.

[21] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, Rouquerol, K.S. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

[22] B. Wei, L. Jin, D. Wang, H. Shi, H. Hu. Catalytic upgrading of lignite pyrolysis volatiles over modified HY zeolites. *Fuel* 259 (2020) 116234. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116234>.

[23] G. Elordi, M. Olazar, G. Lopez, M. Amutio, M. Artetxe, R. Aguado, J. Bilbao. Catalytic pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85 (2009) 345-351. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.10.015>.

[24] J. Kenvin, S. Mitchell, M. Sterling, R. Warringham, T.C. Keller, P. Crivelli, J. Jagiello, J. Pérez-Ramírez. Quantifying the Complex Pore Architecture of Hierarchical Faujasite Zeolites and the Impact on Diffusion. *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 5621–5630. <https://doi.org/10.1002/adfm.201601748>.

[25] A. Simon-Masseron, J.P. Marques, J.M. Lopes, F. Ribeiro, I. Gener, M. Guisnet. Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of γ zeolites. *Appl. Catal. A-Gen.* 316 (2007) 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.022>.

[26] C. Baerlocher, J.M. Bennett W. Depmeier, A.N. Fitch, H. Jobic, H. Van Koningsveld, W.M. Meier, A. Pfenninger, O. Terasaki. (H.G. Karge, J. Weitkamp. Eds., *Structures and Structure Determination*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1999) pp. 141–161. <https://doi.org/10.1007/3-540-69749-7>.

[27] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed. (2007).

[28] L. Quesada, M. Calero, M.A. Martín-Lara, G. Luzón, G. Blázquez. Performance of Different Catalysts for the In Situ Cracking of the Oil-Waxes Obtained by the Pyrolysis of Polyethylene Film Waste. *Sustainability* 12 (2020) 5482. <https://doi.org/10.3390/su12135482>.

- [29] L. Quesada, M. Calero, M.A. Martín-Lara, A. Pérez, G. Blázquez. Production of an Alternative Fuel by Pyrolysis of Plastic Wastes Mixtures. *Energy Fuels* 34 (2020a) 1781–1790. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03350>.
- [30] S. Colantonio, L. Cafiero, D. Angelis, N. Ippolito, R. Tuffi, S.V. Cipriotti. Thermal and catalytic pyrolysis of a synthetic mixture representative of packaging plastics residue. *Front. Chem. Sci. Eng.* 14(2) (2020) 288–303. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1875-3>.
- [31] R.A. García, D.P. Serrano, D. Otero. Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic-mesoporous materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74 (2005) 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.002>.
- [32] B.P.S. Santos, D.D. Almeida, M.F.V. Marques, C. Henriques. Degradation of Polypropylene and Polyethylene Wastes Over HZSM-5 and USY Zeolites. *Catal. Lett.* 149 (2019) 798–812. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02677-y>.
- [33] M.V. Kok, A.S. Gundogar. DSC study on combustion and pyrolysis behaviors of Turkish crude oils. *Fuel Process. Technol.* 116 (2013) 100–115. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.05.001>.
- [34] M.V. Kok, A.G. İscan. Catalytic effects of metallic additives on the combustion properties of crude oils by thermal analysis techniques. *J. Therm. Anal. Calorim.* 64 (2001) 1311–1318. <https://doi.org/10.1023/A:1011534121473>.
- [35] A.K. Panda, R.K. Singh. Experimental optimization of process for the thermo-catalytic degradation of waste polypropylene to liquid fuel. *Adv. Energy Eng.* 1 (2013) 74–84. <https://doi.org/10.1504/IJEW.2014.058803>.
- [36] P. Kasar, D.K. Sharma, M. Ahmaruzzaman. Thermal and catalytic decomposition of waste plastics and its coprocessing with petroleum residue through pyrolysis process. *J. Clean. Prod.* 265 (2020) 121639. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121639>.
- [37] R. Bagri, P.P. Williams. Catalytic pyrolysis of polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 63 (2002) 29–41. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00139-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00139-5).
- [38] W. Ding, J. Liang, L. Anderson. Thermal and catalytic degradation of high density polyethylene and commingled post-consumer plastic waste. *Fuel Process. Technol.* 51 (1997) 47–62. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(96\)01080-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(96)01080-6).

[39] G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer. Catalytic Degradation of High-Density Polyethylene over Different Zeolitic Structures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1198-1202. <https://doi.org/10.1021/ie990512q>.

[40] S. Attique, M. Batool, M.I. Jalees, K. Shehzad, U. Farooq, Z. Khan, F. Ashraf, A.T. Shan. Highly efficient catalytic degradation of low-density polyethylene Using a novel tungstophosphoric acid/kaolin clay composite catalyst. *Turk J. Chem*, 42 (2018) 684-693. <https://doi.org/10.3906/kim-1612-21>.

[41] G. Totten, S. Westbrook, R. Shah. *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing*. ASTM. Edited by S. R. Westbrook and R. J. Shah. Glen Burnie: ASTM International (2003). <https://doi.org/10.1520/MNL37WCD-EB>.

[42] M.F. Paucar-Sánchez. Estudio de la actividad del catalizador circulante en la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC) de la Refinería Estatal Esmeraldas (REE). Tesis de Grado USFQ, Quito – Ecuador (2011). <http://repositorio.usfq.edu.ec/handle/23000/1339>.

[43] M. Olivera, M. Musso, A. De Lell, E. Volonterio, A. Amaya. Catalytic assessment of solid materials for the pyrolytic conversion of low-density polyethylene into fuels. *Helyon* 6 (2020) E05080. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05080>.

[44] M. Sarker, R. Liu, M. Rahman, C. Li, M. Chai, Nishu, Y. He. Impact of acid-modified ZSM-5 on hydrocarbon yield of catalytic co-pyrolysis of poplar wood sawdust and high-density polyethylene by Py-GC/MS analysis. *J. Energy Inst.* 93 (2020) 2435-2443. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.08.001>.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

CHARACTERIZATION THE DIFFERENT OILS OBTAINED THROUGH THE CATALYTIC IN-SITU PYROLYSIS OF POLYETHYLENE FILM FROM THE NON-SELECTIVELY COLLECTED FRACTION FROM MUNICIPAL SOLID WASTE

Authors: Quesada, L., Calero, M., Martín-Lara, M.A., Pérez, A., Paucar-Sánchez, M.F., Blázquez, G.

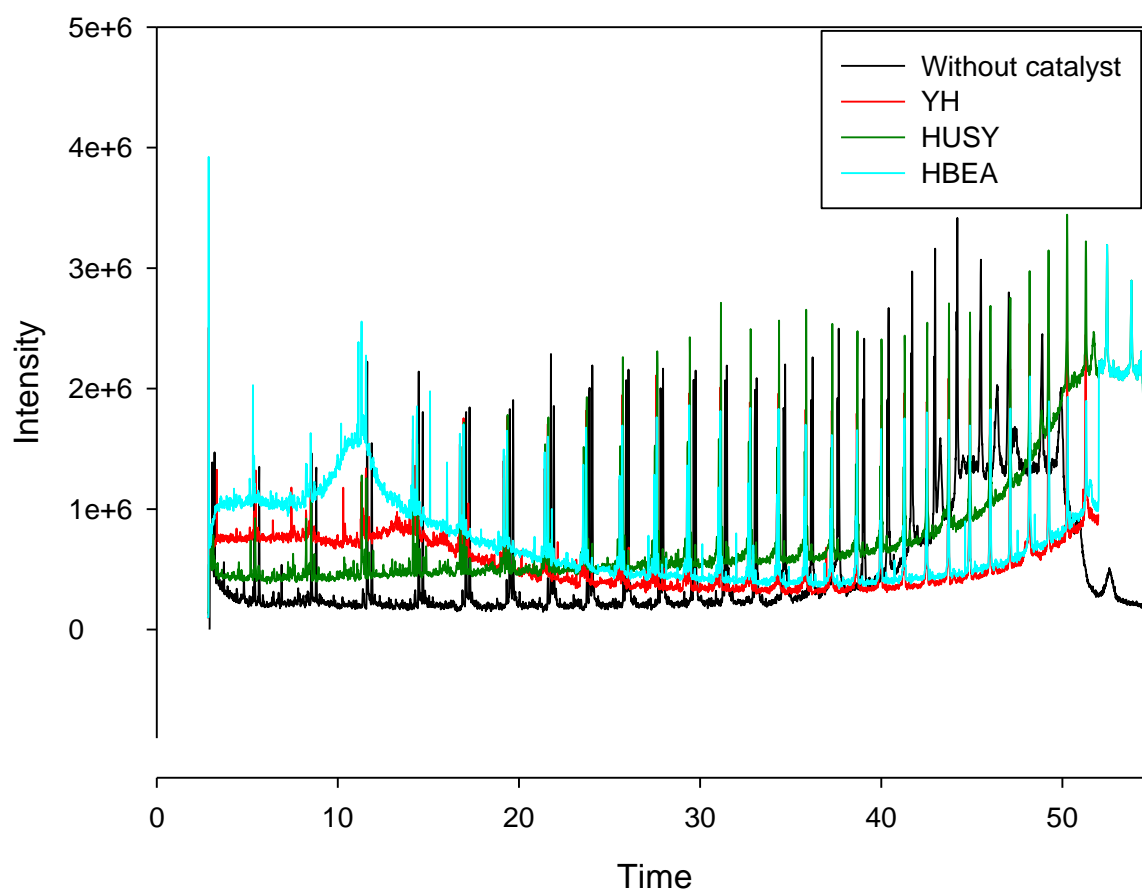


Figure S1. GC-MS chromatogram of the pyrolytic oil samples from non-catalytic and in-situ pyrolysis.

Table S1. Summary of the results of GC-MS chromatogram of pyrolytic oil samples from non-catalytic and in-situ pyrolysis.

Without Catalyst			HY CBV 600		HUSY CBV 720		Ammonium Beta CP 814E	
Compound	Time, min	Relative area, %	Time, min	Relative area, %	Time, min	Relative area, %	Time, min	Relative area, %
cyclopentane (C ₇ H ₁₄)	3.10	0.71		1.74	11.32	1.00	2.87	2.51
n-heptane (C ₇ H ₁₆)	3.24	0.69	3.25	0.90	14.16	1.33	8.25	1.23
1-octene (C ₈ H ₁₆)	5.43	0.87	3.32	0.75	14.38	1.30	8.50	1.40
n-octane (C ₈ H ₁₈)	5.68	1.06	11.56	0.87	16.76	1.26	11.31	1.60
1-nonene (C ₉ H ₁₈)	8.55	1.47	14.14	1.52	16.97	1.34	11.56	1.26
n-nonane (C ₉ H ₂₀)	8.81	1.43	14.36	1.52	19.18	1.08	14.14	1.60
1-decene (C ₁₀ H ₂₀)	11.62	2.90	16.74	1.79	19.37	1.48	14.36	1.48
n-decane (C ₁₀ H ₂₂)	11.87	1.70	16.94	1.61	21.44	1.18	16.74	1.45
1-undecene (C ₁₁ H ₂₂)	14.45	2.80	19.15	1.45	21.62	1.45	16.94	1.57
n-undecane (C ₁₁ H ₂₄)	14.67	2.17	19.34	1.82	23.57	1.44	19.16	1.34
1-dodecene (C ₁₂ H ₂₄)	17.05	2.61	21.41	1.72	23.74	1.75	19.34	1.71
n-dodecane (C ₁₂ H ₂₄)	17.25	2.28	21.59	1.94	25.59	1.28	21.42	1.88
1-tridecene (C ₁₃ H ₂₆)	19.48	2.85	23.55	1.62	25.73	1.85	21.59	1.78
n-tridecane (C ₁₃ H ₂₈)	19.66	2.20	23.70	2.31	27.50	1.34	23.55	1.69
1-tetradecene (C ₁₄ H ₂₈)	21.74	2.68	25.55	1.49	27.62	2.09	23.70	2.02
n-tetradecane (C ₁₄ H ₃₀)	21.91	2.22	25.70	2.34	29.31	1.45	25.55	1.59
1-pentadecene (C ₁₅ H ₃₀)	23.87	2.60	27.47	1.64	29.43	2.24	25.70	2.03
n-pentadecane (C ₁₅ H ₃₂)	24.03	2.10	27.59	2.54	31.04	1.22	27.47	1.74
1-hexadecene (C ₁₆ H ₃₂)	25.89	2.23	29.28	1.55	31.15	2.45	27.59	2.29
n-hexadecane (C ₁₆ H ₃₄)	26.03	2.23	29.39	2.43	32.68	1.27	29.28	1.75
1-heptadecene (C ₁₇ H ₃₄)	27.80	2.63	31.00	1.17	32.79	2.11	29.39	2.42
n-heptadecane (C ₁₇ H ₃₆)	27.93	2.49	31.11	2.26	34.26	1.05	31.01	1.47
1-octadecene (C ₁₈ H ₃₆)	29.61	2.51	32.66	1.27	34.36	1.95	31.12	2.21

n-octadecane ($C_{18}H_{38}$)	29.74	2.58	32.75	2.21	35.76	0.85	32.66	1.37
1-nonadecene ($C_{19}H_{38}$)	31.35	2.21	34.23	1.02	35.85	2.14	33.76	2.39
n-nonadecane ($C_{19}H_{40}$)	31.45	2.73	34.32	2.34	37.22	0.78	34.23	1.17
1-eicosene ($C_{20}H_{40}$)	32.99	2.27	35.74	0.85	37.30	2.12	34.32	2.26
n-eicosane ($C_{20}H_{42}$)	33.10	2.65	35.82	2.15	38.68	1.81	35.74	0.97
heneicosene ($C_{21}H_{42}$)	34.57	2.01	37.26	1.95	39.94	0.90	35.82	2.15
n-heneicosane ($C_{21}H_{44}$)	34.66	2.43	38.66	1.80	40.01	2.54	37.20	0.94
1-docosene ($C_{22}H_{44}$)	36.08	1.37	39.92	0.87	41.29	1.65	37.26	2.30
n-docosane ($C_{22}H_{46}$)	36.17	1.92	39.99	2.55	42.54	1.78	38.66	1.68
1-tricosene ($C_{23}H_{46}$)	37.54	1.16	41.27	3.60	43.74	3.26	39.99	1.65
n-tricosane ($C_{23}H_{48}$)	37.62	1.56	42.51	3.67	44.90	3.19	41.28	3.60
1-tretacosene ($C_{24}H_{48}$)	38.92	0.75	43.71	3.91	46.02	3.22	42.52	3.52
n-tretacosane ($C_{24}H_{50}$)	39.00	1.37	44.88	3.96	47.11	2.86	43.73	3.62
1-pentacosene ($C_{25}H_{50}$)	40.27	0.53	46.01	4.17	48.18	3.02	44.89	3.44
n-pentacosane ($C_{25}H_{52}$)	40.33	1.05	47.10	3.00	48.85	1.30	46.02	3.42
n-hexacosane ($C_{26}H_{54}$)	41.62	3.70	48.18	4.07	49.23	2.80	47.13	3.28
n-heptacosane ($C_{27}H_{56}$)	42.86	3.48	49.23	4.06	50.25	2.87	48.20	5.30
n-octacosane ($C_{28}H_{58}$)	44.05	3.34	50.25	4.05	51.29	2.39	49.25	3.01
n-nonacosane ($C_{29}H_{60}$)	45.22	2.93	51.28	3.11	51.73	0.98	50.29	2.77
n-triacontane ($C_{30}H_{62}$)	46.34	2.78	52.39	3.44	52.46	2.68	51.31	2.76
n-hentriacontane ($C_{31}H_{64}$)	47.45	2.43	53.67	2.73	53.81	7.68	51.54	1.80
n-dotriacontane ($C_{32}H_{66}$)	48.60	2.22			54.00	3.66		
n-tritriacontane ($C_{33}H_{68}$)	49.92	1.75			54.24	3.51		
n-tettratriacontane ($C_{34}H_{70}$)	50.62	0.54			54.36	7.05		
n-pentatriacontane ($C_{35}H_{72}$)	51.47	1.50						

“Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en resultado, un esfuerzo total es una victoria completa” Mahatma Gandhi