

Trabajo Fin de Grado

Ingeniería Química

Pirólisis de residuos plásticos agrícolas para la producción de hidrocarburos líquidos

Autor: Miguel Ángel Ramos
Aguilera

Tutora: Alicia Ronda Gálvez

Dpto. Ingeniería Química Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2023



Trabajo Fin de Grado
Ingeniería Química

Pirólisis de residuos plásticos agrícolas para la producción de hidrocarburos líquidos

Autor:

Miguel Ángel Ramos Aguilera

Tutora:

Alicia Ronda Gálvez

Profesora titular

Dpto. Ingeniería Química Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2023

Trabajo Fin de Carrera: Pirólisis de residuos plásticos agrícolas para la producción de hidrocarburos líquidos

Autor: Miguel Ángel Ramos Aguilera

Tutora: Alicia Ronda Gálvez

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2023

El Secretario del Tribunal

A mi familia

A mis maestros

Resumen

El plástico es uno de los materiales más usados en el mundo (envases, embalaje, fabricación de componentes electrónicos, actividad agrícola, etc) y se ha llegado a convertir en un problema medioambiental por la gran cantidad de residuos que se genera anualmente. España es uno de los países de la Unión Europea que más plásticos consume para la producción agrícola, llegando a tener miles de hectáreas cubiertas por invernaderos hechos a partir de lonas de plástico, que tras un determinado tiempo, pasan a convertirse en residuos plásticos.

Ante esta problemática, se presenta como solución la pirólisis de los residuos plásticos agrícolas, cuyo objetivo es obtener un producto líquido llamado bio-oil que puede servir como combustible para maquinaria o como aporte de calor en calderas y hornos.

El objetivo de este documento es estudiar la situación actual de los plásticos en Europa y España, poniendo el foco en los residuos de resinas de origen agrícola y analizar el proceso de pirólisis como solución a la valorización de este tipo de residuos. Además, se estudian las variables que influyen en el proceso de la producción del bio-oil mediante pirólisis (tipo de reactor, temperatura, tasa de calentamiento etc) y cuales son, según los datos bibliográficos, las mejores condiciones para maximizar la producción. Por último, se ha diseñado un modelo con el que se puede predecir de forma aproximada la cantidad y características que tendrá un bio-oil según la alimentación y las condiciones del reactor.

Abstract

Plastic is one of the most widely used materials in the world (packaging, packaging, manufacture of electronic components, agricultural activity, etc.) and has become an environmental problem due to the large amount of waste generated annually. Spain is one of the countries in the European Union that consumes the most plastics for agricultural production, with thousands of hectares covered by greenhouses made from plastic sheeting, which after a certain period of time become plastic waste.

Faced with this problem, the pyrolysis of agricultural plastic waste is presented as a solution, the aim of which is to obtain a liquid product called bio-oil that can be used as fuel for machinery or as a heat input in boilers and furnaces.

The aim of this document is to study the current situation of plastics in Europe and Spain, focusing on agricultural resin waste and to analyse the pyrolysis process as a solution for the recovery of this type of waste. In addition, the variables that influence the bio-oil production process by pyrolysis (type of reactor, temperature, heating rate, etc.) are studied and which are, according to bibliographical data, the best conditions to maximise production. Finally, a model has been designed with which the quantity and characteristics of a bio-oil can be approximately predicted according to the feed and reactor conditions.

Índice

Agradecimientos	¡Error! Marcador no definido.
Resumen	9
Abstract	11
Índice	12
Índice de Tablas	14
Índice de Figuras	15
1 Introducción	18
1.1 <i>Materiales plásticos</i>	18
1.2. <i>Producción y consumo de los plásticos</i>	20
1.3 <i>Generación y gestión de residuos plásticos</i>	23
1.3.1 <i>Gestión de residuos plásticos.</i>	24
1.4 <i>Residuos plásticos agrícolas en España</i>	28
1.4.1 <i>Caracterización de RPA.</i>	30
2 Pirólisis	33
2.1. <i>Procesos pirolíticos</i>	34
2.1.1 <i>Clasificación según el uso del catalizador</i>	34
2.1.2 <i>Clasificación según temperatura y tiempo de residencia</i>	35
2.2. <i>Productos de la pirólisis</i>	35
2.3. <i>Parámetros que influyen en el proceso</i>	37
2.3.1 <i>Tipo de reactor</i>	37
2.3.2 <i>Temperatura de reacción</i>	47
2.3.3 <i>Tasa de calentamiento y tiempo de residencia</i>	50
2.3.4 <i>Presión</i>	54
2.3.5 <i>Catalizador</i>	57
3 Modelización del proceso pirolítico.	59
3.1. <i>Relación Temperatura-% Líquido</i>	59
3.2. <i>Relación Tiempo de residencia de volátiles-%Líquido</i>	60
3.3. <i>Relación Temperatura-% Líquido para un rango de tiempo</i>	61
3.4. <i>Relación Temperatura-Tiempo-% Líquido.</i>	62
3.5. <i>Relación %Bio-oil-% Líquido.</i>	64
3.6. <i>Relación %Bio-oil-% Líquido.</i>	65
3.7. <i>Relación %Aromáticos-Poder Calorífico.</i>	66
3.8. <i>Modelización para una planta de pirólisis.</i>	68
4 Conclusión	72
Anexo	73
Referencias	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Tipos de transformadores plásticos, sus usos y demanda. Fuente:[12].	21
Tabla 1-2. Poder calorífico de diferentes materiales. Fuente: [25]	25
Tabla 1-3. Principales plásticos utilizados en los invernaderos. Fuente: [25].	30
Tabla 2-1 Productos de pirólisis de diferentes polímeros. Fuente: [29]	33
Tabla 2-2: Tipos de pirólisis según las condiciones en las que se lleva a cabo. Fuente: [32] [39]	35
Tabla 2-3: Comparación de las propiedades de la gasolina con el aceite pirolítico. Fuente: [30]	36
Tabla 2-4 Propiedades de los aceites pirolíticos del HDPE y LDPE y los principales combustibles (gasolina y diesel). Fuente: [38]	37
Tabla 2-5 Rendimiento de las diferentes fracciones obtenidas de la pirólisis del HDPE en la pirólisis térmica y catalítica. Fuente: [49]	40
Tabla 2-6 Distribución de los productos de la pirólisis del polietileno a 500 °C en función de la caga de arena en el horno. Fuente: [52].	41
Tabla 2-7 Pirólisis térmica y catalítica de LDPE en el reactor de tronillo. Fuente : [54]	42
Tabla 2-8 Rendimientos de las ceras y volátiles en tanto por ciento en peso en un proceso de pirólisis térmica en un CBSR. Fuente: [33]	44
Tabla 2-9 Porcentaje de cadenas hidrocarbonadas con menos de 21 átomos de carbono. Fuente: [58]	46
Tabla 2-10 Variación de la producción de aceite pirolítico con la temperatura. Varias fuentes.	49
Tabla 2-11 Variación de la producción de líquido con la velocidad de calentamiento en un reactor BFB. Fuente: [69]	51
Tabla 2-12 Productos de la pirólisis lenta de una mezcla de plásticos. Fuente:[71].	52
Tabla 2-13 Variación de producción de líquido en función de la temperatura y el tiempo de residencia. Fuente:[35].	53
Tabla 2-14 Productos de la pirólisis a vacío. Fuente: varios autores	56
Tabla 2-15 Influencia del uso de catalizadores en los productos de la pirólisis. Elaboración propia.	57
Tabla 3-1 Resultados productivos de una planta pirolítica de 1000 toneladas anuales de residuos plásticos agrícolas.	70
Tabla 3-2 Resultados productivos de una planta pirolítica de 1000 toneladas anuales de residuos plásticos agrícolas, para varias condiciones de funcionamiento.	70
Tabla A- 1 Datos experimentales, base de la modelización	73
Tabla A-2 Datos experimentales, base de la modelización (continuación)	74
Tabla A-3 Datos experimentales, base de la modelización (continuación)	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Clasificación de los plásticos según su resina y principales usos. Fuente:[5].	20
Figura 1-2. Producción de plásticos en Europa entre 2018-2021. Fuente:[4].	20
Figura 1-3. Demanda de los transformadores plásticos según su aplicación en Europa. Fuente:[12].	22
Figura 1-4. Consumo de transformadores plásticos por países. Fuente: [12].	23
Figura 1-5. Demanda de los transformadores plásticos según su aplicación en España. Fuente: [11]	23
Figura 1-6. Generación de residuos plásticos en Europa a lo largo de los años. Fuente: [4] [7] [8] [9] [10] [11] [12]	24
Figura 1-7. Residuos plásticos en miles de toneladas por aplicación en España. Fuente: [11]	24
Figura 1-8. Jerarquía de los tratamientos para los residuos plásticos. Elaboración propia.	27
Figura 1-9. Porcentaje de residuos plásticos gestionado por aplicación en España. Fuente: [11]	28
Figura 1-10. Porcentaje de hectáreas dedicadas al cultivo bajo plásticos. Fuente:[20].	29
Figura 1-11. Residuos plásticos agrícolas en España. Fuente:[27].	29
Figura 2-1. Productos del proceso pirolítico de olefinas. Fuente: [43]	36
Figura 2-2: Reactor tubular de dos etapas. Fuente: [29]	38
Figura 2-3: Reactor BFB (izquierda) y CFB (derecha).Fuente : [48]	39
Figura 2-4 Modelo 3D de un horno rotatorio de contacto indirecto. Fuente: [51]	41
Figura 2-5 Esquema del reactor de tornillo sin fin empleado por J.aguado. Fuente: [54].	42
Figura 2-6 Esquema del reactor CSBD en el proceso de pirólisis de polietileno. Fuente: [33]	45
Figura 2-7 Esquema del reactor de pirólisis asistido por microondas. Fuente: [57]	47
Figura 2-8 Variación de la calidad del aceite pirolítico en función de los HAPs y ceras y la temperatura. Fuente: [29].	48
Figura 2-9 Efecto de la temperatura y la presión en el tiempo de residencia. Figura de Murata et al [41].	55
Figura 2-10 Efecto de la temperatura y la presión en la producción de gas. Figura de Murata et al [41].	56
Figura 3-1 Variación de la producción de líquido con la temperatura para un tiempo de residencia constante.	60
Figura 3-2Variación de la producción líquida en función del tiempo de residencia de los volátiles.	61
Figura 3-3 Variación del porcentaje de líquido con la temperatura para un rango de tiempos de residencia.	62
Figura 3-4 Relación de la temperatura y el tiempo de residencia con la producción de líquido.	63
Figura 3-5 Relación de la temperatura y el tiempo de residencia con la producción de líquido (otra perspectiva).	63
Figura 3-6 Porcentaje de bio-oil en función de la cantidad de líquido.	64
Figura 3-7 Variación del porcentaje de aromáticos con la temperatura.	65

Figura 3-8 Variación del porcentaje de aromáticos con la temperatura para dos rangos de temperaturas.	66
Figura 3-9 Variación del PCS con el porcentaje de aromáticos	67
Figura 3-10 Variación del PCS en función del porcentaje de aromáticos para una mezcla de plásticos.	68

1 INTRODUCCIÓN

En 2020, España se posicionó entre unos de los cinco mayores demandantes de transformadores plásticos de la Unión Europea [12], consumiendo un total de 4,2 millones de toneladas, y generando 2,6 millones de residuos plásticos. El 43% fue reciclado e incorporado a la economía circular como materia prima para la producción de nuevos plásticos, un 21% se usó como combustible para la generación de energía eléctrica en plantas térmicas, el 36% restante se depositó en los vertederos sin extraer ningún tipo de valor tras su uso y ocasionando un gran problema medioambiental.

Una parte cuantiosa de estos residuos proviene del sector agrario, especialmente de la horticultura bajo plástico donde España es líder europea en cuanto a superficie agrícola dedicada al cultivo hortofrutícola en invernadero permanente. Además, se suman los terrenos dedicados a los cultivos que emplean el acolchado, túneles y mantas de cubrimiento, focalizados con más del 80% de extensión en la comunidad andaluza.

Andalucía ha ido aumentando ligeramente con los años la generación de plásticos de uso agrícola, se estiman unos 2.400 kg/año y hectárea únicamente proveniente de los invernaderos, que sumado a los cultivos de acolchado y túneles, generan más de 30.000 toneladas de plásticos de distintas resinas. El polietileno de alta y baja densidad (HDPE, LDPE) es el polímero que más se ve en este sector, aunque también es habitual la presencia del cloruro de polivinilo (PVC) y etilvinilacetato (EVA). Estos plásticos son fácilmente reciclables si son recogidos por separado y en buenas condiciones, caso contrario a lo que se suele encontrar en los terrenos donde se abandonan las mezclas de residuos plásticos, más o menos degradados por el sol y con una alta tasa de restos orgánicos y tierras que dificultan su recogida y reciclaje.

Ante esta situación, se han planteado alternativas que buscan aprovechar estos residuos para obtener un producto de alto valor añadido y útil para la sociedad, además de ayudar a evitar prácticas nocivas para el medioambiente como la incineración incontrolada de los plásticos. En este aspecto se presenta la pirólisis, un tipo de reciclaje químico que somete a los restos plásticos a unas condiciones de alta temperatura en ausencia de oxígeno, descomponiendo su estructura en cadenas más ligeras y generando un producto líquido y gas que puede emplearse tanto a nivel doméstico como industrial.

En este proyecto se ha realizado un estudio sobre la actualidad de los residuos plásticos a nivel europeo y español, enfocándose específicamente en plásticos de uso agrícola por su importancia a nivel nacional. Partiendo de esta base, se ha recopilado información de diversos autores que han estudiado la pirólisis de los plásticos y las condiciones óptimas para obtener la mayor cantidad de producto líquido. A partir de los resultados experimentales de dichos autores, se ha desarrollado una modelización simple del proceso pirolítico, con el objetivo de predecir de forma aproximada la cantidad y características del bio-oil producido a partir de tres parámetros: Temperatura, tiempo de residencia y porcentaje de polietileno en la alimentación.

1.1 Materiales plásticos

Los plásticos son, principalmente, materiales sintéticos formados por largas cadenas de átomos de carbono e hidrógeno y en ocasiones de oxígeno, azufre, nitrógeno y cloro, es decir, su estructura se basa en polímeros. Estas largas cadenas de monómeros son creadas a partir de reacciones de polimerización de hidrocarburos provenientes del petróleo, gas natural o carbón [1].

Una forma de clasificar los distintos tipos de plásticos es mediante el sistema “Resin Identification Code” o RIC que agrupa según el tipo de resina por la que está formado un plástico [2].

- a. 1-PET: El grupo 1 pertenece a los plásticos hechos de polietileno tereftalato, su uso para el empaquetado y envasado de comida y bebida está extendido globalmente, esto es por su propiedad aislante del oxígeno. Es un plástico sencillo de reciclar.
- b. 2-HDPE: El polietileno de alta densidad es más duro que el PET debido a su estructura de largas cadenas no ramificadas. Es relativamente muy resistente, tanto a los impactos como a la temperatura, pudiendo soportar hasta 120°C sin verse afectado. Es de los plásticos más sencillos de reciclar.
- c. 3-PVC: El policloruro de vinilo es el tercer plástico más producido en el mundo debido a su utilidad en la construcción y la industria para la producción de tuberías (tanto de aguas potables como residuales). Destaca por su rigidez, aunque al combinarse con otras sustancias puede volverse más flexible y utilizarse para cableado. La versatilidad de sus propiedades hace que sea un buen sustituto de materiales de construcción tradicionales como la madera, el metal o el concreto. Por otro lado, es un plástico difícil de reciclar, por lo que se busca su reutilización, de lo contrario es conveniente desecharlo.
- d. 4-LDPE: Al contrario que el HDPE, el polietileno de baja densidad está caracterizado por moléculas de menor densidad, otorgándole un diseño más ligero y de menor grosor. La estructura al ser muy simple es la más fácil y barata de producir, por lo que se usa para objetos de un solo uso como bolsa de la compra, anillos de plástico para packs de latas o lonas para invernaderos, acolchados o túneles de cultivos. El reciclado es sencillo, aunque su recogida en buen estado es difícil.
- e. 5-PP: El polipropileno tiene la segunda mayor producción en el mundo debido a su rigidez y resistencia térmica, mecánica y química, por lo que es comúnmente usado para piezas de automóviles, dispositivos médicos o equipo de laboratorio [3].
- f. 6-PS: El poliestireno es una resina barata y sencilla de fabricar, se usa para productos que requieren transparencia como envases de alimentos o equipos de laboratorio ya que puede proporcionar cierta dureza. También se fabrica como material espumoso llamado poliestireno expandido (EPS), útil por sus propiedades aislantes y acolchado, muy usado para la protección de objetos y equipos en las empresas de delivery. El EPS es gravemente nocivo contra el medioambiente, su baja densidad relativa le permite ser arrastrado por el viento y flotar como pequeñas partículas en el agua, siendo confundido por los animales como alimento.
- g. 7-Otros plásticos: Los plásticos que no se identifican en los 6 grupos anteriores pertenecen a este. El más común es el policarbonato (PC), muy usado para la protección ocular en la fabricación de lentes para gafas de sol o para uso deportivo.

En la Figura 1-1 se muestra gráficamente la clasificación de los plásticos según su resina y sus principales usos.

1 PET	2 HDPE	3 PVC	4 LDPE	5 PP	6 PS	7 OTHER
POLYETHYLENE TEREPHTHALATE	HIGH-DENSITY POLYETHYLENE	POLYVINYL CHLORIDE	LOW-DENSITY POLYETHYLENE	POLYPROPYLENE	POLYSTYRENE	OTHER
WATER BOTTLES; JARS; CAPS	SHAMPOO BOTTLES; GROCERY BAGS	CLEANING PRODUCTS; SHEETINGS	BREAD BAGS; PLASTIC FILMS	YOGURT CUPS; STRAWS; HANGERS	TAKE-AWAY AND HARD PACKAGING; TOYS	BABY BOTTLES; NYLON; CDS
						

Figura 1-1. Clasificación de los plásticos según su resina y principales usos. Fuente:[5].

1.2. Producción y consumo de los plásticos

La producción de los plásticos ha ido aumentando a lo largo de los años a nivel mundial, sus diversas propiedades y facilidad de fabricación ha llevado a la sustitución de materiales tradicionalmente usados en la construcción, los automóviles o los equipos electrónicos. Llevando a la producción de 57,2 millones de toneladas de plásticos en Europa en 2021 [4].

La pandemia de la COVID-19 ocasionó un descenso del 7,2% en la producción en 2020 con respecto a 2018 a nivel europeo, esto fue una caída momentánea, ya que en 2021 la producción aumentó en un 5,7% como se puede ver en la Figura 1-2. También se puede apreciar como la cantidad de plásticos fabricados a raíz de otros ya reciclados no cesó su aumento, además entran en escena los plásticos de origen biológico o bioplásticos, sintetizados con biomasa de fuentes sostenibles y no perjudiciales para el medio ambiente. La popularidad de estos últimos ha ido en aumento, desarrollándose suficientemente la tecnología como para que en 2021 se produjeran 1,3 millones de toneladas de estos materiales

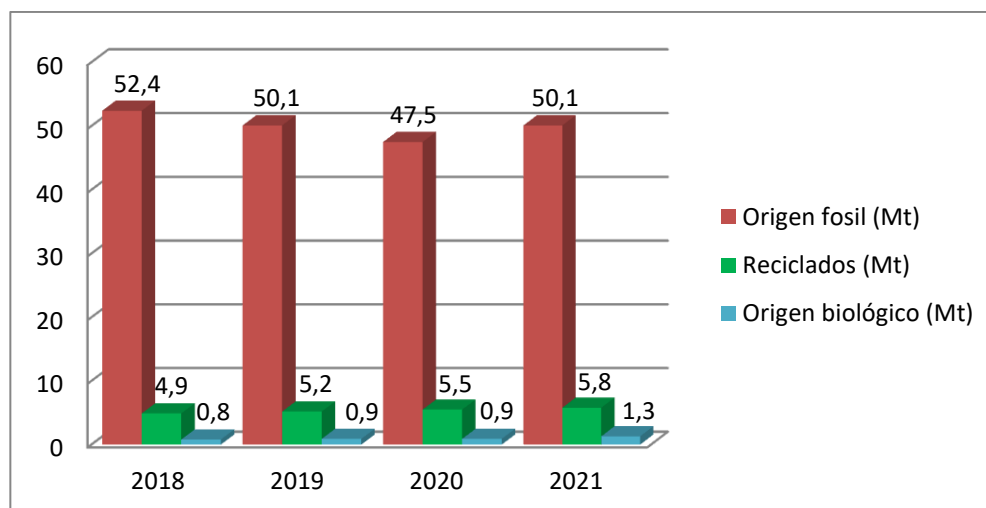


Figura 1-2. Producción de plásticos en Europa entre 2018-2021. Fuente:[4].

Aunque este dato sea un gran avance hacia una economía circular y sostenible, se prevé que para 2050 se superará los 1100 millones de toneladas de producción anual mundial de plástico, lo que implica que gran parte de las reservas de crudo se destinen a la fabricación de dichos materiales.

En cuanto a la producción de transformadores plásticos, en 2021 se demandó 50,3 millones de toneladas en Europa, casi la mitad de la demanda fueron poliolefinas. Según la clasificación RIC, el polímero más demandado ha sido el polipropileno (PP) seguido del polietileno de baja densidad (LDPE) y el policloruro de vinilo (PVC). Los dos primeros, especialmente el LDPE, ven su uso dirigido a la fabricación de envases, de hecho, el 39,1% de los transformadores plásticos es demandado para el envasado, seguido del sector de la construcción y edificación con un 21,3%, donde el PVC destaca. En la Tabla 1-1 y la Figura 1-3 se pueden apreciar los datos anteriores.

Tabla 1-1 Tipos de transformadores plásticos, sus usos y demanda. Fuente:[12].

Material	Siglas	Principales usos	Demanda porcentual
Polietileno tereftalato	PET	Botellas para agua, refrescos, zumos, productos de limpieza, etc.	7,9
Polietileno de alta densidad	HDPE	Juguetes, botellas de leche, botes de champú, tuberías, menaje, etc	12,6
Policloruro de vinilo	PVC	Marcos de ventanas, perfiles, revestimientos de suelos y paredes, tuberías, aislamiento de cables, mangueras de riego, piscinas hinchables, etc.	10,3
Polietileno de baja densidad	LDPE	Bolsas reutilizables, bandejas y recipientes, film agrícola, film para envasado de alimentos, etc.	16,8
Polipropileno	PP	Envases de alimentos, tapones, bisagra, recipientes aptos para microondas, tuberías, piezas de automóvil, billetes, etc	19,8

Poliestireno	PS	Envases de alimentos (lácteos, pescado), aislamientos para la construcción, equipos eléctricos y electrónicos, recubrimiento interior para frigoríficos, etc	6,2
Poliuretano	PUR	Aislamientos para la construcción, almohadas y colchones, espumas aislantes para frigoríficos, etc.	8,2
Otros Plásticos	Otros	Tapacubos (ABS), fibra óptica (PBT), lentes para gafas, láminas para techos (PC), pantallas táctiles (PMMA), revestimiento de cables de telecomunicaciones (PTFE)	18,3

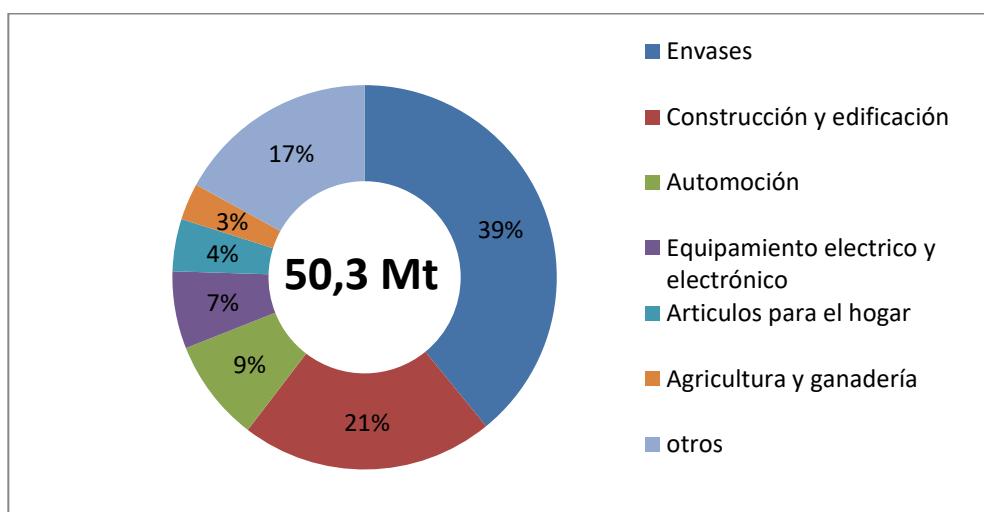


Figura 1-3. Demanda de los transformadores plásticos según su aplicación en Europa. Fuente:[12].

A nivel europeo, España fue en 2021 el cuarto país con mayor demanda de transformadores plásticos, siendo esta el 7,5% de la demanda total, lo que se traduce en 3,77 millones de toneladas producidas. Por delante se encuentran Alemania, Italia y Francia que demandaron el 23,2%, 14,3% y 9,4% respectivamente (ver Figura 1-4).

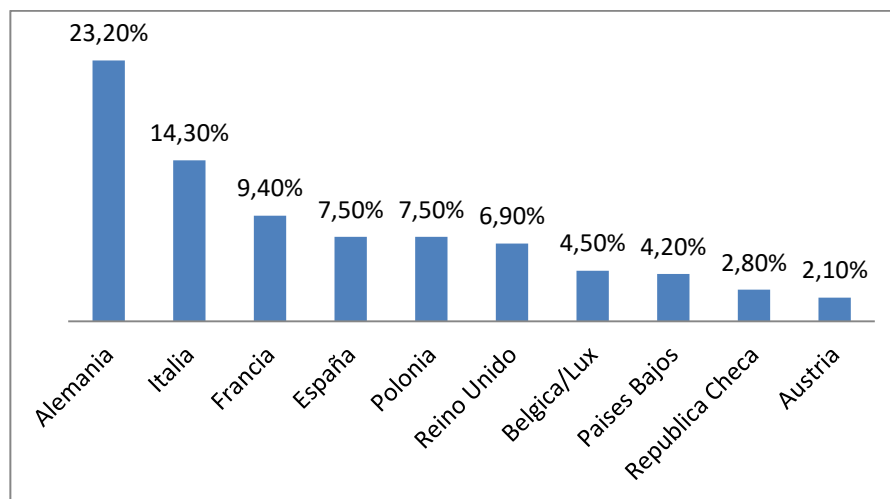


Figura 1-4. Consumo de transformadores plásticos por países. Fuente: [12].

En 2020 se consumieron 4,22 millones de toneladas de material plástico en todo el país, la mayor parte se destina a la fabricación de envases (botellas, bolsas de la compra de un solo uso, empaquetado de productos alimenticios, etc) seguido del sector de la construcción. En el gráfico de la Figura 1-5 se ve la distribución del material plástico.

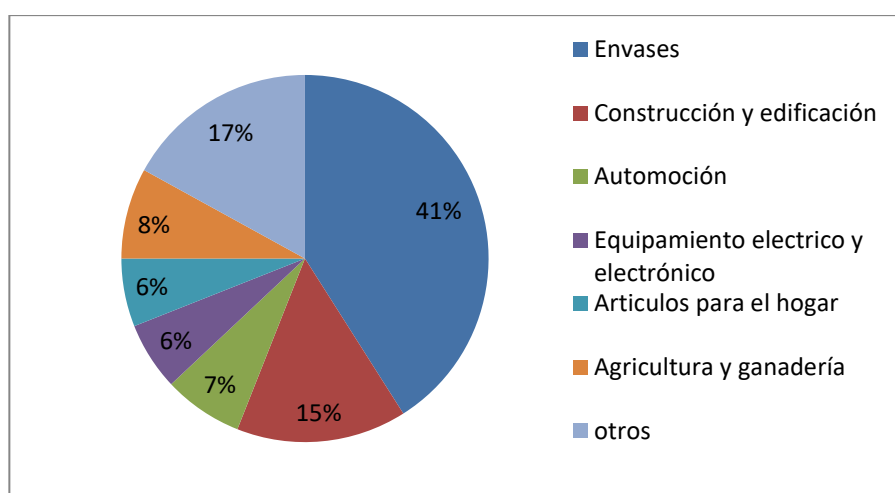


Figura 1-5. Demanda de los transformadores plásticos según su aplicación en España. Fuente: [11].

1.3 Generación y gestión de residuos plásticos.

El uso de los productos plásticos siempre deja, de forma inevitable, una cantidad de residuos plásticos post-consumo que deben de ser tratados debidamente. En Europa, la cantidad de residuos plásticos aumenta cada año, y aunque la pandemia supuso una disminución puntual en la producción, los sistemas de recogida han mejorado su eficiencia a la hora de recolectar los productos desechados tras su uso [4,7-12].

La tendencia es constante, aproximadamente el 50% de la producción termina siendo parte de la fracción de residuos una vez se le ha dado uso. La Figura 1-6 muestra la tendencia de la generación de plásticos y sus

correspondientes residuos plásticos en Europa. En 2021 hubo un aumento en la producción con respecto al 2020, como ya se mencionó anteriormente, se produjeron 50,3 millones de toneladas de transformadores plásticos que generaron 29,7 millones de toneladas de residuos plásticos post consumo, donde la mayor fracción la ocupan los envases (botellas, embalaje, paquetes, ect) seguida de los artículos provenientes de la construcción y edificación.

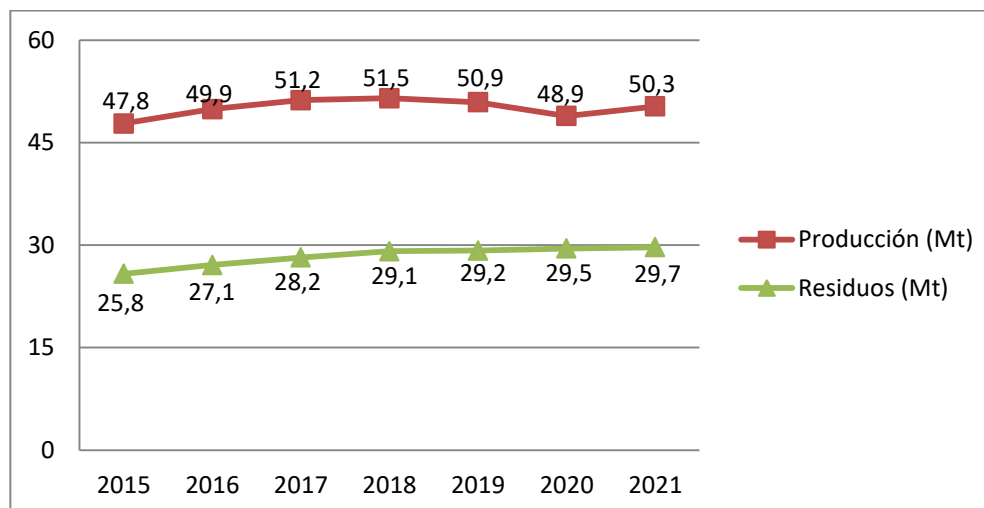


Figura 1-6. Generación de residuos plásticos en Europa a lo largo de los años. Fuente: [4,7-12].

En España, al igual que en Europa, la generación de residuos plásticos ha ido en aumento a lo largo de los años, en 2020 se recogieron 2,56 millones de toneladas de residuos plásticos post-consumo. La principal categoría fue los envases con 1,71 millones de toneladas recogidas, la mayoría de plásticos de un solo uso como son las bolsas de la compra, envoltorios o botellas de alimentos. Seguidos están el sector servicio y la agricultura con 332 y 176 miles de toneladas (ver Figura 1-7).

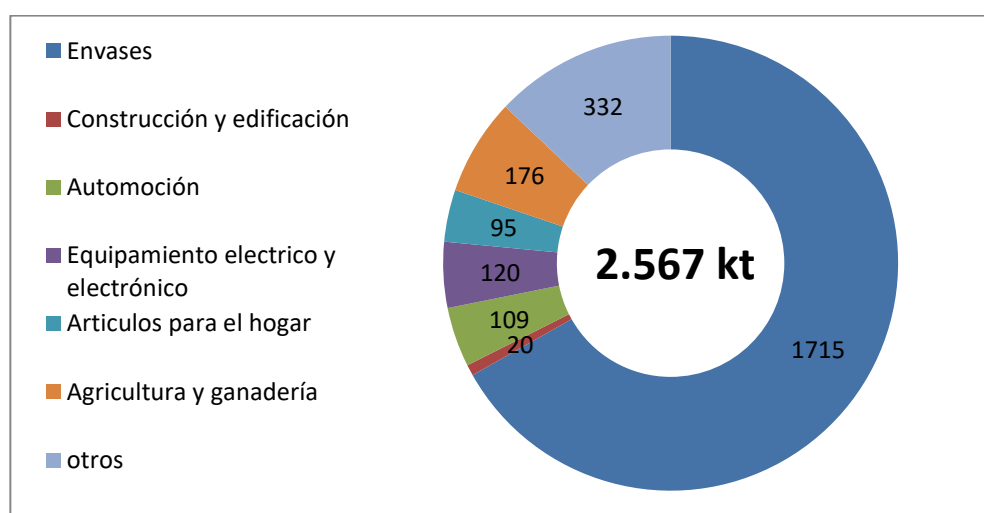


Figura 1-7. Residuos plásticos en miles de toneladas por aplicación en España. Fuente: [11].

1.3.1 Gestión de residuos plásticos.

Hay cuatro formas de gestionar los residuos plásticos: el reciclado mecánico, la valorización energética, el reciclado químico y la deposición en vertederos.

- a. **Reciclado mecánico:** Consiste en la recolección y tratamiento mediante una serie de operaciones básicas de los residuos plásticos para posteriormente incorporarlos al ciclo de consumo como materia prima para nuevas aplicaciones.

Aquellos plásticos aptos para su reciclado son todos aquellos que no se encuentran muy deteriorados por la intemperie, se pueden recoger fácilmente de forma separada y no han perdido significativamente sus propiedades. La cantidad de impurezas puede dificultar en gran medida el reciclado, en el sector agrícola se puede llegar a ver hasta un 80% de impurezas en los plásticos recogidos.

El proceso de tratamiento consiste en la recogida y selección de plásticos y la trituración, para terminar el proceso con la obtención de lentejas de plástico, denominadas granza. La granza así obtenida será objeto de modificaciones para proporcionar las características deseadas. Seguidamente, se procede a su transformación por acción del calor y/o presión. Dependiendo del material objeto de reciclado y de la tecnología utilizada el proceso de tratamiento puede presentar ligeras variaciones.

- b. **Valorización energética:** Ciertos plásticos pueden ser utilizados como combustible debido a su alto poder calorífico (ver Tabla 1-2), algunos más altos que el del fuel-oil, por los que se les somete a un proceso de combustión y se utiliza ese calor directamente para calentar o para su transformación en energía eléctrica a través de una turbina.

Diversos estudios han demostrado que para muchos plásticos la Valorización Energética es más beneficiosa medioambientalmente que el reciclado mecánico o la recuperación de los componentes básicos. [24]

Para residuos que han sufrido deterioro de sus propiedades o contienen una alta tasa de suciedad, el reciclaje mecánico no es una opción viable, por lo que se opta por la valorización energética. Los films de larga duración procedentes de cubiertas de invernaderos son un claro ejemplo de ello, ya que han soportado una mayor radiación solar y suelen recogerse muy deteriorados una vez finalizado su uso.

Tabla 1-2. Poder calorífico de diferentes materiales. Fuente: [25]

Material	Poder calorífico en MJ/kg
Gas natural	48
Poliestireno	46
Polietileno	46
Fuel-oil	44
Polipropileno	44
Hulla	29
PVC	18,9
Madera	16

- c. **Reciclado químico:** A través de ciertos procesos químicos los plásticos pueden descomponerse en cadenas más sencillas y utilizarlas como materia prima a nivel industrial, por ejemplo en las plantas petroquímicas. Los polímeros se someten a procesos de cracking por altas temperaturas o mediante un agente químico.

Algunas técnicas empleadas se mencionan a continuación:

- **Hidrocracking**

Consiste en un craqueo catalítico donde se somete al polímero a unas condiciones de temperaturas moderadas (300-450°C) y altas presiones de hidrógeno (2-15 Mpa). En comparación con otros procesos como la pirólisis, produce menor cantidad de olefinas, aromáticos y coke en los productos.

La presencia de hidrógeno permite reducir la presencia de heteroátomos del cloro, bromo o azufre que suele encontrarse en los residuos plásticos.

El cracking y la hidrogenación son reacciones complementarias, ya que al ser la primera endotérmica y la segunda exotérmica, gran parte de la energía que se genera se utiliza para el craqueo.

Por otro lado, es posible el proceso de hidrocracking sin el uso de catalizadores, en cambio este es muy necesario para estimular la adición de hidrogeno. Cualquier catalizador que se utilice para el hidrocracking de residuos plásticos debe tener la función de cracking y de hidrogenación-deshidrogenación, es decir, debe tener una parte ácida y otra metálica. Óxidos amorfos como el sílice-alúmina o la zeolita aportan la parte ácida y metales como el paladio aportan la parte metálica [26].

Esta operación da como productos líquidos altamente saturados, que debido a alta relación H/C y baja concentración de impurezas, pueden emplearse como combustibles líquidos.

- **Gasificación:**

La gasificación consiste en una oxidación parcial que se realiza a temperaturas entre 600-800°C y a bajas concentraciones de oxígeno (un factor entre el 20% y 40% del aire necesario para la combustión de los residuos plásticos).

La gasificación genera una fracción gas y otra sólida (char y cenizas).

El producto principal es una mezcla gaseosa de monóxido de carbono e hidrógeno, con un porcentaje menor de hidrocarburos gaseosos. Esta fracción se conoce como gas de síntesis y puede utilizarse como un sustituto del gas natural o como materia prima para producir diversos productos químicos [13,14].

- **Pirólisis:**

Al igual que los anteriores procesos, es una reacción que consiste en la termólisis de los residuos plásticos. Técnicamente, se define como la degradación de la materia orgánica bajo los efectos térmicos en ausencia de oxígeno.

El producto generado es generalmente una fracción líquida ligera y otra más pesada conformada por ceras, ambas pueden ser refinadas para obtener productos químicos o combustible.

Normalmente en el proceso de pirólisis se trata una mezcla de residuos plásticos, según cual sea la fracción mayoritaria del polímero, el producto líquido tendrá mayor concentración de parafinas, olefinas, aromáticos o ceras.

La composición del producto también dependerá si la temperatura es alta o baj, cuanto menor sea el calor aportado mayor será la fracción pesada y por lo tanto mayor será la fracción de ceras; por el lado contrario, un mayor aporte de calor significará un incremento de la fase gas.

- **Quimiólisis:**

También conocido como solvolisis, consiste en la aplicación de un disolvente (comúnmente agua, alcoholes o glicoles) que a ciertas condiciones de presión y temperatura reaccionará

con las cadenas poliméricas descomponiéndose en sus monómeros.

Generalmente, este proceso es muy selectivo por lo que se suele aplicar a corrientes de un solo tipo de material y no mezclas de ellos.

d. Vertedero

La deposición de los residuos en los vertederos ha sido durante muchos años la técnica más empleada, actualmente esta práctica ha disminuido su uso aunque sigue ocasionando graves problemas de contaminación en la zonas colindantes.

Los plásticos requieren de años para su degradación lo que implica una acumulación incesante en estos terrenos. Además, si el suelo no se encuentra debidamente impermeabilizado, existe el riesgo de la formación de lixiviados, que son una causa importante en la contaminación del terreno.

Para impulsar la economía circular y evitar grandes acumulaciones de residuos en los vertederos que puedan provocar daños al medio ambiente, la Unión Europea publicó el 30 de mayo de 2018 un paquete de Directivas que modificaron el panorama en materia del vertido de residuos. En dicho paquete se encuentran la Directiva (UE) 2018/850, Directiva (UE) 2018/851 y Directiva (UE) 2018/851 que modificaron la Directiva 1999/31/CE, Directiva 2008/98/CE y Directiva 94/62/CE respectivamente.

La Figura 1- 8 muestra la jerarquía con la que se deben de tratar los residuos plásticos, dónde la base es el tratamiento más preferente y la cima el que menos.

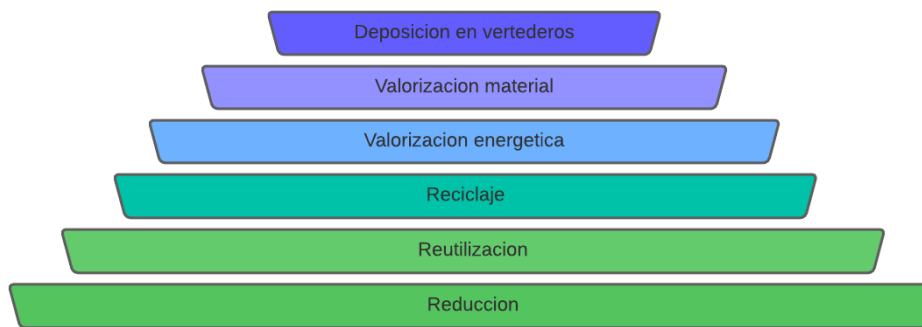


Figura 1-8. Jerarquía de los tratamientos para los residuos plásticos. Elaboración propia.

España ha aumentado en un 137% las cantidades de residuos plásticos enviadas a reciclar desde 2006, llegando a tener un índice de reciclaje superior al 40% actualmente. En 2020, el 43% de los residuos plásticos recibieron tratamientos de reciclado, en total 1,1 millones de toneladas fueron incorporadas a la economía circular como materia prima para otros productos; un 21% fue utilizado como combustible; el 36% restante fue depositado en vertederos, aproximadamente 923 mil toneladas.

Según la aplicación en la que se han utilizado los plásticos, el índice de reciclado varía positivamente respecto al general, es el caso de los plásticos provenientes del sector agrario y de la construcción, que tienen un índice de reciclado del 64% y 60% respectivamente. En cambio, plásticos provenientes de los hogares, ocio, deportes y otros tienen un porcentaje de reciclado muy bajo, entre el 10% y 13%, siendo preferible su gestión a través de la valorización energética o la deposición en vertederos (ver Figura 1-9)

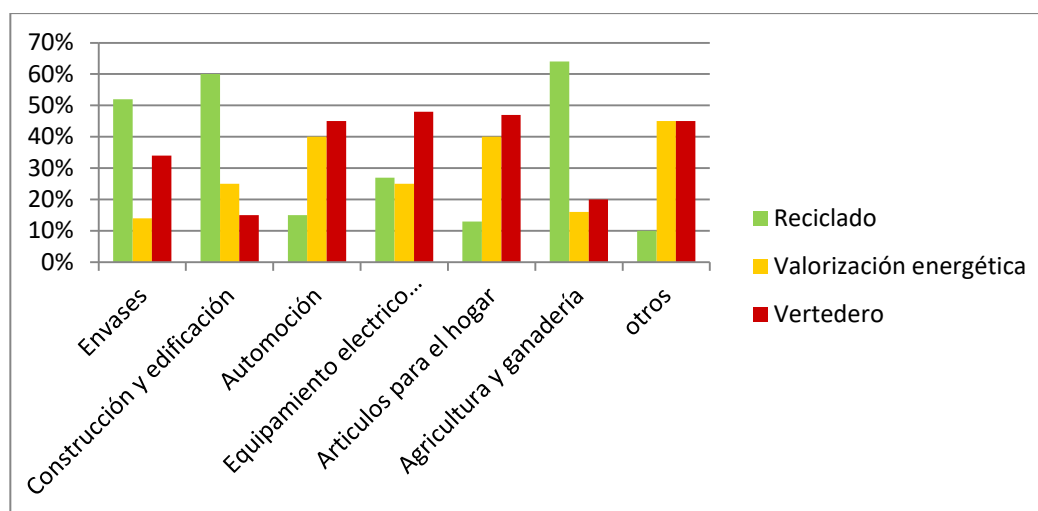


Figura 1-9. Porcentaje de residuos plásticos gestionado por aplicación en España. Fuente: [11]

Se estima un gran aumento en el índice de reciclado de los residuos plásticos, especialmente en aquellos denominados de un solo uso. Actualmente está en marcha una serie de medidas buscando la “reducción de los residuos plásticos y su presencia en el medio ambiente”, estas vienen recogidas en el Plan Integral de Residuos (PIRE) para el año 2030.

En Andalucía ya se han aprobado medidas como las “Restricciones a la introducción en el Mercado” que dicta lo siguiente: “Se prohibirá la introducción en el mercado de determinados productos de plástico de un solo uso y productos fabricados con plástico oxidegradable”. Para el año 2025, se pretende que los plásticos de un solo uso contengan al menos un 25% de plástico reciclado y un 30% para el año 2030 [17].

1.4 Residuos plásticos agrícolas en España.

España es uno de los países que más extensión le dedica a la agricultura bajo plásticos o “plasticultura”, principalmente se extiende por las zonas semidesérticas del Sur y Este peninsular ya que esta técnica favorece enormemente el desarrollo de los cultivos de regadío, situando a España a la cabeza de las exportaciones de frutas y hortalizas en Europa, generando el 26% de la producción total.

En el informe presentado por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA) se recoge que en 2022 la superficie ocupada por cultivos de invernaderos fue de 76.600 hectáreas, lo que supone el 11% de la extensión de cultivos de frutos sin cáscara [20].

Como se mencionó antes, esta práctica está muy extendida por la zona sur-este del país siendo foco la región de Andalucía, que recoge el 77% de los cultivos bajo plástico, es decir, 59.413 hectáreas. Concretamente, la provincia de Almería dedica 37000 hectáreas al cultivo bajo plástico, es el conocido “mar de plástico” debido a la gran cantidad de invernaderos que ocupan toda la extensión.

Otras regiones como el litoral onubense con el cultivo de fresas y el Valle del Guadalquivir donde se planta el algodón, son grandes zonas donde la utilización del plástico es esencial en el cultivo, esta vez no bajo invernaderos, sino que se emplean las técnicas de acolchado y túneles. La Figura 1-10 muestra el porcentaje de hectáreas dedicadas al cultivo bajo plásticos en España.

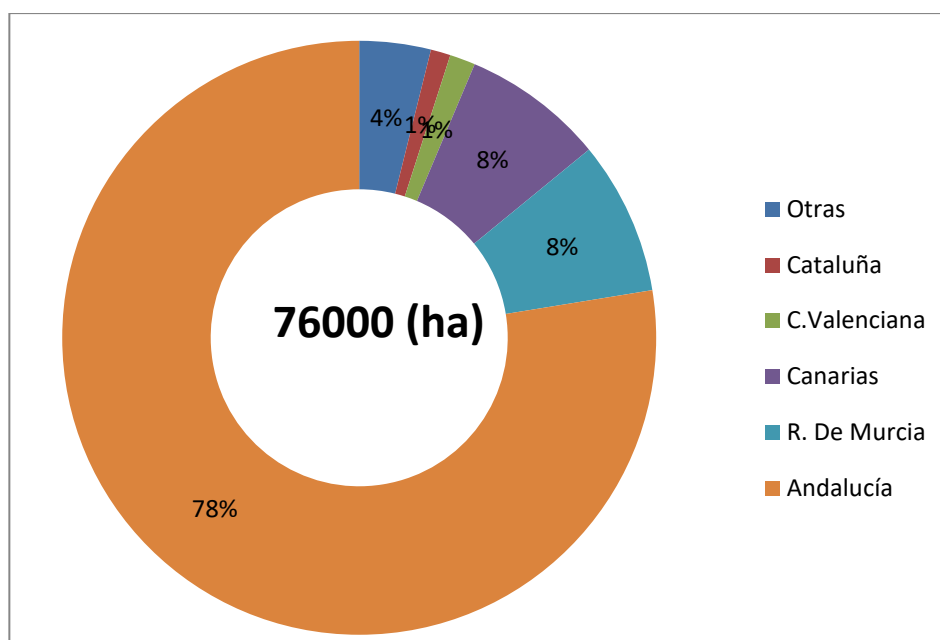


Figura 1-10. Porcentaje de hectáreas dedicadas al cultivo bajo plásticos. Fuente:[20].

Según la Junta de Andalucía, se estima que la generación de residuos plásticos provenientes de films utilizados en invernaderos es de 2.400 kg/año y hectárea, a esto se suma los residuos generados en cultivos de acolchado y túneles que se estiman entre 180-190 kg/año y hectárea [25].

Esto ocasionó la generación de 49000 toneladas de residuos plásticos agrícolas (RPA) en Andalucía en 2016, provenientes el 59% de films de invernaderos y túneles, otro 32% de acolchados, el 9% restante de otros (mallas, tubos, rafias, etc) [27].

El Instituto Nacional de Estadística (INE) [28] proporciona unos datos algo menores, registrando que en 2016 se recogieron 38.535 toneladas de residuos plásticos agrícolas. En el año más reciente registrado, 2020, se recogieron 39.897 toneladas de los mismos residuos, siendo un valor inferior al que estiman otras fuentes que sitúan la cantidad de residuos plásticos recogidos en 42000 toneladas anuales [22] (ver Figura 1-11).

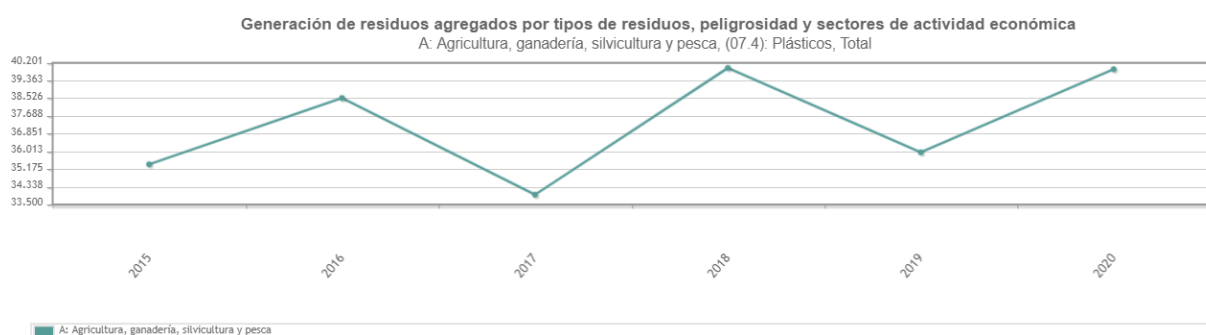


Figura 1-11. Residuos plásticos agrícolas en España. Fuente:[28].

En la figura anterior se ve como la generación de residuos plásticos agrícolas siguen la misma tendencia cada tres años: va en aumento durante el primer año del trienio hasta alcanzar un máximo en el segundo año y finalmente vuelven a descender. Esto puede deberse a la duración que tienen las lonas usadas en los invernaderos, que como se ve en la Tabla 1-3, es de aproximadamente 2 años.

Aun habiendo cierta disparidad de datos entre las fuentes, podemos afirmar que la generación de RPA tiene una tendencia creciente, lo cual es lógico ya que la cantidad de terrenos cultivados que emplean plásticos para su realización ha ido en aumento a lo largo de los años. Es posible que la recogida de estos residuos plásticos

pueda alcanzar cantidades superiores a 50000 toneladas anuales.

1.4.1 Caracterización de RPA.

Las características del plástico dependerán mucho de la técnica para la que se emplea, aunque una característica general es la resina que lo forma, siendo el polietileno en todas sus variantes el más empleado, causa debida a su bajo coste en comparación con otros plásticos (PVC, policarbonato, polipropileno). Según la técnica de cultivo empleada [25]:

a) Invernaderos

Son estructuras permanentes de plástico o vidrio que modifican las condiciones climáticas en la que se desarrolla el cultivo.

Los films plásticos utilizados en esta técnica permiten la entrada de radiación solar evitando la salida de radiación emitida por el suelo, generando así el “efecto invernadero”. Por otro lado también protegen a los cultivos de fenómenos climáticos adversos como las lluvias, granizo y heladas.

En zonas como Almería donde se alcanzan radiaciones solares de 145 kcal/cm² y año, el plástico más empleado es el polietileno de larga duración (70% de los invernaderos) seguido del polietileno térmico de larga duración (20%). Se busca que presenten alta estabilidad frente a los rayos UV que permitan una durabilidad de 3 años antes de su degradación. Otro material empleado en regiones menos soleadas son las láminas de copolímero de acetato de etilo y vinilo (EVA). La Tabla 1-3 recoge los materiales más empleados en los invernaderos.

Tabla 1-3. Principales plásticos utilizados en los invernaderos. Fuente: [25].

Material	Espesor (micras)	Duración media
PE normal sin aditivos	150	8 meses
PE térmico de larga duración	200	2 años
PE larga duración	180	2 años
EVA	180	2 años
PE coextrusionado (tricapa)	200	3 años

En el momento de la recogida tras ser desechados, los films plásticos suelen estar en buenas condiciones para someterlos al proceso de reciclado, ya que no suelen contener más de un 20% de impurezas (tierras, restos vegetales, restos orgánicos) y no están muy degradados por la radiación solar. Por otro lado, debido al gran volumen de plásticos que supone, el agricultor ve dificultado el correcto almacenamiento de estos abandonándolos en ramblas o descampados ocasionando que el porcentaje de impurezas y la degradación del material aumenten, lo cual impide enormemente el reciclado.

b) Túneles

Los túneles consisten en una serie de soportes ligeros que mantienen el plástico formando un tubo de aros a lo largo del cultivo. El objetivo es hacer los ciclos de cultivos más cortos para una rápida puesta en el mercado de los productos a menor precio. Normalmente se utilizan en ciclos de producción temprana, adelantando hasta 2 meses el ciclo normal. Muy empleado en los cultivos del fresón en Huelva.

Para el recubrimiento de los túneles suele emplearse polietilenos normales, térmicos y coextrusionados con etil vinil acetato (EVA), aunque también es común el PVC. Una vez finalizada su vida útil, estos plásticos suelen presentar altas tasas de impurezas por restos orgánicos (40-60%), lo

que dificulta su reciclado.

c) Acolchados

“El acolchado es una práctica consistente en cubrir total o parcialmente el terreno con una lámina de plástico, cuyo objetivo es el de ahorrar agua, obtener cosechas más precoces y mayores, de mejor aspecto comercial, sobre todo en hortalizas de fruto al evitar el contacto de éste con el suelo e impedir que se ensucien los frutos, y al mismo tiempo que supone una mejora de las condiciones de los suelos de cultivo. Su uso está muy extendido en cultivos como el algodón o la fresa, entre otros.” [25].

El polietileno de baja densidad lineal es el más empleado para esta tarea debido a sus propiedades elásticas y su resistencia mecánica, soportando la tracción, perforación e impacto mucho más que el LDPE.

Al igual que en las técnicas anteriores, la degradación del material se ve impulsada por las altas radiaciones solares recibidas, además, al estar en contacto directo con el suelo y los productos vegetales el porcentaje de impurezas es mayor que en el resto de casos, pudiéndose alcanzar hasta un 80%.

d) Otros

En esta categoría se incluyen los plásticos en otros usos distintos a los anteriores, como los empleados en sistemas de riego (filtros, tuberías de riego, láminas de impermeabilización de balsas, goteros, etc.) y como soportes en el cultivo (mallas de sombreado y cortavientos, mallas antigranizo y antipájaros, hilos de rafias, plásticos para ensilado, etc.).

Suelen estar hechos de LDPE y PVC y en su recogida se encuentran mezclados y son difíciles de reciclar, sobre todo las mallas y rafias.

2 PIRÓLISIS

La pirólisis es un proceso termoquímico realizado a altas temperaturas en una atmósfera inerte en ausencia de oxígeno. Los residuos plásticos sometidos a dichas condiciones sufren la rotura de sus largas cadenas poliméricas en los monómeros que las forman. Tras las reacciones de despolimerización, se obtienen una serie de productos en diferentes fracciones líquidas, sólidas y gaseosas que pueden utilizarse como combustibles (aceite pirolítico (bio-fuel), char y gas) o materias primas para otros procesos industriales (alquenos, alcanos y aromáticos) tras un proceso de refinamiento [29].

Los productos obtenidos dependen directamente de la corriente de alimentación, esto es, la mezcla de plásticos que se introduzca en el reactor caracterizará las propiedades de la corriente de salida (véase Tabla 2-1). Aunque esta no es la única variable, ya que el tipo de reactor, el tiempo de residencia, la presencia de catalizadores y principalmente la temperatura entre otras, tienen un gran peso en el desarrollo de las reacciones y por tanto los productos [30].

Tabla 2-1 Productos de pirólisis de diferentes polímeros. Fuente: [29]

Material	Productos a baja temperatura (< 400)	Productos a alta temperatura (> 700)
PE	Ceras, parafinas	Gases e hidrocarburos ligeros
PP	Ceras, productos petrolíferos	Gases e hidrocarburos ligeros
PS	Estireno y sus monómeros	Estireno, sus monómeros e hidrocarburos poliaromáticos
Polimetil metacrilato (PMMA)		Metil metacrilato
PET	Ácido tereftálico	Benceno, ácido benzoico, formaldehído, acetaldehído, CO
PU	Diisocianato	Metano, aromáticos, CO
PVC	HCL, benceno	Tolueno

La pirólisis ofrece una vía sostenible para la gestión de la creciente cantidad de residuos plásticos, ya que produce bajas cantidades de emisiones de gases de efecto invernadero y aguas residuales [29]. El gran atractivo de este procedimiento es la producción del aceite pirolítico, un hidrocarburo con características similares a los combustibles más habituales (gasolina y diesel). Es en esta sustancia en la que se va a centrar este TFG, buscando las mejores condiciones para maximizar su producción y calidad.

El aceite pirolítico o bio-oil procedente del plástico tienen ciertas ventajas sobre el procedente de biomasa como la celulosa, hemicelulosa o lignina. El alto contenido de materia volátil y la baja presencia de cenizas en la composición de los plásticos, ocasiona que el principal producto formado sea bio-oil y gas, junto a bajos porcentajes de char. La humedad que contienen los plásticos suelen ser muy baja, en torno al 0- 0,20% en

peso, una cantidad alejada a la suele encontrarse en la biomasa, cercana al 10%. Por lo que se puede prescindir de un pretratamiento térmico para eliminar el agua de la materia prima antes de pasar a la pirólisis [29].

Este bio-oil tienen un gran potencial para su uso como biodiesel en motores de barcos y/o maquinaria agrícola, tras un adecuado proceso combinado de hidroxigenación más destilación [31]. Los motores tipo Diesel son muy comunes en todo tipo de maquinaria empleada en los terrenos agrícolas; tractores, cosechadoras, cargadores o sembradoras pueden ser propulsados con bio-diesel o una mezcla de este con diesel. Sin un refinamiento posterior, se puede utilizar directamente como combustible en calderas de vapor para generación de potencia o como materia prima para la síntesis de materiales más complejos como los “carbon nanotubes” (CNTs), con una conductividad eléctrica 100 veces mayor a la del cobre [32]. Asimismo, las fracciones más pesadas, las ceras son una gran fuente de parafinas y olefinas ($C > 20$), pueden servir como materia prima para la fabricación de materiales cohesivos para el asfalto, o bien, someterse a un proceso de craqueo catalítico posterior a alta temperatura (> 500 °C) para obtener gasolina con un alto contenido en isoparafinas y bajo en aromáticos y n-parafinas [33].

A continuación, se pasará a un análisis más profundo sobre las pirólisis y sus variables de operación enfocado en la maximización de la productividad del bio-oil.

2.1. Procesos pirolíticos

2.1.1 Clasificación según el uso del catalizador

En la literatura existe una amplia cantidad de procesos pirolíticos, una forma de clasificarlos es mediante el empleo o no de catalizadores [30].

a) Pirólisis térmica.

Es un proceso no catalítico, intensivo energéticamente y endotérmico que requiere, al menos, temperaturas de entre 350-500°C para la degradación de PS, PP, LDPE y HDPE [34]. Aunque según el tipo de reactor, las temperaturas necesarias pueden llegar hasta los 650-850°C si se quiere maximizar la producción de bio-oil [35]. Normalmente se obtiene una fase líquida con bajo número de octanos y alto contenido de residuos a temperaturas moderadas, además de una fase gaseosa de poco valor, ambas requieren de un refinamiento posterior para utilizarse como combustible.

b) Pirólisis catalítica.

El uso de catalizadores permite reducir la energía necesaria a aplicar para el correcto desarrollo del proceso, es decir, disminuye la energía de activación de la reacción química. Particularizando para el polietileno, Hironobu Ohkita [36] en su trabajo obtuvo una temperatura de degradación de 398°C, 27°C menos que en el trabajo de Pallab Das [37] el cual optó por la pirólisis térmica. El principal objetivo de utilizar catalizador es maximizar las fracciones líquidas más ligeras, buscando obtener un rango de productos más próximo al de la gasolina (C5-C12), con menos cantidades de olefinas y mayor contenido de aromáticos e hidrocarburos ramificados, a temperaturas menores de las que requeriría la pirólisis térmica.

En cambio, el uso de catalizadores fomenta las reacciones primarias (cracking) en gran medida, esto ocasiona que gran parte de las cadenas largas de hidrocarburos que forman la fase líquida se rompan formando cadenas más ligeras y monómeros. En consecuencia, la fracción gas aumenta en pos de la fase líquida, disminuyendo su rendimiento pero enriqueciéndose de hidrocarburos ligeros [38].

La pirólisis catalítica se ha demostrado que tiene mayor potencial comercial que la térmica, la planta “Alka Zadgaonka” en la India es un indicativo de este fenómeno, procesando 25 toneladas diarias de residuos plásticos en Nagpur. La corriente de productos es de 70-75% hidrocarburos líquidos, 15-20% gas equivalente al LPG, siendo el resto coque [40].

2.1.2 Clasificación según temperatura y tiempo de residencia

Otra forma de clasificar los procesos es fijándonos en las condiciones en las que se lleva a cabo, es decir: temperatura, tiempo de residencia o velocidad de calentamiento. En el punto 2.3.3 ahondaremos en la clasificación de la Tabla 2-2

Tabla 2-2: Tipos de pirólisis según las condiciones en las que se lleva a cabo. Fuente: [32, 39]

Proceso	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento	Temperatura (°C)	Principal Producto
Pirólisis Convencional	5-60 min	1-10 °C/min (Lenta)	350-550	Char e hidrocarburos pesados
Pirólisis Rápida	0,5-5 seg	1000 °C/min (Rápida)	500-700	Hidrocarburos líquidos pesados y ligeros
Pirólisis Flash	<0,5 seg	>1000 °C/s (Muy rápida)	>700	Gas

La pirólisis convencional o lenta alcanza como máximo 550°C y tiene una velocidad de calentamiento lenta, lo que favorece la formación de ceras y productos sólidos. La pirólisis rápida por otro lado, se caracteriza por unos rendimientos altos de la fase líquida y un tiempo de calentamiento bajo. Por último esta la pirólisis Flash o ultrarrápida que alcanza la temperatura máxima en cuestión de milisegundos y genera un producto mayoritariamente gaseoso [39].

2.2. Productos de la pirólisis

Las condiciones del proceso, el tipo de reactor y la composición de la corriente de alimentación, darán como resultado productos de características muy distintas. De forma general, la pirólisis siempre genera una fase sólida, líquida y gas.

La fase sólida se conoce como char y está formada por los residuos carbonosos no reaccionados y las cenizas producidas durante del proceso de pirólisis, su composición es carbono principalmente, aunque también contiene hidrógeno y oxígeno y en menor medida nitrógeno y azufre.

La fase gas no condensable se compone de CH₄, H₂, CO y CO₂, aunque es común la presencia de componentes volátiles como C₂H₆, C₃H₆ e incluso n-C₄H₁₀ [41].

La fracción líquida es una mezcla de gran cantidad de hidrocarburos, puede ser más o menos viscosa según la cantidad de ceras (hidrocarburos por encima de C₂₀) que se formen, normalmente también contiene una parte acuosa que proviene de la humedad que contenga la alimentación en el momento de entrar al reactor.

Cada una de las fracciones tiene una aplicación diferente. Los gases generados pueden emplearse como combustible gracias a su alta concentración de metano e hidrógeno, de hecho puede ser recirculado al proceso para extraer su calor y emplearlo en el calentamiento de la alimentación. El char puede usarse en hornos industriales. La fracción líquida debe someterse a un proceso de destilación para obtener aceites pirolíticos con buenas propiedades caloríficas y que sean útiles para hornos, calderas o turbinas en procesos industriales, o que sirvan como materia prima en procesos petroquímicos o como combustible para motores gracias a sus características similares a las gasolina [42].

La Tabla 2-3 compara las propiedades entre la gasolina y el producto líquido obtenido en la planta “Alka

Zadgaonka” de la India.

Tabla 2-3: Comparación de las propiedades de la gasolina con el aceite pirolítico. Fuente: [30]

Propiedades	Gasolina convencional	Aceite pirolítico
Color	Naranja	Amarillo claro
Gravedad específica a 28°C	0,7423	0,7254
Gravedad específica a 15°C	0,7528	0,7365
PCS (kcal/kg)	11.210	11.262
PCI (kcal/kg)	10.460	10.498
Gravedad API	56,46	60,65
Flash Point (°C)	23	22
Punto de rocío (°C)	<-20	<-20

La mayoría de los plásticos agrícolas están fabricados con polietileno que se incluye dentro de las poliolefinas, por lo que es esperable obtener una corriente gas formada por metano, etano, etileno, propano, propileno, algo de hidrógeno y componentes ligeros C4, también se obtendrá una fase líquida con componentes entre C5-C25, con mayor porcentaje en el rango C8-C15 [41]. La Figura 2-1 muestra un esquema general del proceso y los productos.

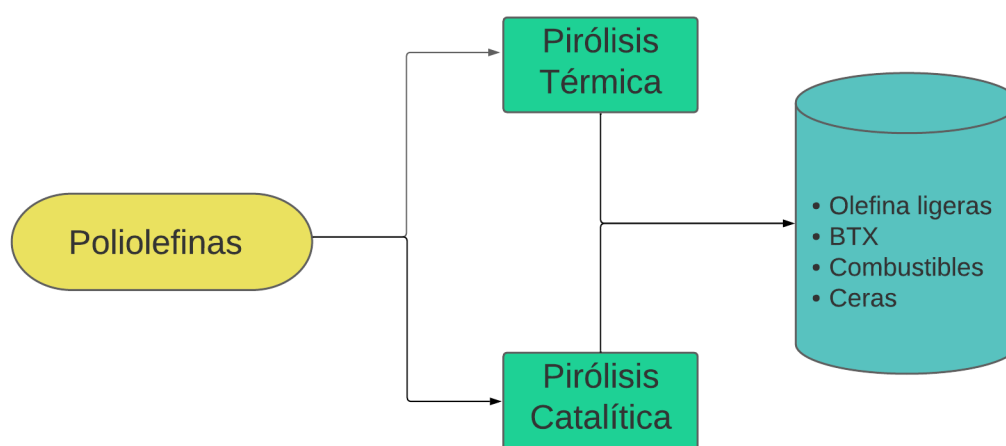


Figura 2-1. Productos del proceso pirolítico de olefinas. Fuente: [43]

Profundizando un poco más en la corriente líquida obtenida a partir de la pirólisis de polietileno, se puede estimar que para una pirólisis térmica convencional, las parafinas ocupan un 60-70v/v% seguido de un 27-37v/v% de olefinas y entre 2,3-3,7v/v% de aromáticos con una relación H/C de 1,8 aproximadamente [37]. Cuando se emplean catalizadores en la pirólisis, la composición del líquido puede variar completamente según el tipo de catalizador empleado, D.W Park et al [38] estudió este fenómeno para una temperatura (450°C) y un tiempo de residencia (1 hora) dados, obteniendo un rango de la composición muy amplio: entre un 12-40% de parafinas, 7-51% de olefinas y 12-75% de aromáticos. En la sección 2.3.5 se hablará con más detalle sobre la influencia del tipo de catalizador en el proceso de pirólisis.

En la Tabla 2-4 se recogen las propiedades de los aceites pirolíticos obtenidos a partir de LDPE y HDPE y de la gasolina y el diesel según la norma ASTM.

Tabla 2-4 Propiedades de los aceites pirolíticos del HDPE y LDPE y los principales combustibles (gasolina y diesel). Fuente: [38]

Propiedades fisicoquímicas	HDPE	LDPE	Gasolina	Diesel
Poder calorífico (MJ/kg)	40,5	39,5	42,5	43
Gravedad API 60°C	27,48	47,75	55	38
Viscosidad cinemática (mm ² /s)	5,08 (a 40°C)	5,56 (a 50°C)	1,17	1,9-4,1
Densidad 15°C (g/cm ³)	0,89	0,78	0,78	0,8
Cenizas (%)	0	0,02	-	0,01
Número de Octano	85,5-95,3	-	81-95	
Número de Cetano	31,05	-	-	40
Punto de fluidez (°C)	-5	-	-	6
Punto Flash (°C)	48	41	42	38-55

Muchos estudios han analizado la proporción de las corrientes que produce la pirólisis del polietileno, Pallab Das [37] en su trabajo llega a que el 82,68% en peso de la corriente de productos es líquida, el 16,88% gas y el 0,44% restante es sólida, esto si se trata únicamente polietileno puro. Al utilizar una mezcla de residuos plásticos formada por LDPE, HDPE y PP la cantidad de sólido aumenta mucho más, hasta un 3,66% atribuida a las impurezas de la corriente de entrada, la fracción gas también aumenta ligeramente y la fracción sólida disminuye hasta un 74,98%.

Estas proporciones, al igual que la composición no son característicos de todos los procesos de pirólisis ya que unas condiciones diferentes pueden cambiar drásticamente la fracción en peso de los productos. F.J Mastral [35], demuestra como un aumento en la temperatura del proceso hace que la fracción gas sea mayoritaria con respecto a la líquida y que un aumento del tiempo de residencia genera mayor cantidad de sólidos.

2.3. Parámetros que influyen en el proceso

Como se ha mencionado anteriormente, la composición, proporción y características de las distintas fracciones gaseosas, líquidas y sólidas dependen de una serie de factores que de forma independiente afectarán tanto al proceso como a la corriente de productos.

Estos parámetros son: el tipo de reactor dónde se lleva a cabo el proceso, la temperatura, el tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento, la composición de la alimentación, la presencia de catalizadores y la presión.

2.3.1 Tipo de reactor

La correcta selección del reactor es un factor clave en el proceso de pirólisis, de este dependerá que se maximice el producto deseado frente a las demás fracciones. No influye en el valor del producto de

salida ya que esta es una característica de la composición de la alimentación.

La elección del reactor debe basarse en el tipo de producto que se desea obtener y la flexibilidad ante variaciones en la alimentación. Dos factores clave a considerar son la transferencia de calor y masa, esto se debe a que los materiales plásticos presentan una baja conductividad térmica lo que ocasiona un bajo transporte de calor y una distribución no homogénea del calor en la masa de plásticos. La alta viscosidad del líquido obtenido y la baja difusión másica tienen un efecto combinado que incrementa el impacto de los esfuerzos cortantes en las reacciones de cracking, lo que se traduce en un posible aumento de las reacciones secundarias [44].

Los reactores más empleados a escala de laboratorio suelen ser del tipo batch (discontinuo) o semi-batch (semidiscontinuo) que operan en condiciones estáticas o mixtas, tienen un diseño simple y compacto, son sencillos de operar y proporcionan la facilidad para medir varios parámetros a la vez. Por otro lado, suelen tener altos costes de operación y bajos rendimientos.

Estos reactores suelen ser de tipo tubular, aunque haya otras variantes menos empleadas como el autoclave o los reactores de lecho fijo, todos ellos se configuran comúnmente de la siguiente manera: en una etapa o en dos etapas, donde suele ser conveniente la segunda opción ya para la pirólisis catalítica, existe la posibilidad de que el catalizador quede inactivo por la deposición de coque formado durante el proceso de calentamiento. Por ello es usual la configuración en dos etapas y con el catalizador y reactivos precalentados por separado (ex-situ) como se ve en la Figura 2-2 [29].

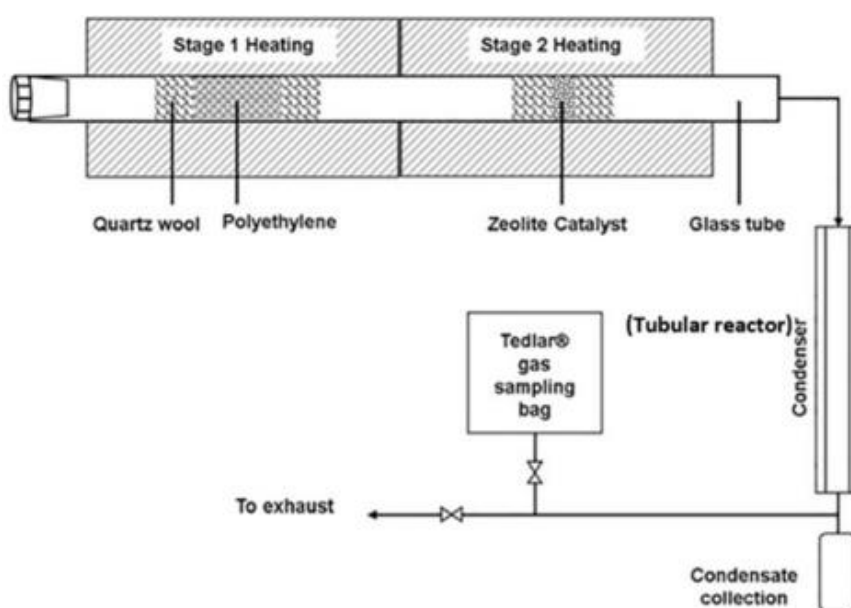


Figura 2-2: Reactor tubular de dos etapas. Fuente: [29]

A escala industrial se utilizan los reactores continuos por su menor coste de operación, mayores volúmenes y rendimiento de la producción, además de adaptarse mejor a los cambios en las especificaciones de los productos deseados y admitir un mayor grado de automatización que los de tipo batch o semi-batch. Hay diferentes tipos de lecho que se pueden emplear en el proceso de pirólisis catalítica, comúnmente suelen adoptar una configuración de una etapa [29].

A continuación se describen los reactores continuos más empleados

- **Reactor de lecho fluidizado**

Este reactor consiste en una corriente continua de un fluido que mantiene en suspensión un lecho de partículas sólidas. Generalmente el reactor tiene una estructura cilíndrica con el plato

distribuidor del fluido en la parte inferior.

Alcanzan una excelente transferencia de calor y masa gracias a la gran superficie específica de las partículas y el contacto entre estas y la alimentación, además, otorgan flexibilidad en el manejo de la temperatura para alcanzar las especificaciones del producto requeridas.

Puede emplearse tanto para la pirólisis térmica como catalítica y proporcionar altos rendimientos, el proceso térmico suele generar como producto principal ceras que pueden crackearse para obtener un producto de mayor utilidad. El contacto catalítico puede ser in-situ (el catalizador se encuentra formando parte del lecho) o ex-situ (se utiliza otro reactor con el catalizador para hacer reaccionar los gases de la pirólisis) [45].

Existen dos tipos de reactores de lecho fluidizado, los conocidos como “bubbling fluidized bed” (BFB) y los “circulated fluidized bed” (CFB). Los primeros consisten en un flujo de aire ascendente que mantienen las partículas en suspensión, son muy útiles para la pirólisis rápida utilizando catalizadores in-situ, permiten el control adecuado de la corriente gaseosa empleada y son ventajosos respecto a otro tipo de reactor por su escalabilidad (scale-up).

Los CFB son similares a los BFB pero incluyen una serie de ciclones que permiten la separación de las partículas del lecho de la corriente gas, esto es muy útil para la regeneración del catalizador tras largos periodos de funcionamiento puesto que este sufrirá de ensuciamiento (fouling) debido al char generado, este se combustiona en un regenerador para proporcionar energía al proceso y el catalizador se devuelve al reactor a la temperatura óptima. La Figura 2-3 muestra un esquema de ambos reactores [46].

Pese a las ventajas que proporciona este tipo de reactor, existen ciertos inconvenientes a tener en cuenta, como los altos costes de inversión, el diseño poco flexible para diferentes tamaños de partículas o el problema de la “defluidización” del lecho. Pequeñas aglomeraciones de partículas y su crecimiento durante el proceso a causa de diversos parámetros como: el tamaño de partícula, la falta de homogeneidad en la fluidización del lecho, el contenido de oxígeno o la mala distribución del gas, pueden ocasionar el fenómeno de la defluidización. Umberto et al [47] en su trabajo analizan el fenómeno de la defluidización en un reactor BFB empleando PE y PET como alimentación y arena como material del lecho, muestra que el PE tiende menos a este fenómeno que el PET.

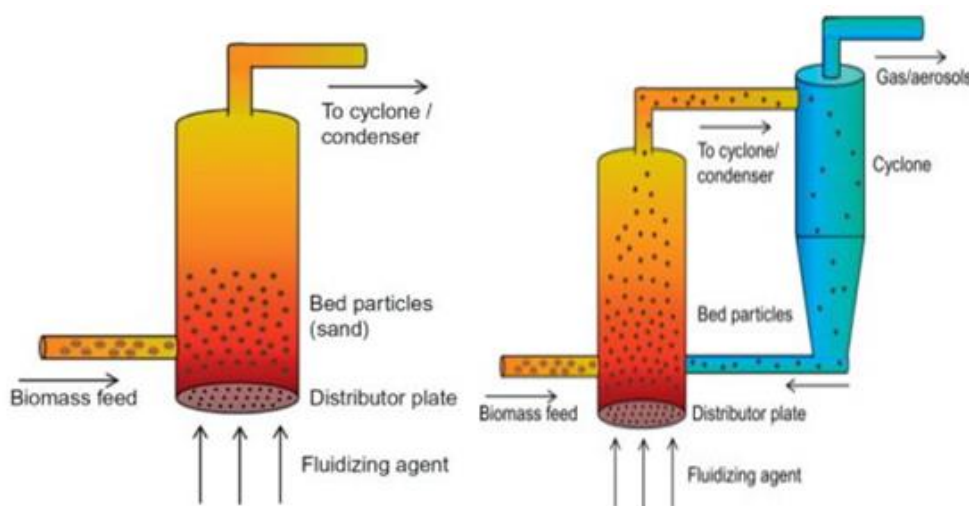


Figura 2-3: Reactor BFB (izquierda) y CFB (derecha). Fuente: [48]

Hernández et al [49] experimentó en un reactor de lecho fluidizado a escala laboratorio, cómo varían los productos de la pirólisis del HDPE con la temperatura y el uso de la zeolita HZSM-5 como catalizador. La Tabla 2-5 recoge los resultados obtenidos por estos autores

Tabla 2-5 Rendimiento de las diferentes fracciones obtenidas de la pirólisis del HDPE en la pirólisis térmica y catalítica. Fuente: [49]

Temperatura (°C)	Proceso	Fracción		
		Sólida (%)	Líquida (%)	Gas (%)
500	Térmico	36,5	48,3	15,2
	Catalítico	9,5	4,4	86,1
600	Térmico	24,6	43	32,4
	Catalítico	4,6	8	87,4
700	Térmico	11,5	30,7	57,8
	Catalítico	14,3	7,3	78,4
800	Térmico	14,3	19,4	66,3
	Catalítico	15,8	10,6	73,6

- **Hornos rotatorios.**

Los hornos rotatorios o en inglés “Rotatory kilns”, son estructuras cilíndricas de hasta 150 metros de longitud muy empleadas en la industria del cemento y la cal, aunque actualmente ha encontrado un nuevo uso en el tratamiento de residuos industriales, neumáticos y automóviles entre otras funciones.

Entre sus características destacan en que: son robustos, económicamente viables para proyectos a gran escala, permiten lidiar con materias primas muy diversas, no tiene restricciones en el tamaño de las partículas y alcanza temperaturas de hasta 2000 K. Por otro lado, su eficiencia térmica es baja respecto a otros reactores y pueden generar grandes cantidades de polvo [50].

El mayor atractivo de este tipo de reactor (aunque estrictamente sean hornos, en este trabajo se hará referencia a ellos como reactor ya que en ellos se producirán las reacciones de descomposición de los plásticos) radica en ofrecer la posibilidad de trabajar en continuo en el proceso de pirólisis, además de proporcionar un producto con cierta homogeneidad. Por último, permiten la introducción de elementos esféricos de cerámica o ciertos metales para evitar la deposición de coque en las paredes rotatorias [46].

El contacto entre el plástico y el combustible puede ser de forma indirecta (el material se calienta a través de las paredes de la cámara rotatoria que se encuentra a su vez dentro de un horno donde se quema el combustible, que aporta la energía necesaria al proceso) o directa (los plásticos se encuentran en la misma cámara donde se quema el combustible) aunque son mucho menos comunes. El contacto indirecto en el horno rotatorio permite un aislamiento efectivo de la cámara rotatoria para evitar las filtraciones de oxígeno. En la Figura 2-4 se muestra un modelo 3D de un horno rotatorio de contacto indirecto [51].

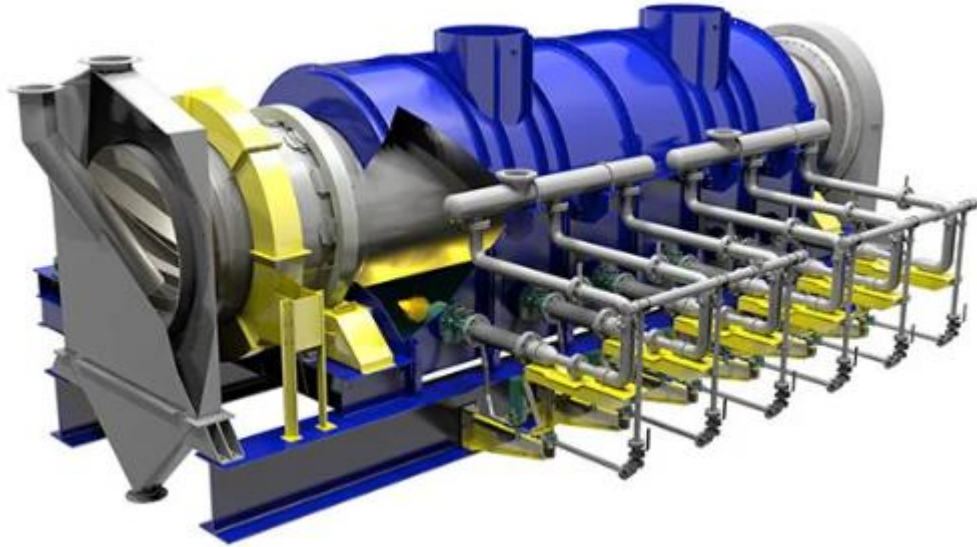


Figura 2-4 Modelo 3D de un horno rotatorio de contacto indirecto. Fuente: [51]

Zhang et al [52] realizó un estudio donde obtuvo bio-oil procedente de polietileno en un horno rotatorio a 500 °C. A diferencia de los hornos comentados anteriormente, en este caso se utilizó arena como sólido que transporta calor al plástico, con el objetivo de mejorar la transferencia de calor. En estas condiciones, se comprobó cómo varía la corriente de producto cuando se aumenta la cantidad de arena en el horno (entre el 0% y 20% de la carga total del horno), manteniendo la temperatura constante. La Tabla 2-6 recoge los rendimientos de cada una de las fases en la corriente de producto obtenido por estos autores.

Tabla 2-6 Distribución de los productos de la pirólisis del polietileno a 500 °C en función de la carga de arena en el horno. Fuente: [52].

Carga de material transportador de calor (%)	Fracción			
	Sólida (%)	Líquida		
		Aceite pirolítico (%)	Ceras (%)	Gas (%)
0	0,7	37,7	13	50,6
5	1,8	38,2	12	47,9
10	5	41	5,5	48,5
15	6,7	43,6	3,2	46,5
20	1,6	39,5	1	57,9

- **Reactor de tornillo sin fin**

Conocidos como “Screw kiln reactor” o “Auger reactor” son otro tipo de reactor rotatorio. El tornillo sin fin transporta la carga a través del reactor, permitiendo un mejor control en el tiempo de residencia variando la velocidad de rotación del tornillo. Permite gran flexibilidad en cuanto al tipo de polímero o mezcla de polímeros a tratar, además de proporcionar buena transferencia de calor y buen control de la temperatura del proceso. Presenta un diseño

sencillo y generalmente no tienen restricciones respecto al tamaño o la forma del material introducido.

Vasile et al [53] diseñaron un proceso pirolítico en continuo de una mezcla de plásticos en el que emplearon un auger reactor unido a un reactor de lecho fijo catalítico. Los rendimientos respecto de la fase líquida obtenida estaban en torno al 40-50% en peso y entre el 20-30% la fase gas, esta variación depende del tipo de catalizador empleado en el lecho. Por otro lado, se midió que si únicamente se empleaba el reactor de tornillo, la fase líquida se caracterizaba por cortes de mayor peso molecular (ceras) y en cantidades hasta 4 veces menores para la misma temperatura de operación.

La Figura 2-5 muestra el esquema del reactor de tornillo utilizado por Aguado et al [54]. En él se llevó a cabo un proceso catalítico donde se mezclaron los plásticos junto al catalizador y se introdujeron por gravedad en la tolva. El nitrógeno añadido funciona como gas inerte que diluye y desplaza el aire que se pueda encontrar en el recipiente, lo que asegura unas condiciones adecuadas de presión y concentración de oxígeno. Los productos una vez dejan el reactor llegan a un condensador que permite separar las fases líquidas y gaseosas del proceso.

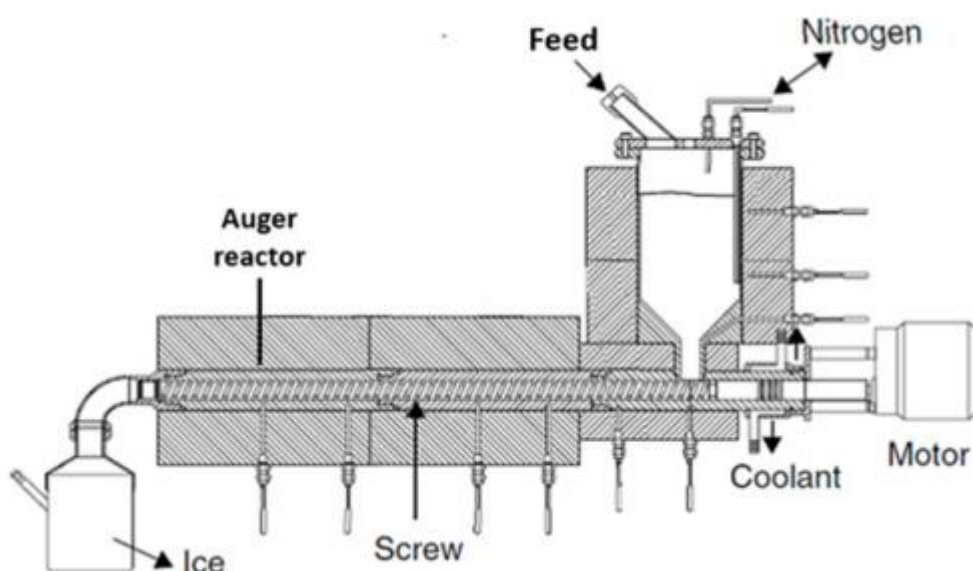


Figura 2-5 Esquema del reactor de tornillo sin fin empleado por J.Aguado et al [54]. Fuente: [54].

Los resultados del estudio de Aguado et al [54] se recogen en la Tabla 2-7. Se aprecia como el proceso de la pirólisis térmica tiene un porcentaje de conversión del 100% en comparación con la pirólisis catalítica que llega hasta el 69%, aunque este último tiene valores de selectividad muy altos con respecto a los cortes más ligeros, caso contrario al proceso térmico, donde predominan los cortes más pesados, lo que indica que las cadenas poliméricas han sufrido un ligero proceso de craqueo [54].

Además, se aprecia que a mayores velocidades de rotación del tornillo (menores tiempos de residencia), la conversión disminuye y la selectividad respecto al rango C5-C12 aumenta.

Tabla 2-7 Pirólisis térmica y catalítica de LDPE en el reactor de tornillo. Fuente : [54]

Experimento	Velocidad de rotación (rpm)	T1/T2 (°C)	Caudal de salida (g/h)	Conversión (%)	Gas (%)	Líquido (%)	
						Bio-oil	Ceras

T	3	450/550	38	100	9,4	64,6	26
C1	3	400/450	19,6	69,1	21,4	71	7,6
C2	6	400/451	26,9	64,9	18,1	79	2,9
C3	15	400/452	41,2	51,4	18,3	79,7	2

T,C: Pirólisis térmica y catalítica respectivamente

T1/T2: Temperatura de inicio y final del proceso

- **Reactores Spouted beds**

Estos tipos de reactores, conocidos como “conical spouted bed reactor” (CSBR), han sido utilizados para el secado de restos de biomasa, plásticos y neumáticos y, de forma poco común aunque con éxito, la producción de carbón a partir de biomasa en procesos de pirólisis y gasificación.

Actualmente se presenta como una alternativa a los reactores de lecho fluidizado, por su manejo efectivo de un amplio rango de tamaños de partículas de alta viscosidad. El movimiento cíclico y vigoroso de las partículas evita un gran defecto que los reactores de lecho fluidizado tienen, el fenómeno de defluidización por la formación de aglomeraciones. Asimismo, este movimiento proporciona un amplio contacto entre las fases sólido-gas, lo que aumenta la transferencia de calor y masa y permite trabajar con el lecho en condiciones isotérmicas.

Por otro lado, el diseño del proceso es mucho más complicado en los CSBR que en los de lecho fluidizado, además que los costes de inversión son mayores debido a la necesidad de instalar una serie de bombas en el sistema [43, 55, 56].

El proceso de gasificación es el más adecuado para llevar a cabo en un CSBR gracias a los pequeños tiempos de residencia de los gases, el buen control del caudal de gas y el contacto sólido-gas. En cambio, varios estudios han investigado sobre el proceso de pirólisis en estos equipos. Se ha comprobado que la producción de ceras es muy favorable a bajas temperaturas (450-500 °C) debido a la alta velocidad lineal del gas, el reducido tiempo de residencia y el gran contacto sólido-gas, además de que se minimizan las reacciones de transformación de las ceras, como roturas adicionales debido a las altas temperaturas.

Arabiourrutia et al [33] en su proyecto estudiaron la pirólisis térmica del polietileno (LDPE, HDPE) en un reactor CSBS a temperaturas entre 450°C y 600°C.

A la menor temperatura (450°C) se obtuvo un rendimiento del 80% en la fase líquida, principalmente compuesta por ceras. Ante un aumento de la temperatura, la fase líquida disminuye y la fase gas aumenta su proporción. La fase líquida a mayores temperaturas se caracteriza por mayores concentraciones de hidrocarburos ligeros, lo que indica que las ceras han sufrido reacciones secundarias y terciarias de craking, dando lugar a un producto líquido con un poder calorífico de entre 44-45 MJ/kg, similar a los combustibles líquidos convencionales.

A temperaturas mayores de 600°C, el rendimiento de las ceras cae drásticamente.

Por un lado, la masa de partículas del lecho debe ser suficiente como para equilibrar dos variables de operación. Existe la posibilidad de que se produzcan efectos de defluidización en el lecho, por lo que la masa de partículas debe ser suficiente como para que el polímero recubra las partículas sin causar dicho efecto adverso. Por otro lado, si la cantidad de

partículas es muy alta, es posible que no se tenga una temperatura uniforme en el reactor [33].

En la memoria del estudio de Arabiourrutia [33], no se especifican las fracciones sólida, líquida ni gas obtenidas del proceso, pero se pueden estimar a través de ciertos comentarios: se dice que, el 90% de las ceras producidas se han recogido como un polvo blanco, la materia prima no contenía impurezas, por lo que esta fase sólida solo está formada por ceras de cadena larga. Por otro lado, también se comenta que la fase gas y parte de la fracción producida de gasolina, se disuelven en las ceras, lo que no se disuelve se recoge como producto volátil junto a las fracciones líquidas más ligeras ($C < 20$). El porcentaje de gas y de bio-oil aumentarán con la temperatura. La Tabla 2-8 recoge los porcentajes estimados de los productos obtenidos por dichos autores, se separan en productos formados por más de 20 moléculas de carbono (ceras, que a su vez se recogen tanto en estado sólido como líquido) y productos ligeros formados por menos de 20 moléculas de carbono (bio-oil).

Tabla 2-8 Rendimientos de las ceras y volátiles en tanto por ciento en peso en un proceso de pirólisis térmica en un CBSR. Fuente: [33]

Material	Temperatura	Ceras [$C > 20$]		Volátiles [$C < 20$] (%)
		Sólidas (%)	Líquidas (%)	
LDPE	450	72	8	20
	500	62,1	6,9	31
	600	45,9	5,1	49
HDPE	450	72	8	20
	500	61,2	6,8	32
	600	44,1	4,9	51

El análisis cromatográfico de los productos arroja que el mayor porcentaje de gasolina se obtiene a 600°C, siendo del 6% y 5,7% en peso proveniente del LDPE y HDPE respectivamente. La Figura 2-6 muestra el esquema del reactor CSBD usado por M. Arabiourrutia [33] en su trabajo.

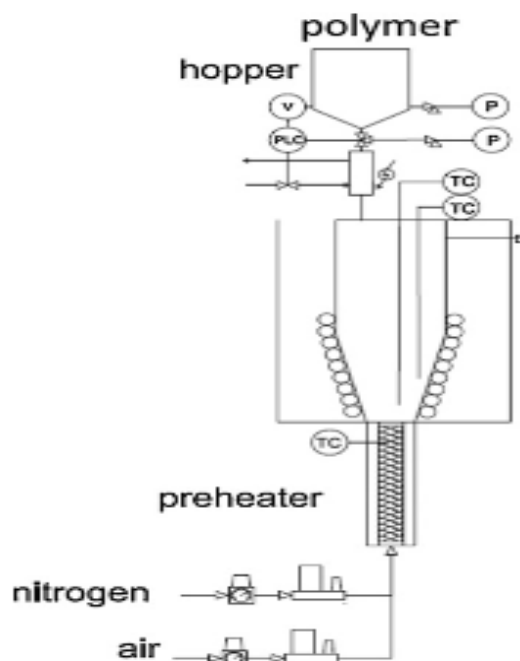


Figura 2-6 Esquema del reactor CSBD en el proceso de pirólisis de polietileno. Fuente: [33]

- **Reactor de microondas.**

El proceso de pirólisis de plásticos asistida por microondas fue originalmente estudiada por Ludlow Palafox y Chase [57], siendo esta una alternativa para el reciclado químico de estos polímeros.

En dicho proceso, se debe de tener en cuenta la constante dieléctrica de los plásticos, la cual es muy pequeña y ocasiona que la conductividad térmica sea pobre en el rango de frecuencias de onda. Por tanto, es necesario incluir un material conductor que absorba dichas longitudes de onda y alcance altas temperaturas, para posteriormente ser mezclado junto al material polimérico y que le transmita el calor por conducción. De esta forma se incrementa la eficiencia en la transmisión del calor del proceso. [43, 55, 56]

Materiales carbonosos como el grafito y el carbón activado o ciertos tipos de óxidos inorgánicos, como el óxido de hierro, se pueden emplear como el material de absorción de microondas y conductor del calor en el proceso. En la patente registrada por los inventores Ludlow Palafox y Chase, se utiliza un lecho de coque que se calienta en una cámara del reactor hasta unos 500°C – 600°C, por otro lado en una segunda cámara se encuentra el material a pirolizar. Una vez el lecho alcanza la temperatura necesaria, se introduce la materia prima mezclándose con este y calentándose por conducción. La irradiación del lecho es continua y constante, el material plástico se comienza a pirolizar con el calor adquirido y resulta en una fracción líquida aceitosa o cerosa y en una fracción gas incondensable [57].

El reactor, como se ha mencionado anteriormente, presenta dos cámaras con sus respectivos agitadores giratorios. Las cámaras están interconectadas y su contenido se transfiere de la primera (que contiene el lecho de coque) a la segunda (que contiene el material plástico) mediante los agitadores.

La irradiación del lecho se lleva a cabo mediante guías de microondas dispuestas alrededor del reactor. La aplicación de las ondas puede controlarse para asegurar una temperatura del lecho adecuada [57].

Rusell [58], experimentaron con un reactor, a escala de laboratorio, el efecto de la pirólisis asistida por microondas en los HDPE. Se empleó un lecho de carbón activado como material

absorbente de microondas y como catalizador. Se observó que, con dicho material, las reacciones de craqueo eran mucho más significativas en todas las temperaturas registradas, además que la fase líquida se caracterizó por cadenas mucho más cortas y con propiedades similares a la gasolina y diesel, en comparación con el empleo del lecho de coque tradicional que resultó en un producto pesado y de poca utilidad sin etapas de refinamiento posteriores.

La Tabla 2-9 muestra el porcentaje de cadenas hidrocarbonadas del producto líquido por debajo de veintiún carbonos ($C \leq 21$), es decir, dentro del rango del número de carbonos de la gasolina (C5-C12) y el diesel (C8-C21) y por lo tanto con mayor valor. Usando el lecho de coque, el porcentaje de la fracción líquida que nos es útil aumenta con la temperatura (a excepción del escenario de los 400°C que es un caso especial), ya que al suministrar más energía, las reacciones de craqueo se dan en mayor medida. Con el lecho de carbón activado pasa lo contrario, un aumento de la temperatura disminuye el porcentaje de la fracción útil, lo cual significa que con menores inputs de energía se puede obtener mayores cantidades de producto útil (hasta el 98% de la fase líquida) [58].

Tabla 2-9 Porcentaje de cadenas hidrocarbonadas con menos de 21 átomos de carbono. Fuente: [58]

Temperatura °C	C ≤ 21 (%)	
	Carbón activado	Coque
400	98,1	51,7
450	98,3	25,5
500	97,5	28,9
550	94	30,8
600	90,8	35,7

La Figura 2-7 muestra un esquema del aparato experimental empleado por Ludlow y Chase [57]. Está compuesto de un horno de microondas con 4 magnetrones (1), en su interior está el reactor (2), que consiste en un recipiente de cuarzo con un agitador (3). La materia prima se alimenta por gravedad, siendo antes lavada con N₂ para purgar todo el oxígeno posible (4). La cantidad de gas de purga empleado (N₂) se controla usando el rotámetro (5). Los productos de la pirólisis pasan por un sistema de condensadores formado por dos condensadores de Liebig con agua de refrigeración (7) y dos trampas frías (8,9). Los condensados se recogen en el colector principal (6). Los incondensables, se hacen pasar por un filtro de algodón (10) que recoge los aerosoles formados.

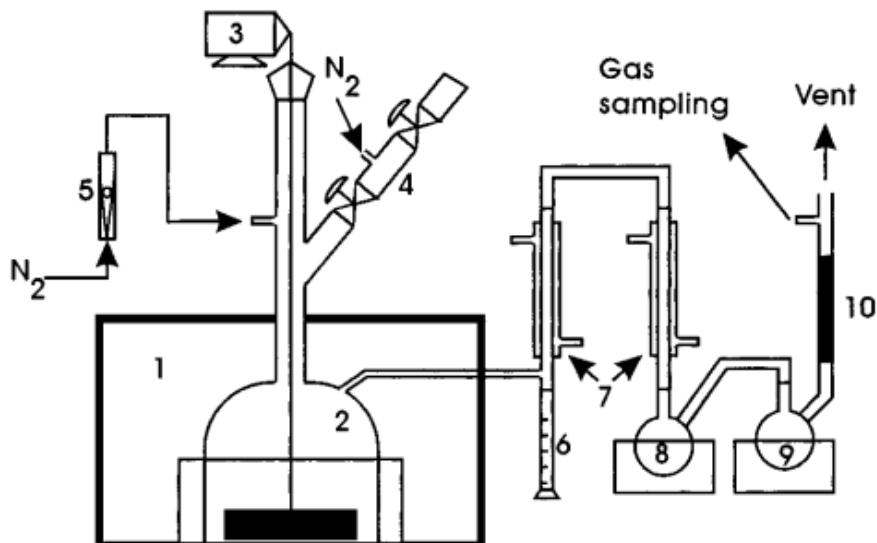


Figura 2-7 Esquema del reactor de pirólisis asistido por microondas. Fuente: [57]

- **Reactor de tanque agitado**

Es el tipo de reactor más comúnmente utilizado en la mayoría de los procesos químicos. Consiste en un tanque cilíndrico vertical con uno o varios agitadores que permitan mantener cierta homogeneidad en el medio y un buen contacto entre las sustancias presentes.

Para el caso de la pirólisis, este reactor se emplea a escala de laboratorio para determinar la constante cinética del proceso, ya que, de forma teórica, la fase gas presenta la misma temperatura y composición en todos los puntos.

En la práctica, mantener un grado de agitación adecuado requiere de un buen sistema de agitado. Una opción atractiva consiste en la incorporación de inyectores de gas que, bajo ciertas especificaciones de turbulencia, permiten un buen grado de mezcla [59].

La principal desventaja está en la pobre transferencia de calor que permite y su deficiente control de la temperatura [46].

2.3.2 Temperatura de reacción

La temperatura de reacción es una de las variables de operación (sino la que más) que mayor impacto tiene sobre el proceso de pirólisis. Esto es, porque la temperatura gobierna sobre la termólisis de las cadenas poliméricas durante las reacciones primarias (craqueo o descomposición y deshidrogenación) y secundarias (polimerización e isomerización), a mayores temperaturas mayor cantidad de reacciones de craqueo se producirán, lo que favorecerá la formación de compuestos volátiles sobre otras fases.

Las elevadas temperaturas aumentan las vibraciones intermoleculares, induciendo a la división de las cadenas poliméricas en otras más cortas y liberando radicales que facilitan la degradación del sólido a un estado fluido a través de reacciones de despolimerización, roturas aleatorias de las cadenas y eliminación de cadenas laterales [29, 42].

El rendimiento del aceite pirolítico, además de su poder calorífico, aumenta con la temperatura hasta la temperatura final de degradación, una vez se supera este valor, el rendimiento disminuye.

Las reacciones de pirólisis, típicamente ocurren entre 400-800°C. Para temperaturas bajas (entre 220-330°C) la fracción mayoritaria es sólida debido a las pocas y poco extendidas reacciones de craqueo que se producen. Entre 330-450°C, los plásticos comienzan a degradarse y el rendimiento del aceite pirolítico aumenta hasta temperaturas cercanas a 450°C o algo superiores, dependerá del tipo de

plástico, el tipo de reactor y si el proceso está siendo catalizado o no. Para valores superiores a 500°C hasta 800°C, el producto líquido disminuirá su rendimiento y la fracción gas alcanzará la mayor proporción respecto a las demás fases como resultado de reacciones de craqueo de mayor intensidad, aunque por otro lado, el producto líquido estará formado por cadenas de hidrocarburos más cortas dentro del rango de la gasolina y el diesel (C5-C21) resultando en un producto de mayor pureza y utilidad [29, 42, 56, 60, 61].

Las altas temperaturas son propensas a la generación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs) en el aceite pirolítico, estos son liberados directamente al entorno cuando el aceite se combustiona, lo que ocasiona un peligro a la salud humana si estos son inhalados con regularidad. Estos compuestos pueden formarse a través de la reacción de cicloadición Diels-Alder, donde un dieno conjugado junto a un alqueno o alquino generan un anillo de seis miembros, esta reacción suele darse en poliolefinas como el LDPE, HDPE y PP. Por otro lado, estos compuestos también se pueden formar directamente de la rotura de las cadenas de PVC tras haberse realizado un proceso de deshidrocloración [29].

Asimismo, unas temperaturas elevadas evitan la formación de ceras en la corriente líquida, esto se debe a que las reacciones de craqueo son más acusadas y por lo tanto causan la rotura de las largas cadenas de hidrocarburos en otras más ligeras.

Las ceras y los HAPs son un indicativo de la calidad del aceite pirolítico y de las temperaturas inicial y final de descomposición del plástico, cantidades moderadas de HAPs y ceras indican un rendimiento alto de la fase líquida [35]. La Figura 2-8 ilustra un esquema sobre cómo varía el rendimiento y la calidad del combustible líquido con la temperatura.

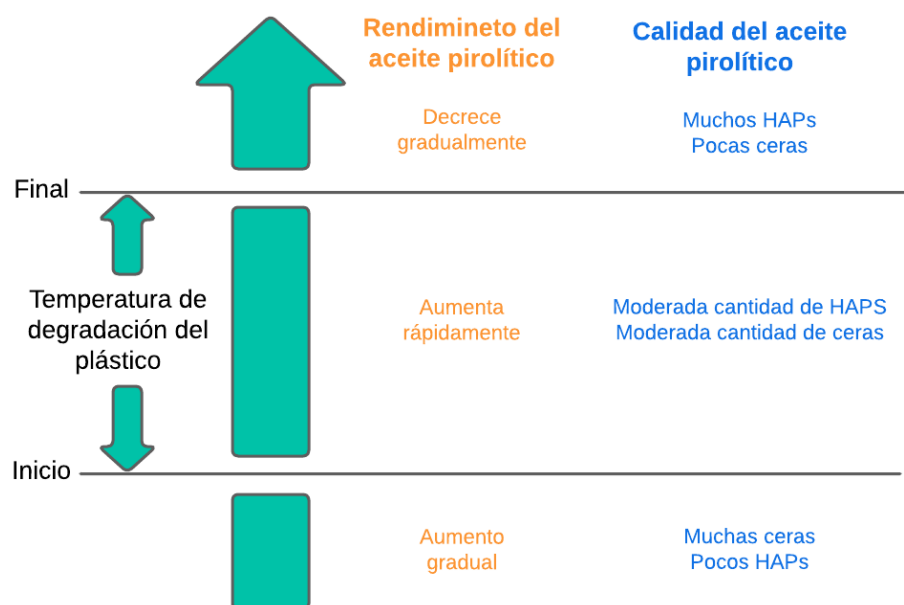


Figura 2-8 Variación de la calidad del aceite pirolítico en función de los HAPs y ceras y la temperatura.

Fuente: [29].

La temperatura óptima que maximiza la producción de aceite pirolítico dependerá de todas las variables que engloba el sistema, como el tipo de reactor, el tiempo de residencia, el tipo de polímero plástico o si el proceso es térmico o catalítico. Al final, el máximo rendimiento se encuentra en un rango de temperaturas.

Mastral et al [35] llevó a cabo la pirólisis de HDPE en un reactor de lecho fluidizado a temperaturas de entre 650°C y 850°C, para valores por debajo de 730°C se obtuvieron principalmente ceras que se fundían al incrementar la temperatura. Por encima de 730°C la corriente de producto estaba formada

por un fase gas y aceite pirolítico. A 650°C el rendimiento de las ceras más el aceite alcanza su máximo con un 79,7%, aunque la fracción de aceite es prácticamente nula. Al aumentar la temperatura a 685°C, el rendimiento decrece a un 33,4%, esta disminución se debe a que gran parte de las ceras se craquean y forman aceite, además que la producción de gas aumenta. A 780°C se maximiza la producción de gas con un 86,9%, siendo el 13,4% restante aceite.

Tabla 2-10 Variación de la producción de aceite pirolítico con la temperatura. Varias fuentes.

Polímero	Temperatura de degradación óptima (°C)	Porcentaje de aceite obtenido (wt.%)	Reactor	Tipo de pirólisis	Escala	Autor
HDPE	650-685	79,7 ¹ - 33,4 ¹	Lecho fluidizado	Térmica	Laboratorio	[35]
HDPE	500-800	48,3-19,4 ¹	Lecho fluidizado	Térmica	Laboratorio	[49]
		4,4 ¹ -10,6 ¹	Lecho fluidizado	Catalítica	Laboratorio	
HDPE	370-515	38 ¹ -39 ¹	Lecho fluidizado	Catalítica	Laboratorio	[62]
		40 ²		Térmica		
HDPE	360-450	35,6 ¹ -20,2 ¹	Lecho fluidizado	Catalítica	Laboratorio	[63]
HDPE	290-430	4,73 ¹ -2,37 ¹	Lecho fluidizado	Catalítica	Laboratorio	[64]
LDPE	450-600	80 ² -51	Conical Spouted Bed	Térmica	Piloto	[33]
HDPE		80 ² -49				
HDPE	450-570	57,8 ¹ -50,3 ¹	Conical Spouted Bed	Catalítica	Laboratorio	[65]
HDPE	600	(29 ¹ -45 ¹) ³	Lecho fijo	Catalítica	Laboratorio	[66]
		70 ²		Térmica		
LDPE	400-500	80	Extruder	Catalítica	Laboratorio	[67]
HDPE	420-440	74	Por lotes	Térmica	Laboratorio	[68]
HDPE	400-600	54,9 ¹ -27,3 ¹	Microondas	Catalítica	Laboratorio	[58]
HDPE	450-700	81,1-79	Microondas	Térmica	Laboratorio	[57]

- ¹ Formado principalmente (más del 80%) por aceite pirolítico (compuestos alifáticos y aromáticos por debajo de C21)
- ² Formado principalmente (más del 80%) por ceras (compuestos alifáticos de cadena larga por encima de C20)
- ³ La composición varía según el catalizador empleado

Hernández et al [49] experimentó en un reactor de lecho fluidizado cómo varía la productividad del aceite de HDPE entre 500°C y 800°C. Los resultados arrojaron que, en el proceso térmico, 48,3% de la corriente de producto es líquida a 500°C, este porcentaje disminuye al aumentar la temperatura llegando a su mínimo a 800°C con un 19,4% de productividad. Por otro lado, este mismo proceso se llevó a cabo empleando la zeolita HZSM-5 como catalizador en el mismo rango de temperaturas y, al contrario que en el proceso térmico, la mayor productividad de aceite fue del 10,6% a 800°C y la mínima fue 4,4% a 500°C. El catalizador es una gran variable en el proceso de pirólisis, en este caso el incremento en el porcentaje de aceite al aumentar la temperatura no se debe a otra cosa que la desactivación del propio catalizador por deposición de coque.

Tras analizar los resultados de los autores que han estudiado este efecto en diferentes condiciones y cuyos resultados se resumen en la Tabla 2-10, se puede concluir que el rango óptimo para obtener un producto líquido con un rendimiento decente y una composición de alto valor en un proceso de pirólisis térmica es de 450-550°C.

2.3.3 Tasa de calentamiento y tiempo de residencia

También conocida como velocidad de calefacción, es un parámetro que define cómo de rápido es el aumento de la temperatura en el reactor. Guarda gran relación con el tiempo de residencia, definido como el tiempo en que los volátiles generados están en el interior del reactor, siendo ambas variables inversamente proporcionales cuando se busca obtener un producto líquido. Un aumento de la velocidad de calentamiento requerirá necesariamente la disminución del tiempo de residencia si se quiere maximizar la producción de aceite pirolítico. De forma general, con bajos o moderados tiempos de calentamiento (5-200 °C/min) y cortos tiempos de residencia (<1 minuto) o moderados tiempos espaciales de la alimentación (15-240 minutos) a bajas o moderadas temperaturas (250-800 °C) favorecen la producción de bio-oil con rendimientos relativamente bajos de gas y char.

Estas condiciones son de especial importancia pues caracterizan el tiempo que requerirá el proceso, siendo el calentamiento a elevadas temperaturas el primer paso para iniciar la reacción de pirólisis y el tiempo de permanencia de la materia prima y los vapores formados los que controlan el alcance de esta.

La velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia caracterizará el tipo de pirólisis que se va a llevar a cabo. Como se mencionó en el apartado 2.1, hay tres tipos de pirólisis según la velocidad con la que aumenta la temperatura hasta las condiciones requeridas:

- Convencional o lenta: Favorece la formación de char e hidrocarburos pesados
- Rápida: Busca maximizar la producción de bio-oil
- Flash: Las altas temperaturas y la gran velocidad de calentamiento tienen como objetivo maximizar la fracción gas.

- Pirólisis lenta

La velocidad de calentamiento es del orden de 0,1-1 K/s [42] o entre 1 y 10 °C/min como se mencionó con anterioridad. Según Riesco et al [69], a bajas temperaturas, largos tiempos de residencia y por lo tanto, bajas velocidades de calentamiento, la productividad del líquido se maximiza en un proceso no catalítico para una mezcla de plásticos, principalmente formada por HDPE y LDPE con un pequeño porcentaje de impurezas.

En la Tabla 2-11 se puede observar como la fase líquida alcanza su máximo porcentaje a 410°C calentándose a 10°C/min y con un tiempo de residencia de 1 hora. Asimismo, al aumentar la velocidad de calentamiento, la fase gas experimenta un gran incremento en detrimento de la fase líquida. Por otro lado, el sólido formado se mantiene prácticamente constante.

Riesco concluye que la velocidad de calentamiento tiene mayor influencia en la producción de bio-oil que la temperatura, esto lo representa mediante un diagrama de Pareto de efectos estandarizados en su trabajo.

Tabla 2-11 Variación de la producción de líquido con la velocidad de calentamiento en un reactor BFB.
Fuente: [69]

Q(°C/min)	t (h)	T (°C)	Líquido (wt%)	Gas (wt%)	Sólido (wt%)
10	1	380-410	69	27,25	3,75
		400-430	62	34,25	3,75
		420-450	60	36,25	3,75
		440-500	60	36,25	3,75
		460-550	57	39,25	3,75
19	0,72	380-410	58	38,5	3,5
		400-430	53	43,25	3,75
		420-450	46	50,25	3,75
		440-500	48	48,25	3,75
		460-550	27	69,25	3,75
28	0,43	380-410	43	53	4
		400-430	43	53,25	3,75
		420-450	38	58,5	3,5
		440-500	32	64,25	3,75
		460-550	24	72,25	3,75

Los resultados obtenidos por Riesco et al [69] parecen contrarios a los productos que generalmente se esperan de la pirólisis lenta mencionados en la Tabla 2-2. Esta discrepancia entre lo que se espera obtener y lo obtenido proviene, según mi criterio y la bibliografía consultada, de la materia prima utilizada en el proceso. La pirólisis convencional de la biomasa emplea restos orgánicos forestales (madera, restos agrícolas, serrín, etc) para la producción de bio-oil, los cuales tienen propiedades muy diferentes a los plásticos en los que se enfoca este trabajo.

Entre las más destacables está la presencia de oxígeno en la estructura que forman los restos forestales (celulosa, hemicelulosa y lignina), que junto a las moléculas de hidrógeno y carbono formarán CO, CO₂ y H₂O. El carbono restante reaccionará formando gas (CH₄ principalmente), bio-oil y biochar, siendo este último carbono que no se ve afectado por la reacción y cenizas.

Además, la degradación de la celulosa y la lignina es muy lenta y requiere de temperaturas algo más altas para su completa descomposición (aproximadamente se requiere una temperatura de 450°C, aunque la lignina puede no llegar a descomponerse hasta los 720°C) [70].

William y Besler [70] en su artículo estudian la influencia de la temperatura y la velocidad de calentamiento en la pirólisis lenta de restos de madera de pino en un reactor batch. Las tasas de calentamiento fueron de 5, 20, 40 y 80 K/min a temperaturas de 300, 420, 600 y 720°C, donde la fase acuosa y el bio-oil generados se mantuvieron prácticamente constantes: ≈35,5% para el agua y ≈13% para el bio-oil. La fracción de gas aumentaba con la temperatura y la velocidad de calentamiento, pero para los valores típicos de la pirólisis lenta (300-600°C en este caso) se mantuvieron en el rango de 13,6-27,6%. Por último, el char generado fue significativo, a 300°C consistía en el 53-60% del producto, aunque para valores más altos de ambas variables se redujo hasta el 20%. William y Besler concluyen que el biochar generado consiste en materia carbonosa parcialmente pirolizada,

proveniente en su mayoría de la lignina.

Para probar que los resultados de Riesco [69] no son una anomalía y que ciertamente no se produce char como producto principal de la pirólisis lenta de plásticos, se ha comprobado los resultados obtenidos por otros autores. Rohit et al (2019) experimentaron en un reactor tipo batch como afecta la velocidad de calentamiento al producto de la pirólisis de una mezcla de plástico (mayoritariamente HDPE). El proceso se llevó a cabo de forma no isoterma durante el tiempo requerido hasta alcanzar la temperatura objetivo (500°C), es decir, la muestra de plásticos se encontraba dentro del reactor mientras este se calentaba de forma constante a 10°C/min y 20°C/min hasta 500°C. Una vez se llega a esta temperatura, se dejaron 30 minutos hasta la degradación completa de la mezcla

La Tabla 2-12 recoge los resultados obtenidos por ambos experimentos, donde se puede observar que la cantidad de bio-oil obtenida es alta y la de char relativamente baja. Según el artículo: “Se ha comprobado que bajas tasas de calentamiento producen aceite con baja o nula formación de ceras debido a al largo tiempo de residencia de los volátiles; El calentamiento lento (10°C/min) degrada los residuos plásticos hasta cadenas de hidrocarburos más corta (C9-C34), mientras que los largos tiempos de residencia acortan aún más dichas cadenas hidrocarbonadas entre C1-C16”. Para mayores tiempos de calentamiento (20°C/min) el tiempo que permanecen los volátiles en el reactor es menor, esto se traduce en menos reacciones de craking, menor formación de gas y un incremento de la fase líquida. Además, se forman más ceras por la menor cantidad de prafinas presentes.

Tabla 2-12 Productos de la pirólisis lenta de una mezcla de plásticos. Fuente:[71].

Temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Tiempo de residencia (min)	Bio-oil (%)	Gas(%)	Char(%)
500	10	80	75,8±0,8	14,2±2	10±1,2
	20	55	82±1,2	10,5±1,8	8,5±1,1

El char se genera por causa del PET (polietileno tereftalato) y PS (poliestireno) presentes en la mezcla, ambos plásticos causan la reticulación (generación de cadenas tridimensionales de polímeros) de los productos, generando más poli-aromáticos y por lo tanto fomentando la producción de char. Por otro lado, el HDPE y el PP (polipropileno) no contribuyen a la formación del producto sólido.

- Pirólisis rápida

La pirólisis rápida se caracteriza por una velocidad de calentamiento del orden de 1000 °C/min y tiempos de residencia del orden de segundos. A diferencia de la pirólisis lenta, que normalmente se da en reactores por lotes, la pirolisis rápida permite el proceso en sistemas continuos. La eliminación rápida del char en el reactor asociada con los procesos continuos evita efectos catalíticos indeseables que conducen a un craqueo excesivo de los vapores. De modo que las reacciones secundarias de polimerización y craking de los volátiles se minimizan y la producción de la fracción líquida se maximiza.

La fracción de ceras (C>20) generada en la pirólisis rápida es mayor que en la pirólisis lenta, esto se atribuye a los cortos tiempos de residencia y, en consecuencia, menor número de reacciones de craqueo. Estas ceras como se mencionó con anterioridad, son muy útiles como materia prima en procesos petroquímicos [32].

Rohit et al [71] estudiaron cómo afecta la tasa de calentamiento y el tiempo de residencia a los productos de un proceso de pirólisis rápida para una mezcla de plásticos, formada principalmente por HDPE (55% aproximadamente) y en menor medida por otros plásticos. El experimento se realizó en reactor de pirólisis-analizador multifuncional (Pyro GC), que consiste en un tubo de cuarzo soportado por lana de vidrio donde se inserta un filamento calefactor, a temperatura constante (500 °C) y una tasa de calentamiento de 20°C/ms.

La fase gas fue el producto mayoritario (91%) formado por hidrocarburos de cadena corta como eteno y etano, la fase líquida no llega al 2%. Esto se debe al rápido calentamiento que ocasiona que los plásticos sufran muchas y muy intensas reacciones de craking.

Mastral et al [35] desarrollaron un estudio en el que evaluaban los efectos del tiempo de residencia y la temperatura en una pirólisis rápida de HDPE sin impurezas. El polietileno se alimentaba de forma continua en un reactor de lecho fluidizado que operaba a temperaturas de 650, 685, 730 y 850°C y tiempos de residencia de entre 0,64 y 2,57 segundos. En la Tabla 16 se recoge la comparativa de los productos de la pirólisis en función de la temperatura y el tiempo de residencia. A medida que la temperatura aumenta, el tiempo de residencia tiene mayor influencia en la distribución de los productos, cuanto más tiempo permanezcan los volátiles en el reactor mayor será la proporción de gases y menor la de ceras y bio-oil. Para temperaturas por encima de 730°C únicamente encontramos gas y bio-oil, por debajo de dicha temperatura la fracción líquida aumenta, aunque también lo hacen las ceras, por lo que operar a temperaturas cercanas a 730°C con bajos tiempos de residencia puede ser la forma más óptima para la producción del aceite pirolítico.

Tabla 2-13 Variación de producción de líquido en función de la temperatura y el tiempo de residencia.
Fuente:[35].

Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (s)	Bio-oil + Ceras (%)	Gas (%)	Conversión (%)
640	0,99	78,9	11,4	90,3
645	0,82	79,7	17,5	97,2
650	1,46	68,5	31,5	100
	2,57	72,3	22,1	94,4
685	0,79	33,4	60,1	93,5
	1,3	39,6	59,9	99,5
	2,12	40,7	55,9	96,6
700	1,69	32,1	64,2	96,3
715	1,38	19,2	75,1	94,3
725	1	20,7	77,3	98
730	0,78	19,6	79	98,6
	2,27	13,5	76,1	89,6
780	0,7	15,3	78,8	94,1
	0,81	9,6	85,6	95,2
	1,34	13,4	86,4	99,8
800	1,55	13,7	83,1	96,8
850	0,64	11,4	75,1	86,5
	0,86	16,2	72,5	88,7
	1,22	15,4	65,1	80,5
	1,71	12,2	64,5	76,7

- Pirólisis Flash.

La pirólisis Flash o ultrarápida se caracteriza por realizarse a temperaturas superiores a 700°C, con una velocidad de calentamiento de más de 1000°C/min y tiempos de residencia inferiores a 0,5 segundos [42]. La pirólisis Flash es muy útil para la producción de bio-oil utilizando residuos forestales y agrícolas como materia prima, en cambio, esto no es así cuando se trabaja con residuos plástico, ya que principalmente se obtendrá un producto gas y una casi inexistente fracción líquida.

Como ya se ha mencionado anteriormente, cuanto más aumente la temperatura, mayor será la producción de gas y simultáneamente la fracción líquida disminuirá. Este es el principal motivo por el cual esta vía no es óptima para maximizar la producción líquida.

Hay otras razones por las que es desfavorable este proceso, según Kannan et al [72]:

1. La tendencia de pasar de la fase líquida a la gaseosa se acentúa a partir de los 650°C hasta los 750°C, por lo siempre habrá pérdidas de bio-oil.
2. El tiempo de residencia sólo afecta para cuando la temperatura es baja o moderada (<730°C). Para temperaturas muy altas superiores a 780°C, la fase gaseosa nos ve afectada por el tiempo de residencia.

Este mismo autor llevó a cabo un experimento empleando la pirólisis flash de una muestra de LDPE para la recuperación de ciertos monómeros. Concluye que, en este sentido, puede ser muy útil para la extracción de etileno, llegando a recuperar hasta el 50% de los monómeros que formaron la muestra.

Tanto Kannan et al como otros autores [73, 74] obtuvieron un producto, a partir del LDPE, donde más del 90% era gas. Otros plásticos como el PET son más resistentes a los efectos de la temperatura y pueden ser utilizados para la producción de bio-oil o char mediante la pirólisis flash. En cambio, tanto el HDPE como el LDPE son rápidamente degradados a las condiciones de la pirólisis flash, sufriendo reacciones primarias y secundarias de craking en muy poco tiempo, dejando únicamente un producto gaseoso muy ligero (C1-C3).

2.3.4 Presión

Según la presión de operación, la pirólisis puede realizarse de tres formas distintas: a presión atmosférica (1 bar), por encima de la presión atmosférica (2-9 bar) o por debajo de esta o en vacío (<1 bar). Generalmente, la pirólisis de los plásticos conviene llevarla a cabo a presión de 1 bar, esto se debe a los importantes ahorros en los costes de operación relativos a las operaciones a vacío y a altas presiones [29]. Por otro lado, operar a presiones superiores a 1 bar minimiza la cantidad de oxígeno que pueda infiltrarse dentro del sistema además los efectos de generación de espuma en los contenidos del reactor [41].

Los productos de la pirólisis se ven muy afectados por la temperatura y el tiempo de residencia como ya hemos visto anteriormente, aunque no son las únicas variables de operación que van a influir durante las múltiples reacciones de craking que se van a dar. Se ha comprobado que la presión tiene un papel muy importante en las reacciones secundarias de la pirólisis, es decir, en las escisiones tipo beta que se van a producir en la interfase líquido-vapor y que favorecen la producción de gas [41].

Murata et al [41] desarrollaron un estudio donde comprobaron cómo los productos de la pirólisis térmica del HDPE se veían afectados por la presión. El sistema consistía en un reactor continuo tipo tanque agitado, al cual se alimentaba un caudal másico constante de polietileno. El plástico se llevó previamente a temperaturas de entre 200-220°C, una vez en el reactor, estos permanecieron un tiempo de entre 30-60 minutos a temperaturas de entre 410-440°C. El aumento de la presión en el reactor la ocasiona la presión que ejercen los volátiles generados por la degradación del polietileno, cuanto mayor es el tiempo que está el sistema en funcionamiento, mayor será la cantidad de volátiles generados.

Durante el estudio, se ha comprobado que varios parámetros de operación son dependientes de la

presión y la temperatura. Entre ellos está el tiempo de residencia de los volátiles en el reactor, definido como:

$$\text{Tiempo de residencia}(h) = \frac{\text{Cantidad de material en el reactor (kg)}}{\text{Tasa de producción de los volátiles } (\frac{kg}{h})} \quad 2-1$$

En la Figura 2-9 se aprecia como la presión únicamente afecta al tiempo de residencia a muy bajas temperaturas, haciendo que este vaya en aumento de forma casi lineal con el aumento de P. Esto es así ya que, siendo los volátiles los que controlan la presión en el reactor, se requerirá de más tiempo para la formación de estos.

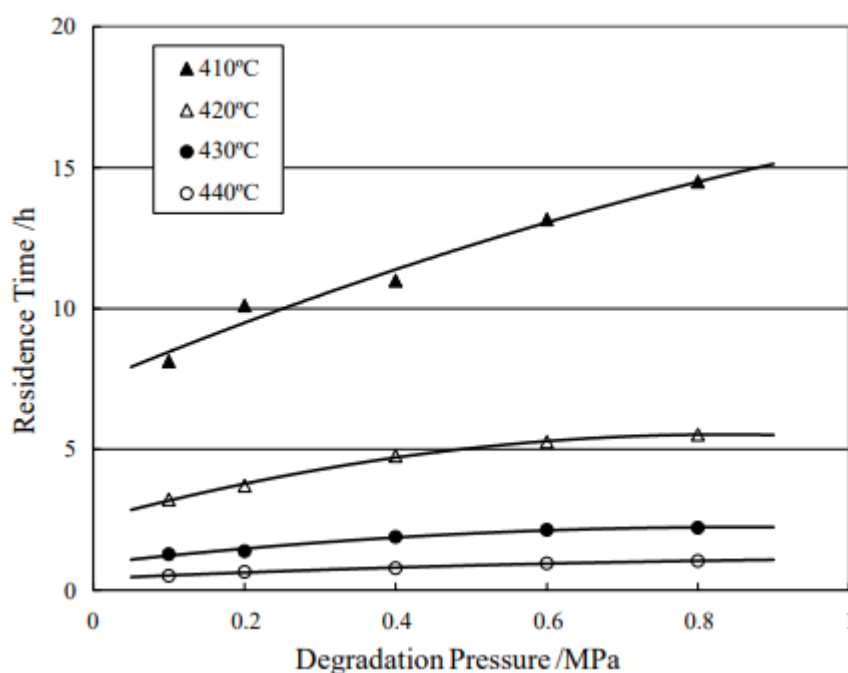


Figura 2-9 Efecto de la temperatura y la presión en el tiempo de residencia. Fuente: Murata et al [41].

La fase gas (referida a los compuestos gaseosos no condensables) también se ve afectada tanto en cantidad como en composición con la presión. En cuanto al rendimiento de su producción, la tendencia es similar al tiempo de residencia, a mayor temperatura menor será el rendimiento y a mayor presión mayor será este, en la Figura 2-10 se puede apreciar dicha tendencia. Por otro lado, la composición de la fase gas aumenta su concentración en hidrocarburos de cadena corta (alcanos tales como el metano, etano y propano) cuanto mayor es la presión, en el caso contrario, esta fase se ve enriquecida por olefinas como el etileno, propileno y buteno.

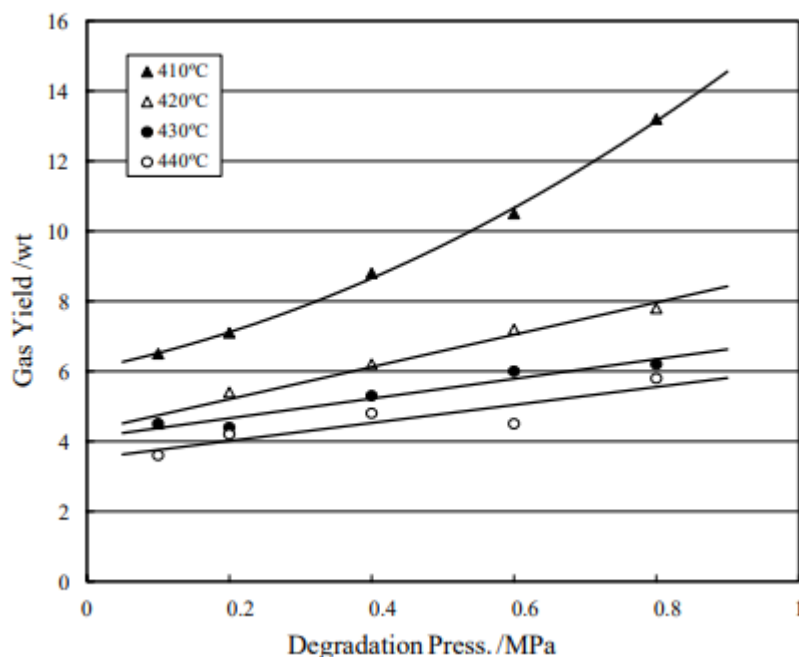


Figura 2-10 Efecto de la temperatura y la presión en la producción de gas. Fuente: Murata et al [41].

En cuanto a la fase líquida, su rendimiento se define como:

$$\text{Rendimiento de la fase líquida (\%wt)} = 100 - \text{rendimiento de la fase gas (\%wt)} \quad 2-2$$

Al no generarse una fase sólida, la cantidad de líquido será mayor cuanto menor sea la fase gaseosa, es decir, para altas temperaturas y bajas presiones, llegándose a producir hasta un 96,4%wt de líquido.

Con eso podemos concluir que cuanto menor sea la presión de trabajo, mayores serán los rendimientos de la fase líquida. Por otro lado, trabajar a bajas presiones supone altos costes de operación debido al sistema de vacío, además, la presión no parece ser una variable muy influyente en cuanto a maximizar la producción líquida, teniendo mucho más peso el tipo de reactor y la temperatura. Ciertos autores han estudiado el efecto de la pirólisis de vacío en diferentes muestras de plásticos, los resultados se recogen en la Tabla 2-14.

Tabla 2-14 Productos de la pirólisis a vacío. Fuente: varios autores

Material	Reactor	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Líquido (%)			Char(%)	Autor
				Bio-oil (%)	Ceras (%)	Gas(%)		
HDPE	Tanque agitado (continuo)	500	0,02	5,4	92,31	0,95	0,8	[75]
LDPE	Tanque agitado (continuo)	500	0,02	8	88	2,7	1	[75]
HDPE	Reactor de microondas (continuo)	580	0,6	84	-	15	1	[76]

LDPE	Por lotes	500	0,88	45	45	10	-	[77]
LDPE	Por lotes	500	0,73	49	40	11	-	[77]
LDPE	Por lotes	500	0,6	53	28	19	-	[77]
LDPE	Por lotes	500	0,47	56	24	20	-	[77]

Como se ha mencionado anteriormente, no se puede afirmar que trabajar a presiones inferiores a la atmosférica suponga un gran aumento en el rendimiento de la fase líquida. Aunque es cierto que la cantidad de líquido va en aumento, esta difiere mucho en la proporción ceras-bio-oil de un tipo de reactor a otro, además que los resultados llegan a ser bastante parecidos a los que recoge la Tabla 2-10, donde la mayoría (o incluso la totalidad) de las pruebas se hicieron a presión atmosférica. Por lo tanto, lo mejor será trabajar a presiones cercanas a la atmosféricas con un pequeño factor de sobrepresión, de modo que la producción de bio-oil no se vea afectada y se eviten fugas e infiltraciones de aire al sistema.

2.3.5 Catalizador

Los catalizadores reducen la energía de activación necesaria para que las reacciones de craqueo se lleven a cabo. Cabe esperar que para las mismas condiciones, la pirólisis catalítica generará una fase líquida con menor proporción de ceras que la pirólisis térmica a bajas temperaturas (<480°C). De forma análoga, a altas temperaturas (>550°C) la fase gas tendrá mayor peso en la corriente de productos y la líquida se verá mermada, aunque estará compuesta principalmente por bio-oil (hidrocarburos ligeros C<20).

En la literatura, se han utilizado varios tipos de catalizadores, principalmente catalizadores sólidos ácidos y básicos como las zeolitas y sus derivados (ZSM-5, H-ZSM-5, Zn-ZSM-5, zeolita-Y, zeolitas naturales, etc), catalizadores metálicos (óxido de magnesio, carbonato de cobre, Níquel Raney, cloruro de níquel, zinc, etc) o minerales (kaolin o caolinita, dolomitas y arcillas de sílice). De forma general, las poliolefinas como el LDPE, HDPE y PP, los poliésteres como el PET y los polímeros aromáticos como el PS son mucho más sencillos de craquear empleando catalizadores sólidos ácidos como las zeolitas y sus derivados [29]. Las zeolitas se caracterizan por su forma de poros única, que proporciona un ajuste perfecto para las reacciones requeridas, además de sus abundantes sitios ácidos Bronsted y Lewis, que se encargan del intercambio iónico en los enlaces C-C necesario en las reacciones de craqueo del polímero [78].

La Tabla 2-15 recoge los resultados de varios autores que emplean catalizadores (principalmente zeolitas) para la pirólisis de LDPE, HDPE o una mezcla de ellos con otros plásticos.

Tabla 2-15 Influencia del uso de catalizadores en los productos de la pirólisis. Elaboración propia.

Material	T (°C)	Reactor	Tiempo de reactor (min)	Catalizador	Gas (%)	Char(%)	Líquido (%)		Autor
							Bio-oil(%)	Ceras(%)	
HDPE	450	Tanque agitado tipo batch	60	ZSM-5	63,5	1,5	35	0	[79]
HDPE	450	Tanque agitado tipo batch	60	Zeolita-Y (en polvo)	27	1,5	71,5	0	[79]

HDPE	450	Tanque agitado tipo batch	60	Zeolita-Y (en pellets)	17,5	1,5	79,13	1,87	[79]
HDPE	450	Tanque agitado tipo batch	60	-	13	3	79,25	4,75	[79]
LDPE	475	Dos etapas (batch/lecho fijo)	120	-	27,8	0	69,5	0,1	[54]
LDPE	475	Dos etapas (batch/lecho fijo)	120	HZSM-5	74,3	0	21,9	0,8	[54]
LDPE	475	Dos etapas (batch/lecho fijo)	120	AL-MCM-41	54,3	0	42,4	1,5	[54]
PE	450	Lecho fluidizado	100	Catalizador sin definir	48,3	14,1	37,1	0,5	[62]
PE	515	Lecho fluidizado	144	Catalizador sin definir	51,8	9,2	38,3	0,7	[62]
PE	515	Lecho fluidizado	315	-	2,4	0,2	10,1	87,3	[62]

3 MODELIZACIÓN DEL PROCESO PIROLÍTICO.

En este punto se realizará una modelización simple del proceso de pirólisis de plásticos agrícolas, de modo que conociendo las principales variables del proceso (porcentaje de polietileno en la alimentación, temperatura, tiempo de residencia de los volátiles y composición del producto líquido) se podrá predecir aproximadamente el porcentaje de bio-oil que tendrá la corriente de salida, así como el porcentaje de ceras y el poder calorífico superior (MJ/kg) del bio-oil.

Para dicha modelización se ha empleado la herramienta Excel, por la cual se han obtenido una serie de líneas de tendencia que relacionan dos parámetros estrechamente relacionados. Dichas líneas se definen como una ecuación polinómica de segundo grado con la estructura:

$$Y = a \cdot X^2 + b \cdot X + c \quad 3-1$$

Donde:

Y: es la variable dependiente

X: es la variable de la cual depende Y

a, b y c: son los parámetros cuadrático, lineal e independiente respectivamente.

Como se ha explicado en el punto 2 de este trabajo, el tipo de reactor tiene una gran influencia sobre el producto líquido obtenido, por lo que para las mismas condiciones el porcentaje de bio-oil puede variar mucho entre los tipos de reactores. Se ha decidido hacer el modelado a partir de los resultados experimentales de distintos autores [35, 42, 71, 80-82] en un reactor de lecho fluidizado, la tabla con dichos resultados se encuentra en el Anexo. Este tipo de reactores son ventajosos por su menor dificultad en el escalado, además de ser muy viables para los procesos en continuo, siendo el tipo de reactor más común a escala industrial.

No se ha tenido en cuenta los efectos de la presión en el modelado, esto se debe a que la presión tiene mayor efecto a temperaturas bajas, por lo que para valores de $>500^{\circ}\text{C}$ el efecto es prácticamente despreciable. Por otro lado, los artículos que se han revisado para la extracción de los datos experimentales trabajan a presiones de 1 bar, por lo que tampoco se ha encontrado suficiente información para incluir esta variable en el modelado. Esto no es un inconveniente, puesto que la gran mayoría de los procesos de pirólisis trabajan a presiones cercanas a la atmosférica, siendo el siguiente modelo bastante útil en la predicción de un resultado bastante aproximado cuando se trabaja a presiones cercanas a 1 bar.

3.1. Relación Temperatura-% Líquido para tiempo de residencia constante.

En este primer punto se va a comprobar a partir de los datos de la literatura, cómo evoluciona la producción de líquido en función de la temperatura para un tiempo de residencia de los volátiles constante (15 segundos) y una alimentación formada solo por LDPE. Como ya se ha mencionado en el punto 2.3.2, a medida que aumenta la temperatura menor será el porcentaje de líquido obtenido en la corriente de producto. En la Figura 3-1 se puede apreciar como varía la producción de líquido con la temperatura.

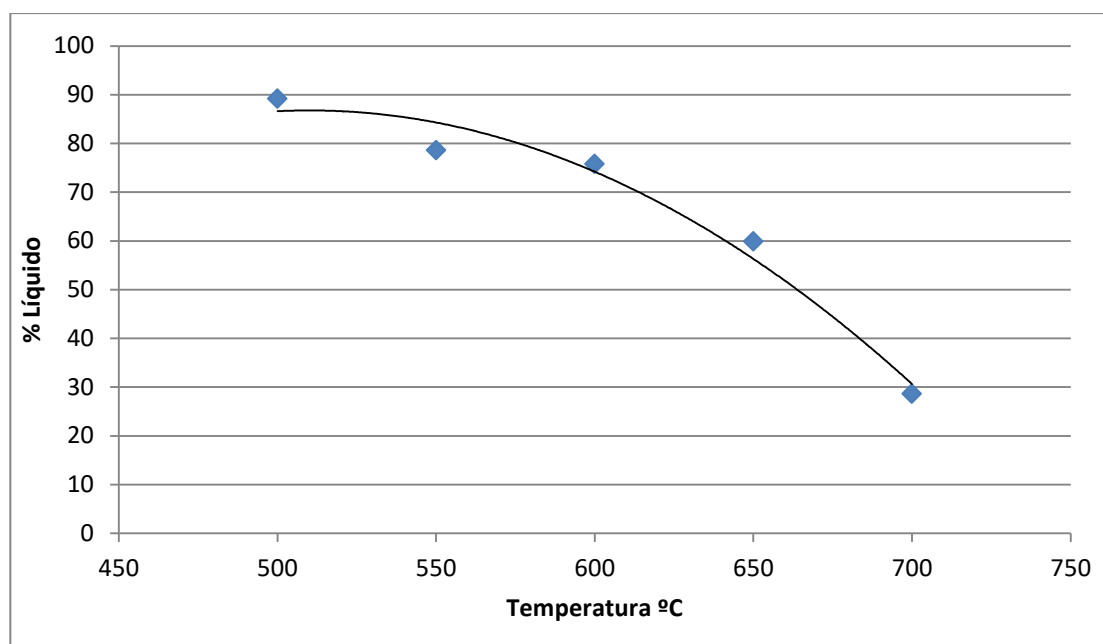


Figura 3-1 Variación de la producción de líquido con la temperatura para un tiempo de residencia constante.

La evolución del % de líquido obtenido en función de la temperatura se podría ajustar a una curva polinómica de segundo grado se define con la siguiente ecuación:

$$L = -0,0016 \cdot T^2 + 1,5888 \cdot T - 318,49 \quad 3-2$$

Donde:

- L : es el porcentaje de líquido en peso obtenido de la corriente de salida.
- T : es la temperatura a la que opera el proceso.

El valor del coeficiente de correlación de Pearson al cuadrado (R^2) es 0,9736, lo que indica que ambas variables están estrechamente relacionadas.

3.2. Relación Tiempo de residencia de volátiles-%Líquido

A continuación se presenta cómo varía el porcentaje de líquido en función del tiempo de residencia de los volátiles y la temperatura a partir de los datos tomados de la bibliografía. En el punto 2.3.3 se comentó que cuanto mayor es el tiempo de residencia de los volátiles, mayor será la cantidad de reacciones de craqueo en el reactor, lo que se traduce en menor cantidad de líquido y ceras, pero mayor porcentaje de bio-oil. La Figura 3-2 representa dicha tendencia para varios valores de temperatura constantes.

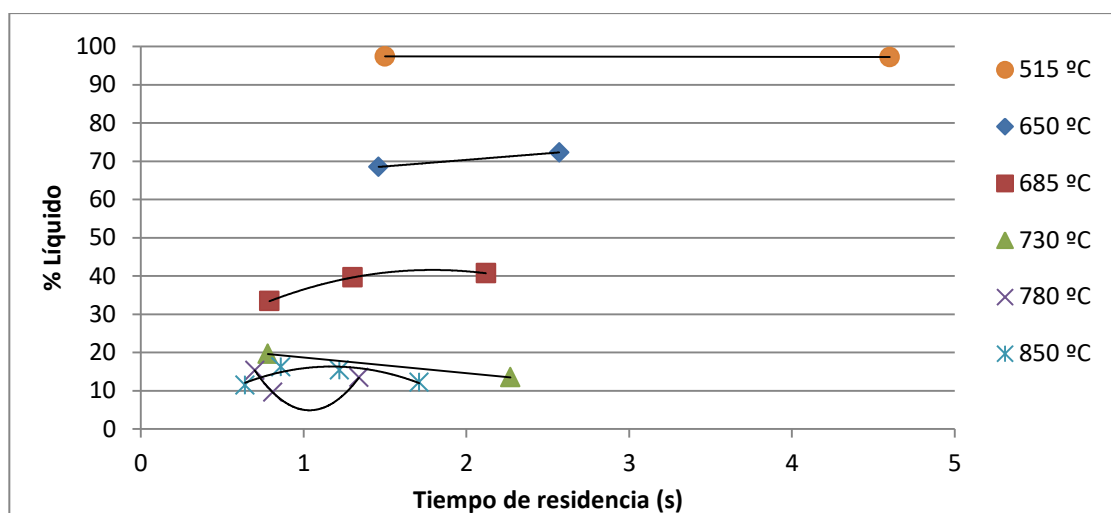


Figura 3-2 Variación de la producción líquida en función del tiempo de residencia de los volátiles para distintas temperaturas.

En este caso, se puede apreciar que la tendencia cambia según la temperatura. Cuando esta es baja, la producción de líquido se mantiene prácticamente constante, al aumentar hasta temperaturas moderadas, la tendencia es creciente hasta un punto en el que comienza a disminuir. Para valores mayores de 700°C, la producción de líquido disminuye rápidamente con el tiempo.

No es posible obtener un modelo polinómico fiel a partir de los datos recabados, la escasa información y lo específica que es la tendencia para cada valor de temperatura resulta en una predicción de los resultados muy alejada de la realidad, llegando a tener un error de hasta el 20%.

Una forma más acertada de modelar este efecto sería mediante un gráfico de superficie, de modo que se pueda comprobar de forma simultánea el efecto de la temperatura y el tiempo de residencia de los volátiles en la producción líquida. Esto se ha llevado a cabo con la herramienta Matlab en el punto 3.4.

3.3. Relación Temperatura-% Líquido para un rango de tiempo

En el punto 3.1 se ha presentado un modelo Temperatura-% Líquido para un tiempo de residencia específico (15 segundos). En este caso se va a proceder a modelar dicha tendencia abarcando un rango de tiempos de residencia de entre 1 y 15 segundos, de forma que se pueda obtener una cierta idea sobre la cantidad de líquido aproximada que puede obtenerse en dicho rango de tiempos. En la Figura 3-3 (puntos azules) se aprecia que la tendencia es decreciente, disminuyendo el porcentaje de líquido obtenido a medida que aumenta la temperatura, independientemente del tiempo de residencia. Aunque los datos presentan cierta dispersión, podrían ajustarse a una línea recta, cuya ecuación se presenta en la ecuación 3-3. Además, se ha representado en la misma figura los datos para un tiempo constante (puntos rojos) y la ecuación que los representa (ecuación 3-2), de modo que se puede apreciar que para temperaturas entre 550-650 °C el efecto de la temperatura en el porcentaje de líquido obtenido guardan cierta similitud.

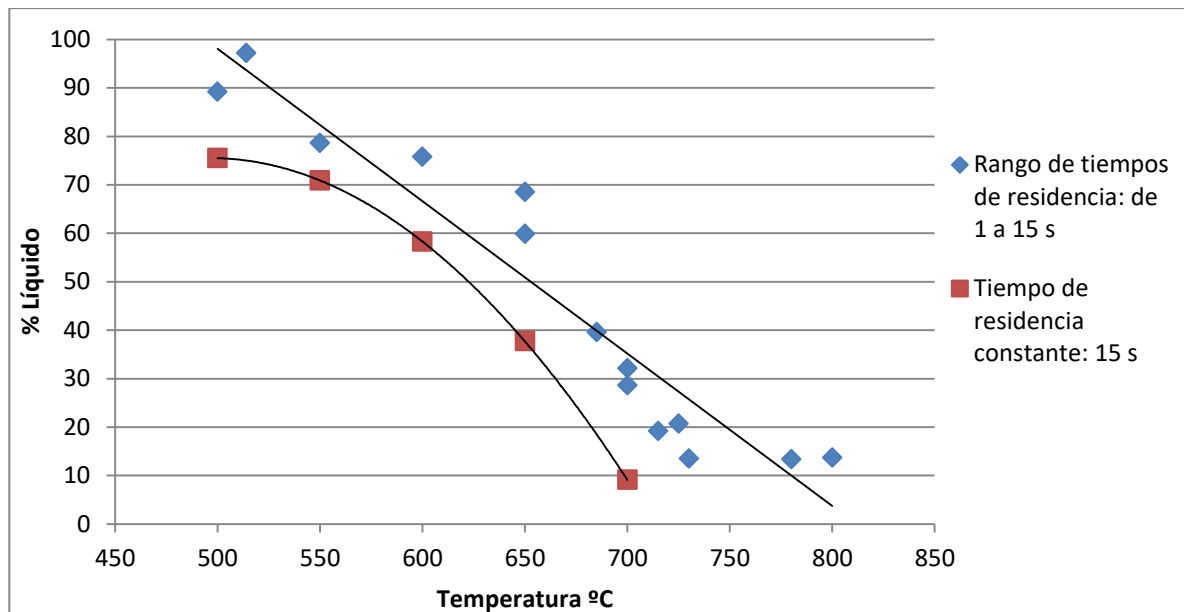


Figura 3-3 Variación del porcentaje de líquido con la temperatura para un rango de tiempos de residencia.

Los datos del porcentaje de líquido frente a la temperatura se podrían ajustar a una línea recta, cuya ecuación sería:

$$L = -0,3145 \cdot T + 255,3 \quad 3-3$$

Cuyo valor del coeficiente de correlación de Pearson al cuadrado (R^2) es 0,9127, que aunque no es excesivamente alto, se puede considerar que el modelo es aceptable, teniendo en cuenta, además, la diversidad de datos ajustados.

3.4. Relación Temperatura-Tiempo-% Líquido.

En el punto 3.3 se ha obtenido una relación lineal que puede dar una cierta idea sobre la cantidad de líquido esperada para un rango de tiempos de residencia, sin embargo, el ajuste no es demasiado exacto, ya que no tiene en cuenta el efecto del tiempo de residencia en el resultado. Esto da pie a valores erróneos, que indican que se espera la misma cantidad de líquido tanto para un tiempo de 1 segundo como de 15 segundos.

Para conocer el efecto del porcentaje de líquido en función de la temperatura y del tiempo, se han modelizado (usando Matlab) todos los datos teniendo en cuenta ambas variables, y ajustando los datos a un polinomio de segundo grado de dos variables. Como resultado de este ajuste se han obtenido las Figuras 3-4 y 3-5 que representan dos perspectivas de la gráfica de superficie donde se enfrenta temperatura, tiempo de residencia y porcentaje de líquido obtenido. Lo primero que puede observar es que, a mayor temperatura menor será la cantidad de líquido obtenida, esto ya se vio en el punto 3.1. Por otro lado, se aprecia que la gráfica tiene curvatura cóncava, esto indica que los mayores porcentajes de líquido se van a obtener para tiempos cercanos a 15 segundos y cercanos a 0 segundos. Esto no es cierto en gran medida, ya que para bajas temperaturas (<600 °C) la cantidad de líquido será menor cuanto mayor sea el tiempo de residencia, hasta un punto. Del mismo modo, a altas temperaturas (800 °C), la producción de bio-oil se verá incrementada cuanto menor sea el tiempo de residencia y, por lo tanto, disminuirá cuando este vaya en aumento.

Por lo cual, el modelo que aquí se obtiene es mucho más acertado que el lineal del apartado anterior, aunque tiene ciertas limitaciones. Por ejemplo, solo es funcional entre 0 y 15 segundos ya que los datos experimentales solo abarcan este rango. Además, por la razón que se ha comentado anteriormente, no son del todo correctos los resultados que se puedan obtener en los valores límites del eje del tiempo. Así, para temperaturas y tiempos bajos, el modelo da un resultado mayor del 100% de fracción líquida, lo cual es imposible, por lo que estos datos tendrían que corregirse. Lo más acertado para el uso de la ecuación 3-4 es que, tanto para temperaturas bajas como altas, los resultados son más correctos para tiempos menores a 12 segundos. Para temperaturas moderadas los resultados son bastantes acertados en todo el espectro de tiempos.

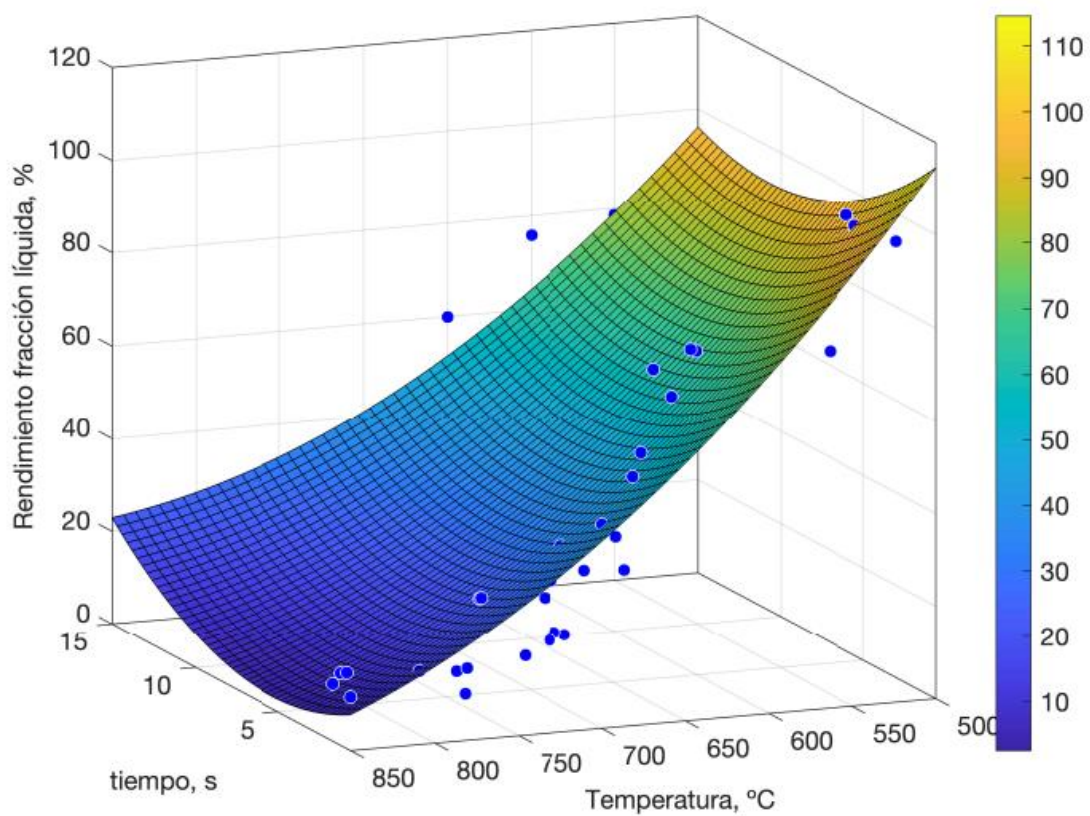


Figura 3-4 Relación de la temperatura y el tiempo de residencia con la producción de líquido.

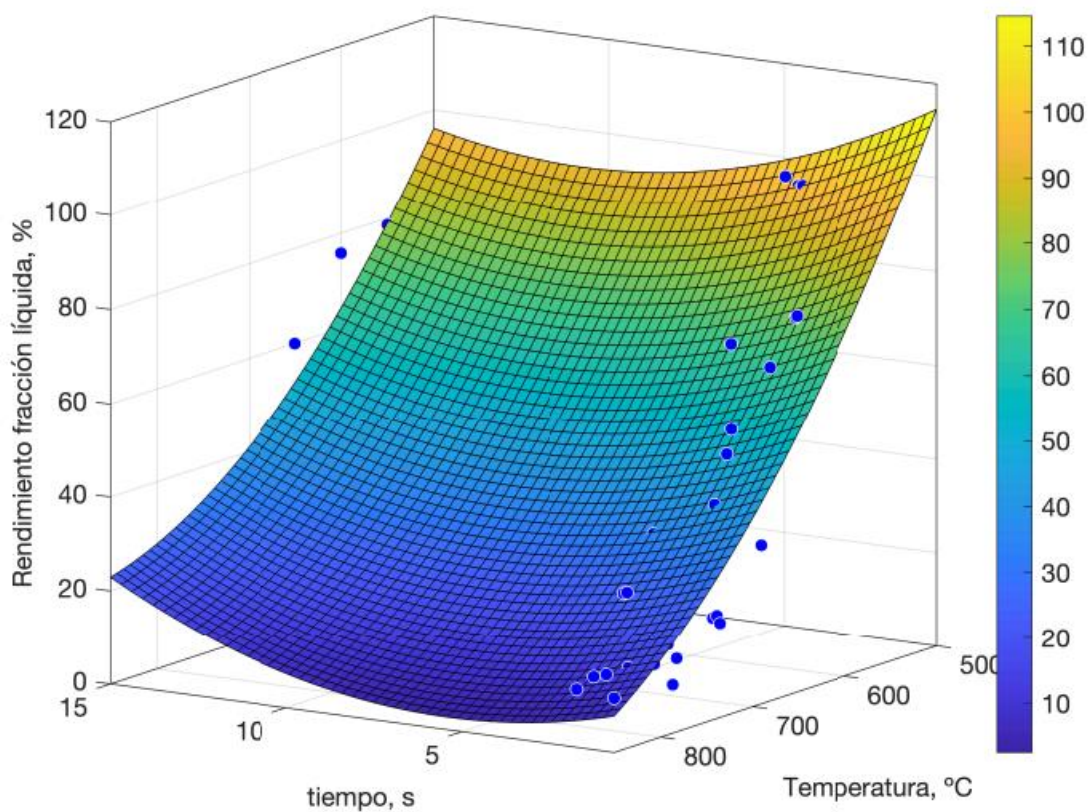


Figura 3-5 Relación de la temperatura y el tiempo de residencia con la producción de líquido (otra

perspectiva).

La gráfica de superficie se define con la siguiente ecuación:

$$L = 0,2203 \cdot t^2 + 0,0004387 \cdot T^2 + 0,006709 \cdot t \cdot T - 8,086 \cdot t - 0,9021 \cdot T + 458,9 \quad 3-4$$

Donde:

- L : es el porcentaje de líquido en peso obtenido de la corriente de salida.
- T : es la temperatura a la que opera el proceso en °C.
- t : es el tiempo de residencia de los volátiles en segundos.

El valor de R^2 es 0,8916 y el error cuadrático medio es 10,774 .

3.5. Relación %Bio-oil-% Líquido.

Como se comentó anteriormente, la fracción líquida está formada por un bio-oil y por ceras. El porcentaje de bio-oil está muy influenciado por la temperatura, anteriormente se comentó que a medida que la temperatura aumenta, el porcentaje de ceras en la fracción líquida disminuye aumentando el porcentaje de bio-oil hasta un punto, entonces comienzan a disminuir ambas fracciones. Por otro lado, la mezcla de plásticos que se introduzca en la alimentación también va a afectar de cierto modo a la cantidad de ceras y bio-oil, aunque su efecto esta principalmente en la cantidad de aromáticos que formará el bio-oil como se verá más adelante.

En este punto se va a comprobar cómo varía el porcentaje de bio-oil en función del porcentaje de líquido obtenido en dos circunstancias. La primera para cuando la alimentación está formada completamente por polietileno, siendo este un escenario cercano a la realidad, ya que la inmensa mayoría de los plásticos agrícolas están formados por dicha resina con bajos porcentajes de impurezas. La segunda situación consiste en introducir una mezcla de plásticos cuya composición es similar a una muestra de residuos plásticos urbanos (70% polietileno, 30% polipropileno), este escenario puede encontrarse en la recogida de los plásticos agrícolas si no se han almacenado de forma correcta, es decir, se han desechado objetos plásticos de uso doméstico (envases, botellas, algunos embalajes) junto a los plásticos agrícolas en el mismo sitio.

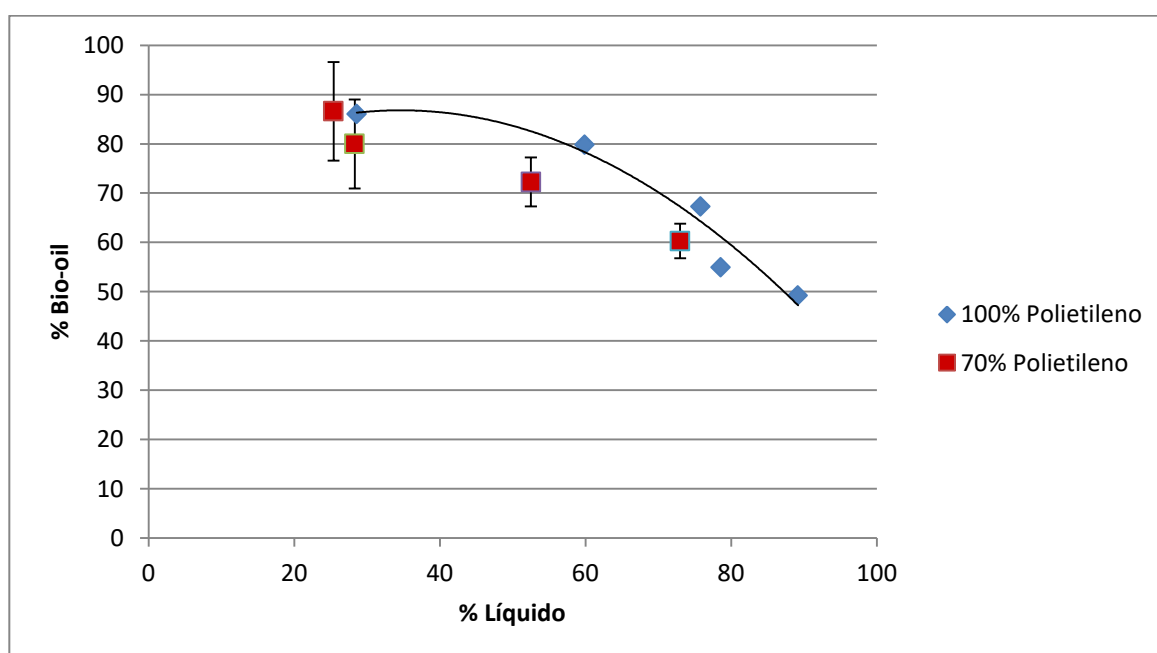


Figura 3-6 Porcentaje de bio-oil en función de la cantidad de líquido.

La Figura 3-6 muestra que cuando la alimentación es únicamente polietileno, se sigue una tendencia decreciente muy marcada que se define con la siguiente ecuación:

$$B = -0,0133 \cdot L^2 + 0,9192 \cdot L + 70,891 \quad 3-5$$

Donde:

- L : es el porcentaje de líquido en peso obtenido de la corriente de salida.
- B : es tanto por ciento en peso de bio-oil que forma la fracción líquida.

Con valor de R^2 igual a 0,9462.

En cuanto a la muestra del 70% de polietileno, no se puede obtener una tendencia clara con los valores experimentales analizados, aunque se puede situar un rango de valores indicado por las barras que tiene cada marcador. Se aprecia que para bajas cantidades de líquido, el porcentaje de bio-oil puede llegar a ser superior al 90%. Por otro lado, cuando el porcentaje de líquido es cercano al 80%, el bio-oil está próximo al 60%.

El porcentaje de ceras en la fracción líquida será la diferencia entre el 100% de líquido y el bio-oil:

$$C = 100 - B \quad 3-6$$

Donde:

- C : es el tanto por ciento en peso de ceras que forma la fracción líquida.
- B : es el tanto por ciento en peso de bio-oil que forma la fracción líquida.

3.6. Relación %Aromáticos-% Bio-oil.

La cantidad de aromáticos que presente el bio-oil juega un papel importante en el poder calorífico de este como se verá en el siguiente punto. La temperatura y el tipo de plásticos son los principales factores que influyen en la formación de aromáticos en el reactor, las altas temperaturas incrementa la generación de dichos compuestos, y la estructura de algunos plásticos (como el poliestireno) tienden a generar poliaromáticos una vez se craquean.

En la Figura 3-7 se representan las dos circunstancias mencionadas en el punto 3.4. Se aprecia como la curva de la mezcla de los plásticos está por encima de la que únicamente está formada por polietileno. Además, como se ha comentado antes, la cantidad de aromáticos tiende a aumentar con la temperatura.

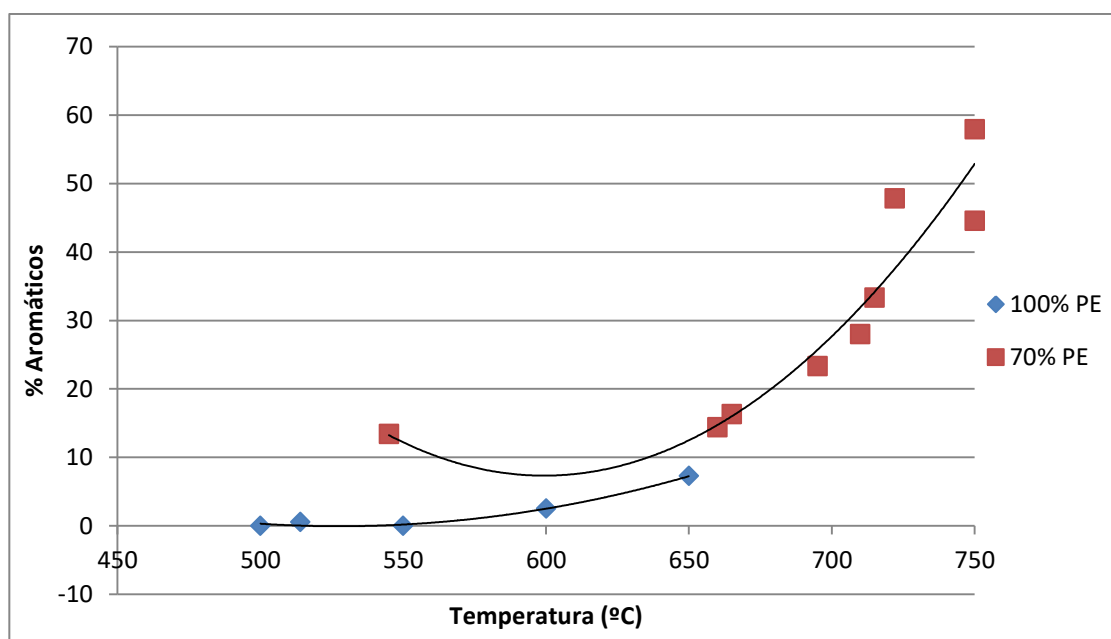


Figura 3-7 Variación del porcentaje de aromáticos con la temperatura.

A continuación se definen las ecuaciones que modelan las líneas de tendencia presentes en la Figura 3-7.

- Para 100% PE: $A = 0,0005 \cdot T^2 - 0,5136 \cdot T + 135,42$ 3-7
- Para 70% PE: $A = 0,002 \cdot T^2 - 2,4009 \cdot T + 726,72$ 3-8

Donde:

- A : es el porcentaje de aromáticos en el bio-oil.
- T : es la temperatura a la que opera el proceso.

Los valores de R^2 son 0,9898 para la ecuación 3-7 y 0,8922 para la 3-8.

Si nos fijamos en el gráfico, se puede distinguir dos rangos de temperatura o zonas con diferentes tendencias. Para valores de entre 500-650°C el porcentaje de aromáticos aumenta lentamente, pero para temperaturas entre 650-750°C la generación de aromático incrementa mucho más rápido. De modo que si agrupamos ambos rangos de temperaturas sin tener en cuenta la composición de la alimentación, se puede obtener un modelo que represente decentemente como varía el porcentaje de aromáticos con la temperatura cuando la alimentación al reactor tiene entre un 70-100% de polietileno. En la Figura 3-8 se representan las tendencias de ambas zonas previamente dichas.

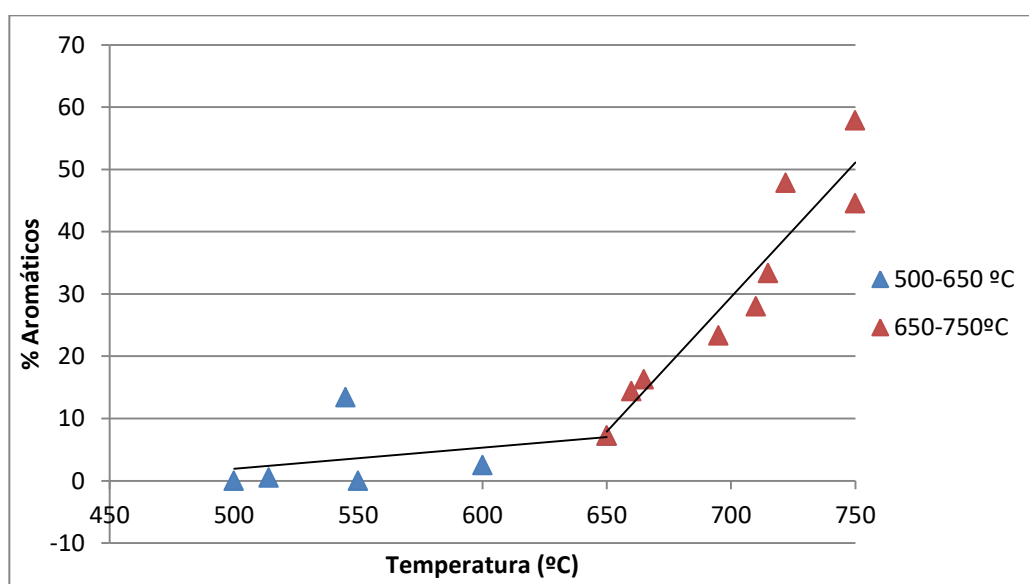


Figura 3-8 Variación del porcentaje de aromáticos con la temperatura para dos rangos de temperaturas.

Las ecuaciones que definen la gráfica de la Figura 3-8 son:

- Entre 500-650°C: $A = 0,0339 \cdot T - 15,007$ 3-9
- Entre 650-750°C: $A = 0,4326 \cdot T - 273,28$ 3-10

3.7. Relación %Aromáticos-Poder Calorífico.

Hay una relación entre el poder calorífico superior (PCS) del bio-oil y su porcentaje en aromáticos. Rohit [71] analizó ambos parámetros de diferentes muestras de bio-oil, una cuya materia prima era 100% PE y otra que era 100% PP. En ambas muestra se ve como un aumento en el porcentaje de aromáticos ocasiona la disminución del poder calorífico, esto se debe al aumento de la proporción C/H en el aceite pirolítico (el carbono desprende 8140 kcal/kg, en cambio el hidrógeno atómico desprende 34400 kcal/kg).

Para el cálculo de PCS se ha obtenido la gráfica representada en la Figura 3-9, donde se recoge como varía el PCS en función del porcentaje de aromáticos a partir de los datos de Rohit [71] y Lucia María [35].

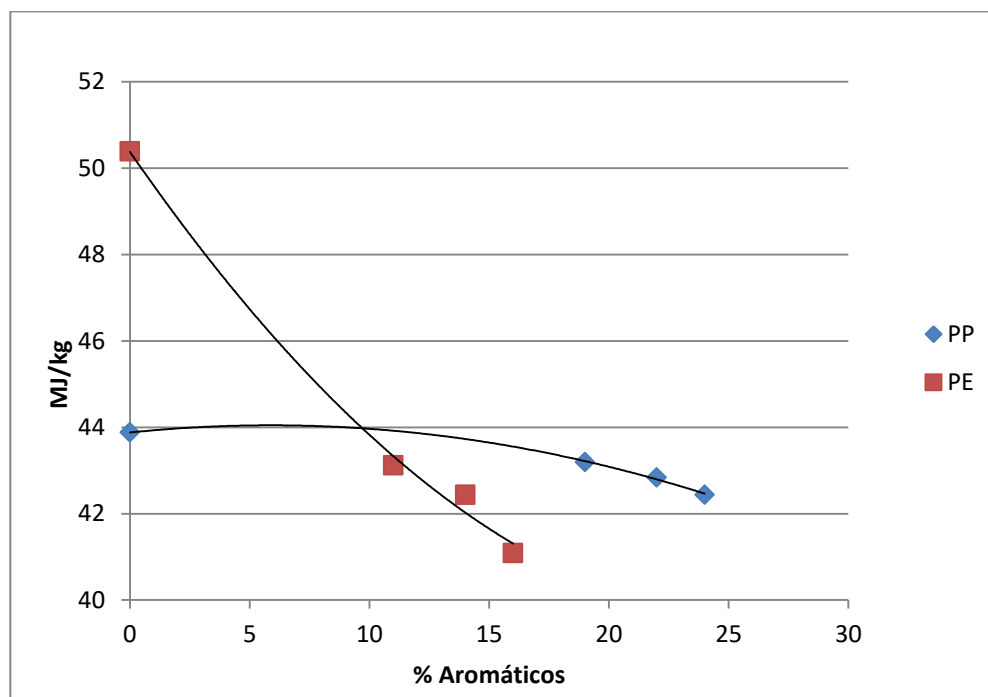


Figura 3-9 Variación del PCS con el porcentaje de aromáticos

De aquí se obtienen dos ecuaciones, una que modela el comportamiento para bio-oils provenientes del PE y otra para provenientes del PP:

$$\text{- PE:} \quad PCS = 0,0147 \cdot A^2 - 0,802 \cdot A + 50,376 \quad 3-11$$

$$\text{- PP:} \quad PCS = -0,0048 \cdot A^2 - 0,0567 \cdot A + 43,879 \quad 3-12$$

Donde:

- PCS : es el poder calorífico superior del bio-oil en MJ/kg.
- A : es el porcentaje de aromáticos en el bio-oil.

Los valores de R^2 son 0,995 para la ecuación 3-11 y 0,997 para la 3-12.

En el caso de tener una mezcla de ambos plásticos el cálculo del PCS se hará con la media ponderada de ambas ecuaciones. Esto se ha aplicado a los datos experimentales analizados en los anteriores puntos, esto se ha hecho así ya que únicamente se aportaba el porcentaje de aromáticos y no el dato del PCS. Aplicando las ecuaciones 3-11 y 3-12 a los resultados experimentales se obtiene la gráfica de la Figura 3-10.

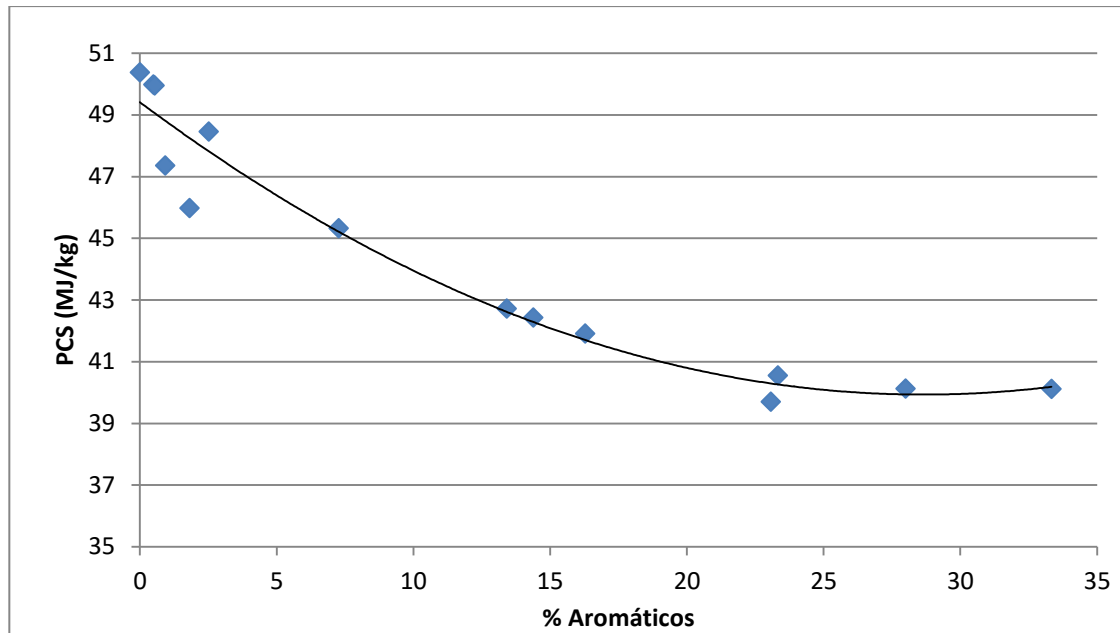


Figura 3-10 Variación del PCS en función del porcentaje de aromáticos para una mezcla de plásticos.

La ecuación resultante es útil para predecir el poder calorífico de un bio-oil procedente de una mezcla de plásticos que contenga entre 100-70% de polietileno, siendo el resto polipropileno. La ecuación 3-13 no sería válida si existe la presencia de otros plásticos que puedan generar muchos aromáticos, como el poliestireno, ya que no se ha tenido en cuenta su efecto en el anterior análisis. La ecuación 3-13 se define como:

$$PCS = 0,0115 \cdot A^2 - 0,6613 \cdot A + 49,411 \quad 3-13$$

Donde:

- PCS : es el poder calorífico superior del bio-oil en MJ/kg.
- A : es el porcentaje de aromáticos en el bio-oil.

Además, en el caso de que se conozca la composición elemental del producto líquido, es posible aplicar la ecuación de Dulong para el cálculo del poder calorífico superior de una forma más adecuada:

$$PCS = 8140 \cdot C + 34400 \cdot \left[H - \frac{O}{8} \right] + 2220 \cdot S \quad 3-14$$

Donde:

- PCS : es el poder calorífico superior del bio-oil en kcal/kg.
- C, H, O y S son los porcentajes en masa del carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre.

3.8. Modelización para una planta de pirólisis.

En este apartado se va a poner a prueba el modelo, de modo que supondremos una cantidad de plásticos agrícolas a procesar y se determinará la cantidad de bio-oil que se podría obtener fijando unas condiciones de operación. En la introducción, se comentó que la cantidad de residuos plásticos agrícolas generados en España ronda las 50.000 toneladas anuales. Almería es la provincia que genera la mayor cantidad de residuos plásticos agrícolas en España, suponiendo el 64% de la masa total generada a nivel nacional. Anualmente, las 37.000 hectáreas dedicadas al cultivo bajo plástico generan 32.000 toneladas de residuos, de las cuales, aproximadamente el 95% son recicladas, dando lugar a 1600 toneladas que no reciben un tratamiento posterior a su uso, ya sea por un excesivo deterioro o por la pérdida de sus propiedades.

A partir de esta información, supondremos un módulo de planta de pirólisis que pueda procesar 1000 toneladas anuales de residuos plásticos agrícolas. De este modo, si los resultados son satisfactorios, se puede optar por diseñar una planta que procese las 1600 toneladas de plásticos no reciclados, o por otro lado, plantear el diseño de dos módulos, con capacidad de 1000 toneladas anuales cada uno, que puedan asumir un posible aumento de residuos en la zona. La idea de tener dos módulos más pequeños, permitiría localizarlos en dos puntos estratégicos de manera que se minimice el tiempo y la distancia de transporte de los residuos plásticos desde su origen hasta la planta de pirólisis. De esta forma, se puede dividir el conocido como “mar de plástico” en dos zonas: una que consta de una mayor área y se extiende desde la localidad de El Ejido hasta Roquetas de Mar y otra que abarcase desde El Ejido hasta las localidades de Berja y Adra.

Además, se supondrá que la alimentación está formada en un 90% por polietileno y en un 10% por polipropileno, esto se debe a que en un caso real la alimentación puede venir mezclada con objetos plásticos de origen doméstico (botellas, embalajes, envasados alimenticios, etc).

Las condiciones a las que trabajará la planta son a 1,2 atm, 550°C y con un tiempo de residencia de volátiles de 8 segundos. Para estas condiciones la producción líquida se maximizaría, además, a la presión escogida, se asegura evitar posibles intrusiones de aire en el reactor de lecho fluidizado.

Con esto, se va a proceder a emplear las ecuaciones necesarias para caracterizar la corriente de producto anual de la planta.

Primero se usará la ecuación 3-2 para obtener un valor aproximado del producto líquido sin considerar el efecto del tiempo.

$$70,91 = -0,0016 \cdot 550^2 + 1,5888 \cdot 550 - 318,49$$

Considerando los efectos del tiempo, se emplea la ecuación 3-4

$$74,38 = 0,2203 \cdot 8^2 + 0,0004387 \cdot 550^2 + 0,006709 \cdot 8 \cdot 550 - 8,086 \cdot 8 - 0,9021 \cdot 550 + 458,9$$

Se va a aceptar este último resultado, de modo que la cantidad de líquido obtenida será de 743,83 toneladas.

A continuación se va a emplear la 3-5 para calcular el porcentaje de bio-oil en la fracción líquida.

$$65,68 = -0,0133 \cdot 74,38^2 + 0,9192 \cdot 74,38 + 70,891$$

Por lo tanto el porcentaje de ceras será:

$$34,32 = 100 - 65,68$$

Estos resultados se traducen en la producción de 488,53 toneladas de bio-oil y 255,3 toneladas de ceras anuales.

Para predecir el porcentaje de aromáticos de este bio-oil, se va a optar por la ecuación 3-9. Debido a las características de la alimentación, esta ecuación es la que mejor tiene en cuenta las proporciones de la mezcla de plásticos. Además, las condiciones del reactor pertenecen al rango donde dicha ecuación es válida.

$$3,64 = 0,0339 \cdot 550 - 15,007$$

Agregando a lo anterior, se va a utilizar la media ponderada de las ecuaciones 3-11 y 3-12 para determinar el poder calorífico superior a partir de los aromáticos:

$$47,24 = 0,9 \cdot (0,0147 \cdot 3,64^2 - 0,802 \cdot 3,64 + 50,376) + 0,1 \cdot (-0,0048 \cdot 3,64^2 - 0,0567 \cdot 3,64 + 43,879)$$

Para contrastar este resultado es conveniente emplear la ecuación 3-13. Con ambos valores se puede tener una idea de cuánto puede variar el PCS del producto. Aunque esta diferencia no será acentuada, puesto que la ecuación EQ 14 se ha obtenido a partir del ajuste de los resultados de las ecuaciones 3-11 y 3-12.

$$47,16 = 0,0115 \cdot 3,64^2 - 0,6613 \cdot 3,64 + 49,411$$

Como se ha mencionado, el resultado entre ambos cálculos es prácticamente idéntico, por lo que se puede aceptar un valor medio entre ambos o el menor de ellos. Es posible que existan impurezas en la corriente de producto, lo que puede conllevar a la disminución del PCS.

Con todo esto, la producción de esta hipotética planta de pirólisis se recoge en la Tabla 3-1:

Tabla 3-1 Resultados productivos de una planta pirolítica de 1000 toneladas anuales de residuos plásticos agrícolas.

Temperatura (°C)	550
tiempo (s)	8
Líquido EQ 5 (%)	74,38
Líquido (t)	743,83
Bio-oil (%)	65,68
Bio-oil (t)	488,53
Ceras (%)	34,32
Ceras (t)	255,30
Aromáticos (%)	3,64
PCS (MJ/kg)	47,16

La Tabla 3-2 presenta los resultados para la misma cantidad y características de la alimentación pero en condiciones diferentes de temperatura y tiempo de residencia. Para temperaturas superiores a 650°C se ha utilizado la ecuación 3-10 tal y como se explicó en el apartado 3.6.

Tabla 3-2 Resultados productivos de una planta pirolítica de 1000 toneladas anuales de residuos plásticos agrícolas, para varias condiciones de funcionamiento.

Temperatura (°C)	tiempo (s)	Líquido (%)	Líquido (t)	Bio-oil (%)	Ceras (%)	Bio-oil (t)	Ceras (t)	Aromáticos	PCS Med.ponderada (MJ/kg)	PCS 3-13 (MJ/kg)
550	8	74,38	743,83	65,68	34,32	488,53	255,30	3,64	47,25	47,16
550	10	73,52	735,21	66,58	33,42	489,51	245,71	3,64	47,25	47,16
550	5	78,98	789,79	60,53	39,47	478,04	311,75	3,64	47,25	47,16
580	5	67,79	677,94	72,08	27,92	488,66	189,28	4,66	46,62	46,58
580	8	63,80	638,02	75,40	24,60	481,05	156,97	4,66	46,62	46,58
580	10	63,34	633,43	75,75	24,25	479,83	153,59	4,66	46,62	46,58
600	5	60,78	607,76	77,63	22,37	471,80	135,96	5,33	46,21	46,21
600	8	57,19	571,86	79,96	20,04	457,27	114,59	5,33	46,21	46,21
600	10	57,00	569,96	80,08	19,92	456,40	113,56	5,33	46,21	46,21
650	5	44,77	447,67	85,39	14,61	382,25	65,42	7,03	45,24	45,33
650	8	42,18	421,84	86,00	14,00	362,78	59,06	7,03	45,24	45,33

650	10	42,66	426,64	85,90	14,10	366,48	60,16	7,03	45,24	45,33
700	5	30,95	309,52	86,60	13,40	268,05	41,47	29,54	39,36	39,91
700	8	29,37	293,75	86,42	13,58	253,84	39,90	29,54	39,36	39,91
700	10	30,53	305,26	86,56	13,44	264,22	41,04	29,54	39,36	39,91
750	5	19,33	193,30	83,69	16,31	161,77	31,53	51,17	45,89	45,68
750	8	18,76	187,59	83,45	16,55	156,55	31,04	51,17	45,89	45,68
750	10	20,58	205,81	84,18	15,82	173,24	32,57	51,17	45,89	45,68

En la tabla superior se puede ver como la máxima cantidad de bio-oil producida es de 489,51 toneladas anuales para una temperatura de 550 °C y 10 segundos de tiempo de residencia. A medida que la temperatura va en aumento, la producción de líquido disminuye, aunque esto no afecta en gran medida a la cantidad de bio-oil que se obtiene. Cuando se alcanza la temperatura de 650 °C la producción de bio-oil disminuye bruscamente, esta tendencia se mantiene hasta los 750 °C donde se alcanza un mínimo de 156,55 toneladas anuales. En cuanto a las ceras, estas disminuyen de forma constante al aumentar la temperatura y el tiempo de residencia, hay dos grandes caídas en la producción: el primero cuando la temperatura aumenta de 550 a 580°C, donde se dejan de generar más de 100 toneladas de ceras; el segundo descenso se produce cuando se alcanza 650 °C, lo que ocasiona que dejen de producirse 50 toneladas de estas.

Por otro lado, el poder calorífico parece mantenerse prácticamente constante desde los 550 a los 650 °C. En cambio, cuando se alcanzan los 700°C la cantidad de aromáticos se dispara reduciéndose el PCS. Como se comentó en el punto 2.3.2, las altas temperaturas favorecen la formación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs).

4 CONCLUSIÓN

Aun siendo de los sectores donde más se reciclan los residuos plásticos, el sector agrícola en España sigue generando una inmensa cantidad de toneladas de plástico que pueden ser valorizadas energéticamente mediante la pirólisis, obteniéndose un bio-oil de gran poder calorífico y un producto secundario útil para la síntesis de otros productos. En este trabajo se ha estudiado como con un modelo simple creado a partir de datos experimentales provenientes de la literatura, se puede obtener un valor estimado de la producción y valor energético del aceite pirolítico a partir de una determinada cantidad de plásticos.

Se ha comprobado que las mejores condiciones para llevar a cabo la pirólisis de este tipo de plásticos, en un reactor de lecho fluidizado, se encuentra entre 500 y 550°C con un tiempo de residencia de los volátiles de entre 7 y 10 segundos. De esta forma, se llega a maximizar la producción de líquido y de bio-oil. No es recomendable trabajar a temperaturas muy superiores a 600°C puesto que, aunque la proporción de bio-oil en la fase líquida sea muy elevada, la cantidad en peso de este puede llegar a disminuir hasta un 30%.

Hay muchas más variables que deben de ser estudiadas para el correcto diseño de un modelo que pronostique con mayor certeza los posibles resultados, como la cinética de reacción, los efectos del ensuciamiento en la transferencia de calor o el efecto de diversos catalizadores en profundidad. Por otra parte, hay que recalcar que el modelo que aquí se ha presentado, se ha creado a partir de datos recogidos en el laboratorio, por lo que no se puede esperar que a gran escala se obtengan valores similares. Sería interesante hacer pruebas en una planta piloto, con el objetivo de rediseñar este modelo polinómico o crear uno distinto (como el modelo neuro-borroso) que se adapte mejor a la realidad de una planta a gran escala.

Existen muchas tecnologías interesantes que merecen ser estudiadas a fondo y comparadas con los reactores de lecho fluidizado, como los reactores de microondas, los reactores de tornillo sin fin o los CSBR, cuyas ventajas en diseño o productividad pueden competir con los BFB. Integrar la eficiencia energética de los reactores de microondas a los reactores de lecho fluidizado podría reducir los costes de operación y aumentar el rendimiento de la producción. Por otro lado, como idea para otro trabajo de investigación, se podría realizar este mismo modelo para los reactores de tornillo sin fin o extruder, ya que son reactores ciertamente eficientes y con un diseño sencillo, que podrían emplearse en pequeñas plantas de pirólisis para procesar los residuos de ciertas localidades apartadas de las plantas de reciclado.

Por último, comentar que, la pirólisis tienen un gran potencial que puede ser enormemente aprovechado por nuestra industria química para el beneficio del sector agrícola, de modo que estos puedan deshacerse de sus residuos plásticos originados durante el cultivo y, a cambio, abastecerse de carburantes para la maquinaria agrícola.

ANEXO

Tabla A- 2 Datos experimentales, base de la modelización

Material	Porcentaje de PE	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	% Líquido			% Aromáticos	% Alifáticos	PCS
				%Total	%Bio-oil	% Ceras			
LDPE	100	500	15	89,2	43,9	45,3	0	100	50,38
LDPE	100	550	15	78,6	43,2	35,4	0	100	50,38
LDPE	100	600	15	75,8	51	24,8	2,52	97,48	48,45
LDPE	100	650	15	59,9	47,8	12,1	7,27	92,72	45,32
LDPE	100	700	15	28,6	24,6	4	23,07	76,926	39,70
PE + PP	70	545	2,5	73	44	29	13,4	86,6	42,72
PE + PP	70	660	2,3	55	41	14	14,4	85,6	42,43
PE + PP	70	665	2,3	50	35	15	16,3	83,7	41,90
PE + PP	70	695	3,6	33,6	30	3,6	23,3	76,7	40,54
PE + PP	70	710	2,7	28,3	20	8,3	28,0	72,0	40,12
PE + PP	70	715	2,6	24,9	24	0,9	33,3	66,7	40,11
PE + PP	70	722	2,7	26	23	3	47,8	52,2	42,63
PE + PP	70	750	2,9	25,4	22	3,4	44,5	55,5	41,74
PE + PP	70	750	3	25,1	19	6,1	57,9	42,1	46,57
PE	100	515	1,5	97,4	10,1	87,3	0,50	99,50	49,98
PE	100	514	4,6	97,2	13,2	84	0,537878788	78,78787879	49,95
PE + PP	60	511,5	4,3	95,4	19,4	76	0,927835052	86,59793814	47,36
PE + PP	40	513,5	4,1	94,6	23,2	71,4	1,810344828	79,74137931	45,97
PE + PP + PS	56	514	4,1	95,8	26,4	69,4	29,166666667	57,1969697	41,04

Tabla A- 3 Datos experimentales, base de la modelización (continuación)

Material	Porcentaje de PE	Temperatura	Tiempo de residencia de volátiles (s)	%Total de líquido
HDPE	100	640	0,99	78,9
HDPE	100	645	0,82	79,7
HDPE	100	650	1,46	68,5
HDPE	100	650	2,57	72,3
HDPE	100	685	0,79	33,4
HDPE	100	685	1,3	39,6
HDPE	100	685	2,12	40,7
HDPE	100	700	1,69	32,1
HDPE	100	715	1,38	19,2
HDPE	100	725	1	20,7
HDPE	100	730	0,78	19,6
HDPE	100	730	2,27	13,5
HDPE	100	780	0,7	15,3
HDPE	100	780	0,81	9,6
HDPE	100	780	1,34	13,4
HDPE	100	800	1,55	13,7
HDPE	100	850	0,64	11,4
HDPE	100	850	0,86	16,2
HDPE	100	850	1,22	15,4
HDPE	100	850	1,71	12,2

Tabla A- 4 Datos experimentales, base de la modelización (continuación)

Material	Porcentaje %	Temperatura (°C)	% Aromáticos	Poder Calorífico (MJ/kg)
HDPE	100	500	0	50,39
HDEPE	100	450	11	43,121
HDEPE	100	500	14	42,440
HDEPE	100	550	16	41,087
PP	100	500	0	43,88
PP	100	450	19	43,196
PP	100	500	22	42,841
PP	100	550	24	42,440

REFERENCIAS

- [1] Plastics: A simple Introduction [Internet]. Explain that Stuff. 2022. Disponible en: <https://www.explainthatstuff.com/plastics.html>
- [2] Plastics Industry Association, Better Industry. Better World. Plastics Industry Association | Better Industry. Better World. [Internet]. Plastics Industry Association | We protect, promote, and grow the plastics industry. 2023. Disponible en: <https://www.plasticsindustry.org/>
- [3] Ecoembes, Ecoembes. ¿Qué es el tan utilizado polipropileno? Ecoembes dudas del reciclaje [Internet]. 9 de enero de 2023; Disponible en: <https://ecoembesdudasreciclaje.es/polipropileno-que-es/>
- [4] Plastics Europe. Plastics - The Facts 2022 • Plastics Europe [Internet]. Plastics Europe. 2023. Disponible en: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>
- [5] Ferrario M. The 7 different types of plastic | Plastics for Change. Plastics For Change [Internet]. 12 de julio de 2023; Disponible en: <https://www.plasticsforchange.org/blog/different-types-of-plastic>
- [6] Rodriguez F. Plastic | Composition, History, Uses, Types, & Facts [Internet]. Encyclopedia Britannica. 1999. Disponible en: <https://www.britannica.com/science/plastic>
- [7] Plastics - The Facts 2016 - Plastics Europe ES [Internet]. Plastics Europe ES. 2021. Disponible en: <https://plasticseurope.org/es/knowledge-hub/plastics-the-facts-2016/>
- [8] Plastics Europe. Plastics - The Facts 2017 • Plastics Europe [Internet]. Plastics Europe. 2021. Disponible en: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2017/>
- [9] Plastics Europe. Plastics - The Facts 2018 • Plastics Europe [Internet]. Plastics Europe. 2021. Disponible en: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2018/>
- [10] Lizzydoyle. Plásticos – Situación en 2019 - Plastics Europe ES [Internet]. Plastics Europe ES. 2023. Disponible en: <https://plasticseurope.org/es/plasticos-situacion-en-2019/>
- [11] Plastics Europe. Plastics - The Facts 2020 • Plastics Europe [Internet]. Plastics Europe. 2022. Disponible en: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/>
- [12] Plastics Europe. Plastics - The Facts 2021 • Plastics Europe [Internet]. Plastics Europe. 2023. Disponible en: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>
- [13] Saebea D, Ruengrit P, Arpornwichanop A, Patcharavorachot Y. Gasification of plastic waste for synthesis gas production. Energy Reports [Internet]. 1 de febrero de 2020;6:202-7. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.08.043>

- [14] Baeyens J. Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route. *www.academia.edu* [Internet]. 15 de julio de 2021; Disponible en: https://www.academia.edu/49942020/Gasification_of_plastic_waste_as_waste_to_energy_or_waste_to_syngas_recovery_route
- [15] Qureshi MS, Oasmaa A, Pihkola H, Deviatkin I, Tenhunen A, Mannila J, et al. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [Internet]. 1 de noviembre de 2020;152:104804. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104804>
- [16] Reciclado químico en España: apostando por un futuro circular - *Plastics Europe ES* [Internet]. *Plastics Europe ES*. 2023. Disponible en: <https://plasticseurope.org/es/knowledge-hub/reciclado-quimico-en-espana-apostando-por-un-futuro-circular/>
- [17] Plan Integral de Residuos de Andalucía. Hacia una economía circular en el Horizonte 2030 (PIREC 2030) [Internet]. Disponible en: https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal/landing-page-planificacion/-/asset_publisher/Jw7AHImcvbx0/content/plan-integral-de-residuos-de-andaluc-c3-ada/20151
- [18] Producción Agrícola [Internet]. Disponible en: https://www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/cifrasdelsectordefrutasyhortalizasactualizadoa2021_tcm30-628724.pdf
- [19] Cultivo bajo plástico [Internet]. Disponible en: https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/consolidado/publicacionesdigitales/60-192_CULTIVOS_BAJO_PLASTICO-MANUAL_DE_RECOMENDACIONES_TECNICAS_GESTION_Y_AUDITORIA_AMBIENTAL/60-192/1_CAPITULO_1.PDF
- [20] Encuesta sobre Superficies y Rendimientos de Cultivos [Internet]. <https://www.mapa.gob.es/es/>. 2022. Disponible en: https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/datos_prov2022_tcm30-641401.pdf
- [21] Maure Pecharromán A. Planta de valorización de 20.000 t/año de residuos plásticos agrícolas en el Ejido, Almería. [Trabajo fin de grado]. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID, ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS AGRÓNOMOS; 2021. Disponible en: https://oa.upm.es/68826/1/TFG_AINARA_MAURE_PCHARROMAN.pdf
- [22] BOJA nº 231 de 2010. 1. Disposiciones generales, pp. 114-167, [Internet]. Junta de Andalucía. 2010. Disponible en: https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal/documents/20142/0/2010_2019_plan_rnpa.pdf/afd7d0a5-6795-7d9b-377e-412de8e2a8b6?t=1600346740096
- [23] LLDPE (Polietileno baja densidad lineal) [Internet]. Disponible en: <https://jubedi.com/comercializacion-de-plasticos/lldpe-polietileno-baja-densidad-lineal/>
- [24] Vázquez Morillas, Espinosa Valdemar, Beltrán Villavicencio, Velasco Pérez. EL

- RECICLAJE DE LOS PLÁSTICOS – Biblioteca del Plastico [Internet]. ANIPAC. 2014. Disponible en: <http://biblioteca.org.anipac.mx/biblioteca/reciclaje/medio-ambiente-reciclaje/el-reciclaje-de-los-plasticos>
- [25] De los Ángeles Blazquez M. Capítulo X. Los residuos plásticos Agrícolas. Junta de Andalucía [Internet]. Disponible en: https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/Bloques_Tematicos/Educacion_Y_Participacion_Ambiental/Educacion_Ambiental/Educam/Educam_IV/MAU_RU_y_A/rua10.pdf
- [26] Munir D, Irfan M, Usman MR. Hydrocracking of virgin and Waste plastics: A detailed review. Renewable & Sustainable Energy Reviews [Internet]. 1 de julio de 2018;90:490-515. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.034>
- [27] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, Cicloplast. Situación Actual de la gestión de plásticos agrícolas en España y Europa [Internet]. 2017. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/ceneam/grupos-de-trabajo-y-seminarios/Proteccion-del-medio-marino/5plasticos-agricolas-cicloagro_tcm30-429451.pdf
- [28] INE - Instituto Nacional de Estadística. Buscador [Internet]. INE. Disponible en: https://www.ine.es/buscar/searchResults.do?Menu_botonBuscador=&searchType=DEF_SEARCH&startat=0&L=0&searchString=%22Estad%20C3%ADsticas%20sobre%20Generaci%20n%20de%20Residuos%2
- [29] Chang SH. Plastic waste as pyrolysis Feedstock for plastic oil production: A review. Science of The Total Environment [Internet]. 1 de junio de 2023;877:162719. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162719>
- [30] Panda AK, Singh RK, Mishra DK. Thermolysis of waste plastics to liquid fuelA suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. Renewable & Sustainable Energy Reviews [Internet]. 1 de enero de 2010;14(1):233-48. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.005>
- [31] Suffo Aguilar JJ. Estado del arte de la integración del aceite de pirólisis en refinerías petrolíferas convencionales [Proyecto Fin de Carrera]. Universidad de Sevilla; 2015. Disponible en: <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/20468/fichero/PFC+JOSE+JOAQUIN+SUFFO+AGUILAR.pdf>
- [32] Papari S, Bamdad H, Berruti F. Pyrolytic Conversion of Plastic Waste to Value-Added Products and Fuels: A review. Materials [Internet]. 16 de mayo de 2021;14(10):2586. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/ma14102586>
- [33] Arabiourrutia M, Elordi G, Lopez G, Borsella E, Bilbao J, Olazar M. Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis [Internet]. 1 de marzo de 2012;94:230-7. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.012>
- [34] Sørum L, Grønli M, Hustad JE. Pyrolysis Characteristics and kinetics of municipal solid wastes. Fuel [Internet]. 1 de julio de 2001;80(9):1217-27. Disponible en:

- [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(00\)00218-0](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(00)00218-0)
- [35] Mastral FJ, Esperanza E, Garcia P, Juste MVB. Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. influence of the temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [Internet]. 1 de marzo de 2002;63(1):1-15. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(01\)00137-1](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(01)00137-1)
- [36] Ohkita H, Nishiyama R, Tochiara Y, Mizushima T, Kakuta N, Morioka Y, et al. Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [Internet]. 1 de diciembre de 1993;32(12):3112-6. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/ie00024a021>
- [37] Das P, Tiwari P. The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel. *Waste Management* [Internet]. 1 de septiembre de 2018;79:615-24. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.021>
- [38] Park DW, Hwang EY, Kim JR, Choi J, Kim YA, Woo HC. Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts. *Polymer Degradation and Stability* [Internet]. 1 de agosto de 1999;65(2):193-8. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(99\)00004-x](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(99)00004-x)
- [39] Daniel EEH. “Evaluación de las propiedades físico-químicas del aceite pirolítico a partir de biomásas sometidos al proceso de pirólisis convencional”. [Internet]. 2020. Disponible en: <https://repositorio.uteq.edu.ec/handle/43000/6046>
- [40] Alka Zadgaonkar wrings plastic waste for profit [Internet]. All material in this entire website are copyrighted and may not be reproduced without written permission. Disponible en: <http://www.goodnewsindia.com/index.php/Magazine/story/alkaZ/P1/>
- [41] Murata K, Sakai K, Sakata Y. Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [Internet]. 1 de junio de 2004;71(2):569-89. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.08.010>
- [42] Quesada Lozano LM. Desarrollo de tratamientos térmicos sostenibles para la valorización del plástico procedente de la fracción Rechazo de las plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos [Internet]. Dialnet. 2021. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=294270>
- [43] 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. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* [Internet]. 1 de junio de 2017;73:346-68. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>
- [44] Grause G, Buekens A, Sakata Y, Okuwaki A, Yoshioka T. Feedstock recycling of waste polymeric material. *Journal of Material Cycles and Waste Management* [Internet]. 1 de noviembre de 2011;13(4):265-82. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10163-011-0031-z>
- [45] Predel M, Kaminsky W. Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes. *Polymer Degradation and Stability* [Internet]. 1 de enero de 2000;70(3):373-85. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/s0141->

- 3910(00)00131-2
- [46] Qureshi MS, Oasmaa A, Pihkola H, Deviatkin I, Tenhunen A, Mannila J, et al. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [Internet]. 1 de noviembre de 2020;152:104804. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104804>
- [47] Arena U, Mastellone ML. Defluidization phenomena during the pyrolysis of two plastic wastes. *Chemical Engineering Science* [Internet]. 1 de agosto de 2000;55(15):2849-60. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(99\)00533-3](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(99)00533-3)
- [48] Chemical Engineering World - Chemical Engineering World [Internet]. Chemical Engineering World. 2022. Disponible en: <https://chemicalengineeringworld.com/>
- [49] Del Remedio Hernández M, Gómez AL, García ANJ, Agulló JC, Marcilla A. Effect of the temperature in the nature and extension of the primary and secondary reactions in the thermal and HZSM-5 catalytic pyrolysis of HDPE. *Applied Catalysis A-general* [Internet]. 1 de febrero de 2007;317(2):183-94. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.017>
- [50] Boateng AA. The Rotary Kiln Evolution and phenomenon. En: Elsevier eBooks [Internet]. 2008. p. 1-14. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/b978-075067877-3.50003-9>
- [51] Ebben A. How the pyrolysis kiln is contributing to a circular economy [Internet]. FEECO International Inc. 2022. Disponible en: <https://feeco.com/how-the-pyrolysis-kiln-is-contributing-to-a-circular-economy/#>
- [52] Zhang M, Zhang Y, Ma D, Li A, Fu W, Ji G, et al. Numerical investigation on the heat transfer of plastic waste pyrolysis in a rotary furnace. *Chemical Engineering Journal* [Internet]. 1 de octubre de 2022;445:136686. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136686>
- [53] Vasile C, Pakdel H, Brebu M, Onu P, Darie H, Ciocâlțeu S. Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [Internet]. 1 de febrero de 2001;57(2):287-303. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(00\)00151-0](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(00)00151-0)
- [54] Aguado J, Serrano D, Escola JM, Garagorri E. Catalytic conversion of low-density polyethylene using a continuous screw kiln reactor. *Catalysis Today* [Internet]. 1 de julio de 2002;75(1-4):257-62. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(02\)00077-9](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(02)00077-9)
- [55] Sebastian J, Paul L. Plastic recycling and regeneration. En: Elsevier eBooks [Internet]. 2021. p. 339-65. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818115-7.00016-x>
- [56] Constantinou A, Hafeez S, Pallari E, Manos G. Catalytic conversion and chemical recovery. En: Elsevier eBooks [Internet]. 2019. p. 147-72. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813140-4.00006-6>
- [57] LUDLOW-PALAFIX, CARLOS y CHASE, HOWARD ALLAKER. Reactor de pirolisis inducido por microondas y procedimiento [Internet]. 2 545 766, 2015.

- Disponible en:
<https://patentimages.storage.googleapis.com/e0/ae/82/4f2c5a9e58ed67/ES2545766T3.pdf>
- [58] Russell AD, Antreou EI, Lam SS, Ludlow-Palafox C, Chase HA. Microwave-assisted pyrolysis of HDPE using an activated carbon bed. *RSC Advances* [Internet]. 1 de enero de 2012;2(17):6756. Disponible en: <https://doi.org/10.1039/c2ra20859h>
- [59] Baumlin S, Broust F, Ferrer M, Meunier N, Marty E, Lédé J. The continuous self stirred tank reactor: measurement of the cracking kinetics of biomass pyrolysis vapours. *Chemical Engineering Science* [Internet]. 1 de enero de 2005;60(1):41-55. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.057>
- [60] Ibrahim HAH. Introductory chapter: Pyrolysis. En: *IntechOpen eBooks* [Internet]. 2020. Disponible en: <https://doi.org/10.5772/intechopen.90366>
- [61] Alonso Oriola JA. REVISIÓN Y CASOS PRÁCTICOS DE RECICLAJE QUÍMICO DE RESIDUOS POLIMÉRICOS: OPTIMIZACIÓN PARÁMETROS DE PIROLISIS DE RESIDUOS DE LDPE PARA EL APROVECHAMIENTO DE BIOFUEL. [Trabajo Fin de Grado]. Universidad de Jaén; 2022.
- [62] Mertinkat J, Kirsten A, Predel M, Kaminsky W. Cracking catalysts used as fluidized bed material in the Hamburg pyrolysis process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [Internet]. 1 de febrero de 1999;49(1-2):87-95. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(98\)00103-x](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(98)00103-x)
- [63] Salmiaton A, Garforth A, Harris DH, Rawlence DJ, Uemichi Y. Polymer waste recycling over “used” catalysts. *Catalysis Today* [Internet]. 1 de julio de 2002;75(1-4):247-55. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(02\)00076-7](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(02)00076-7)
- [64] Lin YG, Yang MH, Yeh TS, Ger MD. Catalytic degradation of high density polyethylene over mesoporous and microporous catalysts in a fluidised-bed reactor. *Polymer Degradation and Stability* [Internet]. 1 de octubre de 2004;86(1):121-8. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.015>
- [65] Elordi G, Olazar M, Lopez G, Artetxe M, Bilbao J. Continuous polyolefin cracking on an HZSM-5 zeolite catalyst in a conical spouted bed reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [Internet]. 15 de abril de 2011;50(10):6061-70. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/ie2002999>
- [66] Akubo K, Nahil MA, Williams PT. Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts. *Journal of The Energy Institute* [Internet]. 1 de febrero de 2019;92(1):195-202. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.10.009>
- [67] Serrano D, Aguado J, Escola JM, Garagorri E. Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [Internet]. 1 de abril de 2001;58-59:789-801. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(00\)00153-4](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(00)00153-4)
- [68] Sharma BK, Moser BR, Vermillion KE, Doll KM, Rajagopalan N. Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste

- plastic grocery bags. *Fuel Processing Technology* [Internet]. 1 de junio de 2014;122:79-90. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.019>
- [69] Avila JMR. Propiedades fisicoquímicas de combustibles alternativos obtenidos mediante pirólisis de residuos [Internet]. 2022. Disponible en: <http://repositorio.ugto.mx/handle/20.500.12059/7312>
- [70] Williams PT, Besler S. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy* [Internet]. 1 de marzo de 1996;7(3):233-50. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0960-1481\(96\)00006-7](https://doi.org/10.1016/0960-1481(96)00006-7)
- [71] Singh RK, Ruj B, Sadhukhan AK, Gupta P. Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization. *Journal of The Energy Institute* [Internet]. 1 de diciembre de 2019;92(6):1647-57. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.01.009>
- [72] Kannan P, Shoaibi AA, Srinivasakannan C. Temperature effects on the yield of gaseous olefins from waste polyethylene via flash pyrolysis. *Energy & Fuels* [Internet]. 29 de abril de 2014;28(5):3363-6. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/ef500516n>
- [73] Sodero SF, Berruti F, Behie LA. Ultraprolytic cracking of polyethylene — a high yield recycling method. *Chemical Engineering Science* [Internet]. 1 de junio de 1996;51(11):2805-10. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00156-x](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00156-x)
- [74] Milne B, Behie LA, Berruti F. Recycling of waste plastics by ultrapyrolysis using an internally circulating fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [Internet]. 1 de julio de 1999;51(1-2):157-66. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(99\)00014-5](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(99)00014-5)
- [75] Miranda R, Pakdel H, Roy C, Vasile C. Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC II. Product analysis. *Polymer Degradation and Stability* [Internet]. 1 de enero de 2001;73(1):47-67. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(01\)00066-0](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(01)00066-0)
- [76] Lam SS, Mahari WAW, Ok YS, Peng W, Chong CT, Ling N MA, et al. Microwave vacuum pyrolysis of waste plastic and used cooking oil for simultaneous waste reduction and sustainable energy conversion: recovery of cleaner liquid fuel and techno-economic analysis. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* [Internet]. 1 de noviembre de 2019;115:109359. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109359>
- [77] Tekade SP, Gugale PP, Gohil ML, Gharat SH, Patil T, Chaudhari PK, et al. Pyrolysis of waste polyethylene under vacuum using zinc oxide. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, And Environmental Effects* [Internet]. 14 de diciembre de 2020;1-15. Disponible en: <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1856976>
- [78] Peng Y, Wang YP, Ke L, Dai L, Wu Q, Cobb K, et al. A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products. *Energy Conversion and Management* [Internet]. 1 de febrero de 2022;254:115243. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115243>
- [79] Seo YH, Lee KH, Shin DH. Investigation of catalytic degradation of high-density

- polyethylene by hydrocarbon group type analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [Internet]. 1 de diciembre de 2003;70(2):383-98. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(02\)00186-9](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(02)00186-9)
- [80] Williams PT, Williams EA. Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [Internet]. 1 de julio de 1999;51(1-2):107-26. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(99\)00011-x](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(99)00011-x)
- [81] Kaminsky W, Schmidt H, Simon C.M. Recycling of fixed plastics by pyrolysis in a fluidised bed. Institute of technical and Micromolecular Chemistry, University of Hamburg [Internet]. Marzo de 2000;152(1):191-99. Disponible en: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3900\(200003\)152:1%3C191::AID-MASY191%3E3.0.CO;2-2](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3900(200003)152:1%3C191::AID-MASY191%3E3.0.CO;2-2)

